

LÖSENDER ANGRIFF AUF ZEMENTGEBUNDENE BAUSTOFFE – VERÄNDERUNGEN DER PORENSTRUKTUR UND FOLGEN FÜR TRANSPORT- UND KORROSIONSPROZESSE

Vom Promotionsausschuss der
Technischen Universität Hamburg-Harburg
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Holle Kerstin Goedeke

aus

Göttingen

2018

1. Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Frank SCHMIDT-DÖHL

Technische Universität Hamburg-Harburg
Institut für Baustoffe, Bauphysik und Bauchemie

2. Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Harald BUDELMANN

Technische Universität Braunschweig
Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz

Vorsitzender des Prüfungsausschusses:

Prof. Dr.-Ing. Jürgen GRABE

Technische Universität Hamburg-Harburg
Institut für Geotechnik und Baubetrieb

Tag der mündlichen Prüfung: 22.03.2018

DOI: 10.15480/882.1634

*Ein herzliches Dankeschön an alle,
die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben!*

KURZFASSUNG

Der lösende Angriff auf zementgebundene Baustoffe führt zu einer sukzessiven Auflösung des Zementsteins. Typische Situationen eines lösenden Angriffs sind häufig durch eine wiederholte Beaufschlagung mit der korrosiven Lösung und eine zwischenzeitliche Trocknung gekennzeichnet. Experimentelle Untersuchungen und Simulationen haben sich bisher aber auf stationäre Randbedingungen beschränkt. Maßgeblich für den Angriff sind die Feuchte- und Stofftransportprozesse zwischen angreifender Lösung und Baustoff, die wiederum eine Abhängigkeit von der veränderlichen Porosität und Porenstruktur aufweisen. Die vorliegende Arbeit leistet einen Beitrag zum besseren Verständnis der Stofftransportprozesse in den korrodierten Randbereichen zementgebundener Baustoffe, wobei ein Schwerpunkt auf der Betrachtung der Porenstrukturänderungen liegt. Darauf aufbauend können die Inhalte der Arbeit zur Verbesserung der Simulation von Korrosionsprozessen mittels Transport-Reaktions-Modellen beitragen.

Es wurden Korrosionsversuche an verschiedenen Zementmörteln mit stationären und instationären Randbedingungen unter Beaufschlagung durch Salzsäure, Schwefelsäure und Ammoniumnitratlösung durchgeführt. Insgesamt haben die Versuche verdeutlicht, dass der Einfluss einer instationären Lagerung auf den Korrosionsprozess stark von der Zusammensetzung der angreifenden Lösung abhängt. In diesem Zusammenhang wurden auch die Element- und Phasenzusammensetzungen der korrodierten Randbereiche untersucht. Die experimentellen Korrosionsversuche wurden durch Simulationsberechnungen mit dem Transport-Reaktions-Modell Transreac ergänzt. In weiteren Versuchen wurde die Veränderung der Porosität und Porenstruktur von Zementmörteln infolge einer Einlagerung in hochkonzentrierte Ammoniumnitratlösung sowie die damit verbundenen Auswirkungen auf die Diffusion gelöster Teilchen sowie den kapillaren Stofftransport betrachtet. Sowohl hinsichtlich der Porosität als auch der Transportparameter wurde eine Angleichung der verschiedenen Mörtel untereinander festgestellt. Besonders deutlich war dies beim Kapillarttransport zu beobachten.

Im Hinblick auf eine Verbesserung der Abbildung von Stofftransportprozessen durch Simulationsmodelle, erfolgte eine Anwendung verschiedener Porenstrukturmodelle auf die experimentell ermittelten Daten. Die Zuverlässigkeit der verschiedenen Modelle war sehr unterschiedlich. Insgesamt sind aber verhältnismäßig große Abweichungen vorhanden, so dass hier noch Entwicklungspotenzial vorhanden ist.

Den Abschluss der Arbeit bildet die Vorstellung eines neuen Modellansatzes zur Beschreibung der Porenstrukturänderung infolge von Korrosionsprozessen in zementgebundenen Baustoffen. Hiermit kann auf der Basis der experimentell ermittelten MIP-Porenradienverteilung eines unkorrodierten Materials im Rahmen von Simulationsberechnungen die Porenradienverteilung während des Korrosionsprozesses kontinuierlich angepasst werden. Anhand einer Validierung mit eigenen Messwerten wurde gezeigt, dass der Ansatz prinzipiell anwendbar ist, wenn es auch eine Reihe offener Fragen und Problemfelder gibt.

INHALTSVERZEICHNIS

| | |
|--|------------|
| KURZFASSUNG | I |
| VERZEICHNIS DER VERWENDETEN SYMBOLE UND ABKÜRZUNGEN..... | VII |
| Lateinische Buchstaben | VII |
| Griechische Buchstaben | IX |
| Zementchemische Abkürzungen | X |
| Weitere Abkürzungen..... | X |
| 1 EINLEITUNG | 11 |
| 1.1 Motivation und Zielsetzung | 11 |
| 1.2 Vorgehensweise | 12 |
| 2 GRUNDLAGEN | 15 |
| 2.1 Zusammensetzung, Porensystem und Hauptphasen zementgebundener Baustoffe | 15 |
| 2.1.1 Chemische und mineralogische Zusammensetzung | 15 |
| 2.1.2 Porosität und Porenstruktur | 17 |
| 2.1.3 Eigenschaften der Hauptphasen im Zementstein | 23 |
| 2.2 Stofftransportprozesse | 27 |
| 2.2.1 Allgemeines..... | 27 |
| 2.2.2 Diffusion gelöster Teilchen..... | 27 |
| 2.2.3 Kapillarer Stofftransport | 29 |
| 2.3 Lösender Angriff..... | 33 |
| 2.3.1 Allgemeines..... | 33 |
| 2.3.2 Angriff durch Säuren | 34 |
| 2.3.3 Angriff durch salzhaltige Lösungen..... | 38 |
| 2.3.4 Einfluss einer zwischenzeitlichen Austrocknung | 39 |
| 2.4 Rechnerische Simulation von Korrosionsprozessen | 41 |
| 2.4.1 Allgemeines..... | 41 |
| 2.4.2 Transreac..... | 42 |
| 3 METHODEN | 47 |
| 3.1 Quecksilberdruckporosimetrie (MIP)..... | 47 |
| 3.2 Ortsaufgelöste Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA) | 48 |
| 3.3 Röntgendiffraktometrie (XRD) | 49 |
| 3.4 Infrarotspektroskopie (FT-IR)..... | 49 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.5 | Lichtmikroskopie..... | 51 |
| 3.6 | Rasterelektronenmikroskopie (REM) | 51 |
| 3.7 | Trockenrohddichte und Porosität mittels Wasseraufnahme | 51 |
| 3.8 | Wasserdampfdiffusionswiderstand..... | 52 |
| 3.9 | Feuchtespeicherfunktion..... | 53 |
| 3.10 | Druckfestigkeit..... | 53 |
| 3.11 | Masseverlust..... | 53 |
| 3.12 | Neutralisierungstiefe und Abtragstiefe | 54 |
| 3.13 | Diffusion gelöster Teilchen | 54 |
| 3.14 | Kapillare Wasseraufnahme..... | 56 |
| 4 | CHARAKTERISIERUNG DER VERWENDETEN MATERIALIEN | 57 |
| 4.1 | Mörtelzusammensetzung..... | 57 |
| 4.2 | Mörtelherstellung und Frischmörteleigenschaften | 58 |
| 4.3 | Festmörteleigenschaften..... | 59 |
| 4.3.1 | <i>Porosität und Porenradienverteilung (MIP)</i> | <i>59</i> |
| 4.3.2 | <i>Trockenrohddichte, Porosität mittels Wasseraufnahme, Druckfestigkeit und Wasserdampfdiffusionswiderstand.....</i> | <i>61</i> |
| 4.3.3 | <i>Feuchtespeicherfunktion</i> | <i>62</i> |
| 4.3.4 | <i>Kapillare Wasseraufnahme</i> | <i>63</i> |
| 4.3.5 | <i>Diffusion gelöster Teilchen</i> | <i>65</i> |
| 4.4 | Zusammenfassende Betrachtung..... | 66 |
| 5 | KORROSIONSVERSUCHE | 69 |
| 5.1 | Experimente zum lösenden Angriff auf Zementmörtel | 69 |
| 5.1.1 | <i>Einleitung.....</i> | <i>69</i> |
| 5.1.2 | <i>Versuchsbeschreibung für Serie 1 und Serie 2.....</i> | <i>69</i> |
| 5.1.3 | <i>Einfluss von Dichtungs- und Abdichtungsmittel auf das Korrosionsverhalten.....</i> | <i>73</i> |
| 5.1.4 | <i>Korrosion durch Salzsäure (pH 3)</i> | <i>73</i> |
| 5.1.5 | <i>Korrosion durch Salzsäure (pH 2)</i> | <i>75</i> |
| 5.1.6 | <i>Korrosion durch Schwefelsäure (pH 3)</i> | <i>79</i> |
| 5.1.7 | <i>Korrosion durch Ammoniumnitratlösung (50 g NH₄NO₃/l)</i> | <i>82</i> |
| 5.1.8 | <i>Diskussion der Ergebnisse.....</i> | <i>86</i> |
| 5.2 | Experimente zur Änderung von Porenstruktur und Stofftransportkoeffizienten..... | 90 |
| 5.2.1 | <i>Einleitung.....</i> | <i>90</i> |
| 5.2.2 | <i>Versuchsbeschreibung.....</i> | <i>90</i> |
| 5.2.3 | <i>Beurteilung des Korrosionsfortschritts</i> | <i>91</i> |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5.2.4 | <i>Mikroskopische Untersuchungen zur Gefügestruktur</i> | 92 |
| 5.2.5 | <i>Porosität und Porenstruktur</i> | 94 |
| 5.2.6 | <i>Änderung der kapillaren Wasseraufnahme</i> | 96 |
| 5.2.7 | <i>Änderung der Diffusion gelöster Teilchen</i> | 98 |
| 5.2.8 | <i>Diskussion der Ergebnisse</i> | 99 |
| 5.3 | Phasenzusammensetzung der korrodierten Randschichten | 102 |
| 5.3.1 | <i>Einleitung</i> | 102 |
| 5.3.2 | <i>Vorgehensweise</i> | 102 |
| 5.3.3 | <i>Ergebnisse</i> | 102 |
| 5.3.4 | <i>Diskussion der Ergebnisse</i> | 108 |
| 5.4 | Simulationsberechnungen mit Transreac | 110 |
| 5.4.1 | <i>Einleitung</i> | 110 |
| 5.4.2 | <i>Vorgehensweise</i> | 110 |
| 5.4.3 | <i>Korrosion durch Salzsäure</i> | 115 |
| 5.4.4 | <i>Korrosion durch Schwefelsäure</i> | 122 |
| 5.4.5 | <i>Korrosion durch Ammoniumnitratlösung</i> | 127 |
| 5.4.6 | <i>Diskussion der Ergebnisse</i> | 129 |
| 6 | VORSTELLUNG UND ANWENDUNG AUSGEWÄHLTER PORENSTRUKTURMODELLE .. | 135 |
| 6.1 | Einleitung | 135 |
| 6.2 | Vorstellung der Modelle | 135 |
| 6.2.1 | <i>Allgemeines</i> | 135 |
| 6.2.2 | <i>Gaber (1989)</i> | 136 |
| 6.2.3 | <i>Garboczi und Bentz (1992)</i> | 139 |
| 6.2.4 | <i>Garrecht (1992)</i> | 141 |
| 6.2.5 | <i>Gunstmann (2007)</i> | 142 |
| 6.2.6 | <i>Maekawa et al. (2009)</i> | 143 |
| 6.2.7 | <i>Oh und Jang (2004)</i> | 144 |
| 6.3 | Anwendung der Modelle | 146 |
| 6.3.1 | <i>Kapillare Wasseraufnahme</i> | 146 |
| 6.3.2 | <i>Diffusion gelöster Teilchen</i> | 148 |
| 6.4 | Abschließende Diskussion | 149 |
| 7 | MODELL ZUR BESCHREIBUNG EINER PORENSTRUKTURÄNDERUNG | 153 |
| 7.1 | Einleitung | 153 |
| 7.2 | Gunstmann-Modell | 154 |
| 7.2.1 | <i>Modellvorstellung</i> | 154 |
| 7.2.2 | <i>Kritische Betrachtung</i> | 155 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 7.3 | Entwicklung eines eigenen Modells | 157 |
| 7.3.1 | <i>Vorüberlegungen</i> | 157 |
| 7.3.2 | <i>Modellvorstellung</i> | 160 |
| 7.3.3 | <i>Validierung mit eigenen Messwerten</i> | 162 |
| 7.3.4 | <i>Abschließende Diskussion</i> | 167 |
| 8 | ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK | 171 |
| | LITERATUR | 175 |
| | ABBILDUNGSVERZEICHNIS | 185 |
| | TABELLENVERZEICHNIS | 191 |
| | ANHANG | 193 |

VERZEICHNIS DER VERWENDETEN SYMBOLE UND ABKÜRZUNGEN

Lateinische Buchstaben

| Symbol | Einheit | Bedeutung |
|----------------|------------|---|
| A | m^2 | Aufnahmefläche |
| a | - | Empirische Konstante (Archies Gesetz) |
| a_{var} | - | Empirische Konstante, Umwegfaktor (Gaber) |
| $a_{Garrecht}$ | - | Umwegfaktor (Garrecht) |
| b_{Gaber} | - | Empirische Konstante (Gaber) |
| c | mol/m^3 | Teilchenkonzentration |
| c_{Gaber} | - | Empirische Konstante (Gaber) |
| D | m^2/s | Diffusionskoeffizient (allgemein) |
| D_0 | m^2/s | Diffusionskoeffizient in freier Lösung |
| D_{eff} | m^2/s | Effektiver Diffusionskoeffizient |
| d | m | Netzebenenabstand |
| d_{Gaber} | - | Empirische Konstante (Gaber) |
| $d_{Teilchen}$ | m | Teilchendurchmesser |
| d_{Pore} | m | Porendurchmesser |
| du/dx | m^{-1} | Gradient des (volumenbezogenen) Wassergehalts bezogen auf die Eindringtiefe |
| e_{Gaber} | - | Empirische Konstante (Gaber) |
| F | C/mol | Faraday-Konstante ($9,64853 \cdot 10^4$) |
| f_{Gaber} | - | Empirische Konstante (Gaber) |
| f_D | N/mm^2 | Druckfestigkeit |
| $G^{P,T}$ | J/mol | Gibbs-Energie |
| g | m/s^2 | Erdbeschleunigung ($9,80665$) |
| g_{Gaber} | - | Empirische Konstante (Gaber) |
| $H(x)$ | - | Heaviside-Funktion (Garboczi und Bentz) |
| $H_i^{P,T}$ | J/mol | Enthalpie |
| h | m | Steighöhe |
| h | W/m^2K | Wärmeübergangskoeffizient |
| h_{Gaber} | - | Empirische Konstante (Gaber) |
| J | mol/m^2s | Teilchenstromdichte |
| j_k | kg/m^2h | Flüssigtransportstromdichte |
| K | - | Aktivitätskoeffizient |
| K_1 | - | Empirische Konstante (Garboczi und Bentz) |
| K_2 | - | Empirische Konstante (Garboczi und Bentz) |
| K_3 | - | Empirische Konstante (Garboczi und Bentz) |
| k_B | J/K | Boltzmann-Konstante ($1,38065 \cdot 10^{-23}$) |
| l | m | Tatsächliche Wegstrecke |
| l_0 | m | Direkte Wegstrecke |
| m | kg | Masse des Wassers |

| Symbol | Einheit | Bedeutung |
|--------------|------------------------------------|--|
| m | - | Empirische Konstante (Archies Gesetz) |
| m_d | g | Trockengewicht |
| m_f | g | Feuchtgewicht unter Atmosphärendruck |
| m_{VD} | g | Feuchtgewicht unter Vakuum / Druck |
| n | - | Ordnung |
| n | - | Empirische Konstante (Oh und Jang) |
| O^* | m ² /g | Spezifische Oberfläche der kapillaraktiven Poren (Garrecht) |
| R | J/K·mol | Gaskonstante (8,31447) |
| r | nm, µm, m | Radius, Porenradius |
| r_{Gaber} | nm | Grenzradius nach Gaber |
| r_h | m | Hydraulischer Radius (Garrecht) |
| r_h | m | hydrodynamischer Radius |
| r_{max} | m | Porenradius, bei der die Kapillarporosität ihr Maximum hat (Maekawa) |
| $S_i^{P,T}$ | J/K·mol | Entropie |
| T | °C, K | Temperatur |
| t | s, h | Zeit |
| p | N/m ² | Einpressdruck |
| p | - | Empirische Konstante (Gunstmann) |
| p_K | N/m ² | Kapillare Zugkraft |
| q | - | Empirische Konstante (Gunstmann) |
| u | m ² /s·V | Ionenbeweglichkeit |
| V | cm ³ | Volumen |
| V_{gesamt} | m ³ | Gesamtvolumen des betrachteten Materials |
| V_{GK} | m ³ /m ³ | Volumenanteil der Gesteinskörnung am Gesamtvolumen (Oh und Jang) |
| V_ϕ | m ³ | Gesamtporenvolumen |
| V_{ZS} | m ³ /m ³ | Volumenanteil des Zementsteins am Gesamtvolumen (Maekawa) |
| V | m/s | Luftanströmgeschwindigkeit |
| W | - | Diffusionswiderstandszahl (Gunstmann) |
| w_{kap} | kg/m ² h ^{0,5} | Wasseraufnahmekoeffizient (kapillar) |
| x | m | Weg |
| x | - | Stoffmengenanteil |
| z | - | Ladungszahl des Ions |

Griechische Buchstaben

| Symbol | Einheit | Bedeutung |
|---------------------------|---------------------------------|---|
| β | $\text{kg/m}^2\text{s-Pa}$ | Feuchteübergangskoeffizient |
| δ | - | Konstriktivität |
| δ_{Maekawa} | - | Konstriktivität (Maekawa) |
| ε | - | Dickenverhältnis der Kontaktzone |
| η | $\text{N}\cdot\text{s/m}^2$ | Dynamische Viskosität des Lösungsmittels |
| θ | ° | Kontaktwinkel |
| ϑ | ° | Glanzwinkel |
| $\kappa(u)$ | m^2/h | Flüssigkeitsleitkoeffizient |
| λ | m | Wellenlänge |
| μ_d | - | Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl (trocken) |
| $\mu_{i,S}^{P,T}$ | J/mol | Chemisches Standardpotenzial |
| ρ | kg/m^3 | Dichte |
| ρ_d | $\text{g/cm}^3, \text{kg/m}^3$ | Trockenrohddichte |
| ρ_w | $\text{g/cm}^3, \text{kg/m}^3$ | Dichte des Wassers |
| σ | N/m | Oberflächenspannung (der Lösung) |
| σ_{eff} | S/m | Effektive elektrische Leitfähigkeit |
| σ_0 | S/m | Elektrische Leitfähigkeit der Lösung |
| φ | % | Relative Luftfeuchte |
| ϕ | Vol.-%, m^3/m^3 | Porosität (Allgemein) |
| ϕ_c | Vol.-%, m^3/m^3 | Perkolationschwelle (Garboczi und Bentz) |
| ϕ_{eff} | m^3/m^3 | Effektive Porosität (Maekawa) |
| ϕ_{Gaber} | Vol.-% | Gemittelte Porosität nach Gaber |
| ϕ_{gel} | Vol.-%, m^3/m^3 | Gelporosität |
| ϕ_{kap} | Vol.-%, m^3/m^3 | Kapillarporosität |
| ϕ_{Maekawa} | m^3/m^3 | Porosität (Gel- und Kapillarporosität) (Maekawa) |
| ϕ_{MIP} | Vol.-%, m^3/m^3 | MIP-Porosität |
| ϕ_{p^*} | mm^3/g | Kapillaraktive Porosität (Garrecht) |
| ϕ_V | Vol.-%, m^3/m^3 | Luftgehalt, Verdichtungsporosität (inkl. Luftporosität) |
| ϕ_{WA} | Vol.-%, m^3/m^3 | Wasseraufnahme unter Atmosphärendruck (freie Wasseraufnahme) |
| ϕ_{VD} | Vol.-%, m^3/m^3 | Wasseraufnahme unter Vakuum / Druck (offene Porosität) |
| τ | - | Tortuosität |
| τ_{Maekawa} | - | Tortuosität (Maekawa) |

Zementchemische Abkürzungen

| Symbol | Bedeutung |
|----------------------|---|
| C_3S | Tricalciumsilicat / Alit |
| $\beta-C_2S$ | Dicalciumsilicat / Belit |
| C_3A | Tricalciumaluminat / Aluminat |
| $C_2(A,F)$, C_4AF | Calciumaluminatferrit / Aluminatferrit |
| C_2F | Dicalciumferrit |
| CH | Portlandit / Calciumhydroxid |
| $C-S-H$ | Calciumsilikathydrat (mit variierender Zusammensetzung) |

Weitere Abkürzungen

| Symbol | Bedeutung |
|-------------------------|---|
| <i>ATR</i> | Abgeschwächte Totalreflexion |
| <i>EDX</i> | Energiedispersive Röntgenspektroskopie |
| <i>C/S-Verhältnis</i> | Calcium-Silizium-Verhältnis der C-S-H-Phasen |
| <i>Ca/Si-Verhältnis</i> | Calcium-Silizium-Verhältnis des Probematerials |
| <i>CEM I</i> | Portlandzement |
| <i>FT-IR</i> | Infrarotspektroskopie |
| <i>GEM</i> | Gibbs-Energie-Minimierung |
| <i>GK</i> | Gesteinskörnung |
| <i>ITZ</i> | Interfacial Transition Zone (Kontaktzone Zementstein – Gesteinskörnung) |
| <i>k.A.</i> | Keine Angabe |
| <i>MIP</i> | Quecksilberdruckporosimetrie |
| <i>NMR</i> | Kernspinresonanzspektroskopie |
| <i>n.b.</i> | Nicht bestimmt |
| <i>n.r.</i> | Nicht relevant |
| <i>n.v.</i> | Nicht vorhanden |
| <i>OE</i> | Ortselement (Transreac) |
| μ - <i>RFA</i> | Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse |
| <i>REM</i> | Rasterelektronenmikroskopie |
| <i>r.F.</i> | Relative Luftfeuchte |
| <i>TUHH</i> | Technische Universität Hamburg-Harburg |
| <i>UHPC</i> | Ultrahochleistungsbeton |
| <i>w/z-Wert</i> | Wassorzementwert |
| <i>XRD</i> | Röntgendiffraktometrie |
| <i>ZS</i> | Zementstein |

1 EINLEITUNG

1.1 Motivation und Zielsetzung

Bei zementgebundenen Baustoffen handelt es sich im Wesentlichen um Mörtel und Betone. Sie kommen weltweit in sehr großem Umfang und vielfältigen Einsatzbereichen zur Anwendung. Große Vorteile zementgebundener Baustoffe sind ihre hohe Festigkeit und uneingeschränkte Formgebung. Viele Bauteile sind auf eine Lebensdauer von mehr als 50 Jahren ausgelegt. Somit ist die Dauerhaftigkeit von großer Bedeutung. Neben den mechanischen Einwirkungen sind die Bauteile häufig chemischen Einwirkungen ausgesetzt, die die Lebensdauer der Bauteile deutlich beeinträchtigen können. Man spricht von einem chemischen Angriff, wenn Teile des Baustoffs mit einer Lösung reagieren und dies zu einer Materialschädigung führt. Dies kann zum Beispiel in Abwassersystemen, Industrieanlagen, landwirtschaftlichen Anlagen oder Bauwerken des Wasser- und Grundbaus der Fall sein. Die Folge sind häufig Schadensfälle, die umfangreiche Instandsetzungsmaßnahmen nach sich ziehen und hohe Kosten verursachen. Aus diesem Grund ist das Thema von großer wirtschaftlicher Relevanz. Auch im Hinblick auf die Endlagerung von radioaktivem Abfall spielt die Dauerhaftigkeit der eingesetzten zementgebundenen Baustoffe gegenüber chemischen Angriffen weltweit eine immer größere Rolle [1].

Die Betrachtung typischer Situationen eines chemischen Angriffs auf Bauteile aus zementgebundenen Baustoffen zeigt, dass diese häufig durch eine wiederholte Beaufschlagung mit der korrosiven Lösung und eine zwischenzeitliche Trocknung gekennzeichnet sind [12] [113]. Beispiele sind Bauteile im Bereich von Abwasseranlagen oder des Wasserbaus, die häufig stark schwankenden Wasserständen ausgesetzt sind. In der Wasserwechselzone erfolgt oft ein besonders starker Angriff. Maßgeblich für den chemischen Angriff sind die Feuchte- und Stofftransportprozesse zwischen angreifender Lösung und Baustoff. Der Transport erfolgt über das komplexe Porensystem des Zementsteins. Es ist bekannt, dass unter instationären Randbedingungen, d.h. mit wechselnder Befeuchtung und zwischenzeitlicher Austrocknung, durch den kapillaren Stofftransport in sehr kurzer Zeit Ionenkonzentrationsprofile erzeugt werden können, die sich bei konstanter Lagerung in der angreifenden Lösung als Folge von Diffusionsvorgängen dagegen erst nach sehr langen Zeiträumen einstellen [98]. Experimentelle Untersuchungen beschränken sich bisher aber häufig auf stationäre Randbedingungen, d.h. auf einen konstanten Kontakt des Baustoffs zur korrosiven Lösung. Somit existieren wenige Ergebnisse systematischer Untersuchungen zum zeitabhängigen Verlauf chemischer Angriffe unter instationären Randbedingungen. Rechnerische Simulationsmodelle, wie das Transport-Reaktions-Modell Transreac, bieten inzwischen die Möglichkeit aufwendige und zeitintensive experimentelle Untersuchungen im Umfang zu reduzieren. Darüber hinaus können hiermit auch Angriffsszenarien betrachtet werden, die im Labor schwer nachzustellen sind. Dies betrifft z.B. große Zeiträume, veränderliche Randbedingungen oder die komplexe bzw. veränderliche Zusammensetzung der angreifenden Lösung. Weiterhin tragen rechnerische Simulationen zum theoretischen Verständnis der komplexen Korrosionsprozesse bei. Allerdings sind auch die Simulationen bisher weitgehend auf stationäre Randbedingungen beschränkt. Somit ist die Frage, welchen Einfluss instationäre Randbedin-

gungen auf den Schädigungsprozess haben, bisher nicht ausreichend geklärt. Daraus resultieren Unsicherheiten bei der Lebensdauerprognose sowie der Optimierung bzw. Weiterentwicklung zementgebundener Baustoffe.

Für eine realitätsnahe rechnerische Simulation von Korrosionsprozessen zementgebundener Baustoffe sind neben dem veränderlichen Phasenbestand die ablaufenden Stofftransportprozesse von großer Bedeutung. Aufgrund des Phasenabbaus oder der Phasenneubildung führen Korrosionsprozesse zu deutlichen Änderungen in der Gesamtporosität aber auch der Porenstruktur des Baustoffs. Dies hat wiederum Auswirkungen auf die Transportparameter im korrodierten Randbereich und den weiteren Korrosionsverlauf. Somit ist eine kontinuierliche Anpassung der Werte während der Simulation notwendig. Kenntnisse zur Porosität und Porenstruktur sind dabei unerlässlich [48]. Die veränderte Gesamtporosität wird bereits zur Aktualisierung der Transportparameter in aktuellen Simulationsmodellen verwendet. Bisher existieren aber nur sehr wenige Arbeiten, die sich darüber hinaus mit der Porenstrukturänderung beschäftigen [60] [61]. Deshalb gibt es in den Simulationsmodellen bisher nahezu keine Möglichkeit die Auswirkungen der veränderten Porenstruktur auf die Transportprozesse zu berücksichtigen. Dies erscheint aber besonders für die korrekte Darstellung der Feuchte- und Stofftransportprozesse unter instationären Randbedingungen von großer Bedeutung.

Ziel der Arbeit ist es, einen Beitrag zum besseren Verständnis der Stofftransportprozesse in den korrodierten Randbereichen zementgebundener Baustoffe zu leisten. Hierbei soll besonders auf die Porenstrukturänderung eingegangen werden. Darauf aufbauend können die Inhalte der Arbeit zur Verbesserung der Simulation von Korrosionsprozessen mittels Transport-Reaktions-Modellen beitragen.

1.2 Vorgehensweise

Im Rahmen eines DFG-Projekts wurde ein umfangreiches Versuchsprogramm zum chemischen Angriff auf Zementmörtel unter instationären Randbedingungen durchgeführt. Hierfür wurden Mörtelprismen in verschiedene, korrosive Lösungen mit dazwischengeschalteten Trocknungsperioden über eine Dauer von bis zu einem Jahr eingelagert. Die Beaufschlagung erfolgte in Anlehnung an die Vorgaben der DIN 19573 [26]. Es wurden fünf verschiedene Mörtel unter Beaufschlagung von drei unterschiedlichen korrosiven Lösungen untersucht (Salzsäure, Schwefelsäure und Ammoniumnitratlösung). Für einen direkten Vergleich wurden parallel auch jeweils Mörtelprismen unter stationären Bedingungen eingelagert. An den korrodierten Mörtelprismen wurden die Abtrags- und Neutralisierungstiefen, die kapillare Wasseraufnahme der korrodierten Randschicht, Konzentrationsprofile der wichtigsten Elemente mittels orts aufgelöster μ -RFA und die MIP-Porenradienverteilung bestimmt.

Darauf aufbauend wurden weiterführende Korrosionsversuche durchgeführt. Auch hier erfolgte jeweils ein direkter Vergleich zwischen instationären und stationären Randbedingungen. Es wurden zwei ähnlich zusammengesetzte Zementmörtel mit deutlich unterschiedlichen Porositätseigenschaften einem Angriff durch Salzsäure ausgesetzt. Hierbei wurde unter anderem betrachtet, in welchem Maß die Auswirkungen der instationären Randbedingungen von den Porositätseigenschaften des Mörtels abhängen.

In einem weiteren Schritt wurden experimentelle Untersuchungen zur Abhängigkeit der Stofftransportprozesse von der Porosität bzw. Porenstruktur durchgeführt. Es wurden fünf verschiedene Zementmörtel mit ähnlicher Zusammensetzung, aber stark variierenden Porositätseigenschaften betrachtet. Zur Herstellung des korrodierten Probematerials erfolgte eine Einlagerung in hochkonzentrierte Ammoniumnitratlösung. Die Betrachtung der Porositätseigenschaften erfolgte über die MIP-Porenradienverteilung. Der kapillare Stofftransport wurde über den kapillaren Wasseraufnahmekoeffizienten beschrieben. Die Ermittlung des Diffusionskoeffizienten gelöster Teilchen erfolgte anhand einer instationären Methode unter Verwendung der orts aufgelösten μ -RFA sowie des Simulationsmodells Transreac.

Unter Verwendung des korrodierten Materials der vorangegangenen Untersuchungen wurde die Phasen- und Elementzusammensetzung der korrodierten Randschichten in Abhängigkeit von der angreifenden Lösung untersucht. Hierbei wurden die analytischen Methoden der orts aufgelösten μ -RFA, FT-IR sowie XRD eingesetzt. Darüber hinaus wurden mikroskopische Untersuchungen durchgeführt.

Es folgten Simulationsberechnungen mit dem Transport-Reaktions-Modell Transreac. Dabei wurden drei verschiedene Zementmörtel mit ähnlicher Zusammensetzung, aber stark variierenden Porositätseigenschaften berücksichtigt. Als angreifende Lösung kamen Salzsäure und Schwefelsäure mit variierenden pH-Werten sowie Ammoniumnitratlösung zum Einsatz. Ein besonderer Schwerpunkt lag auf der Betrachtung von instationären Randbedingungen.

Im Hinblick auf eine mögliche Verbesserung der Abbildung der Transportprozesse durch Simulationsmodelle wurden verschiedene aus der Literatur bekannte Porenstrukturmodelle betrachtet und auf die eigenen experimentell ermittelten Werte angewendet. Als Transportparameter wurden der kapillare Wasseraufnahmekoeffizient sowie der Diffusionskoeffizient gelöster Teilchen betrachtet.

Den Abschluss bildete die Entwicklung eines Modellansatzes zur Beschreibung der Porenstrukturänderung infolge von Korrosionsprozessen. Zur Validierung kamen die Ergebnisse aus den experimentellen Untersuchungen zur Anwendung. Im Modell wird die veränderte Porenstruktur anhand des veränderten Festphasenbestands beschrieben, der mittels Transreac berechnet wird. Sofern es gelingt, das Modell in ein Transport-Reaktions-Modell wie Transreac zur Korrosionssimulation einzubinden, ließe sich auf der Basis der experimentell ermittelten MIP-Porenradienverteilung eines ungeschädigten Materials die Porenradienverteilung während des Korrosionsprozesses kontinuierlich anpassen. Darauf aufbauend könnten dann mit Hilfe bestehender Porenstrukturmodelle die aktuellen Transportparameter berechnet werden.

2 GRUNDLAGEN

2.1 Zusammensetzung, Porensystem und Hauptphasen zementgebundener Baustoffe

2.1.1 Chemische und mineralogische Zusammensetzung

Bei zementgebundenen Baustoffen handelt es sich im Wesentlichen um Mörtel und Betone. Sie enthalten Zement, Gesteinskörnung und Wasser sowie gegebenenfalls Zusatzstoffe und Zusatzmittel. Heutzutage kommen Zemente mit sehr unterschiedlichen Zusammensetzungen und Eigenschaften zum Einsatz. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf zementgebundene Baustoffe auf der Basis von Portlandzementen (CEM I).

Portlandzemente bestehen zu 95 - 100 % aus Portlandzementklinkern, deren oxidische Hauptbestandteile CaO , SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 sind. Als Nebenbestandteile sind meist MgO , K_2O , Na_2O und SO_3 enthalten. In Abhängigkeit der verwendeten Rohstoffe kann die chemische Zusammensetzung der Portlandzementklinker variieren. Als Erstarrungsregler wird dem Zement im Allgemeinen Calciumsulfat hinzugesetzt.

Wie in Tabelle 2-1 dargestellt, handelt es sich bei den Hauptklinkerphasen im Portlandzement um Alit, Belit, Aluminat und Aluminatferrit. Die Zusammensetzung kann stark variieren, wobei Alit in der Regel Hauptbestandteil ist. In Zementen mit hohem Sulfatwiderstand ist kein oder nur wenig Aluminat enthalten. Einen größeren Anteil nimmt dann Aluminatferrit ein, die Mischkristallreihe von „ C_2A “ – C_2F . Mit Hilfe des Bogue-Verfahrens kann ausgehend von der Elementzusammensetzung die Phasenzusammensetzung eines Portlandzements berechnet werden [16]. Es ist inzwischen bekannt, dass die berechneten Werte teilweise deutlich von der tatsächlich vorliegenden Phasenzusammensetzung abweichen. Dies ist besonders auf die fehlende Berücksichtigung des Einbaus von Fremdoxiden wie MgO , K_2O und Na_2O zurückzuführen. Dennoch bietet das Bogue-Verfahren die einfachste Möglichkeit zur Abschätzung der Phasenzusammensetzung. Die Berechnungsformeln sind in Tabelle A-1 (Anhang) zu finden. Eine weit verbreitete analytische Methode bietet inzwischen die Röntgendiffraktometrie (XRD) in Kombination mit der Rietveld-Analyse.

Tabelle 2-1: Hauptklinkerphasen im Portlandzement nach Stark und Wicht [127]

| Vorliegendes Mineral | Reines Mineral | Formel (Oxidschreibweise) | Abkürzung (Zementchemie) | Anteil |
|----------------------|-----------------------|---|---------------------------------|-----------|
| Alit | Tricalciumsilikat | $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ | C_3S | 40 - 80 % |
| Belit | Dicalciumsilikat | $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ | $\beta\text{-C}_2\text{S}$ | 0 - 30 % |
| Aluminat | Tricalciumaluminat | $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ | C_3A | 0 - 15 % |
| Aluminatferrit | Calciumaluminatferrit | $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ | 0 - 15 % |

Wird Zement mit Wasser gemischt entsteht Zementleim. Während der Hydratation wird das Wasser zunehmend durch die Zementklinkerphasen chemisch gebunden. Der Wasserzementwert (w/z-Wert) beschreibt dabei das Masseverhältnis zwischen Zugabewasser und Zement. Als Hydratationsprodukte entstehen Hydratphasen und Hydroxide, deren Anteile je nach Zementart und Hydratationsfortschritt variieren. Unter Zementstein versteht man die

Matrix, die während der Hydratation aus dem erstarrenden Zementleim entsteht. Hierbei handelt es sich um ein heterogenes Material, das neben den Hydratationsprodukten auch Reste von nicht hydratisierten Klinkerphasen sowie mit Porenlösung gefüllte Poren enthält.

Der Hydratationsverlauf von Portlandzement ist sehr komplex und weiterhin bisher nicht vollständig erforscht. Der aktuelle Forschungsstand kann Scrivener et al. [121] entnommen werden. Der prinzipielle Hydratationsverlauf wird von Stark und Wicht [127] beschrieben. Eine Übersicht über mögliche Festphasen im Zementstein gibt Tabelle 2-2. In einer ersten Phase kommt es zur Reaktion des Aluminats mit dem Calciumsulfat des Abbindereglers. Hierbei werden kleine Ettringitkristalle auf der Oberfläche des Aluminats gebildet. In der Haupthydratationsphase reagiert Alit mit Wasser zu Calciumsilicathydraten (C-S-H-Phasen) und Calciumhydroxid (Portlandit). Die Reaktion beginnt unter Bildung kleiner nadelförmiger C-S-H-Phasen an der Oberfläche der Klinkerkörner. Mit der Zeit bilden sich dichte Säume aus nadelförmigen C-S-H-Phasen, deren Verwachsen miteinander zur Ausbildung einer stabilen Matrix führt. Diese C-S-H-Phasen werden als *Outer Product* (OP) bezeichnet. Ist die Oberfläche eines Klinkerkorns komplett bedeckt, kommt es zur Bildung kompakter C-S-H-Phasen unterhalb der nadelförmigen C-S-H-Phasen, die als *Inner Product* (IP) bezeichnet werden. Die nadelförmigen C-S-H-Phasen werden dadurch in den Porenraum geschoben, was zu einer weiteren Gefügeverdichtung führt. Bei geringen w/z-Werten liegen die einzelnen Klinkerkörner enger beieinander und es bildet sich ein dichteres Gefüge mit geringerer Kapillarporosität und feinerer Porenstruktur. Belit zeigt ein ähnliches Verhalten wie Alit, allerdings mit einer langsameren Reaktionsgeschwindigkeit. Weiterhin wird aufgrund des geringeren Calciumgehalts weniger Portlandit gebildet. In größeren Klinkerphasen kann besonders bei Belit ein nicht reagierter Kern erhalten bleiben. Die Reaktion des Aluminatferrits verläuft ähnlich wie die des Aluminats, aber deutlich langsamer. Aber auch sie wird durch den Abbinderegler verzögert. Je höher der Eisengehalt, desto langsamer verläuft die Hydratation. Die Menge der nicht hydratisierten Klinkerphasen wird über den Hydratationsgrad beschrieben, der ein Maß für den Fortschritt der Verfestigungsvorgänge ist. Ettringit ist als primäres Hydratationsprodukt eigentlich nur solange stabil wie ausreichend Sulfat vorhanden ist und reagiert nach dem vollständigen Verbrauch des Abbindereglers unter weiterem Aluminat-Verbrauch zu Monosulfat. Da aber in modernen Zementen in geringen Mengen auch Kohlenstoffdioxid enthalten ist, wird das Aluminat auch in Monocarbonat gebunden, was eine dauerhafte Stabilisierung des Ettringits zur Folge hat. Darüber hinaus kann ein Sulfatmangel auch die Bildung von Calciumaluminathydraten begünstigen.

Tabelle 2-2: Übersicht über mögliche Festphasen im Zementstein

| Bezeichnung | Zusammensetzung |
|---|---|
| C-S-H-Phasen | $x \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ |
| Portlandit | $\text{Ca}(\text{OH})_2$ |
| Calciumaluminat-/Calciumferritphasen (AFt / AFm) | |
| Monosulfat | $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ $3 \text{CaO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ |
| Calciumaluminathydrat | $4 \text{CaO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot z \text{H}_2\text{O}$ |
| Monocarbonat | $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ |
| Ettringit | $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaSO}_4 \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$ $3 \text{CaO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 3 \text{CaSO}_4 \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$ |
| Nicht hydratisierte Klinkerphasen | $\text{C}_3\text{S}, \text{C}_2\text{S}, \text{C}_3\text{A}, \text{C}_2(\text{A}, \text{F})$ |

2.1.2 Porosität und Porenstruktur

Erhärtete zementgebundene Baustoffe bestehen aus der erhärteten Bindemittelmatrix bzw. Zementstein und Gesteinskörnung. Während die Gesteinskörnung im Allgemeinen als dicht angesehen wird, verfügt der Zementstein immer über einen Porenraum. Anders als ein ungestörter Zementstein weist der Zementstein in zementgebundenen Baustoffen ein veränderliches Gefüge auf, da die Eigenschaften im Bereich der Kontaktzone zur Gesteinskörnung (ITZ = Interfacial Transition Zone) deutlich von der eines ungestörten Zementsteins abweichen. Die Eigenschaften der Kontaktzone können stark variieren. Laut Literatur verfügt sie über Dicken von etwa 15 - 60 μm und weist eine um 50 - 100 % höhere Porosität auf als der ungestörte Zementstein [94] [114] [136]. Da die Porosität bzw. Porenstruktur experimentell nur mit großem Aufwand ortsabhängig erfasst werden kann, erfolgt im Allgemeinen die Betrachtung der Porositätseigenschaften nur für den zementgebundenen Baustoff insgesamt.

Die Porosität beschreibt die Gesamtheit aller im Material vorhandenen Poren. Sie lässt sich über das Verhältnis des Gesamtporenvolumens zum Gesamtvolumen des betrachteten Materials darstellen:

$$\phi = \frac{V_\phi}{V_{\text{gesamt}}} \quad (2-1)$$

| | |
|---------------------|---|
| ϕ | Porosität [m^3/m^3] |
| V_ϕ | Gesamtporenvolumen [m^3] |
| V_{gesamt} | Gesamtvolumen des betrachteten Materials [m^3] |

Für die Transporteigenschaften poröser Materialien ist neben der Porosität die Porenstruktur von entscheidender Bedeutung. Wie in Abbildung 2-1 dargestellt, ist sie im Zementstein sehr komplex und kaum vollständig zu erfassen. Der Begriff Porenstruktur umfasst dabei die Tortuosität und die Porengrößenverteilung eines Porensystems.

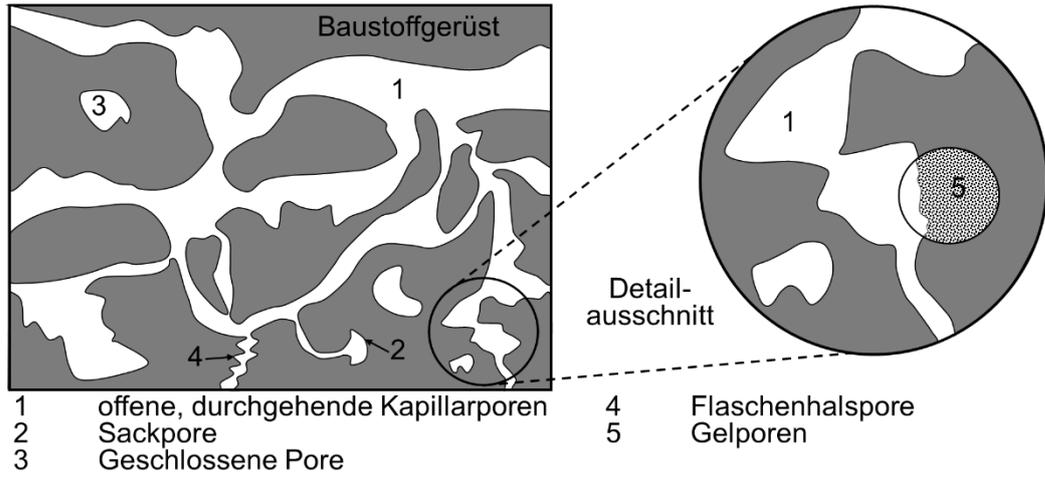
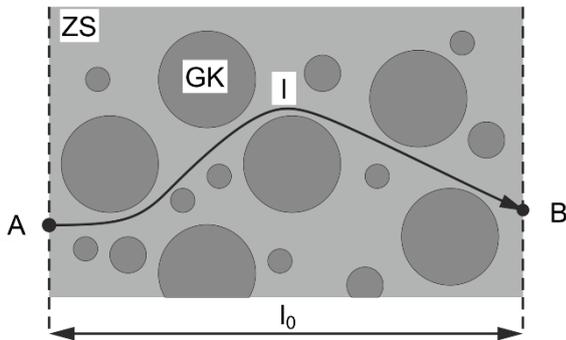


Abbildung 2-1: Porenarten im Zementstein nach Weber und Hafkesbrink [134]

Die Tortuosität beschreibt den Grad der Gewundenheit des Porenraums (lat. tortuosus = gewunden) und lässt sich gemäß Gleichung (2-2) über das Verhältnis zwischen der tatsächlichen und der direkten Wegstrecke definieren. Dieser Zusammenhang wird in Abbildung 2-2 verdeutlicht. Die Tortuosität wird auch als Umwegfaktor bezeichnet.

$$\tau = \frac{l}{l_0} \tag{2-2}$$



- τ Tortuosität [-]
- l Tatsächliche Wegstrecke [m]
- l_0 Direkte Wegstrecke [m]
- ZS Zementstein
- GK Gesteinskörnung

Abbildung 2-2: Skizze zur Tortuosität nach Scheydt [114]

Es ist zu beachten, dass der Begriff in der Literatur nicht einheitlich verwendet wird. So definieren z.B. Samson et al. [111] und Mattson et al. [91] den Kehrwert des oben genannten Werts als Tortuosität, d.h. das Verhältnis aus direkter zu tatsächlicher Wegstrecke.

In einigen Veröffentlichungen wird neben der Tortuosität auch die Konstriktivität eines Porensystems gemäß Gleichung (2-3) definiert. Dieser Begriff beschreibt die Verengung des Porensystems bzw. den Widerstand enger Poren gegen Stofftransportprozesse.

$$\delta = \frac{d_{\text{Teilchen}}}{d_{\text{Pore}}} \quad (2-3)$$

| | |
|-----------------------|-------------------------|
| δ | Konstriktivität [-] |
| d_{Teilchen} | Teilchendurchmesser [m] |
| d_{Pore} | Porendurchmesser [m] |

Die Spannweite der Poren im Zementstein umfasst einen Bereich von weniger als einem Nanometer bis zu mehreren Millimetern [127]. Es werden verschiedene Porenarten unterschieden, die sich sowohl in ihrer Entstehungsgeschichte als auch in ihrer Struktur und ihrem Größenbereich unterscheiden. Eine Übersicht über ihre Volumenanteile im Zementstein zeigt Abbildung 2-3. Teilweise ist eine deutliche Abhängigkeit vom w/z-Wert vorhanden.

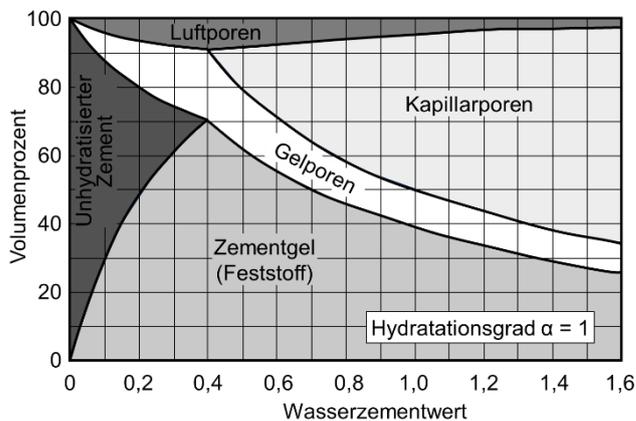


Abbildung 2-3: Volumenanteile in Abhängigkeit vom w/z-Wert nach VDZ [132]

Verdichtungsporen und Luftporen sind die größten Poren im Zementstein. Verdichtungsporen entstehen beim Anmachen des Zements. Ihr Porenanteil ist abhängig von der Mischungskonsistenz sowie der Qualität der Verdichtung. Sie weisen im Allgemeinen eine unregelmäßige Porengeometrie auf. Luftporen werden dagegen künstlich mittels Luftporenbildnern in den Zementstein eingebracht, um zusätzlichen Ausdehnungsraum zu bieten und so den Frostwiderstand zu erhöhen. Sie haben meist eine kugelige Form und sind von innen hydrophobiert. Verdichtungs- und Luftporen sind nur geringfügig miteinander verbunden und haben daher nur geringen Einfluss auf die Feuchte- und Stofftransportprozesse.

Kapillarporen resultieren aus überschüssigem Zugabewasser, das weder chemisch noch physikalisch im Zementstein gebunden ist. Da mit fortschreitender Hydratation zunehmend Wasser gebunden wird, verringert sich der Anteil der Kapillarporen während des Hydratationsprozesses. Wie in Abbildung 2-3 deutlich zu erkennen, ist der Anteil der Kapillarporen stark abhängig vom w/z-Wert. Mit zunehmendem w/z-Wert steigt der Anteil an Wasser, der im Hydratationsverlauf nicht gebunden wird. Darüber hinaus besteht auch eine Abhängigkeit von der Zementart. Aufgrund ihrer Größenverhältnisse und guten Vernetzung haben sie entscheidenden Anteil an den ablaufenden Feuchte- und Stofftransportprozessen und sollen im Folgenden noch genauer betrachtet werden.

Gelporen sind die kleinsten Poren im Zementstein und charakteristisch für zementgebundene Baustoffe. Da sie Bestandteil der C-S-H-Phasen sind, nimmt ihr Anteil mit fortschreitender Hydratation zu. Eine deutliche Abhängigkeit vom w/z -Wert ist dagegen nicht vorhanden. Aufgrund ihrer geringen Größe sind sie in der Regel dauerhaft mit Wasser gefüllt. Das Wasser ist durch starke Sorptionskräfte in den Gelporen gebunden und kann nur bei sehr hohen Temperaturen ausgetrieben werden. Aus diesem Grund sind die Gelporen für den Gas- und Flüssigkeitstransport weitgehend undurchlässig. Gelöste Teilchen können aber ggf. transportiert werden. Auch sie werden im Folgenden genauer betrachtet.

Aufgrund der komplexen Prozesse bei der Hydratation von Portlandzement und der stark variierenden Porengrößen ist es auch mit modernen analytischen Methoden nicht möglich, die Gefüge- bzw. Porenstruktur von Zementsteinen bzw. zementgebundenen Baustoffen vollständig exakt zu erfassen. Selbst die Kapillarporosität kann mit computertomografischen Methoden nur teilweise erfasst werden. Mit dem Ziel des besseren Verständnisses wurden in den vergangenen Jahrzehnten mehrere Modelle zur Gefügestruktur entwickelt. Das erste Modell beruht auf Untersuchungen von Powers und Brownyard, die Mitte des 20. Jahrhunderts durchgeführt wurden. Der Zementstein wird darin als System aus Zementgel, Calciumhydroxid, nicht hydratisierten Klinkerresten und Kapillarporen beschrieben. Wie in Abbildung 2-4 dargestellt, ist das Zementgel aus einzelnen Gelpartikeln mit einer nicht-kristallinen Schichtstruktur aufgebaut, die von einem Wasserfilm umgeben sind. Die röhrenförmige Schichtstruktur verfügt über eine Dicke von etwa 14 nm und ist ungeordnet verteilt. Die Abstände zwischen den einzelnen Schichten bilden die mit Wasser gefüllten Gelporen mit Durchmessern von etwa 2 nm. Bereits Powers und Brownyard unterscheiden das enthaltene Wasser hinsichtlich ihrer Bindung: physikalisch in Kapillar- und Gelporen gebundenes, verdampfbares Wasser und chemisch gebundenes, nicht verdampfbares Wasser. Die Eigenschaften des Zementgels selbst sind weder vom w/z -Wert noch vom Hydratationsgrad abhängig. Der Anteil des physikalisch gebundenen Wassers liegt konstant bei etwa 0,19 und der Anteil des chemisch gebundenen Wassers bei 0,23 g/g Zement. Daraus ergibt sich der auch heute noch häufig verwendete minimale w/z -Wert für eine theoretisch mögliche vollständige Hydratation der Zementklinker von 0,42. Der Gelporenanteil im Zementgel liegt nach Powers und Brownyard konstant bei 28 Vol.-%. [2] [137]

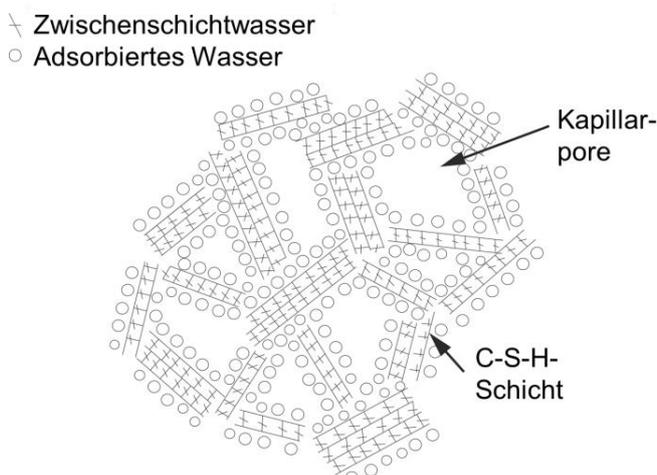


Abbildung 2-4: Mikrostruktur-Modell nach Powers und Brownyard (nach [2] [137])

Den aktuellen Stand der Forschung beschreibt das von Jennings präsentierte Kolloid-Modell II [73], das auf einer kontinuierlichen Weiterentwicklung des J-T- oder auch Kolloid-Modells [72] [130] basiert. Zwei Darstellungen zum Modell sind in Abbildung 2-5 zu finden. Die Haupteinheiten des Kolloid-Modells II werden als *Globules* bezeichnet. Sie weisen eine interne Schichtstruktur aus C-S-H-Phasen auf und verfügen über Durchmesser von etwa 5 nm. Bei der Anordnung der einzelnen *Globules* werden zwei verschiedene Packungsdichten unterschieden. Die Eigenschaften der einzelnen *Globules* bleiben dabei unverändert, nur die Anordnung variiert. In der Hauptphase der Hydratation entstehen im Kapillarporenraum des Zementsteins C-S-H-Phasen mit einer weniger dichten Struktur, bezeichnet als *Low-Density-C-S-H* (LD). Im weiteren Hydratationsverlauf entstehen im enger begrenzten Porenraum an den noch vorhandenen Klinkerphasen C-S-H-Phasen mit einer dichteren Struktur, bezeichnet als *High-Density-C-S-H* (HD). In Abschnitt 2.1.1 wurden die sogenannten OP- und IP-C-S-H-Phasen beschrieben. Nach Jennings [72] gibt es eine gewisse Übereinstimmung zwischen den LD-/HD-Phasen einerseits und den OP-/IP-Phasen andererseits. Bei einem w/z-Wert von 0,4 liegen LD- und HD-Phasen im Zementstein in etwa gleicher Menge vor. Dabei steigt der Anteil der HD-Phasen mit abnehmendem w/z-Wert, während der Anteil mit zunehmendem w/z-Wert abnimmt. Der Gelporenbereich gliedert sich in einen Porenraum innerhalb eines *Globules* sowie einen Porenraum zwischen den einzelnen *Globules*. Innerhalb eines *Globules* wird darüber hinaus in Zwischenschichten und kleinste intraglobuläre Gelporen (IGP) mit Durchmessern von unter 1 nm unterschieden. Auch der Porenraum zwischen den einzelnen *Globules* wird in zwei Bereiche unterteilt: Es gibt die kleineren Gelporen (SGP = *Small Gel Pores*) mit Durchmessern von 1 - 3 nm und die größeren Gelporen (LGP = *Large Gel Pores*) mit Durchmessern von 3 - 12 nm. Wasser kann dabei sowohl in den Zwischenschichten als auch in den verschiedenen Gelporen enthalten sein. Im Unterschied zu den Gelporen kollabieren die Zwischenschichten nach der Wasserabgabe, so dass sich neue Kontaktflächen ausbilden. In Abhängigkeit vom Wassergehalt ändern sich Zusammensetzung und Dichte der C-S-H-Phasen. Auf der Basis von Untersuchungen mittels Neutronen- und Röntgenstreuung wird die Dichte eines gesättigten *Globules* ($C_{1,7}SH_{1,8}$) mit $2,604 \text{ g/cm}^3$ angegeben. Hierbei findet das gesamte Wasser innerhalb des *Globules* Berücksichtigung, nicht aber das Wasser in den SGP und LGP. Die Porosität innerhalb eines *Globules* wird mit 9 Vol.-% angegeben. Es ist zu beachten, dass das Kolloid-Modell II sich im Wesentlichen auf die LD-Phasen bezieht, da bisher keine experimentellen Möglichkeiten zur Untersuchung der HD-Phasen zur Verfügung stehen. Für die LD-Phasen liegt der Anteil an SGP bei etwa 19 Vol.-% des Volumens eines *Globules*. Die Dichte einer gesättigten LD-C-S-H-Phase inklusive SGP ($C_{1,7}SH_{2,7}$) wird mit $2,31 \text{ g/cm}^3$ angegeben. Die LGP werden nicht als Gelporosität im Sinne des Modells nach Powers und Brownyard verstanden. Ihr Anteil variiert in Abhängigkeit verschiedener Faktoren wie Alter, Temperatur, Trocknung u.ä..

Mittels NMR-Untersuchungen von Valori et al. [131] konnten die Erkenntnisse aus dem Kolloid-Modell II hinsichtlich Dichte und Porenstruktur der C-S-H-Phasen weitgehend bestätigt werden. So wurden Zwischenschicht Räume ($d \approx 1 \text{ nm}$), kleine Gelporen ($d \approx 2 - 5 \text{ nm}$) und große Gelporen ($d \approx 10 \text{ nm}$) erkannt. Weiterhin wurde eine Dichte von etwa $2,65 \text{ g/cm}^3$ gemessen.

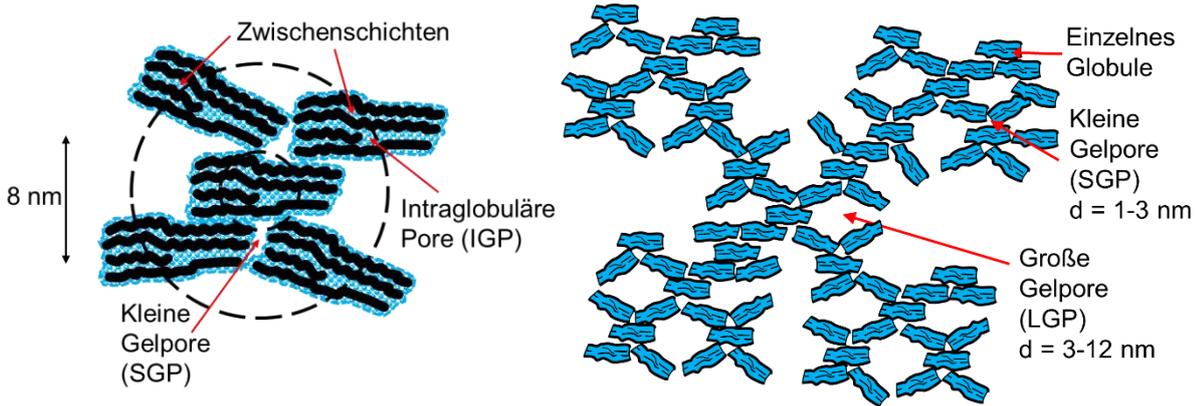


Abbildung 2-5: Kolloid-Modell II: Globule mit direkten Nachbarn (links) und des Gefüges mehrerer Globules (rechts) nach Jennings [73]

Aus dem Kolloid-Modell II geht eine Abgrenzung zwischen Gelporen und Kapillarporen bei einem Durchmesser von etwa 6 - 10 nm, d.h. einem Radius von etwa 3 - 5 nm hervor. Die Definition der Porengrößen im Zementstein ist aber aufgrund der Komplexität der Porenstruktur nicht eindeutig. Es handelt sich um ein komplexes offenes Porensystem mit fließenden Übergängen zwischen verschiedenen Porenarten wie es in Abbildung 2-1 dargestellt ist. Dennoch sind Angaben zur Porengröße bzw. der Porengrößenverteilung bei einer Betrachtung von Feuchte- und Stofftransportprozessen unerlässlich. In der Literatur existieren mehrere Angaben zur Porengrößenklassifikation in zementgebundenen Baustoffen.

Die Porengrößenklassifikation nach Setzer ist besonders in Deutschland weit verbreitet [109]. Dabei werden die Poren anhand ihres Radius, wie in Tabelle 2-3 dargestellt, je nach Art der Feuchteaufnahme in sechs Bereiche klassifiziert. Die Grenze zwischen Gelporen und Kapillarporen liegt bei einem Radius von 50 nm. Der Übergang zwischen Physisorption / Kapillarkondensation und kapillarem Saugen wird allerdings bereits dem Bereich der Mesogelporen mit Radien von 2 - 50 nm zugeordnet. Missverständlich ist dabei der Begriff Luftporen, der auf künstlich eingebrachte Luftporen beschränkt bleiben sollte. Alle anderen Poren sollten als Verdichtungsporen bezeichnet werden, auch wenn sie einen Porenradius < 2 mm aufweisen.

Tabelle 2-3: Porengrößenklassifikation nach Setzer (dargestellt in [109])

| Porenart | | Porenradius | Feuchteaufnahme |
|-------------------|--------------------|--------------|--|
| Gelporen | Mikrogelporen | < 2 nm | Physisorption und Kapillarkondensation |
| | Mesogelporen | 2 - 50 nm | Übergangsbereich zwischen Physisorption/Kapillarkondensation und kapillarem Saugen |
| Kapillarporen | Mikrokapillarporen | 50 nm - 2 µm | Kapillares Saugen (makroskopische Gesetzmäßigkeiten) |
| | Mesokapillarporen | 2 µm - 50 µm | |
| Luftporen | Makrokapillarporen | 50 µm - 2 mm | |
| Verdichtungsporen | Grobporen | > 2 mm | |

Eine international anerkannte Porengrößenklassifikation bietet der Ansatz von Mindess et al. [94], der in Tabelle 2-4 dargestellt ist. Danach ist eine Unterteilung in Gel- und Kapillarporen

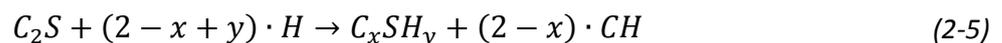
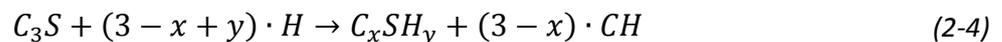
zwar sinnvoll, die exakte Wahl eines Grenzdurchmessers aber willkürlich, da die Übergänge fließend sind. Weiterhin wird darauf hingewiesen, dass der Gelporenbereich auch Poren enthält, die aufgrund ihrer Größe bereits gewisse kapillare Eigenschaften aufweisen. Dennoch sind für die Transportprozesse weitgehend die größeren Kapillarporen von Bedeutung, die ein zusammenhängendes Porensystem bilden. Die Grenze zwischen Gelporen und Kapillarporen wird bei einem Durchmesser von 10 nm gezogen. Dabei wird aber die Durchlässigkeit wesentlich durch die Poren mit Radien ab 25 nm bestimmt.

Tabelle 2-4: Porengrößenklassifikation nach Mindess et al. [94]

| Porenart | | Porendurchmesser | Rolle des Wassers | Beeinflusste Eigenschaften |
|---|---------------|------------------|----------------------------------|--|
| Zwischenschicht-räume | Gelporen | < 0,5 nm | Strukturiertes Wasser (gebunden) | |
| Mikroporen | | 0,5 - 2,5 nm | Stark adsorbiertes Wasser | Schwinden, Kriechen |
| Kleine isolierte Kapillarporen (Kleine Mesoporen) | | 2,5 - 10 nm | Starke Oberflächenkräfte | Schwinden im Bereich 50 - 80 r.F. |
| Mittlere Kapillarporen (Große Mesoporen) | Kapillarporen | 10 - 50 nm | Moderate Oberflächenkräfte | Schwinden bei über 80 r.F., Permeabilität bei Abwesenheit von Makroporen |
| Große Kapillarporen (Makroporen) | | 50 nm - 10 µm | Freies Wasser | Permeabilität, Diffusivität |

2.1.3 Eigenschaften der Hauptphasen im Zementstein

C-S-H-Phasen sind mit etwa 50 - 60 Vol.-% Hauptbestandteil eines Portlandzementsteins [92] [94]. Sie weisen nur eine räumlich sehr eng begrenzte Periodizität auf und sind daher weitgehend röntgenamorph. Die chemische Zusammensetzung und die Struktur der C-S-H-Phasen hängen wesentlich von der Temperatur, dem w/z-Wert, der Mahlfineinheit und Kornverteilung sowie der chemischen Zusammensetzung des Zements ab. Allgemeine Hydratationsgleichungen können wie folgt angegeben werden [65]:



Zur durchschnittlichen Zusammensetzung für normalerhärteten Zement gibt es in der Literatur unterschiedliche Angaben ([127]: C₃S₂H₄, [92]: C₃S₂H₃, [94]: C₃S₂H₈). Um das chemische und mechanische Verhalten von Zementstein zu erklären, wurde auf vielfältige Weise versucht, den C-S-H-Phasen eine Stöchiometrie und Kristallstruktur anzupassen. Das molare Verhältnis von Calcium zu Silizium ist dabei ein wichtiges Kriterium und wird als C/S-

Verhältnis bezeichnet. In Abhängigkeit vom C/S-Verhältnis wird auch die Zusammensetzung der Porenlösung und somit das Lösungsverhalten beschrieben.

Taylor [129] untersuchte die kristallografischen Eigenschaften der C-S-H-Phasen im Zementstein und entwickelte daraufhin ein erstes Modell, dargestellt in Tabelle 2-5. Er berücksichtigte zwei Typen von C-S-H-Phasen. C-S-H (I) orientiert sich dabei an der mineralogischen Phase des 1,4-nm Tobermorit und konnte bis zu einem C/S-Verhältnis von etwa 1,4 nachgewiesen werden. Bei steigendem C/S-Verhältnis trat vermehrt C-S-H (II) auf, das eine Ähnlichkeit mit der mineralogischen Phase Jennit aufweist.

Tabelle 2-5: C-S-H-Phasen-Modell nach Taylor [129]

| Bezeichnung | Stöchiometrische Formel | C/S-Verhältnis |
|-------------------------------|--|----------------|
| C-S-H (I) – 1,4-nm Tobermorit | $5 \text{ CaO} \cdot 6 \text{ SiO}_2 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ | < 1,4 |
| C-S-H (II) – Jennit | $9 \text{ CaO} \cdot 6 \text{ SiO}_2 \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$ | > 1,4 |

Laut Glasser et al. [55] entspricht die strikte Unterteilung in C-S-H (I) und C-S-H (II) nicht der Realität. Sie gehen aufgrund der teilweise amorphen Struktur von C-S-H-Phasen bei C/S-Verhältnissen < 0,8 davon aus, dass eine Mischung von C-S-H (I) und amorphem Siliziumdioxid vorliegt. Calciumreiche C-S-H-Phasen dagegen sollen Calciumhydroxid-Kristalle beinhalten.

Kulik und Kersten [79] entwickelten auf Basis beider Ansätze ihr eigenes Mischphasenmodell, dargestellt in Tabelle 2-6. Das Modell umfasst C/S-Verhältnisse im Bereich von 0,5 - 1,67. Bei geringen C/S-Verhältnissen setzen sich die C-S-H-Phasen zur Mischphase C-S-H (I) aus amorphem Siliziumdioxid und einer Tobermorit-ähnlichen C-S-H-Phase zusammen. Bei hohen C/S-Verhältnissen kommt es dagegen zur Bildung der Mischphase C-S-H (II) aus einer Tobermorit-ähnlichen C-S-H-Phase und einer Jennit-ähnlichen C-S-H-Phase. Das Modell weist eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Löslichkeitsdaten auf und steht nicht im Widerspruch zu den anderen Ansätzen. Inzwischen findet es eine breite Anwendung und kommt insbesondere in Simulationsmodellen zum Einsatz (z.B. Transreac). Das beschriebene Modell wurde inzwischen von Kulik [78] modifiziert und weiter ausgebaut.

Tabelle 2-6: C-S-H-Phasen-Modell nach Kulik und Kersten [79]

| Mischphase | Name | Stöchiometrische Formel | C/S-Verhältnis |
|------------|---------------------------------|---|----------------|
| CSH (I) | Amorphes Siliziumdioxid | SiO_2 | 0,0 |
| | Tobermorit-ähnliche C-S-H-Phase | $2 \text{ Ca(OH)}_2 \cdot 2,4 \text{ SiO}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ $= 2 \text{ CaO} \cdot 2,4 \text{ SiO}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ | 0,83 |
| CSH (II) | Tobermorit-ähnliche C-S-H-Phase | $0,83 \text{ Ca(OH)}_2 \cdot 1 \text{ SiO}_2 \cdot 0,83 \text{ H}_2\text{O}$ $= 0,83 \text{ CaO} \cdot 1 \text{ SiO}_2 \cdot 1,66 \text{ H}_2\text{O}$ | 0,83 |
| | Jennit-ähnliche C-S-H-Phase | $1,667 \text{ Ca(OH)}_2 \cdot 1 \text{ SiO}_2 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$ $= 1,667 \text{ CaO} \cdot 1 \text{ SiO}_2 \cdot 2,667 \text{ H}_2\text{O}$ | 1,67 |

Unter Verwendung des *Environmental Scanning Electron Microscope* (ESEM) konnten Möser und Stark [126] [127] die spitznadelige, faserartige Struktur der C-S-H-Phasen abbilden, deren Spitzen sich ineinander verzahnen. Wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, bestehen die Nadeln aus kleinen Struktureinheiten mit Querschnittsabmessungen von wenigen Nanometern. In Abbildung 2-6 sind beispielhaft zwei ESEM-Aufnahmen dargestellt. Die Fasern können je nach Randbedingungen Längen zwischen 0,1 - 1,5 μm erreichen und weisen dabei geringe Durchmesser unterhalb von 50 nm auf. Der Durchmesser der Spitzen liegt bei etwa 5 - 10 nm. Es ist sowohl ein Kapillarporenraum als auch ein Gelporenraum zwischen den einzelnen Fasern zu erkennen. Dolado und Breugel [37] geben einen ähnlichen Bereich von 0,1 - 2,0 μm an. Auch die Beobachtung von Mehta und Monteiro [92], dass C-S-H-Phasen in Agglomerationen von etwa 0,7 - 2,0 μm vorliegen, zeigt damit eine gute Übereinstimmung.

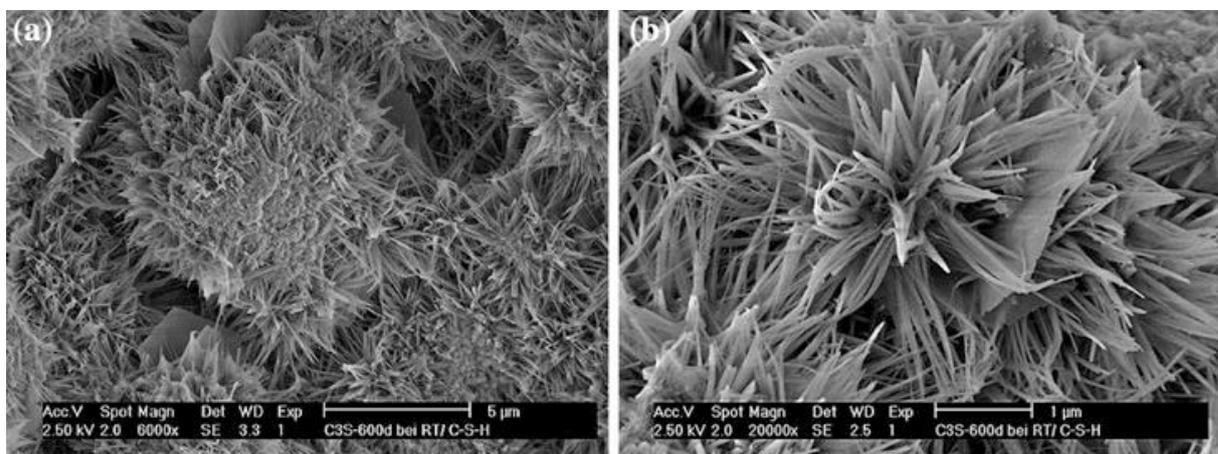


Abbildung 2-6: ESEM-Aufnahmen von C-S-H-Phasen (links: 6000 x, rechts: 20.000 x) aus Stark und Wicht [127]

Neben den C-S-H-Phasen macht Portlandit mit etwa 20 - 25 Vol.-% einen großen Anteil am Portlandzementstein aus [92] [94]. Portlandit weist eine feste chemische Zusammensetzung auf und liegt im Zementstein weitgehend in kristalliner Form vor. Dabei bildet es deutlich größere Strukturen als die C-S-H-Phasen. Es entsteht dort, wo Freiräume zur Verfügung stehen, besonders in der Kontaktzone zur Gesteinskörnung. Im Fall einer Begrenzung des Freiraums stoppt das Kristallwachstum oder ändert seine Richtung. Wenn ein Calciumhydroxid-Kristall auf ein hydratisiertes Zementkorn stößt, wächst es ggf. darum herum [94]. Laut Stark und Wicht [127] handelt es sich hauptsächlich um pseudo-hexagonale Platten mit Dicken bis zu 10 μm und Basisflächen mit Durchmessern bis zu 120 μm , die zu größeren Agglomeraten zusammenwachsen können. Dolado und Breugel [37] berichten von Größen bis zu 100 μm . Laut Gallé et al. [48] verfügen die Portlandit-Kristalle im Zementstein über Durchmesser von etwa 1 - 100 μm . Mehta und Monteiro [92] berichten von deutlich kleineren Portlandit-Kristallen mit Größen von etwa 0,7 - 2,0 μm . Laut Mindess et al. [94] variiert die Morphologie des Calciumhydroxids aber auch stark, so dass sich neben pseudo-hexagonalen Platten auch lange dünne Kristalle bilden können. Teilweise kann das Portlandit auch eng mit den C-S-H-Phasen verwachsen sein [66].

Ettringit macht gemeinsam mit den AFm-Phasen etwa 10 - 20 Vol.-% des Zementsteins aus [92] [94]. In Abhängigkeit von den vorliegenden Randbedingungen wie Temperatur, w/z-

Wert und chemischer Zusammensetzung des Zements, können ihre Anteile stark variieren. Ettringit sowie Monosulfat können Aluminium und Eisen in unterschiedlichen Anteilen enthalten. Für die Bildung von Ettringit ist die Sulfat-Ionenkonzentration während der Hydratation entscheidend. Geht die Sulfat-Ionenkonzentration vor dem Hydratationsende von Aluminat gegen null, kommt es in der Regel zur Umwandlung in Monosulfat. Auch wenn die Sulfat-Ionenkonzentration zu hoch ist, wird direkt Monosulfat gebildet.

Ettringit entsteht besonders im Bereich der Kontaktzone zur Gesteinskörnung. Es bildet lange, schlanke, prismatische Kristalle [94] [127]. Laut Mindess et al. [94] liegt ihr Durchmesser bei etwa 0,5 μm und ihre Länge bei bis zu 10 μm . Dolado und Breugel [37] berichten von Durchmessern von etwa 2 - 3 μm und Längen bis zu 120 μm . Stark und Wicht [127] geben einen großen Bereich für den Durchmesser von etwa 0,06 - 1 μm an. Weiterhin gehen sie je nach Bildungsbedingungen von sehr unterschiedlichen Längen aus. Die Morphologie ist abhängig vom vorhandenen Freiraum sowie von der Verfügbarkeit der Ionen.

Bei Monosulfat handelt es sich um die häufigste AFm-Phase im Zementstein. Sie tritt meist in dünnen, plättchenförmigen Kristallstrukturen mit hexagonaler Basisfläche von bis zu 50 μm Durchmesser und einer Dicke bis zu 1 μm auf. Im Falle einer geringen Kristallisation kann es zu einer engen Verwachsung mit den C-S-H-Phasen kommen. Weiterhin ist eine Mischphasenbildung innerhalb der AFm-Phasen möglich, bei der die Kristalle im Nanometerbereich intensiv miteinander verwachsen sind. [94] [127]

2.2 Stofftransportprozesse

2.2.1 Allgemeines

Bei den Stofftransportprozessen in zementgebundenen Baustoffen handelt es sich um den Transport gelöster Teilchen, d.h. gelöster Neutralteilchen und Ionen. Diese können über Diffusion oder konvektive Prozesse im Porenraum des betrachteten Materials transportiert werden. Somit besteht eine enge Verknüpfung zwischen den Transporteigenschaften und der Porosität bzw. Porenstruktur eines Materials. Bei den konvektiven Prozessen werden gelöste Teilchen durch Permeation oder Kapillarkräfte in einer Lösung mittransportiert. Es handelt sich daher um eine Kombination von Feuchte- und Stofftransport und nicht wie bei der Diffusion um einen reinen Stofftransport. Da die Permeation in der vorliegenden Arbeit nicht betrachtet wird, beschränkt sich der Stofftransport im gesättigten Material auf die Diffusion gelöster Teilchen. In nicht gesättigten Materialien kann es darüber hinaus zum Kapillartransport kommen. Beim direkten Kontakt mit einer Lösung kommt es zum kapillaren Saugen. Der damit einhergehende konvektive Stofftransport wird auch als „Huckepack-Transport“ oder kapillarer Stofftransport bezeichnet.

2.2.2 Diffusion gelöster Teilchen

Bei der Diffusion resultiert die Bewegung der gelösten Teilchen aus der Brown'schen Molekularbewegung. Es kommt zu einem Teilchenstrom in Richtung der geringeren Konzentration und somit zu einem Konzentrationsausgleich. Der Konzentrationsgradient ist dabei das treibende Potenzial. Gelöste Teilchen können je nach Konzentrationsgradient sowohl in den Porenraum hinein als auch aus ihm heraus transportiert werden.

Die stationäre Diffusion gelöster Teilchen mit einem zeitlich und örtlich konstanten Konzentrationsgradienten kann mit dem 1. Fick'schen Gesetz gemäß Gleichung (2-6) beschrieben werden. Das 2. Fick'sche Gesetz beschreibt die instationäre Diffusion gelöster Teilchen mit zeitlich und örtlich veränderlichem Konzentrationsgradienten. Gleichung (2-7) stellt den Zusammenhang für den eindimensionalen Fall mit einer Diffusion in x-Richtung dar.

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (2-6)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2-7)$$

| | |
|-----|--|
| J | Teilchenstromdichte [mol/(m ² s)] |
| D | Diffusionskoeffizient [m ² /s] |
| c | Teilchenkonzentration [mol/m ³] |
| x | Weg [m] |
| t | Zeit [s] |

Der Diffusionskoeffizient beschreibt das Maß der Durchlässigkeit eines Mediums gegenüber den diffundierenden Teilchen. Er lässt sich aus der Wegstrecke bestimmen, die die Teilchen innerhalb einer bestimmten Zeit zurücklegen. Die Beweglichkeit der gelösten Teilchen ist abhängig von ihrer Größe, Ladung, Hydrathülle sowie von Wechselwirkungen mit der Lösung. Die Beziehung zwischen dem Diffusionskoeffizienten eines Ions in freier Lösung und der Ionenbeweglichkeit kann mit Hilfe der Einstein-Gleichung dargestellt werden [3]:

$$D_0 = \frac{u \cdot R \cdot T}{z \cdot F} \quad (2-8)$$

| | |
|-------|--|
| D_0 | Diffusionskoeffizient in freier Lösung [m^2/s] |
| u | Ionenbeweglichkeit [$\text{m}^2/\text{s} \cdot \text{V}$] |
| R | Gaskonstante (8,31447) [$\text{J}/\text{K} \cdot \text{mol}$] |
| T | Temperatur [K] |
| z | Ladungszahl des Ions [-] |
| F | Faraday-Konstante ($9,64853 \cdot 10^4$) [C/mol] |

Die Stokes-Einstein-Gleichung beschreibt den Diffusionskoeffizienten eines Ions in freier Lösung in Abhängigkeit von seinem hydrodynamischen Radius, der den Radius eines Ions unter Berücksichtigung seiner Hydrathülle beschreibt, und der Viskosität des Lösungsmittels [3]:

$$D_0 = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_h} \quad (2-9)$$

| | |
|--------|---|
| D_0 | Diffusionskoeffizient in freier Lösung [m^2/s] |
| k_B | Boltzmann-Konstante ($1,38065 \cdot 10^{-23}$) [J/K] |
| T | Temperatur [K] |
| η | dynamische Viskosität des Lösungsmittels [$\text{N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$] |
| r_h | hydrodynamischer Radius [m] |

Umfassende Zusammenstellungen von Diffusionskoeffizienten gelöster Teilchen in freier Lösung können der Literatur entnommen werden (z.B. Lide und Haynes [83]).

In zementgebundenen Baustoffen ist die Diffusion auf den Porenraum beschränkt und verläuft deutlich langsamer als in freier Lösung. Wie in Abschnitt 2.1.2 dargestellt, besteht dabei eine Abhängigkeit von der Porosität bzw. Porenstruktur. Die maßgebliche Größe zur Beschreibung der Diffusion gelöster Teilchen in einem porösen Material ist deshalb der effektive Diffusionskoeffizient. Er ist material- und teilchenspezifisch und wird in der Regel experimentell bestimmt. Er kann auch anhand von Porenstrukturmodellen abgeschätzt werden, wie sie in Kapitel 6 beschrieben sind.

Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass die Diffusion gelöster Teilchen unabhängig von der Porengröße abläuft. Unterschreitet der Porendurchmesser allerdings die freie Weglänge der diffundierenden Teilchen, wird die Diffusion stärker durch die Zusammenstöße der Teilchen mit den Porenwandungen als durch die Zusammenstöße mit anderen Teilchen be-

einflusst bzw. behindert. In zementgebundenen Baustoffen betrifft dies hauptsächlich den Gelporenbereich. Man spricht dann von Effusion bzw. Knudsen-Diffusion. [44]

Aufgrund des Ladungsgleichgewichts sind in einer Lösung immer mindestens zwei Ionen vorhanden, ein Kation und ein Anion. In der Regel unterscheiden sich ihre Diffusionsgeschwindigkeiten und es kommt infolge einer Ladungstrennung zu einem elektrostatischen Potenzial. Dies führt zu einem Abbremsen der schnelleren Ionen sowie einer Beschleunigung der langsameren Ionen. Eigentlich muss die Ionendiffusion daher immer als gekoppelter Transport von mindestens zwei unterschiedlichen Ionen betrachtet werden. Die erweiterte Nernst-Planck-Gleichung bietet eine Möglichkeit zur Beschreibung der genannten Zusammenhänge, erfordert allerdings eine aufwendige numerische Lösung. Weitere Erläuterungen sind z.B. in Samson et al. [112], Gunstmann [58] oder Patel et al. [99] zu finden.

Es existieren verschiedene Methoden zur experimentellen Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in porösen Materialien. Ein Vergleich zwischen unterschiedlich ermittelten Werten ist schwierig, da verschiedene Methoden häufig voneinander abweichende Ergebnisse erzielen [22] [99]. Grundsätzlich lassen sich stationäre und instationäre Methoden unterscheiden. Das Diffusionszellenverfahren ist eine stationäre Methode, bei der eine Probe zwischen zwei unterschiedlich konzentrierte Lösungen gebracht wird. Sobald sich ein stationärer Diffusionsstrom eingestellt hat, werden zeitabhängig die Konzentrationsveränderungen in den Lösungen analysiert. Unter Verwendung des 1. Fick'schen Gesetzes kann der Diffusionskoeffizient bestimmt werden. Hierbei handelt es sich um ein langwieriges, aber sehr zuverlässiges Verfahren. Im Vergleich dazu bieten instationäre Methoden eine schnellere Möglichkeit zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten. Hierbei wird eine Probe in eine Lösung eingelegt, die eine Konzentration der betrachteten Teilchen enthält. Der Diffusionskoeffizient wird dann mit Hilfe von zeitabhängigen Konzentrationsprofilen unter Verwendung des 2. Fick'schen Gesetzes ermittelt. Die Genauigkeit des Verfahrens wird unter anderem bestimmt von der Genauigkeit, mit der die Konzentrationsprofile ermittelt werden. Zur Berechnung werden häufig rechnerische Simulationsmodelle eingesetzt. In der vorliegenden Arbeit wurden Diffusionskoeffizienten mit einem instationären Verfahren ermittelt, das in Abschnitt 3.13 beschrieben wird. Darüber hinaus bieten sogenannte Migrationsmethoden weitere Möglichkeiten zur beschleunigten Bestimmung von Diffusionskoeffizienten. Die Auswertung erfolgt mit der erweiterten Nernst-Planck-Gleichung. Auch hier gibt es verschiedene Varianten. Bei dem von Gunstmann [58] entwickelten Diffusionsversuch im elektrischen Feld wird eine Probe zwischen zwei gleiche Lösungen gebracht und der Strom gemessen, der durch eine von außen angelegte Spannung entsteht. Eine umfassende Zusammenstellung und Bewertung verschiedener Verfahren zur Ermittlung von Diffusionskoeffizienten ist in Patel et al. [99] enthalten.

2.2.3 Kapillarer Stofftransport

Die treibende Kraft für den Kapillartransport ist die kapillare Zugkraft. Die einfachste Betrachtung des Kapillartransports erfolgt anhand einer zylindrischen Kapillare. Der Vorgang wird durch den sogenannten Kontaktwinkel bestimmt. Dieser ist abhängig von der Oberflächenspannung der betrachteten Lösung und der Grenzflächenspannung zwischen Lösung

und fester Oberfläche der Kapillare. Weiterhin ist der Radius der Kapillare von entscheidender Bedeutung. Dieser Zusammenhang lässt sich mit Hilfe der Young-Laplace-Gleichung darstellen:

$$p_K = \frac{2 \cdot \sigma}{r} \cdot \cos \theta \quad (2-10)$$

| | |
|----------|--|
| p_K | Kapillare Zugkraft [N/m ²] |
| σ | Oberflächenspannung (der Lösung) [N/m] |
| θ | Kontaktwinkel [°] |
| r | Radius (der Kapillare) [m] |

Handelt es sich um eine benetzende Flüssigkeit wie Wasser ist der Kontaktwinkel kleiner als 90°. Daraufhin bildet sich in der Kapillare eine konkav gekrümmte Oberfläche und es kommt zum Kapillartransport.

Die maximale Steighöhe in einer vertikalen Kapillare ist erreicht, wenn die Kraft des Eigengewichts der Flüssigkeit gleich der kapillaren Zugkraft ist und lässt sich wie folgt berechnen:

$$h = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{\rho \cdot g \cdot r} \quad (2-11)$$

| | |
|--------|---|
| h | Steighöhe [m] |
| ρ | Dichte (der Lösung) [kg/m ³] |
| g | Erdbeschleunigung (9,80665) [m/s ²] |

In Hinblick auf das in Abschnitt 2.1.2 beschriebene komplexe Porensystem zementgebundener Baustoffe handelt es sich beim oben genannten Ansatz um eine starke Vereinfachung. Zur Beschreibung des Kapillartransports zementgebundener Baustoffe wird deshalb im Allgemeinen der makroskopische Ansatz nach Krischer verwendet, in der das Wassergehaltsgefälle als treibendes Potenzial betrachtet wird [44]. Der Flüssigkeitsleitkoeffizient verknüpft die Feuchtestromdichte mit dem Wassergehaltsgefälle. Die Transportstromdichte kann in Abhängigkeit vom Gradienten des Wassergehalts gemäß folgender Gleichung bestimmt werden:

$$j_k = \rho_w \cdot \kappa(u) \cdot \frac{du}{dx} \quad (2-12)$$

| | |
|-------------|--|
| j_k | Flüssigtransportstromdichte [kg/m ² h] |
| ρ_w | Dichte des Wassers [kg/m ³] |
| $\kappa(u)$ | Flüssigkeitsleitkoeffizient [m ² /h] |
| du/dx | Gradient des (volumenbezogenen) Wassergehalts bezogen auf die Eindringtiefe [m ⁻¹] |

Da der Flüssigkeitsleitkoeffizient eine deutliche Abhängigkeit vom Wassergehalt aufweist, kann er nur unter verhältnismäßig großem Aufwand experimentell bestimmt werden. Deutlich einfacher ist es, die kapillare Wasseraufnahme mit Hilfe des Wasseraufnahmekoeffizienten zu beschreiben. Kommt ein zementgebundener Baustoff mit Wasser in Kontakt, wird das Wasser in die Poren hineingezogen. Da mit zunehmender Eindringtiefe der viskose Fließwiderstand des Wassers steigt, nimmt die Eindringtiefe mit der Zeit immer langsamer zu. Im Allgemeinen ergibt sich eine Abhängigkeit vom Wurzel-Zeit-Gesetz. [44]

Die prinzipielle Vorgehensweise zur Ermittlung des Wasseraufnahmekoeffizienten ist in Abschnitt 3.14 dargestellt. Der Wasseraufnahmekoeffizient gibt an, welche Wassermenge pro Fläche und Wurzel der Zeit von einem Material aufgenommen wird:

$$w_{kap} = \frac{m}{A \cdot \sqrt{t}} \quad (2-13)$$

| | |
|-----------|--|
| w_{kap} | Wasseraufnahmekoeffizient [$\text{kg}/\text{m}^2\text{h}^{0,5}$] |
| m | Masse des Wassers [kg] |
| A | Aufnahme­fläche [m^2] |
| t | Zeit [h] |

Wie in Gleichung (2-10) und (2-11) zu erkennen ist, weist der Kapillartransport eine Abhängigkeit vom Radius der Kapillaren auf. Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass Poren im Zementstein erst ab Radien von etwa 50 nm kapillaraktiv sind (z.B. [44], [74], [93], [100]). Die Ursache hierfür wird in den elektrostatischen Interaktionen zwischen Porenwand und Porenlösung gesehen, die den Kapillartransport in Poren mit kleinen Radien stark behindern können [2]. Es kommt zur Kapillarkondensation. Im Porenmodell nach Setzer, das in Abschnitt 2.1.2 vorgestellt wurde, wird davon ausgegangen, dass der Übergang bereits im Porenradienbereich von 2 - 50 nm stattfindet. Für eine obere Grenze der Kapillaraktivität der Poren im Zementstein sind kaum Angaben zu finden. Generell nimmt die Steighöhe mit abnehmendem Radius zu, während sich die Sauggeschwindigkeit reduziert. Setzer gibt in seinem Porenmodell an, dass kapillares Saugen in Poren mit Radien bis etwa 50 μm abläuft. Im Modell von Mindess et al. [94] wird ein Wert von 10 μm angegeben. Auch Kapteina [74] geht davon aus, dass für den Kapillartransport in Beton insbesondere Poren mit einem Radius bis 10 μm von Bedeutung sind, auch wenn der Kapillartransport in Poren mit Radien bis zu 2 mm abläuft.

Bei zementgebundenen Baustoffen kommt es häufig zu einer Abweichung vom Wurzel-Zeit-Gesetz. Nach einer gewissen Saugzeit reduziert sich die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme über das Wurzel-Zeit-Gesetz hinaus. Dieses Verhalten wird als Selbstabdichtung bezeichnet. Rucker-Gramm [109] führt den Effekt auf die feine Porenstruktur von zementgebundenen Baustoffen zurück. Mit zunehmender Saugzeit findet eine Umverteilung des Wassers vom Kapillarporen- in den Gelporenbereich statt. Aufgrund der dort wirksamen Oberflächenkräfte kann das Wasser kapillar nicht weiter transportiert werden. Mit zuneh-

mender innerer Oberfläche wird mehr Wasser im Gelporenraum gebunden. Die Ausprägung der Selbstabdichtung ist somit abhängig von der inneren Oberfläche des Zementsteins und damit von der Ausbildung des Gelporenraums. Der Wasseraufnahmekoeffizient zementgebundener Baustoffe ist daher in der Regel nicht konstant, sondern nimmt mit zunehmender Saugzeit ab.

In der Literatur wird beim kapillaren Stofftransport manchmal ein Retardationsfaktor eingeführt. Durch ihn soll berücksichtigt werden, dass die gelösten Teilchen aufgrund von „Trägheitsphänomenen“ langsamer transportiert werden als das Flüssigwasser selbst [58]. Da hierzu aber keine eindeutigen Angaben existieren, wird er im Weiteren nicht berücksichtigt.

2.3 Lösender Angriff

2.3.1 Allgemeines

Zementgebundene Baustoffe kommen während ihrer praktischen Anwendung häufig mit wässrigen Lösungen in Kontakt. Man spricht von einem chemischen Angriff, wenn Teile des Baustoffs mit der Lösung reagieren und dies zu einer Materialschädigung führt.

Je nach Schädigungsmechanismus lassen sich lösende und treibende Angriffe unterscheiden, die verschiedene Erscheinungsbilder und Auswirkungen auf das Zementsteingefüge aufweisen. Beim treibenden Angriff kommt es durch chemische Reaktionen im erhärteten Baustoff zur Bildung neuer Festphasen, die ein größeres Volumen aufweisen als die Ausgangsphasen. Dies führt zu Kristallisationsdrücken. Eine Überschreitung der Bindungskräfte des Gefüges kann zu Treiberscheinungen und Rissbildungen führen. Beispiele hierfür sind das Sulfattreiben und die Alkali-Kieselsäure-Reaktion. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit der Korrosion durch den lösenden Angriff. Hierbei werden durch chemische Reaktionen im erhärteten Baustoff die festigkeitsbildenden, schwer löslichen Festphasen in leicht lösliche Salze überführt. Diese werden dann in gelöster Form über den Porenraum abtransportiert. Neben einem Masse- und Festigkeitsverlust steigt die Porosität des Baustoffs. Weiterhin kommt es zu Änderungen der Porenstruktur. Somit werden die Feuchte- und Stofftransportprozesse sowie der Korrosionsverlauf weiter begünstigt. Die kontinuierliche Zerstörung des Zementsteingefüges kann einen Oberflächenabtrag zur Folge haben. Auslöser für den lösenden Angriff sind meist Säuren oder Salzlösungen. Aber auch reines Wasser kann über lange Zeiträume bereits eine Schädigung zementgebundener Baustoffe verursachen.

Bauteile in Abwassersystemen, Industrieanlagen, landwirtschaftlichen Anlagen oder Bauwerken des Wasser- und Grundbaus unterliegen häufig besonderen Anforderungen hinsichtlich eines lösenden Angriffs.

Zementgebundene Baustoffe dürfen nach den aktuellen Regelwerken bis zu bestimmten Grenzwerten ohne zusätzliche Schutzmaßnahmen in chemisch aggressiven Umgebungen eingesetzt werden. In DIN EN 206 [33] erfolgt für Beton nach Tabelle 2-7 eine Einordnung in Expositionsklassen bei chemischem Angriff durch Böden und Grundwasser. In Abhängigkeit von den Expositionsklassen XA1 bis XA3 werden Anforderungen hinsichtlich w/z-Wert, Druckfestigkeit, Zementgehalt und Sulfatwiderstand des verwendeten Zements gestellt. Aufbauend auf dieser Klassifizierung findet in DIN 19573 [26] eine Einordnung für Mörtel zum Einsatz in Entwässerungsanlagen statt. Für den chemischen Angriff wurden die neuen Expositionsklassen XWW1 bis XWW4 eingeführt. XWW4 bezieht sich explizit auf den Angriff durch biogene Schwefelsäure. Weiterhin werden in DIN 19573 Anforderungen an Mörtel und entsprechende Prüfverfahren zur Säurebeständigkeit definiert.

Bei starken chemischen Angriffen (XA3) werden im Allgemeinen Beschichtungen eingesetzt, was nicht nur bei der Herstellung, sondern auch bei der Wartung zusätzliche Kosten verursacht. Darüber hinaus können sich Probleme hinsichtlich der Verarbeitbarkeit und Haftung

oder Schwachstellen im Fugenbereich ergeben [115]. Zementgebundene Baustoffe mit erhöhtem Säurewiderstand können auch in chemisch sehr aggressiver Umgebung einen ausreichenden Widerstand bieten und sind somit von großem Interesse [68] [85]. Gemäß DIN 1045-2 [23] kann auf zusätzliche Schutzmaßnahmen verzichtet werden, sofern ein entsprechendes Gutachten vorliegt. Die Grundlage hierfür kann die Durchführung eines anerkannten Prüfverfahrens sein, das die Widerstandsfähigkeit nachweist. Eine umfangreiche Zusammenstellung von Verfahren zur Prüfung des Säurewiderstands von Mörtel und Beton wurde von Gerlach und Lohaus [54] erarbeitet.

Table 2-7: Grenzwerte der Expositionsklassen bei chemischem Angriff durch Boden, Grundwasser und Abwasser (nach DIN EN 206 [33] ergänzt durch DIN 19573 [26])

| Chemisches Merkmal | Angreifende Umgebung | | | |
|---|--------------------------------|---------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| | XA1 / XWW1 chemisch schwach | XA2 / XWW2 chemisch mäßig | XA3 / XWW3 chemisch stark | XWW4 Biogene Schwefelsäure |
| Boden | | | | |
| SO ₄ ²⁻ [mg/kg] | ≥ 2000 und ≤ 3000 | > 3000 und ≤ 12000 | > 12000 und ≤ 24000 | - |
| Säuregrad [ml/kg] | > 200 | In der Praxis nicht anzutreffen | | |
| Grundwasser / Abwasser | | | | |
| SO ₄ ²⁻ [mg/l] | ≥ 200 und ≤ 600 | > 600 und ≤ 3000 | > 3000 und ≤ 6000 | - |
| pH-Wert | ≤ 6,5 und ≥ 5,5 | < 5,5 und ≥ 4,5 | < 4,5 und ≥ 4,0 | |
| CO ₂ [mg/l] | ≥ 15 und ≤ 40 | > 40 und ≤ 100 | > 100 bis zur Sättigung | |
| NH ₄ ⁺ [mg/l] | ≥ 15 und ≤ 30 | > 30 und ≤ 60 | > 60 und ≤ 100 | |
| Mg ²⁺ [mg/l] | ≥ 300 und ≤ 1000 | > 1000 und ≤ 3000 | > 3000 bis zur Sättigung | |
| Oberhalb des Abwasserspiegels (Gasraum) | | | | |
| H ₂ S-Konzentration [ml/m ³ (≈ppm)] | ≥ 0,1 und ≤ 1 | > 1 und ≤ 5 | > 5 und ≤ 10 | > 10 |
| pH-Wert Oberfläche | > 5,5 | < 5,5 und ≥ 4,5 | < 4,5 und ≥ 4,0 | < 4,0 |

2.3.2 Angriff durch Säuren

Beim Säureangriff ist die Intensität der Korrosion sowohl vom pH-Wert als auch von der Säurestärke der angreifenden Lösung abhängig. Bei mineralischen Säuren handelt es sich meist um stark dissoziierte Säuren. Bei einer kompletten Dissoziation liegen in der Lösung ausschließlich Ionen der entsprechenden Säure vor. Beispiele hierfür sind Salzsäure (HCl) und Schwefelsäure (H₂SO₄). In Gleichung (2-14) ist beispielhaft die Dissoziation einer Säure in das Anion A⁻ und das Hydronium-Ion H₃O⁺ dargestellt. Die Hydronium-Ionen werden auch verkürzt als H⁺-Ionen bezeichnet. Der pH-Wert lässt sich mit Gleichung (2-15) berechnen.



$$pH = -\log_{10}[H_3O^+] \quad (2-15)$$

Bei organischen Säuren handelt es sich meist um schwache Säuren, die nicht vollständig dissoziiert vorliegen. Dies führt zu einem höheren pH-Wert, muss allerdings keine geringere Intensität der Korrosion zur Folge haben, da die verbrauchten H^+ -Ionen durch kontinuierliche Dissoziation nachgeliefert werden können. In diesem Fall ist die Säurestärke von größerer Bedeutung als der pH-Wert.

Die Porenlösung eines ungeschädigten Zementsteins verfügt aufgrund der hohen Löslichkeit der Alkalihydroxide über sehr hohe pH-Werte von etwa pH 13,5. Die Stabilität der Festphasen im Zementstein ist vom pH-Wert abhängig. Das Eindringen von H^+ -Ionen in den Zementstein führt zu einer deutlichen Herabsetzung des pH-Werts. Je geringer der pH-Wert der angreifenden Lösung, desto stärker ist die Schädigung des Zementsteins. Eine Einstufung der Angriffsstärken nach DIN 19573 [26] kann Tabelle 2-8 entnommen werden.

Tabelle 2-8: *Angriffsstärke von Wässern und Säuren in Abhängigkeit vom pH-Wert nach DIN 19573 [26]*

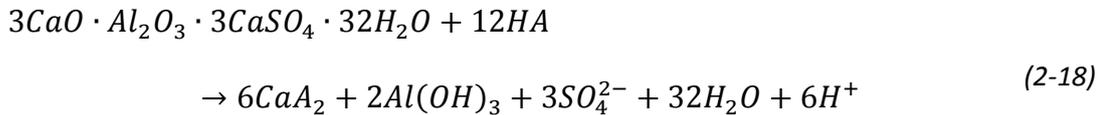
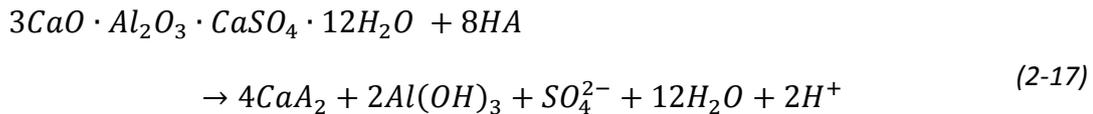
| pH-Wert | Einstufung des Angriffs | Vorkommen |
|---------------|-------------------------|-------------------------------------|
| pH 10,0 - 6,5 | Schwach | Kommunales Abwasser |
| pH 14,0 - 1,0 | Mittel bis sehr stark | Industrielles Abwasser |
| pH 7,0 - 4,5 | Schwach bis mittel | Regenwasser |
| pH 4,5 - 3,0 | Stark | Anorganische Säuren |
| pH 4,5 - 3,0 | Stark bis sehr stark | Organische Säuren (z.B. Milchsäure) |
| pH < 3,0 | Sehr stark | Biogene Schwefelsäure |

Aus thermodynamischer Sicht existiert für jede Festphase ein korrespondierender pH-Wert, dessen Unterschreitung eine Auflösung der jeweiligen Phase zur Folge hat. Somit kommt es bei einer Herabsetzung des pH-Werts zu einer sukzessiven Auflösung der Festphasen. Im Folgenden sind die Reaktionen für die wesentlichen Festphasen im Portlandzementstein dargestellt (bei 25 °C).

Ab einem pH-Wert von etwa 12,5 kommt es zum Abbau des Portlandits [1] [12] [40] [66]:

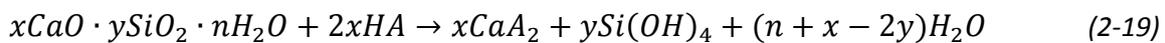


Ab pH-Werten von etwa 11,6 bzw. 10,6 beginnt die Zersetzung der AFm- bzw. AFt-Phasen [1] [12] [40] [66]. Beispielhaft werden die Gleichungen für Aluminium-Monosulfat und -Ettringit dargestellt:



Die entstehenden Aluminium- und Eisenhydroxide sind im Neutralbereich schwer löslich. Beim Unterschreiten von etwa pH 4,0 bzw. 3,0 kommt es allerdings auch zur Auflösung der Aluminium- und Eisenhydroxide [75].

Ab einem pH-Wert von etwa 10,5 beginnt die Auslaugung von Calcium aus den C-S-H-Phasen und somit die Umwandlung von calciumreichen in calciumarme C-S-H-Phasen [1] [12] [40] [66]. Abweichend hiervon berichtet Kiekbusch [75] von einer beginnenden Umwandlung ab pH 11,6. Bei pH-Werten von etwa 9,9 - 9,1 ist der Prozess abgeschlossen und als chemisch stabile Restphase verbleibt amorphes Siliziumdioxid [57] [66] [75]:



Die Gesamtschädigung dieser Reaktionen ist unter anderem abhängig von der Löslichkeit der sich bildenden calciumhaltigen Salze. Handelt es sich um leicht lösliche Salze, werden sie in gelöster Form über den Porenraum abtransportiert. Neben einem Masse- und Festigkeitsverlust kommt es zu einer Zunahme der Porosität sowie zu Porenstrukturänderungen.

In Abbildung 2-7 sind die durch einen Säureangriff entstehenden Korrosionszonen eines zementgebundenen Baustoffs nach Franke [45] dargestellt. Auf der linken Seite befindet sich der ungeschädigte Zementstein. Die Auslaugungszone schließt sich rechts an. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Stabilität eilt die Korrosionsfront des Portlandits der der C-S-H-Phasen voraus. Laut Herold weist Portlandit im Gegensatz zu den C-S-H-Phasen ein kongruentes Lösungsverhalten auf [66], d.h. es existiert eine klare Lösungsfront. Bei den C-S-H-Phasen dagegen kommt es mit abnehmendem pH-Wert zu einer kontinuierlichen Auslaugung des Calciums. Laut Grabau [57] ist die Dicke der Auslaugungsschicht abhängig von der Konzentration der Lösung, wobei sie mit zunehmender Konzentration abnimmt. In direktem Kontakt zur angreifenden Lösung befindet sich die sogenannte Gel-Schicht, die weitgehend aus amorphem Siliziumdioxid besteht. Darüber hinaus können Calcium-, Aluminium- und Eisen-salze vorhanden sein [57] [66] [122]. Aufgrund der hohen Porosität und der damit verbundenen geringen Festigkeit hat die Randzone nur unter geschützten Bedingungen auf der Oberfläche des Materials Bestand. Zu Beginn ist die Korrosionsgeschwindigkeit abhängig von der Anwesenheit der aggressiven Ionen an der Baustoffoberfläche. Mit zunehmender

Dauer nimmt die Dicke der korrodierten Randschicht zu, die dann ggf. als Schutzschicht fungieren kann. Die Korrosionsgeschwindigkeit ist dann zunehmend abhängig von der Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen innerhalb der korrodierten Randschicht. Die Stabilität der korrodierten Randschicht beeinflusst somit maßgeblich die Korrosionsgeschwindigkeit. Sie ist abhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung sowie von mechanischen Einwirkungen. Bei einem kontinuierlichen Abtrag der korrodierten Randschicht bleibt die Korrosionsgeschwindigkeit abhängig von der Verfügbarkeit der Ionen an der Baustoffoberfläche [1].

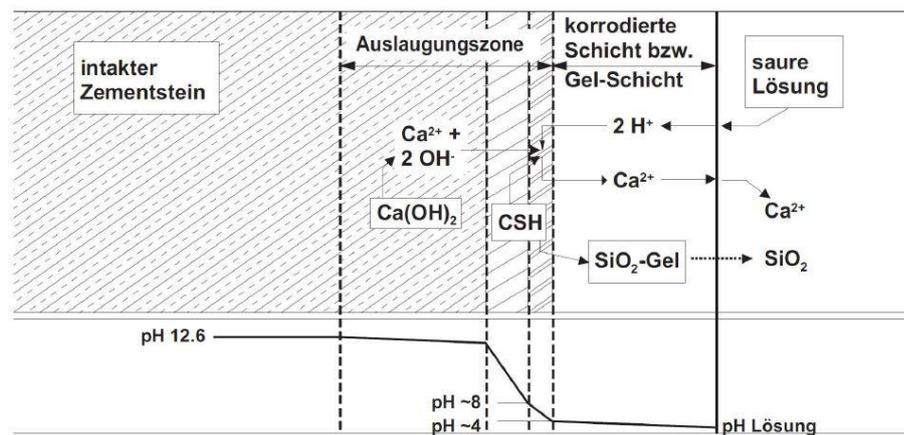
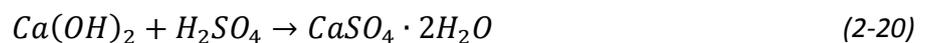


Abbildung 2-7: Schematische Darstellung der korrodierten Randzone infolge eines sauren Angriffs (Franke [45])

Bei einem Schwefelsäureangriff kann es, anders als bei anderen mineralischen Säuren, zur Bildung schwer löslicher Salze kommen. Die Bildung sekundärer Sulfatphasen kann dabei sowohl zu einer weiteren Schädigung als auch zu einer temporären Ausbildung einer Schutzschicht führen. Die Sulfat-Ionen reagieren wie in Gleichung (2-20) bei hohen Sulfat-Ionenkonzentrationen mit den gelösten Calcium-Ionen zu Gips. Weiterhin können Sulfat-Ionen mit AFm-Phasen zu sekundärem Ettringit reagieren.



Fällt der pH-Wert unter einen Wert von etwa 10,5, wird Ettringit instabil und es kommt zur Bildung von Gips [66].

Ob und in welcher Menge sekundäre Sulfatphasen entstehen, ist im Wesentlichen von der vorliegenden Sulfatkonzentration abhängig. Bei Schwefelsäure korreliert dies mit dem pH-Wert. Herold [66] und Gutberlet et al. [59] stellten in ihren experimentellen Untersuchungen an Zementsteinen unter Beaufschlagung von Schwefelsäure eine deutliche Abhängigkeit vom pH-Wert fest. Während bei pH 1 und 2 große Mengen sekundärer Sulfatphasen nachgewiesen werden konnten, war die Menge bei pH 3 und 4 deutlich reduziert. Bei den von Herold durchgeführten Untersuchungen bei pH 5 wurden keine Sulfatphasen nachgewiesen.

Die Bildung sekundärer Sulfatphasen geht mit einer deutlichen Volumenzunahme einher. Dies kann durch die Verstopfung der Poren zu einer temporären Ausbildung einer Schutzschicht und somit einer Behinderung des Korrosionsprozesses führen. Weiterhin kann es zur Dehnung der korrodierten Randschicht und einem Dickenwachstum kommen. Eine mögliche Mikrorissbildung kann den Korrosionsprozess dagegen beschleunigen. Die korrodierte Randschicht hat eine zwar geringe, aber messbare Festigkeit. Auch sie kann bei vorhandener mechanischer Beanspruchung abgetragen werden. Die Struktur, Dichtigkeit und Stabilität der korrodierten Randschicht ist für die Geschwindigkeit des Säureangriffs eine entscheidende Größe. Da geringere pH-Werte aufgrund der größeren Sulfatkonzentration auch zu einer verstärkten Bildung von sekundären Sulfatphasen führen, kann hier die Bildung einer Schutzschicht deutlich stärker ausgeprägt sein. Herold [66] beobachtete in seinen Versuchen bei einer Beaufschlagung mit Schwefelsäure pH 1 eine dicke Schutzschicht aus Gips, die den Korrosionsfortschritt deutlich behindert. Erst nach der Auflösung dieser Schicht kam es zum weiteren Korrosionsfortschritt. Auch bei pH 3 ist noch eine gewisse Schutzfunktion der Phasenneubildungen vorhanden, wenn auch in deutlich geringerem Maße. Bei pH 5 zeigt der Korrosionsverlauf eine gute Übereinstimmung mit einem Angriff durch Salzsäure beim gleichen pH-Wert. Welchen Einfluss die korrodierte Randschicht bei einem Säureangriff auf zementgebundene Baustoffe mit wiederholter Befeuchtung und Trocknung hat, ist bisher nicht ausreichend untersucht. [1] [7]

2.3.3 Angriff durch salzhaltige Lösungen

Die Intensität eines Angriffs durch salzhaltige Lösungen auf zementgebundene Baustoffe ist sowohl abhängig von der Art des Salzes als auch von ihrer Konzentration in der angreifenden Lösung [104]. Beispiele sind die Salze des Magnesiums und Ammoniums. Im Weiteren wird der lösende Angriff durch Ammoniumnitratlösung genauer betrachtet. Zementgebundene Baustoffe kommen zum Beispiel in landwirtschaftlichen Anlagen, Kläranlagen oder auch Deponieanlagen in Kontakt mit ammoniumnitrathaltigen Lösungen. Über den Eintrag in den Boden können auch Gründungsbauteile betroffen sein.

Die Schädigung beruht auf zwei Mechanismen [96]. Das Ammonium-Ion reagiert mit Hydroxid-Ionen zu Ammoniak und entweicht gasförmig:



Diese Reaktion führt zum Verbrauch von Hydroxid-Ionen und somit zur Neutralisierung der Porenlösung. Die daraus resultierende Schädigung gleicht einem lösenden Säureangriff. Durch die Neutralisation wird das Portlandit instabil. Darüber hinaus ist die Löslichkeit von Calciumhydroxid in Ammoniumnitratlösung höher als in reinem Wasser [96]. Weiterhin reagieren die Nitrat-Ionen durch Ionenaustausch mit dem Calciumhydroxid zu leichtlöslichem Calciumnitrat:



Wenn das OH^- -Ion über den Porenraum abtransportiert wird, kommt es zu einer deutlichen Herabsetzung des pH-Werts, was eine Auslaugung des Calciums aus den C-S-H-Phasen zur Folge haben kann. Wie beim lösenden Säureangriff kommt es neben einem Masse- und Festigkeitsverlust zu einer Zunahme der Porosität sowie zu Porenstrukturänderungen. Wesentlich für die Reaktionsgeschwindigkeit ist vor allem die Leistungsfähigkeit des Nachtransports der dissoziierten Anteile des Ammoniumnitrats im Porenraum.

Hochkonzentrierte Ammoniumnitratlösungen werden häufig verwendet, um experimentelle Untersuchungen zum Auslaugen zementgebundener Baustoffe durch weiches Wasser durchzuführen (z.B. [19] [101] [100]). Während es sich beim Angriff durch weiches Wasser um einen sehr langsamen Prozess handelt, verläuft der Angriff durch hochkonzentrierte Ammoniumnitratlösung deutlich schneller. Carde et al. [19] führten hierzu vergleichende Untersuchungen an Zementstein durch und stellten fest, dass die ablaufenden Korrosionsprozesse vergleichbar sind. Demnach führen beide Angriffe zum kompletten Abbau des Portlandits über den korrodierten Randbereich. Das Auslaugen der C-S-H-Phasen nimmt über diesen Bereich kontinuierlich zu. In beiden Fällen verbleibt ein gewisser Calciumanteil im Material. Weiterhin stimmen die Porositätszunahme sowie der Festigkeitsverlust des Zementsteins für beide Angriffsarten überein.

Allgemein wird davon ausgegangen, dass wie beim lösenden Säureangriff als chemisch stabile Restphase nur amorphes Siliziumdioxid verbleibt. Allerdings berichten auch mehrere Autoren von einem gewissen Calciumanteil, der dauerhaft im Material verbleibt. Carde et al. [19] stellten in ihren Untersuchungen zum Angriff durch Ammoniumnitratlösung kaum optische Veränderungen an den Materialien fest. Der kontinuierliche Masseverlust, die zunehmende Porosität sowie die Abnahme der Festigkeit belegten aber deutlich den Angriff. Die Ergebnisse von Schmidt [115] stimmen mit diesen Feststellungen überein. Mittels μ -RFA-Analyse wurde auch hier ein Restgehalt an Calcium im korrodierten Randbereich nachgewiesen. XRD-Untersuchungen zeigten, dass neben amorphem Siliziumdioxid auch nicht reagierte Klinkerphasen (C_4AF) stabil bleiben. Die XRD-Untersuchungen an korrodierten Zementsteinen von Phung et al. [101] zeigen ähnliche Ergebnisse. Sie bestätigten eine komplette Auflösung des Portlandits und wiesen Calcit, Ettringit und nicht reagierte Klinkerphasen (C_3S) nach. Darüber hinaus zeigten EDX-Untersuchungen, dass ein gewisser Calciumanteil im korrodierten Material verbleibt, wobei sich das Ca/Si-Verhältnis etwa halbiert. Der verbleibende Calciumgehalt könnte ein Hinweis auf die Anwesenheit von calciumarmen C-S-H-Phasen sein und die hohe Festigkeit der korrodierten Randschicht im Vergleich zum lösenden Säureangriff erklären.

2.3.4 Einfluss einer zwischenzeitlichen Austrocknung

Die Betrachtung typischer Situationen eines lösenden Angriffs auf Bauteile aus zementgebundenen Baustoffen zeigt, dass diese häufig durch instationäre Randbedingungen gekennzeichnet sind, d.h. eine wiederholte Beaufschlagung mit der korrosiven Lösung und eine zwischenzeitliche Trocknung. Experimentelle Untersuchungen beschränken sich bisher aber fast immer auf stationäre Randbedingungen, d.h. auf einen konstanten Kontakt des Baustoffs zur korrosiven Lösung. Somit existieren kaum Ergebnisse systematischer Untersu-

chungen zum zeitabhängigen Verlauf lösender Angriffe unter instationären Randbedingungen [12]. Es ist aber bekannt, dass unter instationären Randbedingungen durch den kapillaren Stofftransport in sehr kurzer Zeit Ionenkonzentrationsprofile erzeugt werden können, die sich bei konstanter Lagerung in der korrosiven Lösung als Folge von Diffusionsvorgängen erst nach sehr langen Zeiträumen einstellen [84] [98]. Weiterhin kann die zwischenzeitliche Trocknung zur Bildung von Mikrorissen führen und somit die Transportprozesse beschleunigen [1].

Die eigene Literaturrecherche bestätigte, dass bisher kaum experimentelle Untersuchungen zum lösenden Angriff unter instationären Randbedingungen durchgeführt wurden. Die einzigen Untersuchungen, die zu finden waren, sind Teil der Arbeit von Schmidt [115], die ebenfalls am Institut für Baustoffe, Bauphysik und Bauchemie (TUHH) durchgeführt wurde. Hier wurden parallel Versuche unter stationären und instationären Randbedingungen am sogenannten Referenzmörtel (s. Kapitel 4) sowie einem Ultrahochleistungsbeton (UHPC) unter Beaufschlagung mit Schwefelsäure (pH 3) und Ammoniumnitratlösung (50 g/l) durchgeführt. Die Randbedingungen umfassten jeweils eine dreitägige Einlagerung sowie eine viertägige Trocknung im Wechsel. Die Ergebnisse für den Schwefelsäureangriff zeigen eine annähernde Verdopplung der Korrosionstiefen bei gleicher effektiver Kontaktzeit mit der korrosiven Lösung. Diesen Effekt hatte Schmidt für den Referenzmörtel aufgrund der hohen Kapillarporosität erwartet, er trat jedoch in gleichem Maße auch für den UHPC auf. Die Phasenneubildung wird durch die instationären Randbedingungen begünstigt, was anscheinend auch zu einem beschleunigten Korrosionsfortschritt führt. Beim rein lösenden Angriff durch Ammoniumnitratlösung konnte Schmidt allerdings keinen beschleunigten Korrosionsfortschritt bei instationären Randbedingungen feststellen. Der Korrosionsfortschritt war ausschließlich von der effektiven Kontaktzeit mit der angreifenden Lösung abhängig. Die Versuche von Schmidt dienen als Grundlage für die in dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen, die in Abschnitt 5.1 vorgestellt werden.

Andere Untersuchungen zum Angriff unter instationären Randbedingungen beschäftigen sich nicht mit einem lösenden, sondern mit einem treibenden Angriff. Bassuoni und Nehdi [8] zum Beispiel führten parallel Experimente zum Sulfatangriff auf selbstverdichtenden Beton unter instationären und stationären Randbedingungen durch. Die Randbedingungen umfassten jeweils eine dreitägige Einlagerung in die korrosive Lösung sowie eine viertägige Trocknung im Wechsel. Eine stärkere Schädigung infolge der instationären Lagerung war durch eine erhöhte Volumenzunahme sowie eine Abnahme des E-Moduls deutlich zu erkennen. Weitere Untersuchungen, in denen auch mechanische Belastungen sowie Frost-Tau-Zyklen u.ä. Berücksichtigung finden, sind in Bassuoni und Nehdi [9] beschrieben. Ähnliche Untersuchungen an Normalbeton wurden auch von Gao et al. [49] durchgeführt.

2.4 Rechnerische Simulation von Korrosionsprozessen

2.4.1 Allgemeines

Die rechnerische Simulation von Korrosionsprozessen in zementgebundenen Baustoffen ist eine sinnvolle Ergänzung zu experimentellen Untersuchungen. Langwierige Experimente können durch Simulationen teilweise ersetzt werden. Weiterhin können auch Angriffsszenarien betrachtet werden, die im Labor schwer nachzustellen sind, z.B. aufgrund der großen Dauer, der veränderlichen Randbedingungen oder der komplexen bzw. veränderlichen Zusammensetzung der angreifenden Lösung. Außerdem bilden Simulationen eine Möglichkeit mit überschaubarem Aufwand vielfältige Parameterstudien durchzuführen. Darüber hinaus können sie zum theoretischen Verständnis der ablaufenden, sehr komplexen Transport- und Reaktionsprozesse beitragen. Eine langfristige, wenn auch ferne Perspektive, ist der weitgehend komplette Ersatz experimenteller Untersuchungen durch rechnerische Simulationen.

Die von Schmidt [115] in seiner Arbeit 2011 betrachteten Simulationsmodelle sollen hier nicht erneut vorgestellt werden. Tabelle 2-9 zeigt aber eine aktualisierte Zusammenstellung der aktuell verfügbaren Simulationsmodelle sowie der dazugehörigen Literaturquellen als Grundlage für weitere Recherchen. Das einzige Modell, das bisher in größerem Umfang kommerziell eingesetzt wird, ist das in Kanada entwickelte STADIUM. Das Modell von Beddoe wurde in den letzten Jahren deutlich weiterentwickelt und trägt jetzt den Namen SATIR. Es berücksichtigt den Einfluss der Verteilung der Gesteinskörnung im Randbereich sowie der möglichen Reaktivität der Gesteinskörnung auf den Korrosionsprozess. Die Modelle 4Sight und DuCOM wurden in der Zusammenstellung ergänzt. Bei 4Sight handelt es sich um ein am amerikanischen *National Institute of Standards and Technology* (NIST) entwickeltes Modell. DuCOM ist ein umfangreiches Modell aus Japan, das zumindest teilweise auch kommerziell eingesetzt wird.

Eine gemeinsame Grundlage aller genannten Simulationsmodelle ist die Verknüpfung der Berechnung von Transport- und Reaktionsprozessen. Davon abgesehen basieren die Modelle durchaus auf unterschiedlichen Ansätzen und setzen verschiedene Schwerpunkte. Es zeigt sich, dass die Anzahl der aktuell in der Literatur beschriebenen Simulationsmodelle überschaubar ist und nur in geringem Maße eine kommerzielle Anwendung stattfindet. Dies bestätigt weiteres Entwicklungspotenzial.

Am Institut für Baustoffe, Bauphysik und Bauchemie (TUHH) existieren zwei eigene Simulationsmodelle. In der vorliegenden Arbeit kommt das Programm Transreac zur Anwendung und wird im folgenden Abschnitt vorgestellt. In der Arbeit von Schmidt [115] wurde das Programm AStra verwendet. Es wurde unter anderem im Rahmen mehrerer Dissertationen entwickelt. Genannt seien hier die Arbeiten von Espinosa [41], Kiebusch [75] und Gunstmann [58]. Inzwischen stehen weitere Neuerungen zur Verfügung, die noch nicht publiziert wurden. Bei AStra erfolgt die Berechnung des Stofftransports über das Erweiterte Nernst-Planck-Modell, mit dem der Einfluss von Diffusion, Migration, Konvektion und chemischen Reaktionen berücksichtigt wird. Für die thermodynamische Berechnung kommt ein GEM-Algorithmus zum Einsatz, wobei die chemischen Aktivitäten sowohl nach dem modifizierten

Davis-Ansatz als auch nach dem Pitzer-Modell verwendet werden können. Eine kontinuierliche Aktualisierung der Stofftransportkoeffizienten während des Korrosionsprozesses wird anhand der veränderlichen Porosität berücksichtigt, die über den Phasenabbau oder die Phasenneubildung rechnerisch erfasst wird. Schmidt erweiterte AStrA auch erfolgreich für die Simulation korrosiver Angriffe unter instationären Randbedingungen.

Table 2-9: Zusammenstellung aktuell verfügbarer Modelle zur Simulation von Korrosionsprozessen in zementgebundenen Baustoffen mit Literaturquellen (aufbauend auf Schmidt [115])

| Modell | Literaturquellen |
|--|--|
| STADIUM (Software for Transport and Degradation In (Un)saturated Materials) | Marchand (2001) [89] Marchand et al. (2002) [90] Samson et al. (2005) [113] Samson und Marchand (2007) [110] Simco Technologies (2017) [123] |
| ALLIANCES | Montarnal et al. (2007) [95] Stora et al. (2009) [128] Bary et al (2014) [6] |
| HYTEC | Lee et al. (2003) [81] Windt und Devillers (2010) [135] |
| SATIR (Säure, Angriff, Transport, Instationär, Reaktion) | Beddoe und Dorner (2005) [12] Beddoe und Hilbig (2009) [13] Beddoe (2016) [10] |
| 4Sight | Snyder (2001) [124] |
| DuCOM (Durability CONcrete Model) | Maekawa et al. (2003) [86] Ishida et al. (2007) [69] Maekawa et al. (2009) [87] |
| AStra (Allgemeiner Stofftransport) | Espinosa (2005) [41] Kiekbusch (2007) [75] Gunstmann (2007) [58] Espinosa et al. (2007) [42] Espinosa et al. (2009) [43] Schmidt (2011) [115] |
| Transreac (transport und reaction) | Schmidt-Döhl (1996) [116] Schmidt-Döhl und Rostásy (1999) [119] Schmidt-Döhl und Rostásy (1999) [120] Rigo (2005) [106] Rigo et al. (2005) [105] Bruder (2007) [17] Heidmann (2013) [63] Jehn (2015) [71] |

2.4.2 Transreac

Beim Simulationsmodell Transreac (transport und reaction) handelt es sich um ein Transport-Reaktions-Modell, mit dem Wärme-, Feuchte- und Stofftransportprozesse sowie chemische Reaktionen berechnet werden können [116] [119] [120]. Es wurde in den 1990er Jahren von Schmidt-Döhl zur Simulation von Korrosionsprozessen in mineralisch gebunde-

nen Baustoffen entwickelt. Während Rigo [106] Transreac zu einem probabilistischen Modell ausbaute, erweiterte Bruder [17] es zu einem adaptiven Modell. Darüber hinaus wird Transreac kontinuierlich weiterentwickelt. Aktuelle Neuerungen werden in den Arbeiten von Heidmann [63] und Jehn [71] vorgestellt. Diese Arbeiten enthalten auch ausführliche Beschreibungen zur Funktionsweise, die hier nur kurz vorgestellt werden soll. Die prinzipielle Funktionsweise des Programms zeigt die schematische Darstellung in Abbildung 2-8.

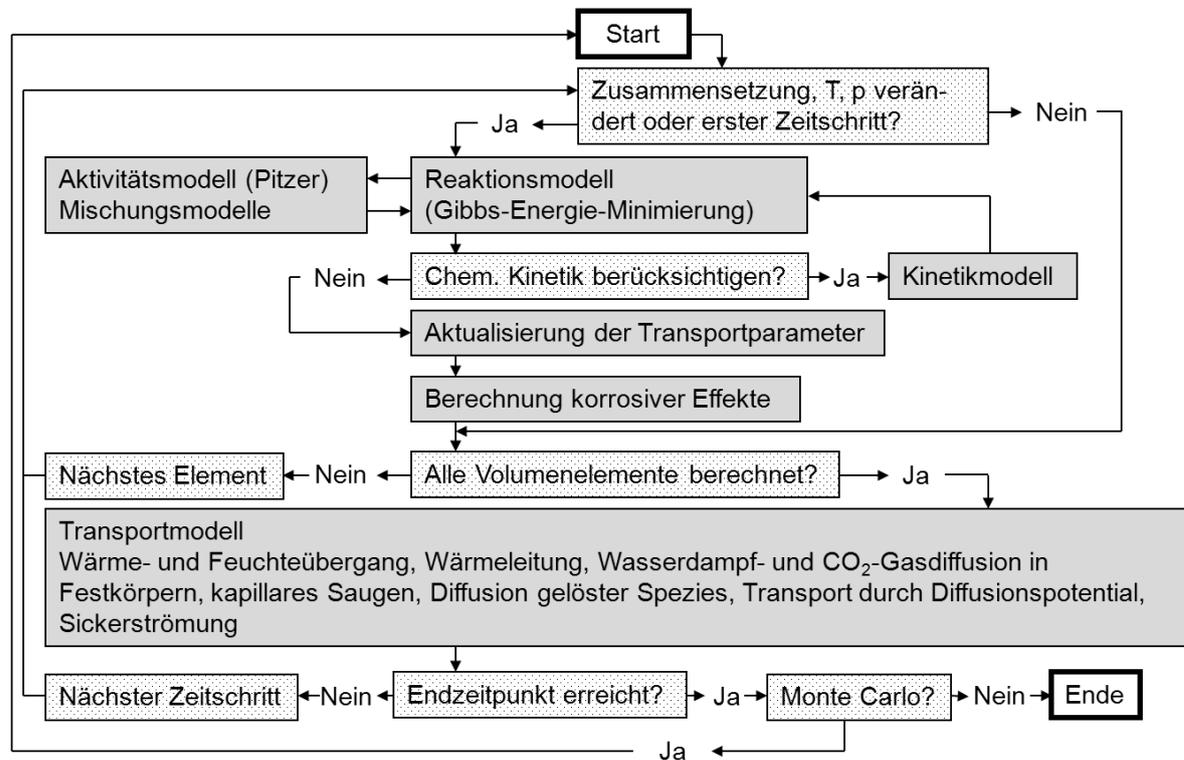


Abbildung 2-8: Prinzipielle Funktionsweise von Transreac nach Schmidt-Döhl [117]

Transreac besteht aus mehreren miteinander verbundenen Modulen. Normalerweise wird für die Simulation ein System aus einer angreifenden Lösung und einem porösen Festkörper erstellt und eine eindimensionale Berechnung durchgeführt. Es können jedoch auch komplizierte Systeme betrachtet werden, die auch zweidimensional angelegt werden können. Die Materialien werden anhand ihrer chemischen Zusammensetzung sowie physikalischer Kenngrößen charakterisiert, die vor Beginn der Simulation experimentell bestimmt, berechnet oder der Literatur entnommen werden können. Wie in Tabelle 2-10 dargestellt, handelt es sich bei den physikalischen Kenngrößen um Porositätswerte, Transportparameter sowie die Feuchtespeicherfunktion. Die chemische Zusammensetzung wird über Angaben zu den enthaltenen Spezies definiert. Der Begriff Spezies beschreibt dabei alle Feststoffe, Flüssigkeiten, Gase und gelöste Teilchen, für die sich thermodynamische Daten angeben lassen [116]. Durch die Einteilung in Ortselemente können die physikalischen Eigenschaften sowie die chemische Zusammensetzung über den gesamten Simulationszeitraum orts- und zeitabhängig betrachtet werden.

Tabelle 2-10: Notwendige Daten zur Charakterisierung eines Materials für eine Simulation mit Transreac nach Jehn [71] (Auswahl für die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Simulationen)

| Physikalische Kenngrößen | Chemische Zusammensetzung |
|---|--|
| <p>Porositätswerte Trockenrohichte freie und maximale Wasseraufnahme Kumulatives Porenvolumen (MIP) Verdichtungsporosität</p> <p>Transportparameter Wasseraufnahmekoeffizient Diffusionskoeffizienten gelöster Teilchen</p> <p>Feuchtespeicherfunktion</p> | <p>Spezies Art und Menge (Rezeptur)</p> <p>Thermodynamische Daten Enthalpie, Entropie, Wärmekapazität Dichte, Molvolumen Pitzer-Parameter für die gelösten Spezies</p> |

Unter Verwendung eines Algorithmus zur Gibbs-Energie-Minimierung (GEM) wird der thermodynamisch stabile Phasenbestand für jedes Ortselement zeitabhängig berechnet. Bei gegebenen Zustandsbedingungen ist derjenige Phasenbestand thermodynamisch stabil, der die maximale negative Gibbs-Energie (freie Enthalpie) aufweist. Dabei ist die Gibbs-Energie eines Systems die Summe aus den Gibbs-Energien der einzelnen Spezies. Für Feststoffe folgt daraus die folgende Gleichung:

$$G^{P,T} = \sum_i^N [\mu_{i,S}^{P,T} + R \cdot T \cdot \ln(x_i \cdot K_i)] \quad (2-23)$$

| | |
|-------------------|--------------------------------------|
| $G^{P,T}$ | Gibbs Energie [J/mol] |
| $\mu_{i,S}^{P,T}$ | chemisches Standardpotenzial [J/mol] |
| R | Gaskonstante (8,31447) [J/mol·K] |
| T | Temperatur [K] |
| x | Stoffmengenanteil [-] |
| K | Aktivitätskoeffizient [-] |

Das Standardpotenzial einer Spezies kann mit Hilfe der Enthalpie und der Entropie berechnet werden:

$$\mu_{i,S}^{P,T} = \sum_i^N [H_i^{P,T} - T \cdot S_i^{P,T}] \quad (2-24)$$

| | |
|-------------|--------------------|
| $H_i^{P,T}$ | Enthalpie [J/mol] |
| $S_i^{P,T}$ | Entropie [J/mol·K] |

Der Aktivitätskoeffizient einer gelösten Spezies beschreibt den Einfluss der Ion-Ion-Wechselwirkung auf die Konzentration der Teilchen in der Lösung. Während er bei unendlicher Verdünnung den Wert 1 annimmt, kommt es bei hohen Ionenstärken zu deutlichen

Abweichungen. In Transreac wird das Aktivitäts-Modell von Pitzer [102] zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten gelöster Teilchen eingesetzt. Das Modell liefert auch bei sehr hohen Ionenstärken, wie sie in Porenlösungen zementgebundener Baustoffe auftreten können, sehr genaue Ergebnisse. Mit Hilfe der GEM-Methode können Berechnungen unabhängig von der genauen Kenntnis der ablaufenden Reaktionen durchgeführt werden. Das ist besonders für die Simulation korrosiver Angriffe durch komplex zusammengesetzte Lösungen von Vorteil. Vor Simulationsbeginn ist allerdings festzulegen, welche Spezies bei der Berechnung berücksichtigt werden sollen. Die Auswahl beeinflusst in großem Maße die Simulationsergebnisse. Weiterhin müssen für die Berechnung die thermodynamischen Eigenschaften der Spezies in der entsprechenden Datenbank von Transreac hinterlegt sein. Für die Anwendung des Pitzer-Modells müssen außerdem die Pitzer-Parameter der gelösten Teilchen bekannt sein.

Weiterhin werden in jedem Zeitschritt die korrosiven Effekte berechnet, die im Wesentlichen über volumetrische Betrachtungen berücksichtigt werden. Während durch den Abbau einer Festphase neue Porosität geschaffen wird, reduziert sich die Porosität infolge von Phasenneubildungen. Das Volumen der aktuellen Porosität lässt sich somit über die Dichten bzw. molaren Volumina der aktuellen Feststoffphasen berechnen. Für die Aktualisierung der Transportparameter werden Porenstrukturmodelle von Gaber [47] angewendet. Der kapillare Wasseraufnahmekoeffizient und die Diffusionskoeffizienten gelöster Teilchen sind dadurch abhängig von den Porositätswerten des betrachteten Materials. Eine Veränderung der Porosität wirkt sich somit direkt auf die Transportparameter aus. Weitere Ausführungen zu den Gaber-Modellen sind in Abschnitt 6.2 zu finden. Eine Aktualisierung des Wasserdampfdiffusionskoeffizienten und der Feuchtespeicherfunktion während des Korrosionsprozesses kann bisher nicht erfolgen. Die Feuchtespeicherfunktion wird lediglich analog zur Veränderung der maximalen freien Wasseraufnahme gestreckt oder gestaucht. Für eine exakte Aktualisierung der Feuchtespeicherfunktion ist die Kenntnis der aktuellen Porosität nicht ausreichend, sondern die Kenntnis der aktuellen Porenstruktur erforderlich. Es ist davon auszugehen, dass hieraus bei der Berechnung von Korrosionsprozessen besonders unter instationären Randbedingungen gewisse Abweichungen resultieren. Zu einer Verbesserung der Situation kann das in Kapitel 7 vorgestellte Modell zur Beschreibung einer Porenstrukturänderung beitragen.

Die Berechnung der Wärme- und Feuchtetransportprozesse erfolgt aufbauend auf den Modellen von Künzel [80]. Zur Berechnung des Stofftransports wird ein Verfahren verwendet, das auf der Annahme des elektroneutralen Transports der einzelnen, gelösten Spezies beruht. Es wird ein Korrekturstoffstrom berechnet, ohne das elektrische Feld selbst zu berechnen.

Die Berechnung der Transportprozesse erfolgt mit Hilfe eines Vorwärts-Differenzen-Verfahrens. Dieses hat im Zusammenhang mit Transport-Reaktions-Modellen den Vorteil, dass die gelösten Teilchen innerhalb eines Zeitschritts immer nur von einem Ortselement in das angrenzende Ortselement transportiert werden. So wird sichergestellt, dass der Einbau von gelösten Teilchen in feste Phasen korrekt berechnet wird. Dabei erfolgt die Steuerung der Zeitschrittweiten automatisch.

Bisher wurde Transreac hauptsächlich für die Simulation von Korrosionsprozessen mit stationären Randbedingungen verwendet. Es ist aber bereits möglich Klimadaten und Übergangsbedingungen an der Materialoberfläche zu definieren sowie einen Austausch des Materials im ersten und letzten Ortselement vorzunehmen. Dabei können in maximal 10.000 Zeitschritten die folgenden Parameter berücksichtigt werden:

- Temperatur [K]
- Relative Luftfeuchte [-]
- Kurzwellige Strahlung [W/m^2]
- Schlagregen [$\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$]
- Niederschlagsabsorptionszahl [-]
- Wärmeübergangskoeffizient [$\text{W}/\text{m}^2\text{K}$]
- Feuchteübergangskoeffizient [$\text{kg}/\text{m}^2\text{sPa}$]
- Material

So können zum Beispiel Messdaten aus einer Klimastation berücksichtigt werden oder eine angreifende Lösung in frei wählbaren Abständen durch ein gasförmiges Material, i.d.R. Luft, ausgetauscht werden. Somit existiert bereits eine wichtige Grundlage für die Simulation von Korrosionsprozessen mit instationären Randbedingungen. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Funktion genutzt, um die Randbedingungen der experimentellen Untersuchungen möglichst exakt abzubilden.

3 METHODEN

3.1 Quecksilberdruckporosimetrie (MIP)

Mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie (*mercury intrusion porosimetry* = MIP) kann auf indirektem Weg das offene Porensystem poröser Materialien untersucht werden. Als Ergebnis erhält man sowohl Aussagen zur Porosität als auch zur Porenstruktur über einen sehr weiten Porenbereich.

Bei Quecksilber handelt es sich um eine nicht benetzende Flüssigkeit. Das Verfahren beruht auf der Messung des in das Porensystem eines porösen Materials eingepressten Quecksilbervolumens in Abhängigkeit vom aufgebrauchten Druck. Der Druck ist umgekehrt proportional zum Porenradius. Unter Annahme von kreiszylindrischen Poren lässt sich der Zusammenhang zwischen Porenradius und Einpressdruck über die in Gleichung (3-1) dargestellte Washburn-Gleichung beschreiben. [88]

$$r = \frac{-2 \cdot \sigma}{p} \cdot \cos \theta \quad (3-1)$$

| | |
|----------|--|
| r | Porenradius [m] |
| σ | Oberflächenspannung des Quecksilbers [N/m] |
| p | Einpressdruck [N/m ²] |
| θ | Kontaktwinkel [°] |

Mit der Darstellung des eingepressten Quecksilbervolumens als Funktion des Porenradius erhält man die Volumensummenkurve bzw. kumulative Porenradienverteilung. Durch Ableitung der Volumensummenkurve nach dem Logarithmus des Porenradius ergibt sich die Porenradienverteilungskurve bzw. differentielle Porenradienverteilung. Sie zeigt, wie groß der Anteil der Poren mit einem bestimmten Porenradius am Gesamtporenvolumen ist. Anhand dieser Darstellung können unterschiedliche Porensysteme sehr anschaulich dargestellt und verglichen werden. [118]

Zementgebundene Baustoffe besitzen allerdings ein komplexes Porensystem, das deutlich von kreiszylindrischen Poren abweicht. In sogenannte Flaschenhalsporen kann Quecksilber nur über Poren mit kleinerem Radius eingepresst werden. Somit wird das eingepresste Quecksilber nicht dem Radius der größeren Flaschenhalspore, sondern dem Radius der kleineren Zugangspore zugeordnet, d.h. dem Eingangsradius. Trotz dieser Problematik ist die Quecksilberdruckporosimetrie weit verbreitet. Sie bietet eine sehr umfassende und verhältnismäßig einfache Möglichkeit zur Beurteilung der Porenstruktur zementgebundener Baustoffe. [2] [88] [47] [60] [108] [136] [48]

Die eigenen Untersuchungen erfolgten in Anlehnung an DIN 66133 [27] sowie DAfStb-Heft 422 [18] und wurden an einem Gerät des Typs *AutoPore III 9420* (Fa. Micromeritics) durchgeführt. Die Oberflächenspannung des Quecksilbers wurde zu 0,485 N/m angenommen und ein Benetzungswinkel von 141,3 ° gewählt. Bei einem Druckbereich von 0,005 - 413 MPa können Poren mit Radien von etwa 1,8 nm bis 150 µm erfasst werden. Dies um-

fasst im Wesentlichen die Kapillarporen sowie die größeren Gelporen, nicht aber die kleineren Gelporen sowie Luft- und Verdichtungsporen. Die so ermittelte offene Porosität wird im Folgenden als MIP-Porosität (ϕ_{MIP}) bezeichnet. Wenn möglich wurden im Vakuum getrocknete Proben (40 °C / 1 mbar) mit Maßen von etwa 10 mm x 10 mm x 20 mm untersucht. Bei der Betrachtung der korrodierten Randschichten wurde auf dünne Scheiben zurückgegriffen. Vergleichsmessungen haben gezeigt, dass die Abweichungen der Ergebnisse zwischen der Verwendung von Standardproben und Scheiben nur gering sind. Mit Hilfe einer Präzisionsäge wurde versucht, einen vollständig korrodierten Bereich vom Probekörper zu trennen. Es ist nicht auszuschließen, dass die Proben einen gewissen Gradienten hinsichtlich ihrer Porosität und Porenstruktur aufweisen. Insofern ist bei der Auswertung der Ergebnisse zu berücksichtigen, dass es sich nicht um ganz exakte Werte handelt. Im Fall der Korrosion durch Salzsäure (pH 2) erfolgte aufgrund der geringen Stabilität des Probematerials eine Untersuchung an Pulverproben. Auch diese wurden vorher im Vakuum getrocknet. Anschließend wurden Fraktionen von 0 - 1 mm und 1 - 2 mm abgeseibt. Größere Probestücke konnten aufgrund der geringen Stabilität nicht erhalten werden und wurden vorab zerkleinert. Die Ergebnisse von Pulverproben unterscheiden sich deutlich von denen der Standardproben oder Scheiben. Mit dem Ziel einen besseren Einblick zu gewinnen, wurden parallel auch pulverförmige Proben des unkorrodierten Mörtels sowie des verwendeten Normsands untersucht (s. Abbildung A-2 (Anhang)).

3.2 Ortsaufgelöste Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA)

Mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) kann die Elementzusammensetzung eines Materials bestimmt werden. Dabei wird das Material mit Röntgenstrahlung bestrahlt und Elektronenübergänge im kernnahen Bereich ausgelöst. Die Atome werden somit angeregt, eine elementspezifische Röntgenfluoreszenzstrahlung zu emittieren. Mit Hilfe der jeweiligen Wellenlänge kann die qualitative Elementzusammensetzung ermittelt werden. Die Intensität der Fluoreszenzstrahlung ermöglicht Aussagen zur quantitativen Elementzusammensetzung. Mit der ortsaufgelösten Mikro-RFA (μ -RFA) kann darüber hinaus die örtliche Verteilung der Elemente in einer Probe ermittelt werden. [118]

Für die durchgeführten Untersuchungen kam das Gerät *XGT 7000V* (Fa. Horriba Jobin Yvon) zum Einsatz, das im Verlauf der Arbeit zum *XGT 7200V* erweitert wurde. Es handelt sich um ein energiedispersives Gerät zur ortsaufgelösten μ -RFA mit einer Auflösung bis zu 10 μm . Die quantitative Auswertung wurde nach der Fundamentalparametermethode unter Verwendung von zertifizierten Portlandzement-Standards durchgeführt.

Die μ -RFA wurde verwendet, um die Elementzusammensetzung von Mörtelproben quantitativ zu erfassen. Die Darstellung erfolgt anhand der Elementoxide. Der Verlauf der Zusammensetzung über die Tiefe eines Probekörpers ermöglicht Aussagen zur Korrosionstiefe. Hierfür wurden Mappings über Flächen von ca. 5-10 mm x 5-20 mm erstellt. Zur Auswertung wurden die Mappings in Teilflächen mit einer Breite von etwa 0,2 mm parallel zum Proberand aufgeteilt, über die jeweils die quantitative Zusammensetzung ermittelt wurde. Die Diagramme zeigen dann den Verlauf der Anteile der wesentlichen Elementoxide über die Tiefe des Probekörpers. Es ist zu beachten, dass die durch die Gesteinskörnung her-

vorgerufene Inhomogenität der Probe zu recht hohen Schwankungen im Verlauf führt. Die Angaben in Masseprozent beziehen sich jeweils auf die vorhandene Feststoffmasse. Insbesondere das Verhältnis von $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ (kurz Ca/Si -Verhältnis) ermöglicht Aussagen zum Korrosionsfortschritt.

Die μ -RFA wurde auch zur Charakterisierung der korrodierten Randbereiche im Vergleich zum unkorrodierten Mörtel verwendet. Weiterhin wurden Unterschiede in der Zusammensetzung je nach Art der angreifenden korrosiven Lösung aufgezeigt. Darüber hinaus kam die μ -RFA im Rahmen der Diffusionsversuche zur Anwendung (s. Abschnitt 3.13).

3.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) ist eine Methode zur Analyse der kristallinen Phasenzusammensetzung anorganischer Materialien. Dabei wird das Material mit Röntgenstrahlung bestrahlt. An den Netzebenen von kristallinen Strukturen werden die Röntgenstrahlen gebeugt. In Abhängigkeit vom Beugungswinkel entsteht aus den detektierten Reflexen ein Muster aus Beugungsintensitäten, das spezifisch ist für das betrachtete Material. Unter Verwendung bekannter Beugungsmuster kann eine Phasenanalyse erfolgen. Die Grundlage der Methode ergibt sich aus der Bragg'schen Gleichung, dargestellt in Gleichung (3-2). [118]

$$2 \cdot d \cdot \sin \vartheta = n \cdot \lambda \quad (3-2)$$

| | |
|-------------|--------------------------|
| d | Netzebenenabstand [m] |
| ϑ | Glanzwinkel [°] |
| n | Ordnung (ganze Zahl) [-] |
| λ | Wellenlänge [m] |

Da die C-S-H-Phasen des Zementsteins weitgehend röntgenamorph sind, können sie mit Hilfe der XRD nicht bzw. nur unzureichend analysiert werden. Portlandit hingegen verfügt über eine kristalline Struktur, so dass über seine Anwesenheit mittels XRD eine zuverlässige Aussage getroffen werden kann.

Es wurde ein Gerät des Typs *X'Pert MPD Pro (PW 3040/60)* (Fa. Philips) mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung verwendet. In der Regel wurden oberflächenebene Presslinge aus Pulverproben hergestellt. In einigen Fällen lag nur eine sehr geringe Menge Probematerial vor, so dass Streupräparate auf einem Siliziumträger verwendet werden mussten. Die Unterschiede der beiden Präparationsmethoden sind in den XRD-Spektren anhand eines durch den Siliziumträger verursachten Buckels im 2θ -Cu-Wertebereich von 14 - 25 zu erkennen.

3.4 Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Die Infrarotspektroskopie (FT-IR) ist besonders zur Identifizierung organischer Substanzen weit verbreitet. Mit ihr kann aber auch die Phasenzusammensetzung anorganischer Materialien untersucht werden [66] [67]. Die auf die Probe eingestrahlte Infrarotstrahlung regt funktionale Gruppen des Materials zu sogenannten Streck- und Beugeschwingungen an. Klassische Infrarotspektrometer decken einen Wellenzahlenbereich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ab.

Der Anteil der Infrarotstrahlung, der beim Durchgang durch eine Probe absorbiert wird, ist charakteristisch für einzelne funktionale Gruppen und ermöglicht Rückschlüsse auf die enthaltenen Phasen. Eine neuere Entwicklung ist die Methode der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) unter Verwendung eines Reflexionselements. Die nicht absorbierten Anteile der Infrarotstrahlung werden hierbei an der Probenoberfläche reflektiert. Transmissions- und ATR-Spektren sind nicht identisch, die Lage der Banden stimmt aber weitgehend überein. [118]

In dieser Arbeit wurde ein Gerät des Typs *Spectrum Two* (Fa. Perkin Elmer) in Verbindung mit einer ATR-Einheit zur Bestimmung der qualitativen Phasenzusammensetzung genutzt. Die Untersuchungen wurden an getrockneten Pulverproben durchgeführt. Die Zuordnung der Banden zu bestimmten Phasen erfolgte anhand von Literaturwerten sowie institutseigenen Vergleichsspektren.

Nach Yu et al. [138] und Garbev [50] weisen C-S-H-Phasen vor allem eine komplexe Gruppe von Banden im Wellenzahlenbereich von $800 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ auf, die auf Streckschwingungen der Si-O-Verbindungen zurückgeführt werden. Eine deutliche Bande zeigt sich bei etwa 970 cm^{-1} , die auf das Vorhandensein von Q^2 -Tetraedern hinweist (ggf. auch Schultern bei 1060 und 900 cm^{-1}). Diese Bande ist auch deutlich beim institutseigenen Vergleichsspektrum von hydratisiertem C_3S zu erkennen. Eine Probe mit sehr geringem C/S-Verhältnis von etwa 0,4, die neben C-S-H-Phasen auch amorphes Siliziumdioxid enthält, zeigt eine deutlich breitere Bande bei einer etwas erhöhten Wellenzahl. Dies wird auf die hohe Polymerisation in Verbindung mit einem hohen Anteil an Q^3 - und Q^4 -Tetraedern im amorphen Siliziumdioxid zurückgeführt. Mit zunehmendem C/S-Verhältnis erscheint eine Bande bei etwa 810 cm^{-1} , die den Q^1 -Tetraedern zugeordnet wird. Eine Bande bei 1200 cm^{-1} ist bei einem C/S-Verhältnis $< 0,7$ zu beobachten und deutet auf Q^3 -Tetraeder hin. Eine Bande bei etwa 660 cm^{-1} wird den Beugeschwingungen der Si-O-Si-Verbindungen zugeordnet. Weiterhin kann eine Gruppe von Banden bei $400 - 500 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden, die auf die interne Deformation der SiO_4 -Tetraeder zurückgeführt wird. Eine Bande bei etwa 1640 cm^{-1} beruht auf der H-O-H-Beugeschwingung von molekularem Wasser. Im Bereich von $2800 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ lässt sich ein breiter „Buckel“ beobachten. Er wird den Streckschwingungen der O-H-Gruppen zugeordnet. Eine scharfe Bande bei 3640 cm^{-1} kann eindeutig der O-H-Gruppe des Calciumhydroxids zugeordnet werden. Ansonsten handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um die in den C-S-H-Phasen enthaltenen Wassermoleküle.

Banden bei etwa 1400 cm^{-1} und 875 cm^{-1} lassen sich den CO_3^{2-} -Verbindungen des Calciumcarbonats zuordnen [50] [138] [103]. Darüber hinaus zeigt sich eine Bande bei etwa 711 cm^{-1} [103]. Banden bei etwa 1040 cm^{-1} und 780 cm^{-1} weisen auf Si-O-Si-Streck- bzw. Beugeschwingungen hin und sind ein Hinweis auf Quarz [50] [138]. Bei Anwesenheit von Gips zeigen sich Banden im Bereich von etwa 1140 , 668 und 602 m^{-1} [103]. Darüber hinaus sind bei Gips allerdings die gleichen Banden der Wassermoleküle im hohen Wellenzahlenbereich vorhanden wie bei den C-S-H-Phasen.

3.5 Lichtmikroskopie

Die Lichtmikroskopie ermöglicht es Proben bis zu einer Auflösung in den Mikrometerbereich optisch zu untersuchen und Aussagen zum Gefüge- und Phasenaufbau zu treffen. Es können sowohl Anschliffe bzw. Schnittflächen im Auflicht als auch Dünnschliffe im Durchlicht betrachtet werden. Beim Polarisationsmikroskop wird das Licht mit einem Polarisator linear polarisiert, d.h. es besitzt nur eine Schwingungsrichtung. Darüber hinaus kann ein Analysator zwischen Objekt und Okular geschaltet werden, der nur Licht durchlässt, das nicht die Schwingungsrichtung des vom Polarisator ausgesendeten Lichts durchlässt. Mit Hilfe dieser Technik sind weitere Aussagen zur Phasenzusammensetzung möglich. [118]

Das verwendete Mikroskop *DM 2500* (Fa Leica) ist sowohl als Auflichtmikroskop mit externer Lichtquelle als auch als Durchlicht-Polarisationsmikroskop einzusetzen. Im Rahmen der Arbeit wurden Schnittflächen und auch Dünnschliffe von Mörtelproben bei Vergrößerungen von 40 - 400-fach untersucht.

3.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Im Rasterelektronenmikroskop (REM) wird ein feingebündelter Elektronenstrahl rasterförmig über die Oberfläche einer Probe geführt und die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und der Probe zum Aufbau eines Bildes genutzt. Die Messung erfolgt unter Hochvakuum. Häufig verfügen Rasterelektronenmikroskope über Röntgenspektroskopie-Einheiten (EDX-Einheiten), mit denen die entstehenden elementspezifischen Röntgenstrahlen für die Elementanalyse genutzt werden können. [118]

Es wurde das Rasterelektronenmikroskop *Leo Gemini 1530* (Fa. Zeiss) mit einer energiedispersiven EDX-Einheit verwendet. Die Untersuchungen erfolgten an unbehandelten Bruchstücken von Mörtelproben mit einer Gold-Besputterung.

3.7 Trockenrohddichte und Porosität mittels Wasseraufnahme

Die Trockenrohddichte einer Probe beschreibt die Dichte eines porösen Materials basierend auf ihrem Volumen einschließlich der Poren. Mit Hilfe der Wasseraufnahme können Kennwerte zur Porosität einer Probe gewonnen werden. Die Wasseraufnahme kann unter Atmosphärendruck und unter Vakuum / Druck ermittelt werden. Die Wasseraufnahme unter Atmosphärendruck wird auch als freie Wasseraufnahme bezeichnet. Bei Vakuum bzw. bei einem zusätzlichen äußeren Druck füllen sich auch die kleinen Poren nahezu komplett mit Wasser und man kann von einer kompletten Wassersättigung sprechen [53]. Die Wasseraufnahme unter Vakuum / Druck wird als Kennwert für die offene Porosität verwendet.

Die Untersuchungen wurden in Anlehnung an DAfStb-Heft 422 [18] durchgeführt. In der Regel wurden mehrere Mörtelscheiben mit Abmessungen von etwa 40 x 40 x 5-10 mm verwendet. Das Trockengewicht der Proben wurde mittels Vakuumtrocknung (40 °C / 1 mbar) bis zur Massekonstanz bestimmt. Für die Berechnung der Trockenrohddichte nach Gleichung (3-3) wird außerdem das Probevolumen benötigt. Es wurde entweder über Ausmessen mittels Messschieber oder Unterwasserwägung ermittelt.

$$\rho_d = \frac{m_d}{V_{gesamt}} \quad (3-3)$$

| | |
|--------------|---|
| ρ_d | Trockenrohichte [g/cm ³] |
| m_d | Trockengewicht [g] |
| V_{gesamt} | Gesamtvolumen des betrachteten Materials [cm ³] |

Für die Berechnung der Wasseraufnahme unter Atmosphärendruck nach Gleichung (3-4) wird außerdem das Gewicht der Probe nach einer Wasserlagerung benötigt. Hierfür wurde das Probegewicht nach einer dauerhaften Wasserlagerung ohne vorherige Trocknung verwendet.

$$\phi_{WA} = \frac{m_f - m_d}{m_d} \cdot \frac{\rho_d}{\rho_w} \cdot 100 \% \quad (3-4)$$

| | |
|-------------|--|
| ϕ_{WA} | Wasseraufnahme unter Atmosphärendruck [Vol.-%] |
| m_f | Feuchtgewicht unter Atmosphärendruck [g] |
| ρ_w | Dichte des Wassers [g/cm ³] |

Für die Berechnung der Wasseraufnahme unter Vakuum / Druck bzw. der offenen Porosität nach Gleichung (3-5) wird das Gewicht der Probe nach einer dreistündigen Wasserlagerung bei 25 mbar (Vakuum) und anschließender 24 stündiger Lagerung bei 150 bar (Druck) ermittelt.

$$\phi_{VD} = \frac{m_{VD} - m_d}{m_d} \cdot \frac{\rho_d}{\rho_w} \cdot 100 \% \quad (3-5)$$

| | |
|-------------|---|
| ϕ_{VD} | Wasseraufnahme unter Vakuum / Druck (offene Porosität) [Vol.-%] |
| m_{VD} | Feuchtgewicht unter Vakuum / Druck [g] |

3.8 Wasserdampfdiffusionswiderstand

Die Wasserdampfdiffusion beschreibt die Diffusion von Wassermolekülen in Luft. Als Maß für die Dichtigkeit eines Materials dient die Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl μ . Dabei handelt es sich um eine dimensionslose Größe, die angibt wievielfach kleiner die Massendichte ist, wenn die diffundierenden Wassermoleküle nicht durch eine ruhende Luftschicht, sondern durch das betrachtete Material diffundieren. [44]

Die Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl wurde in Anlehnung an DIN EN ISO 12572 [35] ermittelt. Der Wasserdampfdiffusionswiderstand ist feuchteabhängig. Bei niedrigen Luftfeuchten dominiert der Feuchtetransport durch Dampfdiffusion, bei höheren Luftfeuchten wird der Vorgang vom Flüssigwassertransport überlagert. Dies führt zu einer abnehmenden Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl mit zunehmender Luftfeuchte. Die Messungen erfolgten nach dem Trockenbereichsverfahren (*dry cup*) bei Luftfeuchten von 12 - 53 % r.F..

3.9 Feuchtespeicherfunktion

Die Feuchtespeicherfunktion beschreibt den Zusammenhang zwischen dem absoluten Feuchtegehalt im Porensystem eines Materials und der relativen Luftfeuchte. Bis zu einer relativen Luftfeuchte von etwa 95 % lässt sich die Feuchtespeicherfunktion über Sorptionsisothermen beschreiben. Zur Ermittlung einer Sorptionsisotherme wird das betrachtete Material mit verschiedenen relativen Luftfeuchten ins Gleichgewicht gebracht und über das Probengewicht der jeweilige Feuchtegehalt bestimmt. Zementgebundene Baustoffe weisen aufgrund ihrer besonderen Porenstruktur in der Regel eine Hysterese zwischen dem Verlauf der Adsorptions- und der Desorptionsisotherme auf. Ausführliche Erläuterungen hierzu sind in der Arbeit von Espinosa [41] zu finden. Oberhalb einer relativen Luftfeuchte von 95 % kann die Feuchtespeicherfunktion über Saugspannungsmessungen beschrieben werden. Bei feinporigen Materialien wie zementgebundenen Baustoffen wird aufgrund des hohen Feuchtegehalts bei 95 % r.F. häufig auf die Ermittlung einer Saugspannungskurve verzichtet. Den Endpunkt der Feuchtespeicherfunktion bildet dann die freie Wasseraufnahme. [118]

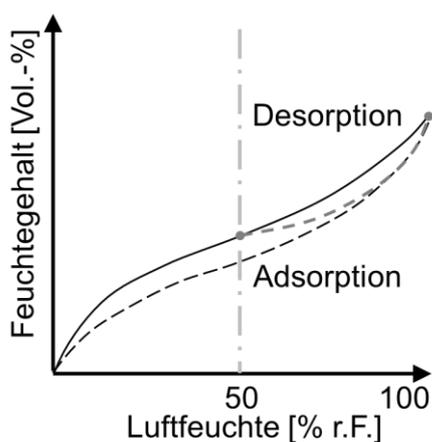


Abbildung 3-1: Skizze zum Verlauf der Adsorptionsisothermen

Es wurden Adsorptions- und Desorptionsisothermen mit dem Exsikkatorverfahren nach DIN EN ISO 12571 [34] ermittelt. Dabei wurde der Bereich von 50 - 92 % r.F. betrachtet. Die Proben für die Desorptionsisothermen wurden direkt nach einer dauerhaften Wasserlagerung in das jeweilige Prüfgefäß eingelagert. Die Proben für die Adsorptionsisothermen wurden vorab bei 50 % r.F. bis zur Massekonstanz vorgetrocknet und anschließend in das jeweilige Prüfgefäß eingelagert. Wie in Abbildung 3-1 dargestellt, liegt der Startpunkt bei den Adsorptionsexperimenten deshalb auf der Desorptionsisotherme. Bei der Befeuchtung gehen die Proben nach dem Prinzip der von Espinosa [41]

beschriebenen *scanning isotherms* auf die Adsorptionsisotherme über. Das Trockengewicht wurde mittels Trocknung bei 105 °C bis zur Massekonstanz ermittelt.

3.10 Druckfestigkeit

Die Druckfestigkeiten wurden nach EN 196-1 [31] ermittelt.

3.11 Masseverlust

Der lösende Angriff auf zementgebundene Baustoffe führt zur sukzessiven Auflösung des Zementsteins und zu einem Masseverlust. Dieser ist somit ein Maß für den Korrosionsfortschritt und wurde im Rahmen der Korrosionsversuche kontinuierlich dokumentiert.

3.12 Neutralisierungstiefe und Abtragtiefe

Der lösende Angriff auf zementgebundene Baustoffe hat eine Absenkung des pH-Werts zur Folge. Dies führt zur Bildung eines neutralisierten Randbereichs während des Korrosionsverlaufs. In Kombination mit der sukzessiven Auflösung des Zementsteins kann es darüber hinaus zum Abtrag dieses Randbereichs kommen. Somit stellen sowohl die Neutralisierungstiefe als auch die Abtragtiefe ein Maß für den Korrosionsfortschritt dar.

Im Rahmen der Korrosionsversuche wurden am jeweiligen Auslagerungstermin sowohl die Neutralisierungstiefe als auch die Abtragtiefe an frischen Schnittflächen der Mörtelprismen ermittelt. Die Ausgangsmaße wurden vor der Einlagerung bestimmt. Als Abtragtiefe wird der Bereich definiert, der während der Korrosionsversuche komplett abgetragen wurde. Die Neutralisierungstiefe wurde in Anlehnung an DAfStb-Heft 422 [18] unter Verwendung einer 1 %-igen Phenolphthalein-Indikatorlösung ermittelt. Liegt der vorhandene pH-Wert über dem Umschlagpunkt, verfärbt sich die Lösung violett. Der Umschlagpunkt von Phenolphthalein wird in der Literatur nicht einheitlich angegeben. Laut Stark und Wicht [127] liegt er bei pH 9; Schmidt-Döhl [118] gibt einen Bereich von pH 8,4 - 10,0 an. Als Neutralisierungstiefe wird der Bereich definiert, der sich nicht verfärbt (inkl. Abtragtiefe). Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, ist davon auszugehen, dass hier das Portlandit sowie die Monosulfat- und Etringit-Phasen komplett gelöst wurden. Für die C-S-H-Phasen kann hierzu keine sichere Aussage getroffen werden. Bei einigen Versuchen war optisch ein Bereich zwischen komplett korrodiertem Randbereich und der Neutralisierungstiefe zu erkennen. Dieser Bereich wird im Folgenden als Übergangsbereich bezeichnet. Eine nähere Erläuterung erfolgt in Abschnitt 5.1.5.

3.13 Diffusion gelöster Teilchen

Zur Untersuchung der Diffusion gelöster Teilchen wurde ein instationärer Diffusionsversuch gewählt, der sich bereits in mehreren Arbeiten bewährt hat [63] [71]. Ausführliche Erläuterungen zur Vorgehensweise und Zuverlässigkeit sind in den studentischen Arbeiten von K. Dunker [38] und H. Kölzer [76] zu finden. Ein großer Vorteil ist die kurze Versuchsdauer im Vergleich zu stationären Methoden. Weiterhin erhält man neben einem Diffusionskoeffizienten auch recht genaue Konzentrationsprofile der betrachteten Teilchen. Somit lässt sich auch ableiten, ob im betrachteten Material eine Überlagerung mehrerer Diffusionsprozesse des gleichen gelösten Teilchens mit unterschiedlicher Geschwindigkeit auftritt. Diese sogenannte *dual porosity*-Problematik kann bei Materialien mit komplexen Porensystemen auftreten.

Für die Diffusionsversuche wurde Bromid verwendet, da es gut mittels μ -RFA zu detektieren ist, in der Regel in zementgebundenen Baustoffen nicht enthalten ist und mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht mit den vorhandenen Phasen reagiert. Im ersten Schritt erfolgte die Einlagerung von wassergesättigten Proben mit Maßen von etwa 20 mm x 20 mm x 40 mm in eine Lithiumbromidlösung (50 g/l). Wie in Abbildung 3-2 dargestellt, wurden zur Gewährleistung eines eindimensionalen Transportprozesses die vier Längsseiten der Proben mit einem Epoxidharz verschlossen. Nach einem definierten Zeitraum erfolgte die Entnahme der Pro-

ben aus der Lösung und eine Halbierung in Richtung der Eindringtiefe mit einer Präzisionsäge. Für die unkorrodierten Mörtel wurde in Anlehnung an die oben genannten Arbeiten eine Einlagerungsdauer von 14 Tagen gewählt. Für die korrodierten Mörtel wurden Vorversuche durchgeführt, die deutlich erhöhte Transportgeschwindigkeiten zeigten. Aus diesem Grund wurde für die Einlagerung der korrodierten Mörtel nur ein kurzer Zeitraum von 24 Stunden gewählt. Anschließend wurden die frischen Schnittflächen mittels der in Abschnitt 3.2 vorgestellten orts aufgelösten μ -RFA untersucht. Die Messeinstellungen sind in Tabelle 3-1 angegeben. Mit Hilfe von Mappings können Verteilungsbilder der Röntgenfluoreszenzintensität erstellt werden, die Auskunft über die Bromid-Verteilung geben. Exemplarisch sind in Abbildung 3-3 die sogenannten Elementverteilungsbilder von Bromid für die Mörtel REF-0, REF-1 und REF-2 nach einer 14 tägigen Einlagerung dargestellt. Mit ihrer Hilfe lassen sich Konzentrationsprofile von großer Genauigkeit ermitteln. Diese können dann verwendet werden, um mit dem in Abschnitt 2.4.2 vorgestellten Simulationsmodell Transreac rekursiv den effektiven Diffusionskoeffizienten für Bromid zu bestimmen. Hierfür wurde der Diffusionskoeffizient im Simulationsmodell so lange variiert, bis die Konzentrationsprofile von Simulation und Experiment eine bestmögliche Übereinstimmung ergaben.

Tabelle 3-1: μ -RFA-Messeinstellungen für die Diffusionsversuche

| | | | |
|-------------------|------------|----------------|-----------------------------|
| Kapillare | 10 μ m | Messdurchgänge | 2 |
| Prozesszeit | 3 | Röntgenstrom | 1,0 mA |
| Anregungsspannung | 30 kV | Messzeit | $\approx 36 \text{ s/mm}^2$ |

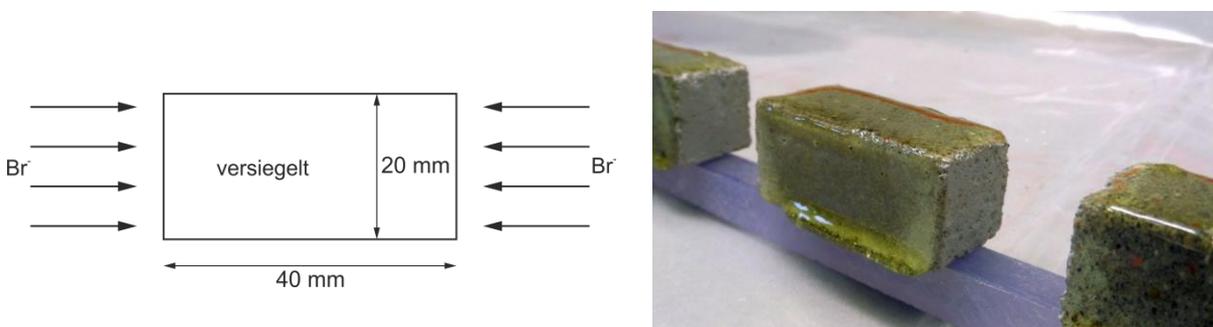


Abbildung 3-2: Verwendete Proben für den Diffusionsversuch (links: schematische Darstellung, rechts: Foto [38])

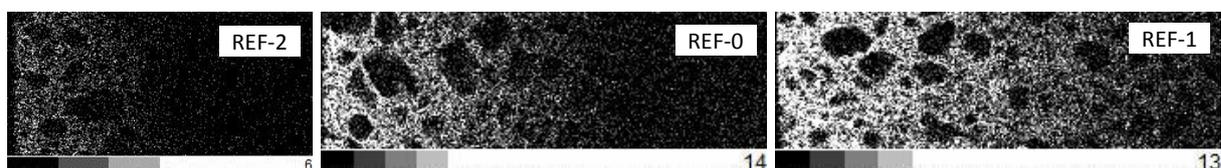


Abbildung 3-3: Beispielhafte Elementverteilungsbilder der μ -RFA-Mappings von Bromid für REF-2, REF-0 und REF-1 (14 Tage) [39]

Die materialspezifischen Diffusionskoeffizienten D_{eff} wurden ausgehend von den Diffusionskoeffizienten in freier Lösung D_0 ineinander umgerechnet. So ist es möglich, die im Diffusionsversuch ermittelten Diffusionskoeffizienten von Brom $D_{\text{eff}}(\text{Br})$ in die Diffusionskoeffizienten anderer gelöster Teilchen umzurechnen. Dies ist besonders für die

durchgeführten Simulationsberechnungen mit Transreac von Interesse. Die Diffusionskoeffizienten in freier Lösung können aus Lide und Haynes [83] entnommen werden. Die für die Simulationsberechnungen relevanten Werte sowie die entsprechenden Verhältniswerte (bezogen auf Na^+) sind in Tabelle 3-2 dargestellt. Hierbei handelt es sich um eine starke Vereinfachung der komplexen Zusammenhänge. Wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, kommt es in der Realität immer zu einem gekoppelten Transport von mindestens zwei unterschiedlichen Ionen, die sich untereinander beeinflussen. Aus diesem Grund können die tatsächlich vorhandenen Diffusionskoeffizienten in zementgebundenen Baustoffen von den angegebenen Werten abweichen. In Tabelle 3-2 sind deshalb ergänzend abweichende Verhältniswerte aufgeführt, die den neuesten Transreac-Empfehlungen entsprechen, zum Zeitpunkt der Simulationsberechnungen aber noch nicht zur Verfügung standen.

Tabelle 3-2: Ionendiffusionskoeffizienten und ihre Verhältniswerte (bezogen auf Na^+) in freier Lösung [83] [116]

| Ion | Diffusionskoeffizient in freier Lösung D_0 [$10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$] | Verhältniswert (bez. auf Na^+) | Ion | Diffusionskoeffizient in freier Lösung D_0 [$10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$] | Verhältnis (bez. auf Na^+) |
|------------------|---|--|----------------------------|---|--------------------------------------|
| Br^- | 2,080 | 1,56 (2,01)** | OH^- | 5,273 | 3,98 |
| H^+ | 9,311 | 6,98 | SO_4^{2-} | 2,130 | 1,60 (0,85)** |
| Na^+ | 1,334 | 1,00 | $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ | 1,957 | 1,47* |
| K^+ | 1,957 | 1,47 (1,24)** | $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ | 1,957 | 1,47* |
| Ca^{2+} | 1,584 | 1,19 (0,75)** | NH_4^+ | 1,957 | 1,47 |
| Cl^- | 2,032 | 1,52 (1,96)** | | | |

* kein Wert bekannt. Nach Schmidt-Döhl [116] auf Wert von K^+ gesetzt (aufgrund ähnlicher Größe und Ladung)

** Neueste Transreac-Empfehlungen

3.14 Kapillare Wasseraufnahme

Zur Ermittlung der Wasseraufnahmekoeffizienten wurden Versuche zur kapillaren Wasseraufnahme durchgeführt. Der Versuchsaufbau orientierte sich an den Angaben im DAfStb-Heft 422 [18] bzw. DIN EN ISO 15148 [36]. Es wurden im Vakuum getrocknete Proben ($40^\circ\text{C} / 1 \text{ mbar}$) mit einer Grundfläche von etwa $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ und einer Höhe von 40 bzw. 80 mm verwendet. Die vier Längsseiten der Proben wurden mit Epoxidharz verschlossen. Die Proben wurden mit der Wasseraufnahmefläche auf Gitter in wassergefüllte Wannen gestellt und tauchten etwa 5 mm ins Wasser ein. Zu festgelegten Zeitpunkten wurde die Gewichtszunahme bestimmt. Die Wasseraufnahmefläche wurde vor Versuchsbeginn vermessen.

Die Berechnung des Wasseraufnahmekoeffizienten erfolgte nach Gleichung (2-2). Es ist zu beachten, dass zur Ermittlung der Wasseraufnahmekoeffizienten nicht immer der Wert nach 24 Stunden verwendet wurde. Wenn die Steighöhe des Wassers nach 24 Stunden bereits der Probekörperhöhe entsprach und die Wasseraufnahme einen eindeutigen Knick zeigte, wurde zur Berechnung der Wert nach 8 Stunden gewählt. Weiterhin war die Berechnung des 24 Stunden-Werts im Fall der korrodierten Mörtel nicht sinnvoll. Die verwendeten Probekörper bestanden jeweils aus einer korrodierten Randschicht und einem unkorrodierten Kernbereich. Da der Wasseraufnahmekoeffizient nur für die korrodierte Randschicht ermittelt werden sollte, erfolgte die Auswertung nur für den Anfangsbereich über einen Zeitraum von einer Stunde, in dem ein annähernd linearer Verlauf vorhanden war.

4 CHARAKTERISIERUNG DER VERWENDETEN MATERIALIEN

4.1 Mörtelzusammensetzung

Den Schwerpunkt der untersuchten Mörtel bildete der sogenannte Referenzmörtel (REF-0). Dabei handelt es sich um einen einfach zusammengesetzten Labormörtel, der bereits für zahlreiche Untersuchungen am Institut für Baustoffe, Bauphysik und Bauchemie (TUHH) verwendet wurde. Er wird nach DIN 19573 [26] als Referenzmörtel für die Prüfung des Widerstands gegen biogenen Schwefelsäureangriff eingesetzt und erfüllt die Anforderungen an die Expositionsklasse XA3 der DIN EN 206 [33] bzw. DIN 1045-2 [23]. Der Referenzmörtel verfügt über einen w/z-Wert von 0,45 und enthält einen festgelegten Portlandzement, Wasser und CEN-Normsand nach DIN EN 196 [31]. Der Normsand besteht zu mindestens 99 M.-% aus Quarz und verhält sich somit inert gegenüber den angreifenden Lösungen.

Die erste Serie experimenteller Untersuchungen zum lösenden Angriff wurde an fünf verschiedenen Zementmörteln durchgeführt. So wurden neben dem Referenzmörtel selbst zwei Varianten untersucht. Dafür wurde er mit einem Dichtungsmittel zur werkseitigen Hydrophobierung (REF-D) sowie einem Abdichtungsmittel modifiziert (REF-A). Nach Herstellerangabe führt die Zugabe des Abdichtungsmittels in Anwesenheit von Wasser zur Mikrokristallbildung in den Poren, die den Mörtel dauerhaft vor dem Eindringen von Flüssigkeiten schützen soll. Für einen direkten Anwendungsbezug wurden außerdem zwei für hohe chemische Beanspruchungen im Abwasserbereich optimierte kommerzielle Werk trockenmörtel untersucht. Dabei handelte es sich um einen Mauermörtel für den Kanal- und Sielbau mit hohem Sulfatwiderstand (KOM-M) sowie einen kunststoffvergüteten Spritzmörtel für Abwasser- und Kläranlagen mit einer Säurebeständigkeit bis pH 3 (KOM-P). Eine Übersicht der Mörtelrezepturen ist in Tabelle 4-1 gegeben.

Für die zweite Serie experimenteller Untersuchungen zum lösenden Angriff sowie die Untersuchungen zur Änderung von Porenstruktur und Transportkoeffizienten wurde der w/z-Wert des Referenzmörtels modifiziert. Er wurde im Bereich von 0,25 (REF-2), 0,35 (REF-4), 0,60 (REF-3) und 0,70 (REF-1) variiert. Auf diese Weise standen Mörtel mit ähnlicher Zusammensetzung, aber stark variierenden Porositätseigenschaften zur Verfügung. Eine Übersicht der Mörtelrezepturen zeigt Tabelle 4-2. Die Reihenfolge der Nummerierung der Varianten entspricht nicht der Reihenfolge der Variation des w/z-Werts. Die Nummerierung wurde aber beibehalten, um den Zusammenhang mit den Laborunterlagen zu wahren. Zur besseren Übersichtlichkeit wird zusätzlich der verwendete w/z-Wert angegeben.

Es ist zu beachten, dass der Referenzmörtel für die verschiedenen experimentellen Untersuchungen zu unterschiedlichen Zeitpunkten hergestellt wurde. Es wurden jeweils die gleichen Mengen eingewogen (900 g Zement, 2700 g Normsand und 405 g Wasser). Die in Tabelle 4-1 und 4-2 dargestellten Angaben in kg/m^3 variieren aber aufgrund des unterschiedlichen gemessenen Luftgehalts. Da die Festmörteleigenschaften erwartungsgemäß auch gewisse Unterschiede zeigen, werden im Weiteren die Bezeichnungen REF-0' und REF-0 verwendet.

Für die Mörtel wurden drei verschiedene Zemente verwendet. Herstellerangaben zur chemischen und mineralogischen Zusammensetzung sind in Tabelle A-2 (Anhang) enthalten.

Tabelle 4-1: Mörtelrezepturen für REF-0', REF-A, REF-D, KOM-M und KOM-P (die genauen Rezepturen liegen vor)

| | | | REF-0' | REF-A | REF-D | KOM-M | KOM-P |
|------------------------|---------------------------------|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Zement | CEM I 42,5 R HS NA (1)* | kg/m ³ | 514,6 | 510,6 | 500,0 | - | - |
| | CEM I 42,5 R HS NA (2)* | kg/m ³ | - | - | - | - | 519,2 |
| | CEM I 52,5 R HS NA ^a | kg/m ³ | - | - | - | 339,7 | - |
| Zusatzstoffe | Microsilica | kg/m ³ | - | - | - | - | 23,1 |
| | Trassmehl | kg/m ³ | - | - | - | 56,6 | - |
| | Kalksteinfüller | kg/m ³ | - | - | - | 226,4 | - |
| | Dispersionspulver | kg/m ³ | - | - | - | - | 38,5 |
| Gesteinskörnung | CEN Normsand (≤ 2mm) | kg/m ³ | 1543,8 | 1531,9 | 1500,0 | - | - |
| | Quarzsand (≤ 2mm) | kg/m ³ | - | - | - | 1255,0 | 1334,6 |
| Wasser | | l/m ³ | 231,6 | 229,8 | 225,0 | 283,0 | 250,0 |
| Zusatzmittel | Abdichtungsmittel | | - | x | - | - | - |
| | Dichtungsmittel | | - | - | x | x | - |
| | Fließmittel | | - | - | - | x | - |
| | Erhärtungsbeschleuniger | | - | - | - | x | x |
| | Mod. Cellulose | | - | - | - | x | - |
| | Entschäumer | | - | - | - | x | x |
| | Dispergiermittel | | - | - | - | - | x |

*Bezeichnung nach DIN 1164-10:2004 [24]

Tabelle 4-2: Mörtelrezepturen für REF-0, REF-1, REF-2, REF-3 und REF-4

| | | | REF-0 | REF-1 | REF-2 | REF-3 | REF-4 |
|------------------------|-----------------------|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Zement | CEM I 42,5 R-SR 0/NA* | kg/m ³ | 501,7 | 455,5 | 558,6 | 469,0 | 537,8 |
| Gesteinskörnung | CEN Normsand (≤ 2mm) | kg/m ³ | 1505,2 | 1366,4 | 1675,9 | 1407,1 | 1613,4 |
| Wasser | | l/m ³ | 225,8 | 318,8 | 139,7 | 281,4 | 188,2 |
| Zusatzmittel | Fließmittel | kg/m ³ | - | - | 16,7 | - | 1,5 |
| | Stabilisierer | kg/m ³ | - | 3,3 | - | - | - |
| w/z-Wert | | | 0,45 | 0,70 | 0,25 | 0,60 | 0,35 |

*Bezeichnung nach DIN 1164-10:2013 [25] und DIN EN 197-1:2011 [32]

4.2 Mörtelherstellung und Frischmörteleigenschaften

Die Labormörtel wurden nach DIN EN 196-1 [31] hergestellt. Für die Mörtel REF-1 bis REF-4 wurden aufgrund der sehr unterschiedlichen Konsistenz die Verdichtungsbedingungen (Amplitude und Dauer) angepasst. Ziel dabei war es, den Luftporenanteil möglichst gering zu halten. Der Mischvorgang des kommerziellen Mörtels KOM-M erfolgte nach den Herstellerangaben. Die Lagerung der hergestellten Mörtelprismen (40 mm x 40 mm x 160 mm) erfolgte bis zum jeweiligen Versuchsbeginn unter Wasser. Das Mindestalter lag bei 28 Tagen. Zementsteinreiche Oberflächenschichten wurden durch Abschleifen entfernt. Im Alter von etwa 14 Tagen wurden die Mörtelprismen halbiert (40 mm x 40 mm x 80 mm). Die Herstel-

lung des kommerziellen Mörtels KOM-P erfolgte durch den Hersteller. Es wurden große Platten mit dem üblichen Spritzverfahren hergestellt, feucht gelagert und an das Institut für Baustoffe, Bauphysik und Bauchemie (TUHH) übergeben. Im Alter von etwa 14 Tagen wurden Mörtelprismen (40 mm x 40 mm x 80 mm) mittig aus den Platten herausgesägt und unter Wasser gelagert.

Im Rahmen der Mörtelherstellung wurden jeweils die folgenden Frischmörteleigenschaften ermittelt:

- Ausbreitmaß nach DIN EN 1015-3 [28]
- Luftgehalt nach DIN EN 1015-7 [30]
- Frischmörtelrohddichte nach DIN EN 1015-6 [29]

Für KOM-P wurden keine Werte bestimmt, da es sich um einen Spritzmörtel handelt. Für REF-1 und REF-3 konnte aufgrund der flüssigen Konsistenz kein Ausbreitmaß ermittelt werden. Eine Zusammenstellung der Werte ist in Tabelle 4-3 zu finden. Der Luftgehalt wird im Weiteren als Maß für die Verdichtungsporosität verwendet.

Tabelle 4-3: Frischmörteleigenschaften aller Mörtel

| | | REF-0' | REF-A | REF-D | KOM-M | KOM-P |
|------------------------------------|----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Ausbreitmaß | [cm] | 15,4 | 14,8 | 18,0 | 17,4 | n.b. |
| Luftgehalt ϕ_v | [Vol.-%] | 2,9 | 3,3 | 5,4 | 3,4 | n.b. |
| Frischmörtelrohddichte ρ_{Fm} | [g/cm ³] | 2,30 | 2,28 | 2,23 | 2,17 | n.b. |
| | | REF-0 (0,45) | REF-1 (0,70) | REF-2 (0,25) | REF-3 (0,60) | REF-4 (0,35) |
| Ausbreitmaß | [cm] | 15,4 | n.b. | 12,2 | n.b. | 13,5 |
| Luftgehalt ϕ_v | [Vol.-%] | 3,2 | 0,6 | 0,9 | 2,8 | 2,0 |
| Frischmörtelrohddichte ρ_{Fm} | [g/cm ³] | 2,29 | 2,20 | 2,47 | 2,21 | 2,38 |

n.b. = nicht bestimmt

4.3 Festmörteleigenschaften

Die Ermittlung der Festmörteleigenschaften diente der Charakterisierung der verschiedenen Mörtel und wurde als Grundlage für die Beurteilung der Ergebnisse der Korrosionsversuche verwendet. Weiterhin wurden die Eigenschaften als Materialkennwerte für die Simulationsberechnungen mit Transreac benötigt. Da sich die Simulationen auf den Referenzmörtel REF-0 sowie die Variationen REF-1 und REF-2 konzentrierten, beschränkte sich die Ermittlung einiger Eigenschaften auf diese Mörtel.

4.3.1 Porosität und Porenradienverteilung (MIP)

Die Porosität und Porenradienverteilung mittels MIP wurde für alle Mörtel ermittelt. Die MIP-Porosität ist in Tabelle 4-4 aufgeführt. In Abbildung 4-1 sind die Ergebnisse für die Referenzmörtel REF-0', REF-A und REF-D im Vergleich zu den Mörteln KOM-M und KOM-P dargestellt. Die MIP-Porosität von KOM-M ist mit 23,3 Vol.-% deutlich höher als die der anderen Mörtel. Betrachtet man REF-D mit 17,0 Vol.-% und REF-0' mit 13,6 Vol.-% ist zu

erkennen, dass die Zugabe des Dichtungsmittels zu einer erhöhten Porosität führt. REF-0' und REF-A mit 15,6 Vol.-% zeigen dagegen eine annähernde Übereinstimmung im Kurvenverlauf. Das Abdichtungsmittel hat nur einen geringen Einfluss auf die Porosität. Auch KOM-P verfügt über eine ähnliche Porosität wie REF-0'. Die Darstellung der differentiellen Porenradienverteilung zeigt, dass sich die Porenstruktur der Mörtel auch bei gleicher MIP-Porosität teilweise klar unterscheidet. So weisen die Mörtel REF-0' und REF-A deutliche Maxima bei etwa 30 nm und kleine Schultern bei etwa 7 - 8 nm auf. REF-D hat dagegen im Bereich von 30 nm ein lokales Minimum und zwei Maxima bei etwa 16 nm und 50 - 60 nm. Andeutungsweise ist auch hier die Schulter bei etwa 7 - 8 nm zu erkennen. Die kommerziellen Mörtel weisen einen breiteren Verlauf in ihrer Porenverteilung auf. Der Hauptanteil der Poren liegt im Bereich von 5 - 100 nm. KOM-M verfügt über ein kleineres Maximum bei etwa 25 nm und ein größeres Maximum bei etwa 45 nm. Für KOM-P sind drei kleinere Maxima bei etwa 9 nm, 15 nm und 40 nm zu erkennen. Kein Mörtel weist ein nennenswertes Porenvolumen oberhalb von 1 μm auf. Der Kurvenverlauf aller Mörtel deutet auf Poren unterhalb der Messgrenze bei einem Radius von etwa 1,8 nm hin.

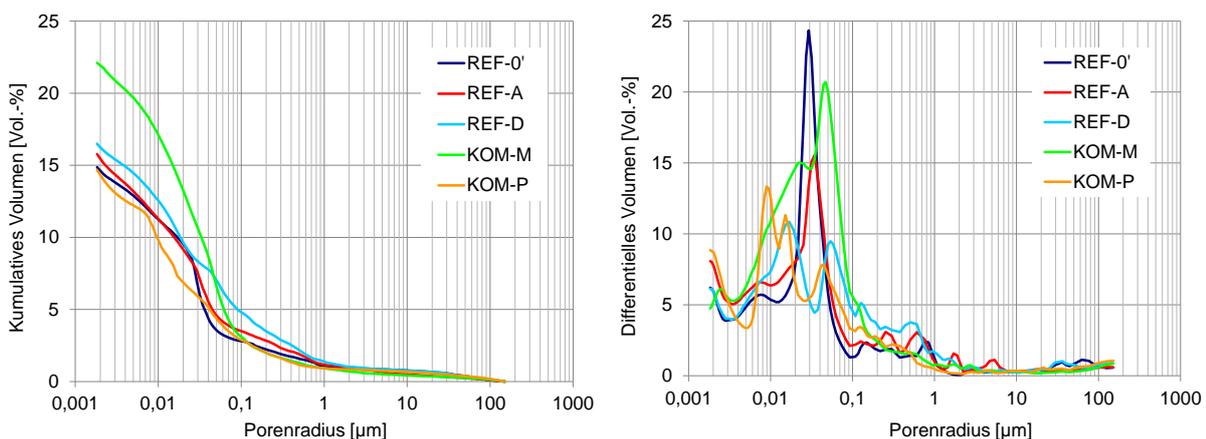


Abbildung 4-1: Porenradienverteilung von REF-0', REF-A, REF-D, KOM-M und KOM-P (links: kum., rechts: diff.)

Abbildung 4-2 zeigt die Ergebnisse für REF-0 im Vergleich zu REF-1 bis REF-4. Wie erwartet ist mit zunehmendem w/z-Wert eine steigende Porosität zu erkennen. Die Porosität variiert zwischen 7,6 Vol.-% für REF-2 und 20,2 Vol.-% für REF-1. Die Porositäten von REF-4 (9,4 Vol.-%), REF-0 (13,6 Vol.-%) und REF-3 (17,6 Vol.-%) liegen recht gleichmäßig dazwischen. Die differentielle Porenradienverteilung zeigt die Auswirkungen des w/z-Werts auf die Porenstruktur. Je geringer der w/z-Wert desto feiner und gleichmäßiger ist die Porenstruktur. So verfügen die Mörtel REF-2, REF-4 und REF-0 über deutliche Maxima bei etwa 20 nm, 30 nm bzw. 40 nm. Abweichend von REF-2 und REF-4 zeigt sich bei REF-0 eine Schulter im Bereich von etwa 10 - 15 nm. REF-1 und REF-3 weisen einen deutlich breiteren Verlauf auf. REF-3 verfügt innerhalb seines breiten Verlaufs noch über ein deutliches Maximum bei etwa 55 nm und eine Schulter bei etwa 10 - 20 nm. Die Porenradien von REF-1 sind über den Bereich von 8 - 300 nm relativ gleichmäßig verteilt mit kleineren Maxima bei etwa 40 nm und 200 nm. Wie bei REF-3 zeigt sich eine Schulter im Bereich von 10 - 20 nm. Kein Mörtel

weist ein nennenswertes Porenvolumen oberhalb von 1 μm auf. Der Kurvenverlauf aller Mörtel deutet auf Poren unterhalb der Messgrenze bei einem Radius von etwa 1,8 nm hin.

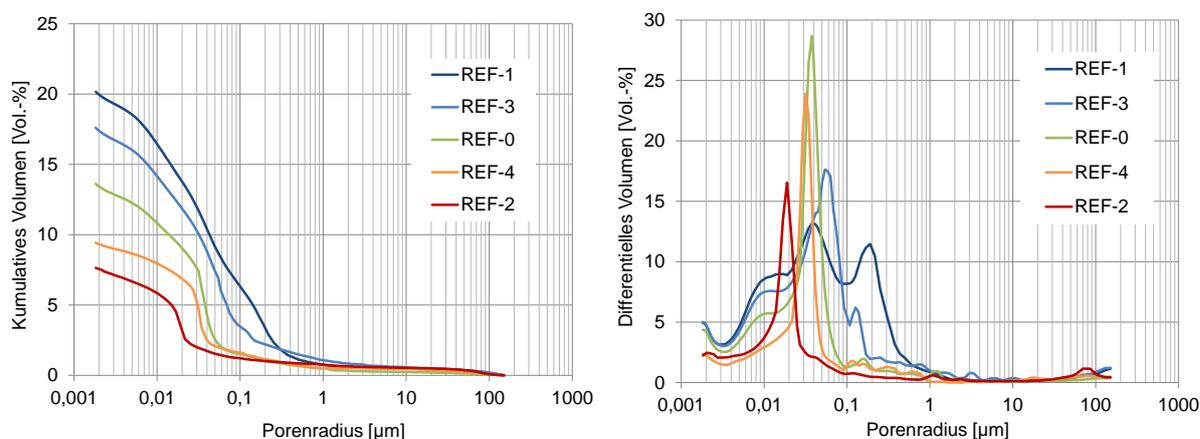


Abbildung 4-2: Porenradienverteilung von REF-0, REF-1, REF-2, REF-3 und REF-4 (links: kum.; rechts: diff.)

4.3.2 Trockenrohddichte, Porosität mittels Wasseraufnahme, Druckfestigkeit und Wasserdampfdiffusionswiderstand

Die Trockenrohddichte, die Porosität mittels freier Wasseraufnahme und unter Vakuum / Druck (offene Porosität) sowie die Druckfestigkeit wurden für alle Mörtel bestimmt. Die Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl wird nur für REF-0 angegeben. Für die Simulationen wird dieser Wert näherungsweise auch für die anderen Mörtel verwendet. Zusammenfassungen der Ergebnisse sind in Tabelle 4-4 dargestellt.

REF-0' und REF-A weisen bei allen Eigenschaften nahezu identische Werte auf. REF-D verfügt über höhere Porositätswerte und dementsprechend über eine geringere Trockenrohddichte sowie eine geringere Druckfestigkeit. Bei KOM-M tritt dieser Zusammenhang noch deutlicher in Erscheinung. Die Mörtel weisen jeweils ein ähnliches Verhältnis zwischen MIP-Porosität, freier Wasseraufnahme und offener Porosität auf. KOM-P hingegen verfügt über eine höhere Differenz zwischen freier Wasseraufnahme bzw. offener Porosität und MIP-Porosität. KOM-M weist im Vergleich eine geringere Trockenrohddichte und eine deutlich niedrigere Druckfestigkeit auf.

Bei REF-0 und seinen Variationen REF-1 bis REF-4 ist der Einfluss des w/z-Werts deutlich zu erkennen. Während die freie Wasseraufnahme, die offene Porosität sowie die MIP-Porosität mit zunehmendem w/z-Wert steigen, nehmen die Trockenrohddichte und die Druckfestigkeit ab.

Tabelle 4-4: Trockenrohddichte, Porosität und Druckfestigkeit aller Mörtel

| | | REF-0' | REF-A | REF-D | KOM-M | KOM-P |
|--|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| MIP-Porosität ϕ_{MIP} | [Vol.-%] | 14,9 | 15,6 | 17,0 | 23,3 | 14,7 |
| Freie Wasseraufnahme ϕ_{WA} | [Vol.-%] | 18,5 | 18,3 | 19,6 | 25,5 | 20,3 |
| Offene Porosität ϕ_{VD} | [Vol.-%] | 20,0 | 19,9 | 22,0 | 26,4 | 21,9 |
| Trockenrohddichte ρ_d | [g/cm ³] | 2,12 | 2,09 | 2,04 | 1,91 | 2,01 |
| Druckfestigkeit f_D | [N/mm ²] | 61,7 | 60,3 | 54,0 | 17,5 | 49,9 |
| Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl μ_d | [-] | 178 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| | | REF-0 (0,45) | REF-1 (0,70) | REF-2 (0,25) | REF-3 (0,60) | REF-4 (0,35) |
| MIP-Porosität ϕ_{MIP} | [Vol.-%] | 13,6 | 20,2 | 7,6 | 17,6 | 9,4 |
| Freie Wasseraufnahme ϕ_{WA} | [Vol.-%] | 15,5 | 21,7 | 9,8 | 18,9 | 11,9 |
| Offene Porosität ϕ_{VD} | [Vol.-%] | 17,4 | 22,8 | 10,5 | 21,4 | 13,4 |
| Trockenrohddichte ρ_d | [g/cm ³] | 2,08 | 1,94 | 2,33 | 2,01 | 2,21 |
| Druckfestigkeit f_D | [N/mm ²] | 69,9 | 34,3 | 114,6 | 46,3 | 105,7 |
| Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl μ_d | [-] | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |

n.b. = nicht bestimmt

4.3.3 Feuchtespeicherfunktion

Zur Ermittlung der Feuchtespeicherfunktion wurde experimentell die Desorptions- und Adsorptionsisotherme des Referenzmörtels REF-0' erfasst. Als Endpunkt der Feuchtespeicherfunktion diente die freie Wasseraufnahme. Da im Rahmen der Simulationsberechnungen mit Transreac nur eine Sorptionsisotherme ohne Berücksichtigung einer Hysterese verwendet werden kann, erfolgte eine Mittelwertbildung aus Desorptions- und Adsorptionsisotherme. Für die Mörtel REF-0, REF-1 und REF-2 wurden diese Ergebnisse als Grundlage für eine Näherung verwendet. Es wurde angenommen, dass der prinzipielle Verlauf der Sorptionsisothermen aller betrachteten Mörtel ähnlich ist. Auf Basis der freien Wasseraufnahme der verschiedenen Mörtel wurde die gemittelte Sorptionsisotherme von REF-0' gestreckt bzw. gestaucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-3 dargestellt.

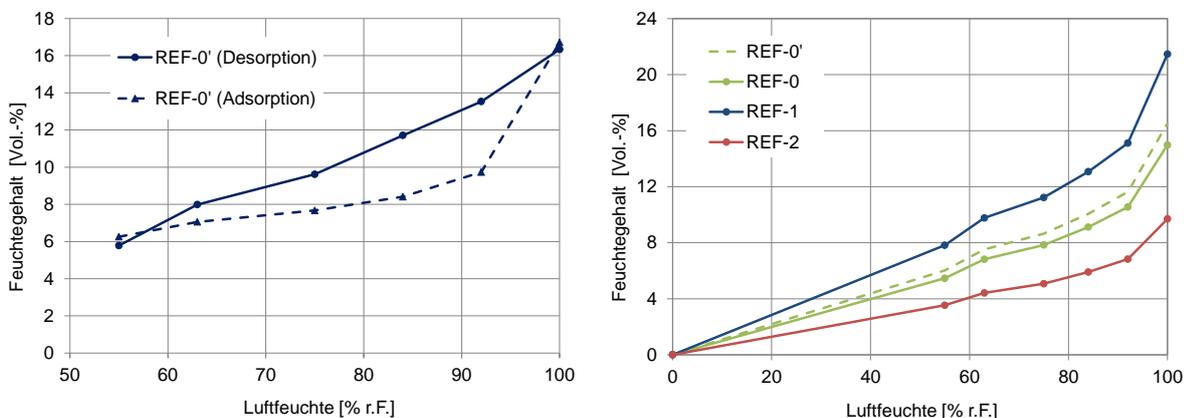


Abbildung 4-3: Feuchtespeicherfunktion (links: experimentell für REF-0'; rechts: Anpassung für REF-0, REF-1 und REF-2)

4.3.4 Kapillare Wasseraufnahme

Die kapillare Wasseraufnahme wurde für alle Mörtel untersucht. Der Verlauf über die Wurzel der Zeit ist in Abbildung 4-4 dargestellt. Die Wasseraufnahmekoeffizienten werden in Tabelle 4-5 angegeben.

Die Mörtel REF-0' und REF-A stimmen in ihrer kapillaren Wasseraufnahme gut überein. Die Kurven verlaufen annähernd identisch und die Mörtel weisen einen Wasseraufnahmekoeffizienten von 0,77 bzw. 0,90 $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}^{0,5}$ auf. Das Abdichtungsmittel zeigt somit keinen Einfluss auf die kapillare Wasseraufnahme. Bei REF-D ist der sehr niedrige Verlauf der Wasseraufnahme sowie der geringe Wasseraufnahmekoeffizient von 0,27 $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}^{0,5}$ ein deutlicher Hinweis auf die Wirkung des Dichtungsmittels. Während KOM-M mit einem Wasseraufnahmekoeffizienten von 0,90 $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}^{0,5}$ einen ähnlichen Wert wie REF-0' zeigt, verfügt KOM-P mit 0,17 $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}^{0,5}$ über eine noch geringere Wasseraufnahme als REF-D. Die Ursache wird in der enthaltenen Kunststoffvergütung gesehen (s. Tabelle 4-1).

Beim Vergleich von REF-0 und seinen Variationen REF-1 bis REF-4 zeigt sich eine stark zunehmende Wasseraufnahme mit steigendem w/z-Wert. REF-1 und REF-3 weisen deutlich höhere Verläufe auf als REF-0 (0,88 $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}^{0,5}$) und besitzen einen Wasseraufnahmekoeffizienten von 1,73 bzw. 1,45 $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}^{0,5}$. REF-2 und REF-4 zeigen deutlich niedrigere Verläufe und haben Wasseraufnahmekoeffizienten von 0,11 bzw. 0,43 $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}^{0,5}$.

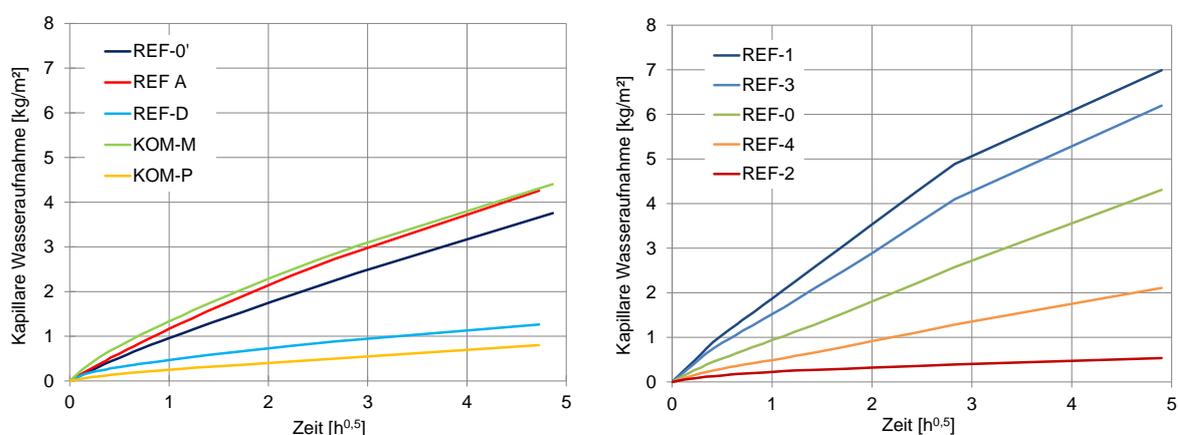


Abbildung 4-4: Kapillare Wasseraufnahme aller Mörtel

Tabelle 4-5: Wasseraufnahmekoeffizienten aller Mörtel (Werte nach 24 bzw. 8 Stunden)

| | | REF-0' | REF-A | REF-D | KOM-M | KOM-P |
|--|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| Wasseraufnahmekoeffizient w_{kap} | $[\text{kg}/\text{m}^2\text{h}^{0,5}]$ | 0,77 | 0,90 | 0,27 | 0,91 | 0,17 |
| | | REF-0 | REF-1 | REF-2 | REF-3 | REF-4 |
| | | (0,45) | (0,70) | (0,25) | (0,60) | (0,35) |
| Wasseraufnahmekoeffizient w_{kap} | $[\text{kg}/\text{m}^2\text{h}^{0,5}]$ | 0,88 | 1,73* | 0,11 | 1,45* | 0,43 |

*Da die Steighöhe nach 24 Stunden bereits der Probekörperhöhe entsprach und die Wasseraufnahme einen eindeutigen Knick aufzeigt, wurde der Wert nach 8 Stunden gewählt.

Im Hinblick auf die Korrosionsversuche sowie die Simulationsberechnungen über einen Zeitraum von bis zu einem Jahr wurden zusätzliche Messungen der kapillaren Wasseraufnahme im Alter von 28 + 350 Tagen bzw. 28 + 270 Tagen durchgeführt. Hiermit sollte eine mögliche Veränderung der Gefügestruktur mit Auswirkungen auf den Kapillartransport untersucht werden (z.B. durch eine Nachhydratation). Bis zum Trocknungsbeginn waren die Mörtel wassergelagert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-5 und 4-6 dargestellt. Die Mörtel REF-0', REF-A, REF-D und KOM-P zeigen auch im hohen Alter ein ähnliches Wasseraufnahmeverhalten wie nach 28 Tagen. Es ist davon auszugehen, dass die Gefügestruktur der Mörtel keine deutlichen Änderungen aufweist. KOM-M jedoch verfügt bei der zweiten Messung über eine stark verminderte Wasseraufnahme. Hier ist von einer Nachhydratation auszugehen, die auf den Trassmehl-Gehalt zurückgeführt werden kann (s. Tabelle 4-1). Auch die Mörtel REF-1 bis REF-4 zeigen kaum Abweichungen im Wasseraufnahmeverhalten. Bei ihnen ist ebenfalls davon auszugehen, dass die Gefügestruktur keine deutlichen Änderungen aufweist, d.h. nach einer Hydratationsdauer von etwa 28 Tagen annähernd konstant ist.

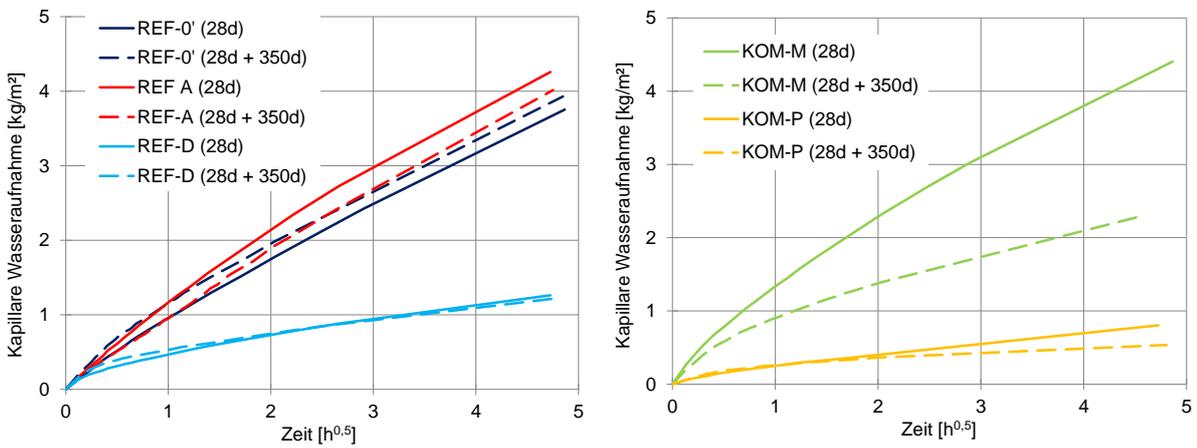


Abbildung 4-5: Kapillare Wasseraufnahme im Alter von 28 d + 350 d von REF-0', REF-A und REF-D (links) und KOM-M und KOM-P (rechts)

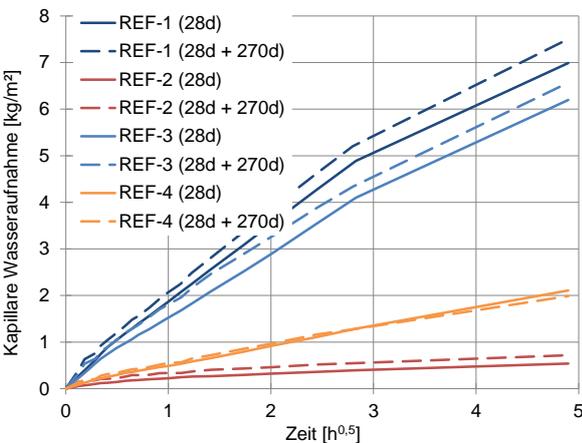


Abbildung 4-6: Kapillare Wasseraufnahme im Alter von 28 d + 270 d von REF-1, REF-2, REF-3 und REF-4

Weiterhin wurde neben der kapillaren Wasseraufnahme auch die kapillare Lösungsaufnahme der für die Korrosionsversuche verwendeten Lösungen untersucht und ein Lösungsaufnahmekoeffizient ermittelt. Dies ist im Hinblick auf die Simulationen von Bedeutung. Aufgrund der Übertragbarkeit der Ergebnisse erfolgten diese Untersuchungen nur am Referenzmörtel. Da der Mörtel zu einem anderen Zeitpunkt hergestellt und somit geringfügig in seinen Eigenschaften abweicht, wird er mit REF-0'' bezeichnet. Als Lösungen kamen Salzsäure (pH 3), Schwefelsäure (pH 3) und Ammoniumnitratlösung (50 g NH₄NO₃/l) zum Einsatz. Der Verlauf der kapillaren Lösungsaufnahme sowie die ermittelten Wasser- bzw. Lösungsaufnahmekoeffizienten sind in Abbildung 4-7 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Verlauf der Kurven annähernd gleich ist und die Wasser- bzw. Lösungsaufnahmekoeffizienten kaum Unterschiede zeigen. Die Untersuchungen bestätigen somit, dass die Lösungsaufnahme in den Simulationsberechnungen unter Verwendung der Wasseraufnahmekoeffizienten ausreichend genau erfasst wird.

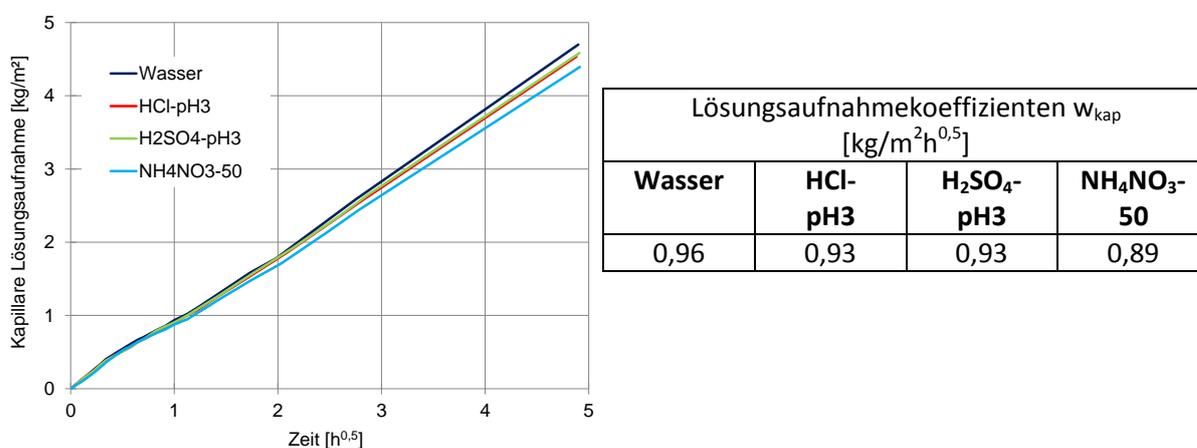


Abbildung 4-7: Kapillare Lösungsaufnahme von REF-0'' (links: Verlauf, rechts: Lösungsaufnahmekoeffizienten)

4.3.5 Diffusion gelöster Teilchen

Der Bromid-Diffusionskoeffizient wurde für alle Mörtel außer REF-A und KOM-P bestimmt. Die experimentell mittels μ -RFA sowie rechnerisch mittels Transreac ermittelten Bromid-Verteilungskurven befinden sich in Abbildung A-1 (Anhang). Eine Zusammenstellung der daraus abgeleiteten Diffusionskoeffizienten ist in Tabelle 4-6 dargestellt.

REF-D besitzt mit $0,7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ einen etwas geringeren Diffusionskoeffizienten als REF-0' mit $0,9 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Beim kommerziellen Mörtel KOM-M wurde dagegen mit $1,4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ein deutlich höherer Diffusionskoeffizient ermittelt.

Beim Vergleich von REF-0 und seinen Variationen REF-1 bis REF-4 zeigt sich eine Zunahme des Diffusionskoeffizienten mit steigendem w/z-Wert. REF-1 und REF-3 weisen mit 1,7 bzw. $1,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ höhere Diffusionskoeffizienten auf als REF-2 und REF-4 mit 0,3 bzw. $0,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Der Referenzmörtel REF-0 liegt mit $1,0 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ dazwischen.

Tabelle 4-6: Diffusionskoeffizienten und Eindringtiefen für Bromid für alle gemessenen Mörtel

| | | REF-0' | REF-A | REF-D | KOM-M | KOM-P |
|---|-----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Diffusionskoeffizient D_{eff} (Bromid) | $[10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}]$ | 0,9 | n.b. | 0,7 | 1,4 | n.b. |
| Eindringtiefe nach 14 Tagen | [mm] | 11,0 | n.b. | 10,0 | 11,0 | n.b. |
| | | REF-0 (0,45) | REF-1 (0,70) | REF-2 (0,25) | REF-3 (0,60) | REF-4 (0,35) |
| Diffusionskoeffizient D_{eff} (Bromid) | $[10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}]$ | 1,0 | 1,7 | 0,3 | 1,5 | 0,5 |
| Eindringtiefe nach 14 Tagen | [mm] | 10,0 | 15,0 | 5,0 | 13,5 | 6,50 |

n.b. = nicht bestimmt

4.4 Zusammenfassende Betrachtung

Bei einer vergleichenden Betrachtung der Eigenschaften der verwendeten Mörtel zeigt sich eine annähernde Übereinstimmung von REF-A mit dem Referenzmörtel REF-0' sowohl bei den Frisch- als auch bei den Festmörteleigenschaften. Nach eigener Einschätzung müsste die vom Hersteller angegebene Mikrokristallbildung in den Poren des Mörtels eine geringere Porosität bzw. Verfeinerung der Porenstruktur zur Folge haben. Hinweise hierauf konnten nicht gefunden werden. Weiterhin zeigte sich bei REF-A keine geringere kapillare Wasseraufnahme als beim Referenzmörtel. Zumindest nach einer einjährigen Wasserlagerung hätte sich ein Effekt einstellen müssen. Eine Wirkung des Abdichtungsmittels auf das Eindringen von Flüssigkeiten konnte somit nicht bestätigt werden.

Dagegen unterscheidet sich REF-D teilweise deutlich vom Referenzmörtel REF-0'. Bereits bei den Frischmörteleigenschaften sind ein erhöhter Luftgehalt sowie ein größeres Ausbreitmaß und eine geringere Frischmörtelrohichte zu erkennen. Diese Ergebnisse bestätigen sich bei den Festmörteleigenschaften. Die erhöhten Porositätswerte gehen mit einer etwas geringeren Trockenrohichte sowie einer reduzierten Druckfestigkeit einher. Auch die Porenstruktur weicht vom Referenzmörtel ab und zeigt eine breitere Verteilung. Dennoch ist die kapillare Wasseraufnahme wesentlich reduziert. Der deutliche Effekt des hydrophobierenden Dichtungsmittels ist auch nach einer einjährigen Wasserlagerung vorhanden. Der etwas geringere Diffusionskoeffizient im Vergleich zum Referenzmörtel lässt vermuten, dass das Dichtungsmittel auch einen verlangsamen Einfluss auf die Diffusion hat. Hierzu wurden allerdings bisher keine weiteren Untersuchungen durchgeführt.

Auch die kommerziellen Mörtel KOM-M und KOM-P unterscheiden sich deutlich vom Referenzmörtel REF-0'. Bereits ihre Zusammensetzung ist komplexer. KOM-M enthält unter anderem Trassmehl und ein Dichtungsmittel. KOM-P enthält eine Kunststoffvergütung. Die hohen Porositätswerte von KOM-M gehen mit einer geringen Trockenrohichte und Druckfestigkeit einher. Dass die kapillare Wasseraufnahme hingegen trotzdem ähnlich verläuft wie beim Referenzmörtel, lässt sich auf das enthaltene Dichtungsmittel zurückführen. Betrachtet man die kapillare Wasseraufnahme nach einer einjährigen Wasserlagerung, reduzieren sich die Werte noch einmal deutlich. Dies wird auf eine Nachhydratation infolge des enthaltenen Trassmehls zurückgeführt. Dagegen ist ein Einfluss des Dichtungsmittels auf die Diffusion nicht zu erkennen. Der ermittelte Diffusionskoeffizient ist deutlich höher als beim Referenz-

mörtel. KOM-P weist zwar die gleiche MIP-Porosität auf wie der Referenzmörtel, erreicht bei den mittels Wasseraufnahme ermittelten Porositäten aber deutlich höhere Werte. Eine Ursache hierfür könnten größere Fehlstellen im Spritzmörtel sein, die mittels MIP nicht erfasst werden. Weiterhin zeigt er eine geringere Festmörtelrohddichte. Gewisse Abweichungen könnten auf mögliche Inhomogenitäten zurückgeführt werden, die durch den Spritzvorgang hervorgerufen wurden. Die sehr geringe kapillare Wasseraufnahme ist vermutlich eine Folge der Kunststoffvergütung in Kombination mit einer vergleichsweise geringen Porosität. Da bei KOM-P die Diffusion gelöster Teilchen nicht untersucht wurde, ist hierzu keine Aussage möglich.

Bei einem Vergleich des Referenzmörtels REF-0 mit seinen Variationen REF-1 bis REF-4 ist bei nahezu allen Eigenschaften der Einfluss des w/z -Werts deutlich erkennbar. Während das Ausbreitmaß mit zunehmendem w/z -Wert steigt, nimmt die Frischmörtelrohddichte ab. Der Luftgehalt lässt sich nicht anhand des w/z -Werts beschreiben. REF-0 weist den höchsten Luftgehalt auf. REF-1 und REF-2 verfügen über sehr geringe Luftgehalte. REF-3 und REF-4 liegen dazwischen. Während die freie Wasseraufnahme, die offene Porosität sowie die MIP-Porosität mit zunehmendem w/z -Wert steigen, nehmen die Trockenrohddichte und die Druckfestigkeit ab. Die Porenstruktur wird mit abnehmendem w/z -Wert feiner und gleichmäßiger. Während die dichteren Mörtel REF-2, REF-4 und REF-0 deutliche Maxima aufweisen, ist der Verlauf der porösen Mörtel REF-1 und REF-3 breiter und verfügt über mehrere kleinere Maxima. Insgesamt erfolgt eine Verschiebung hin zu größeren Porenradien. Auch beim Kapillartransport sowie der Diffusion gelöster Teilchen wird der Einfluss des w/z -Werts deutlich. Je größer der w/z -Wert desto höher sind die ermittelten Wasseraufnahmekoeffizienten und Diffusionskoeffizienten.

Ein Vergleich der beiden Referenzmörtel REF-0' und REF-0 untereinander zeigt eine prinzipiell gute Übereinstimmung mit gewissen Abweichungen. Die Frischmörtel Eigenschaften sind nahezu identisch. Unterschiede werden in der freien Wasseraufnahme, der offenen Porosität sowie der MIP-Porosität festgestellt. REF-0' weist etwas höhere Werte auf als REF-0. Die Porenstruktur zeigt allerdings eine sehr gute Übereinstimmung mit einem deutlichen Maximum bei etwa 30 nm. Auch die ermittelten Werte für die kapillaren Wasseraufnahmekoeffizienten sowie die Diffusionskoeffizienten weisen eine gute Übereinstimmung auf.

5 KORROSIONSVERSUCHE

5.1 Experimente zum lösenden Angriff auf Zementmörtel

5.1.1 Einleitung

Die experimentellen Untersuchungen zum lösenden Angriff auf Zementmörtel wurden in zwei Serien durchgeführt. Ein Schwerpunkt lag in der Betrachtung instationärer Randbedingungen mit zyklischer Einlagerung in eine korrosive Lösung mit zwischenzeitlicher Austrocknung. Serie 1 wurde im Rahmen des DFG-Projekts "Lösender Angriff auf zementgebundene Baustoffe bei Einwirkung aggressiver Lösungen und zwischenzeitlicher Austrocknung" bearbeitet. Dabei wurden fünf unterschiedliche Zementmörtel in Kombination mit drei verschiedenen, korrosiven Lösungen untersucht.

Die Korrosionsversuche der Serie 2 wurden deutlich später durchgeführt, so dass auf den in Serie 1 gewonnenen Erkenntnissen aufgebaut werden konnte. Diese Experimente waren auch Bestandteil einer studentischen Arbeit von H. Kölzer [77]. Es sollten möglichst ähnlich zusammengesetzte Zementmörtel mit stark variierenden Porositätseigenschaften betrachtet werden. Deshalb wurden aus den fünf Mörteln REF-0 bis REF-4 der Referenzmörtel REF-0 und der poröse Mörtel REF-1 ausgewählt. So konnten die Auswirkungen der instationären Randbedingungen in Abhängigkeit von den Porositätseigenschaften des jeweiligen Mörtels untersucht werden. Es wurde angenommen, dass der Einfluss instationärer Randbedingungen insbesondere bei einem Mörtel mit ausgeprägtem Kapillarporensystem wie REF-1 zum Tragen kommt.

An den korrodierten Mörtelprismen wurden jeweils die Abtrags- und Neutralisierungstiefen bestimmt. Sofern die korrodierte Randschicht eine ausreichende Dicke und Stabilität aufwies, sollte sie hinsichtlich ihrer Porosität und Porenstruktur sowie ihren Transporteigenschaften untersucht werden. Hierfür wurden MIP-Untersuchungen durchgeführt und die kapillare Wasseraufnahme betrachtet.

5.1.2 Versuchsbeschreibung für Serie 1 und Serie 2

Für die Versuche wurden wassergesättigte Mörtelprismen (40 mm x 40 mm x 80 mm) im Alter von 28 Tagen verwendet. Um einen eindimensionalen Transportprozess zu gewährleisten, wurden vier Flächen mit säurebeständigem Epoxidharz verschlossen. Wie in Abbildung 5-1 dargestellt, erfolgte die Beaufschlagung an einer Fläche von 40 mm x 80 mm und die Prismen tauchten etwa 0,5 - 1 cm in die Lösung ein. Der weitere Versuchsaufbau orientierte sich an den Säurebadversuchen nach DIN 19573 [26] zur Prüfung des Widerstands von Mörteln gegen biogenen Schwefelsäureangriff (entspricht der Sielbaurichtlinie [46]). Das Verhältnis von Beaufschlagungsfläche zu Flüssigkeitsvolumen (A/V) wurde konstant auf 20 m^{-1} gehalten. Die Durchmischung der Lösung erfolgte mit einem Magnetrührer. Die Temperatur lag konstant bei $22 \pm 2 \text{ °C}$. Für die Säurekorrosionsversuche wurde der pH-Wert mit einer automatischen Titrationsanlage konstant gehalten. Für die Korrosionsversuche mit Salzlösung war keine Titration erforderlich. Zur Reduzierung des Einflusses gelöster Fremd-

Ionen erfolgte jeweils ein Lösungsaustausch nach max. 42 Tagen. Die Salzlösungen wurden anfangs wöchentlich ausgetauscht. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 5-2 dargestellt.

Es wurden instationäre und stationäre Korrosionsversuche durchgeführt. Die instationären Randbedingungen wurden über einen einwöchigen Zyklus mit einer Einlagerungsperiode von 3 Tagen sowie einer Trocknungsperiode von 4 Tagen realisiert. Während der Trocknungsperiode wurden die Mörtelprismen in einer selbst entwickelten Trocknungsanlage mit gleichbleibenden Randbedingungen bei 65 % r.F. und 20 °C sowie einer definierten Luftanströmgeschwindigkeit von ca. 2 m/s gelagert. Die Trocknungsanlage ist in Abbildung 5-3 dargestellt.

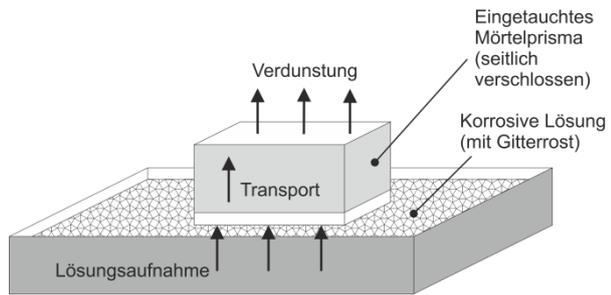


Abbildung 5-1: Instationäre Randbedingungen (links: Mörtelprisma, rechts: Prinzipskizze)

Legende

- 1 Titrierspitze
- 2 pH-Elektrode
- 3 Vorratsbehälter
- 4 Aufsatz
- 5 Bürette
- 6 Titrationsregler
- 7 Gitterrost
- 8 Magnetrührer
- 9 korrosive Lösung
- 10 Probekörper

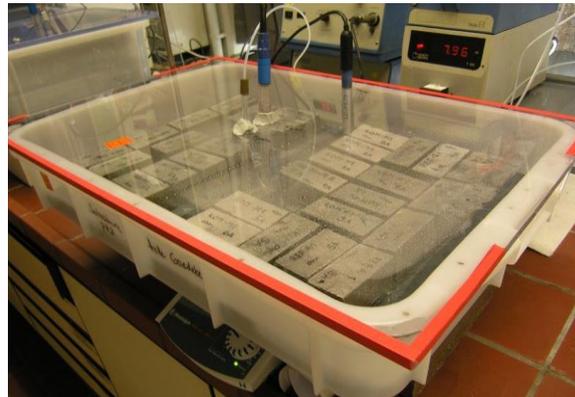
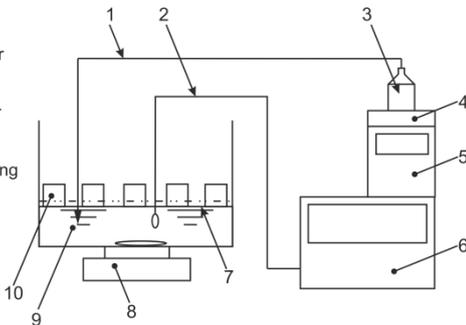


Abbildung 5-2: Instationäre Randbedingungen (links: Versuchsaufbau, rechts: Säurebad)

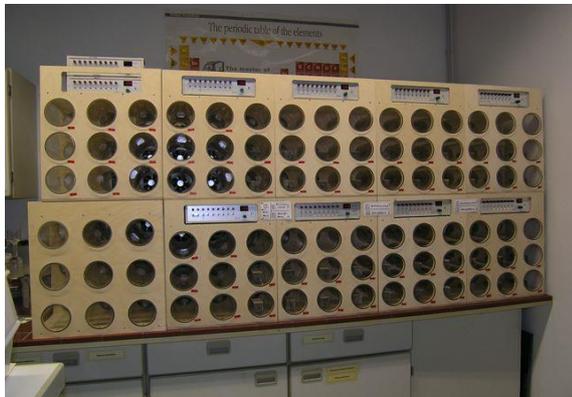


Abbildung 5-3: Trocknungsanlage (links: Gesamtanlage, rechts: einzelnes Trocknungsrohr mit Mörtelprisma)

Zum direkten Vergleich wurden parallel Korrosionsversuche mit stationären Randbedingungen durchgeführt. Die Mörtelprismen tauchten vollständig in die Lösung ein. Abweichend von den Versuchen mit instationären Randbedingungen erfolgte die Beaufschlagung, wie in Abbildung 5-4 dargestellt, über alle sechs Oberflächen. Die weiteren Bedingungen orientierten sich an den Versuchen mit instationären Randbedingungen.

Es wurden die Referenzmörtelvariationen REF-0', REF-A und REF-D sowie die kommerziellen Mörtel KOM-M und KOM-P untersucht und jeweils in drei verschiedene Lösungen eingelagert:

- Salzsäure mit pH 3 (**HCl-pH3**)
- Schwefelsäure mit pH 3 (**H2SO4-pH3**)
- Ammoniumnitratlösung mit 11250 mg NH_4^+ /l bzw. 50 g NH_4NO_3 /l (**NH4NO3-50**)

Zur Betrachtung des Einflusses der korrodierten Randschicht auf den Korrosionsfortschritt wurde bei der Hälfte der Mörtelprismen die lockere korrodierte Randschicht wöchentlich durch gleichmäßiges Bürsten entfernt. Da jeweils parallel Versuche mit stationären und instationären Randbedingungen durchgeführt wurden, ergaben sich die in Tabelle 5-1 dargestellten 60 verschiedene Parameterkombinationen.

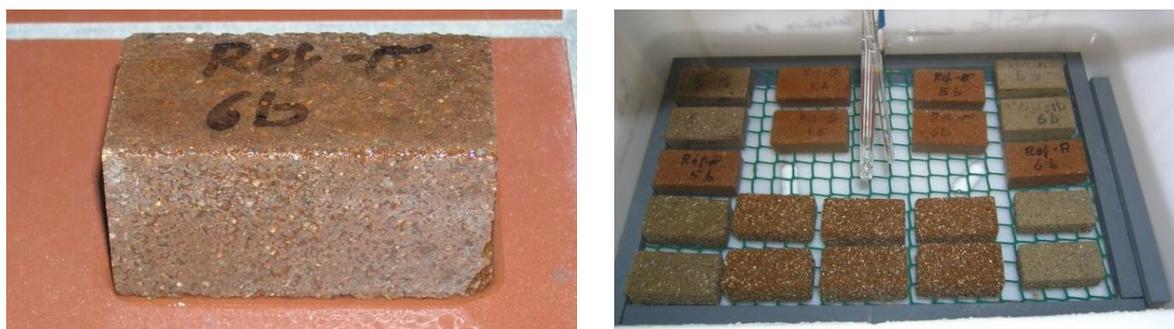


Abbildung 5-4: Stationäre Randbedingungen (Serie 1) (links: Mörtelprisma, rechts: Säurebad)

Tabelle 5-1: Übersicht der Parameterkombinationen (Serie 1)

| | REF-0' | | REF-A | | REF-D | | KOM-M | | KOM-P | | | |
|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|
| | In-stationär | Stationär | | |
| HCl-pH3 | mb | ob |
| | In-stationär | Stationär |
| H2SO4-pH3 | mb | ob |
| | In-stationär | Stationär |
| NH4NO3-50 | mb | ob |
| | In-stationär | Stationär |

(mb = mit bürsten, ob = ohne bürsten)

Die Versuche liefen über einen Zeitraum von 350 Tagen. Bei den instationären Randbedingungen entspricht das 50 Zyklen. Die Entnahme von Mörtelprismen erfolgte nach 10, 30 und 50 Zyklen. Tabelle 5-2 zeigt einen zeitlichen Überblick über die Versuche. Bei einer Einlage-

rungsperiode von 3 Tagen / Woche ergibt sich eine Kontaktzeit mit der korrosiven Lösung von maximal 150 Tagen, d.h. 43 % der Gesamtdauer.

Bei der Versuchsauswertung hat sich gezeigt, dass die Vergleichbarkeit zwischen instationären und stationären Randbedingungen erschwert ist, wenn die Art der Beaufschlagung der Mörtelprismen voneinander abweicht. Aus diesem Grund wurden die Mörtelprismen für die Versuche mit stationären Randbedingungen in Serie 2 abweichend von Serie 1 vorab an vier Seiten mit Epoxidharz verschlossen. Aus versuchspraktischen Gründen musste infolgedessen das A/V-Verhältnis, abweichend von Serie 1, auf 10 m^{-1} gesetzt werden. Da diese Anpassung den Einfluss von Fremd-Ionen in der Lösung weiter reduziert, wird sie als unkritisch eingeschätzt.

In Serie 2 wurde der Referenzmörtel REF-0 sowie die Variation REF-1 untersucht. Bei REF-1 handelt es sich um einen Mörtel mit einer hohen Porosität und einem ausgeprägten Kapillarporensystem. Als korrosive Lösung wurde Salzsäure gewählt. Der pH-Wert wurde abweichend von Serie 1 auf pH 2 reduziert (**HCl-pH2**). So war es möglich evtl. vorhandene Unterschiede im Korrosionsverlauf in Abhängigkeit vom pH-Wert zu untersuchen. Darüber hinaus war davon auszugehen, dass in kürzerer Zeit höhere Korrosionstiefen erreicht werden und somit eine größere Menge korrodiertes Material für weitere Untersuchungen zur Verfügung steht. Weiterhin erfolgte kein Bürsten der Proben, d.h. die korrodierte Randschicht wurde auf den Probekörpern belassen.

Die Versuche liefen über einen Zeitraum von 168 Tagen. Bei den instationären Randbedingungen entspricht das 24 Zyklen. Eine Entnahme von Mörtelprismen erfolgte nach 7, 12, 19 und 24 Zyklen. In Tabelle 5-3 ist ein zeitlicher Überblick über die Versuche gegeben. Im Fall der instationären Randbedingungen liegt die Kontaktzeit mit der korrosiven Lösung bei maximal 72 Tagen.

Tabelle 5-2: Zeitlicher Überblick über die Versuche mit instationären Randbedingungen (Serie 1)

| Zyklen | Gesamtdauer [d] | Beaufschlagungsdauer [d] | Trocknungsdauer [d] |
|--------|-----------------|--------------------------|---------------------|
| 10 | 70 | 30 | 40 |
| 30 | 210 | 90 | 120 |
| 50 | 350 | 150 | 200 |

Tabelle 5-3: Zeitlicher Überblick über die Versuche mit instationären Randbedingungen (Serie 2)

| Zyklen | Gesamtdauer [d] | Beaufschlagungsdauer [d] | Trocknungsdauer [d] |
|--------|-----------------|--------------------------|---------------------|
| 7 | 49 | 21 | 28 |
| 12 | 84 | 36 | 48 |
| 19 | 133 | 57 | 76 |
| 24 | 168 | 72 | 96 |

5.1.3 Einfluss von Dichtungs- und Abdichtungsmittel auf das Korrosionsverhalten

Durch die Zugabe eines Dichtungs- und eines Abdichtungsmittels zum Referenzmörtel wurde untersucht, ob diese Zusatzmittel das Korrosionsverhalten beeinflussen. Für einen Vergleich der Festmörteleigenschaften der unkorrodierten Mörtel REF-0', REF-A und REF-D sei auf Kapitel 4 verwiesen. Die Ergebnisse der Korrosionsversuche, unabhängig von der korrosiven Lösung, lassen keine deutlichen Unterschiede zwischen dem Referenzmörtel und den beiden modifizierten Mörteln REF-A und REF-D erkennen. Dieses Ergebnis war für REF-A zu erwarten, da bereits bei den Eigenschaften der unkorrodierten Mörtel kein Einfluss des Abdichtungsmittels zu erkennen war. Für REF-D war dieses Ergebnis überraschend, da die Wirkung des Dichtungsmittels deutlich zu erkennen war. Die reduzierte kapillare Wasseraufnahme hätte in Kombination mit den instationären Randbedingungen einen Einfluss auf das Korrosionsverhalten haben können. Die kapillare Wasseraufnahme wurde auch an den korrodierten Mörteln betrachtet. In Abbildung 5-5 sind die Ergebnisse für eine Versuchsdauer von 350 Tagen bei einer Einlagerung in NH_4NO_3 -50 und HCl -pH3 dargestellt. Wie bei den unkorrodierten Mörteln zeigt sich bei REF-D der Einfluss des Dichtungsmittels durch eine reduzierte kapillare Wasseraufnahme. Bei REF-A ist dagegen kein Einfluss des Abdichtungsmittels zu erkennen. Er verhält sich weiterhin ähnlich wie der Referenzmörtel. Abschließend ist zu sagen, dass ein Einfluss der Zusatzmittel auf das Korrosionsverhalten des Mörtels nicht festgestellt werden konnte. Deshalb konzentriert sich die folgende Ergebnisdarstellung auf die drei Mörtel REF-0', KOM-M und KOM-P.

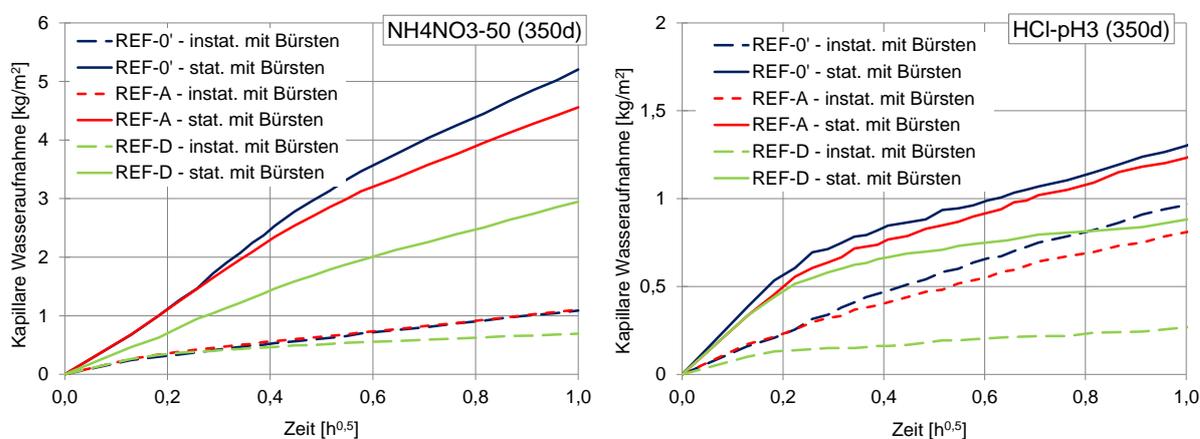


Abbildung 5-5: Kapillare Wasseraufnahme der korrodierten Mörtel REF-0', REF-A und REF-D (links: NH_4NO_3 -50 (350 d); rechts: HCl -pH3 (350 d))

5.1.4 Korrosion durch Salzsäure (pH 3)

In Abbildung 5-6 ist beispielhaft der Mörtel REF-0' nach einer Versuchsdauer von 350 Tagen im Vergleich zum unkorrodierten Mörtel abgebildet. Die Mörtel KOM-M und KOM-P zeigen ein ähnliches Bild. Die korrodierten Mörtel weisen eine bräunliche Färbung auf. Weiterhin ist ein Abtrag sichtbar, der bei den gebürsteten Mörteln deutlicher ausfällt.

Für alle Mörtel wurden die Neutralisierungs- und Abtragstiefen ermittelt. Die Durchführung weiterer Untersuchungen an der korrodierten Randschicht war aufgrund der geringen Dicke bzw. Stabilität nicht möglich.

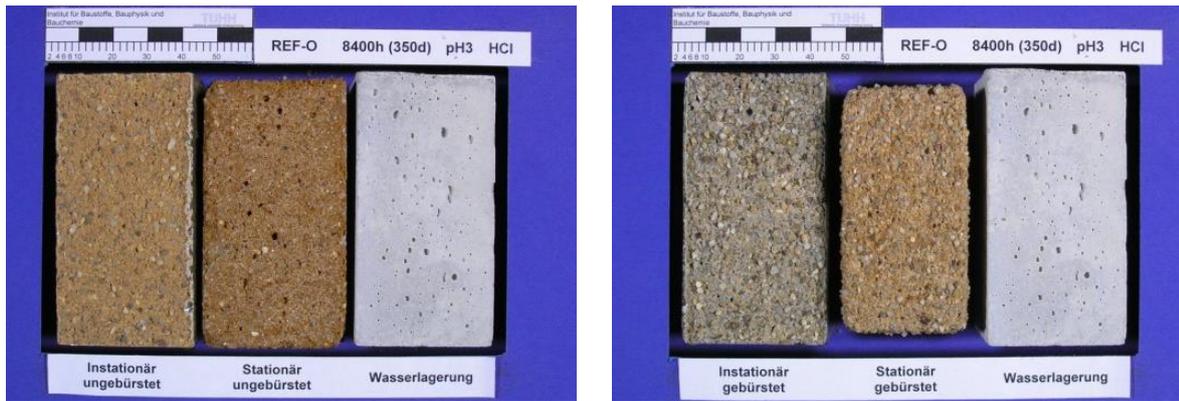


Abbildung 5-6: REF-0' nach der Auslagerung, HCl-pH3 (350 d) (Die unterschiedliche Größe der Probekörper ist durch Unterschiede im stationären und instationären Versuchsaufbau bedingt; es ist nur die Ansichtsfläche relevant)

Neutralisierungs- und Abtragstiefen

Die Abbildungen 5-7 bis 5-9 zeigen die Neutralisierungs- und Abtragstiefen der Mörtel. Es sind jeweils die Ergebnisse für die maximalen Kontaktzeiten dargestellt. Zum direkten Vergleich zwischen den Lagerungsvarianten ist für die Versuche unter stationären Randbedingungen auch das gemittelte Ergebnis nach einer Kontaktzeit von 150 Tagen dargestellt. Insgesamt zeigen die untersuchten Mörtel tendenziell ähnliche Ergebnisse, wenn auch in unterschiedlicher Ausprägung. Während KOM-M eine deutlich höhere Korrosionsgeschwindigkeit aufweist als REF-0', zeigt KOM-P eine geringere Korrosionsgeschwindigkeit.

Ohne regelmäßiges Bürsten bleibt die korrodierte Randschicht in allen Fällen fast vollständig erhalten. Es findet kein nennenswerter Abtrag statt. Dagegen führt ein regelmäßiges Bürsten bei KOM-M zu einem deutlichen Abtrag von etwa 5 - 10 mm. Bei REF-0' und KOM-P werden geringere Abtragstiefen von etwa 3 mm bzw. 1 - 2 mm erreicht. Auch für die Neutralisierungstiefen ist ein Einfluss des Bürstens zu erkennen. So werden bei allen Mörteln mit Bürsten höhere Werte erreicht als ohne Bürsten. Die Differenz ist bei KOM-M mit 40 - 70 % am höchsten und bei KOM-P mit etwa 20 - 30 % am geringsten. REF-0 liegt mit 30 - 60 % dazwischen. Insgesamt werden maximale Neutralisierungstiefen von 11,6 mm (KOM-M), 4,5 mm (REF-0') und 2,9 mm (KOM-P) erreicht. Betrachtet man die Unterschiede zwischen instationärer und stationärer Lagerung, ergibt sich kein eindeutiges Bild. Ein Vergleich der Abtragstiefen erscheint nur für die gebürsteten Proben sinnvoll. Bei den ungebürsteten Proben waren die Werte kaum messbar und können auch durch die mechanische Beanspruchung während der Umlagerung beeinflusst sein. Ein Vergleich der gebürsteten Proben nach gleicher Kontaktzeit zeigt bei allen Mörteln höhere Werte nach einer instationären Lagerung. Für KOM-P wird hier sogar nach 150 Tagen Kontaktzeit ein höherer Abtrag ermittelt als bei stationärer Lagerung nach 350 Tagen. Für REF-0' liegen beide Werte auf dem gleichen Niveau.

Betrachtet man die Neutralisierungstiefen in Abhängigkeit von der Lagerungsvariante hat das Bürsten einen entscheidenden Einfluss. Für die gebürsteten Mörtelprismen bestätigt sich der Einfluss der instationären Lagerung, wenn auch in geringerem Maße. Alle Mörtel weisen nach gleicher Kontaktzeit von 150 Tagen höhere Werte auf als nach stationärer Lagerung. Bei REF-0' und KOM-P werden mit 4,1 bzw. 2,6 mm fast die gleichen Neutralisierungstiefen

ermittelt wie nach einer stationären Lagerung von 350 Tagen. Die Korrosion der ungebürsteten Mörtelprismen verläuft deutlich langsamer. Hier ist kein Einfluss der instationären Lagerung zu erkennen. Die instationär und stationär gelagerten Mörtelprismen weisen nach einer Kontaktzeit von 150 Tagen ähnliche Neutralisierungstiefen auf. Für REF-0' liegen die Werte bei 1,6 bzw. 1,8 mm, für KOM-M bei 5,4 bzw. 4,5 mm und für KOM-P bei 1,9 bzw. 1,5 mm.

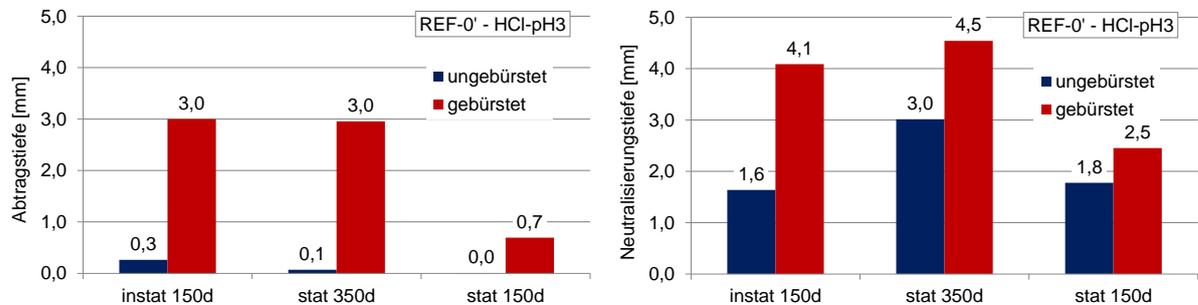


Abbildung 5-7: REF-0', HCl-pH3 (links: Abtragstiefe, rechts: Neutralisierungstiefe, in Abhängigkeit von der Kontaktzeit)

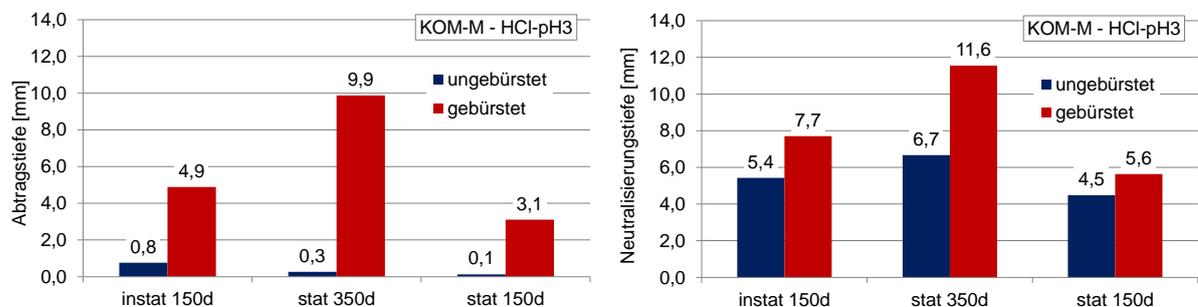


Abbildung 5-8: KOM-M, HCl-pH3 (links: Abtragstiefe, rechts: Neutralisierungstiefe, in Abhängigkeit von der Kontaktzeit)

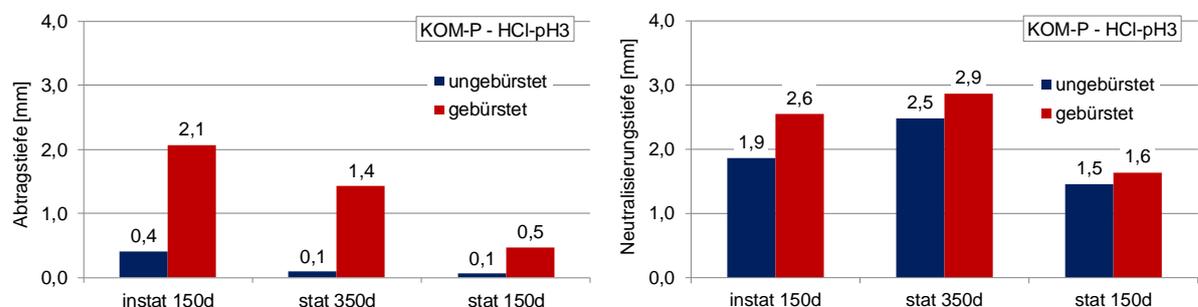


Abbildung 5-9: KOM-P, HCl-pH3 (links: Abtragstiefe, rechts: Neutralisierungstiefe, in Abhängigkeit von der Kontaktzeit)

5.1.5 Korrosion durch Salzsäure (pH 2)

In Abbildung 5-10 sind die Mörtel REF-0 und REF-1 nach der maximalen Versuchsdauer von 168 Tagen im Vergleich zum unkorrodierten Mörtel dargestellt. Die Mörtel wurden nicht gebürstet. Es sind keine Unterschiede zwischen den beiden Mörteln erkennbar. Die korrodierten Mörtel weisen eine bräunliche Färbung auf. Bei den instationär gelagerten Mörteln ist im Gegensatz zu den stationär gelagerten Mörteln ein gewisser Abtrag zu erkennen. Die Ursache wird weniger in der instationären Lagerung selbst als in der erhöhten mechanischen Beanspruchung des regelmäßigen Umlagens gesehen.

Neben der Ermittlung der Neutralisierungs- und Abtragstiefen konnten für beide Mörtel weitere Untersuchungen an der korrodierten Randschicht durchgeführt werden.

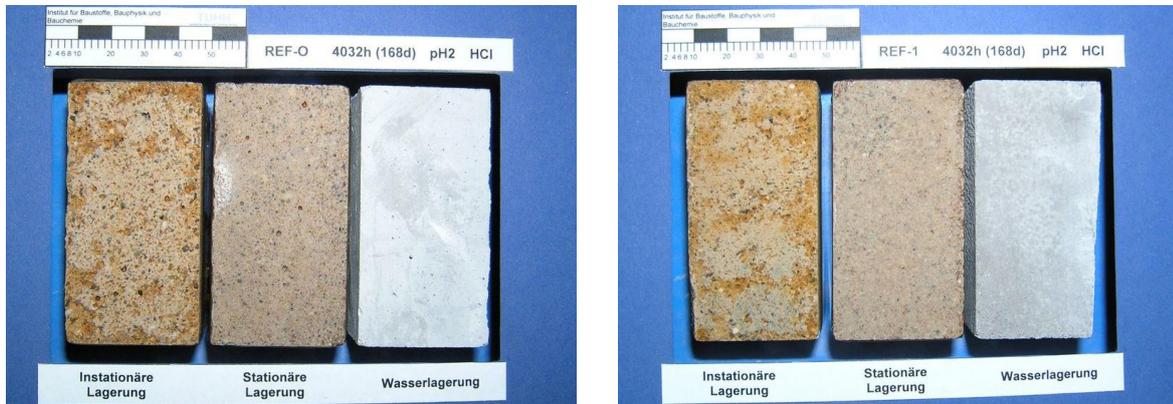


Abbildung 5-10: REF-0 (links) und REF-1 (rechts) nach der Auslagerung, HCl-pH2 (168 d) [77]

Neutralisierungstiefen

In Abbildung 5-11 sind mit Phenolphthalein besprühte Anschnitte von REF-0 und REF-1 nach einer Versuchsdauer von 168 Tagen dargestellt. Die stationär gelagerten Mörtel weisen eine größere Neutralisierungstiefe auf als die instationär gelagerten Mörtel. Aufgrund der reduzierten Kontaktzeit der instationär gelagerten Prismen kann aber noch keine Aussage zum Einfluss der instationären Randbedingungen auf den Korrosionsfortschritt getroffen werden. Die Korrosion von REF-1 ist weiter vorangeschritten als bei REF-0.

Bei beiden Mörteln ist kein nennenswerter Abtrag vorhanden. Die korrodierte Randschicht ist in großen Teilen erhalten und gut zu erkennen. Sie weist eine bräunliche Färbung auf und besitzt eine sehr geringe Stabilität. Insbesondere bei REF-1 ist zu erkennen, dass der mit Phenolphthalein verfärbte Bereich nicht direkt an die korrodierte Randschicht grenzt. Es ist somit ein gut ausgebildeter Übergangsbereich mit deutlich reduziertem pH-Wert vorhanden. Wie stark die Korrosionsprozesse hier bereits vorangeschritten sind, soll mit Hilfe der MIP-Porosität sowie der Untersuchungen in Abschnitt 5.3 betrachtet werden. Bei REF-0 weist der Übergangsbereich eine geringere Dicke auf.

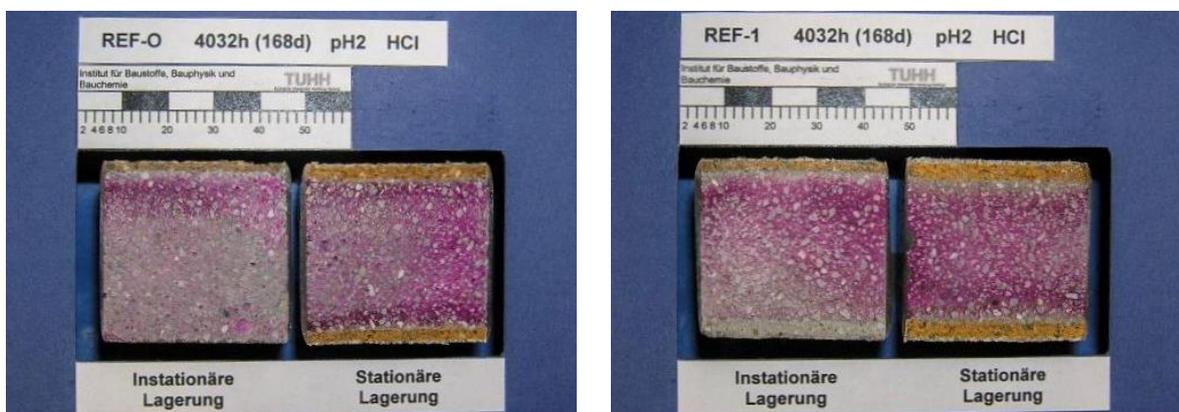


Abbildung 5-11: Anschnitte von REF-0 (links) und REF-1 (rechts) nach der Auslagerung, HCl-pH2 (168 d) [77]

In Abbildung 5-12 ist die zeitliche Entwicklung der Neutralisierungstiefen der Mörtel dargestellt. Die höhere Korrosionsgeschwindigkeit von REF-1 gegenüber REF-0 lässt sich durch den um etwa 50 % erhöhten Verlauf der Neutralisierungstiefen bestätigen. Für die instationär gelagerten Mörtel ist neben der Versuchsdauer auch die reine Kontaktzeit der Mörtel mit der korrosiven Lösung dargestellt. Jetzt zeigen die Kurven unabhängig von der Lagerung eine gute Übereinstimmung. Die Entwicklung der Neutralisierungstiefe ist somit ausschließlich abhängig von der reinen Kontaktzeit mit der Lösung. In Abbildung 5-13 ist die Entwicklung der beiden oben erwähnten Bereiche, die vollständig korrodierte Randschicht und der Übergangsbereich, für REF-1 dargestellt. Bei stationärer Lagerung ist eine zunehmende Dicke des korrodierten Randbereichs zu erkennen, während die Dicke des Übergangsbereichs eher stagniert. Bei instationärer Lagerung scheint die Schichtdicke beider Bereiche in ähnlichem Maße zuzunehmen.

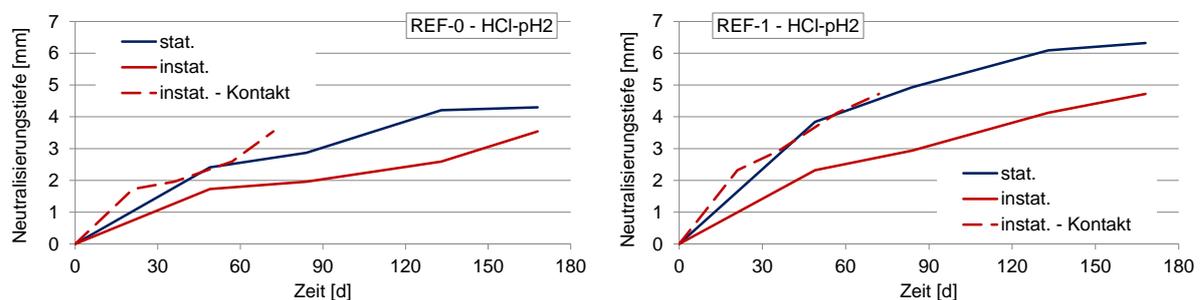


Abbildung 5-12: Neutralisierungstiefen von REF-0 (links) und REF-1 (rechts), HCl-pH2 (Berücksichtigung der Kontaktzeit)

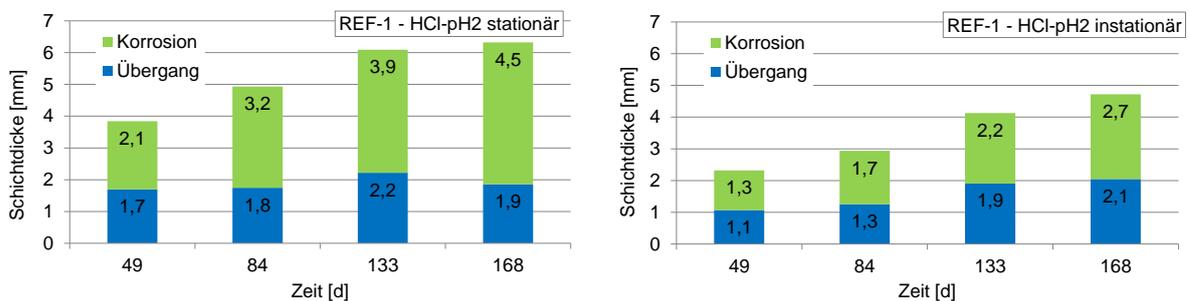


Abbildung 5-13: Vollständig korrodierte Randschicht und Übergangsbereich von REF-1 stationär (links) und instationär (rechts), HCl-pH2

Porenstruktur

Für die vollständig korrodierte Randschicht war eine MIP-Untersuchung aufgrund der geringen Stabilität nur in Pulverform durchführbar. Weitere Informationen hierzu sind in Abschnitt 3.1 enthalten. Es wurden nur Proben des stationär gelagerten REF-0 untersucht. Da die Ergebnisse nicht direkt mit denen der Standardproben vergleichbar sind, kann ihre Interpretation nur Tendenzen zur Entwicklung der Porosität aufzeigen. Die Ergebnisse sind in Abbildung A-2 (Anhang) dargestellt. Es zeigt sich, dass die korrodierten Proben sehr hohe MIP-Porositäten aufweisen. Weiterhin sind so gut wie keine Poren mehr im Nanometerbereich vorhanden, d.h. die Maxima des unkorrodierten Mörtels wurden vollständig abgebaut. Die Ergebnisse deuten außerdem auf einen großen Anteil von Poren im Bereich von etwa 1 - 50 μm hin.

Weiterhin wurden Untersuchungen am Übergangsbereich der stationär gelagerten Mörtelprismen durchgeführt. Die Porenradienverteilungen und MIP-Porositäten (in der Legende) im Vergleich zum unkorrodierten Mörtel sind in Abbildung 5-14 dargestellt.

Die Ergebnisse beider Mörtel sind ähnlich. Es zeigt sich insgesamt nur eine geringe Zunahme der Porosität. Die Kurvenverläufe der unkorrodierten und korrodierten Proben weisen im Porenradienbereich bis etwa 10 nm eine große Übereinstimmung auf. Im größeren Porenradienbereich sind deutliche Veränderungen erkennbar. Bei REF-0 wurde das Maximum bei etwa 30 nm fast vollständig abgebaut. Dafür ist eine deutliche Zunahme der Poren im Bereich von etwa 0,1 - 1 μm zu erkennen. Auch bei REF-1 ergeben sich ein Abbau der Maxima im Bereich von etwa 40 - 200 nm und eine Zunahme im Porenradienbereich bis etwa 1 μm .

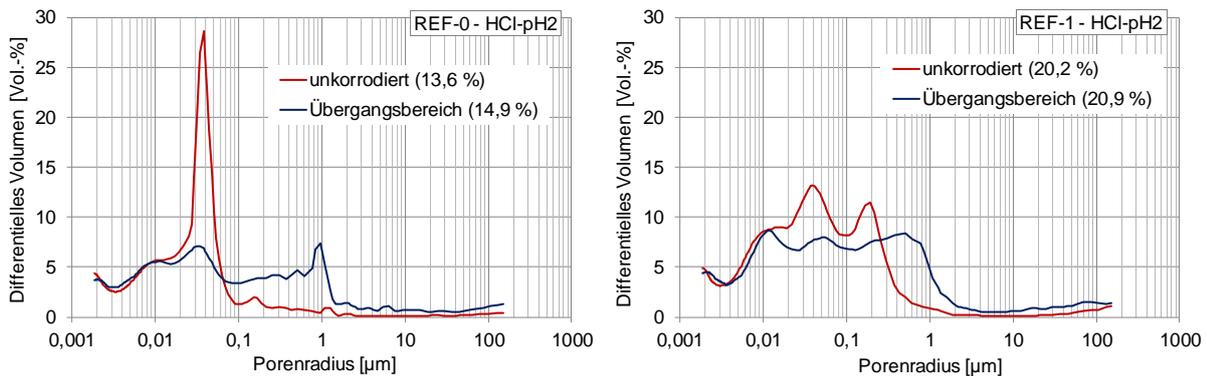


Abbildung 5-14: Porenradienverteilung von REF-0 (links) und REF-1 (rechts), HCl-pH2 (168 d)

Kapillare Wasseraufnahme

Zu allen vier Auslagerungszeitpunkten wurde die kapillare Wasseraufnahme der korrodierten Randbereiche von REF-0 und REF-1 bestimmt. In Abbildung 5-15 (links) ist der Verlauf für REF-0 und REF-1 nach einer Versuchsdauer von 168 Tagen über einen Zeitraum von 24 Stunden im Vergleich zum unkorrodierten Mörtel dargestellt. Die erhöhte Wasseraufnahme im Anfangsbereich ist deutlich zu erkennen. Bei REF-0 zeigt sich anschließend ein Plateau, bevor die Kurve wieder ansteigt. Im weiteren Verlauf verhält sich die Steigung ähnlich wie beim unkorrodierten Mörtel. Bei REF-1 ist das Plateau nur beim stationär gelagerten Mörtel zu erkennen. Allerdings ist auch hier im weiteren Verlauf eine ähnliche Steigung wie beim unkorrodierten Mörtel vorhanden. Der deutliche Kurvenabfall bei REF-1 nach etwa $3 \text{ h}^{0,5}$ wird durch das Erreichen der maximalen Steighöhe erklärt. Es zeigt sich, dass zur Beurteilung der kapillaren Wasseraufnahme des korrodierten Randbereichs nur die Anfangssteigung der Kurven berücksichtigt werden sollte. In Abbildung 5-15 (rechts) ist dagegen für die stationär gelagerten Mörtel von REF-1 die kapillare Wasseraufnahme in Abhängigkeit vom Auslagerungszeitpunkt dargestellt. Es ist eine Zunahme der Anfangssteigung mit zunehmender Versuchsdauer zu erkennen.

Abbildung 5-16 zeigt den Verlauf der kapillaren Wasseraufnahme nach einer Versuchsdauer von 168 Tagen in Abhängigkeit von der Lagerungsvariante. Die Anfangssteigung hat bei beiden Lagerungsvarianten gegenüber dem unkorrodierten Mörtel deutlich zugenommen.

Weiterhin ist die Anfangssteigung der stationär gelagerten gegenüber den instationär gelagerten Mörtelprismen stark erhöht. Auch im korrodierten Randbereich verfügt REF-1 weiterhin über eine deutlich höhere kapillare Wasseraufnahme als REF-0.

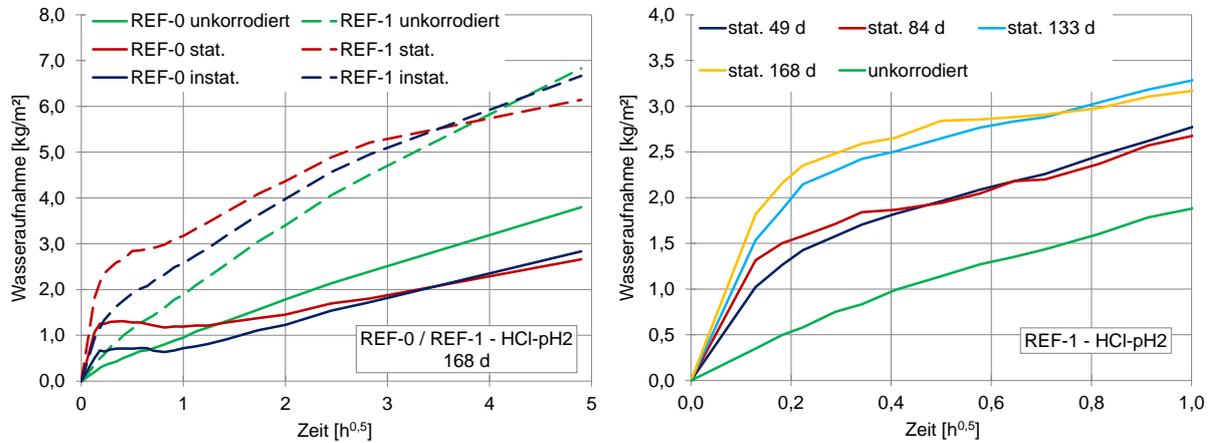


Abbildung 5-15 Kapillare Wasseraufnahme von REF-0 und REF-1 im Vergleich nach 168 d (links) und von REF-1 (stationär) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer (rechts), HCl-pH2

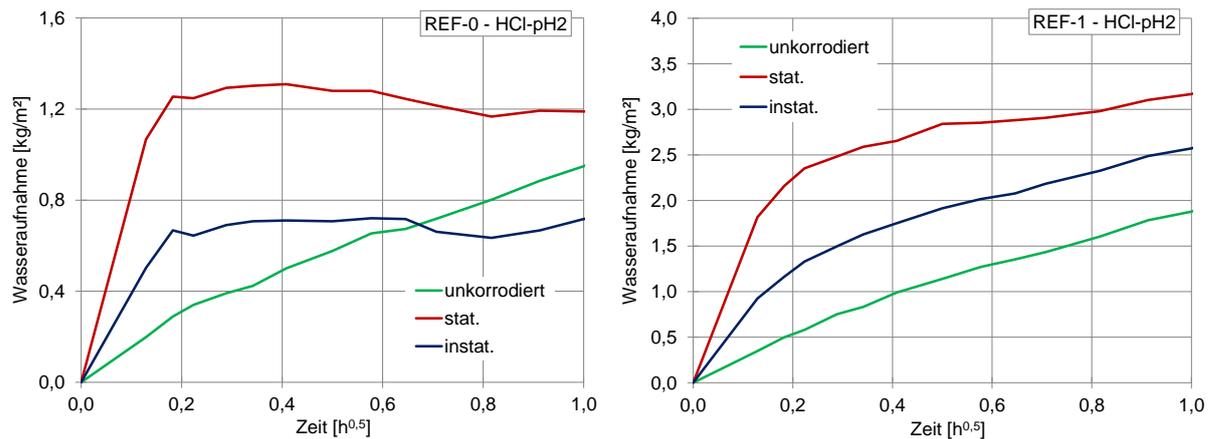


Abbildung 5-16 Kapillare Wasseraufnahme von REF-0 (links) und REF-1 (rechts) nach 168 d, HCl-pH2

5.1.6 Korrosion durch Schwefelsäure (pH 3)

In Abbildung 5-17 ist der Mörtel REF-0' nach einer Versuchsdauer von 350 Tagen im Vergleich zum unkorrodierten Mörtel dargestellt. Die Mörtel weisen eine bräunliche Färbung auf. Weiterhin ist besonders bei den gebürsteten Mörteln ein gewisser Abtrag sichtbar. Auf dem ungebürsteten Prisma aus der instationären Lagerung sind in geringem Maße weiße Ablagerungen zu erkennen. Abbildung 5-18 zeigt die ungebürsteten Prismen der Mörtel KOM-M und KOM-P. Die stationär gelagerten Prismen zeigen eine deutliche Krustenbildung. Bei KOM-M weist die Kruste eine weiße Verfärbung auf und deutet auf eine leichte Volumenzunahme hin. Auf den instationär gelagerten Prismen beider Mörtel sind weiße Ablagerungen vorhanden.

Für alle Mörtel wurde die Neutralisierungs- und Abtragstiefe ermittelt. Während es für die Mörtel REF-0' und KOM-P aufgrund der Dicke und Stabilität möglich war weitere Untersuchungen an der korrodierten Randschicht durchzuführen, war dies für KOM-M aufgrund der geringen Stabilität nicht möglich.

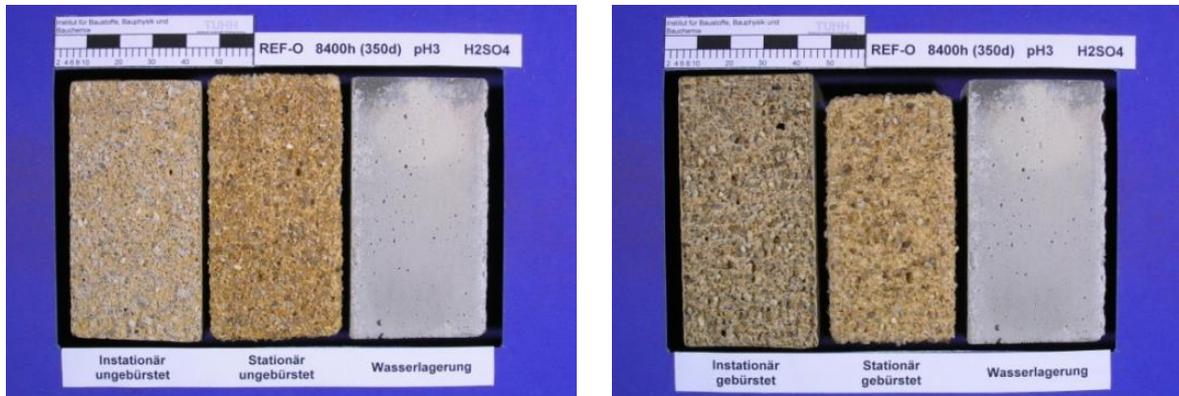


Abbildung 5-17: REF-0' nach der Auslagerung, H₂SO₄-pH3 (350 d)

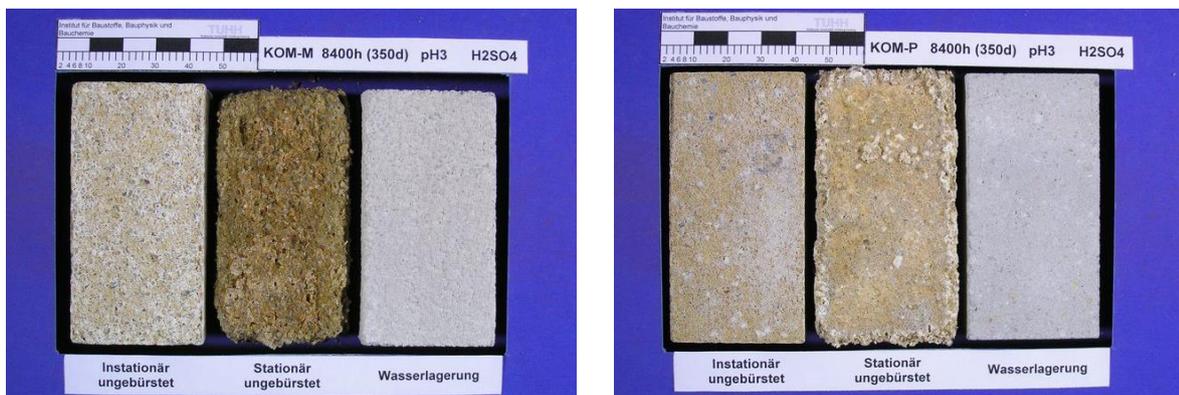


Abbildung 5-18: KOM-M (links) und KOM-P (rechts) nach der Auslagerung, H₂SO₄-pH3 (350 d)

Neutralisierungs- und Abtragstiefen

Die Mörtel REF-0' und KOM-P weisen im untersuchten Zeitraum nur minimale Abtragstiefen und im Fall der stationär gelagerten, ungebürsteten Mörtel sogar eine leichte Volumenzunahme auf. Wie in Abbildung 5-19 dargestellt, führt das Bürsten von KOM-M zu hohen Abtragstiefen von bis zu 7,4 mm. In Abbildung 5-19 und 5-20 ist zu erkennen, dass das Bürsten unabhängig vom betrachteten Mörtel einen deutlichen Einfluss auf den Korrosionsfortschritt hat. Besonders ausgeprägt ist der Effekt bei KOM-M. Hier wird mit Bürsten eine zwei- bis dreimal so hohe Neutralisierungstiefe von bis zu 8,6 mm erreicht. Auch ohne Abtrag führt das Bürsten bei REF-0' mit 2,4 mm zu einem um 40 % erhöhten, bei KOM-P mit 2,4 mm zu einem um 80 % erhöhten Wert.

Bei REF-0' und KOM-M ist ein beschleunigter Korrosionsfortschritt durch die instationären Randbedingungen deutlich zu erkennen. Unabhängig vom Bürsten weisen die Mörtel nach einer Kontaktzeit von 150 Tagen bei instationärer Lagerung deutlich höhere Neutralisie-

rungstiefen auf als bei stationärer Lagerung. Bei KOM-M werden zwei- bis dreimal so hohe Werte erreicht, bei REF-O' sind die Werte um 50 - 80 % erhöht. Bei KOM-P zeigt sich diese Tendenz nur in geringerem Maße. Unabhängig vom betrachteten Mörtel ist ein deutlicher Einfluss des Bürstens erkennbar.

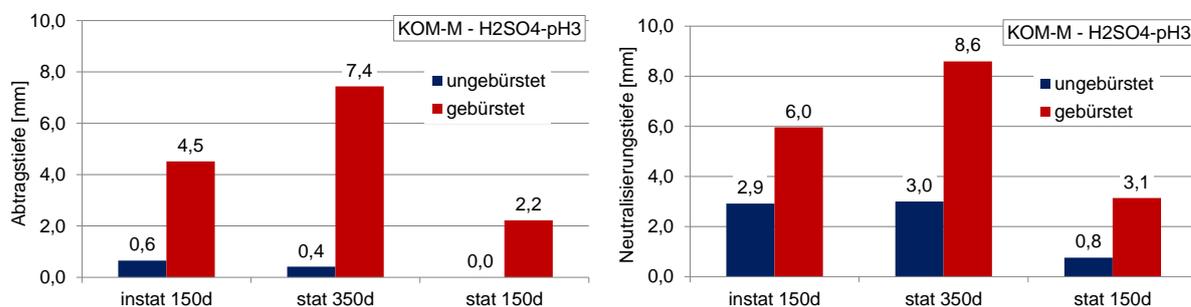


Abbildung 5-19: KOM-M, H₂SO₄-pH₃ (links: Abtragstiefe, rechts: Neutralisierungstiefe, in Abhängigkeit von der Kontaktzeit)

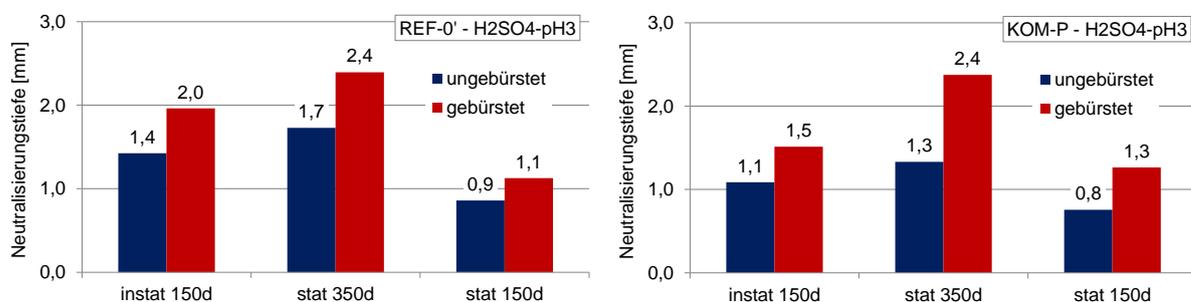


Abbildung 5-20: Neutralisierungstiefe in Abhängigkeit von der Kontaktzeit, H₂SO₄-pH₃ (links: REF-O', rechts: KOM-P)

Porenstruktur

In Abbildung 5-21 sind die Porenradienverteilungen und MIP-Porositäten (aufgeführt in der Legende) der korrodierten Randschicht der Mörtel REF-O' und KOM-P im Vergleich zum unkorrodierten Material dargestellt. Die Ergebnisse sind für beide Mörtel ähnlich. Ein klarer Einfluss des Bürstens ist nicht vorhanden. Der Kurvenverlauf der instationär gelagerten Proben zeigt keine deutlichen Veränderungen. Es ist nur eine leichte Tendenz hin zu größeren Porenradien erkennbar. Die Kurven der stationär gelagerten Proben weisen im Porenradiusbereich bis etwa 10 nm eine große Übereinstimmung mit dem unkorrodierten Material auf. Im größeren Porenbereich zeigt sich eine deutliche Verschiebung hin zu größeren Porenradien. Während die unkorrodierten Mörtel deutliche Maxima im Bereich von etwa 5 - 50 nm und keine wesentlichen Anteile oberhalb von 1 µm aufweisen, verfügen die korrodierten stationär gelagerten Mörtel über hohe Anteile im Bereich von etwa 1 - 20 µm. Insgesamt hat die Porosität bei diesen Proben zugenommen.

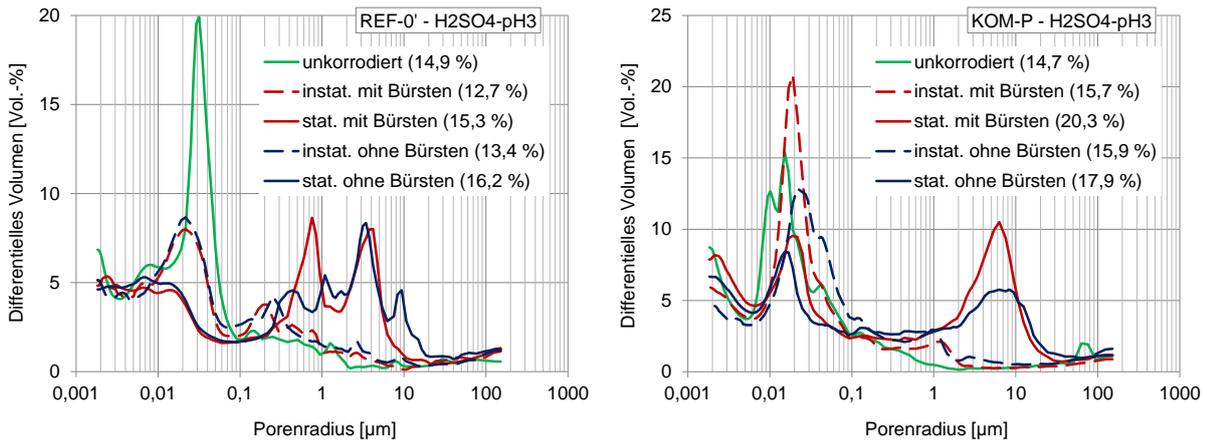


Abbildung 5-21: Porenradienverteilung von REF-0' (links) und KOM-P (rechts), H₂SO₄-pH3 (350 d)

Kapillare Wasseraufnahme

In Abbildung 5-22 ist die kapillare Wasseraufnahme der korrodierten Randbereiche von REF-0' und KOM-P nach einer Versuchsdauer von 350 Tagen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Mörtelprismen der instationären Lagerung eine geringere kapillare Wasseraufnahme zeigen als die unkorrodierten Mörtel, während die Mörtelprismen der stationären Lagerung eine erhöhte Wasseraufnahme aufweisen. Ein eindeutiger Einfluss des Bürstens ist nicht erkennbar. Die Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den Veränderungen der Porenstruktur.

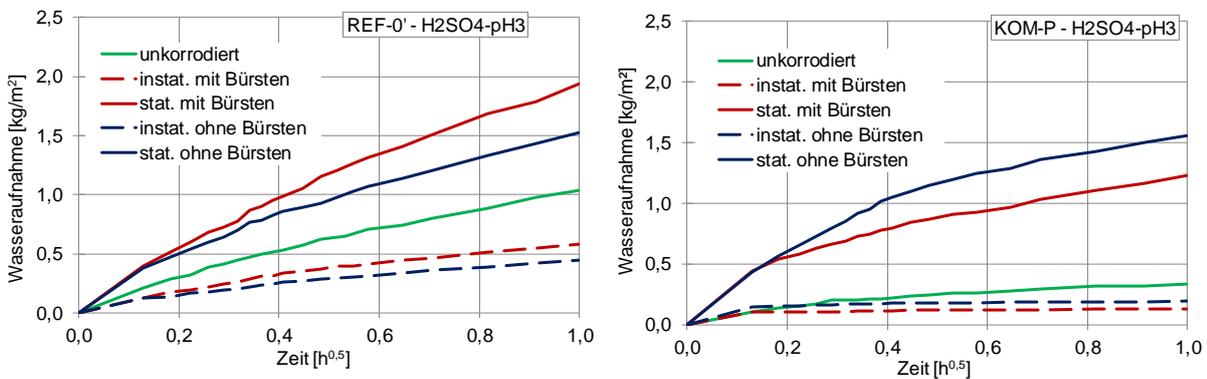


Abbildung 5-22 Kapillare Wasseraufnahme von REF-0' (links) und KOM-P (rechts), H₂SO₄-pH3 (350 d)

5.1.7 Korrosion durch Ammoniumnitratlösung (50 g NH₄NO₃/l)

In Abbildung 5-23 ist beispielhaft der Mörtel REF-0' nach einer Versuchsdauer von 350 Tagen im Vergleich zum unkorrodierten Mörtel dargestellt. Die beiden ungebürsteten Mörtel unterscheiden sich optisch kaum vom unkorrodierten Material. Dagegen ist bei den gebürsteten Proben ein Abtrag deutlich zu erkennen. Die Mörtelprismen der stationären Lagerung weisen darüber hinaus eine dunkle Verfärbung auf.

Auf den stationär gelagerten Prismen kam es in den ersten Versuchswochen zur Bildung weißer Ablagerungen, die mittels FT-IR als Calciumcarbonat identifiziert werden konnten. Hierbei handelt es sich vermutlich um ein Reaktionsprodukt der gelösten Calcium-Ionen des Zementsteins mit dem im Wasser gelösten Kohlenstoffdioxid [70]. Mit zunehmender Versuchsdauer haben sich die Ablagerungen wieder gelöst. Auch das Bürsten hat dazu beigetragen. Es ist anzunehmen, dass die Ablagerungen zumindest bei den ungebürsteten Mörtelprismen zur Behinderung des Stofftransports und somit zu einer Verzögerung des Korrosionsprozesses geführt haben.

Neben der Ermittlung der Neutralisierungs- und Abtragstiefen konnten aufgrund der großen Dicke und Stabilität an allen drei Mörteln weitere Untersuchungen der korrodierten Randschicht durchgeführt werden.

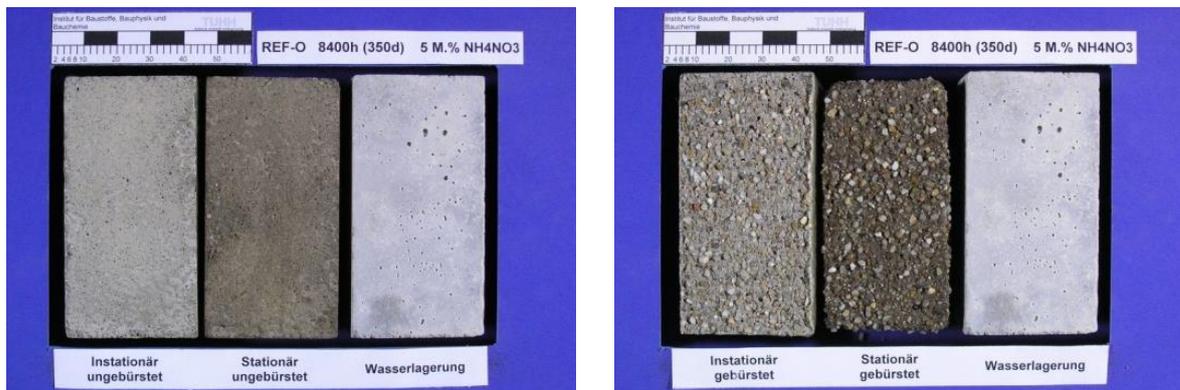


Abbildung 5-23: REF-O' nach der Auslagerung, NH₄NO₃-50 (350 d)

Neutralisierungstiefen

Da alle Mörtel nur sehr geringe Abtragstiefen aufweisen, sind in Abbildung 5-24 und 5-25 ausschließlich die Neutralisierungstiefen der Mörtel dargestellt. Für KOM-P und KOM-M zeigt sich unabhängig vom Bürsten eine ähnliche Entwicklung der Neutralisierungstiefen. Für KOM-P werden Werte bis zu 12,6 mm erreicht. Bei KOM-M kommt es zu einer vollständigen Neutralisierung der Probekörper, d.h. einer Neutralisierungstiefe von 20 mm. Für REF-O' gilt diese Feststellung nur für die instationär gelagerten Proben. Bei den stationär gelagerten Proben wird ohne Bürsten eine geringere Neutralisierungstiefe erreicht. Die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich in der oben beschriebenen Calciumcarbonat-Ablagerung. Da sie bei den ungebürsteten Proben länger Bestand hatte, ist eine stärkere Behinderung der Transportprozesse anzunehmen. Für REF-O' wird eine maximale Neutralisierungstiefe von 17,3 mm erreicht.

Vergleicht man den Korrosionsverlauf beider Lagerungsvarianten, ergeben sich für REF-O' und KOM-P deutlich höhere Werte für die stationär gelagerten Mörtel. Eine Berücksichtigung der reinen Kontaktzeit führt allerdings zu gleichen Neutralisierungstiefen für die stationäre und instationäre Lagerung. Die Proben von KOM-M weisen nach einer Versuchsdauer von 350 Tagen bereits die maximale Neutralisierungstiefe von 20 mm auf. Für eine genauere Betrachtung ist deshalb auch die Entwicklung der Neutralisierungstiefe über die

reine Kontaktzeit dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass die stationär gelagerten Mörtelprismen bereits nach einer Versuchsdauer von 210 Tagen die maximale Neutralisierungstiefe erreicht haben. Aufgrund fehlender Auslagerungszeitpunkte zwischen 70 und 210 Tagen ist nicht festzustellen, ab wann dieser Wert tatsächlich vorlag. Der Kurvenverlauf lässt vermuten, dass er bereits deutlich früher, zu einem ähnlichen Zeitpunkt wie bei den instationär gelagerten Mörtelprismen, erreicht wurde. Der Neutralisierungsfortschritt scheint somit bei allen Mörteln ausschließlich von der reinen Kontaktzeit mit der korrosiven Lösung abhängig zu sein.

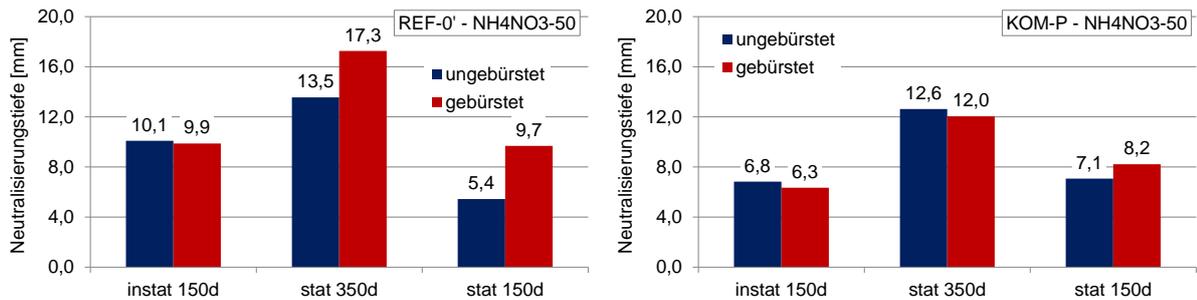


Abbildung 5-24: Neutralisierungstiefen von REF-O' (links) und KOM-P (rechts), NH₄NO₃-50

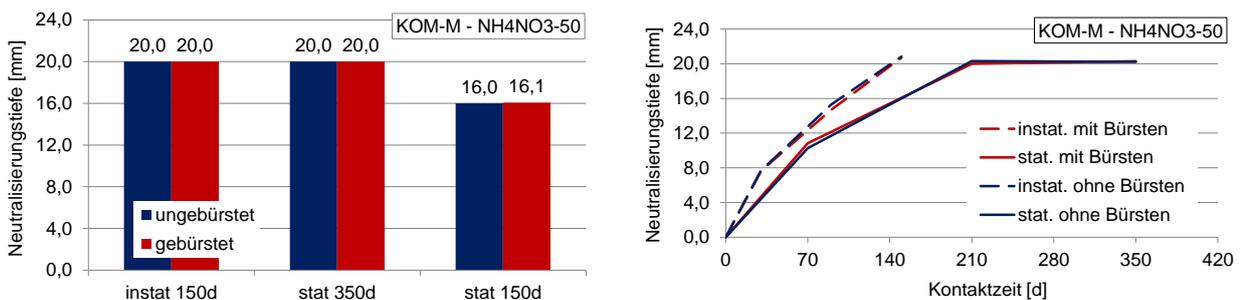


Abbildung 5-25: Neutralisierungstiefen von KOM-M, NH₄NO₃-50

Porenstruktur

In Abbildung 5-26 und 5-27 ist die Porenradialverteilung und MIP-Porosität (aufgeführt in der Legende) des korrodierten Randbereichs im Vergleich zum unkorrodierten Mörtel dargestellt. Die Porenstruktur der gebürsteten und ungebürsteten Proben weist eine gute Übereinstimmung auf. Insgesamt verfügen die korrodierten Mörtel über eine deutlich erhöhte Porosität. Die Porositäten der stationär gelagerten Proben sind größer als die der instationär gelagerten Proben. Bei KOM-P ist die Zunahme mit bis zu 145 % am höchsten, gefolgt von REF-O' mit bis zu 90 %. Bei KOM-M ist die Zunahme mit etwa 40 % am geringsten. Für die stationär gelagerten Proben kommt es zu einem Abbau des Maximums im Bereich von 10 - 100 nm. Dafür weisen sie sowohl eine Zunahme im sehr kleinen Porenradialbereich von wenigen Nanometern als auch im größeren Bereich von etwa 0,1 - 1 µm auf. Für die instationär gelagerten Proben ist diese Tendenz in geringerem Ausmaß zu erkennen.

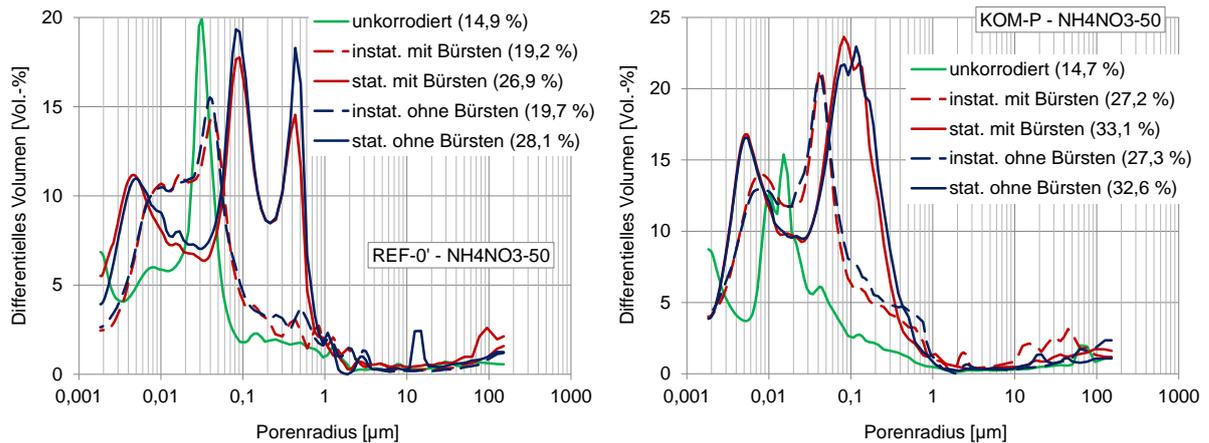


Abbildung 5-26: Porenradienverteilung von REF-O' (links) und KOM-P (rechts), NH_4NO_3 -50 (350 d)

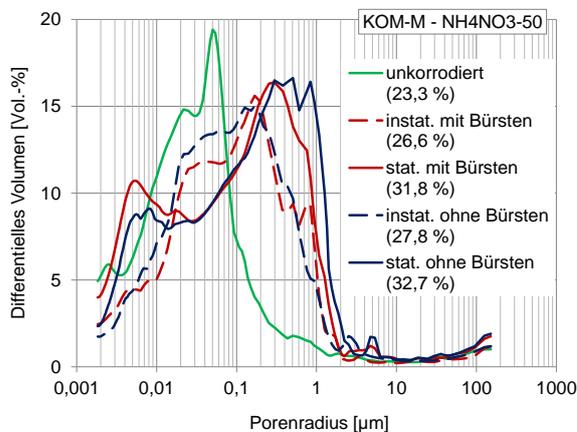


Abbildung 5-27: Porenradienverteilung von KOM-M, NH_4NO_3 -50 (350 d)

Kapillare Wasseraufnahme

In Abbildung 5-28 und 5-29 ist die kapillare Wasseraufnahme der korrodierten Randbereiche dargestellt. Alle Mörtel zeigen ähnliche Ergebnisse. Die Kurven der gebürsteten und ungebürsteten Mörtelprismen stimmen miteinander überein. Ein Einfluss des Bürstens ist somit nicht zu erkennen. Die Proben der stationären Lagerung weisen eine deutlich höhere kapillare Wasseraufnahme auf als die unkorrodierten Mörtel. Bei REF-O' zeigen sich keine Unterschiede in der kapillaren Wasseraufnahme der instationär gelagerten und unkorrodierten Mörtel. Dagegen sind bei KOM-P und KOM-M auch für die instationär gelagerten Mörtel deutlich erhöhte Werte zu erkennen, die allerdings unterhalb der Werte der stationär gelagerten Mörtel liegen.

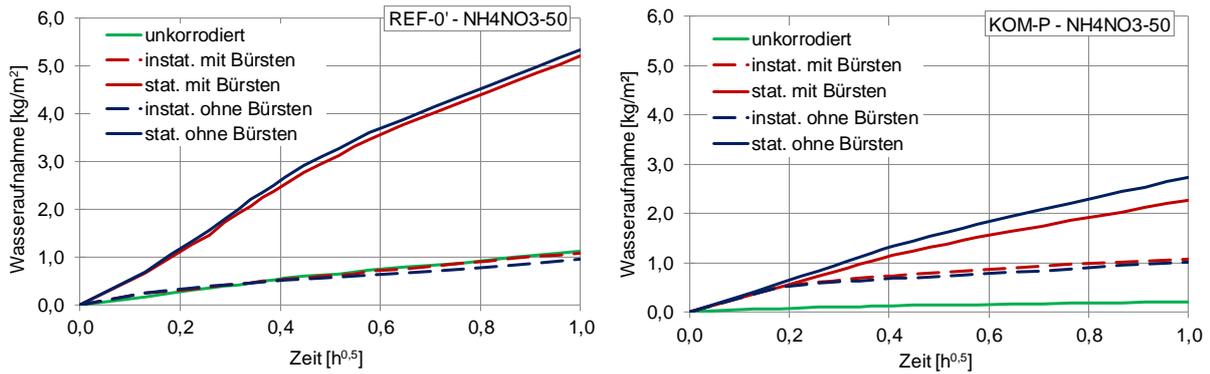


Abbildung 5-28: Kapillare Wasseraufnahmen von REF-0' (links) und KOM-P (rechts), NH₄NO₃-50 (350 d)

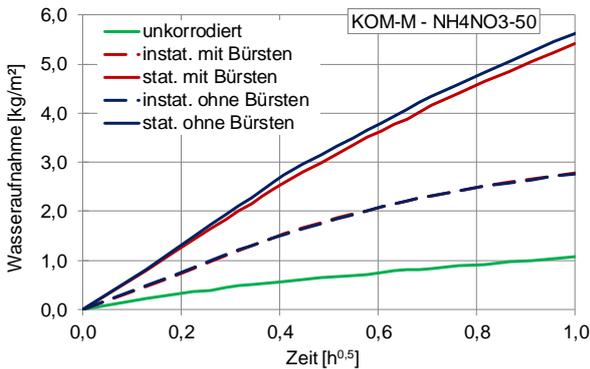


Abbildung 5-29: Kapillare Wasseraufnahmen von KOM-M, NH₄NO₃-50 (350 d)

5.1.8 Diskussion der Ergebnisse

Die experimentellen Untersuchungen haben gezeigt, dass die zugegebenen Zusatzmittel keinerlei Einfluss auf den Korrosionsverlauf haben. Dies gilt unabhängig von der korrosiven Lösung unter stationären und instationären Randbedingungen. Dieses Ergebnis war für das Abdichtungsmittel zu erwarten, da bereits im unkorrodierten Zustand kein Einfluss auf die Eigenschaften des Mörtels zu erkennen war. Für das Dichtungsmittel wurde zumindest bei instationären Randbedingungen eine geringere Korrosionsgeschwindigkeit erwartet, da die kapillare Wasseraufnahme sowohl im unkorrodierten als auch im korrodierten Zustand deutlich reduziert war.

Die verschiedenen Mörtel zeigen prinzipiell ein ähnliches Korrosionsverhalten, variieren allerdings deutlich in ihrer Beständigkeit. In Serie 1 zeigt KOM-M eine deutlich höhere und KOM-P eine geringere Korrosionsgeschwindigkeit als der Referenzmörtel REF-0'. In Serie 2 zeigt REF-1 eine um etwa 50 % höhere Korrosionsgeschwindigkeit als REF-0. Die Ursache hierfür liegt in den Porositätseigenschaften der Mörtel. So weisen KOM-M und REF-1 hohe Porositäten sowie ein ausgeprägtes Kapillarporensystem auf. KOM-P verfügt neben einer geringen Porosität dagegen über eine sehr feine Porenstruktur. Der Referenzmörtel REF-0' / REF-0 liegt mit seinen Porositätseigenschaften dazwischen. Auch die ermittelten Transporteigenschaften der unkorrodierten Mörtel ließen dieses Ergebnis erwarten.

Salzsäureangriff

Es wurde ein Salzsäureangriff mit pH 3 (Serie 1) und pH 2 (Serie 2) untersucht. Ein Teil der Proben in Serie 1 wurde regelmäßig gebürstet. Die Proben in Serie 2 wurden nicht gebürstet. Die Verringerung des pH-Werts resultiert in einer deutlich erhöhten Korrosionsgeschwindigkeit. Der Korrosionsprozess verläuft bei beiden pH-Werten und allen Mörteln prinzipiell gleich. Die korrodierte Randschicht zeigt eine zwar vorhandene, aber geringe Stabilität. Ohne Bürsten verbleibt sie nahezu vollständig auf der Probekörperoberfläche. Das Bürsten führt allerdings im Verhältnis zur Neutralisierungstiefe zu einem hohen Abtrag. Es verbleibt nur ein schmaler Übergangsbereich mit 1 - 3 mm auf der Probekörperoberfläche. Im Fall des Salzsäureangriffs mit pH 2 ist der Übergangsbereich besonders bei REF-1 gut zu erkennen. Er verfügt über einen pH-Wert unterhalb des Umschlagpunkts von Phenolphthalein, weist aber eine verhältnismäßig hohe Festigkeit auf. Die Betrachtung von REF-0 und REF-1 mittels MIP zeigt eine nur geringfügig erhöhte Porosität. Die Ursache wird in der Probenpräparation vermutet, da beim Abtrennen des schmalen Bereichs ein gewisser Anteil an unkorrodiertem Material mit in die Probe gelangt sein kann. Dennoch zeigt die Porenstruktur deutliche Veränderungen. Während die Poren im Gelporenbereich weiterhin vorhanden sind, ist ein Abbau feiner Kapillarporen sowie eine Zunahme im größeren Kapillarporenbereich festzustellen. Das deutet darauf hin, dass die C-S-H-Phasen im Übergangsbereich noch weitgehend unverändert sind. Im Übergangsbereich wäre aufgrund des geringen pH-Werts zumindest ein Auslaugen der C-S-H-Phasen zu erwarten. Die Veränderung des Kapillarporensystems zeigt die Auflösung des Portlandits. Wie weit der Prozess vorangeschritten ist, kann nicht beurteilt werden. Die geringe Stabilität der vollständig korrodierten Randschicht lässt auf eine vollständige Auflösung der vorhandenen Festphasen und den Verbleib von amorphem Siliziumdioxid schließen. Die braune Verfärbung deutet auf die Anwesenheit eisenhaltiger Phasen hin. Eine genauere Betrachtung der Zusammensetzung wird in Abschnitt 5.3 vorgenommen.

Wie erwartet, hat der Abtrag der korrodierten Randschicht durch Bürsten generell eine höhere Korrosionsgeschwindigkeit zur Folge. Sie wirkt somit trotz ihrer vermutlich hohen Porosität als Schutzschicht für das unkorrodierte Material und verlangsamt den Korrosionsprozess. Darüber hinaus scheint der Abtrag Auswirkungen auf den Einfluss der instationären Lagerung zu haben. Bei den gebürsteten Proben der Serie 1 werden für alle Mörtel nach einer Kontaktzeit von 150 Tagen instationärer Lagerung etwa die gleichen Neutralisierungstiefen erreicht wie nach 350 Tagen stationärer Lagerung. Dies zeigt eine Beschleunigung des Korrosionsprozesses. Bei den ungebürsteten Mörteln ist die Neutralisierungstiefe dagegen abhängig von der reinen Kontaktzeit. Diese Ergebnisse konnten in Serie 2 bestätigt werden. Die Vermutung, dass instationäre Randbedingungen bei einem porösen Mörtel mit ausgeprägtem Kapillarporensystem wie REF-1 zu einer Beschleunigung des Korrosionsprozesses führen, ließ sich nicht bestätigen. Nur im Fall des Materialabtrags und somit einem nahezu direkten Kontakt der korrosiven Lösung zum unkorrodierten Material ist eine Beschleunigung festzustellen. Hier kommt vermutlich der kapillare Stofftransport zum Tragen. Bei einer intakten Schutzschicht ist dieser Einfluss nicht vorhanden. Eventuell tritt die Funktion der Schutzschicht bei der instationären Lagerung besonders hervor. Die regelmäßi-

ge Austrocknung könnte eine Gefügeverdichtung zur Folge haben. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur kapillaren Wasseraufnahme der korrodierten Mörtel deuten aber nicht darauf hin. Unabhängig von der Lagerungsvariante zeigen alle Mörtel eine deutlich erhöhte Anfangssteigung. Die instationär gelagerten Mörtel weisen zwar geringere Werte auf als die stationär gelagerten Mörtel. Berücksichtigt man aber die reine Kontaktzeit, liegen sie auf dem gleichen Niveau. Eine MIP-Untersuchung der vollständig korrodierten Randschicht war aufgrund der geringen Stabilität nur an Pulverproben möglich. Die Ergebnisse zeigen den vollständigen Abbau der Porosität im Nanometer-Bereich sowie eine hohe Porosität im Bereich von etwa 1 - 50 μm . Die Ergebnisse der Serie 2 deuten darauf hin, dass unter instationären Bedingungen die Schichtdicke des Übergangsbereichs mit zunehmender Versuchsdauer steigt. Eine Ursache hierfür konnte nicht gefunden werden. Dennoch könnte auch dies zu einer Verzögerung des Korrosionsfortschritts beitragen. Die MIP-Untersuchung zeigte keine deutliche Zunahme der Porosität, aber einen Abbau der Maxima sowie eine Zunahme der Porosität im Bereich bis zu 1 μm .

Schwefelsäureangriff

Weiterhin wurde ein Schwefelsäureangriff mit pH 3 untersucht. Es ist anzunehmen, dass es bei allen Mörteln zu einer Phasenneubildung kommt. Bei KOM-M und KOM-P ist an den ungebürsteten Probekörpern eine Krustenbildung mit teilweise weißer Verfärbung zu erkennen, die auf Gips schließen lässt. Bei REF-0' ist die Ausprägung nur sehr schwach, so dass die Bildung von Gips nur vermutet werden kann. Eine genauere Betrachtung der Zusammensetzung wird in Abschnitt 5.3 vorgenommen.

Die Mörtel zeigen nach einer Versuchsdauer von 350 Tagen sehr unterschiedliche Korrosionstiefen. Die korrodierte Randschicht ist im Fall von REF-0' und KOM-P von einer so großen Stabilität, dass sie sich auch durch regelmäßiges Bürsten nicht entfernen lässt. Dennoch führt das Bürsten zu einer Beschleunigung des Korrosionsfortschritts. Die gebürsteten Proben weisen deutlich erhöhte Neutralisierungstiefen auf. Die MIP-Ergebnisse lassen keine Abhängigkeit der Porenstruktur vom Bürsten erkennen. Weiterhin gibt es keine Unterschiede in der kapillaren Wasseraufnahme zwischen den gebürsteten und ungebürsteten Proben. Dennoch scheint die Phasenneubildung zu einer Porenverstopfung an der Probekörperoberfläche zu führen, die durch das Bürsten reduziert wird. Im Fall von KOM-M ist die Stabilität der korrodierten Randschicht so gering, dass sie durch Bürsten nahezu komplett entfernt wird. Dies führt zu einer sehr starken Beschleunigung des Korrosionsfortschritts. So bewirkt der regelmäßige Abtrag eine fast dreimal so hohe Neutralisierungstiefe. Der beschriebene Einfluss des Bürstens lässt sich in ähnlichem Maße auch bei den instationär gelagerten Proben erkennen. Die instationäre Lagerung führt bei allen Mörteln, sowohl gebürstet als auch ungebürstet, zu einer erhöhten Korrosionsgeschwindigkeit. So werden nach einer Kontaktzeit von 150 Tagen instationärer Lagerung jeweils höhere Neutralisierungstiefen erreicht als bei stationärer Lagerung. Die Annahme, dass die zwischenzeitliche Austrocknung der Proben die Phasenneubildung begünstigen könnte und durch eine stärkere Porenverstopfung zu einer reduzierten Korrosionsgeschwindigkeit führt, wird somit nicht bestätigt. Die MIP-Untersuchung würde diese Annahme allerdings unterstützen. Die korrodierte Randschicht der instationär gelagerten Proben zeigt im Gegensatz zu den stationär gelagerten Proben

keine deutlichen Unterschiede zum unkorrodierten Mörtel. Die Annahme, dass ggf. eine Mikrorissbildung zu einer erhöhten kapillaren Lösungsaufnahme und somit zu einer erhöhten Korrosionsgeschwindigkeit führt, konnte durch die Versuche zur kapillaren Wasseraufnahme nicht bestätigt werden. Die Anfangssteigung ist bei den instationär gelagerten Proben deutlich geringer als bei den stationär gelagerten Proben, im Fall von REF-0' sogar geringer als im Ausgangszustand. Warum die instationäre Lagerung trotzdem eine erhöhte Korrosionsgeschwindigkeit zur Folge hat, kann nur anhand weiterer Untersuchungen beantwortet werden.

Angriff durch Ammoniumnitratlösung

Zusätzlich wurde der Angriff durch eine Ammoniumnitratlösung untersucht. Die korrodierte Randschicht wies bei allen Mörteln eine so hohe Stabilität auf, dass sie auch durch regelmäßiges Bürsten nicht abgetragen werden konnte. Es ist somit davon auszugehen, dass die festigkeitsbildenden C-S-H-Phasen weiterhin im Material enthalten sind. Die Zusammensetzung soll in Abschnitt 5.3 genauer betrachtet werden.

Definiert man den Korrosionsfortschritt über die Neutralisierungstiefe, zeigen alle Mörtel recht hohe Korrosionsgeschwindigkeiten im Vergleich zum Säureangriff. KOM-M ist nach einer Versuchsdauer von 350 Tagen sogar vollständig korrodiert. Es ist kein Einfluss des Bürstens zu erkennen. Dies lässt sich auf die verhältnismäßig hohe Festigkeit der korrodierten Randschicht ohne Phasenneubildung zurückführen. Weiterhin ist kein Einfluss der instationären Lagerung auf den Korrosionsprozess festzustellen. Die Korrosionsgeschwindigkeit ist ausschließlich von der reinen Kontaktzeit zur korrosiven Lösung abhängig. Dies entspricht den Ergebnissen aus der Arbeit von Schmidt [115]. Schmidt-Döhl [116] stellte in seiner Arbeit dagegen fest, dass die Schädigung durch ammoniumhaltige Wässer häufig besonders oberhalb des Wasserspiegels stattfindet. Er vermutete, dass durch den Kapillartransport in diesem Bereich einerseits die korrosive Lösung vorhanden ist, andererseits das entstehende Ammoniak schnell entweichen kann. Somit wäre anzunehmen, dass der Angriff bei einer instationären Lagerung in der korrosiven Lösung stärker ausfällt als bei stationärer Lagerung. Diese Annahme konnte nicht bestätigt werden.

5.2 Experimente zur Änderung von Porenstruktur und Stofftransportkoeffizienten

5.2.1 Einleitung

Die durchgeführten Versuche zum lösenden Angriff auf Zementmörtel haben bestätigt, dass der lösende Angriff zu deutlichen Änderungen der Porosität und Porenstruktur des Materials führen. Am Beispiel der kapillaren Wasseraufnahme wurden auch schon Auswirkungen auf die Transportprozesse dargestellt. Für eine realitätsnahe Simulation ist daher eine kontinuierliche Anpassung der Porenstruktur während des Korrosionsprozesses sinnvoll. Allerdings existieren bisher nur wenige experimentelle Untersuchungen, die sich mit dieser Thematik beschäftigen [11] [61] [84] [101] [115]. Die im folgenden Abschnitt beschriebenen Experimente sollen, über die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Untersuchungen hinaus, zum besseren Verständnis beitragen. Weiterhin bilden sie die Grundlage für ein Modell, mit dem die Porenstrukturänderung im Rahmen der rechnerischen Simulation beschrieben werden kann. Die Experimente waren auch Bestandteil einer studentischen Arbeit von K. Dunker [39].

Es wurden experimentelle Untersuchungen an verschiedenen Zementmörteln mit stark variierenden Porositätseigenschaften vorgenommen. Es sollte möglichst gleichmäßig und vollständig korrodiertes Material hinsichtlich der Porosität und Porenstruktur, der kapillaren Wasseraufnahme und der Diffusion gelöster Teilchen untersucht werden. Wie z.B. in der Arbeit von Schmidt [115] zu sehen, ist die geringe Stabilität des korrodierten Materials ein großes Problem. Es erfolgte eine Einlagerung der Mörtel in eine hochkonzentrierte Ammoniumnitratlösung, da so eine verhältnismäßig hohe Stabilität des korrodierten Materials zu erwarten war (s. Abschnitt 5.1.7). Neben den oben genannten Untersuchungen wurden zur Charakterisierung des korrodierten Materials mikroskopische Gefügeuntersuchungen durchgeführt.

5.2.2 Versuchsbeschreibung

Mit dem Ziel, Zementmörtel mit stark variierenden Porositätseigenschaften zu betrachten, erfolgten die Versuche am Referenzmörtel REF-0 sowie den Variationen REF-1 bis REF-4. Es erfolgte eine Einlagerung in hochkonzentrierte Ammoniumnitratlösung. Die gewählte Konzentration orientierte sich an der Arbeit von Phung et al. [101], in der Zementstein in eine 6 molare Ammoniumnitratlösung eingelagert wurde und ähnliche Untersuchungen durchgeführt wurden. Auch Gallé et al. [48] sowie Chen et al. [20] verwendeten eine 6 molare Lösung. Dies entspricht einer Konzentration von 480 g $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{l}$ (**NH_4NO_3 -480**). Die Lösung wurde während der Einlagerungsdauer einmal erneuert. Das gewählte A/V-Verhältnis war mit $12,4 \text{ m}^{-1}$ verhältnismäßig gering. Der pH-Wert der Lösung wurde während der Versuche regelmäßig kontrolliert. Bei Versuchsbeginn lag er etwa bei pH 5. Später stellte sich ein pH-Wert von 8 - 9 ein. Laut Phung et al. [101] ist oberhalb von pH 9,25 mit einem Erliegen des Korrosionsprozesses zu rechnen.

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 5-30 dargestellt. Je Mörtel wurde ein separates Bad verwendet. Die intensive Durchmischung der Lösung erfolgte mit einem Magnetrührer. Es

wurden wassergesättigte Mörtelprismen mit den Maßen 40 mm x 40 mm x 80 mm im Alter von mindestens 28 Tagen verwendet. Wie in Tabelle 5-4 dargestellt, wurden vor der Einlagerung Proben mit den passenden Maßen für die verschiedenen Untersuchungen gesägt. Zur Gewährleistung eindimensionaler Transportprozesse wurden die Proben zur Untersuchung der kapillaren Wasseraufnahme und der Diffusion gelöster Teilchen jeweils an vier Seitenflächen mit korrosionsbeständigem Epoxidharz verschlossen. Die maximale Einlagerungsdauer betrug 94 Tage.



Abbildung 5-30: Versuche zur Änderung von Porenstruktur und Transportkoeffizienten (links: Versuchsbadern, rechts: Blick in ein Versuchsbad) [39]

Tabelle 5-4: Probenübersicht für die Versuche zur Änderung von Porenstruktur und Transportkoeffizienten

| Bezeichnung | Abmessungen | Untersuchung |
|-------------|-----------------------|---|
| Würfel 1 | 40 mm x 40 mm x 40 mm | Kapillare Wasseraufnahme; Korrosionsfortschritt |
| Quader 1 | 20 mm x 20 mm x 40 mm | Diffusion gelöster Teilchen |
| Scheiben | 40 mm x 40 mm x 5 mm | Porosität (Wasseraufnahme); Korrosionsfortschritt |
| Quader 2 | 10 mm x 10 mm x 20 mm | MIP-Porosität und Porenradienverteilung |
| Würfel 2 | 20 mm x 20 mm x 20 mm | Mikroskopie; Element- und Phasenanalyse |

5.2.3 Beurteilung des Korrosionsfortschritts

Das Ziel der Einlagerung war die Herstellung möglichst vollständig korrodierter Probekörper. Die Beurteilung des Korrosionsfortschritts wurde optisch und gravimetrisch durchgeführt. In definierten Abständen wurden Proben aus den Bädern entnommen und die Neutralisierungstiefe mit Phenolphthalein ermittelt. Weiterhin wurde der Masseverlust bestimmt.

In Abbildung 5-31 ist die Entwicklung der Neutralisierungstiefen am Beispiel der Würfel 1 dargestellt. Wie für einen diffusionskontrollierten Transportprozess zu erwarten, folgt die Korrosionsgeschwindigkeit etwa dem Wurzel-Zeit-Gesetz. Ein Vergleich der Mörtel untereinander lässt eine deutliche Abhängigkeit vom w/z -Wert bzw. der Porosität erkennen. REF-1 und REF-3 weisen eine hohe Korrosionsgeschwindigkeit auf und sind nach 94 Tagen komplett neutralisiert. Die Korrosion von REF-2 und REF-4 verläuft deutlich langsamer. Nach 94 Tagen liegen die Neutralisierungstiefen bei etwa 11,0 bzw. 12,5 mm. REF-0 liegt mit etwa 16,0 mm dazwischen. Auffällig sind die geringen Unterschiede zwischen REF-1 und REF-3 bzw. REF-2 und REF-4.

Abbildung 5-32 zeigt die zeitliche Entwicklung des Masseverlusts der Scheiben (links) und Würfel 1 (rechts). Bei allen Mörteln ist ein annähernd linear verlaufender Masseverlust zu erkennen. Bei den Scheiben weisen die Kurven nach einer gewissen Zeit einen deutlichen Knick auf, ab dem der Masseverlust stagniert (das erste Plateau bei den Mörteln REF-1 und REF-3 wird auf einen Lösungswechsel zurückgeführt). Es ist davon auszugehen, dass der Korrosionsprozess der Scheiben weitgehend abgeschlossen ist. Bei den Würfeln hingegen ist ein kontinuierlicher Masseverlust zu erkennen, der auch nach der maximalen Einlagerungsdauer von 94 Tagen nicht abgeschlossen ist. Dies lässt darauf schließen, dass der Korrosionsprozess der Mörtel REF-1 und REF-3 trotz kompletter Neutralisierung nicht vollständig abgeschlossen ist. Eine längere Einlagerungsdauer war im Rahmen der Versuche aus Zeitgründen nicht möglich. Bei der Auswertung der Versuche zur kapillaren Wasseraufnahme sowie der Diffusion gelöster Teilchen ist daher die veränderliche Zusammensetzung sowie Porosität bzw. Porenstruktur über die Tiefe der Probekörper zu berücksichtigen.

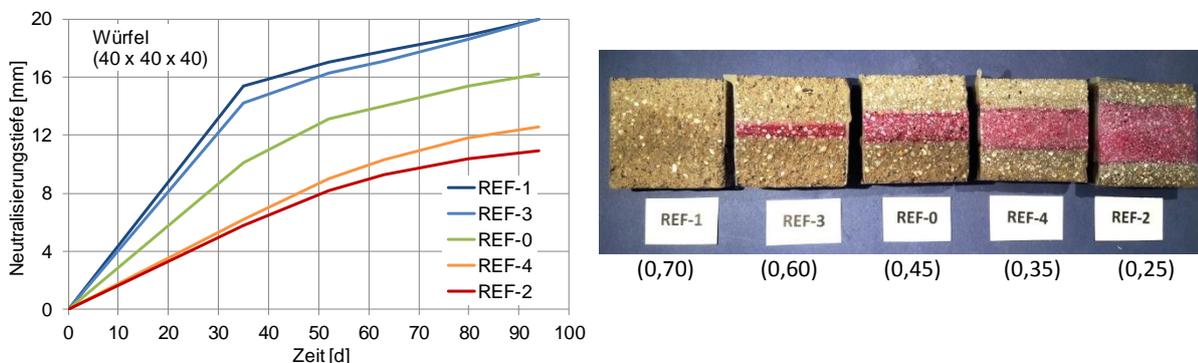


Abbildung 5-31: Neutralisierungstiefen der verschiedenen Mörtel (Würfel 1), $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-480}$ (links: Entwicklung über die Zeit; rechts: nach einer Einlagerungsdauer von 94 Tagen [39])

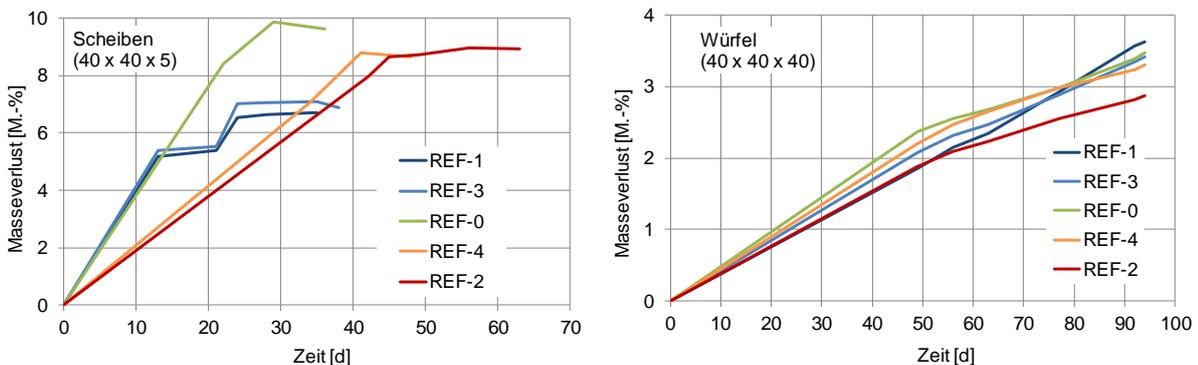


Abbildung 5-32: Masseverlust der verschiedenen Mörtel, $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-480}$ (links: Scheiben; rechts: Würfel 1)

5.2.4 Mikroskopische Untersuchungen zur Gefügestruktur

Die korrodierten Mörtel unterscheiden sich rein optisch kaum von den unkorrodierten Mörteln. Für eine genauere Betrachtung der Gefügestruktur wurden mikroskopische Untersuchungen an Dünnschliffen mittels Polarisationsmikroskop und an Bruchflächen mittels REM vorgenommen. Zur Berücksichtigung der unterschiedlichen Extreme der Porosität bzw. Porenstruktur erfolgten die Untersuchungen an den Mörteln REF-0, REF-1 und REF-2. Es wurde jeweils unkorrodiertes und korrodiertes Material im Vergleich betrachtet.

Abbildung 5-33 und 5-34 zeigen Dünnschliffe in 100- bzw. 400-facher Vergrößerung. Der Vergleich der unkorrodierten Mörtel zeigt Gefügeunterschiede in Abhängigkeit von der Porosität. Während das Gefüge von REF-2 sehr dunkel und dicht erscheint, sind bei REF-0 einzelne helle Punkte und bei REF-1 helle Punkte in größerer Anzahl zu erkennen. Die hellen Punkte deuten auf Poren im größeren Kapillarporenbereich hin. Ein Vergleich mit den korrodierten Mörteln zeigt eine deutliche Zunahme der hellen Bereiche durch die Korrosion. Die Unterschiede zwischen den Mörteln in Abhängigkeit von ihrem Ausgangszustand ist weiterhin zu erkennen. Während bei REF-2 noch die schwarzen Anteile im Gefüge dominieren, sind bei REF-0 und REF-1 deutlich mehr helle Anteile vorhanden. Es ist davon auszugehen, dass sich die Porenstruktur der verschiedenen Mörtel auch im korrodierten Zustand klar voneinander unterscheidet.

Abbildung 5-35 zeigt REM-Aufnahmen der Mörtel in 500-facher Vergrößerung. Das Gefüge des unkorrodierten REF-2 wirkt sehr dicht und glatt. Es sind klare Bruchkanten erkennbar. Das Gefüge von REF-0 wirkt dagegen rauer und unebener. Weiterhin sind kleine schwarze Punkte zu erkennen, die auf Poreneingänge hindeuten. REF-1 weist eine unregelmäßige Struktur auf. Hier sind die genannten schwarzen Punkte in größerer Menge vorhanden. Ein Vergleich mit den korrodierten Mörteln zeigt jeweils eine Auflockerung, wobei die Unterschiede zwischen den Mörteln noch zu erkennen sind. Das Gefüge von REF-2 ist weiterhin verhältnismäßig dicht und stabil. Dagegen wirken die korrodierten Mörtel REF-0 und REF-1 zerklüftet und instabil. Besonders REF-1 weist eine geröllartige Struktur auf.

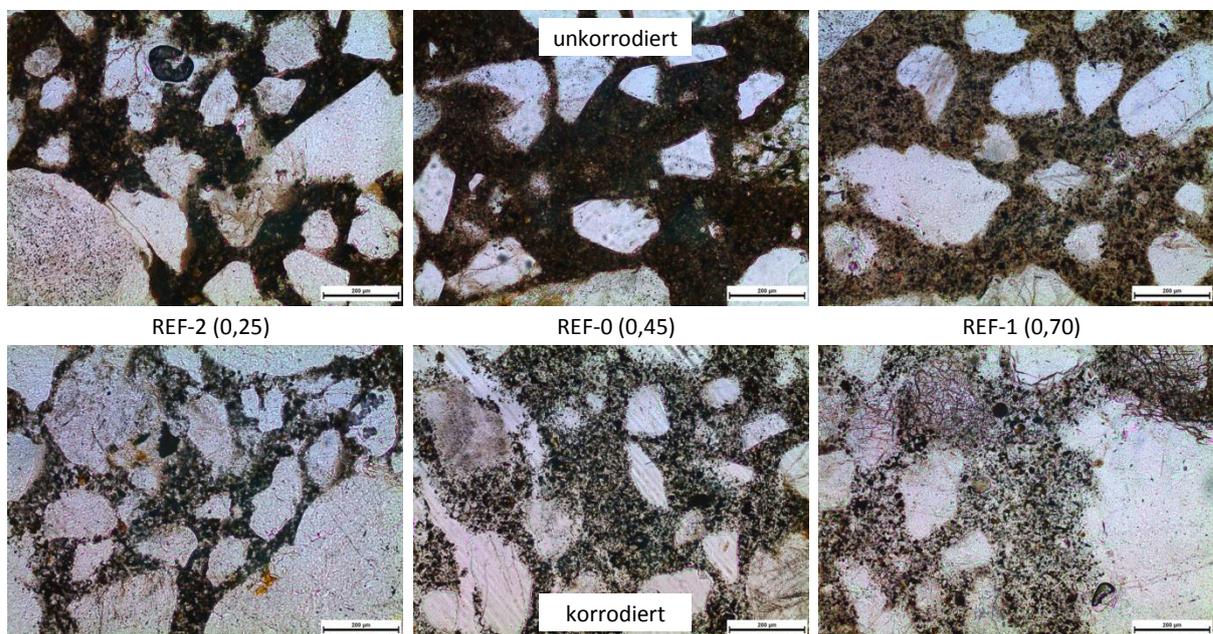


Abbildung 5-33: Dünnschliffe der Mörtel REF-0, REF-1 und REF-2 bei 100-facher Vergrößerung (Länge des Maßstabes = 200 µm) (oben: unkorrodiert; unten: korrodiert), NH_4NO_3 -480 [39]

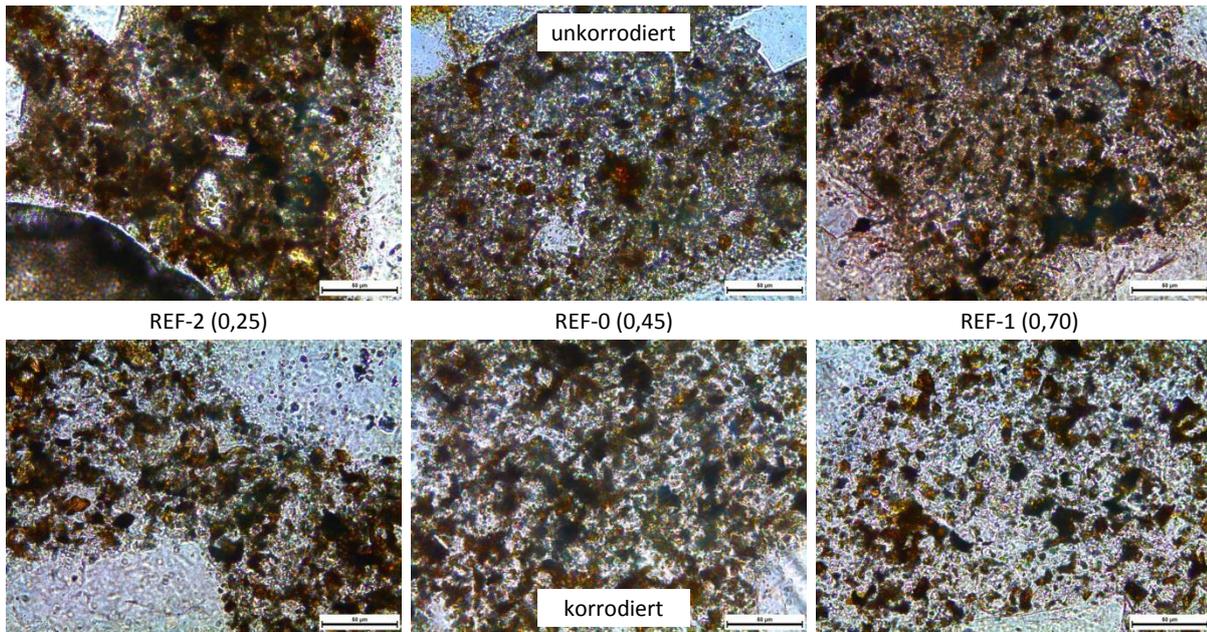


Abbildung 5-34: Dünnschliffe der Mörtel REF-0, REF-1 und REF-2 bei 400-facher Vergrößerung (Länge des Maßstabsbalkens = 50 µm) (oben: unkorrodiert; unten: korrodiert), $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-480}$ [39]

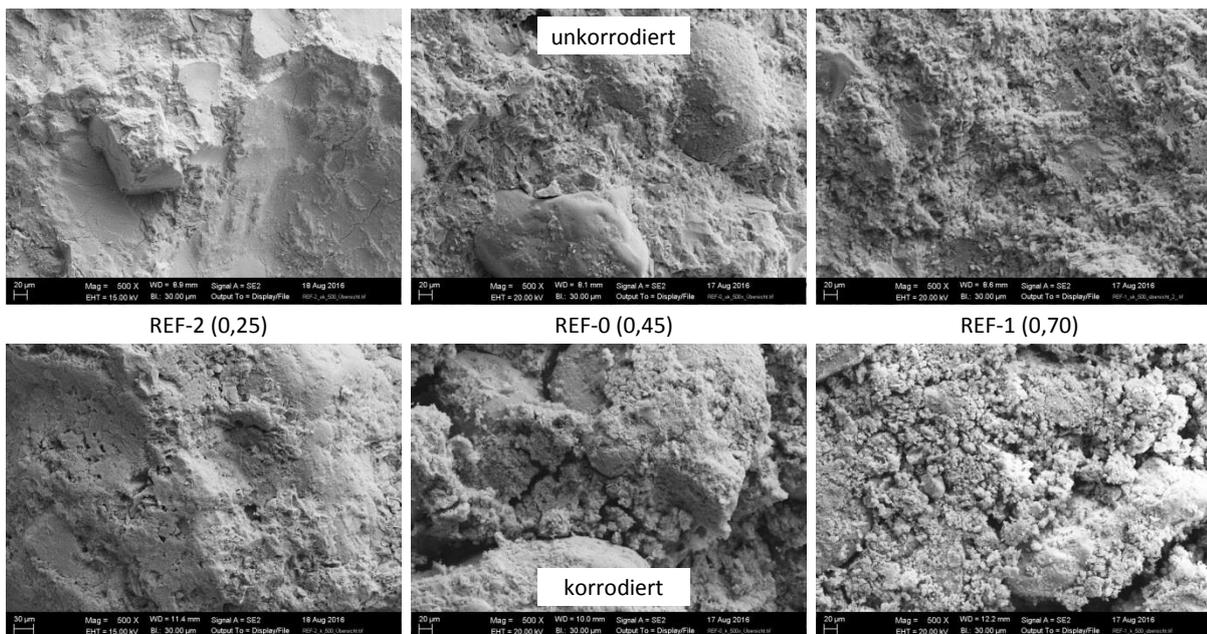


Abbildung 5-35: REM-Aufnahmen der Mörtel REF-0, REF-1 und REF-2 bei 500-facher Vergrößerung (Länge des Maßstabsbalkens = 20 µm) (oben: unkorrodiert; unten: korrodiert)

5.2.5 Porosität und Porenstruktur

Zur Charakterisierung der Porositätseigenschaften der korrodierten Mörtel wurden MIP-Untersuchungen an vollständig korrodierten Proben durchgeführt. Abbildung 5-36 zeigt die Porenradienverteilung der Mörtel im Vergleich. In Tabelle 5-5 sind die MIP-Porositäten aufgeführt. Die Porosität der Mörtel ist allgemein deutlich gestiegen, wobei die Abhängigkeit von der Ausgangsporosität weitgehend erhalten bleibt. REF-0 und REF-3 weisen allerdings keine deutlichen Unterschiede mehr auf. Auch ein Vergleich der prozentualen Porositätszunahme zeigt eine Abhängigkeit von der Ausgangsporosität. So weisen die Mörtel REF-2 und

REF-4 mit 120 bzw. 147 % deutlich höhere Zunahmen auf als die Mörtel REF-1 und REF-3 mit 41 bzw. 52 %. Der Referenzmörtel REF-0 liegt mit 96 % dazwischen. Das Verhältnis der MIP-Porositäten der verschiedenen Mörtel halbiert sich von 2,7 auf 1,3. Da bei der Betrachtung der Porositätsänderungen besonders der Zementstein von Interesse ist, sind in Tabelle 5-6 die MIP-Porositäten bezogen auf den Zementsteinanteil im Mörtel dargestellt. Veränderliche Poreneigenschaften innerhalb des Zementsteins wie die Kontaktzone zur Gesteinskörnung werden dabei vernachlässigt. Die MIP-Porositäten der verschiedenen Zementsteine im korrodierten Zustand liegen mit 58,3 Vol.-% (REF-3) und 66,0 Vol.-% (REF-0) sehr dicht beieinander. Nur REF-2 weicht mit einem geringen Wert von 46,4 Vol.-% deutlich ab.

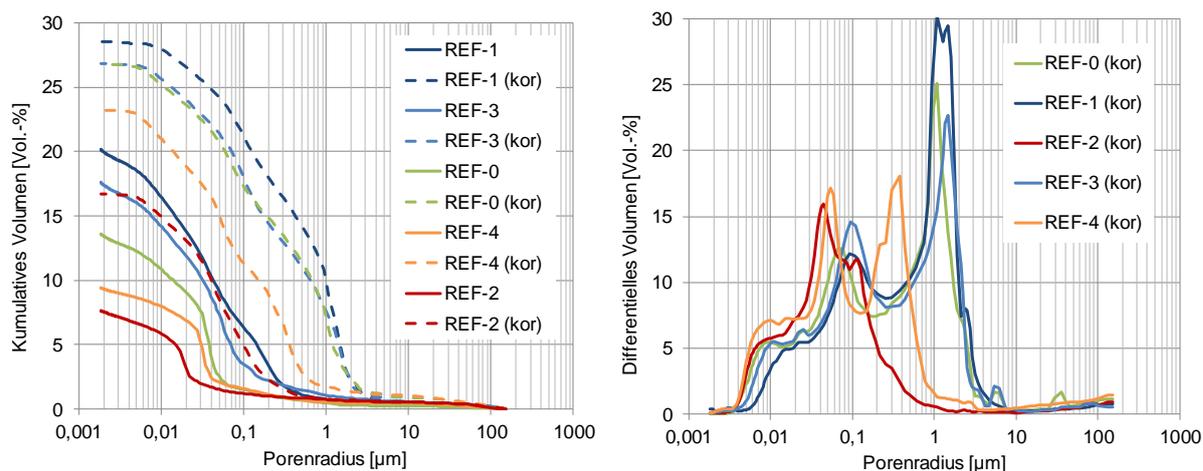


Abbildung 5-36: Porenradienverteilung der korrodierten Mörtel (links: kumulativ; rechts: differentiell)

Tabelle 5-5: MIP-Porositäten der korrodierten und unkorrodierten Mörtel bezogen auf das Gesamtvolumen

| | | REF-0 (0,45) | REF-1 (0,70) | REF-2 (0,25) | REF-3 (0,60) | REF-4 (0,35) |
|---|----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| MIP-Porosität ϕ_{MIP} unkorrodiert | [Vol.-%] | 13,6 | 20,2 | 7,6 | 17,6 | 9,4 |
| MIP-Porosität ϕ_{MIP} korrodiert | [Vol.-%] | 26,7 | 28,5 | 16,7 | 26,8 | 23,2 |
| Porositätszunahme | [%] | 96 | 41 | 120 | 52 | 147 |

Tabelle 5-6: MIP-Porositäten der korrodierten und unkorrodierten Mörtel bezogen auf den Zementsteinanteil

| | | REF-0 (0,45) | REF-1 (0,70) | REF-2 (0,25) | REF-3 (0,60) | REF-4 (0,35) |
|---|-----------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Zementsteinanteil | [m ³ /m ³] | 0,42 | 0,47 | 0,36 | 0,46 | 0,38 |
| MIP-Porosität ϕ_{MIP} unkorrodiert | [Vol.-%] | 32,4 | 43,0 | 21,1 | 38,3 | 24,7 |
| MIP-Porosität ϕ_{MIP} korrodiert | [Vol.-%] | 66,0 | 60,6 | 46,4 | 58,3 | 61,1 |

Abbildung 5-36 (rechts) zeigt das differentielle Porenvolumen der korrodierten Mörtel im Vergleich. Für eine nähere Betrachtung der deutlichen Unterschiede sind in Abbildung 5-37 die Porenvolumina der Mörtel im Vergleich zum unkorrodierten Mörtel dargestellt. Bei allen Mörteln lassen sich deutliche Verschiebungen der Maxima zu größeren Porenradien sowie breitere Verteilungen feststellen. Keiner der Mörtel weist einen deutlichen Porenanteil im

sehr feinen Bereich ($< 4 \text{ nm}$) oder im groben Bereich ($> 10 \text{ }\mu\text{m}$) auf. Allerdings verfügen alle korrodierten Mörtel über eine Schulter im Porenradienbereich von etwa 10 nm . Diese Schulter ist bei REF-0, REF-1 und REF-3 bereits im unkorrodierten Zustand vorhanden. Alle Mörtel weisen im korrodierten Zustand zwei Maxima auf, wobei sich die Verhältnisse und Porenradienbereiche klar unterscheiden. Während REF-1 im unkorrodierten Zustand noch zwei etwa gleich hohe recht breite Maxima aufweist, sind im korrodierten Zustand ein höheres, breites Maximum bei $1,0 - 1,6 \text{ }\mu\text{m}$ und ein deutlich kleineres bei etwa 100 nm zu erkennen. REF-3 verfügt im unkorrodierten Zustand über ein breites Maximum. Im korrodierten Zustand sind dagegen zwei Maxima vorhanden: ein kleineres, breites im Bereich von etwa 100 nm und ein größeres, schmales bei etwa $1,5 \text{ }\mu\text{m}$. Die Maxima von REF-1 und REF-3 liegen somit im gleichen Bereich. Auch die Porenradienverteilung des korrodierten REF-0 stimmt weitgehend mit REF-1 und REF-3 überein, ist aber etwas in Richtung kleinerer Radien verschoben. Ein kleineres Maximum liegt bei etwa 70 nm und ein größeres bei etwa $1,0 \text{ }\mu\text{m}$. Im unkorrodierten Zustand weist der Mörtel nur ein eindeutiges Maximum bei einem deutlich geringeren Durchmesser von etwa 30 nm auf. Die unkorrodierten Mörtel REF-4 und REF-2 verfügen über ähnliche Porenradienverteilungen. Im korrodierten Zustand weist REF-4 allerdings zwei etwa gleich große Maxima bei etwa 55 nm und $0,3 - 0,4 \text{ }\mu\text{m}$ auf. Bei REF-2 ist kein deutliches Maximum erkennbar, sondern eher ein Plateau im Bereich von etwa $40 - 150 \text{ nm}$ mit kleinen Spitzen.

5.2.6 Änderung der kapillaren Wasseraufnahme

Wie erwähnt, ist bei der Auswertung der Versuche zur kapillaren Wasseraufnahme die veränderliche Porosität bzw. Porenstruktur über die Tiefe der Probekörper zu berücksichtigen. Aus diesem Grund soll nur die Wasseraufnahme im Randbereich betrachtet werden, bei dem von einer vollständigen Korrosion auszugehen ist. In Abbildung 5-38 ist der Kurvenverlauf über den Zeitraum von einer Stunde im Vergleich zu den unkorrodierten Mörteln dargestellt. Alle Mörtel weisen eine erhöhte Wasseraufnahme auf, wobei sich das Ausmaß der Änderung je nach Mörtel unterscheidet. Verdeutlichen lässt sich dieser Zusammenhang mit Hilfe der in Tabelle 5-7 dargestellten Wasseraufnahmekoeffizienten, die ebenfalls für den Zeitraum von einer Stunde berechnet wurden. Das Verhältnis der Wasseraufnahmekoeffizienten der korrodierten und unkorrodierten Materialien zeigt eine Abhängigkeit von der Porosität des unkorrodierten Mörtels. Während REF-1 und REF-3 nur eine Steigerung von 10 bzw. 30 % zeigen, weisen REF-2 und REF-4 eine Zunahme 270 bzw. 120 % auf. Der Referenzmörtel REF-0 liegt mit 70 % dazwischen. Liegt das Verhältnis der Wasseraufnahmekoeffizienten der unkorrodierten Mörtel untereinander noch bei 8,5, verringert es sich bei den korrodierten Mörteln auf 2,6. Es kommt somit zu einer deutlichen Annäherung der Wasseraufnahmekoeffizienten untereinander.

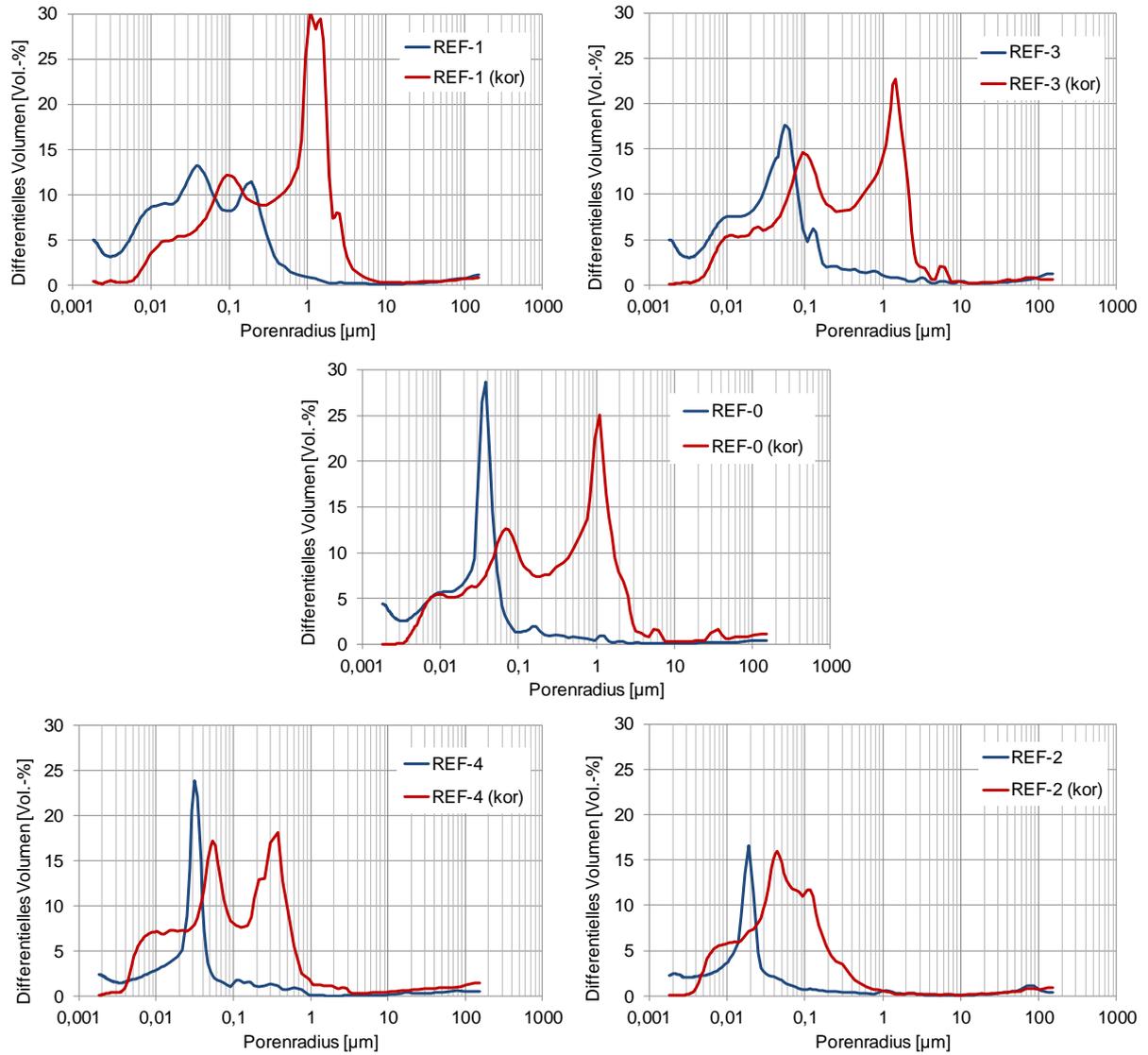


Abbildung 5-37: Differentielle Porenradienverteilung der Mörtel (korrodiert / unkorrodiert), NH₄NO₃-480

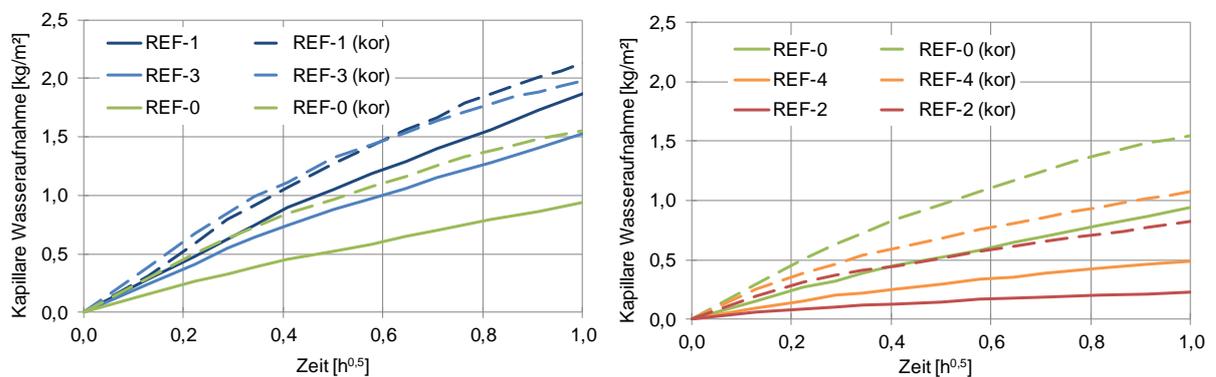


Abbildung 5-38: Kapillare Wasseraufnahme der korrodierten und unkorrodierten Mörtel im Vergleich über einen Zeitraum von 1 Stunde

Tabelle 5-7: Kapillare Wasseraufnahmekoeffizienten (Werte nach 1 Stunde) der korrodierten und unkorrodierten Mörtel

| | | REF-0 (0,45) | REF-1 (0,70) | REF-2 (0,25) | REF-3 (0,60) | REF-4 (0,35) |
|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| w_{kap} (1 h) unkorrodiert | [kg/m ² h ^{0,5}] | 0,94 | 1,87 | 0,22 | 1,52 | 0,49 |
| w_{kap} (1 h) korrodiert | [kg/m ² h ^{0,5}] | 1,55 | 2,13 | 0,82 | 1,98 | 1,08 |
| Zunahme | [%] | 70 | 10 | 270 | 30 | 120 |

5.2.7 Änderung der Diffusion gelöster Teilchen

Auch bei der Auswertung der Versuche zur Diffusion gelöster Teilchen ist die veränderliche Porosität bzw. Porenstruktur über die Tiefe der Probekörper zu berücksichtigen. Aus diesem Grund wurden verhältnismäßig geringe Einlagerungszeiten gewählt, bei denen die Eindringtiefen deutlich unterhalb der mittels Phenolphthalein gemessenen Neutralisierungstiefen lagen. Allerdings ist eine Änderung über die Tiefe der Probekörper nicht vollständig auszuschließen. Mittels ortsaufgelöster μ -RFA konnte festgestellt werden, dass die Bromid-Eindringtiefen unterhalb der Korrosionsfront lagen. Die experimentell mittels μ -RFA gemessenen Bromid-Verteilungskurven sowie die mit Transreac berechneten Bromid-Verteilungskurven sind in Abbildung A-3 (Anhang) enthalten.

Eine Zusammenstellung der ermittelten Ionendiffusionskoeffizienten ist in Tabelle 5-8 dargestellt. Die Mörtel weisen im korrodierten Zustand deutlich höhere Diffusionskoeffizienten auf als im unkorrodierten Zustand. Die Werte steigen mindestens um eine Zehnerpotenz an. Diese Dimensionen bestätigen Ergebnisse von Beddoe und Dorner [11] sowie Windt und Devillers [135]. Die Abhängigkeit von der Porosität des unkorrodierten Mörtels bleibt weitgehend erhalten. REF-2 und REF-4 erreichen Werte von 5,7 bzw. $9,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ und REF-1 und REF-3 Werte von 18,9 bzw. $16,1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. REF-0 liegt mit $14,2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ dazwischen.

Betrachtet man das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten der korrodierten und unkorrodierten Materialien, ist eine Abhängigkeit von der Porosität des unkorrodierten Mörtels erkennbar. Während REF-1 und REF-3 Zunahmen von etwa 1000 % zeigen, steigen die Werte für REF-2 und REF-4 mit etwa 1800 % um fast das Doppelte. REF-0 liegt mit etwa 1300 % dazwischen. Weiterhin verringert sich das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten untereinander. Verfügt REF-1 im unkorrodierten Zustand noch über den 5,7-fachen Wert von REF-2, verringert sich das Verhältnis im korrodierten Zustand auf den 3,3-fachen Wert. Es kommt somit zu einer deutlichen Annäherung der Diffusionskoeffizienten untereinander.

Tabelle 5-8: Diffusionskoeffizienten und Eindringtiefen (Bromid) für die korrodierten und unkorrodierten Mörtel

| | | REF-0 (0,45) | REF-1 (0,70) | REF-2 (0,25) | REF-3 (0,60) | REF-4 (0,35) |
|--|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| D_{eff} (Bromid) unkorrodiert | [$10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$] | 1,0 | 1,7 | 0,3 | 1,5 | 0,5 |
| D_{eff} (Bromid) korrodiert | [$10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$] | 14,2 | 18,9 | 5,7 | 16,1 | 9,5 |
| Eindringtiefe nach 1 d (korrodiert) | [mm] | 14,0 | 16,5 | 9,5 | 15,5 | 12,0 |
| Zunahme | [%] | 1320 | 1010 | 1800 | 970 | 1800 |

5.2.8 Diskussion der Ergebnisse

Mittels Einlagerung in hochkonzentrierte Ammoniumnitratlösung konnte ausreichend stabiles korrodiertes Material für die weiterführenden Untersuchungen hergestellt werden. Die Korrosionsgeschwindigkeiten der Mörtel unterscheiden sich in Abhängigkeit von ihrer Porosität bzw. Porenstruktur erheblich. Nicht in allen Fällen konnte in der zur Verfügung stehenden Zeit eine vollständige Neutralisierung der Probekörper erreicht werden. Weiterhin wurde festgestellt, dass der Masseverlust der Proben trotz vollständiger Neutralisierung weiter voranschreitet. Somit muss in Frage gestellt werden, ob das Messen der Neutralisierungstiefe mittels Phenolphthalein ein ausreichendes Mittel zur Bestimmung der Korrosionstiefe ist. Evtl. kann die Ermittlung der Elementverteilung von Calcium und Silizium mittels orts aufgelöster μ -RFA eine alternative Methode darstellen. Einige Ergebnisse hierzu sind in Abschnitt 5.4.3 dargestellt. Bei der Auswertung der Versuche zu den Transportkoeffizienten der korrodierten Mörtel ist somit eine veränderliche Zusammensetzung sowie Porosität bzw. Porenstruktur über die Tiefe des Probekörpers zu berücksichtigen. Eine genaue Aussage über den Verlauf kann bisher nicht getroffen werden.

Mit Hilfe mikroskopischer Aufnahmen wurden erste Unterschiede in der Porenstruktur der Mörtel im unkorrodierten und korrodierten Zustand gezeigt. Für die unkorrodierten Mörtel konnten damit die in Abschnitt 4.3.1 vorgestellten Ergebnisse der MIP-Untersuchungen bestätigt werden. Die MIP-Untersuchungen an vollständig korrodierten Proben bestätigen den Phasenabbau durch eine deutliche Zunahme der Porosität. Insgesamt bleibt die Abhängigkeit von der Porosität des Ausgangsmaterials zwar erhalten, das Verhältnis zwischen den Porositäten der verschiedenen Mörtel halbiert sich allerdings. Ursache hierfür ist die Abhängigkeit der Porositätszunahme von der Ausgangsporosität des Mörtels. Je geringer die Ausgangsporosität desto höher ist die prozentuale Porositätszunahme. Eine Betrachtung der MIP-Porositäten, bezogen auf den Zementsteinanteil der korrodierten Mörtel, zeigt mit Werten von 58 - 66 Vol.-% eine starke Angleichung der Mörtel untereinander. Die Abweichung von REF-2 mit einem geringeren Wert von 46 Vol.-% ist nicht zu erklären. Eine genauere Betrachtung der Phasenzusammensetzung des korrodierten Mörtels soll in Abschnitt 5.3 erfolgen.

Trotz einer Angleichung der Porosität, sind in der Porenstruktur weiterhin deutliche Unterschiede zwischen den Mörteln zu erkennen. Insgesamt ist eine recht gute Übereinstimmung zwischen den dichten Mörteln REF-2 und REF-4 einerseits und den porösen Mörteln REF-1 und REF-3 andererseits vorhanden. Während REF-0 im unkorrodierten Zustand eine bessere Übereinstimmung mit den dichten Mörteln gezeigt hat, liegt er jetzt eher im Bereich der porösen Mörtel. Seine Porenstruktur ist im Vergleich aber etwas in Richtung kleinerer Radien verschoben. REF-1 und REF-3 verfügen über hohe Porenanteile bei Radien von etwa 100 nm bis 5 μ m. Dagegen weisen REF-2 und REF-4 eine deutlich feinere Struktur mit hohen Porenanteilen bei Radien von etwa 40 nm bis maximal 1 μ m auf.

Es sind aber auch einige Gemeinsamkeiten vorhanden. So zeigen alle Mörtel einen Abbau der Porosität im Gelporenbereich sowie eine auffällige Schulter im Porenradialbereich von etwa 5 - 10 nm. Diese Beobachtung deutet auf eine Veränderung im Bereich der C-S-H-Phasen hin. Die in Abschnitt 5.3 dargestellten Ergebnisse zur Phasenzusammensetzung zei-

gen, dass auch im korrodierten Material C-S-H-Phasen vorhanden sind. Es ist daher davon auszugehen, dass der Angriff durch Ammoniumnitratlösung zum Auslaugen des Calciums aus den C-S-H-Phasen und somit zu einer Porenstrukturänderung führt. Die ausgelaugten C-S-H-Phasen besitzen keine bzw. eine gröbere Gelporosität, d.h. sie haben eine starke strukturelle Veränderung erfahren. Weiterhin ist bei allen Mörteln ein Abbau der Porosität im Bereich des ursprünglichen Maximums zu erkennen. Damit verbunden sind eine Verschiebung der Porosität hin zu größeren Radien sowie eine breitere Verteilung. Die Ursache liegt vermutlich im Abbau des Portlandits, das in verhältnismäßig großen Körnern vorliegen kann und in großer Menge gelöst wird. Dennoch sind weiterhin Maxima zu erkennen. Bis auf REF-2 zeigen alle Mörtel eine Ausbildung von zwei Maxima. Die Ursache hierfür bleibt ungeklärt. Bei den poröseren Mörteln REF-0, REF-1 und REF-3 sind die deutlichen Maxima im Bereich von etwa 1 - 2 μm sehr auffällig. Sie deuten darauf hin, dass es so etwas wie charakteristische Porenradien gibt, die im Zusammenhang mit dem Portlandit-Abbau stehen.

Wie erwartet, verfügen die Mörtel im korrodierten Zustand über höhere Transportkoeffizienten als im unkorrodierten Zustand. Dies bestätigt den Zusammenhang zwischen Porosität und Transporteigenschaften. Insgesamt ist auch hier eine Annäherung der Mörtel untereinander zu erkennen.

Bei der kapillaren Wasseraufnahme verringert sich das Verhältnis zwischen dem maximalen und minimalen Wert sehr stark von 8,5 auf 2,6. Prinzipiell korrespondieren die ermittelten Werte mit der prozentualen Zunahme der Porosität. Die porösen Mörtel verfügen allerdings trotz einer deutlichen Zunahme der Porosität nur über eine moderate Steigerung der Wasseraufnahmekoeffizienten. So steigen die Werte von REF-1 und REF-3 nur um 10 bzw. 30 %. Dagegen ist besonders beim dichten Mörtel REF-2 eine sehr starke Zunahme um 270 % zu erkennen. Aber auch die Mörtel REF-0 und REF-4 zeigen deutliche Steigerungen um 70 bzw. 120 %. Es ist anzunehmen, dass die Ursache hierfür in der Porenstruktur liegt. So verfügt besonders REF-2 im unkorrodierten Zustand über ein sehr feines Porensystem mit einem eindeutigen Maximum bei einem Porenradius von etwa 20 nm. REF-0 und REF-4 zeigen Maxima bei etwa 40 bzw. 30 nm. Alle drei Mörtel weisen nur einen sehr geringen Porenanteil oberhalb von 50 nm auf. REF-1 und REF-3 dagegen verfügen auch im unkorrodierten Zustand über deutliche Porenanteile oberhalb dieser Grenze. Die Korrosion führt bei den dichteren Mörteln REF-0, REF-2 und REF-4 zu deutlichen Zunahmen von Porenanteilen im Bereich von etwa 50 nm bis 1 μm . Bei REF-1 und REF-3 bilden sich neue Maxima oberhalb von 1 μm . Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass im Fall von REF-1 und REF-3 bereits im unkorrodierten Zustand ein großer Porenanteil im kapillaraktiven Bereich lag und somit die Porositätszunahme nur zu geringen Steigerungen der kapillaren Wasseraufnahme geführt hat. Dagegen ist bei REF-0, REF-4 und REF-2 neben der Porositätszunahme allgemein in zunehmendem Maße besonders die Verschiebung der Porenanteile in den kapillaraktiven Bereich von Bedeutung. Die Ergebnisse bestätigen die in Abschnitt 2.2.3 vorgestellten Literaturangaben hinsichtlich des unteren Grenzdiameters von etwa 50 nm für die Kapillaraktivität von Poren im Zementstein. Hinsichtlich eines oberen Grenzdiameters ist zumindest festzustellen, dass die Poren mit Radien oberhalb von etwa 1 μm nicht in besonderem Maße zum Kapillarschutz beitragen.

Anders als bei der kapillaren Wasseraufnahme ist bei allen Mörteln eine sehr hohe Zunahme des Diffusionskoeffizienten von mindestens einer Zehnerpotenz festzustellen. D.h. alle Mörtel zeigen im korrodierten Zustand ein mindestens zehnmal höheres Transportvermögen für die Diffusion gelöster Teilchen als im unkorrodierten Zustand. Wie bei der kapillaren Wasseraufnahme korrespondieren die ermittelten Werte prinzipiell mit der prozentualen Zunahme der Porosität. Während die Diffusionskoeffizienten von REF-1 und REF-3 um etwa 1000 % zunehmen, zeigen sich bei REF-2 und REF-4 Steigerungen um 1800 %. Der Wert von REF-0 liegt mit 1320 % dazwischen. Auch hier zeigt sich eine Annäherung der Mörtel untereinander, wenn auch in geringerem Maße als bei den Wasseraufnahmekoeffizienten. Die Veränderung des Verhältnisses zwischen den Diffusionskoeffizienten der verschiedenen Mörtel entspricht etwa der Veränderung des Verhältnisses zwischen den MIP-Porositäten. Es ist also eine direkte Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der MIP-Porosität zu erkennen. Die unterschiedlichen Veränderungen in den Porengrößen scheinen keinen wesentlichen Einfluss zu haben. Die nicht lineare Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Porosität macht aber deutlich, dass auch die Porenstruktur einen Einfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeit hat. Es ist davon auszugehen, dass die Porositätszunahme mit einer zunehmenden Verbindung der Poren untereinander einhergeht und dies zu einer deutlichen Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit führt. Da dieser Einfluss bei allen Mörteln in einem ähnlichen Bereich liegt, scheint weniger der Porenradius an sich als die Konnektivität zwischen den Poren entscheidend für die Diffusion gelöster Teilchen zu sein.

5.3 Phasenzusammensetzung der korrodierten Randschichten

5.3.1 Einleitung

Für die Weiterentwicklung von Simulationsmodellen bzw. zur Verifikation durchgeführter Simulationen ist die Kenntnis über die tatsächlich vorhandene Phasenzusammensetzung der korrodierten Randschichten zementgebundener Baustoffe von großem Interesse. Häufig weisen die korrodierten Randschichten nur eine geringe Stabilität auf und die experimentelle Untersuchung ist erschwert. Weiterhin ist der Phasenbestand zementgebundener Baustoffe, trotz moderner Untersuchungsmethoden, experimentell nur mit großem Aufwand zu ermitteln.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden qualitative Untersuchungen zum Phasenbestand des Referenzmörtels durchgeführt. Zum direkten Vergleich wurde neben der korrodierten Randschicht nach einem Angriff durch Salzsäure, Schwefelsäure und Ammoniumnitratlösung auch der unkorrodierte Mörtel betrachtet. Beim Salzsäureangriff wurde weiterhin der Übergangsbereich untersucht. Teilweise waren die Untersuchungen Bestandteil der studentischen Arbeiten von K. Dunker [39] und H. Kölzer [77].

5.3.2 Vorgehensweise

In einem ersten Schritt erfolgten eine optische Beurteilung mittels REM sowie punktuelle Elementanalysen mit der angeschlossenen EDX-Einheit an Bruchstücken des Probematerials. Weiterhin kamen XRD und FT-IR für die qualitative Phasenanalyse zum Einsatz. Unterstützend wurde die μ -RFA zur Elementanalyse genutzt. Diese Untersuchungen wurden an Pulverproben durchgeführt. Im Vakuum getrocknetes Probematerial wurde zuerst mechanisch zerkleinert und anschließend mit dem Ziel der Zementsteinanreicherung durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 90 μ m gestrichen. Bei der Auswertung ist zu berücksichtigen, dass die Pulverproben noch einen gewissen Restgehalt an feiner Gesteinskörnung enthalten können. Bei der Gesteinskörnung handelt es sich um Normsand, der mindestens 99 M.-% Quarzsand enthält.

5.3.3 Ergebnisse

Einen ersten optischen Einblick zum Aufbau der korrodierten Randschichten geben die REM-Aufnahmen. Bei der Betrachtung des unkorrodierten Materials konnten platten- oder schichtartige Strukturen mit teilweise pseudohehexagonalem Aufbau beobachtet werden. EDX-Messungen bestätigen, dass es sich hierbei um Portlanditkristalle handelt. Auch Monosulfat bildet pseudohehexagonale Platten, die allerdings laut Stark und Wicht [127] in der Regel deutlich dünner sind und als „unregelmäßige Rosetten“ beschrieben werden. In einzelnen Bereichen waren Strukturen sichtbar, die auf Monosulfat hindeuteten. Hier konnte mittels EDX-Messung auch Sulfat nachgewiesen werden. Darüber hinaus waren sehr viele feine Fasern zu erkennen. Sowohl C-S-H-Phasen als auch Ettringit bilden Fasern, wobei sie sich in Größe und Charakteristik deutlich unterscheiden. Die eher prismatische Ausbildung der vorhandenen Fasern ließ auf Ettringit schließen. Der Nachweis von Schwefel neben Calcium und

Silizium mittels EDX-Messung unterstützt diese Annahme. Darüber hinaus waren aber auch Flächen mit sehr feiner nadeliger Oberfläche zu erkennen, bei denen es sich um C-S-H-Phasen handeln könnte. In Abbildung 5-39 ist eine REM-Aufnahme dargestellt, bei der sowohl größere prismatische Nadeln als auch feine spitznadelige Bereiche zu erkennen sind. Im Vergleich dazu ist eine ESEM-Aufnahme aus Stark und Wicht [127] dargestellt, die gewisse Übereinstimmungen zeigt. Weitere Aufnahmen sind in Abbildung A-4 (Anhang) enthalten.

Die REM-Aufnahmen der korrodierten Materialien variieren in Abhängigkeit vom jeweiligen Angriff. Leider war es aufgrund von Aufladungserscheinungen meist nicht möglich das Material in höherer Auflösung zu betrachten. In Abbildung 5-40 sind Aufnahmen des durch Salzsäure korrodierten Mörtels dargestellt. Auf dem linken Bild ist deutlich der Übergang zum unkorrodierten Material zu erkennen. Die genaue Lage des Übergangsbereichs konnte nicht identifiziert werden. Im rechten Bild ist der vollständig korrodierte Randbereich dargestellt. Es sind keine Hinweise auf bestimmte Phasen vorhanden. Es ist ein zerklüftetes Haufwerk aus separaten Körnern zu erkennen, bei denen es sich wahrscheinlich um amorphes Siliziumdioxid handelt. Die mittels EDX-Messung nachgewiesenen erhöhten Silizium- und Eisengehalte bestätigen diese Annahme. Die REM-Aufnahmen des durch Schwefelsäure korrodierten Mörtels in Abbildung 5-41 zeigen ein dichtes Gefüge aus Gipskristallen. EDX-Messungen bestätigen die Anwesenheit von Calcium und Schwefel. Weitere Phasen sind nicht zu sehen. In den REM-Aufnahmen des durch Ammoniumnitratlösung korrodierten Mörtels können noch sehr vereinzelt platten- oder schichtartige Strukturen beobachtet werden. In Abbildung 5-42 ist links eine Luftpore mit fetzenartigen Strukturen dargestellt, bei denen es sich um Reste von gelösten Portlanditkristallen handeln könnte. Rechts ist ein Haufwerk aus separaten Körnern zu sehen, bei denen es sich um amorphes Siliziumdioxid handeln könnte. EDX-Messungen zeigen einen hohen Siliziumgehalt. Es konnte aber auch noch ein gewisser Calcium-Anteil nachgewiesen werden.



Abbildung 5-39: Detailaufnahmen von Zementsteinen (links: eigene REM-Aufnahme (13.000 x); rechts: ESEM-Aufnahme aus Stark und Wicht [127] (16.000 x))

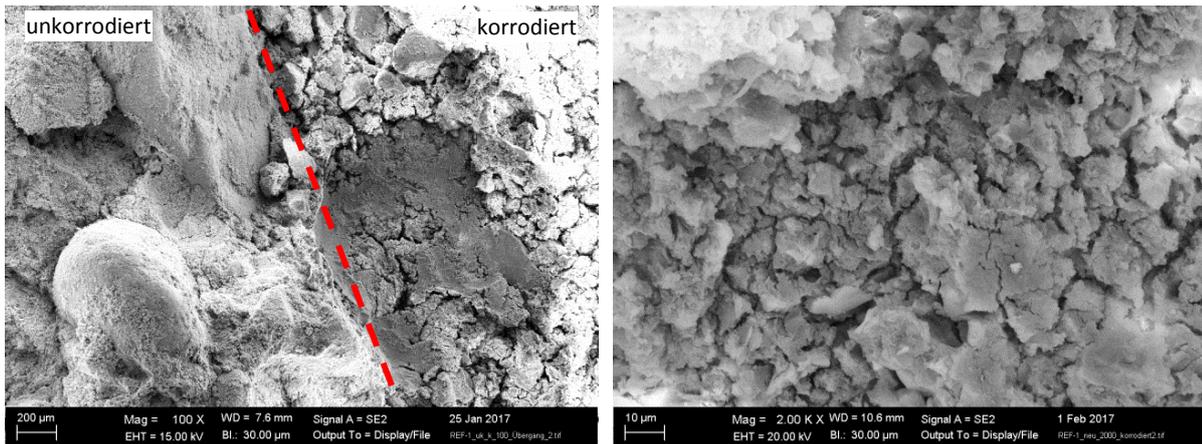


Abbildung 5-40: REM-Aufnahmen von korrodierten Zementsteinen (links: 100 x, rechts: 2000 x), HCl-pH2

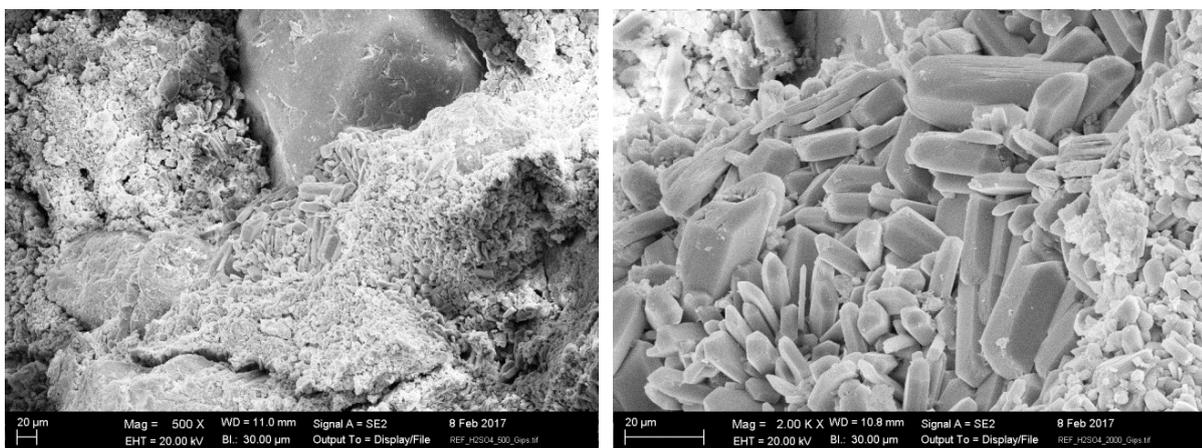


Abbildung 5-41: REM-Aufnahmen von korrodierten Zementsteinen (links: 500 x, rechts: 2000 x), H2SO4-pH3

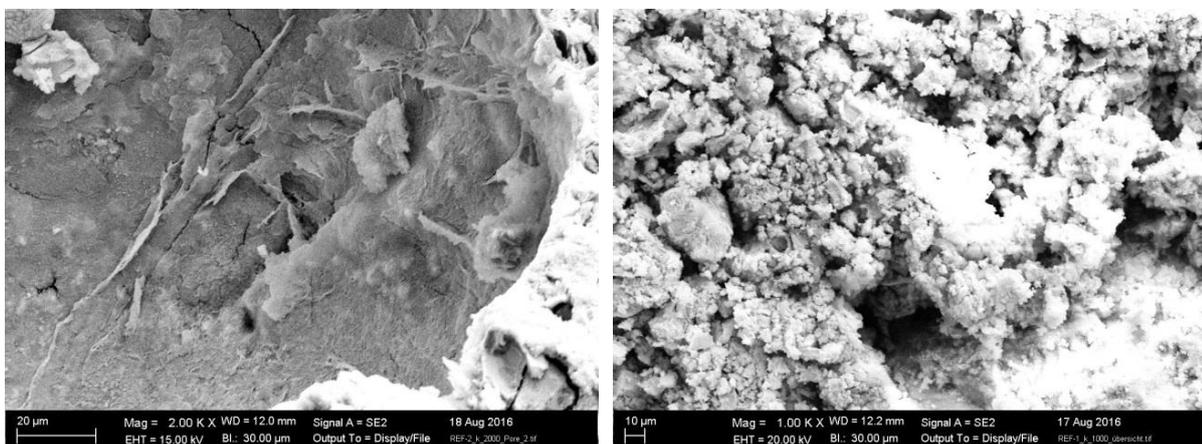


Abbildung 5-42: REM-Aufnahmen von korrodierten Zementsteinen (links: 2000 x, rechts: 1000 x), NH4NO3

Die Ergebnisse der μ -RFA-Messungen an Pulverproben des unkorrodierten und korrodierten Materials sind in Tabelle 5-9 zusammengefasst. Es sind die Hauptbestandteile des unkorrodierten Mörtels CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 und Al_2O_3 sowie die Nebenbestandteile SO_3 und MgO dargestellt. Neben den Masseanteilen der Elementoxide ist auch ein Ca/Si-Verhältnis angegeben, das das Verhältnis der Masseanteile von CaO zu SiO_2 innerhalb der Pulverproben beschreibt. Es ist nicht mit dem häufig zur Beschreibung von C-S-H-Phasen verwendeten C/S-Verhältnis zu verwechseln (s. Abschnitt 2.1.3). Aufgrund eines gewissen Restgehalts an fei-

nem Quarzsand in der Probe ist das Ca/Si-Verhältnis des reinen Zementsteins höher als der hier angegebene Wert. Die identische Probenpräparation lässt einen ähnlichen Quarz- und somit erhöhten SiO₂-Anteil in den einzelnen Proben annehmen. Die Probe des unkorrodierten REF-0 verfügt mit 58,8 M.-% über einen hohen CaO-Gehalt und enthält 28,8 M.-% SiO₂, 7,0 M.-% Fe₂O₃, 2,7 M.-% Al₂O₃ und 1,1 M.-% SO₃. Das Ca/Si-Verhältnis liegt bei 2,0. Ein Vergleich mit den Herstellerangaben zur Zementzusammensetzung (s. Tabelle A-2 (Anhang)) zeigt eine recht gute Übereinstimmung, wobei der erhöhte SiO₂-Gehalt und der verringerte CaO-Gehalt die oben gemachten Annahmen zum Restgehalt des Quarzsands bestätigen.

Beim Salzsäureangriff wurde neben der vollständig korrodierten Randschicht auch der Übergangsbereich untersucht. Bereits der Übergangsbereich weist einen deutlich reduzierten CaO-Gehalt auf. Weiterhin sind erhöhte SiO₂-, Fe₂O₃-, Al₂O₃- und SO₄-Gehalte vorhanden. Das Ca/Si-Verhältnis halbiert sich fast auf 1,1. Dagegen ist in der vollständig korrodierten Randschicht so gut wie kein CaO enthalten, während der Gehalt an SiO₂ und Fe₂O₃ mit 71,8 bzw. 20,3 M.-% entsprechend angestiegen ist. Daraus folgt ein Ca/Si-Verhältnis von 0,0. Weiterhin sind noch gewisse Anteile an Al₂O₃ und SO₄ vorhanden. Die durch Schwefelsäure korrodierte Probe weist eine deutlich andere Zusammensetzung auf. Der mit 21,4 M.-% hohe SO₃-Gehalt in Kombination mit einem noch verhältnismäßig hohen CaO-Gehalt von 25,2 M.-% lässt auf größerer Mengen Gips schließen. Das CaO / SO₃-Verhältnis von Gips liegt bei 0,6. Daraus folgt, dass ein nicht unerheblicher CaO-Anteil von etwa 12,6 M.-% in anderen Phasen gebunden sein muss. Weiterhin enthält die Probe mit 37,3 bzw. 10,6 M.-% erhöhte SiO₂- bzw. Fe₂O₃-Gehalte. Das Ca/Si-Verhältnis liegt bei 0,7. Auch die durch einen Ammoniumnitratangriff korrodierte Probe weist einen noch verhältnismäßig hohen CaO-Gehalt von 36,2 M.-% auf. Die SiO₂-, Fe₂O₃ und Al₂O₃-Gehalte haben dabei zugenommen. SO₃ ist kaum enthalten. Das Ca/Si-Verhältnis halbiert sich auf 1,0.

Tabelle 5-9: μ -RFA-Elementzusammensetzung der unkorrodierten und korrodierten Pulverproben (in M.-%)

| Bezeichnung | CaO | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | SO ₃ | MgO | Ca/Si-Verhältnis |
|--|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|-----|------------------|
| REF-0 unkorrodiert | 58,8 | 28,8 | 7,0 | 2,7 | 1,1 | 0,7 | 2,0 |
| REF-0 HCl-pH2 Übergang | 41,9 | 39,6 | 9,8 | 4,0 | 2,1 | 0,5 | 1,1 |
| REF-0 HCl-pH2 | 1,7 | 71,8 | 20,3 | 2,0 | 1,0 | 0,4 | 0,0 |
| REF-0 H ₂ SO ₄ -pH3 | 25,2 | 37,3 | 10,6 | 1,6 | 21,4 | 1,5 | 0,7 |
| REF-0 NH ₄ NH ₃ -480 | 36,2 | 37,8 | 18,1 | 5,2 | 0,3 | 0,9 | 1,0 |

Die qualitative Phasenzusammensetzung wurde mittels FT-IR untersucht. Die Zuordnung der Banden wurde in Abschnitt 3.4 erläutert. Der Vergleich der IR-Spektren des unkorrodierten Materials mit einem Vergleichsspektrum des hydratisierten C₃S in Abbildung 5-43 zeigt eine gute Übereinstimmung. Es sind Banden vorhanden, die eindeutig C-S-H-Phasen, Calciumhydroxid und Calciumcarbonat zugeordnet werden können. Eine Schulter bei 1040 cm⁻¹ und eine Doppelbande bei 780 cm⁻¹ lassen auf die Anwesenheit von Quarz schließen und bestätigen somit die Anwesenheit von feinen Resten der Gesteinskörnung.

Die in Abbildung 5-44 dargestellten IR-Spektren des vollständig korrodierten Randbereichs und des Übergangsbereichs aus dem Salzsäureangriff unterscheiden sich deutlich voneinan-

der. Während der vollständig korrodierte Randbereich eine gute Übereinstimmung mit dem Vergleichsspektrum des Kieselgels aufweist (links), verfügt der Übergangsbereich noch über viele Banden des unkorrodierten Materials (rechts). Die für Calciumhydroxid charakteristische Bande bei 3640 cm^{-1} ist allerdings in beiden korrodierten Materialien nicht mehr vorhanden. Im vollständig korrodierten Randbereich deuten einige Banden darauf hin, dass außer amorphem Siliziumdioxid noch Restbestände von C-S-H-Phasen vorhanden sein könnten. So sind die charakteristischen H_2O -Banden im Bereich von etwa $3000 - 3600\text{ cm}^{-1}$, die H_2O -Bande bei etwa 1640 cm^{-1} sowie eine deutliche Schulter bei etwa 960 cm^{-1} sichtbar. Das in Abbildung 5-45 (links) dargestellte IR-Spektrum des durch Schwefelsäure korrodierten Materials zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Vergleichsspektrum von Gips. Die Bande bei etwa 800 cm^{-1} könnte auf die Anwesenheit von amorphem Siliziumdioxid hindeuten. Da die anderen Banden des Kieselgels aber von den Gips-Banden überdeckt sein können, ist hier keine eindeutige Aussage möglich. Gleiches gilt für die Anwesenheit von C-S-H-Phasen. Das IR-Spektrum des durch Ammoniumnitrat korrodierten Materials in Abbildung 5-45 (rechts) zeigt hinsichtlich der Lage der Banden eine große Ähnlichkeit mit dem unkorrodierten Material, wenn sich auch die Ausprägung deutlich unterscheidet. Auch hier ist die für Calciumhydroxid charakteristische Bande bei 3640 cm^{-1} verschwunden. Mehrere Banden deuten auf die Anwesenheit von C-S-H-Phasen hin. Die stärkere Ausprägung der H_2O -Banden im Bereich großer Wellenzahlen sowie die Verschiebung der charakteristischen Bande bei 960 cm^{-1} nach links könnte ein Hinweis auf das Auslaugen der C-S-H-Phasen sein. Allerdings macht eine neu entstandene Bande bei etwa 1330 cm^{-1} in Kombination mit drei weiteren Banden im hohen Wellenzahlenbereich die Anwesenheit von Calciumnitrat wahrscheinlich, das beim Angriff durch Ammoniumnitratlösung entstehen kann. Das Vergleichsspektrum von Calciumnitrat zeigt wiederum auch breite Banden im Bereich großer Wellenzahlen, die sonst in Kombination mit weiteren Banden der Anwesenheit von C-S-H-Phasen zugeordnet wurden. Somit ist eine eindeutige Zuordnung nicht möglich.

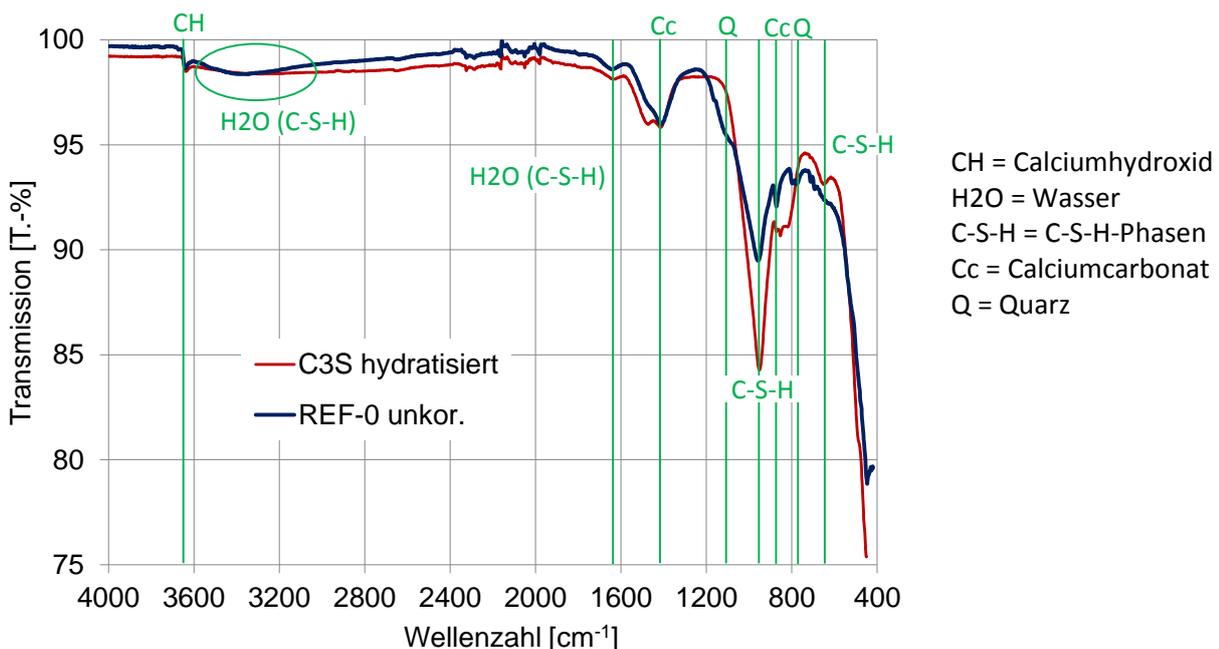


Abbildung 5-43: Vergleich der IR-Spektren des unkorrodierten REF-0 mit hydratisiertem C_3S

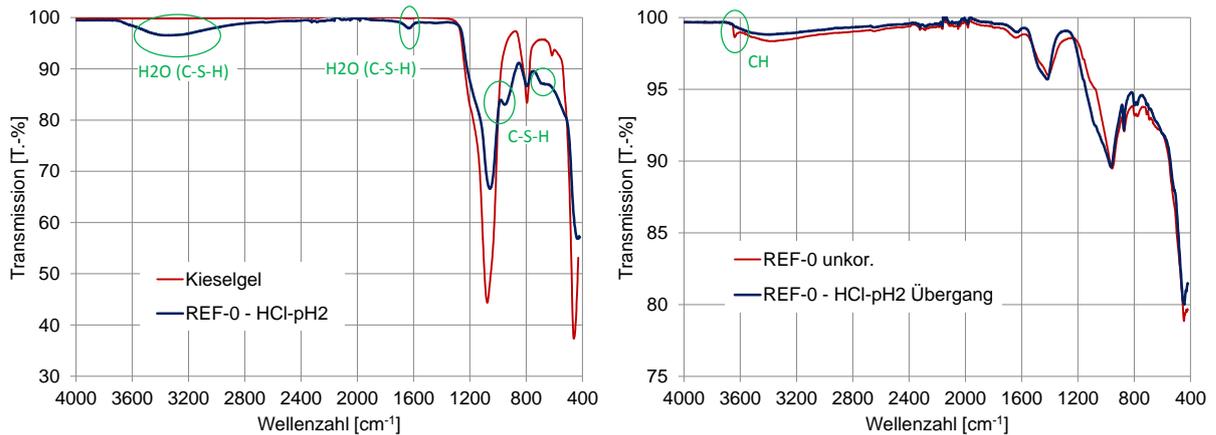


Abbildung 5-44: Vergleich der IR-Spektren des vollständig korrodierten REF-0 mit Kieselgel (links) und des Übergangsbereichs von REF-0 mit dem unkorrodierten REF-0 (rechts), HCl-pH2

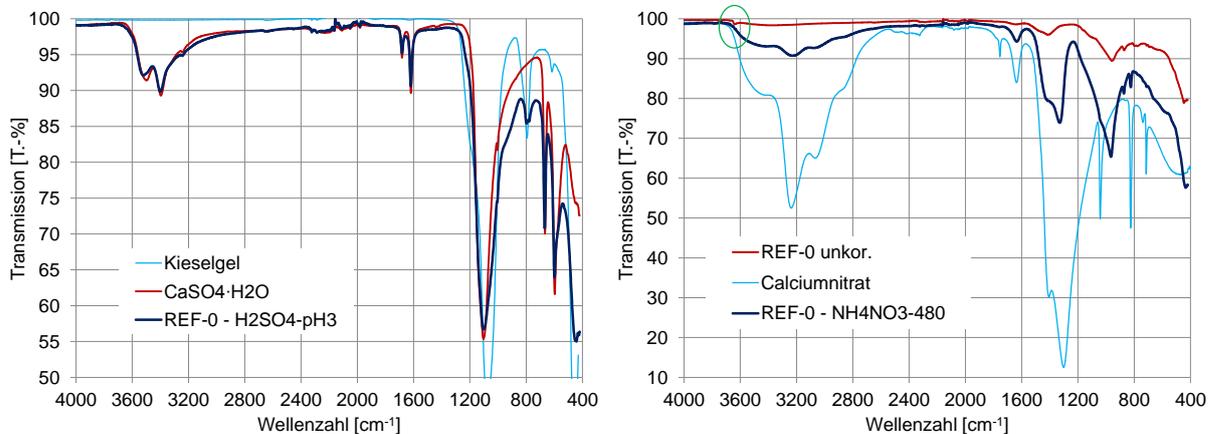


Abbildung 5-45: Vergleich der IR-Spektren des korrodierten REF-0 mit Gips, H₂SO₄-pH3 (links) und des korrodierten und unkorrodierten REF-0, NH₄NO₃-480 (rechts)

Ergänzend wurden XRD-Messungen zur Phasenanalyse durchgeführt. Die Spektren sind in Abbildung A-1 bis A-11 (Anhang) enthalten. Im unkorrodierten Material konnten Portlandit, Calcit, die Klinkerphase C₄AF und Quarz nachgewiesen werden. Es wurden auch geringe Reflexe von Feldspäten entdeckt, die der Gesteinskörnung zugeordnet werden. Darüber hinaus sind Peaks vorhanden, die auf die Anwesenheit von C₂S hindeuten. Weiterhin ist im Bereich von etwa 24 - 36 2θ ein sogenannter „amorpher Buckel“ auszumachen, den Schmidt [115] den röntgenamorphen C-S-H-Phasen zuordnet. Ettringit oder Monosulfat konnten nicht nachgewiesen werden.

Das XRD-Spektrum des durch Salzsäure korrodierten Übergangsbereichs weist große Ähnlichkeit mit dem Spektrum des Ausgangsmaterials auf. Die einzige deutliche Änderung ist eine geringere Ausprägung der für Portlandit charakteristischen Peaks. Das vollständig korrodierte Material zeigt dagegen keine Hinweise mehr auf die Anwesenheit calciumhaltiger Phasen. Es ist aber auch hier ein „Buckel“ zu erkennen, der allerdings über einen deutlich breiteren Bereich von etwa 18 - 36 2θ ausgedehnt ist. Schmidt [115] deutet dies nicht als Hinweis auf amorphes Siliziumdioxid, nicht auf C-S-H-Phasen. Das XRD-Spektrum der durch Schwefelsäure korrodierten Probe wird stark durch die charakteristischen Peaks für Gips dominiert. Weiterhin lassen sich Hinweise auf Quarz und Calcit erkennen. Auch hier ist der

ausgedehnte „Buckel“ vorhanden, der laut Schmidt [115] auf die Anwesenheit von amorphem Siliziumdioxid hinweist. In der durch Ammoniumnitrat korrodierten Probe wurden weiterhin Calcit, die Klinkerphase C_4AF und Quarz nachgewiesen. Die für Portlandit charakteristischen Peaks sind nicht mehr vorhanden. Der ausgedehnte „Buckel“ ist auch in diesem XRD-Spektrum zu finden.

5.3.4 Diskussion der Ergebnisse

Die Untersuchungen bestätigen die Schwierigkeit, ein umfassendes Bild der Phasenzusammensetzung zementgebundener Baustoffe zu gewinnen. Dennoch sind mit Hilfe der verschiedenen Methoden gewisse Aussagen möglich. Erwartungsgemäß weist die Zusammensetzung der korrodierten Randschicht deutliche Unterschiede zum unkorrodierten Mörtel auf. Weiterhin unterscheidet sich die Zusammensetzung der korrodierten Randschicht in Abhängigkeit von der angreifenden Lösung.

Im unkorrodierten Mörtel kann Portlandit eindeutig mittels REM, FT-IR und XRD nachgewiesen werden. Dagegen sind in den korrodierten Randschichten, unabhängig von der angreifenden Lösung, kaum noch Hinweise auf Portlandit zu finden. Der lösende Angriff hat somit in allen Fällen zum vollständigen Abbau des Portlandits geführt.

Die REM-Aufnahmen des unkorrodierten Mörtels zeigen weiterhin Strukturen, die auf Ettringit, Monosulfat und C-S-H-Phasen schließen lassen. Mittels XRD und FT-IR konnten Calcit und Quarz nachgewiesen werden. Der Nachweis von Quarz bestätigt die Anwesenheit von feinen Resten der Gesteinskörnung. Die Anwesenheit von Calcit deutet auf eine gewisse Carbonatisierung während der Probenpräparation hin. Überraschenderweise konnten weder Ettringit noch Monosulfat mittels XRD nachgewiesen werden, auch wenn Literaturangaben sowie die REM-Aufnahmen ein anderes Bild zeigen. Der zuverlässige Nachweis der C-S-H-Phasen war mittels FT-IR möglich. Auch das XRD-Spektrum deutet mit einem „amorphen Buckel“ die Anwesenheit der C-S-H-Phasen an. Die mittels μ -RFA durchgeführten Elementanalysen bestätigen in etwa die Zusammensetzung des Zements. Hierbei ist der erhöhte Siliziumdioxid-Gehalt aufgrund der vorhandenen feinen Reste der Gesteinskörnung zu berücksichtigen. Es wurde ein Ca/Si-Verhältnis von 2,0 ermittelt.

Beim Salzsäureangriff wurden die vollständig korrodierte Randschicht sowie der Übergangsbereich betrachtet. Der Übergangsbereich zeigt außer der Abwesenheit des Portlandits eine recht gute Übereinstimmung mit dem unkorrodierten Mörtel. In den REM-Aufnahmen lässt er sich nicht vom unkorrodierten Material unterscheiden. Es wäre anzunehmen gewesen, dass ein vollständiger Abbau des Portlandits auch optisch durch eine gewisse Auflockerung des Gefüges in Erscheinung treten müsste. Auch die geringen Porositätszunahmen, die bereits in Abschnitt 5.1.5 vorgestellt wurden, lassen eigentlich einen Restbestand an Portlandit vermuten. Dennoch konnte analytisch kein Portlandit nachgewiesen werden. Die μ -RFA-Untersuchung ergibt etwa eine Halbierung des Ca/Si-Verhältnisses. Das FT-IR-Spektrum lässt keine weiteren Abweichungen zum unkorrodierten Mörtel erkennen. Es gibt somit keinen Hinweis auf ein Auslaugen der C-S-H-Phasen. Der mittels μ -RFA ermittelte leicht erhöhte Schwefeloxid-Gehalt könnte ein Anzeichen für die Anwesenheit von Ettringit oder Monosulfat sein. Da aber bereits im XRD-Spektrum des unkorrodierten Mörtels kein Hinweis auf die

beiden sulfathaltigen Phasen gefunden wurde, ist hierzu keine abschließende Aussage möglich. Die Untersuchungsergebnisse des vollständig korrodierten Randbereichs zeigen ein klares Bild. Das FT-IR-Spektrum weist eine gute Übereinstimmung mit dem Vergleichsspektrum von Kieselgel auf und bestätigt somit einen hohen Gehalt an amorphem Siliziumdioxid. Die Hinweise auf Restbestände der C-S-H-Phasen konnten durch die μ -RFA-Untersuchung nicht bestätigt werden. Bei einem Siliziumdioxid-Gehalt von über 70 M.-% war so gut wie kein Calciumoxid mehr in der Probe vorhanden. Ein deutlich erhöhter Eisenoxid-Gehalt lässt auf den Verbleib von Eisenverbindungen im Material schließen. Die REM-Aufnahmen bestätigen die Untersuchungsergebnisse. Sie zeigen ein lockeres Gefüge aus einem zerklüfteten Haufwerk aus separaten Körnern, bei denen es sich um amorphes Siliziumdioxid handelt.

Das durch einen Schwefelsäureangriff korrodierte Material ist hauptsächlich durch einen hohen Gips-Gehalt geprägt. Die REM-Aufnahmen lassen ein dichtes Gefüge aus Gipskristallen erkennen. Weiterhin weist das FT-IR-Spektrum eine hohe Übereinstimmung mit dem Vergleichsspektrum von Gips auf. Eine Aussage zur Anwesenheit von Restbeständen der C-S-H-Phasen oder von amorphem Siliziumdioxid lässt sich nicht treffen, da mehrere Banden durch Gips-Banden überlagert sind. Auch die μ -RFA-Messungen lassen eine Gips-Bildung vermuten. Allerdings zeigt der recht hohe verbleibende Calciumoxid-Gehalt im Vergleich zum Schwefeloxid-Gehalt, dass neben Gips noch andere calciumhaltige Phasen im korrodierten Material enthalten sein müssen. Weiterhin ist ein erhöhter Siliziumdioxid-Gehalt vorhanden. Auch hier kann nicht abschließend beurteilt werden, ob das Siliziumdioxid in Restbeständen der C-S-H-Phasen gebunden ist oder in Form von amorphem Siliziumdioxid vorliegt. Das XRD-Spektrum gibt einen Hinweis auf amorphes Siliziumdioxid. Das verbleibende Calciumoxid könnte sowohl ein Hinweis auf Restbestände der C-S-H-Phasen als auch auf die Anwesenheit von Monosulfat oder Ettringit sein. Leider gibt auch hier das XRD-Spektrum keinen Aufschluss zu dieser Frage.

Die REM-Aufnahmen des durch Ammoniumnitratlösung korrodierten Mörtels zeigen gewisse Ähnlichkeiten mit dem durch Salzsäure korrodierten Mörtel. Der noch verbliebene Calcium-Gehalt deutet aber auf Restbestände der C-S-H-Phasen hin. Die μ -RFA-Messungen bestätigen dieses Ergebnis. Das Ca/Si-Verhältnis hat sich ähnlich wie beim Übergangsbereich des Salzsäureangriffs etwa halbiert. Das FT-IR-Spektrum deutet durch eine Verschiebung der entsprechenden Banden auf ein Auslaugen von Calcium aus den C-S-H-Phasen hin, ohne dass diese vollständig zerstört wurden. Der in den MIP-Untersuchungen beobachtete Abbau der Gelporosität bei den korrodierten Proben (Abschnitt 5.2.5) weist darauf hin, dass diese ausgelaugten C-S-H-Phasen eine gröbere Gelporosität besitzen, d.h. eine strukturelle Veränderung erfahren haben. Das XRD-Spektrum gibt einen Hinweis auf amorphes Siliziumdioxid.

5.4 Simulationsberechnungen mit Transreac

5.4.1 Einleitung

Die experimentellen Untersuchungen wurden durch Simulationsberechnungen mit Transreac ergänzt. Eine Vorstellung des Simulationsmodells ist in Abschnitt 2.4.2 zu finden. Die Berechnungen wurden am Referenzmörtel REF-0 durchgeführt. Darüber hinaus wurden auch die Variationen REF-1 und REF-2 betrachtet, da sie hinsichtlich ihrer Porosität zwei Extreme abbilden. In Anlehnung an die experimentellen Untersuchungen wurde der lösende Angriff durch Salzsäure, Schwefelsäure und Ammoniumnitratlösung betrachtet. Bei den Säuren erfolgte eine Variation der pH-Werte von pH 0 bis pH 3. Die Simulationsberechnungen mit Salzsäure wurden teilweise im Rahmen einer studentischen Arbeit von H. Kölzer [77] durchgeführt. Bisher wurde Transreac fast nur für die Simulation von Korrosionsprozessen mit stationären Randbedingungen verwendet. Die Grundlagen für die Simulation von Korrosionsprozessen mit instationären Randbedingungen sind aber bereits vorhanden und werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit angewendet. Für einen direkten Vergleich wurden im ersten Schritt Simulationen mit stationären Randbedingungen durchgeführt.

5.4.2 Vorgehensweise

Für eine Simulation mit Transreac ist die durchdachte Auswahl der zu berücksichtigenden Spezies wichtig. Weiterhin müssen thermodynamische Daten der Spezies für die Berechnung des Phasenbestands vorhanden sein. Bei der Verwendung von Daten unterschiedlicher Datensammlungen kann es aufgrund verschiedener Randbedingungen der Basisdaten zu Widersprüchen kommen. Es wurden nur Daten von Babushkin et al. [4] verwendet (mit Veränderungen nach Schmidt-Döhl [116]), auch wenn bekannt ist, dass es sich hierbei nicht um eine vollständig konsistente Datenbasis handelt. Für die C-S-H-Phasen wurde abweichend das in Abschnitt 2.1.3 vorgestellte neuere Modell nach Kulik und Kersten [79] gewählt. Kohlenstoffdioxid wurde in den Simulationen nicht berücksichtigt, da seine Anwesenheit zu Stabilitätsproblemen bei der Berechnung führte. Somit können keine Carbonat-Phasen gebildet werden und die Entstehung von primärem Ettringit wird aufgrund der fehlenden Stabilisierung durch die Anwesenheit von Kohlenstoffdioxid behindert. Alternativ kommt es zu einer stärkeren Bildung von Monosulfat, was bei der Auswertung zu beachten ist. Eine Zusammenstellung der verwendeten Spezies ist in Tabelle A-3 (Anhang) zu finden.

Für die Durchführung der Simulation sind materialspezifische Datensätze des betrachteten Baustoffs sowie der angreifenden Lösung erforderlich. Die physikalischen Kenngrößen der Mörtel REF-0, REF-1 und REF-2 entsprechen den experimentell ermittelten Daten aus Kapitel 4. Die Berechnung der chemischen Zusammensetzung der Mörtel erfolgte anhand der Zementzusammensetzung sowie der Mörtelrezeptur. Die Ermittlung der Phasenzusammensetzung des Zements im unreaktierten Zustand wurde nach Bogue durchgeführt und ist in Tabelle A-4 (Anhang) dargestellt. Bekanntermaßen reagieren die Zementklinkerphasen in der Realität teilweise nicht vollständig. Die Einzelhydratationsgrade können bei Transreac aber nicht erfasst werden und sind deshalb vorab zu berücksichtigen. Weiterhin ist keine Nach-

hydratation möglich. Es wird auf Literaturangaben der möglichen Einzelhydratationsgrade der Zementklinkerphasen von Taylor [129], Schmidt-Döhl [116] und Stark und Wicht [127] zurückgegriffen. Die Werte sind in Tabelle 5-10 dargestellt. REF-2 kann aufgrund seines geringen w/z-Werts von $< 0,25$ rein rechnerisch nicht vollständig hydratisieren. Es ist davon auszugehen, dass insbesondere gewisse C_2S -Anteile im Mörtel verbleiben, auch wenn dies experimentell, wie in Abschnitt 5.3 dargestellt, kaum nachgewiesen werden konnte. Weiterhin wurde eine deutliche Nachhydratation anhand der in Abschnitt 4.3.4 dargestellten experimentellen Untersuchungen zur kapillaren Wasseraufnahme ausgeschlossen. Für die Simulationen wurde vereinfachend angenommen, dass die allgemein gewählten Hydratationsgrade auch für REF-2 erreicht wurden.

Tabelle 5-10: Einzelhydratationsgrade für die Zementklinkerphasen für die Simulation (in %)

| | C₃S | C₂S | C₃A | C₄AF | C₂F |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| Taylor [129] | 95 | 80 | 100 | 95 | k.A. |
| Schmidt-Döhl [116] | 95 | 74 | 96 | 100 | k.A. |
| Stark und Wicht [127] | 95 | 80 | 95 | 80 | k.A. |
| Gewählt | 95 | 80 | n.v. | 95 | 95 |

n.v. = nicht vorhanden, k.A. = keine Angabe

Der mit Transreac berechnete Phasenbestand der hydratisierten Mörtel ist in Tabelle 5-11 dargestellt. Demnach enthalten die Mörtel im Wesentlichen die C-S-H-Phasen Tobermorit II und Jennit sowie Portlandit. Weiterhin ist Aluminium-Monosulfat und ein geringer Anteil Eisen-Monosulfat vorhanden. Die nicht in Monosulfat gebundenen Aluminium- und Eisen-Anteile werden den Aluminium- und Eisenoxidhydraten zugeordnet.

Tabelle 5-11: Rechnerisch ermittelter hydratisierter Phasenbestand der Mörtel REF-0, REF-1 und REF-2 (in Mol/m³)

| Spezies | REF-0 (0,45) | REF-1 (0,70) | REF-2 (0,25) |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Portlandit | 2438,0 | 2215,2 | 2720,5 |
| Aluminium-Monosulfat | 131,0 | 118,6 | 145,5 |
| Eisen-Monosulfat | 3,7 | 3,6 | 4,5 |
| C-S-H (Tobermorit II) | 157,5 | 144,8 | 178,5 |
| C-S-H (Jennit) | 1359,2 | 1232,2 | 1511,4 |
| Aluminiumoxidhydrat | 100,3 | 92,4 | 111,7 |
| Eisenoxidhydrat | 455,3 | 413,0 | 506,9 |

Die chemischen Zusammensetzungen der korrosiven Lösungen sind in Tabelle 5-12 dargestellt. Die pH-Werte der Säuren wurden von pH 0 bis pH 3 variiert. Die Realisierung des Angriffs durch Ammoniumnitratlösung war nicht direkt möglich. Das Vorliegen von Stickstoff in verschiedenen Oxidationsstufen (hier NO_3 und NH_4) kann von Transreac bisher nicht korrekt berücksichtigt werden und führt zu fehlerhaften Berechnungen. Es musste auf eine Ersatzlösung zurückgegriffen werden. Da der Nitrat-Anteil keinen direkten Einfluss auf den

Korrosionsprozess hat, war davon auszugehen, dass er ohne große Auswirkungen ausgetauscht werden kann. Mit dem Ziel eines rein lösenden Ammoniumangriffs wurde als Ersatzlösung Ammoniumchloridlösung verwendet. Da keine anderen chloridhaltigen Spezies berücksichtigt wurden, kann das eingetragene Chlorid den Korrosionsprozess nur in sehr geringem Maße beeinflussen. Weiterhin ist es nicht möglich mit Transreac einen Gastransport (außer CO_2 und H_2O) zu berechnen. Das entstehende gasförmige Ammoniak verbleibt somit im jeweiligen Ortselement. In Transreac kann zurzeit innerhalb des Reaktionsmoduls nur eine konstante, manuell vorgebbare Gaskonzentration verwendet werden, die zur Berechnung der Fugazität genutzt wird. Diese wurde auf einen kleinen Wert eingestellt, so dass trotz Aufkonzentration von Ammoniak keine Hemmung der Ammoniakneubildung eintritt.

Tabelle 5-12: Chemische Zusammensetzung der Lösungen für die Simulationsberechnungen (in Mol/m^3)

| Salzsäure | | | | |
|--|---------------|-------------|-------------|-------------|
| Spezies | pH 0 | pH 1 | pH 2 | pH 3 |
| Wasser | 54151 | 55373 | 55496 | 55508 |
| H^+ | 1000 | 100 | 10 | 1 |
| Cl^- | 1000 | 100 | 10 | 1 |
| Schwefelsäure | | | | |
| Spezies | pH 0 | pH 1 | pH 2 | pH 3 |
| Wasser | 54022 | 55361 | 55494 | 55508 |
| H^+ | 1000 | 100 | 10 | 1 |
| SO_4^{2-} | 500 | 50 | 5 | 0,5 |
| Ammoniumchloridlösung (als Ersatz für Ammoniumnitratlösung) | | | | |
| Spezies | 50 g/l | | | |
| Wasser | 53900 | | | |
| NH_4^+ | 625 | | | |
| Cl^- | 625 | | | |

Abbildung 5-46 zeigt das verwendete Ortselementnetz, das sich am experimentellen Versuchsaufbau orientiert. Es erfolgte eine eindimensionale Berechnung. Dem ersten Ortselement wurde die angreifende Lösung zugewiesen. Mit dem Ziel konstanter Angriffsbedingungen wurde eine unveränderliche chemische Zusammensetzung über die gesamte Simulationsdauer festgelegt. Es folgen 15 feste Ortselemente, denen der entsprechende Mörtel zugeordnet wurde. Die Gesamttiefe von 20 mm entspricht der halben Höhe für die experimentellen Untersuchungen verwendeten Probekörper.

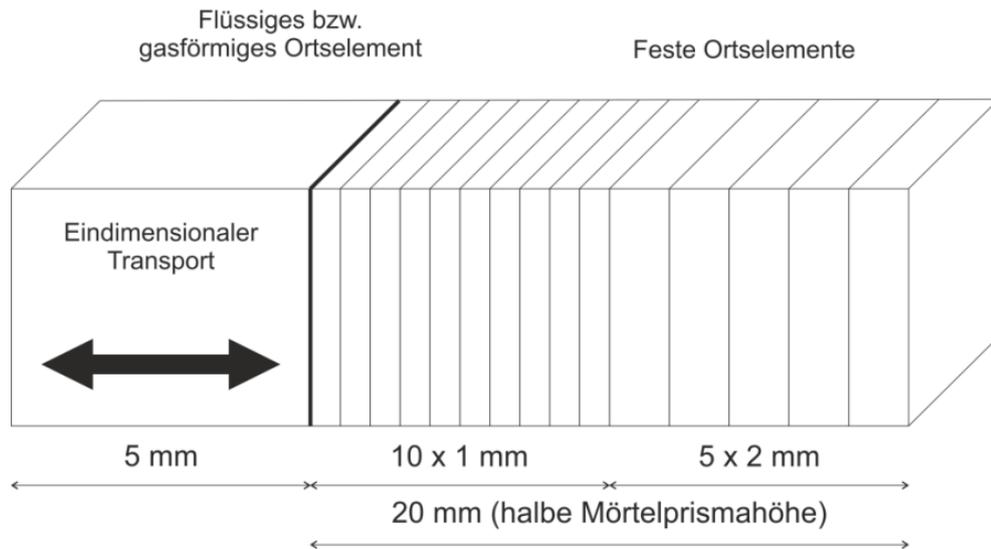


Abbildung 5-46: Ortselementnetz für die Simulationsberechnungen

Der maximale Simulationszeitraum orientierte sich mit 350 Tagen an den Experimenten. Es wurden vergleichend Berechnungen mit stationären und instationären Randbedingungen durchgeführt. Für die Simulation der instationären Randbedingungen erfolgte ein regelmäßiger Austausch des Materials im ersten Ortselement. Dabei wurde die jeweils angreifende Lösung im gleichen Zyklus wie in den Experimenten durch Luft ausgetauscht. Die verwendeten Klimadaten und Übergangsbedingungen sind in Tabelle 5-13 dargestellt. Sie orientierten sich so weit wie möglich an den Laborbedingungen der Experimente.

Ein Einfluss der Temperatur sollte in den Simulationen ausgeschlossen werden. Allerdings gab es bei den experimentellen Untersuchungen Temperaturunterschiede: Während der Einlagerung im Labor herrschten $22 \pm 2 \text{ °C}$ und während der Trocknungsperiode im Klimaraum 20 °C . Vereinfachend wurde die Temperatur konstant auf 22 °C gesetzt. Mit dem Ziel vergleichbare Austrocknungsbedingungen zu realisieren, wurde die relative Luftfeuchte während der Trocknungsperiode angepasst. Entsprechend dem tatsächlich vorhandenen absoluten Wassergehalt der Luft bei $20 \text{ °C} / 65 \text{ \% r.F.}$ wurde die Luftfeuchte auf $57,5 \text{ \% r.F.}$ verringert. Die Parameter für Sonneneinstrahlung und Schlagregen wurden auf null gesetzt. Die genaue Ermittlung von Wärme- und Feuchteübergangskoeffizienten ist sehr komplex und wurde nicht im Detail betrachtet. Vereinfachend wurde der Wärmeübergangskoeffizient näherungsweise aus einem Diagramm von Häupl [62] entnommen, das die Wärmeübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit darstellt (s. Abbildung A-12 (Anhang)). Für die Windgeschwindigkeit wurde die Luftanströmgeschwindigkeit der Trocknungsanlage von ca. 2 m/s angesetzt. Zur Ermittlung des Feuchteübergangskoeffizienten kam die Analogiebeziehung zum Wärmeübergangskoeffizienten nach Gleichung (5-1) nach Künzel [80] zur Anwendung.

$$\beta_p = 7 \cdot 10^{-9} \cdot h \quad (5-1)$$

β_p Feuchteübergangskoeffizient [$\text{kg/m}^2\text{s Pa}$]
 h Wärmeübergangskoeffizient [$\text{W/m}^2\text{K}$]

Tabelle 5-13: Verwendete Parameter der Klimadaten und Übergangsbedingungen für die Simulationsberechnungen

| Klimadaten und Übergangsbedingungen | | Stationär | Instationär | |
|-------------------------------------|--------------------------|-----------|-------------|----------------------|
| | | | Einlagerung | Trocknung |
| Temperatur | [K] | 295,15 | 295,15 | 295,15 |
| Relative Feuchte | [-] | n.r. | n.r. | 0,575 |
| Kurzwellige Strahlung | [W/m ²] | n.r. | n.r. | 0,0 |
| Schlagregen | [kg/m ² s] | n.r. | n.r. | 0,0 |
| Niederschlagsabsorptionszahl | [-] | n.r. | n.r. | n.r. |
| Wärmeübergangskoeffizient | [W/m ² K] | n.r. | n.r. | 19 |
| Feuchteübergangskoeffizient | [kg/m ² s Pa] | n.r. | n.r. | $1,33 \cdot 10^{-7}$ |
| Material | | Lösung | Lösung | Luft |

n.r. = nicht relevant

Im Allgemeinen bestimmt bei Transreac das jeweils dichtere Ortselement die Transportleistung zwischen zwei Ortselementen. Abweichend hiervon soll bei einem lösenden Angriff das transportwirksamere, d.h. in der Regel weniger dichte, Ortselement die Transportleistung bestimmen. Ein lösender Angriff wird von Transreac automatisch über die Zunahme der Gesamtporosität in den betroffenen Ortselementen erkannt. Diese Funktion hat bei den Berechnungen nicht fehlerfrei funktioniert, so dass der lösende Angriff nicht immer erkannt wurde. Aus diesem Grund wurde im Programm eine Wahlfunktion ergänzt, die eine ausnahmslose Berechnung als lösenden Angriff sicherstellt.

Zur Auswertung der Simulationsergebnisse wurden die Konzentrationen ausgewählter Spezies über die Tiefe des Materials in Abhängigkeit von der Zeit betrachtet. Auf diese Weise lässt sich der Korrosionsprozess gut nachvollziehen. Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang die C-S-H-Phasen, Portlandit und Monosulfat. Weiterhin werden die Eisen- und Aluminiumoxidhydrate betrachtet. Da Ettringit bei der Simulation des Salzsäure- und Ammoniumangriffs nicht in Erscheinung tritt, wird es bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Beim Schwefelsäureangriff wird insbesondere auch die sulfathaltige Phasen-neubildung betrachtet. Hierbei handelt es sich um Gips, Ettringit, Monosulfat und Anhydrit.

Für einen Vergleich der Simulationsergebnisse mit experimentellen Ergebnissen werden μ -RFA-Messungen der korrodierten Probekörper gemäß Abschnitt 3.2 verwendet. Als Ergebnis erhält man den Verlauf der Elementoxid-Anteile über die Tiefe des Probekörpers. Die Elementoxide der Simulationsberechnungen lassen sich aus den Konzentrationen der entsprechenden Spezies berechnen. Weiterhin wurde das Ca/Si-Verhältnis zur Beurteilung des Korrosionsfortschritts verwendet. Mit zunehmender Korrosion fällt das Ca/Si-Verhältnis bis auf null ab. Es ist zu berücksichtigen, dass in den Ergebnissen der μ -RFA-Messungen, anders als in den Simulationsberechnungen, die Gesteinskörnung des Mörtels enthalten ist. Somit ist ein direkter Vergleich der Werte nicht möglich. Über eine Umrechnung in Prozent bezogen auf den Ausgangswert können die Ca/Si-Verhältnisse aber durchaus miteinander verglichen werden. Es ist zu beachten, dass die durch die Gesteinskörnung hervorgerufene Inhomogenität der Probe zu recht hohen Schwankungen im Verlauf führt.

5.4.3 Korrosion durch Salzsäure

Die Korrosion durch Salzsäure wurde mit Hilfe von Simulationsberechnungen an REF-0, REF-1 und REF-2 betrachtet. Weiterhin wurde der pH-Wert der Lösung in vier Stufen variiert und somit ein Bereich von pH 0 bis pH 3 abgedeckt. Es wurden stationäre und instationäre Randbedingungen berücksichtigt.

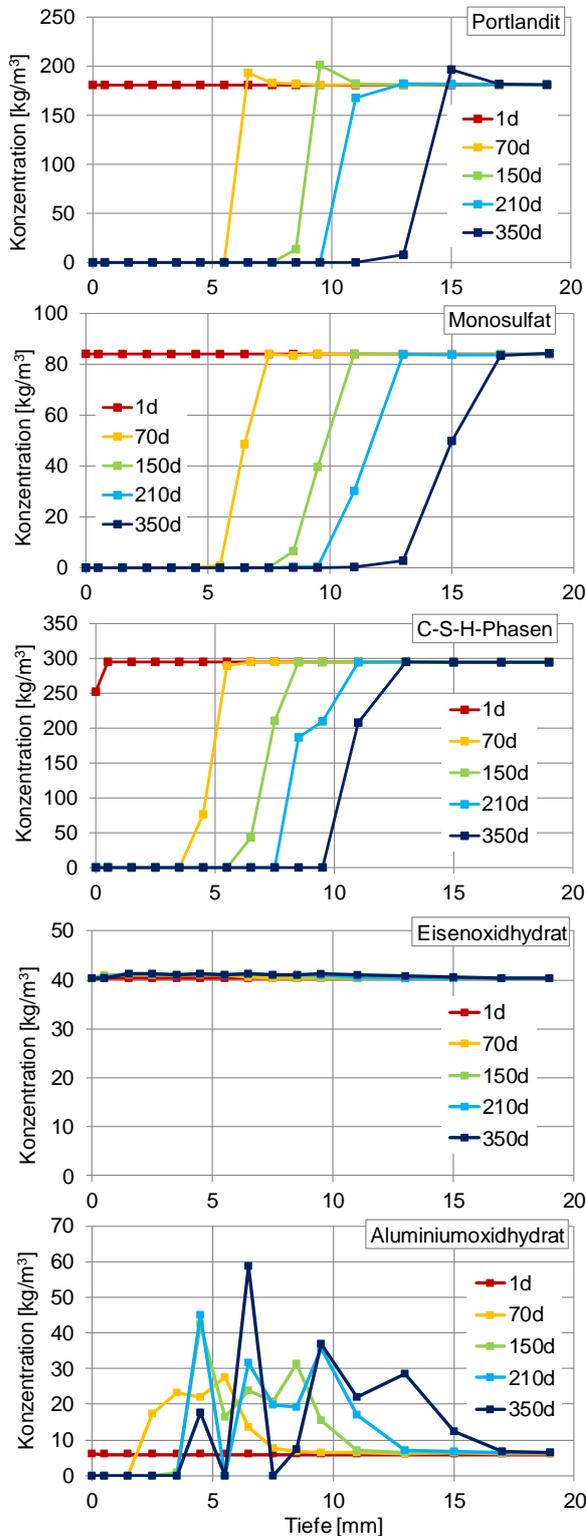


Abbildung 5-47: Phasenentwicklung der Simulation (REF-0, stationär, HCl-pH1)

Die Korrosion verläuft bei allen Variationen prinzipiell gleich. Deshalb wird der Korrosionsverlauf zu Beginn an einem Beispiel vorgestellt. Abbildung 5-47 zeigt den prinzipiellen Korrosionsverlauf anhand der zeitlichen Entwicklung der Phasenzusammensetzung über die Tiefe des Mörtels. Beispielhaft erfolgt die Betrachtung an REF-0 unter stationären Randbedingungen und einem Angriff durch Salzsäure pH 1. Der geringe pH-Wert hat eine hohe Korrosionsgeschwindigkeit zur Folge. Es werden Portlandit, Monosulfat, die aufsummierten C-S-H-Phasen sowie die Eisen- bzw. Aluminiumoxidhydrate betrachtet.

Portlandit und Monosulfat weisen vergleichbare Verläufe auf. Mit steigender Simulationsdauer werden beide Phasen über eine zunehmende Tiefe komplett gelöst. Der Portlandit-Gehalt steigt von null direkt auf die Ausgangskonzentration. Bei Monosulfat steigt die Konzentration etwas langsamer. Sehr steile Konzentrationsgradienten sind typisch für Berechnungen, bei denen die chemische Kinetik über die Transportprozesse im porösen Material bestimmt wird. Transreac kann eine chemische Kinetik zwischen Porenlösung und Porenwandung berücksichtigen, was hier aber nicht genutzt wurde.

Das Konzentrationsprofil der aufsummierten C-S-H-Phasen zeigt einen ähnlichen Verlauf. Es ist ein ebenso schneller Anstieg zu erkennen. Die Lösungsfront verläuft in etwa 2 - 3 mm geringerer Tiefe. Der Bereich dazwischen lässt sich als Übergangsbereich definieren.

Die Eisen- bzw. Aluminiumoxidhydrate zeigen ein anderes Verhalten. Das Eisenoxidhydrat verbleibt über die gesamte Simulationszeit stabil. Das Aluminiumoxidhydrat zeigt einen stark schwankenden Verlauf, der vermutlich simulationsbedingt ist und keine eindeutige Aussage zulässt. Im äußeren Bereich scheint es zu einem Abbau der Phase zu kommen.

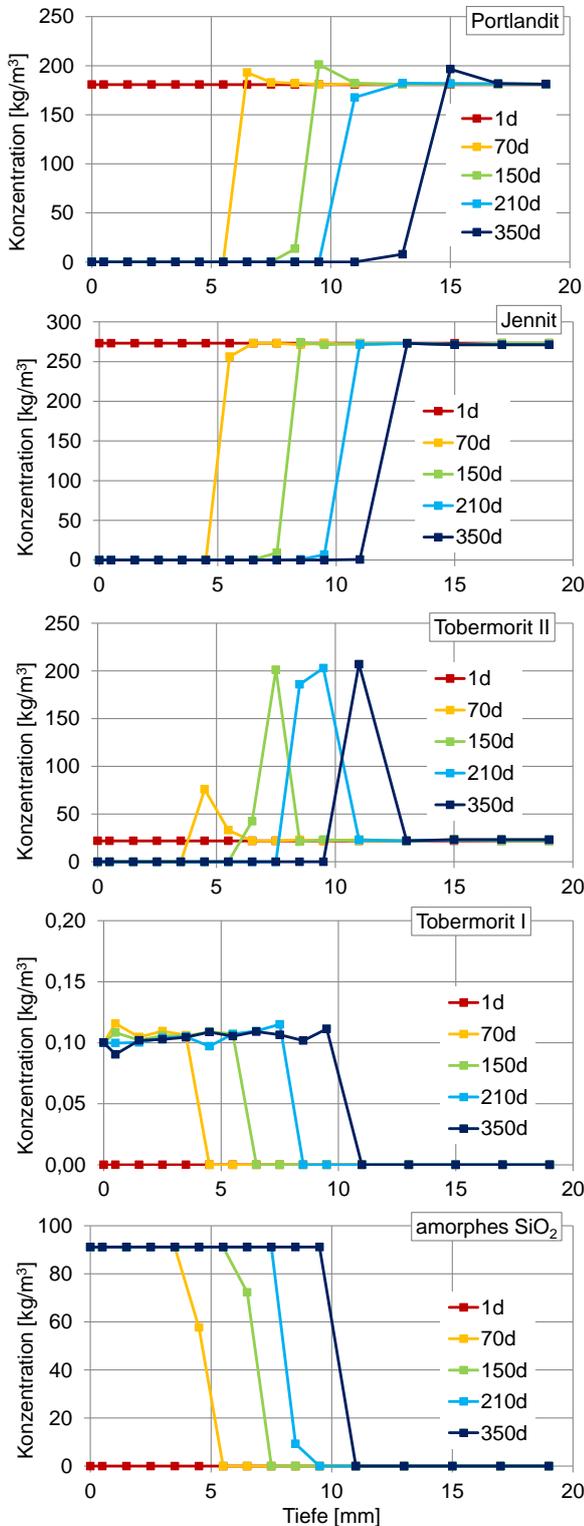


Abbildung 5-48: C-S-H-Phasen-Entwicklung der Simulation (REF-0, stationär, HCl-pH1)

In Abbildung 5-48 kann das Auslaugen der C-S-H-Phasen in Form einer Umwandlung vom calciumreichen Jennit über die calciumärmeren Tobermorit-Phasen bis zum amorphem Siliziumdioxid als stabile Restphase nachvollzogen werden. Portlandit dient als Vergleich. Die Lösungsfront von Jennit und Portlandit sind fast identisch. Anschließend kommt es zur Bildung eines entsprechenden Gehalts an Tobermorit II, das über einen Bereich von etwa 2 - 3 mm stabil bleibt. Das calciumarme Tobermorit I wird nur in einer geringfügigen Konzentration gebildet. Abschließend entsteht amorphes Siliziumdioxid, das als stabile Restphase bis zum Ende der Simulationszeit vorhanden ist. Auch der geringe Gehalt an Tobermorit I bleibt bestehen.

Im Folgenden soll der Korrosionsverlauf der Simulation mit den in Abschnitt 2.3 dargestellten Literaturangaben verglichen werden. So verläuft die Auflösung von Portlandit und Monosulfat erwartungsgemäß. Es kommt zu einer kongruenten Lösungsfront mit einem leichten Versatz. Weiterhin wird das Auslaugen der C-S-H-Phasen bis hin zur Bildung von amorphem Siliziumdioxid richtig dargestellt. Allerdings scheint das Auslaugen der C-S-H-Phasen im Vergleich zu den Literaturangaben recht früh zu beginnen, da es mit der Auflösung von Portlandit und Monosulfat einhergeht. Es stellt sich die Frage, warum das calciumarme Tobermorit I kaum in Erscheinung tritt, in geringer Menge aber bestehen bleibt. Wie erwartet bleibt das Eisenoxidhydrat dauerhaft stabil.

In der Simulation ist ein steiler Anstieg des pH-Werts zu beobachten. Da die Auflösung der Phasen vom pH-Wert abhängt, liegt hier vermutlich eine Ursache für die beschriebenen Auffälligkeiten. Bei höheren pH-Werten verläuft der pH-Wert-Anstieg weniger steil.

Der Einfluss des pH-Werts auf den Korrosionsverlauf soll am Beispiel von REF-0 betrachtet werden. Mit dem Ziel einer besseren Übersichtlichkeit, ist in Abbildung 5-49 der Verlauf des Ca/Si-Verhältnisses für die verschiedenen pH-Werte über die Zeit dargestellt. Wie erwartet schreitet die Korrosion umso schneller voran, je geringer der pH-Wert der angreifenden Lösung ist. Wegen des logarithmischen Zusammenhangs zwischen Säuregehalt und pH-Wert der Lösung tritt die Abhängigkeit bei pH 0 am deutlichsten in Erscheinung. Die Simulationsberechnung bei pH 2 nach 350 Tagen muss aufgrund des fehlenden Korrosionsfortschritts fehlerhaft sein. Eine Ursache hierfür konnte nicht gefunden werden. Bei pH 0 liegt das Ca/Si-Verhältnis bereits nach 70 Tagen bis in eine Tiefe von 15 mm bei null, d.h. der Mörtel ist hier vollständig korrodiert. Das Verhältnis steigt von einem Ortselement zum anderen direkt auf den Anfangswert an, so dass kein Übergangsbereich vorhanden ist. Je höher der pH-Wert desto weniger steil verläuft der Anstieg, d.h. es kommt zu Bildung eines breiteren Übergangsbereichs. Weiterhin nimmt die Breite des Übergangsbereichs mit zunehmender Simulationszeit zu. So beträgt die Breite z.B. bei pH 1 nach 350 Tagen 5 mm. Es fällt auf, dass das Ca/Si-Verhältnis bei pH 3 während des gesamten Simulationszeitraums nicht auf null abfällt. Es ergibt sich ein Übergangsbereich von zunehmender Breite, in dem das Ca/Si-Verhältnis auf etwa ein Drittel des Ausgangswerts abfällt. Eine genauere Betrachtung der Simulationen zeigt, dass Portlandit und Monosulfat komplett abgebaut werden, die C-S-H-Phase Tobermorit II aber bis zum Simulationsende im Mörtel stabil bleibt. Eine ähnliche Entwicklung ist auch bei pH 2 zu erkennen. Hier kommt es allerdings in den äußeren Ortselementen zu einem kompletten Abbau der calciumhaltigen Phasen. Im Anschluss daran bildet sich ein Plateau, bevor das Ca/Si-Verhältnis bis zum Ausgangswert ansteigt.

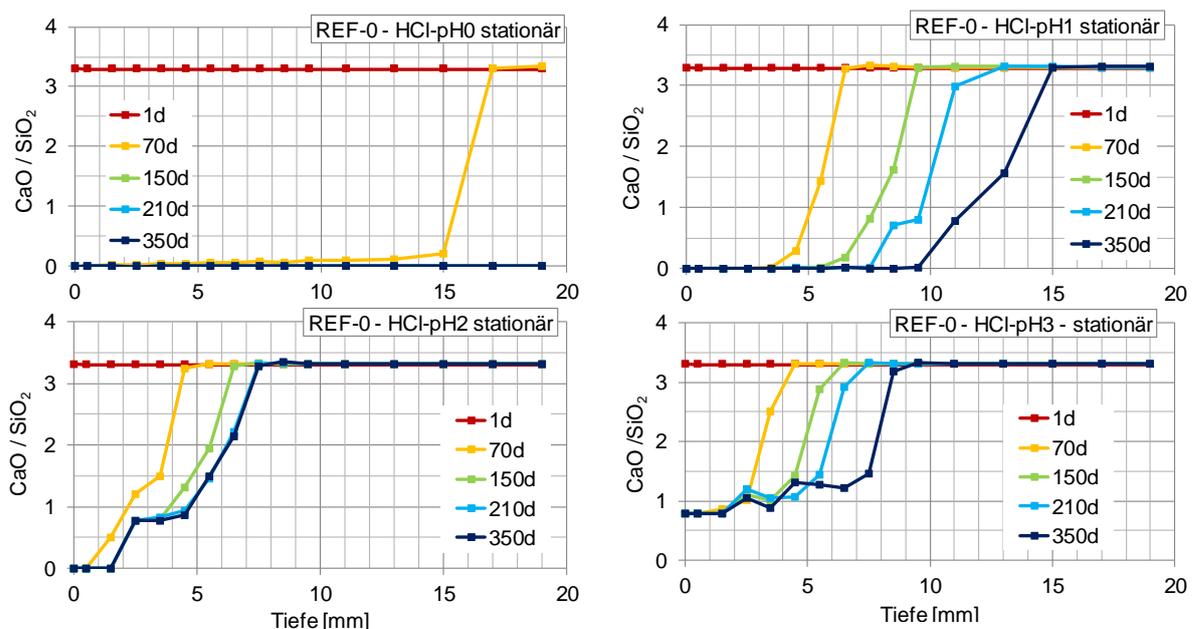


Abbildung 5-49: Vergleich der Ca/Si-Verhältnisse während der Simulation in Abhängigkeit vom pH-Wert (REF-0, HCl)

Der Einfluss der Ausgangsporosität soll am Beispiel der Simulationsberechnungen für den Angriff durch Salzsäure pH 1 betrachtet werden. In Abbildung 5-50 ist der Verlauf des Ca/Si-Verhältnisses für die verschiedenen Mörtel über die Zeit dargestellt. Weiterhin ist in Abbildung A-14 (Anhang) die Entwicklung der berechneten Gesamtporosität zu finden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-14 zusammengefasst. Wie erwartet, schreitet die Korrosion umso schneller voran, je größer die Ausgangsporosität des betrachteten Mörtels ist. So liegt die Gesamtporosität von REF-0 (18,0 Vol.-%) zwischen den Porositäten des porösen Mörtels REF-1 (25,5 Vol.-%) und des dichten Mörtels REF-2 (8,8 Vol.-%). Dieses Verhältnis ist bei der Betrachtung des Korrosionsverlaufs der verschiedenen Mörtel wiederzufinden. So ergeben sich nach einer Simulationsdauer von 70 Tagen Veränderungen des Ca/Si-Verhältnisses bei REF-1 bis zu einer Tiefe von 7,5 mm und bei REF-2 bis zu einer Tiefe von 5,5 mm. Der Wert von REF-0 liegt mit 6,5 mm etwa mittig dazwischen. Mit zunehmender Simulationsdauer nehmen die Unterschiede in der Korrosionstiefe erwartungsgemäß zu. Das Verhältnis der Mörtel untereinander ändert sich aber nicht. Nach 350 Tagen betragen die Werte 13 mm (REF-2), 15 mm (REF-0) und 17 mm (REF-1). Es ist somit eine direkte Abhängigkeit von der Ausgangsporosität zu erkennen. Betrachtet man die berechnete Gesamtporosität der korrodierten Mörtel, zeigt sich eine gewisse Annäherung der Mörtel untereinander. So weist REF-2 mit 249 % eine deutlich höhere Porositätszunahme auf als REF-1 mit nur 70 %. In Tabelle 5-15 wird die Entwicklung der berechneten Gesamtporosität auf den Zementsteinanteil bezogen. Hier zeigt sich die Annäherung der Mörtel untereinander noch deutlicher. Weist der Zementstein der Mörtel im unkorrodierten Zustand noch Gesamtporositäten von 24,4 - 54,3 Vol.-% auf, liegen die Gesamtporositäten im korrodierten Zementstein mit 85,0 - 92,6 Vol.-% recht nah beieinander.

Als Übergangsbereich wird der Bereich definiert, in dem das Ca/Si-Verhältnis zwischen dem Ausgangswert und null liegt. Die Breite dieses Bereichs steigt bei allen Mörteln mit zunehmender Simulationsdauer an. Weiterhin ist eine leichte Abhängigkeit von der Ausgangsporosität zu erkennen. Mit zunehmender Ausgangsporosität des Mörtels steigt die Breite des Übergangsbereichs stärker an. So liegen die Werte nach 350 Tagen bei 4,5 mm (REF-2), 5,5 mm (REF-0) und 6 mm (REF-1).

Tabelle 5-14: Berechnete Porositäten der korrodierten und unkorrodierten Mörtel bezogen auf das Gesamtvolumen (REF-0, HCl)

| | | REF-0 | REF-1 | REF-2 |
|------------------------------|----------|--------------|--------------|--------------|
| Gesamtporosität unkorrodiert | [Vol.-%] | 18,0 | 25,5 | 8,8 |
| Gesamtporosität korrodiert | [Vol.-%] | 37,7 | 43,5 | 30,6 |
| Porositätszunahme | [%] | 110 | 70 | 249 |

Tabelle 5-15: Berechnete Porositäten der korrodierten und unkorrodierten Mörtel bezogen auf den Zementsteinanteil (REF-0, HCl)

| | | REF-0 | REF-1 | REF-2 |
|------------------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|
| Zementsteinanteil | [m ³ /m ³] | 0,42 | 0,47 | 0,36 |
| Gesamtporosität unkorrodiert | [Vol.-%] | 42,9 | 54,3 | 24,4 |
| Gesamtporosität korrodiert | [Vol.-%] | 89,8 | 92,6 | 85,0 |

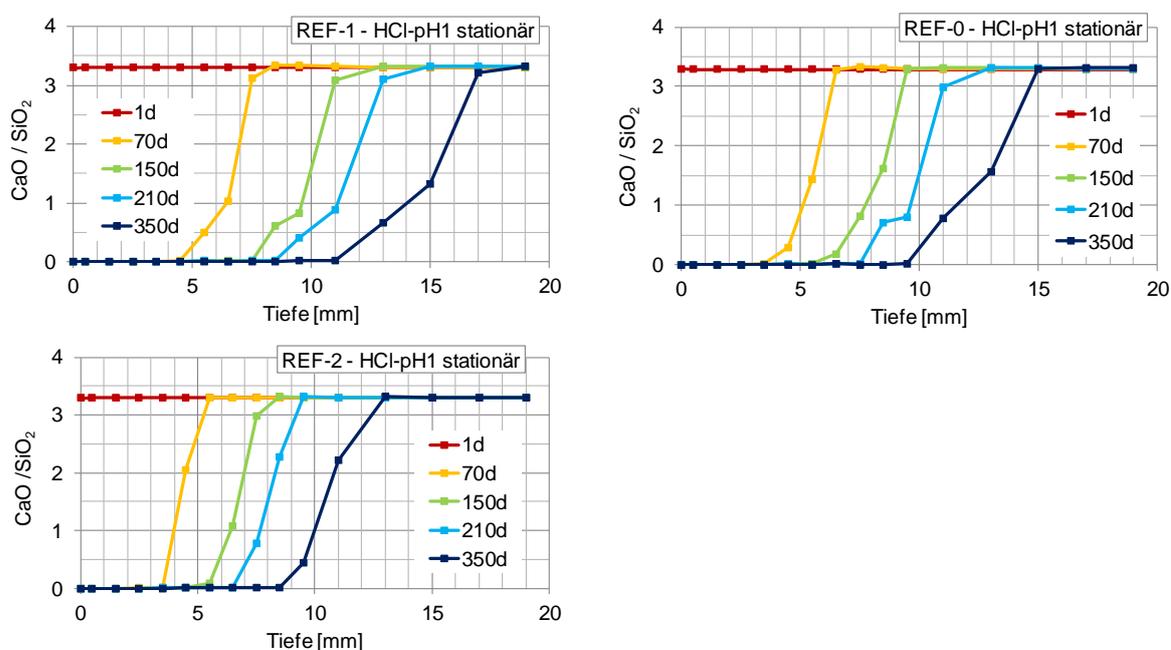


Abbildung 5-50: Vergleich der Ca/Si-Verhältnisse während der Simulation in Abhängigkeit von der Porosität (HCl-pH1)

Weiterhin soll ein möglicher Einfluss der instationären Lagerung am Beispiel der Simulationsberechnungen für den Angriff durch Salzsäure pH 1 betrachtet werden. Um auch eine mögliche Abhängigkeit von der Porosität zu berücksichtigen, sind in Abbildung 5-51 die Ca/Si-Verhältnisse für die drei verschiedenen Mörtel dargestellt. Da sich die Zusammenhänge während des gesamten Simulationszeitraums gleich verhalten, wird beispielhaft der Verlauf für eine Simulationsdauer von 350 Tagen für die stationäre und instationäre Lagerung betrachtet. Weiterhin ist für die stationäre Lagerung auch der Verlauf für eine Simulationsdauer von 150 Tagen dargestellt. Dies entspricht der reinen Kontaktzeit, die bei einer instationären Lagerung nach einer Simulationsdauer von 350 Tagen vorliegt.

Nach einer Simulationsdauer von 350 Tagen liegt die Korrosionstiefe für die stationäre Lagerung in allen Fällen deutlich höher als bei instationärer Lagerung. Vergleicht man nun den Kurvenverlauf für die reine Kontaktzeit, ist eine sehr gute Übereinstimmung zu erkennen. Es ist somit ausschließlich eine Abhängigkeit von der reinen Kontaktzeit und kein Einfluss der instationären Lagerung zu erkennen. Dieses Ergebnis gilt gleichermaßen für alle drei Mörtel unabhängig von ihrer Ausgangsporosität.

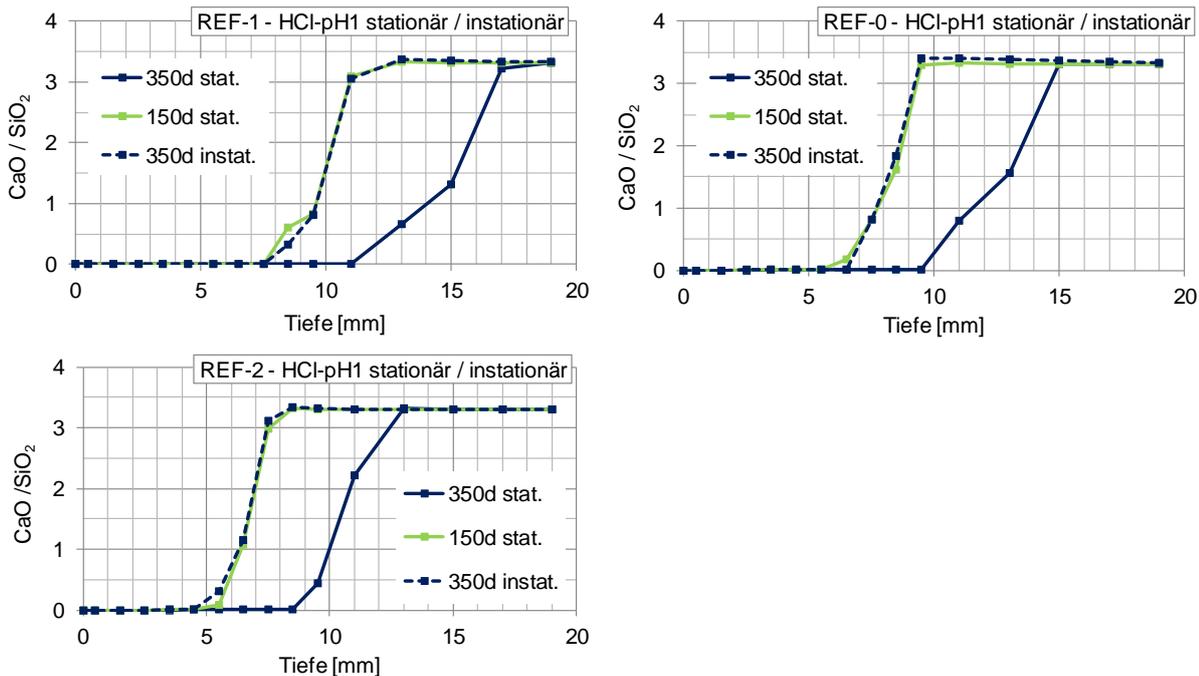


Abbildung 5-51: Vergleich der Ca/Si-Verhältnisse während der Simulation in Abhängigkeit vom Mörtel und von der Lagerungsvariante (HCl-pH1)

Ein Vergleich der Simulationsergebnisse mit experimentellen Ergebnissen erfolgt am Beispiel der in Abschnitt 5.1.5 vorgestellten Versuche zur Korrosion durch Salzsäure pH 2. Aufgrund der unterschiedlichen Porositätseigenschaften werden sowohl REF-0 als auch REF-1 vorgestellt. Da weder in den Versuchen noch in den Simulationsberechnungen ein Einfluss der instationären Lagerung festgestellt werden konnte, wird nur eine Betrachtung der stationären Lagerungsbedingungen vorgenommen. Es erfolgt ein Vergleich des Verlaufs der Ca/Si-Verhältnisse aus der Simulation mit den μ -RFA-Untersuchungen über die Tiefe des Probekörpers. Als 100 % wird dabei das Ca/Si-Verhältnis des unkorrodierten Materials definiert. Zum Vergleich ist diese Normierung notwendig, da in der Analyse auch das Silizium aus der Gesteinskörnung erfasst wird.

In Abbildung 5-52 sind beispielhaft die Ergebnisse für eine Versuchsdauer von 49 Tagen und 168 Tagen dargestellt. Die durch die Gesteinskörnung hervorgerufenen hohen Schwankungen im Verlauf sind deutlich zu erkennen und erschweren eine Auswertung des Kurvenverlaufs. Dennoch können Rückschlüsse auf den Korrosionsverlauf getroffen werden.

Für beide Mörtel lässt sich trotz einiger Abweichungen eine gute Übereinstimmung erkennen. Insgesamt wird die Korrosionstiefe gut abgebildet. Trotz großer Schwankungen im Verlauf der gemessenen Ca/Si-Verhältnisse zeigt sich eine gute Übereinstimmung in der Tiefe, bis zu der Veränderungen vom Ausgangswert erkennbar sind. Der vollständig korrodierte Randbereich wird in der Simulation allerdings generell unterschätzt. Der experimentell ermittelte Bereich mit einem Ca/Si-Verhältnis von null ist deutlich breiter als in der Simulation. Der Ablauf des Phasenabbaus scheint somit in der Simulation fehlerhaft dargestellt zu werden. Die korrekte Tiefe der Veränderungen deutet darauf hin, dass die Simulation den Abbau

des Portlandits richtig wiedergibt. Der Ablauf der Umwandlung der calciumreichen C-S-H-Phase Jennit über die calciumärmeren Tobermorit-Phasen bis hin zum amorphen Siliziumdioxid scheint nicht ganz korrekt dargestellt zu werden.

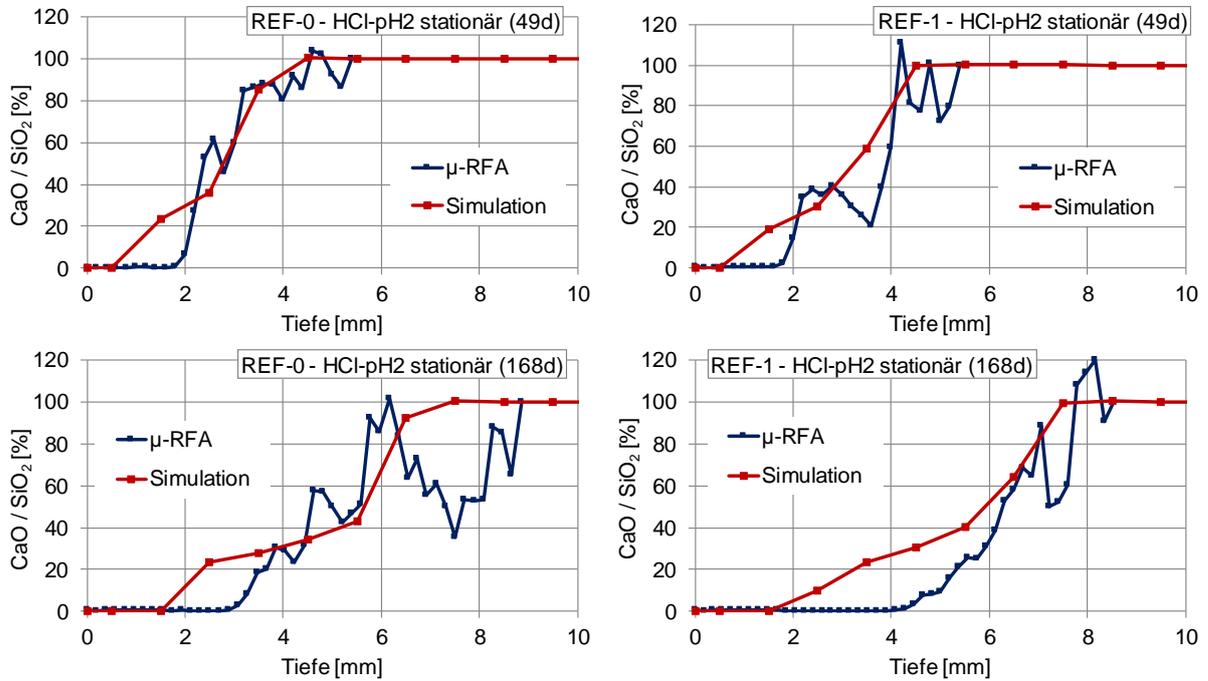


Abbildung 5-52: Vergleich der Ca/Si-Verhältnisse der Simulation und μ -RFA-Messungen von REF-0 (links) und REF-1 (rechts) (HCl-pH2)

5.4.4 Korrosion durch Schwefelsäure

Die Korrosion durch Schwefelsäure wurde mit Hilfe von Simulationsberechnungen an REF-0, REF-1 und REF-2 untersucht. Weiterhin wurde der pH-Wert der Lösung in vier Stufen variiert und somit ein Bereich von pH 0 bis pH 3 abgedeckt. Es wurden stationäre und instationäre Randbedingungen berücksichtigt.

Der prinzipielle Korrosionsverlauf unterscheidet sich in Abhängigkeit vom pH-Wert bzw. der Sulfatkonzentration der angreifenden Lösung. Bei pH 3 kommt es anders als bei den geringeren pH-Werten ausschließlich zu einem Phasenabbau, nicht aber zu einer Phasenneubildung. Die Zusammensetzung der Porenlösung des Mörtels REF-0 zeigt, dass mit $1,8 \cdot 10^{-3}$ Mol/kg eine deutlich höhere Sulfatkonzentration (Molalität) berechnet wird als sie bei pH 3 in der angreifenden Lösung mit $0,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/kg vorhanden ist. Dies führt zu einem Transport der Sulfat-Ionen aus dem Mörtel heraus in die Lösung und nicht andersherum. In der Folge kommt es zu keiner Neubildung sulfathaltiger Phasen. Es wird ein Korrosionsverlauf beobachtet, der dem in Abschnitt 5.4.3 dargestellten prinzipiellen Korrosionsverlauf für Salzsäure entspricht. Bei Berücksichtigung des pH-Werts stimmt auch die Korrosionsgeschwindigkeit weitgehend überein.

Der Einfluss des pH-Werts auf den Korrosionsverlauf soll am Beispiel der Simulationsberechnungen von REF-1 betrachtet werden. Abbildung 5-53 zeigt den Verlauf des Ca/Si-Verhältnisses für die verschiedenen pH-Werte über die Zeit. Weiterhin ist der jeweilige SO_4 -Anteil der vorhandenen Festphasen als Maß für die Neubildung sulfathaltiger Phasen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit abnehmendem pH-Wert ab pH 2 in zunehmendem Maße sulfathaltige Phasen entstehen. Bei niedrigen pH-Werten kommt es bei REF-0 und REF-2 zu einer Phasenneubildung, die das verfügbare Porenvolumen der Mörtel überschreitet. Die Folge ist ein Stillstand der Transportprozesse und somit der Korrosion oder ein Simulationsabbruch. Aufgrund seiner hohen Porosität waren für REF-1 auch Simulationen mit geringen pH-Werten von pH 1 und pH 0 erfolgreich, während dies für REF-0 und REF-2 nur bis pH 2 möglich war. Die Darstellung der Simulationsergebnisse in Abbildung 5-53 ist aber auf einen Zeitraum von 300 Tagen beschränkt, da es bei pH 0 anschließend zu einem Simulationsabbruch kam. Wenn die Phasenneubildung das verfügbare Porenvolumen nicht überschreitet, führt der abnehmende pH-Wert im Mörtel mit der Zeit zum endgültigen Abbau der sulfathaltigen Phasen. Es kommt zu einem kontinuierlichen Fortschreiten der Korrosionsfront.

Es ist auffällig, dass die Korrosion bei einem abnehmenden pH-Wert nicht automatisch schneller voranschreitet. So wird bei einem Angriff durch Schwefelsäure pH 3 nach einer Simulationsdauer von 300 Tagen eine höhere Korrosionstiefe erreicht als bei pH 2. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in der reduzierten Diffusionsgeschwindigkeit im Mörtel, die durch die Verringerung der Porosität aufgrund der temporären Phasenneubildung verursacht wird. Trotz höherer Korrosionstiefe fällt das Ca/Si-Verhältnis bei pH 3 aufgrund des höheren pH-Werts der Schwefelsäure langsamer auf null als bei pH 2. Bei pH 1 und pH 0 kommt es zu einer deutlich höheren Korrosionstiefe als bei pH 2 und pH 3. Der SO_4 -Anteil steigt zwar viel stärker an als bei pH 2, es ist aber davon auszugehen, dass der geringe pH-Wert von pH 1 zu einem deutlich schnelleren Abbau der neugebildeten Phasen führt und die Diffusionsgeschwindigkeit somit nicht so lange reduziert wird. Ein Unterschied zwischen

pH 1 und pH 0 ist allerdings nicht vorhanden. Eine Ursache hierfür könnte eine noch stärker ausgeprägte Phasenneubildung sein, die in Abbildung 5-53 so nicht erkennbar ist. Ein Hinweis darauf ist der Simulationsabbruch nach etwa 300 Tagen.

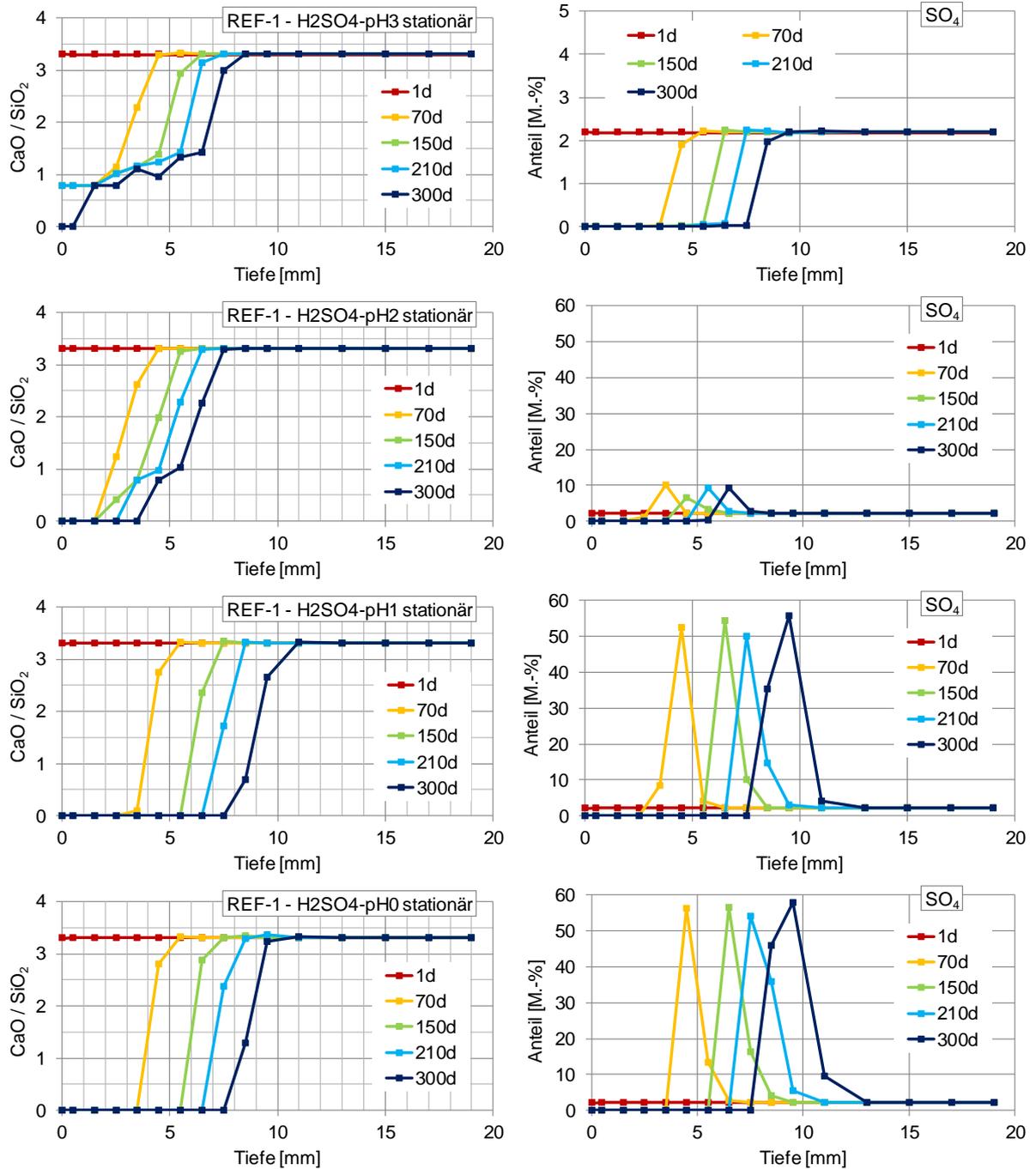


Abbildung 5-53: Simulationsergebnisse in Abhängigkeit vom pH-Wert (REF-1, H₂SO₄) (links: Ca/Si-Verhältnisse; rechts: SO₄-Anteil in den vorhandenen Festphasen)

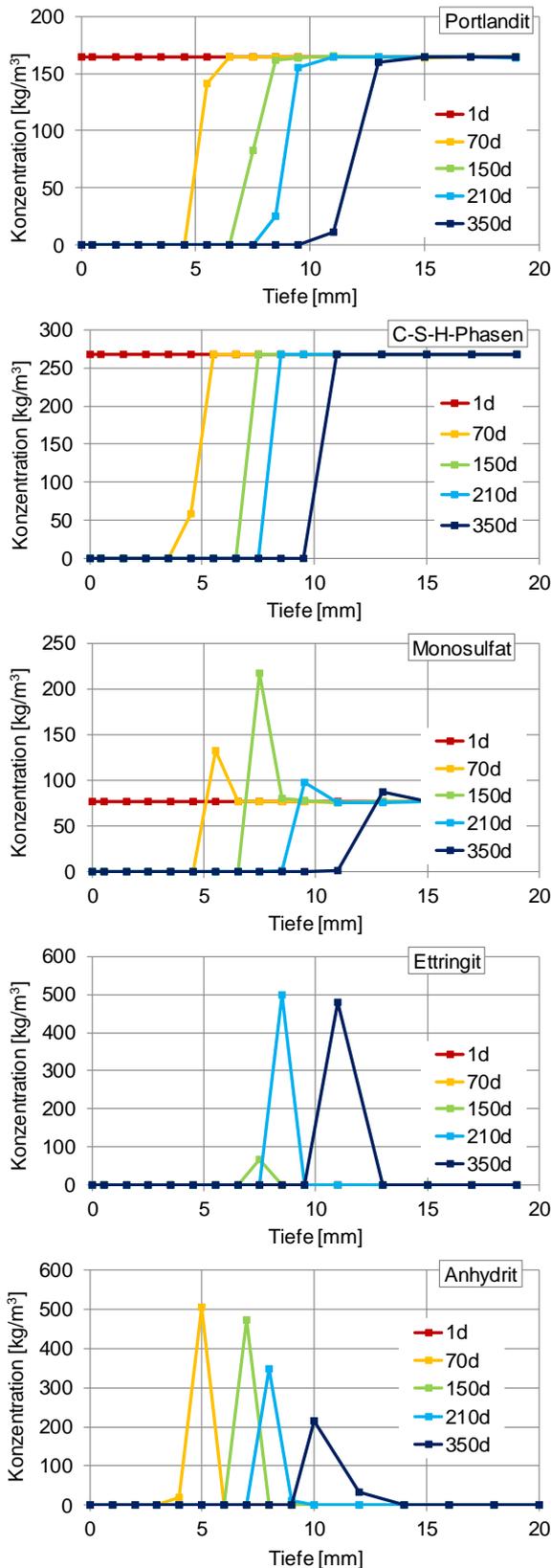


Abbildung 5-54: Phasenentwicklung der Simulation (REF-1, stationär, H₂SO₄-pH1)

Der prinzipielle Korrosionsverlauf mit einer Phasenneubildung wird am Beispiel von REF-1 und einem Angriff durch Schwefelsäure pH 1 genauer betrachtet. Die zeitliche Entwicklung der Phasenzusammensetzung über die Tiefe des Mörtels ist in Abbildung 5-54 dargestellt. Es sind Portlandit, die aufsummierten C-S-H-Phasen sowie die sulfathaltigen Phasenneubildungen dargestellt.

Wie beim Salzsäureangriff kommt es zu einem kontinuierlichen Abbau von Portlandit und den C-S-H-Phasen. Die Lösungsfront der C-S-H-Phasen verläuft allerdings in etwa 2 mm geringerer Tiefe als bei Portlandit und zeigt einen sehr steilen Verlauf. Anschließend folgt wie beim Salzsäureangriff die Bildung von amorphem Siliziumdioxid, das bis zum Ende des Simulationszeitraums bestehen bleibt (nicht dargestellt).

Es ist zu erkennen, dass sowohl Monosulfat, Ettringit als auch Anhydrit gebildet werden. Eine Gipsbildung konnte in keinem Fall beobachtet werden. Die sulfathaltigen Phasen bilden eine Abfolge und sind jeweils nur über einen Bereich von wenigen Millimetern stabil. In direktem Anschluss an den Abbau von Portlandit kommt es zur Bildung von Monosulfat, das dann über Ettringit zu Anhydrit umgewandelt wird. Daraus folgt ein kontinuierliches Fortschreiten der Korrosionsfront. In den Bereichen mit einem erhöhten Anteil sulfathaltiger Phasen ist ein temporärer Abbau von Aluminium- und Eisenoxidhydraten (nicht dargestellt) festzustellen.

Nach der Auflösung des Anhydrits verbleibt amorphes Siliziumdioxid und Eisenoxidhydrat im korrodierten Mörtel.

Gegebenenfalls kommt es auch zu einer erneuten Bildung von Aluminiumoxidhydrat, das im Randbereich aber wieder gelöst wird (nicht dargestellt).

Der Einfluss der Ausgangsporosität soll am Beispiel der Simulationsberechnungen für den Angriff durch Schwefelsäure pH 2 betrachtet werden. In Abbildung 5-55 ist der Verlauf des Ca/Si-Verhältnisses für die verschiedenen Mörtel über die Zeit sowie der SO_4 -Anteil in den Feststoffphasen dargestellt. Die Korrosionsfront schreitet zwar umso schneller voran, je größer die Ausgangsporosität des betrachteten Mörtels ist, aber nur in geringem Maße. Auffällig ist die zunehmende Breite des Übergangsbereichs mit abnehmender Ausgangsporosität. So ist bei REF-1 nach einer Simulationsdauer von 350 Tagen ein deutlich breiterer Bereich zu erkennen, in dem das Ca/Si-Verhältnis auf null abgefallen ist. Hierbei handelt es sich um den vollständig korrodierten Randbereich. Der Anstieg zum Ausgangswert des Ca/Si-Verhältnisses ist deutlich steiler als bei REF-2. Weiterhin scheint mit zunehmender Ausgangsporosität die Bildung sulfathaltiger Phasen zu steigen. Dies könnte trotz höherer Ausgangsporosität zu einer stärkeren Reduzierung der Diffusionsgeschwindigkeit im Mörtel führen und somit den Korrosionsfortschritt behindern.

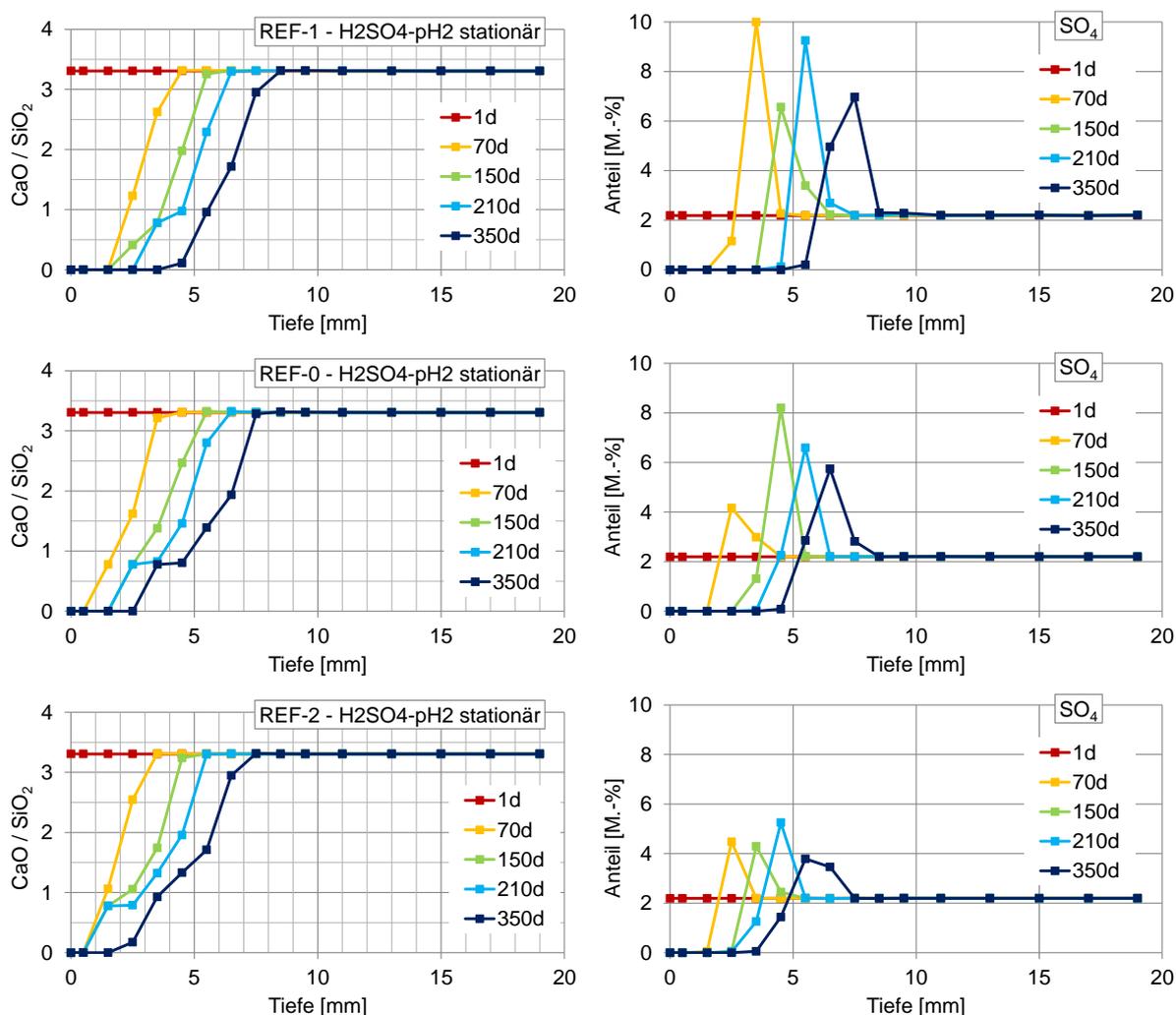


Abbildung 5-55: Vergleich der Simulationsergebnisse in Abhängigkeit von der Porosität (H_2SO_4 -pH2) (links: Ca/Si-Verhältnisse; rechts: SO_4 -Anteil in den vorhandenen Festphasen)

Weiterhin soll ein möglicher Einfluss der instationären Lagerung am Beispiel der Simulationsberechnungen für den Angriff durch Schwefelsäure pH 2 betrachtet werden. Um auch eine mögliche Abhängigkeit von der Porosität zu berücksichtigen, sind in Abbildung 5-56 die Ca/Si-Verhältnisse für alle drei Mörtel dargestellt. Ergänzend wird für REF-1 auch der Angriff durch Schwefelsäure pH 1 betrachtet. Die Darstellung entspricht den Erläuterungen für den Salzsäureangriff in Abschnitt 5.4.3.

Wie bei dem Salzsäureangriff liegt die Korrosionstiefe nach 350 Tagen für die stationäre Lagerung in allen Fällen deutlich höher als bei instationärer Lagerung. Vergleicht man nun den Kurvenverlauf für die reine Kontaktzeit, ist eine sehr gute Übereinstimmung zu erkennen. Auch bei der Simulation des Angriffs durch Schwefelsäure ist somit ausschließlich eine Abhängigkeit von der reinen Kontaktzeit und kein Einfluss der instationären Lagerung zu erkennen. Dieses Ergebnis gilt gleichermaßen für alle drei Mörtel unabhängig von ihrer Ausgangsporosität sowie der pH-Werte der angreifenden Schwefelsäure.

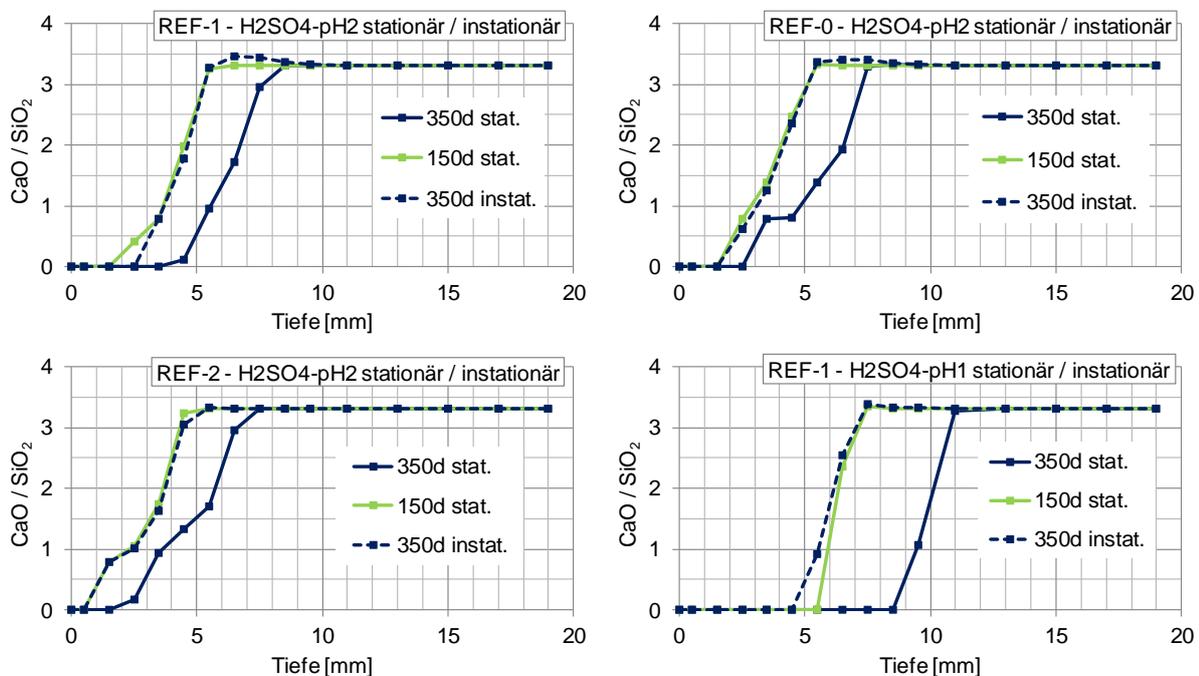


Abbildung 5-56: Vergleich der Ca/Si-Verhältnisse während der Simulation in Abhängigkeit vom Mörtel und von der Lagerungsvariante (H₂SO₄-pH2 / H₂SO₄-pH1)

Ein Vergleich der Simulationsergebnisse mit experimentellen Ergebnissen erfolgt am Beispiel der in Abschnitt 5.1.6 vorgestellten Versuche zur Korrosion durch Schwefelsäure pH 3. Wie beim Salzsäureangriff wird ein Vergleich des Verlaufs der Ca/Si-Verhältnisse aus der Simulation mit den μ -RFA-Untersuchungen über die Tiefe des Probekörpers vorgenommen. Weiterhin ist der SO₄-Gehalt in den Festphasen dargestellt. In Abbildung 5-57 sind die Ergebnisse des stationär gelagerten REF-0 für eine Versuchsdauer von 350 Tagen dargestellt. Die durch die Gesteinskörnung hervorgerufenen hohen Schwankungen im Verlauf sind deutlich zu erkennen und erschweren eine Auswertung des Kurvenverlaufs. Ergänzend ist

deshalb in den Diagrammen die mittels Phenolphthalein gemessene Neutralisierungstiefe eingetragen.

Die in den experimentellen Untersuchungen beobachtete Gipsbildung im korrodierten Randbereich zeigt sich auch in den μ -RFA-Ergebnissen. Es ist sowohl ein leicht erhöhtes Ca/Si-Verhältnis sowie ein hoher SO_4 -Anteil zu erkennen. Die bereits beschriebene fehlende Phasenneubildung während der Simulation zeigte bereits deutliche Unterschiede zwischen Simulation und Experiment. Diese werden durch den direkten Vergleich in Abbildung 5-57 bestätigt. Während es im Experiment nur zu Änderungen der Zusammensetzung bis zu einer Tiefe von 2-3 mm kommt, ist in der Simulation eine Verringerung des Ca/Si-Verhältnisses sowie ein Abbau der sulfathaltigen Phasen bis in eine Tiefe von 8,5 mm zu erkennen.

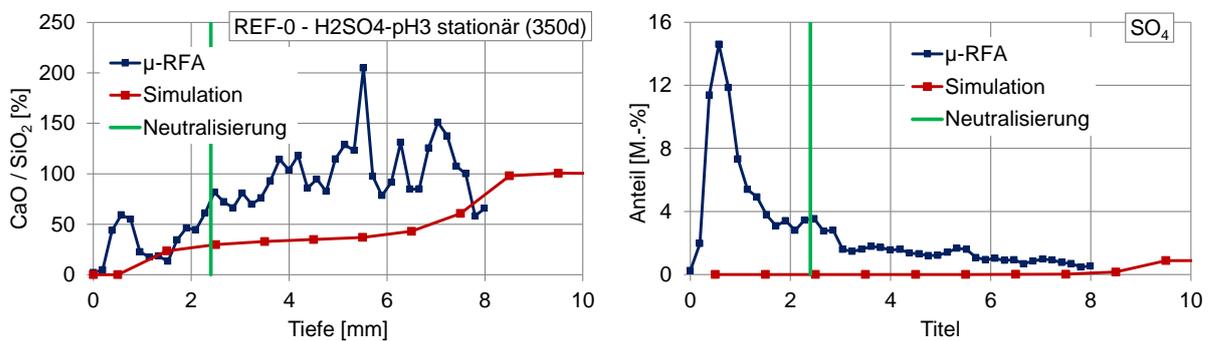


Abbildung 5-57: Vergleich der Simulationsergebnisse mit den μ -RFA-Messungen von REF-0 (H_2SO_4 -pH3) (links: Ca/Si-Verhältnisse; rechts: SO_4 -Anteil in den vorhandenen Festphasen)

5.4.5 Korrosion durch Ammoniumnitratlösung

Die Simulation des Angriffs durch Ammoniumnitratlösung gestaltete sich insgesamt schwierig. Eine direkte Simulation war aus den in Abschnitt 5.4.2 genannten Gründen nicht möglich. Zwar war es unter Verwendung einer Ersatzlösung möglich Simulationsberechnungen durchzuführen. Es ist aber nicht gelungen, den Angriff stabil über die gesamte Simulationsdauer von 350 Tagen abzubilden. Die Simulation lief zwar bis zum Ende durch, zeigte aber nur bis zu einer Simulationsdauer von 70 Tagen sinnvolle Ergebnisse. Für einen kleinen Einblick werden im Folgenden die Simulationsergebnisse für REF-0 nach 70 Tagen dargestellt.

In Abbildung 5-58 ist der Phasenverlauf über die Tiefe des Probekörpers dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der vollständige Abbau des Portlandits bis in eine Tiefe von 11 mm fortgeschritten ist. Auch die Veränderung der Monosulfat-Konzentration beginnt in gleicher Tiefe, wobei dann eine kurzzeitige Neubildung zu beobachten ist, die aber schnell wieder abfällt und dann ab einer Tiefe von 7,5 mm bis zum Rand bei null verbleibt. Eine Veränderung der Konzentration der C-S-H-Phasen ist ab einer Tiefe von 9,5 mm festzustellen. Es zeigt sich eine Abnahme über einen Bereich von etwa 3 mm, die anschließend in ein Plateau mit einer Breite von etwa 5 mm übergeht. Nur im absoluten Randbereich bis zu einer Tiefe von 1 mm ist ein vollständiger Abbau der C-S-H-Phasen zu beobachten. Betrachtet man den Verlauf der einzelnen C-S-H-Phasen in Abbildung 5-58, zeigt sich deutlich das Auslaugen der C-S-H-

Phasen. Es ist die Umwandlung der calciumreichen C-S-H-Phase Jennit über Tobermorit II bis hin zum amorphen Siliziumdioxid im absoluten Randbereich zu erkennen. Tobermorit I wird allerdings ähnlich wie in der Simulation des Säureangriffs gar nicht gebildet. Die Eisenoxidhydrat-Konzentration ist weitgehend stabil und fällt nur in einem schmalen Randbereich ab. Die Breite stimmt mit dem Bereich überein, in dem der Abbau der C-S-H-Phasen abgeschlossen ist. Dagegen ist festzustellen, dass die Aluminiumoxidhydrat-Konzentration im Randbereich bis zu einer Tiefe von 7,5 mm ansteigt und bis zum Rand stabil ist. Da der Anstieg parallel zum Abbau des Monosulfats abläuft, scheinen die gelösten Aluminium-Ionen anschließend in Aluminiumoxidhydrat gebunden zu werden.

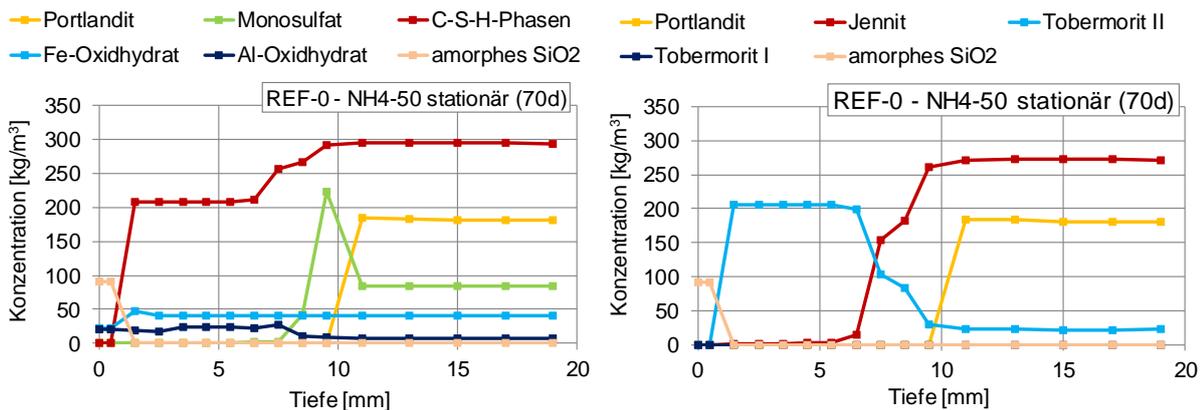


Abbildung 5-58: Phasenverlauf nach einer Simulationsdauer von 70 Tagen (REF-0, NH4NO3-50)

Ein Vergleich der Simulationsergebnisse mit experimentellen Ergebnissen erfolgt am Beispiel der in Abschnitt 5.1.7 vorgestellten Versuche zur Korrosion durch Ammoniumnitratlösung. Wie beim Salzsäureangriff wird ein Vergleich des Verlaufs der Ca/Si-Verhältnisse aus der Simulation mit den μ -RFA-Untersuchungen über die Tiefe des Probekörpers vorgenommen. In Abbildung 5-59 sind die Ergebnisse des stationär gelagerten REF-0 für eine Versuchsdauer von 70 Tagen dargestellt. Die durch die Gesteinskörnung hervorgerufenen hohen Schwankungen im Verlauf sind deutlich zu erkennen und erschweren eine Auswertung des Kurvenverlaufs. Ergänzend ist deshalb in den Diagrammen die mittels Phenolphthalein gemessene Neutralisierungstiefe eingetragen.

Trotz einiger Abweichungen ist eine recht gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation zu erkennen. So stimmt die im Experiment gemessene Neutralisierungstiefe von 6,2 mm in etwa mit der Tiefe überein, bis zu der in der Simulation das Plateau des Ca/Si-Verhältnisses vorhanden ist. Anschließend ist sowohl im Experiment als auch in der Simulation ein Anstieg des Ca/Si-Verhältnisses erkennbar. Im Experiment scheint allerdings der Anstieg bis zum Ausgangswert schneller voranzuschreiten als in der Simulation. Während in der Simulation Veränderungen bis zu einer Tiefe von 11 mm erkennbar sind, liegt der experimentelle Wert bei etwa 8 mm. Gut abgebildet wird das Ausmaß des Plateaus, d.h. der Bereich mit einem konstant vorliegenden Ca/Si-Verhältnis. Allerdings liegt der Wert in der Simulation bei etwa 25 %, im Experiment aber bei etwa 50 % des Ausgangswerts. Im Gegensatz zur Simulation existiert im Experiment kein vollständig korrodierter Randbereich.

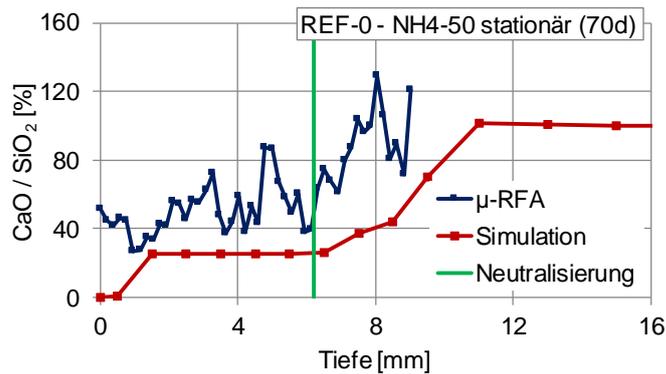


Abbildung 5-59: Vergleich der Simulationsergebnisse mit den μ -RFA-Messungen von REF-0 (NH₄NO₃-50)

5.4.6 Diskussion der Ergebnisse

Der qualitative Abgleich des rechnerisch ermittelten Phasenbestands mit den in Abschnitt 5.3 dargestellten experimentellen Ergebnissen zeigte insgesamt eine gute Übereinstimmung. Die Mörtel bestehen zu großen Teilen aus Portlandit und der calciumreichen C-S-H-Phase Jennit. In geringerem Maße ist auch das calciumärmere Tobermorit II vorhanden. Wie erwartet, enthalten die berechneten Mörtel aufgrund der Abwesenheit von Kohlenstoffdioxid in der Simulation kein Ettringit. Das Sulfat wird stattdessen in Monosulfat gebunden. Die verbleibenden Aluminium- und Eisenanteile liegen als Aluminium- und Eisenoxidhydrate vor.

Aufgrund des fehlenden Kohlenstoffdioxids konnten in den Simulationen generell keine Carbonat-Phasen und nur in eingeschränktem Maße Ettringit gebildet werden. Da dies, wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben, nicht der Realität entspricht, sollte im Hinblick auf eine realitätsnahe Simulation zukünftig immer Kohlenstoffdioxid berücksichtigt werden.

Eine wichtige Grundlage für eine realitätsnahe Simulation ist auch die gewählte thermodynamische Datenbasis. Bei den eigenen Simulationen sind im Wesentlichen die Daten von Babushkin et al. [4] zum Einsatz gekommen. In den letzten Jahren gab es wesentliche Neuerungen im Bereich der zementgebundenen Baustoffe. So bietet die thermodynamische Datenbasis *cemdata07* (z.B. Damidot et al. [21]) eine sehr umfangreiche Sammlung aktueller Daten und ist weit verbreitet (z.B. GEMS). Eine Integration dieser Datenbasis in Transreac ist möglich und könnte zu deutlichen Verbesserungen hinsichtlich der Berechnung des aktuellen thermodynamischen Phasenbestands führen.

In einigen Simulationsberechnungen kam es zeitweise zu unrealistisch hohen Konzentrationen einzelner Spezies in einzelnen Ortselementen. Es konnte weder eine Abhängigkeit von bestimmten Spezies noch von der Simulationsdauer festgestellt werden. Es ist bisher leider nicht gelungen, die Ursache hierfür zu finden. Da es sich um Einzelfälle handelte und ein Einfluss auf den weiteren Simulationsverlauf nicht festgestellt wurde, erfolgte jeweils eine manuelle Korrektur der Zusammensetzung. Diese Vorgehensweise beinhaltet die Problematik zwischen realistischen und unrealistischen Konzentrationen zu unterscheiden und ist selbstverständlich fehleranfällig. Weiterhin kann nicht ausgeschlossen werden, dass der Si-

mulationsverlauf nicht doch beeinträchtigt wird. Aus diesen Gründen ist eine zeitnahe Lösung des Problems von großer Bedeutung.

Insgesamt ist es gelungen, die durch die verschiedenen angreifenden Lösungen im Zementmörtel verursachten Korrosionsprozesse mit Hilfe des Simulationsmodells Transreac abzubilden. Hinsichtlich der Stabilität der Berechnungen sowie der Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation zeigen sich allerdings große Unterschiede in Abhängigkeit von der angreifenden Lösung, die im Weiteren dargestellt werden.

Salzsäureangriff

Die Simulation des Salzsäureangriffs wird insgesamt als erfolgreich beurteilt. So konnten die prinzipiell ablaufenden Lösungsprozesse zuverlässig dargestellt werden und entsprachen weitgehend den Literaturangaben sowie den eigenen experimentellen Ergebnissen. In der Simulation verläuft die Lösungsfront von Portlandit und Monosulfat annähernd in gleicher Tiefe. Das ist insofern nicht realistisch, als das Monosulfat bis zu einem geringeren pH-Wert als Portlandit stabil ist, wobei die Werte mit etwa 12,5 bzw. 11,6 verhältnismäßig dicht beieinanderliegen. Die Ursache hierfür ist in einem sehr schnellen Abfall des pH-Werts über die Ortselemente zu sehen. Eventuell könnte hier eine feinere Aufteilung der Ortselemente zu einer Verbesserung führen. Es ist davon auszugehen, dass das Vorrücken der Portlandit-Lösungsfront in Anwesenheit von Ettringit statt Monosulfat deutlicher ausfallen würde, da Ettringit bis zu einem pH-Wert von etwa 10,6 stabil ist. Dieser Zusammenhang ist in den Simulationen von Schmidt-Döhl [116] erkennbar. Allgemein wurde die Umwandlung der calciumreichen C-S-H-Phase Jennit über das calciumärmere Tobermorit II bis hin zum amorphen Siliziumdioxid gut abgebildet. Auffällig war allerdings in allen Simulationen die kaum vorhandene Bildung der calciumärmsten C-S-H-Phase Tobermorit I. Eine erste Vermutung war, dass die Bildung von Tobermorit I zwar abläuft, aufgrund einer schnellen Umwandlung in amorphes Siliziumdioxid aber in den Ergebnissen nicht sichtbar ist. Allerdings entsteht teilweise eine sehr geringe Konzentration von Tobermorit I im korrodierten Randbereich, die neben amorphem Siliziumdioxid stabil bleibt. Aufgrund der geringen pH-Werte ist das nicht realistisch. Die Ursache hierfür wurde nicht gefunden und bedarf einer genaueren Betrachtung. Während das Eisenoxidhydrat wie erwartet komplett stabil blieb, kam es beim Aluminiumoxidhydrat zu auffälligen Schwankungen. Auch hierfür ist die Ursache bisher unklar.

Insgesamt zeigt sich trotz einiger Abweichungen eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation. So wird die Tiefe, innerhalb der es zu Veränderungen des Phasenbestands kam, gut abgebildet, die Breite des vollständig korrodierten Randbereichs aber unterschätzt. Das deutet darauf hin, dass der Abbau von Portlandit und Monosulfat richtig abgebildet wird, der Abbau der C-S-H-Phasen aber langsamer voranschreitet als im Experiment. Auch die fehlende Bildung von Tobermorit I steht damit in Zusammenhang. Das verwendete Modell von Kulik und Kersten (s. Abschnitt 2.1.3) wurde in der Literatur vielfach auf seine Genauigkeit überprüft und lieferte zuverlässige Ergebnisse. Zum Beispiel Kiekbusch [75] führte hierzu ausführliche Untersuchungen durch. Eine Ursache könnte in der Kombination mit der verwendeten Datenbasis von Babushkin et al. [4] liegen. Eigene Vergleichsrechnungen zeigten allerdings, dass der Abbau der C-S-H-Phasen unter Verwen-

dung einer Mischphase mit Endgliedern aus der Datenbasis von Babushkin et al. [4], wie Schmidt-Döhl [116] sie verwendet, ähnlich abläuft.

Die Abhängigkeit des Korrosionsfortschritts vom pH-Wert der Lösung sowie von der Ausgangsporosität des Mörtels entspricht den Erwartungen. Interessant ist die zunehmende Ausbildung eines Übergangsbereichs bei steigendem pH-Wert, die den Literaturangaben in Abschnitt 2.3.2 entspricht.

In der Simulation konnte keinerlei Einfluss der instationären Lagerung festgestellt werden. Dies entspricht auch den experimentellen Ergebnissen für die Mörtel ohne Oberflächenabtrag. Mit Oberflächenabtrag war allerdings eine Beschleunigung des Korrosionsfortschritts zu beobachten. Ein Oberflächenabtrag wurde in den Simulationen bisher nicht berücksichtigt, kann aber mit Transreac im Prinzip schon berechnet werden [116]. Hierfür wird die Restfestigkeit des korrodierten Materials über die Einzelfestigkeiten der vorhandenen Festphasen berechnet und eine Grenzfestigkeit festgelegt, unterhalb der ein Abtrag in Form eines Ortselementwechsels erfolgt. Für eine sinnvolle Anwendung sind aber nach eigener Einschätzung weitere experimentelle Untersuchungen zur Wahl der Einzelfestigkeiten und der Restfestigkeit erforderlich. Schmidt [115] verwendete in seiner Arbeit mit dem Simulationsmodell A₃tra einen Ansatz, der auf der Porosität des Zementsteins basiert. Dabei erfolgt ein Materialabtrag, sobald die Porosität einen Grenzwert überschreitet. Schmidt wählte als Grenzwert ohne weitere Angaben 97 Vol.-%. Allerdings sind nach eigener Einschätzung auch hierzu weitere experimentelle Untersuchungen notwendig.

Schwefelsäureangriff

Die Simulation des Schwefelsäureangriffs ist aufgrund der Neubildung sulfathaltiger Phasen deutlich schwieriger als die Simulation des rein lösenden Salzsäureangriffs. Dies stellte auch Schmidt [115] in seiner Arbeit fest. Der prinzipielle Korrosionsverlauf unterscheidet sich hier in Abhängigkeit vom pH-Wert der angreifenden Lösung. Die in den Simulationen beobachtete Abnahme der Phasenneubildung mit steigendem pH-Wert entspricht den Literaturangaben in Abschnitt 2.3.2. Die Ursache liegt in der abnehmenden Sulfatkonzentration der angreifenden Lösung. Die nicht vorhandene Phasenneubildung in der Simulation bei pH 3 widerspricht allerdings den Literaturangaben sowie den eigenen experimentellen Ergebnissen, die in den Abschnitten 5.1.6 und 5.3 vorgestellt wurden. Ursache hierfür ist die, im Vergleich zur angreifenden Lösung, hohe Sulfatkonzentration in der Porenlösung. Eine Einschätzung, ob der hohe Sulfatgehalt realistisch ist, kann nur mit Hilfe von Literaturwerten getroffen werden. Angaben von Stark und Wicht [127] zeigen, dass die berechneten Werte in der Realität tatsächlich erreicht werden können (s. Abbildung A-13 (Anhang)). Dennoch scheint er im untersuchten Mörtel nicht vorhanden zu sein, da im Experiment eindeutig eine Gipsbildung im Randbereich vorliegt. Bei geringeren pH-Werten kommt es in der Simulation zur Neubildung von Monosulfat, Ettringit und Anhydrit. Da die Stabilitätsfelder von Gips und Anhydrit aber sehr eng beieinanderliegen, sollte das rechnerische Auftreten von Anhydrit statt Gips nicht überbewertet werden. Die Ursache für die Bildung größerer Mengen Monosulfat neben Ettringit, die im Experiment so nicht beobachtet wird, ist auf die Abwesenheit von Kohlenstoffdioxid zurückzuführen. Insgesamt entspricht der Verlauf aber weitgehend

den experimentellen Ergebnissen. Es kommt zur Bildung von Ettringit (hier auch Monosulfat), das dann in Gips (hier Anhydrit) umgewandelt wird. Anders als in den experimentellen Untersuchungen ist in den Simulationen ein vollständig korrodierter Randbereich vorhanden, der keine sulfathaltigen Phasen mehr enthält. Somit wird in der Simulation anscheinend die Stabilität von Gips bzw. Anhydrit unterschätzt.

Wie erwartet, führt die Phasenneubildung zu einer Abnahme der Porosität und somit zu einer Reduktion der Korrosionsgeschwindigkeit. Überschreitet die Phasenneubildung den verfügbaren Porenraum, kommt es zum Simulationsabbruch. In der Realität würde dies zu einem Dickenwachstum führen, das von Transreac bisher aber nicht abgebildet werden kann. Da dies eine deutliche Einschränkung bedeutet, muss überlegt werden, wie dieser Aspekt in der Simulation berücksichtigt werden kann.

Anders als im Experiment ist in der Simulation kein Einfluss der instationären Randbedingungen festzustellen. Trotz der unterschiedlichen Ausgangsporositäten, die Auswirkungen auf die Transportprozesse haben, zeigen alle Mörtel das gleiche Ergebnis. Der Korrosionsverlauf ist ausschließlich von der reinen Kontaktzeit mit der angreifenden Lösung abhängig. Eine Ursache hierfür könnte darin liegen, dass der Kapillartransport während des Korrosionsprozesses durch die Simulation nicht ausreichend genau abgebildet werden kann. Wie in Abschnitt 2.4.2 dargestellt, wird er bisher nur in Abhängigkeit der Porosität und nicht der Porenstruktur berechnet. Weiterhin ist anzunehmen, dass die Eigenschaften der korrodierten Randschicht in Kombination mit der Phasenneubildung aufgrund der komplexen Zusammenhänge nicht ausreichend realitätsnah abgebildet werden können. Da es Schmidt [115] mit AStrA gelungen ist, einen Einfluss der instationären Randbedingungen abzubilden, wäre eine genauere Betrachtung seiner Simulationen von großem Interesse.

Ein Vergleich zwischen Experiment und Simulation war nur für Schwefelsäure pH 3 möglich, da die eigenen experimentellen Untersuchungen bei diesem pH-Wert durchgeführt wurden. Aufgrund der fehlenden Phasenneubildung in der Simulation waren die vorhandenen großen Abweichungen nicht überraschend. Die Frage, ob eine größere Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation bei geringeren pH-Werten erreicht wird, kann bisher nicht beantwortet werden. Hierfür wären weitere experimentelle Untersuchungen des Schwefelsäureangriffs bei geringeren pH-Werten erforderlich. Es könnten auch Daten aus der Literatur zur Anwendung kommen, sofern ausreichend detaillierte Informationen zu den Materialien und zum jeweiligen Versuchsablauf zur Verfügung stehen.

Insgesamt zeigen die Simulationsergebnisse, dass der Korrosionsprozess mit Transreac prinzipiell richtig abgebildet wird, es allerdings noch große Schwierigkeiten bei der korrekten Abbildung der Phasenneubildung gibt. Es besteht somit noch deutlicher Bedarf zur Weiterentwicklung. Dennoch ist es möglich mit Hilfe der Simulationsberechnungen gewisse Zusammenhänge des Schwefelsäureangriffs darzustellen, was zu einem besseren Verständnis der ablaufenden Prozesse beiträgt.

Angriff durch Ammoniumnitratlösung

Hinsichtlich des Angriffs durch Ammoniumnitratlösung gibt es noch erheblichen Verbesserungsbedarf bei der Simulation mit Transreac. Das Ausweichen auf eine Ersatzlösung ist bisher nicht befriedigend verlaufen, da so die Realität nur unzureichend abgebildet werden kann. Weiterhin hat die Verwendung einer Ammoniumchloridlösung nur bis zu einer Simulationsdauer von 70 Tagen sinnvolle Ergebnisse geliefert. Die Gründe hierfür konnten leider bisher nicht geklärt werden. Auch in diesem Zusammenhang muss auf die Arbeit von Schmidt [115] verwiesen werden, dem mit AStra die Berechnung eines Angriffs durch Ammoniumnitratlösung erfolgreich gelungen ist. Die Betrachtung der Simulationsergebnisse nach 70 Tagen zeigt aber eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen sowie einigen Literaturangaben aus Abschnitt 2.3.3. Besonders hervorzuheben ist die gute Abbildung des Abbaus der C-S-H-Phasen. So entsteht im Gegensatz zum Säureangriff ein breiter Bereich, in dem das Ca/Si-Verhältnis konstant bleibt, d.h. eine Umwandlung von calciumreichem Jennit in calciumärmeres Tobermorit I stattgefunden hat, das dann stabil bleibt.

6 VORSTELLUNG UND ANWENDUNG AUSGEWÄHLTER PORENSTRUKTURMODELLE

6.1 Einleitung

Hinsichtlich der rechnerischen Simulation von Feuchte- und Stofftransportprozessen in zementgebundenen Baustoffen sind Modelle zur Beschreibung der Transportparameter von großer Bedeutung. Die Transportprozesse sind im Wesentlichen von der Porosität bzw. Porenstruktur des betrachteten Materials abhängig. Bei der rechnerischen Simulation von Korrosionsprozessen kommt es zu einer kontinuierlichen Änderung der Porosität und Porenstruktur, so dass die Transportparameter kontinuierlich angepasst werden müssen. Hier sind sogenannte Porenstrukturmodelle erforderlich, die die Abhängigkeit der Transportparameter von der Porosität bzw. Porenstruktur möglichst zuverlässig beschreiben. Aufgrund der Komplexität der Porenstruktur zementgebundener Baustoffe sind die Zusammenhänge nur schwer zu erfassen. In der Literatur lassen sich aber mehrere Ansätze finden, die für die Simulation von Korrosionsprozessen geeignet erscheinen. Im Simulationsmodell Transreac kommen aktuell Porenstrukturmodelle von Gaber [47] zur Anwendung.

Es gibt mehrere Modelle, die sich auf die Betrachtung der Transportprozesse in reinen Zementsteinen beschränken. Bei zementgebundenen Baustoffen ist es aber erforderlich, auch den Volumenanteil der weitgehend inerten und dichten Gesteinskörnung sowie ggf. die vom ungestörten Zementstein abweichenden Transporteigenschaften der Kontaktzone (ITZ) zu berücksichtigen. Für die Simulation praxisrelevanter Fragestellungen muss ein Modell insbesondere die Transportprozesse in Mörtel und Beton zuverlässig abbilden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Stofftransport durch Diffusion und Kapillartransport. Zur Diffusion gelöster Teilchen lassen sich einige Modelle finden. Hier sei die Arbeit von Patel et al. [99] erwähnt, die eine umfangreiche Zusammenstellung enthält. Allerdings basieren die Ansätze nicht nur auf der Porosität bzw. Porenstruktur, sondern teilweise auf sehr unterschiedlichen Parametern, so dass sie nicht ohne Einschränkungen für die Simulation von Korrosionsprozessen durch Transport-Reaktions-Modelle wie Transreac geeignet sind. Modelle zur Beschreibung des Kapillartransports existieren dagegen kaum.

In den folgenden Abschnitten werden mögliche Modelle kurz vorgestellt und auf die eigenen Materialien angewendet. Anhand einer Gegenüberstellung von berechneten und experimentell ermittelten Transportkoeffizienten wird die Zuverlässigkeit der Modelle überprüft.

6.2 Vorstellung der Modelle

6.2.1 Allgemeines

Die Diffusion gelöster Teilchen in zementgebundenen Baustoffen wird häufig auf der Basis von Archies Gesetz gemäß Gleichung (6-1) dargestellt. Dieser Ansatz geht auf petrochemische Untersuchungen zurück und beschreibt empirisch die Abhängigkeit der effektiven elektrischen Leitfähigkeit von der Porosität eines Gesteins. [51] [114]

$$\sigma_{eff} = a \cdot \phi^m \cdot \sigma_0 \quad (6-1)$$

| | |
|----------------|---|
| σ_{eff} | Effektive elektrische Leitfähigkeit [S/m] |
| σ_0 | elektrische Leitfähigkeit der Lösung [S/m] |
| ϕ | Porosität [m ³ /m ³] |
| a | empirische Konstante (gesteinsabhängig) [-] |
| m | empirische Konstante (gesteinsabhängig) [-] |

Mit der Nernst-Einstein-Gleichung, dargestellt in Gleichung (6-2), lässt sich dieser Zusammenhang auf die Diffusion gelöster Teilchen in porösen Materialien übertragen. Bei der empirischen Konstante a handelt es sich um einen Umwegfaktor, der sich auch durch den Kehrwert der in Abschnitt 2.1.2 beschriebenen Tortuosität ausdrücken lässt. Teilweise wird auch eine Kombination aus Tortuosität und Konstriktivität verwendet. Über die empirische Konstante m lässt sich die zunehmende Verbindung der Poren untereinander mit steigender Porosität berücksichtigen, so dass die Diffusion nicht linear, sondern mit höherer Potenz von der Porosität abhängt. In einigen Modellen findet dieser Zusammenhang keine Berücksichtigung (d.h. $m = 1$). Weiterhin unterscheiden sich die Modelle hinsichtlich des für die Porosität gewählten Werts. Hier stellt sich die Frage, welche Porenradienbereiche für die Diffusion gelöster Teilchen relevant sind. Der effektive Diffusionskoeffizient wird dann häufig in Form von Gleichung (6-3) beschrieben [12] [56] [58] [109] [115]. Gaber [47] beschreibt auch die kapillare Wasseraufnahme in Anlehnung an Archies Gesetz.

$$\frac{\sigma_{eff}}{\sigma_0} = \frac{D_{eff}}{D_0} \quad (6-2)$$

$$D_{eff} = a \cdot \phi^m \cdot D_0 = \frac{1}{\tau} \cdot \phi^m \cdot D_0 \quad (6-3)$$

| | |
|-----------|--|
| D_{eff} | Effektiver Diffusionskoeffizient [m/s ²] |
| D_0 | Diffusionskoeffizient in freier Lösung [m/s ²] |
| τ | Tortuosität [-] |

6.2.2 Gaber (1989)

Gaber [47] untersuchte die Zusammenhänge zwischen der Porosität bzw. Porenstruktur und den Transportprozessen im Beton. Er betrachtete die Permeabilität von Sauerstoff und Wasser, die Diffusion von Sauerstoff und Chlorid und die kapillare Wasseraufnahme. Auf der Basis experimenteller Untersuchungen an Mörteln mit variierenden w/z-Werten und Bindemitteln entwickelte Gaber mehrere Porenstrukturmodelle. Als Porenstrukturparameter kommen die Verdichtungs- bzw. Luftporosität, die offene Porosität mittels Wasseraufnahme unter Vakuum (im Folgenden gleichgesetzt mit der Wasseraufnahme unter Vakuum / Druck) und die MIP-Porosität (3,75 nm - 7,5 µm) zur Anwendung. Für einige Modelle verwendet er

auch die MIP-Porenradienverteilung. Im Folgenden werden die Modelle zur Beschreibung der Diffusion gelöster Teilchen sowie der kapillaren Wasseraufnahme kurz vorgestellt.

Diffusion gelöster Teilchen

Laut Gaber läuft die Diffusion gelöster Teilchen hauptsächlich im Kapillarporenraum ab, der durch die MIP-Porosität (3,75 nm - 7,5 µm) wiedergegeben wird. Hier ist der Porendurchmesser groß gegenüber dem Teilchendurchmesser und der Einfluss der Porenradienverteilung ist zu vernachlässigen. Poren, die außerhalb dieses Bereichs liegen, werden über die in Gleichung (6-4) dargestellte gemittelte Porosität berücksichtigt. Der Kapillarporenraum geht dabei vollständig, die anderen Porenbereiche nur zur Hälfte mit ein. Der Anteil der Verdichtungs-poren (inkl. Luftporen) wird geringer eingeschätzt, da diese in der Regel kein durchgängiges Porensystem bilden. Der Anteil der Gelporen wird aufgrund der kleinen Größe ebenfalls geringer eingeschätzt.

$$\phi_{Gaber} = \phi_{MIP}^{0,25} \cdot (\phi_{MIP} - \phi_V)^{0,25} \cdot \phi_{VD}^{0,25} \cdot (\phi_{VD} - \phi_V)^{0,25} \quad (6-4)$$

| | |
|-----------------------|--|
| ϕ_{Gaber} | Gemittelte Porosität nach Gaber [Vol.-%] |
| ϕ_V | Verdichtungs-porosität (inkl. Luftporen) [Vol.-%] |
| ϕ_{VD} | Offene Porosität [Vol.-%] |
| ϕ_{MIP} | MIP-Porosität (Kapillarporosität mit $r > 3,75$ nm inkl. Verdichtungs-/Luftporen) [Vol.-%] |
| $\phi_{MIP} - \phi_V$ | Kapillarporosität ohne Gel- und Verdichtungs-/Luftporen [Vol.-%] |
| $\phi_{VD} - \phi_V$ | Offene Porosität ohne Verdichtungs-/Luftporen [Vol.-%] |

Die von Gaber angegebene Gleichung zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten bezieht sich konkret auf Chlorid. Zur Anwendung auf andere gelöste Teilchen wird sie hier in einer allgemeingültigen Form dargestellt:

$$D_{eff} = a_{var} \cdot \phi_{Gaber}^{b_{Gaber}} \cdot D_0 \quad (6-5)$$

| | |
|-------------|--|
| D_{eff} | Effektiver Diffusionskoeffizient [m^2/s] |
| D_0 | Diffusionskoeffizient in freier Lösung [m^2/s^2] |
| a_{var} | Empirische Konstante(Umwegfaktor) [-]* |
| b_{Gaber} | Empirische Konstante [-] |

* zwischen a_{var} und a_{Gaber} besteht der folgende Zusammenhang: $a_{var} = a_{Gaber} \cdot 10^{-12} / D_0$ (Chlorid)

Gabers Ansatz basiert auf Archies Gesetz, d.h. Gleichung (6-5) folgt vom Aufbau her Gleichung (6-3). Gaber erzielte die beste Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell ermittelten Werten mit $a_{Gaber} = 6,886 \cdot 10^{-9}$ (entspricht $a_{var} = 3,389 \cdot 10^{-12}$) und $b_{Gaber} = 8$.

Schmidt-Döhl [116] verwendet das Modell im Simulationsprogramm Transreac. Zur Ermittlung des Startwerts für den Diffusionskoeffizienten wird vor Simulationsbeginn mit Hilfe eines experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten ein passender Umwegfaktor a nach Gleichung (6-6) berechnet, der über den Simulationszeitraum konstant bleibt. So wird si-

chergestellt, dass zu Simulationsbeginn mit dem korrekten Wert gerechnet wird. Die Konstante b_{Gaber} wird bei dem von Gaber ermittelten Wert belassen. Ändert sich im Verlauf der Simulation die Porosität, erfolgt damit eine Anpassung des Diffusionskoeffizienten.

$$a_{Gaber} = \frac{D_{eff}}{\phi_{Gaber}^{b_{Gaber}}} \quad (6-6)$$

Bei den von Gaber durchgeführten experimentellen Untersuchungen handelte es sich um instationäre Versuche zur Chlorid-Diffusion mit einer Dauer von 6 Monaten. Da die Chloridbindung im Modell keine Berücksichtigung fand, sind bei einer Anwendung auf andere Ionen und Materialien größere Abweichungen nicht auszuschließen. Weiterhin wurden mögliche Veränderungen der Porenstruktur während der langen Versuchsdauer vernachlässigt. Darüber hinaus ist das gewählte Verfahren zur Ermittlung der Chlorid-Eindringtiefe mit gewissen Ungenauigkeiten verbunden.

Kapillare Wasseraufnahme

Gaber beschreibt die kapillare Wasseraufnahme in ähnlicher Form wie die Diffusion gelöster Teilchen. So findet auch hier die gemittelte Porosität nach Gleichung (6-4) Anwendung. Ein Ansatz unter Berücksichtigung eines Äquivalenzradius führte laut Gaber zu keinen guten Ergebnissen. Die Erklärung wurde im Einfluss einer geringen Anzahl großer Poren gesehen, die zu einer deutlichen Erhöhung des Äquivalenzradius führten und eine erhöhte berechnete kapillare Wasseraufnahme zur Folge hatten. Tatsächlich sei aber eher eine negative Wirkung zu erwarten, weil der Kapillarzug zu klein sei, um die großen Poren zu füllen und das Aufsteigen in kleineren Poren unterbrochen werden kann. Diese Überlegung führte zu einer negativen Berücksichtigung der Verdichtungs- bzw. Luftporosität im Modell. Gleichung (6-5) wurde deshalb in folgender Weise abgewandelt:

$$w_{kap} = c_{Gaber} \cdot \phi_{Gaber}^{d_{Gaber}} \cdot \phi_V^{e_{Gaber}} \quad (6-7)$$

| | |
|-------------|---|
| w_{kap} | Kapillarer Wasseraufnahmekoeffizient [$\text{kg}/\text{m}^2\text{s}^{1/2}$] |
| c_{Gaber} | Empirische Konstante (Umwegfaktor) [-] |
| d_{Gaber} | Empirische Konstante [-] |
| e_{Gaber} | Empirische Konstante [-] |

Die Gleichung enthält die empirische Konstante c , die ähnlich wie oben einen sogenannten Umwegfaktor darstellt. Weiterhin sind die empirischen Konstanten d und e enthalten. Gaber erzielte die beste Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell ermittelten Werten mit $c_{Gaber} = 0,04947$, $d_{Gaber} = 1,5$ und $e_{Gaber} = -0,25$.

Auch dieser Ansatz wird im Simulationsmodell Transreac verwendet [116]. Zur Ermittlung des Startwerts wird vor Simulationsbeginn mit Hilfe des experimentell ermittelten Wasseraufnahmekoeffizienten ein passender Umwegfaktor c_{Gaber} nach Gleichung (6-8) berechnet, der über den Simulationszeitraum konstant bleibt. So wird sichergestellt, dass zu Simulationsbeginn mit dem korrekten Wert gerechnet wird. Die Konstanten d_{Gaber} und e_{Gaber}

werden bei den von Gaber ermittelten Werten belassen. Ändert sich im Verlauf einer Simulation die Porosität, erfolgt eine Anpassung des Wasseraufnahmekoeffizienten.

$$c_{Gaber} = \frac{w_{exp}}{\phi_{Gaber}^d \cdot \phi_V^e} \quad (6-8)$$

Schmidt-Döhl [116] stellte in seiner Arbeit fest, dass die kapillare Wasseraufnahme mit Hilfe des Modells im Allgemeinen sehr gut wiedergegeben wurde. Bei der Simulation von Korrosionsprozessen, d.h. bei Änderungen der Porenstruktur, stellten sich allerdings deutliche Abweichungen zwischen berechneten und experimentell ermittelten Ergebnissen ein.

Aus diesem Grund wird noch ein Ansatz vorgestellt, der auf der Einführung eines Grenzradius basiert. Es zeigen sich Parallelen zur in Abschnitt 6.2.3 vorgestellten Perkolations-theorie. Der Grenzradius beschreibt den Radius der kleinsten Poren, die notwendig sind, damit das Material für das aufsteigende Wasser durchlässig wird. In einem ersten Schritt muss eine Mindestporosität bzw. Perkolationschwelle festgelegt werden, ab der eine Durchlässigkeit erwartet wird. Auf der Basis seiner experimentellen Untersuchungen legte Gaber diesen Wert auf $\phi_{MIP} = 7$ Vol.-%. Anschließend kann mit Hilfe der MIP-Porenradienverteilung ein Grenzradius bestimmt werden. Der kapillare Wasseraufnahmekoeffizient lässt sich dann nach Gleichung (6-9) berechnen.

$$w_{kap} = f_{Gaber} \cdot r_{Gaber}^g \cdot \phi_V^h \quad (6-9)$$

| | |
|-------------|--|
| w_{kap} | Kapillarer Wasseraufnahmekoeffizient [kg/m ² s ^{1/2}] |
| r_{Gaber} | Grenzradius nach Gaber [nm] |
| f_{Gaber} | Empirische Konstante (Umfangfaktor) [-] |
| g_{Gaber} | Empirische Konstante [-] |
| h_{Gaber} | Empirische Konstante [-] |

Gaber erzielte die beste Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell ermittelten Werten mit $f_{Gaber} = 0,8231$, $g_{Gaber} = 0,3$ und $h_{Gaber} = -0,25$. Die Übereinstimmung war geringfügig besser als mit dem vorher erläuterten Modell. Dabei ist zu beachten, dass dieses Modell aufgrund der Berücksichtigung eines Grenzradius etwas aufwendiger in der Anwendung ist.

6.2.3 Garboczi und Bentz (1992)

Das von Garboczi und Bentz [52] entwickelte Modell dient der Beschreibung der Diffusion gelöster Teilchen in Abhängigkeit von der Porosität in Zementstein und findet Anwendung im Simulationsmodell STADIUM [90] (s. Abschnitt 2.4). Das Modell basiert auf Simulationsberechnungen an Zementsteinen mit verschiedenen w/z-Werten sowie den Ergebnissen experimenteller Untersuchungen aus verschiedenen Quellen. Eine Ausweitung des Modells auf Zementsteine mit unterschiedlichen Mikrosilika-Gehalten ist in Bentz et al. [15] enthalten.

Der Ansatz basiert auf der Perkolationstheorie. Sie wurde für die mathematische Betrachtung ungeordneter Medien entwickelt, in denen die Unordnung über eine zufällige Verteilung der Konnektivität definiert ist. Die Perkolationsschwelle (*percolation threshold*) definiert dabei den Grenzwert, ab dem eine Verbindung von einer Seite des Mediums zur anderen Seite gegeben ist. Bei der Anwendung auf zementgebundene Baustoffe wird angenommen, dass die Transportprozesse weitgehend über den Kapillarporenraum ablaufen und ein bestimmter Porenanteil für ein durchgängiges Porensystem erforderlich ist. Für Zementstein wird als Perkolationsschwelle 17 - 18 Vol.-% angegeben. Unterhalb dieser Grenze existieren demnach noch einzelne in sich abgeschlossene Kapillarporenbereiche, die über die Gelporen der C-S-H-Phasen miteinander verbunden sind. Ist kein Kapillarporenraum vorhanden, findet der Transport ausschließlich über den Gelporenraum statt. Die relative Diffusität des Gelporenraums der C-S-H-Phasen in einem Portlandzementstein wird konstant auf $D_{eff} / D_0 = 0,0025$ gesetzt. Die Volumenverhältnisse der verschiedenen Phasen im Zementstein sind im Wesentlichen abhängig vom w/z-Wert. Für w/z-Werte $\leq 0,41$ ergibt sich nach Garboczi und Bentz bei Betrachtung des gesamten Zementsteins eine relative Diffusität von $D_{eff} / D_0 = 0,001$. Für höhere w/z-Werte werden keine Angaben gemacht. Der allgemeine Ansatz zur Berechnung eines Diffusionskoeffizienten in Zementstein ist in Gleichung (6-10) dargestellt.

$$D_{eff} = \left(K_1 + K_2 \cdot \phi_{kap}^2 + H(\phi_{kap} - \phi_c) \cdot K_3 \cdot (\phi_{kap} - \phi_c)^2 \right) \cdot D_0 \quad (6-10)$$

Beitrag
Gelporen

Beitrag
Kapillarporen

| | |
|--|---|
| D_{eff} | effektiver Diffusionskoeffizient [m ² /s] |
| D_0 | Diffusionskoeffizient in freier Lösung [m ² /s] |
| K_1 | Empirische Konstante (Anteil der Gelporen) [-] |
| K_2 | Empirische Konstante (Vernetzung der Kapillarporen über die Gelporen) [-] |
| K_3 | Empirische Konstante (Anteil der Kapillarporen) [-] |
| ϕ_{kap} | Kapillarporosität [m ³ /m ³] |
| ϕ_c | Perkolationsschwelle [m ³ /m ³] |
| Es gilt: $H(x = \phi_{kap} - \phi_c) = 0$, wenn $x \leq 0$ und $H(x) = 1$, wenn $x > 0$ (Heaviside-Funktion) | |

Die Gleichung enthält die empirischen Konstanten K_1 , K_2 und K_3 , die in Abhängigkeit des w/z-Werts und des Mikrosilika-Gehalts variiert werden können. K_1 und K_2 beschreiben den Anteil der Gelporen an der Diffusion. Für Portland-Zementstein mit kleinen w/z-Werten werden im Allgemeinen für die relative Diffusität der Gelporen $K_1 = 0,001$ und die Berücksichtigung der Vernetzung der Kapillarporen über die Gelporen $K_2 = 0,07$ angesetzt. Der Anteil der Kapillarporen wird über K_3 berücksichtigt und auf $K_3 = 1,8$ gesetzt.

Es wird darauf hingewiesen, dass die Gleichung nur bis zu einem Kapillarporenanteil von 60 Vol.-% zuverlässige Ergebnisse liefert. Zu der entscheidenden Frage, bei welchem Radius die Grenze zwischen Gel- und Kapillarporen gezogen wird, werden keine konkreten Angaben

gemacht. In theoretischen Überlegungen beziehen sich Garboczi und Bentz aber mehrfach auf die Porenklassifikation von Mindess et al. [94] (s. Abschnitt 2.1.2).

Der vorgestellte Ansatz basiert auf der Betrachtung von Zementsteinen. Es existieren Arbeiten von Winslow et al. [136] und Bentz et al. [14], in denen weiterführende Untersuchungen an Mörtel und Beton unter Berücksichtigung der Kontaktzone zwischen Gesteinskörnung und Zementstein (ITZ) vorgestellt werden. Die daraus abgeleitete Gleichung zur Ermittlung eines Gesamt-Diffusionskoeffizienten baut neben dem Volumenanteil der Gesteinskörnung auf dem w/z -Wert und dem Hydratationsgrad auf. Für eine Verwendung im Zusammenhang mit der Simulation mittels Transport-Reaktions-Modellen erscheint der Ansatz in dieser Form deshalb eher nicht geeignet. Eine mögliche Anpassung des Ansatzes unter Verwendung der Porosität wird im Rahmen der Arbeit nicht vorgenommen, könnte aber für weiterführende Arbeiten interessant sein.

6.2.4 Garrecht (1992)

Garrecht [53] betrachtet in seiner Arbeit den Zusammenhang zwischen der Porenstruktur und dem Feuchteverhalten mineralischer Baustoffe. Er führte experimentelle Untersuchungen an Ziegeln, Sandsteinen und Mörteln durch. Darauf aufbauend entwickelte Garrecht unter Verwendung von MIP-Porenradienverteilungen (2 nm - 50 μm) verschiedene Porenstrukturmodelle zur Beschreibung von Feuchtespeicherung, Wasserdampfdiffusion, Kapillartransport und Permeation. Die Diffusion gelöster Teilchen wurde nicht betrachtet. Bei den untersuchten Mörteln handelte es sich um Kalk- bzw. Kalkzementmörtel, die sich hinsichtlich ihrer Porenstruktur deutlich von reinen Zementmörteln unterscheiden. Laut Garrecht sind die Modelle aber auf alle porösen mineralischen Baustoffe übertragbar, sofern ihr Porenspektrum durch die MIP-Porosität wiedergegeben werden kann. Hinsichtlich der Berechnung des Wasseraufnahmekoeffizienten werden in der Arbeit drei teilweise sehr komplexe Ansätze dargestellt, die neben der Porosität auch die Porenstruktur berücksichtigen. Für einen Kalkzementmörtel wurde eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell ermittelten Werten mit Modell c gefunden. Da der Kalkzementmörtel in seiner Porenstruktur zementgebundenen Baustoffen am nächsten kommt, beschränkt sich die folgende Darstellung auf dieses Modell. Die anderen Modelle sollten in weiterführenden Arbeiten aber auf jeden Fall Berücksichtigung finden.

Das Modell geht auf Sommer [125] zurück und wurde bereits von Rostásy [107] zur Berechnung der kapillaren Wasseraufnahme von Beton verwendet. Die Porenstruktur wird durch einen Umwegfaktor, die kapillaraktive Porosität und den hydraulischen Radius erfasst. Als kapillaraktive Porosität kommt die MIP-Porosität mit $r \geq 100$ nm zur Anwendung. Der hydraulische Radius gibt wiederum den Zusammenhang zwischen der kapillaraktiven Porosität und der Oberfläche der kapillaraktiven Poren wieder. Allerdings weist bereits Garrecht darauf hin, dass die über diesen Zusammenhang erreichte Sensibilität gegenüber der Porengrößenverteilung nicht immer ausreichend ist. Beim Umwegfaktor handelt es sich um eine empirisch ermittelte Konstante, die auf der Basis experimenteller Untersuchungen materialspezifisch gewählt wird. Der Ansatz zur Berechnung des Wasseraufnahmekoeffizienten ist in Gleichung (6-11) dargestellt.

$$w_{kap} = \rho_w \cdot \rho_d \cdot \sqrt{2 \cdot r_h} \cdot \sqrt{\frac{\sigma \cdot \cos \theta}{2 \cdot \eta}} \cdot \frac{\phi_{p^*}}{a_{Garrecht}} \quad (6-11)$$

| | |
|----------------|--|
| w_{kap} | Wasseraufnahmekoeffizient [$\text{kg}/\text{m}^2\text{h}^{0,5}$] |
| ρ_w | Dichte des Wassers [kg/m^3] |
| ρ_d | Trockenrohdichte [kg/m^3] |
| r_h | Hydraulischer Radius [m] (entspricht ϕ_{p^*}/O^*) |
| σ | Oberflächenspannung [N/m] (72,75 bei 20 °C) |
| θ | Kontaktwinkel [°] (bei Annahme vollständiger Benetzbarkeit: 0 °) |
| η | Viskosität [$\text{N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$] (1,0 bei 20 °C) |
| ϕ_{p^*} | Kapillaraktive Porosität [mm^3/g] |
| $a_{Garrecht}$ | Umwegfaktor [-] |
| O^* | Spezifische Oberfläche der kapillaraktiven Poren [m^2/g] |

6.2.5 Gunstmann (2007)

Gunstmann [58] betrachtet in seiner Arbeit den Ionendiffusionswiderstand zementgebundener Materialien in Abhängigkeit von ihrer MIP-Porosität (1,8 nm - 150 μm). Auf Basis seiner experimentellen Untersuchungen an Zementstein und verschiedenen Mörteln entwickelte er den in Gleichung (6-12) dargestellten Ansatz.

$$D_{eff} = \frac{\phi_{MIP}}{p \cdot \left(\frac{1}{\phi_{MIP}^q} - 1,0 \right) + 1,0} \cdot D_0 \quad (6-12)$$

| | |
|--------------|--|
| D_{eff} | Effektiver Diffusionskoeffizient [m^2/s] |
| D_0 | Diffusionskoeffizient in freier Lösung [m^2/s] |
| ϕ_{MIP} | MIP-Porosität [m^3/m^3] ($r > 1,8 \text{ nm}$) |
| q | empirische Konstante [-] |
| p | empirische Konstante [-] |

Gunstmann weist den empirischen Konstanten p und q in Abhängigkeit vom Materialtyp anhand seiner experimentellen Ergebnisse die in Tabelle 6-1 angegebenen Werte zu. Schmidt übernimmt den Ansatz, erweitert aber das Porenspektrum der Materialien. Während Gunstmann einen Bereich von 15 - 22 Vol.-% betrachtete, untersuchte Schmidt [115] sowohl sehr dichte Ultrahochleistungsbetone (UHPC) als auch korrodierte Mörtel mit MIP-Porositäten von 5 - 35 Vol.-%. Seiner Meinung nach wird mit Gunstmanns Konstanten besonders im Bereich geringer Porosität der Ionentransport überschätzt. Er schlägt neue einheitliche Werte für die Konstanten vor, wobei hieraus nach eigener Einschätzung teilweise recht große Abweichungen resultieren.

Tabelle 6-1: Werte für die empirischen Konstanten p und q des Gunstmann-Modells [58] [115]

| | Konstante p | Konstante q |
|--|---------------|---------------|
| Zementstein CEM I (Gunstmann [58]) | 2,6 | 0,5 |
| Zementstein CEM III/B (Gunstmann [58]) | 4,5 | 1,9 |
| Mörtel CEM I (Gunstmann [58]) | 1,4 | 0,67 |
| Alle Materialien (Schmidt [115]) | 0,012 | 3 |

6.2.6 Maekawa et al. (2009)

Maekawa et al. [87] präsentieren ein Modell zur Beschreibung der Diffusion gelöster Teilchen in zementgebundenen Materialien, das Anwendung im Simulationsmodell DuCOM findet (s. Abschnitt 2.4). Der effektive Diffusionskoeffizient wird in Abhängigkeit von der Porosität sowie Tortuosität und Konstriktivität mit Gleichung (6-13) beschrieben. Während die Tortuosität nach Gleichung (6-15) eine Abhängigkeit von der Gesamtporosität aufweist, ist die Konstriktivität nach Gleichung (6-16) abhängig von der Porenstruktur. Repräsentiert wird die Porenstruktur durch den Porenradius, bei dem die Kapillarporosität ihr Maximum zeigt.

$$D_{eff} = D_0 \cdot \phi_{Maekawa} \cdot \frac{\delta_{Maekawa}}{\tau_{Maekawa}} \quad (6-13)$$

mit
$$\phi_{Maekawa} = \phi_{kap} + \phi_{gel} \quad (6-14)$$

$$\tau_{Maekawa} = -1,5 \cdot \tanh(8,0 \cdot (\phi_{eff} - 0,25)) + 2,5 \quad (6-15)$$

$$\phi_{eff} = \frac{\phi_{Maekawa}}{V_{ZS}}$$

$$\delta_{Maekawa} = 0,395 \cdot \tanh(4,0 \cdot (\log(r_{max}) + 6,2)) + 0,405 \quad (6-16)$$

| | |
|--------------------|--|
| $\delta_{Maekawa}$ | Konstriktivität (Maekawa) [-] |
| $\tau_{Maekawa}$ | Tortuosität (Maekawa) [-] |
| $\phi_{Maekawa}$ | Gesamtporosität des Zementsteins (Maekawa) [m ³ /m ³] |
| ϕ_{kap} | Kapillarporosität [m ³ /m ³] |
| ϕ_{gel} | Gelporosität [m ³ /m ³] |
| ϕ_{eff} | Effektive Porosität (Maekawa) [m ³ /m ³] (entspricht etwa ϕ_{VD}) |
| V_{ZS} | Volumenanteil des Zementsteins am Gesamtvolumen [m ³ /m ³] |
| r_{max} | Porenradius, bei der die Kapillarporosität ihr Maximum hat [m] |

Das Modell ist in das umfassende Simulationsmodell DuCOM eingebettet, in dem auch die Porositäten der betrachteten Materialien anhand eines theoretischen Modells ermittelt werden. Bei der Anwendung auf die eigenen experimentellen Untersuchungen sollen dem

Modell die gemessenen MIP-Porositäten bzw. -Porenradienverteilungen zugrunde gelegt werden. Dabei entspricht die effektive Porosität etwa der offenen Porosität, die mittels Wasseraufnahme unter Vakuum / Druck ermittelt wurde. Für r_{\max} kommt der mittlere MIP-Porenradius zur Anwendung.

6.2.7 Oh und Jang (2004)

Oh und Jang [97] entwickelten ein Modell zur Berechnung der Diffusion gelöster Teilchen in Zementstein, Mörtel und Beton und führten in diesem Zusammenhang zahlreiche experimentelle Untersuchungen durch. Die Kontaktzone zwischen Gesteinskörnung und ungestörtem Zementstein (ITZ) sollte dabei explizit Berücksichtigung finden.

Das entwickelte Modell basiert auf der in Abschnitt 6.2.3 vorgestellten Perkolations-theorie. Dabei wird für den Zementstein die Perkolationschwelle von 17 Vol.-% aus dem Modell von Garboczi und Bentz [52] übernommen. Auch Oh und Jang gehen davon aus, dass die Diffusion im Wesentlichen durch die Kapillarporosität bestimmt wird, aber auch die Gelporen der C-S-H-Phasen einen gewissen Anteil beitragen, besonders bei einer geringen Kapillarporosität. Vorhandene Ansätze lieferten nach Oh und Jang aber besonders in der Nähe der Perkolationschwelle keine guten Ergebnisse, weil die Gleichungen dort gegen null oder unendlich gingen. Der Einsatz der sogenannten *General Effective Media Theory (GEM)* nach Gleichung (6-17) soll hier zu Verbesserungen führen.

$$\frac{(1 - \phi_{kap}) \cdot (\sigma_{eff}^{1/n} - \sigma_0^{1/n})}{\sigma_{eff}^{1/n} + A_c \cdot \sigma_0^{1/n}} + \frac{\phi_{kap} \cdot (\sigma_{eff}^{1/n} - \sigma_0^{1/n})}{\sigma_{eff}^{1/n} + A_c \cdot \sigma_0^{1/n}} = 0 \quad (6-17)$$

mit
$$A_c = \frac{1 - \phi_c}{\phi_c} \quad (6-18)$$

| | |
|----------------|--|
| ϕ_{kap} | Kapillarporosität [m^3/m^3] |
| ϕ_c | Perkolationschwelle [m^3/m^3] |
| σ_0 | Elektrische Leitfähigkeit der Lösung [S/m] |
| σ_{eff} | Effektive elektrische Leitfähigkeit [S/m] |
| n | Empirische Konstante [-] |

Über die Nernst-Einstein-Gleichung (6-2) lässt sich mit Gleichung (6-17) der effektive Diffusionskoeffizient des ungestörten Zementsteins (ZS) berechnen:

$$D_{eff}(ZS) = \left(m_\phi + \sqrt{m_\phi^2 + \frac{\phi_c}{1 - \phi_c} \cdot \left(\frac{D_s}{D_0}\right)^{1/n}} \right)^n \cdot D_0 \quad (6-19)$$

$$\text{mit} \quad m_\phi = 0,5 \cdot \left[\left(\frac{D_s}{D_0} \right)^{1/n} + \frac{\phi_{kap}}{1 - \phi_c} \cdot \left(1 - \left(\frac{D_s}{D_0} \right)^{1/n} \right) - \frac{\phi_c}{1 - \phi_c} \right] \quad (6-20)$$

Dabei beschreibt das Verhältnis D_s/D_0 die relative Diffusivität eines Zementsteins ohne Kapillarporosität ($\phi_{kap} = 0$), d.h. den Anteil der Diffusion, der über die Gelporen der C-S-H-Phasen abläuft. Laut Oh und Jang ergibt sich bei einem Wert $D_s/D_0 = 0,0001 - 0,0002$ für Portlandzementsteine eine gute Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten. Bei n handelt es sich um eine empirische Konstante, die anhand der experimentellen Ergebnisse auf 2,7 gesetzt wurde. Zu der entscheidenden Frage, bei welchem Radius die Grenze zwischen Gel- und Kapillarporen gezogen wird, gibt es keine Angaben.

Soweit beschränkt sich das Modell auf die Diffusion im ungestörten Zementstein. Zur Beschreibung der Diffusion in Mörtel und Beton wird das Modell erweitert und berücksichtigt den Diffusionskoeffizienten in der Kontaktzone zwischen Gesteinskörnung und Zementstein (ITZ) und den Volumenanteil der Gesteinskörnung, die keinen Anteil an der Diffusion hat. Für den Gesamt-Diffusionskoeffizienten D_{eff} (Beton) wird Gleichung (6-21) angegeben.

$$D_{eff}(\text{Beton}) = D_0 \cdot \Delta_{ZS} \cdot \Delta_{ITZ} \quad (6-21)$$

Dabei beschreibt Δ_{ZS} den Anteil des ungestörten Zementsteins und ergibt sich aus den Gleichungen (6-19) und (6-20). Δ_{ITZ} beschreibt den Anteil der Kontaktzone in Abhängigkeit vom Volumenanteil der Gesteinskörnung und wird nach Gleichung (6-22) berechnet.

$$\Delta_{ITZ} = 1 + \frac{V_{Gk}}{2 \cdot \left(D_{eff}(ITZ) / D_{eff}(ZS) \right) \cdot \varepsilon - 1} + \frac{1 - V_{Gk}}{3} \quad (6-22)$$

| | |
|----------------|---|
| V_{Gk} | Volumenanteil der Gesteinskörnung [m^3/m^3] |
| $D_{eff}(ITZ)$ | Effektiver Diffusionskoeffizient der Kontaktzone [m^2/s] |
| $D_{eff}(ZS)$ | Effektiver Diffusionskoeffizient des ungestörten Zementsteins [m^2/s] |
| ε | Dicken-Verhältnis der Kontaktzone [-] |

Der Volumenanteil der Gesteinskörnung ergibt sich aus der Mörtel- bzw. Betonrezeptur. Der Diffusionskoeffizient in der Kontaktzone lässt sich nicht direkt angeben. Deshalb wird er in Relation zum Diffusionskoeffizienten des Zementsteins beschrieben und entsprechend verschiedener Literaturangaben auf $D_{eff}(ITZ) / D_{eff}(ZS) = 7$ gesetzt. Der Wert ε beschreibt darüber hinaus das Verhältnis der Dicke der Kontaktzone zum durchschnittlichen Radius der Gesteinskörnung. Dieser Wert wurde anhand experimenteller Ergebnisse für Mörtel zu $\varepsilon = 0,02$ gewählt. Ein wesentlicher Punkt, der die Anwendung des Modells erschwert und es besonders für die Anwendung im Zusammenhang mit der Simulation von Korrosionsprozessen ungeeignet erscheinen lässt, ist die notwendige Angabe der Kapillarporosität des ungestörten Zementsteins. Hierfür stehen in der Regel keine experimentellen Daten zur Verfügung. Für das unkorrodierte Material könnte eine Abschätzung erfolgen. Es stellt sich aber

die Frage wie dieser Zusammenhang im Korrosionsverlauf beschrieben werden soll. Deshalb beschränkt sich die Anwendung des Modells auf eigene Untersuchungen auf die Gleichungen (6-19) und (6-20).

6.3 Anwendung der Modelle

Zur Überprüfung der Anwendbarkeit wurden die beschriebenen Modelle auf den Referenzmörtel REF-0 sowie die Variationen REF-1 bis REF-4 angewendet. Es wurden jeweils die unkorrodierten sowie korrodierten Materialien betrachtet. So war es möglich chemisch sehr ähnliche Mörtelsysteme mit einem breiten Porenspektrum zu untersuchen. Die MIP-Porositäten der Mörtel umfassen einen Bereich von 7,6 - 28,5 Vol.-%. Die experimentell ermittelten Werte zur Porosität bzw. Porenstruktur sowie die Transportparameter der unkorrodierten Mörtel wurden in Kapitel 4 vorgestellt. In Abschnitt 5.2 sind die Ergebnisse für die korrodierten Mörtel dargestellt.

Während für die kapillare Wasseraufnahme nur zwei Modelle zur Verfügung standen, kamen für die Diffusion gelöster Teilchen fünf Modelle zur Anwendung. Alle Modelle enthalten mindestens eine empirische Konstante. Im ersten Schritt wurden jeweils die vom Autor angegebenen Werte gewählt und der angesetzte Porenbereich variiert. Im nächsten Schritt sollten auch die Konstanten variiert, aber jeweils für alle Mörtelsysteme konstant gehalten werden. Die Zuverlässigkeit der Modelle wird jeweils über die prozentuale Abweichung zwischen berechneten und experimentell ermittelten Transportparametern dargestellt. Eine komplette Übersicht der Ergebnisse ist im Anhang zu finden. Im Folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse dargestellt.

6.3.1 Kapillare Wasseraufnahme

Bei der Anwendung des Modells von Gaber wurde der Mindestradius für die kapillaraktive Porosität zwischen 1,8 nm, 5 nm, 25 nm und 50 nm variiert. Für die korrodierten Mörtel existieren keine aktualisierten Werte für die offene Porosität sowie die Verdichtungsporosität. Es wird angenommen, dass der Anteil der Verdichtungsporosität durch den Korrosionsprozess nicht beeinträchtigt wurde, d.h. er wird auf dem Ausgangswert belassen. Die offene Porosität wird auf die MIP-Porosität gesetzt, da anzunehmen ist, dass sich die offene Porosität aufgrund der Verschiebung der Poren zu größeren Radien an die MIP-Porosität angleicht.

Die Ergebnisse sind in Abbildung A-15 und A-16 dargestellt. Insgesamt erkennt man hohe Abweichungen zwischen berechneten und experimentell ermittelten Wasseraufnahmekoeffizienten. Besonders bei den unkorrodierten Mörteln sind die Abweichungen zwischen den verschiedenen Mörtelsystemen stark schwankend. Wird ein ähnlicher Mindestradius wie bei Gaber gewählt (1,8 bzw. 5 nm), wird der Wasseraufnahmekoeffizient in allen Fällen überschätzt. Dabei liegen die Abweichungen für REF-0 und REF-3 bei etwa 100 %, für REF-1 und REF-4 bei etwa 200 % und für REF-2 bei mehr als 500 %. Eine Erhöhung des Mindestradius auf 25 bzw. 50 nm führt zu deutlich besseren Übereinstimmungen. Die maximalen Abweichungen liegen unterhalb von 200 %, in der Regel aber unterhalb von 100 %. Bei einem Radius von 25 nm kommt es weiterhin immer zu einer Überschätzung, bei 50 nm werden die Wasseraufnahmekoeffizienten in einigen Fällen unterschätzt. Die Verwendung des Modells

von Gaber mit Grenzradius führt besonders bei den dichten Mörteln REF-2 und REF-4 zu sehr hohen Abweichungen von 400 bzw. 250 % und wird deshalb nicht weiter betrachtet. Bei den korrodierten Mörteln zeigen sich deutlich geringere Schwankungen zwischen den verschiedenen Mörtelsystemen sowie den unterschiedlichen Mindeststradien. Im Allgemeinen kommt es zu einer Überschätzung der Wasseraufnahmekoeffizienten von 100 - 300 %. Auf dieser Basis wurde der Einfluss der Konstanten betrachtet. Mit einer Variation der Konstanten d und e konnte keine Verringerung der Schwankungen zwischen den Abweichungen der verschiedenen Mörtelsysteme erzielt werden. Somit wurde versucht, die Abweichungen der berechneten Wasseraufnahmekoeffizienten insgesamt über eine Anpassung der Konstante c zu reduzieren. Bei einem Mindeststradius von 25 nm führt die Wahl von $c = 0,025$ zu maximalen Abweichungen von 50 %. In Abbildung 6-1 (links) ist zu erkennen, dass es bei den korrodierten Mörteln generell zu einer Überschätzung, bei den unkorrodierten Mörteln teilweise aber auch zu Unterschätzungen der Wasseraufnahmekoeffizienten kommt.

Auch für das Modell von Garrecht wurde eine Variation der kapillaraktiven Porosität vorgenommen und Mindeststradien von 5 nm, 25 nm, 50 nm und 100 nm berücksichtigt. Im ersten Schritt wurde die Konstante a wie von Garrecht vorgeschlagen auf 1 gesetzt. Wie in Abbildung A-17 und A-18 zu sehen ist, hat dies bei allen gewählten Mindeststradien eine sehr hohe Überschätzung der Wasseraufnahmekoeffizienten zur Folge. Besonders der unkorrodierte, sehr dichte REF-2 scheint über das Modell nicht abgebildet werden zu können. Während bei der Verwendung eines Mindeststradius von 100 nm die Überschätzung der anderen vier Mörtel im Bereich von einigen 100 % liegt, wird der Wasseraufnahmekoeffizient von REF-2 um über 2700 % überschätzt. Bei den korrodierten Mörteln zeigt sich ein anderes Bild. Hier kommt es bei den anderen vier Mörteln zu weit höheren Überschätzungen als bei REF-2. Nach einem Vergleich aller Ergebnisse ist der Mindeststradius von 25 nm am besten zur Berechnung der Wasseraufnahmekoeffizienten geeignet. Mit Hilfe einer Anpassung der Konstanten a können die Abweichungen der berechneten Wasseraufnahmekoeffizienten nur insgesamt reduziert werden, nicht aber die Schwankungen untereinander. Bei einem Mindeststradius von 25 nm führt die Wahl von $a = 13$ zu maximalen Abweichungen von 60 %. In Abbildung 6-1 (rechts) ist zu erkennen, dass es bei den korrodierten Mörteln generell zu einer Überschätzung, bei den unkorrodierten Mörteln aber eher zu Unterschätzungen der Wasseraufnahmekoeffizienten kommt.

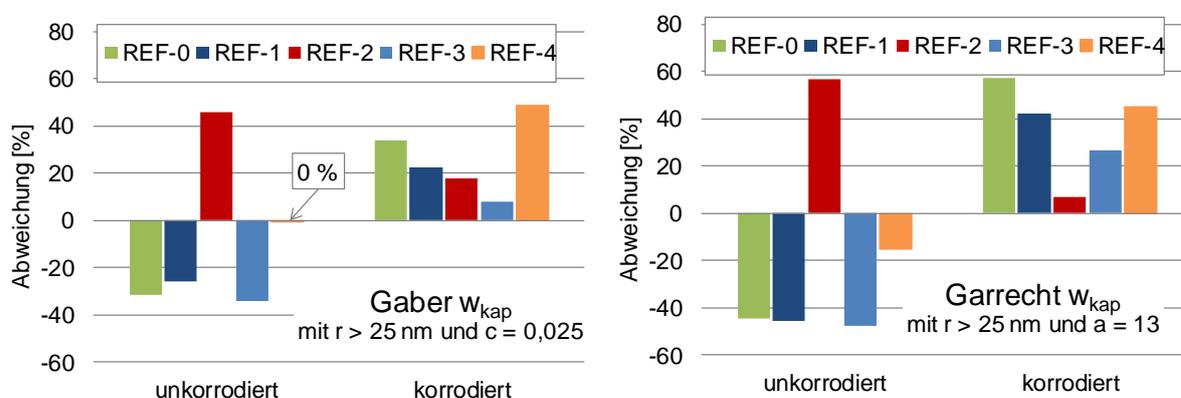


Abbildung 6-1: Abweichungen der berechneten kapillaren Wasseraufnahmekoeffizienten mit angepasster Porosität ($r > 25$ nm) berechnet nach Gaber mit $c = 0,025$ (links) und berechnet nach Garrecht mit $a = 13$ (rechts)

6.3.2 Diffusion gelöster Teilchen

Bei den Modellen zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten wurde die Grenze zwischen Gel- und Kapillarporosität variiert. In der Regel wurde für die Kapillarporosität die MIP-Porosität mit Mindeststradien zwischen 1,8 nm, 5 nm, 25 nm und 50 nm verwendet. Die Ergebnisse zeigen deutliche Unterschiede. Da unter Verwendung der Modelle von Garboczi und Bentz sowie Oh und Jang die besten Ergebnisse erzielt wurden, sollen sie im Folgenden ausführlicher vorgestellt werden. Vorher werden kurz die Ergebnisse der anderen Modelle zusammengefasst, ohne im Detail auf die Variation der Mindeststradien einzugehen. Die Ergebnisse aller betrachteten Modelle sind im Anhang enthalten.

Das Modell von Gaber führt besonders für Mörtel mit hohen Porositäten, d.h. auch für die korrodierten Mörtel, zur Überschätzung der Werte von bis zu 1500 %. Für die Mörtel mit geringeren Porositäten kommt es dagegen zur Unterschätzung von bis zu 100 %. Das Modell von Gunstmann bildet zwar die Diffusion gelöster Teilchen in den korrodierten Mörteln sehr gut ab, führt aber bei den unkorrodierten Mörteln zur deutlichen Überschätzung der Werte von bis zu 500 %. Überraschenderweise wird mit einem Mindestradius von 50 nm eine bessere Übereinstimmung erreicht. Eine Anpassung der empirischen Konstanten, wie Schmidt sie vorschlägt, führt zu keiner Verbesserung der Ergebnisse. Auch das Modell von Maekawa zeigt gute Ergebnisse für die korrodierten Mörtel, aber eine hohe Überschätzung für die unkorrodierten Mörtel von mehreren 100 %.

Abweichend von den anderen Modellen basieren die Berechnungen nach Garboczi und Bentz sowie Oh und Jang auf Gleichungen, die nur für reine Zementsteine entwickelt wurden und eine Perkolationsschwelle beinhalten. Da es sich bei den betrachteten Materialien aber um Mörtel handelt, wurde die Perkolationsschwelle unter Verwendung des Volumenanteils der Gesteinskörnung angepasst. Es wird prinzipiell angenommen, dass ein Mörtel mit einem Zementstein mit einer Kapillarporosität oberhalb der Perkolationsschwelle ein durchgängiges Kapillarporensystem aufweist. Unter Verwendung der in den Modellen vorgesehenen Perkolationsschwelle von 17 Vol.-% für den Zementstein, führt dies für die betrachteten Mörtel zu einer jeweiligen Perkolationsschwelle von 6 - 8 Vol.-%.

Abbildung A-19 und A-20 zeigen die Ergebnisse für das Modell von Garboczi und Bentz ohne Anpassung der empirischen Konstanten. Bei den unkorrodierten Mörteln kommt es bei allen Mindeststradien zu gewissen Abweichungen der Diffusionskoeffizienten. Dabei handelt es sich bei den kleinen Mindeststradien von 1,8 bzw. 5 nm besonders um Überschätzungen für die poröseren Mörtel REF-1 und REF-3 von maximal 270 %. Bei den größeren Mindeststradien von 25 bzw. 50 nm kommt es zur Überschätzung des dichten Mörtels REF-2 von bis zu 220 % und einer Unterschätzung der anderen Mörtel von bis zu 80 %. Für die korrodierten Mörtel führt die Anwendung der kleinen Mindeststradien für alle Mörtel zu einer sehr guten Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell ermittelten Werten mit Abweichungen von maximal 20 %. Bei Anwendung der größeren Mindeststradien ergibt sich eine Unterschätzung der Diffusionskoeffizienten von bis zu 90 %. Insgesamt scheint ein Mindestradius von 5 nm die besten Ergebnisse zu liefern. Wie in Abbildung 6-2 (links) dargestellt, liegen hier nur für die unkorrodierten Mörtel REF-0, REF-3 und REF-1 verhältnismäßig hohe Abweichungen von

etwa 40, 110 bzw. 180 % vor, wobei die Abweichung mit zunehmender Porosität steigt. Die anderen Abweichungen ergeben sich zu maximal 20 %.

Die Ergebnisse für das Modell von Oh und Jang ohne Anpassung der empirischen Konstanten sind in Abbildung A-21 und A-22 (Anhang) dargestellt. Insgesamt führt die Anwendung des Modells eher zu einer Unterschätzung der Diffusionskoeffizienten. Bei den unkorrodierten Mörteln kommt es bei Anwendung der kleinen Mindeststradien von 1,8 bzw. 5 nm zu recht geringen Abweichungen von maximal 30 %. Bei Anwendung der größeren Mindeststradien von 25 bzw. 50 nm wird der Diffusionskoeffizient recht einheitlich um 60 - 90 % unterschätzt, wobei bei einem Radius von 50 nm leicht höhere Abweichungen festzustellen sind. Bei den korrodierten Mörteln ergibt sich eine recht einheitliche Unterschätzung der Diffusionskoeffizienten unabhängig vom betrachteten Mörtel. Mit zunehmendem Mindestradius nimmt die Unterschätzung leicht zu. Dennoch liegen alle Abweichungen im Bereich von 60 - 100 %. Insgesamt unterscheiden sich die Ergebnisse der Mindeststradien von 1,8 bzw. 5 nm kaum und liefern für das Modell von Oh und Jang die besten Ergebnisse. Wie in Abbildung 6-2 (links) gezeigt wird, bleibt es allerdings für die korrodierten Mörtel bei einer verhältnismäßig großen Unterschätzung von etwa 60 - 70 %.

Der Versuch, die in den Modellen von Garboczi und Bentz sowie Oh und Jang enthaltenen empirischen Konstanten zu variieren, zeigte keinen eindeutigen Erfolg und wird deshalb hier nicht ausgeführt.

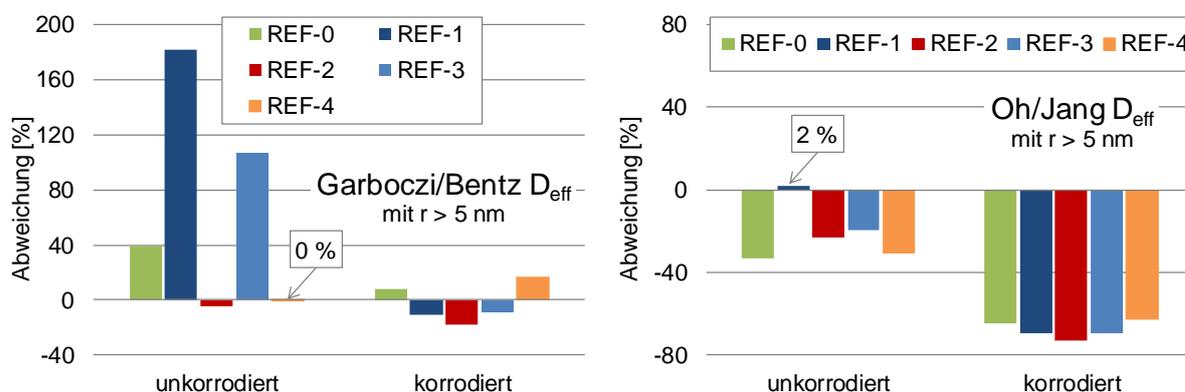


Abbildung 6-2: Abweichungen der berechneten Diffusionskoeffizienten mit angepasster Porosität ($r > 5$ nm) berechnet nach Garboczi/Bentz (links) und berechnet nach Oh/Jang (rechts)

6.4 Abschließende Diskussion

Die Recherche nach möglichen Porenstrukturmodellen zeigte, dass aktuell mehrere Modelle zur Beschreibung der Diffusion gelöster Teilchen, aber kaum Modelle zur Beschreibung des Kapillartransports existieren. Eine Ursache hierfür liegt vermutlich darin, dass die Korrosion zementgebundener Baustoffe bisher meist unter stationären Randbedingungen betrachtet wurde und somit der Kapillartransport nicht von Bedeutung war. Eine weitere Vermutung ist, dass die Beschreibung des Kapillartransports aufgrund der offensichtlichen Abhängigkeit von der Porengröße deutlich komplexer ist als die Beschreibung der Diffusion gelöster Teilchen. Weiterhin ist auffällig, dass alle Modelle stark empirisch geprägt sind. Dies zeigt noch einmal die Schwierigkeit, die Transportprozesse in zementgebundenen Baustoffen theoretisch

tisch zu erfassen. Die empirischen Konstanten wurden meist anhand eigener Messwerte der jeweiligen Autoren angepasst. Somit stellte sich bereits vorab die Frage, wie erfolgreich die Anwendung der Modelle auf eine breite Spannweite von Materialien sein kann. Die vorgestellten Ergebnisse bieten erste Hinweise hinsichtlich der Zuverlässigkeit der betrachteten Porenstrukturmodelle. Dennoch erscheint eine weitergehende Untersuchung unter Verwendung einer möglichst breiten Datenbasis erforderlich. Hierfür wäre die Verwendung von Literaturdaten sehr hilfreich, wobei die Informationen zu den Materialien und zum jeweiligen Versuchsablauf häufig nicht ausreichend erscheinen. Insgesamt sind verhältnismäßig große Abweichungen vorhanden, so dass hinsichtlich der Entwicklung geeigneter Porenstrukturmodelle noch Potenzial vorhanden ist.

Kapillartransport

Zur Beschreibung des Kapillartransports standen nur zwei Modelle zur Verfügung. Das Modell von Gaber berücksichtigt in seiner ursprünglichen Form die gesamte MIP-Porosität, was deutliche Überschätzungen des Kapillartransports zur Folge hatte. Die Wahl eines Mindestradius von 25 nm führte zu wesentlich besseren Übereinstimmungen zwischen berechneten und experimentell ermittelten Werten. Dieses Ergebnis zeigt eine gewisse Abweichung zu den Literaturangaben aus Abschnitt 2.2.3, wonach eine Kapillaraktivität erst ab einem Porenradius von etwa 50 nm zu erwarten ist. Weitere Verbesserungen konnten erreicht werden, wenn darüber hinaus die empirische Konstante c auf die eigenen Messwerte angepasst wurde. Die maximalen Abweichungen von bis zu 50 % erscheinen aufgrund der komplexen Zusammenhänge und des einfachen Modells verhältnismäßig gering. Bei der Anwendung des Modells im Simulationsmodell Transreac wird die Konstante c bereits mit Hilfe des experimentell ermittelten Wasseraufnahmekoeffizienten des unkorrodierten Ausgangsmaterials angepasst (s. Abschnitt 6.2.2). Insofern ist davon auszugehen, dass der Kapillartransport mit dem Modell verhältnismäßig zuverlässig dargestellt werden kann. Diese Beobachtung machte auch Schmidt-Döhl [116]. Eine deutliche Verbesserung könnte mit einer Anhebung des Mindestradius auf 25 nm erreicht werden. Hierzu müsste aber die Porenradienverteilung während des Korrosionsprozesses mit Transreac kontinuierlich aktualisiert werden. Dies ist bisher nicht möglich. Hierfür ist die Einbindung eines Modells zur Beschreibung einer Porenstrukturänderung erforderlich, wie es in Kapitel 7 vorgestellt wird.

Dass auch mit dem Modell von Garrecht die besten Ergebnisse unter Verwendung der Porosität mit einem Mindestradius von 25 nm erreicht werden, bestätigt nochmals die Angaben zur Kapillaraktivität der Poren. Da zur Berechnung des Wasseraufnahmekoeffizienten nach dem Modell von Garrecht die Kenntnis der genauen Porenradienverteilung unbedingt erforderlich ist, aber keine besseren Ergebnisse erreicht werden als mit dem deutlich einfacheren Modell von Gaber, scheint eine Verwendung in Simulationsmodellen nicht unbedingt erforderlich. Weiterhin erscheint das Modell eher ungeeignet zu sein, weil sich besonders im Bereich geringer und hoher Porositäten größere Abweichungen ergeben, diese aber für die Simulation von Korrosionsprozessen von großer Bedeutung sind. Die anderen Modelle von Garrecht, die hier nicht untersucht wurden, sollten in weiterführenden Arbeiten betrachtet werden.

Diffusion gelöster Teilchen

Bei der Beschreibung der Diffusion gelöster Teilchen sind deutliche Unterschiede im Hinblick auf die Zuverlässigkeit der Modelle erkennbar. Besonders die Modelle von Gaber, Gunstmann und Maekawa zeigen große Schwankungen bei der Anwendung auf die unterschiedlichen Mörtelsysteme. Auch die Anpassung des Mindestradius oder der empirischen Konstanten lässt keine deutliche Verbesserung erkennen. Die Ursache hierfür kann bei den Modellen von Gaber und Gunstmann im verhältnismäßig einfachen Ansatz liegen, der die komplexen Vorgänge nicht ausreichend genau beschreibt. Die aufwendigere Berechnung der Tortuosität und Konstriktivität, wie sie im Modell von Maekawa vorgeschlagen wird, gibt die Vorgänge allerdings auch nicht richtig wieder.

Weitaus bessere Ergebnisse liefern die Modelle von Garboczi und Bentz sowie Oh und Jang. Beide Modelle basieren auf der Perkolationstheorie. Dabei beschreibt die Perkolationsschwelle die Mindestporosität, ab der ein durchgängiges Kapillarporensystem im Zementstein vorhanden ist. Sie scheint somit ein wichtiges Element zur Beschreibung der Diffusion zu sein. Zwar wurden beide Modelle in der angewendeten Form eigentlich nur für reinen Zementstein entwickelt, unter Einbeziehung des Volumenanteils der Gesteinskörnung liefern sie aber dennoch gute Ergebnisse. Die Berücksichtigung der Kontaktzone zwischen ungestörtem Zementstein und Gesteinskörnung (ITZ), wie sie von Oh und Jang vorgeschlagen wird, könnte zwar theoretisch zu einer besseren Abbildung der Vorgänge führen, ist aber praktisch kaum realisierbar. Bereits im unkorrodierten Material ist es schwer möglich den Einfluss der Kontaktzone exakt zu erfassen; während des Korrosionsverlaufs wird es noch deutlich schwieriger. Die Variation der Mindestradien bestätigt, dass für die Diffusion gelöster Teilchen die Porosität bis hin zu kleinen Porenradien von großer Bedeutung ist. Die besten Ergebnisse wurden jeweils bei einem Mindestradius von 1,8 bzw. 5 nm erzielt, wobei die Unterschiede nur gering sind. Aufgrund des geringeren Aufwands empfiehlt sich deshalb die Berücksichtigung der gesamten MIP-Porosität bis hin zu Porenradien von 1,8 nm. Somit wäre die Kenntnis der aktuellen Porenradienverteilung während des Korrosionsprozesses nicht erforderlich.

Bisher kommt im Simulationsmodell Transreac das Modell von Gaber zu Anwendung. Auf Grundlage der dargestellten Ergebnisse ist allerdings zu schließen, dass dies größere Abweichungen hinsichtlich der Diffusionsberechnung zur Folge haben kann. Die Anpassung der empirischen Konstanten unter Verwendung des experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten des unkorrodierten Ausgangsmaterials, wie sie bei Transreac vorgenommen wird, führt nicht unbedingt zu einer Verbesserung. Die Modelle von Garboczi und Bentz oder Oh und Jang scheinen besser geeignet zu sein, die Diffusion gelöster Teilchen in zementgebundenen Baustoffen während des Korrosionsprozesses zu berechnen. Eine Integration in das Simulationsmodell Transreac ist möglich und wäre im Hinblick auf die Verbesserung der Diffusionsberechnung von großem Interesse.

7 MODELL ZUR BESCHREIBUNG EINER PORENSTRUKTURÄNDERUNG

7.1 Einleitung

Im vorangegangenen Kapitel wurden Modelle zur Berechnung von Transportparametern in Abhängigkeit von der Porosität bzw. Porenstruktur betrachtet. Gerade im Zusammenhang mit der Simulation von Korrosionsprozessen sind solche Modelle von großem Interesse, da sich die Porosität bzw. Porenstruktur im Korrosionsverlauf kontinuierlich ändert und die Transportparameter mit ihrer Hilfe aktualisiert werden können.

Veränderungen der Porosität bzw. der Porenstruktur infolge eines korrosiven Angriffs sind dabei eng verknüpft mit einer Veränderung des Phasenbestands des Materials. Während durch den Abbau einer Feststoffphase neuer Porenraum entsteht, reduziert sich der Porenraum infolge von Phasenneubildungen. Das Gesamtvolumen der aktuellen Porosität lässt sich über die Dichten bzw. molaren Volumina der aktuellen Feststoffphasen berechnen. In aktuellen Simulationsmodellen wie Transreac finden die Veränderungen der Porosität auf diese Weise Berücksichtigung. Veränderungen des Phasenbestands führen aber auch zu Veränderungen der Porenstruktur. Die Porenstrukturänderung wird in aktuellen Simulationsmodellen bisher nicht berücksichtigt. Für ein umfassendes Bild des korrodierten Materials wäre die Kenntnis der aktuellen Porenstruktur aber von großem Interesse. Weiterhin kann die Porenstruktur wesentlichen Einfluss auf Feuchte- und Stofftransportprozesse in zementgebundenen Baustoffen haben. Besonders für die Simulation von Korrosionsprozessen unter instationären Randbedingungen, d.h. mit zwischenzeitlicher Austrocknung, führt dies zu Unsicherheiten. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich hier auf den kapillaren Stofftransport, zu nennen sind aber auch die Wasserdampfdiffusion und die Feuchtespeicherung. Darüber hinaus weist aber auch die Diffusion gelöster Teilchen eine gewisse Abhängigkeit von der Porenstruktur auf.

Die Beschreibung der Porenstrukturänderung als Folge von Korrosionsprozessen stellt komplexe Anforderungen. In der Literatur sind bisher kaum Ansätze zu finden. Für die realitätsnahe Simulation von Korrosionsprozessen in zementgebundenen Baustoffen wäre ein Modell aber von großem Interesse. Deshalb soll im Folgenden ein neuer Ansatz vorgestellt werden. Zielsetzung war eine möglichst einfache Einbindung in ein aktuelles Simulationsmodell wie Transreac. Ein von Gunstmann [58] entwickeltes Modell diene als erster Ausgangspunkt und wird im folgenden Abschnitt kurz diskutiert. Darauf aufbauend folgt die Präsentation des neuen Modellansatzes, in das Überlegungen aus einer studentischen Arbeit von T. Waischnor [133] eingeflossen sind. Abschließend erfolgt eine Validierung mit den Ergebnissen der eigenen experimentellen Untersuchungen aus Abschnitt 5.2.

7.2 Gunstmann-Modell

7.2.1 Modellvorstellung

In Gunstmanns Modell [58] wird die Porenstrukturänderung in Abhängigkeit von der Veränderung des Festphasenbestands beschrieben. Das Modell wurde in das Simulationsprogramm AStrA eingebunden und u.a. von Schmidt [115] angewendet.

Die Poren im Zementstein werden in zwei Bereiche aufgeteilt, den Porenraum zwischen den einzelnen Festphasen und den Porenraum innerhalb der Festphasen. Der Porenraum zwischen den Festphasen beinhaltet alle Poren mit einem Radius $r \geq 10$ nm und umfasst die Kapillarporen, aber auch Verdichtungs- und Luftporen. Er ist wie folgt definiert:

$$r > 10 \text{ nm} \quad \phi_{kap} = 1,0 - \sum_{i=1}^n m_i \cdot \Theta_i - V_{GK} \quad (7-1)$$

| | |
|--------------|---|
| ϕ_{kap} | Kapillarporosität ($r \geq 10$ nm) [m^3/m^3] |
| m_i | Konzentration der Festphase i [mol/m^3] |
| Θ_i | Molares Volumen der Festphase i [m^3/mol] |
| V_{GK} | Volumenanteil der Gesteinskörnung [m^3/m^3] |

Das molare Volumen einer Festphase beinhaltet dabei, wie in Gleichung (7-2) dargestellt, die ihr zugeordneten Gelporenräume. Das molare Volumen der Festphasen ohne Gelporenanteil, d.h. das Reinvolumen, kann als Quotient der molaren Masse und der Dichte der jeweiligen Festphase berechnet werden. Die entsprechenden Werte bzw. die verwendeten Quellen sind in der Arbeit von Gunstmann nicht enthalten.

$$\Theta_i = \Theta_{Rein,i} + \Theta_{Gel1,i} + \Theta_{Gel2,i} \quad (7-2)$$

| | |
|-------------------|--|
| $\Theta_{Rein,i}$ | Molares Volumen der Festphase i (ohne Gelporen) [m^3/mol] |
| $\Theta_{Gel1,i}$ | Molare Porosität mit $r = 1,8 - 10$ nm innerhalb der Festphase i [m^3/mol] |
| $\Theta_{Gel2,i}$ | Molare Porosität mit $r < 1,8$ nm innerhalb der Festphase i [m^3/mol] |

Der Porenraum innerhalb der einzelnen Festphasen beschreibt den Gelporenbereich. Dieser wird nochmals unterteilt in Poren mit einem Radius $r < 1,8$ nm und $r \geq 1,8$ nm. Eine molare Gelporosität wird den C-S-H-Phasen, den Klinkerphasen und den Aluminat- und Ferritphasen zugeordnet. Die beiden Gelporenbereiche sind gemäß Gleichung (7-3) und (7-4) definiert als Summe der Festphasenkonzentrationen multipliziert mit den entsprechenden molaren Gelporositäten der Festphasen. Auch hierfür werden von Gunstmann keine Werte angegeben.

$$r = 1,8 - 10 \text{ nm} \quad \phi_{Gel1} = \sum_{i=1}^n m_i \cdot \theta_{Gel1,i} \quad (7-3)$$

$$r < 1,8 \text{ nm} \quad \phi_{Gel2} = \sum_{i=1}^n m_i \cdot \theta_{Gel2,i} \quad (7-4)$$

ϕ_{Gel1} Gelporenbereich 1 mit $r = 1,8 - 10 \text{ nm}$ [-]
 ϕ_{Gel2} Gelporenbereich 2 mit $r < 1,8 \text{ nm}$ [-]

Laut Gunstmann wurde das Modell anhand experimenteller Untersuchungen an Mörteln und Zementsteinen validiert. Die offene Porosität entspricht der Wasseraufnahme unter Vakuum / Druck und setzt sich, wie in Gleichung (7-5) dargestellt, aus den drei genannten Porenbereichen zusammen. Wie Gleichung (7-6) zeigt, wird die MIP-Porosität ($r > 1,8 \text{ nm}$) als Summe aus Kapillarporosität und Gelporenbereich 1 definiert.

$$\phi_{VD} = \phi_{kap} + \phi_{Gel1} + \phi_{Gel2} \quad (7-5)$$

$$\phi_{MIP} = \phi_{kap} + \phi_{Gel1} \quad (7-6)$$

ϕ_{VD} Offene Porosität [m^3/m^3]
 ϕ_{MIP} MIP-Porosität ($r > 1,8 \text{ nm}$) [m^3/m^3]

Aus den genannten Gleichungen lässt sich bei einer bekannten Änderung des Festphasenbestands eines Materials die Änderung der Porosität bzw. Porenstruktur berechnen.

7.2.2 Kritische Betrachtung

Gunstmann nutzt den bekannten Ansatz, das Volumen der aktuellen Porosität eines Zementsteins über die Dichten bzw. die molaren Volumina der aktuellen Festphasen zu berechnen. Er erweitert ihn, indem er einzelnen Festphasen eine Gelporosität zuordnet. Dieser Ansatz erscheint nachvollziehbar und sinnvoll. Die Erläuterungen in seiner Arbeit lassen aber einige Fragen offen. In die folgenden Ausführungen sind Ergebnisse aus einer studentischen Arbeit von D. Heinlein [64] eingeflossen.

Gunstmann reduziert die komplexe Porenstruktur des Zementsteins auf zwei bzw. drei Porenbereiche. Dies erscheint aufgrund der Komplexität der Zusammenhänge zulässig. Wie in Kapitel 6 dargestellt, kann die Differenzierung in Gel- und Kapillarporosität bereits ein wesentlicher Schritt zur Beschreibung von Transportprozessen sein. Die Wahl der Grenzen wird von Gunstmann nicht begründet. Es stellt sich somit die Frage, auf welcher Basis die Unterteilung des Porenraums durchgeführt wurde. In der Realität ist der Übergang zwischen Gel- und Kapillarporen fließend. Wie in Abschnitt 2.1.2 dargestellt, wird in der Literatur häufig ein

Grenzradius von 5 nm angegeben. Der von Gunstmann verwendete Radius von 10 nm ist ungewöhnlich. Diese Unterteilung wurde vermutlich aufgrund praktischer Randbedingungen der experimentellen Untersuchungen vorgenommen. So erfasst die von Gunstmann selbst entwickelte und angewendete Harztränkungsmethode ausschließlich Poren bis zu einem unteren Radius von 10 nm. Auch die Unterteilung des Gelporenbereichs in zwei Bereiche basiert vermutlich auf praktischen Randbedingungen der experimentellen Untersuchungen. Die untere Grenze der MIP-Porosität liegt bei einem Radius von etwa 1,8 nm. Dies könnte für die Gelporosität 1 ($r = 1,8 - 10$ nm) zu einer besseren Vergleichsmöglichkeit zwischen berechneten und experimentellen Werten führen. Allerdings nur, wenn ein Wert für die gesamte Gelporosität oder eine genaue Radienverteilung der Gelporosität bekannt ist. Da dies aber nicht der Fall ist, suggeriert die Aufteilung eine Genauigkeit, die praktisch nicht vorhanden ist. Darüber hinaus trifft Gunstmann die Aussage, das Modell sei „im Prinzip ohne große Probleme auf beliebig viele Porenklassen erweiterbar“. Nach eigener Einschätzung ist das mit dem gewählten Ansatz nicht möglich.

Von entscheidender Bedeutung für die Berechnung ist der Anteil der Gelporosität der einzelnen Festphasen. Anders als in Gunstmanns Modell, weisen Klinkerphasen, Aluminat- und Ferritphasen aber keine Gelporosität auf. Wie in Abschnitt 2.1 dargestellt, handelt es sich hierbei um eine spezifische Eigenschaft der C-S-H-Phasen. Darüber hinaus wird von Gunstmann keine Aussage darüber getroffen, wie hoch der Gelporenanteil der einzelnen Festphasen ist. Anhand einer AStrA-Programmdatei (sogenannte THM-Datei) wurde festgestellt, dass die Gelporenanteile für den Gelporenbereich 1 konstant auf 14,5 Vol.-% und für den Gelporenbereich 2 auf 16,5 Vol.-% gesetzt wurden. In Summe ergibt sich hieraus ein Gelporenanteil von 31 Vol.-%. Nach dem in Abschnitt 2.1.2 vorgestellten Modell von Powers und Brownyard liegt der Gelporenanteil bei 28 Vol.-%. Das Kolloid-Modell II von Jennings unterscheidet zwischen LD- und HD-C-S-H-Phasen und gibt Hinweise zu den verschiedenen Gelporenanteilen. Es ist anzunehmen, dass die im Modell verwendeten Werte auf der von Gunstmann durchgeführten Validierung basieren.

Zur Berechnung des molaren Volumens einer Feststoffphase muss die jeweilige Dichte bekannt sein. Da die Arbeit keine Angaben zu den verwendeten Werten und Quellen enthält, wurde auch hier auf die entsprechende AStrA-Programmdatei zurückgegriffen. Bei einer Überprüfung wurde festgestellt, dass einige Werte unsicheren Quellen entstammten bzw. die Quellen nicht auffindbar waren. Für zukünftige Arbeiten empfiehlt sich die Verwendung der umfangreichen Datenzusammenstellung von Balonis [5].

Abschließend ist zu sagen, dass das Modell von Gunstmann einen guten Ansatz bietet, die Problematik der Porenstrukturänderung im Hinblick auf die Aktualisierung der Transportparameter aber nur unzureichend löst.

7.3 Entwicklung eines eigenen Modells

7.3.1 Vorüberlegungen

Ziel des Modells ist die Beschreibung der Porenstrukturänderung infolge von Korrosionsprozessen in zementgebundenen Baustoffen. Beim lösenden Angriff entsteht durch Abbau von Festphasen neuer Porenraum. Beim treibenden Angriff verringert sich die Porosität durch die Neubildung von Festphasen. Sind Molmassen und Dichten der einzelnen Festphasen bekannt, kann hierüber ihr Volumen berechnet werden. Dieser Zusammenhang wird in aktuellen Simulationsmodellen berücksichtigt und bietet die Grundlage für das Modell von Gunstmann.

Auch das hier vorgestellte Modell basiert auf diesem Zusammenhang. Für die Erfassung der Porenstrukturänderung ist es aber nicht ausreichend das Gesamt-Festphasenvolumen zu berücksichtigen. Im Fall eines lösenden Angriffs kommt es durch den Abbau von Festphasen zu einer Vergrößerung des Kapillarporenraums, wobei die neuen Poren mindestens die Ausmaße der gelösten Festphasen aufweisen müssen. Als Ausgangspunkt des Modells dient die Annahme, dass homogene Bereiche einzelner Festphasen in zementgebundenen Baustoffen einen charakteristischen Korngrößenbereich aufweisen, der dann als Kenngröße für das Modell verwendet werden kann. Darüber hinaus müssen aber auch Zusammenschlüsse zu größeren Poren berücksichtigt werden. Handelt es sich bei den gelösten Festphasen um C-S-H-Phasen, gehen mit ihnen auch die dazugehörigen Gelporen verloren. Ihr Volumen müsste dann dem neu entstehenden Kapillarporenraum zugeschlagen werden. Im Fall eines treibenden Angriffs bzw. eines Angriffs mit Phasenneubildung verringert sich der Kapillarporenraum. In welchem Porenbereich die Phasenneubildung abläuft, ist schwer zu beurteilen. Auch hier könnte in einem ersten Schritt auf typische Korngrößenbereiche der betroffenen Phasen zurückgegriffen werden. Allerdings entstehen die Phasen auch in größeren Poren und verfeinern dann die vorhandene Porenstruktur. Weiterhin besteht eine Abhängigkeit vom Porengrößenbereich, in dem die Reaktionspartner in das Material hineingeführt werden. Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, hängt dies wiederum vom vorliegenden Transportprozess ab. Grundsätzlich soll das Modell flexibel auf verschiedene zementgebundene Baustoffe in Kombination mit frei wählbaren korrosiven Angriffen angewendet werden können. Aufgrund der Komplexität der Thematik konzentriert sich die Entwicklung des Modells aber erst einmal auf die Betrachtung einfacher Zementmörtel in Kombination mit einem lösenden Angriff. Dies entspricht sowohl den experimentellen Untersuchungen als auch den Simulationsberechnungen, die im Rahmen der Arbeit durchgeführt wurden.

Die Porenstruktur soll im Modell anhand der Porenradienverteilung beschrieben werden. Durch die Verwendung der experimentell bestimmten MIP-Porenradienverteilung des unkorrodierten Materials ist sichergestellt, dass bei Simulationsbeginn mit den tatsächlich vorhandenen Ausgangswerten gerechnet wird. Wie in Abschnitt 3.1 dargestellt, bietet die MIP trotz bekannter Einschränkungen eine umfassende Möglichkeit zur Betrachtung der Porenstruktur zementgebundener Baustoffe. Das betrachtete Spektrum liegt je nach Gerät

im Porenradienbereich von etwa 1,8 nm - 150 µm und umfasst damit Teile des Gelporenbereichs sowie den gesamten Kapillarporenbereich. Unter Verwendung des mit einem Simulationsmodell rechnerisch ermittelten Festphasenbestands, kann die Porenradienverteilung während des Korrosionsprozesses kontinuierlich angepasst werden. Anschließend soll mit Hilfe von Porenstrukturmodellen die Aktualisierung der Feuchte- und Stofftransportparameter erfolgen.

Eine wichtige Entscheidung für die Modellentwicklung ist die Auswahl der zu berücksichtigenden Festphasen. In Tabelle 7-1 ist beispielhaft der mittels Transreac berechnete Festphasenbestand des unkorrodierten Referenzmörtels REF-0 unter Berücksichtigung der Gesteinskörnung dargestellt (ohne Kohlenstoffdioxid). Die Gesteinskörnung hat einen Anteil von etwa 58 Vol.-%. Dieser Anteil wird als inert angenommen, so dass sein Volumenanteil während der Korrosion unverändert bleibt. Der Zementstein hat einen Anteil von etwa 26 Vol.-% und besteht hauptsächlich aus C-S-H-Phasen (11,1 Vol.-%), Portlandit (8,1 Vol.-%) und Monosulfat (4,2 Vol.-%). Diese Phasen können in Folge eines lösenden Angriffs gelöst werden und müssen im Modell Berücksichtigung finden. Weiterhin ist Ettringit zu nennen, das in Anwesenheit von Kohlenstoffdioxid zusammen mit Monocarbonat das Monosulfat ersetzen kann. Bei den anderen Phasen handelt es sich um nicht reagierte Klinkerphasen sowie Eisen- bzw. Aluminiumverbindungen. Da diese einen geringen Volumenanteil (2,0 Vol.-%) aufweisen, wird ihr Einfluss bis auf weiteres vernachlässigt. Neben den sich lösenden Festphasen müssen aber auch beim lösenden Angriff neu entstehende Festphasen berücksichtigt werden. Beim Abbau der C-S-H-Phasen kommt es zu einer Umwandlung von calciumreichen C-S-H-Phasen in calciumarme C-S-H-Phasen. Weiterhin wird amorphes Siliziumdioxid gebildet. Darüber hinaus können in geringerem Umfang auch zusätzliche Eisen- bzw. Aluminiumverbindungen gebildet werden. Bei der Betrachtung eines treibenden Angriffs bzw. eines Angriffs mit Phasenneubildung sind weitere Festphasen von Bedeutung. Beim Schwefelsäureangriff sollten zumindest Gips und Ettringit berücksichtigt werden (bzw. Monosulfat und Anhydrit, s. hierzu Abschnitt 5.4.4).

Tabelle 7-1: Mit Transreac berechneter hydratisierter Phasenbestand von REF-0 (Umrechnung von mol/m³ in Vol.-%)

| Phase | Konzentration [mol/m ³] | Molmasse [g/mol] | Dichte [g/cm ³] | Volumen [Vol.-%] |
|--------------------------|--|---------------------|--------------------------------|---------------------|
| Portlandit | 2437,9 | 74,09 | 2,23 | 8,1 |
| Aluminium-Monosulfat | 131,0 | 622,53 | 1,99 | 4,1 |
| Eisen-Monosulfat | 3,7 | 680,32 | 2,12 | 0,1 |
| C-S-H (Tobermorit II) | 157,4 | 164,21 | 2,65 | 0,8 |
| C-S-H (Jennit) | 1359,2 | 241,91 | 2,65 | 10,3 |
| Aluminiumoxidhydrat | 100,3 | 59,99 | 3,01 | 0,2 |
| Eisenoxidhydrat | 455,3 | 88,85 | 4,00 | 1,0 |
| C ₃ S | 71,5 | 228,32 | 3,15 | 0,5 |
| C ₂ S | 39,4 | 172,24 | 3,28 | 0,2 |
| C ₄ AF | 10,1 | 485,96 | 3,97 | 0,1 |
| C ₂ F | 0,6 | 271,84 | 4,02 | 0,0 |
| Summe Zementstein | | | | 25,5 |
| Gesteinskörnung | | | | 57,7 |
| Gesamtporosität | | | | 16,7 |

Weiterhin stellt sich die Frage nach einer sinnvollen Wahl der charakteristischen Korngrößenbereiche für die einzelnen Festphasen. Erste Anhaltspunkte hierfür bieten die wenigen in der Literatur verfügbaren Angaben, die in Abschnitt 2.1.3 vorgestellt wurden und in Tabelle 7-2 zusammengefasst sind. Es ist eindeutig, dass die C-S-H-Phasen deutlich geringere Ausdehnungen aufweisen als Portlandit, Monosulfat und Ettringit.

Tabelle 7-2 Korngrößenbereiche der Hauptphasen im Zementstein aus der Literatur (s. Abschnitt 2.1.3)

| Phase | Korngrößenbereich | |
|--------------|--------------------------|--|
| | Länge / Basisfläche [nm] | Durchmesser / Dicke [nm] |
| C-S-H-Phasen | 100 - 2000 | 5 - 50 Agglomerationen: 700 - 2000 |
| Portlandit | < 120 000 | < 10 000 |
| Monosulfat | < 50 000 | < 1000 |
| Ettringit | < 10 000 | 60 - 1000 |

Da es beim Auflösen der Phasen aber auch zum Zusammenschluss einzelner Poren kommt, scheinen die charakteristischen Korngrößen nicht ausreichend zu sein. Für weitere Überlegungen werden experimentelle Untersuchungen zur Porenstrukturänderung aus der Literatur sowie die eigenen Untersuchungen aus Kapitel 5 herangezogen.

In der Literatur wird im Allgemeinen von einer Verschiebung der Porosität hin zu größeren Porenbereichen berichtet [60] [61] [100] [101] [116]. Perlot et al. [100] stellten weiterhin eine Glättung der Porenradienverteilungen ihrer korrodierten Mörtelproben mit weniger ausgeprägten Maxima fest. Zusätzliche Poren mit Radien unterhalb von 10 nm werden dem Auslaugen der C-S-H-Phasen zugeordnet. Die deutliche Zunahme der Porosität im Bereich von etwa 100 nm wird auf die Auflösung des Portlandits zurückgeführt. Es wird davon ausgegangen, dass sich kleinere Poren dabei zu größeren Poren zusammenschließen. Ähnliche Ergebnisse sind bei Phung et al. [101] zu finden. Hier werden zusätzliche Poren im Radienbereich von 60 - 500 nm der Auflösung des Portlandits zugeordnet, während die kleinen Poren unterhalb von 10 nm auf das Auslaugen der C-S-H-Phasen zurückgeführt werden. Haga et al. [60] [61] setzen den Grenzradius deutlich höher auf 100 - 200 nm. Demnach wird eine Zunahme der Porosität unterhalb dieser Grenze dem Auslaugen der C-S-H-Phasen und eine Zunahme oberhalb dieser Grenze der Auflösung des Portlandits zugeordnet.

Die eigenen Untersuchungen zeigen ähnliche Ergebnisse. Der Abbau der ursprünglichen Maxima sowie eine Verschiebung der Porosität hin zu größeren Porenradien mit einer breiteren Verteilung werden dem Abbau des Portlandits zugeordnet. Bei den poröseren Mörteln sind hohe Porenanteile bei Radien von etwa 100 nm bis 2 µm zu erkennen. Bei den dichteren Mörteln liegen die hohen Porenanteile eher im Bereich von etwa 40 nm bis 1 µm. Dies deutet auf einen Zusammenhang zwischen den Radien des entstehenden Porenraums und dem w/z-Wert der Mörtel hin. Eine Schulter im Porenradienbereich von 5 - 10 nm wird dem Auslaugen der C-S-H-Phasen zugeordnet, wobei hier keine Porositätszunahme vorhanden ist.

Im Hinblick auf die C-S-H-Phasen stellt sich die Frage, wie detailliert sie im Modell berücksichtigt werden können bzw. müssen. In Abschnitt 2.1.2 wurde das Kolloid-Modell II von Jennings erläutert. Hier werden sogenannte LD- und HD-C-S-H-Phasen beschrieben, die sich in ihrer Dichte unterscheiden. Da es zu ihren Anteilen im Zementstein nur tendenzielle Hinweise gibt und darüber hinaus wenige Angaben zu den Eigenschaften der HD-C-S-H-Phasen existieren, werden die Unterschiede im Modell vorerst nicht berücksichtigt. Weiterhin werden im Kolloid-Modell II die Gelporen hinsichtlich ihrer Größe klassifiziert. Dabei weisen die sogenannten großen Gelporen (LGP) Radien von etwa 1,5 - 6 nm auf und liegen somit im Bereich der MIP-Porosität. Die kleinen Gelporen (IGP und SGP) werden dagegen von der MIP-Porosität nicht erfasst. Es ist anzunehmen, dass sie meist dauerhaft mit Wasser gefüllt sind. Da es sich laut Jennings bei den LGP nicht um Gelporen im herkömmlichen Sinn handelt, sollen sie erst einmal im Modell nicht gesondert berücksichtigt werden. Als Dichte wird für alle C-S-H-Phasen vorläufig der Wert für eine gesättigte LD-C-S-H-Phase (inklusive IGP und SGP) von $2,31 \text{ g/cm}^3$ verwendet. Damit unterscheidet sich die Dichte von dem in Transreac normalerweise verwendeten Wert von $2,65 \text{ g/cm}^3$ (s. Tabelle 7-1).

7.3.2 Modellvorstellung

Die Entwicklung des Modells erfolgte stets mit dem Ziel einer möglichst einfachen Einbindung in das Simulationsmodell Transreac. Sie konnte im Rahmen dieser Arbeit noch nicht realisiert werden, ist aber nach eigener Einschätzung möglich.

Transreac kommt bereits zur Berechnung des aktuellen Phasenbestands des betrachteten Materials zur Anwendung. Bisher erfolgt dann eine Übernahme des berechneten Festphasenbestands anhand der Konzentrationen der einzelnen Festphasen in das Tabellenkalkulationsprogramm Excel, mit dem alle weiteren Berechnungen durchgeführt werden. Hier wird jeder Festphase eine molare Masse sowie eine Dichte zugeordnet. Als Datenbasis dient die Zusammenstellung von Balonis [5], die in großen Teilen mit den in Transreac hinterlegten Daten übereinstimmt. Hinsichtlich der Dichte der C-S-H-Phasen sei auf Abschnitt 7.3.1 verwiesen. Als Kennwerte für den Porenradienbereich, der durch den Abbau bzw. die Neubildung der jeweiligen Festphase beeinflusst wird, kann den Phasen weiterhin ein unterer und oberer Grenzradius zugeordnet werden.

Außerdem werden die mittels MIP experimentell ermittelten Daten des unkorrodierten Materials in Excel übernommen, wobei es sich jeweils um die Datenpaare des aufgebrachten Drucks und des Quecksilber-Volumens handelt. Für die Berechnung der kumulativen und differentiellen Porenradienverteilung erfolgt eine Aufteilung in beliebig viele Porenklassen. Für die eigenen Berechnungen wurde eine Anzahl von 40 Porenklassen gewählt.

Unter Verwendung des molaren Volumens wird nach Gleichung (7-7) das Volumen der jeweiligen Festphasen zum aktuellen Zeitpunkt berechnet. Das molare Volumen ergibt sich nach Gleichung (7-8) aus der molaren Masse und der Dichte der jeweiligen Phase.

$$V_{i,t} = c_{i,t} \cdot \Theta_{Rein,i} \quad (7-7)$$

$$\Theta_{Rein,i} = \frac{M_i}{\rho_i} \quad (7-8)$$

| | |
|-------------------|---|
| $V_{i,t}$ | Volumen der Festphase i zum Zeitpunkt t [m^3/m^3] |
| $c_{i,t}$ | Konzentration der Festphase i zum Zeitpunkt t [mol/m^3] |
| $\Theta_{Rein,i}$ | Molares Volumen der Festphase i [m^3/mol] |
| M_i | Molmasse der Festphase i [g/mol] |
| ρ_i | Dichte der Festphase i [g/m^3] |

Über die Summe der einzelnen aktuellen Festphasenvolumina lässt sich nach Gleichung (7-9) das Gesamt-Festphasenvolumen zum aktuellen Zeitpunkt berechnen. Bei Mörteln und Betonen ist dabei das Volumen der Gesteinskörnung zu berücksichtigen. Nach Gleichung (7-10) kann die aktuelle Gesamtporosität berechnet werden.

$$V_{Gesamt,t} = \sum_{i=1}^n V_{i,t} + V_{Gk} \quad (7-9)$$

$$\phi_{Gesamt,t} = 1 - V_{Gesamt,t} \quad (7-10)$$

| | |
|-------------------|--|
| $V_{Gesamt,t}$ | Gesamtvolumen der Festphasen zum Zeitpunkt t (mit Gesteinskörnung) [m^3/m^3] |
| V_{Gk} | Volumen der Gesteinskörnung [m^3/m^3] |
| $\phi_{Gesamt,t}$ | Berechnete Gesamtporosität zum Zeitpunkt t [m^3/m^3] |

Die berechnete Gesamtporosität weist in der Regel bei zementgebundenen Baustoffen einen höheren Wert auf als die experimentell ermittelte MIP-Porosität, da mit der MIP-Porosität Teile der Gelporosität sowie die Luft- und Verdichtungsporosität nicht erfasst werden. Eine weitere Ursache für mögliche Abweichungen liegt sicherlich auch in der Abschätzung der Dichte der C-S-H-Phasen. In Transreac werden deshalb bei Simulationsbeginn die experimentellen Werte verwendet, die dann während der Simulation über die Veränderungen der berechneten Gesamtporosität aktualisiert werden [116]. Diese Herangehensweise erscheint sinnvoll und wird für das Modell übernommen.

Hierfür wird die Veränderung des berechneten Volumens der jeweiligen Festphase zwischen zwei Zeitpunkten nach Gleichung (7-11) ermittelt.

$$\Delta V_{i,t} = V_{i,t} - V_{i,t-1} \quad (7-11)$$

| | |
|------------------|--|
| $\Delta V_{i,t}$ | Veränderung des Volumens der Festphase i zum Zeitpunkt t [m^3/m^3] |
| $V_{i,t}$ | Volumen der Festphase i zum Zeitpunkt t [m^3/mol] |
| $V_{i,t-1}$ | Volumen der Festphase i zum Zeitpunkt t-1 [m^3/mol] |

Um die MIP-Porenradienverteilung zu aktualisieren, müssen die Werte der einzelnen Porenklassen angepasst werden. Dafür wird nach Gleichung (7-12) die Veränderung des berechneten Volumens der jeweiligen Festphase durch die Anzahl der betroffenen Porenklassen geteilt. Die Anzahl der betroffenen Porenklassen lässt sich vorher mit Hilfe der für die jeweilige Festphase gewählten Grenzradien ermitteln. Vereinfachend wird eine gleichmäßige Verteilung auf die betroffenen Porenklassen angenommen. Unter Verwendung von Gleichung (7-13) kann dann die Porosität der jeweiligen Porenklasse zum Zeitpunkt t berechnet werden.

$$\Delta\phi_{PK,i,j,t} = -\frac{\Delta V_{i,t}}{n_i} \quad (7-12)$$

$\Delta\phi_{PK,i,j,t}$ Änderung der Porosität infolge der Veränderung des Volumens der Festphase i für die Porenklasse j zum Zeitpunkt t [m^3/m^3]
 n_i Anzahl der durch die Festphase i betroffenen Porenklassen

$$\phi_{PK,j,t} = \phi_{PK,j,0} + \sum_{i=1}^n \phi_{PK,i,j,t} \quad (7-13)$$

$\phi_{PK,j,t}$ Porosität der Porenklasse j zum Zeitpunkt t [m^3/m^3]
 $\phi_{PK,j,0}$ Porosität der Porenklasse j zum Zeitpunkt 0 [m^3/m^3]

Somit lässt sich auf Basis der experimentell ermittelten MIP-Porenradienverteilung des unkorrodierten Materials und des unter Verwendung von Transreac berechneten aktuellen Festphasenbestands zu jedem Zeitpunkt eine aktuelle Porenradienverteilung berechnen. Von entscheidender Bedeutung für die Übereinstimmung der so berechneten Porenradienverteilung mit der experimentell ermittelten MIP-Porenradienverteilung ist die Wahl der Grenzradien, die im folgenden Abschnitt betrachtet wird.

7.3.3 Validierung mit eigenen Messwerten

Zur Validierung des Modells werden die Ergebnisse der in Abschnitt 5.2 vorgestellten experimentellen Untersuchungen zur Porenstrukturänderung von Zementmörteln verwendet. Es werden der Referenzmörtel REF-0 sowie die Variationen REF-1 bis REF-4 betrachtet.

Der mit Transreac berechnete Festphasenbestand ist jeweils der Ausgangspunkt für die Anwendung des Modells. Im Rahmen der Validierung wird sie für die betrachteten Mörtel im unkorrodierten und korrodierten Zustand verwendet. Hierbei ist zu beachten, dass es sich bei den herangezogenen experimentellen Versuchen um einen Angriff durch Ammoniumnitratlösung handelt. Die in Abschnitt 5.3 dargestellten Ergebnisse lassen darauf schließen, dass das korrodierte Material noch C-S-H-Phasen enthält, diese aber eine strukturelle Änderung aufweisen. Hierbei zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung mit der mit Transreac berechneten Phasenzusammensetzung aus Abschnitt 5.4.5. In Tabelle A-5 (Anhang) ist der berechnete Festphasenbestand der Mörtel dargestellt. Die korrodierten Mörtel enthalten kein Portlandit oder Monosulfat. C-S-H-Phasen sind weiterhin enthalten, wobei eine Um-

wandlung von Jennit zu Tobermorit II stattgefunden hat. Amorphes Siliziumdioxid liegt nicht vor.

Im Folgenden sollen die experimentell ermittelten MIP-Porenradienverteilungen und die mit dem Modell berechneten Porenradienverteilungen der korrodierten Mörtel gegenübergestellt werden. Hierbei ist einmal der Endwert des kumulativen Volumens, aber auch die Form der Porenradienverteilung zu betrachten.

Abweichungen im Endwert des kumulativen Volumens werden durch Unterschiede zwischen der berechneten Gesamtporosität und der gemessenen MIP-Porosität verursacht. Leider zeigten sich hier besonders bei den korrodierten Mörteln teilweise große Abweichungen. Dabei lagen die berechneten Werte immer über den gemessenen Werten. Die berechnete Gesamtporosität ist abhängig von dem mit Transreac berechneten Festphasenbestand. Wie bereits in Abschnitt 7.3.2 erwähnt, war ein gewisser Unterschied zu erwarten, da es sich bei der berechneten Porosität um die Gesamtporosität handelt, die MIP-Porosität aber Teile der Gelporosität sowie die Luft- und Verdichtungsporosität nicht erfasst. Während die Abweichungen bei den unkorrodierten Mörteln mit maximal 3 Vol.-% im zu erwartenden Bereich liegen, sind bei den korrodierten Mörteln Abweichungen von bis zu 9 Vol.-% vorhanden. Diese Werte lassen sich nicht allein auf die Unterschiede zwischen Gesamtporosität und MIP-Porosität zurückführen. Die Ursache konnte nicht vollständig geklärt werden. Es ist aber davon auszugehen, dass die chemischen Reaktionen nicht richtig berechnet wurden. Es ist möglich, dass das Monosulfat bei der Korrosion doch stabil bleibt. Dies wurde im Folgenden angenommen und die berechneten Konzentrationen entsprechend korrigiert.

Die Form der Porenradienverteilung ist abhängig von der Wahl der Grenzzradien der berücksichtigten Festphasen. Abweichungen zwischen dem berechneten und gemessenen Verlauf deuten darauf hin, dass die Wahl der Grenzzradien nicht korrekt ist. Einfluss haben in diesem Fall Portlandit und die C-S-H-Phasen Jennit und Tobermorit II. In Abbildung 7-1 ist das Ergebnis für den Mörtel REF-0 unter Verwendung der Grenzzradien dargestellt, wie sie sich aus den in Abschnitt 7.3.1 dargestellten charakteristischen Korngrößenbereichen ergeben (Tabelle 7-3). Es zeigt sich, dass auf diese Weise keine gute Übereinstimmung erreicht wird. Die berechnete Porenradienverteilung des korrodierten Materials enthält zu hohe Anteile kleiner Poren. Somit können die gewählten Korngrößenbereiche der korrodierenden Phasen im Falle eines lösenden Angriffs nicht korrekt sein.

Tabelle 7-3: Mögliche Wahl der Grenzzradien für das Porenstrukturänderungs-Modell (Variante 1)

| Phase | Unterer Grenzzradius [nm] | Oberer Grenzzradius [nm] |
|--------------|------------------------------|-----------------------------|
| C-S-H-Phasen | 2,5 | 25,0 |
| Portlandit | 0 | 5000 |

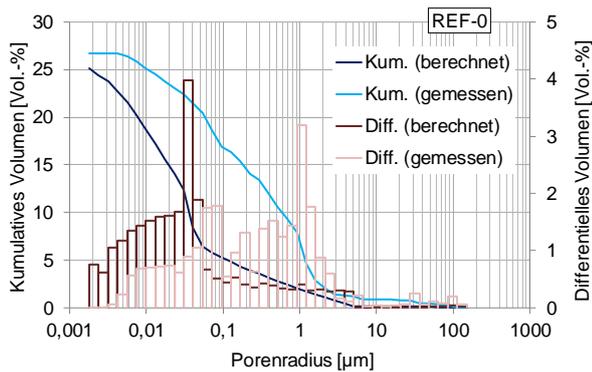


Abbildung 7-1: Vergleich von experimenteller und berechneter Porenradienverteilung REF-0 (Variante 1) (NH₄NO₃)

Deshalb werden die Grenzzradien mit Hilfe der in Abschnitt 7.3.1 vorgestellten Untersuchungsergebnisse angepasst. Unter Verwendung der in Tabelle 7-4 dargestellten Grenzzradien konnten so die in Abbildung 7-2 gezeigten Ergebnisse erzielt werden. Es zeigt sich, dass mit der oben beschriebenen Korrektur hinsichtlich des Monosulfat-Anteils eine gute Übereinstimmung beim Endwert des kumulativen Volumens erreicht wird. Nur beim Mörtel REF-2 bestehen weiterhin deutliche Abweichungen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht ausgeräumt werden konnten. Hinsichtlich der Form der Porenradienverteilungen werden für die porösen Mörtel REF-1, REF-3 und REF-0 mit den gewählten Grenzzradien sehr gute Ergebnisse erzielt. Zwar zeigen sich gewisse Abweichungen im differentiellen Volumen, dennoch weist der Verlauf des kumulativen Volumens eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen auf. Abweichungen im differentiellen Volumen sind zum Teil im Modellansatz begründet. So lassen sich Maxima im gemessenen Volumen des unkorrodierten Mörtels rechnerisch nur durch Phasenneubildungen abbauen. Weiterhin ist es kaum möglich, neue Maxima im gemessenen Volumen des korrodierten Mörtels rechnerisch abzubilden. Die gleichmäßige Verteilung des neuen Porenvolumens zwischen den gewählten Grenzzradien hat immer eine breitere Porenradienverteilung zur Folge. Für die dichteren Mörtel REF-4 und REF-2 sind allerdings auch im kumulativen Volumen klare Unterschiede zu erkennen. Das Porenvolumen wird im Mikrometer-Bereich deutlich überschätzt. Verantwortlich sind hier die großen Grenzzradien für Portlandit von 0,5 - 2 µm. Eine Variation der Grenzzradien für Portlandit gemäß Tabelle 7-5 auf 0,001 - 1,0 bzw. 0,3 µm führt bei diesen Mörteln zu den in Abbildung 7-3 dargestellten Ergebnissen. Es ergibt sich eine deutlich bessere Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Kurven. Dies zeigt eine Abhängigkeit der Größe der Portlandit-Kristalle vom w/z-Wert. Die Grenzzradien für die C-S-H-Phasen wurden dabei auf den ursprünglichen Werten belassen. Hier war kein deutlicher Einfluss des w/z-Werts erkennbar.

Tabelle 7-4: Mögliche Wahl der Grenzradien für das Porenstrukturänderungs-Modell (Variante 2)

| Festphase | Unterer Grenzradius [nm] | Oberer Grenzradius [nm] |
|---------------|--------------------------|-------------------------|
| Jennit | 5 | 500 |
| Tobermorit II | 5 | 50 |
| Portlandit | 500 | 2000 |

Variante 2:

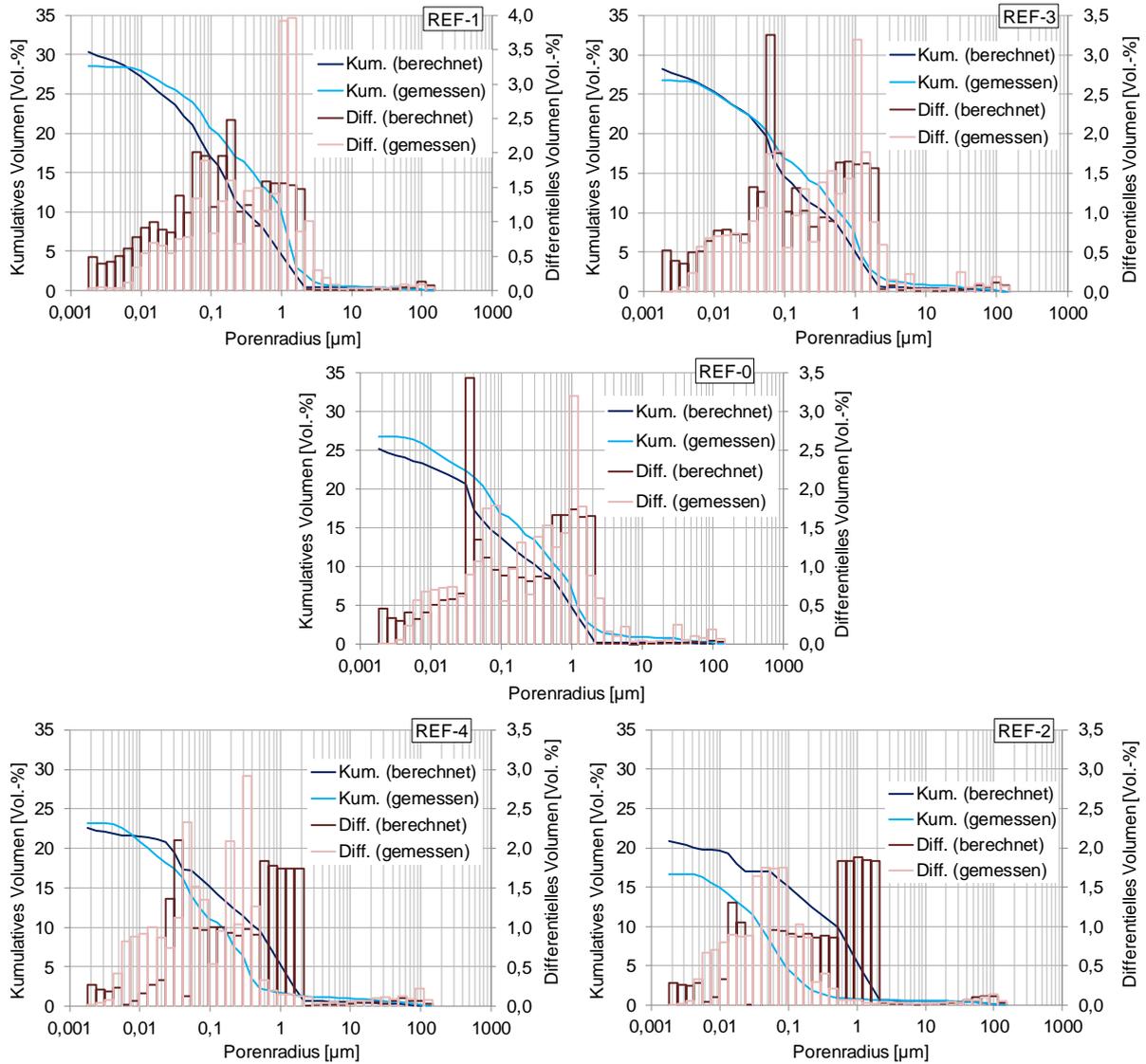
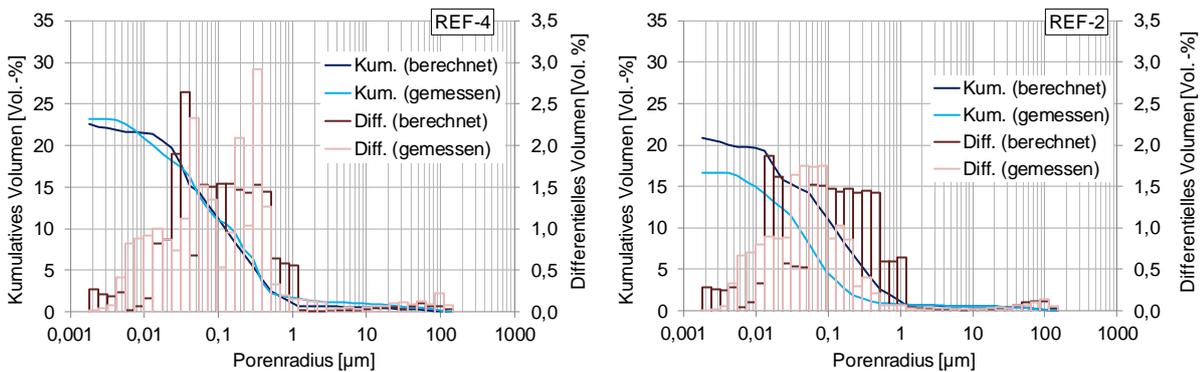


Abbildung 7-2: Vergleich von experimenteller und berechneter Porenradienverteilung aller Mörtel (Variante 2) (NH4NO3)

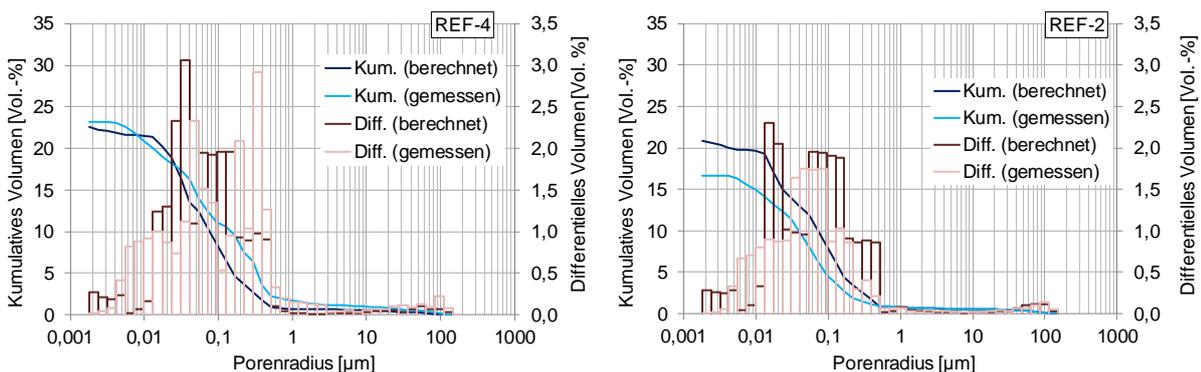
Tabelle 7-5: Variation der Grenzzadien von Portlandit für das Porenstrukturänderungs-Modell (Variante 3 und 4)

| Festphase | Unterer Grenzzadius [nm] | Oberer Grenzzadius [nm] |
|------------------------|--------------------------|-------------------------|
| Variante 3: Portlandit | 10 | 1000 |
| Variante 4: Portlandit | 10 | 300 |

Variante 3:



Variante 4:

Abbildung 7-3: Vergleich von experimenteller und berechneter Porenradienverteilung der Mörtel REF-2 und REF-4 (Variante 3 und 4) (NH₄NO₃)

Abschließend erfolgt noch eine kurze Betrachtung möglicher Porenradienverteilungen für vollständig korrodierte Mörtel, wie sie zum Beispiel bei einem Angriff durch Salzsäure entstehen. Entsprechend der experimentellen Ergebnisse in Kapitel 5 wird davon ausgegangen, dass Portlandit, Monosulfat und die C-S-H-Phasen vollständig gelöst werden. Als stabile Restphase liegt hauptsächlich amorphes Siliziumdioxid vor. Ein Vergleich mit experimentellen Daten ist nicht direkt möglich, da keine entsprechenden Ergebnisse vorliegen (s. Abschnitt 5.1.5). Die MIP-Untersuchung von Pulverproben deutet auf eine sehr hohe Porosität mit Porenradien im Bereich von 1 - 50 µm hin. Beispielhaft sind der poröse Mörtel REF-1 und der dichte Mörtel REF-2 dargestellt. Abbildung 7-4 zeigt die Porenradienverteilungen, die auf der Basis der oben genannten Grenzzadien berechnet wurden. Für das entstehende amorphe Siliziumdioxid wurden die gleichen Grenzen gewählt wie für die C-S-H-Phase Tobermorit II (5 - 50 nm). Für Monosulfat wurden die Grenzen von Portlandit gewählt (500 nm - 2 µm bzw. 10 - 300 nm). Da der Hauptanteil der entstehenden Poren auf die Umwandlung des Tobermorit II in amorphes Siliziumdioxid zurückzuführen ist, kommt es zu

einer deutlichen Zunahme der Porosität im Nanometer-Bereich. Dies weicht deutlich von den Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen ab. Vermutlich entstehen durch den Zusammenschluss kleinerer Poren größere Poren im Mikrometer-Bereich. Eine Strukturveränderung während der vorgeschalteten Trocknung für die MIP-Untersuchung, die eine Umwandlung kleiner Poren im Bereich des amorphen Siliziumdioxids zur Folge hat, ist allerdings auch nicht auszuschließen.

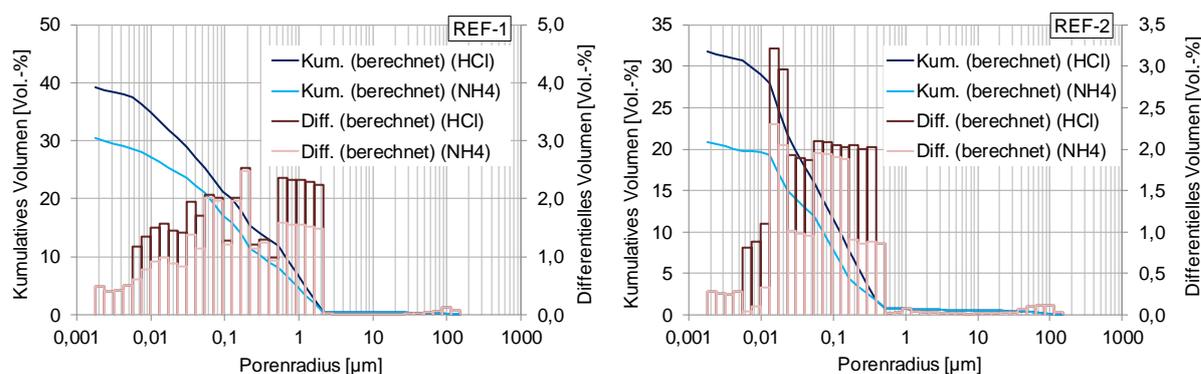


Abbildung 7-4: Berechnete Porenradienverteilung der korrodierten Mörtel REF-1 (Variante 2) und REF-2 (Variante 4) (HCl und NH₄)

7.3.4 Abschließende Diskussion

Es wurde ein Modellansatz zur Beschreibung der Porenstrukturänderung als Folge von Korrosionsprozessen in zementgebundenen Baustoffen vorgestellt. Anhand einer Validierung mit eigenen Messwerten konnte gezeigt werden, dass der Ansatz prinzipiell anwendbar ist, auch wenn es noch eine Reihe offener Fragen und Problempunkte gibt.

Die Beschreibung der Porenstruktur auf Basis der experimentellen MIP-Porenradienverteilung erscheint vielversprechend. Mit Hilfe der Einführung von Porenklassen ist eine einfache, aber doch detaillierte, kontinuierliche Anpassung während der Simulationsberechnung möglich. Für die eigenen Berechnungen wurden 40 Porenklassen verwendet. Die Anzahl erscheint im Rückblick sehr hoch in Anbetracht der Tatsache, dass es sich bei der berechneten Porenradienverteilung um eine Abschätzung mit verhältnismäßig großen Unsicherheiten handelt. Mit dem Ziel einer Vereinfachung, sollte in weiteren Untersuchungen geprüft werden, ob eine deutliche Reduzierung der Porenklassen möglich bzw. sinnvoll ist.

Weiterhin wird die Beschreibung der Porenstrukturänderung auf Basis des vorliegenden Festphasenbestands insgesamt positiv beurteilt. Allerdings sind die Ergebnisse in hohem Maße abhängig von der Qualität der Berechnung dieses Festphasenbestands. Bei den eigenen Berechnungen mit Transreac zeigten sich hier bereits verhältnismäßig große Abweichungen zwischen berechneter und experimentell ermittelter Porosität der korrodierten Mörtel. Mögliche Ursachen hierfür könnten in den gewählten Molmassen und Dichten der vorhandenen Festphasen, insbesondere der C-S-H-Phasen liegen. Bisher wird im Modell

für die C-S-H-Phasen vereinfachend nur eine Dichte verwendet. Dabei wird nicht in LD- und HD-Phasen unterschieden, weil es keine genaue Kenntnis über die Verteilung im Zementstein gibt. Weiterhin wurden Gelporen im klassischen Sinn bisher im Modell nicht berücksichtigt. Es stellt sich die Frage, ob mit einer differenzierteren Berücksichtigung der C-S-H-Phasen bessere Ergebnisse erreicht werden könnten. Um überhaupt eine Validierung durchführen zu können, wurde davon ausgegangen, dass das Monosulfat während der Korrosion durch Ammoniumnitratlösung stabil bleibt. Dies erscheint nicht realistisch. Weitere Untersuchungen zur Aufklärung dieser Zusammenhänge sind im Hinblick auf eine zukünftige Anwendung des Modells unbedingt erforderlich.

Insgesamt scheint es bei zementgebundenen Baustoffen auf der Basis von Portlandzementen in Kombination mit einem lösenden Angriff ausreichend, Portlandit, C-S-H-Phasen, Monosulfat und Ettringit sowie amorphes Siliziumdioxid zu berücksichtigen. Sollen Materialien auf Basis anderer Bindemittelsysteme betrachtet werden, sind ggf. weitere Festphasen von Bedeutung.

Die größte Schwierigkeit des Modells liegt in der Wahl passender Grenzzadien für die berücksichtigten Festphasen. Es ist klar, dass es sich bereits um eine starke Vereinfachung handelt, wenn eine gleichmäßige Verteilung auf die betroffenen Porenklassen angenommen wird. Aufgrund der vielfältigen vorhandenen Unsicherheiten scheint hier keine Verbesserung möglich. Die Validierung hat gezeigt, dass die Anwendung der in Tabelle 7-3 genannten charakteristischen Korngrößenbereiche eine Porenradialverteilung mit zu hohen Anteilen kleiner Poren zur Folge hat. Sie sind somit kein sinnvolles Kriterium zur Beschreibung der Porenstrukturänderung. Eine große Bedeutung liegt im Zusammenschluss von Poren, durch die größere Poren entstehen bzw. in der Verfeinerung größerer Poren bei einer Phasenneubildung. Es hat sich gezeigt, dass mit Grenzzadien von 5 - 500 nm für den Abbau von Jennit und 5 - 50 nm für die Bildung von Tobermorit II für alle Mörtel gute Ergebnisse erreicht werden. Beim Abbau des Portlandits ist eine Abhängigkeit vom w/z-Wert erkennbar. Werden bei den Mörteln mit w/z-Werten $\geq 0,45$ bei Grenzzadien von 500 nm - 2 μm noch gute Übereinstimmungen erzielt, kommt es bei den Mörteln mit geringeren w/z-Werten zu größeren Abweichungen. Hier erscheint eine Verringerung der Grenzzadien auf 10 - 300 nm bzw. 10 nm - 1 μm sinnvoll. Vermutlich ist diese Abhängigkeit auf die Platzverhältnisse im Mörtel während des Hydratationsprozesses zurückzuführen. Es ist bekannt, dass mit abnehmendem w/z-Wert der Abstand der Partikel untereinander abnimmt, was zum Verschwinden der bei höheren w/z-Werten vorhandenen Kontaktzone zwischen ungestörtem Zementstein und Gesteinskörnung (ITZ) führt. Um hier eine zuverlässige Abstufung für die Grenzzadien zu erreichen, sind Validierungen in großem Umfang erforderlich.

Die Validierung des Modells mit vollständig korrodierten Mörteln, wie sie zum Beispiel bei einem Angriff durch Salzsäure entstehen, war nur sehr begrenzt möglich, da keine entsprechenden experimentellen Daten zur Verfügung standen. Es wurden aber Berechnungen durchgeführt, in denen es zum vollständigen Abbau von Tobermorit II kommt und amorphes Siliziumdioxid als Restphase entsteht. Es zeigt sich, dass eine Unterscheidung zwischen den Grenzzadien für den Abbau und die Neubildung einer Festphase notwendig ist. Mit den Grenzzadien, die für den Abbau verwendet wurden, wird eine unrealistisch hohe Zunahme

der Porosität im Nanometer-Bereich ermittelt. Für eine Unterscheidung müsste das Modell weiter verfeinert und Grenzwerte für beide Fälle hinterlegt werden. Während der Berechnung wäre dann jeweils abzufragen, um welchen Fall es sich handelt und welche Grenzwerte zu wählen sind. Dies ist mit einem größeren Aufwand verbunden, erscheint aber ohne größere Probleme möglich. Dennoch stellt sich aufgrund der Instabilität der vollständig korrodierten Mörtel die Frage, wie entsprechende Daten gewonnen werden könnten.

Die Entwicklung des Modells erfolgte stets mit dem Ziel einer Einbindung in das Simulationsmodell Transreac. Im Rahmen dieser Arbeit war dies allerdings noch nicht möglich. Gerade im Hinblick auf eine weitere Validierung, ist eine Einbindung in Transreac anzustreben. Hierbei sollten möglichst auch Literaturdaten zur Anwendung kommen, sofern ausreichend detaillierte Informationen zu den Materialien und zum jeweiligen Versuchsablauf zur Verfügung stehen.

Für die Anwendung des Modells auf treibende Angriffe bzw. Angriffe mit deutlicher Phasen-neubildung sind aufgrund der Komplexität der Thematik weiterführende Untersuchungen notwendig.

Das entwickelte Modell kann die Porenstrukturänderungen in zementgebundenen Baustoffen bisher nicht in vollem Umfang beschreiben. Dennoch lässt sich mit seiner Hilfe im Rahmen von Simulationsberechnungen eine kontinuierliche Anpassung der Porenverteilung durchführen. Darauf aufbauend können dann mit Hilfe bestehender Porenstrukturmodelle die aktuellen Transportparameter berechnet werden. Auf diese Weise kann das Modell zu einer Verbesserung der rechnerischen Simulation von Korrosionsprozessen in zementgebundenen Materialien beitragen.

8 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Der lösende Angriff auf zementgebundene Baustoffe führt zu einer sukzessiven Auflösung des Zementsteins. Typische Situationen eines lösenden Angriffs sind häufig durch eine wiederholte Beaufschlagung mit der korrosiven Lösung mit einer zwischenzeitlichen Trocknung gekennzeichnet. Experimentelle Untersuchungen und Simulationen haben sich bisher aber auf stationäre Randbedingungen beschränkt. Maßgeblich für den Angriff sind die Feuchte- und Stofftransportprozesse zwischen angreifender Lösung und Baustoff, die wiederum eine Abhängigkeit von der veränderlichen Porosität und Porenstruktur aufweisen. Die Folge sind häufig Schadensfälle, die umfangreiche Instandsetzungsmaßnahmen nach sich ziehen und hohe Kosten verursachen. Die vorliegende Arbeit leistet einen Beitrag zum besseren Verständnis der Stofftransportprozesse in den korrodierten Randbereichen zementgebundener Baustoffe, wobei ein Schwerpunkt auf der Betrachtung der Porenstrukturänderungen liegt. Darauf aufbauend können die Inhalte der Arbeit zur Verbesserung der Simulation von Korrosionsprozessen mittels Transport-Reaktions-Modellen beitragen.

Es wurden Korrosionsversuche an verschiedenen Zementmörteln mit stationären und instationären Randbedingungen unter Beaufschlagung durch Salzsäure, Schwefelsäure und Ammoniumnitratlösung durchgeführt. Weiterhin wurde der Einfluss eines Materialabtrags durch Bürsten berücksichtigt. Insgesamt haben die Untersuchungen verdeutlicht, dass der Einfluss einer instationären Lagerung auf den Korrosionsprozess stark von der Zusammensetzung der angreifenden Lösung abhängt. Beim Angriff durch Schwefelsäure war bei instationärer Lagerung generell eine höhere Korrosionsgeschwindigkeit als bei stationärer Lagerung zu erkennen. Zwar führte regelmäßiges Bürsten zum Materialabtrag und zu einer Beschleunigung des Korrosionsprozesses, der Einfluss der instationären Lagerung blieb aber bestehen. Die Ursache konnte bisher nicht vollständig aufgeklärt werden. Sowohl stationär als auch instationär waren an der Mörteloberfläche Phasenneubildungen in Form von Gips zu beobachten. Beim Angriff durch Salzsäure konnte teilweise ein Einfluss der instationären Lagerung festgestellt werden. Im Fall des regelmäßigen Bürstens kam es zu einem Materialabtrag. Bei instationärer Lagerung führte diese Maßnahme zu einer Beschleunigung der Korrosionsgeschwindigkeit. Es ist davon auszugehen, dass hier der kapillare Stofftransport zum Tragen kommt. Ohne Materialabtrag scheint die korrodierte Randschicht trotz hoher Porosität eine Schutzschicht auszubilden. Die Annahme, dass die instationären Randbedingungen bei einem Mörtel mit ausgeprägtem Kapillarporensystem generell zu einer Beschleunigung der Korrosionsgeschwindigkeit führen, ließ sich nicht bestätigen. Beim Angriff durch Ammoniumnitratlösung konnte kein Einfluss der instationären Lagerung auf den Korrosionsfortschritt festgestellt werden. Die Korrosionsgeschwindigkeit war ausschließlich von der reinen Kontaktzeit zur korrosiven Lösung abhängig. Aufgrund der hohen Stabilität der korrodierten Randschicht führte das Bürsten im Allgemeinen nicht zum Materialabtrag. Es konnte auch kein Einfluss auf den Korrosionsfortschritt festgestellt werden. Die hohe Stabilität wurde mit Hilfe der Element- und Phasenanalytik auf Restbestände der festigkeitsbildenden C-S-H-Phasen zurückgeführt.

Die Untersuchungsergebnisse lassen weiterhin Fragen im Hinblick auf den Einfluss der instationären Lagerung offen. Für weiterführende Untersuchungen ist eine Variation der

instationären Randbedingungen von großem Interesse. Es ist nicht auszuschließen, dass eine intensivere Trocknung (z.B. Erhöhung der Dauer bzw. Temperatur) den Einfluss des kapillaren Stofftransports verstärkt. Weiterhin ist in diesem Zusammenhang die Betrachtung der Feuchteverteilung im Mörtel nach der Trocknungsperiode von Bedeutung. In der Arbeit von Li et al. [82] wird ein Modell vorgestellt, das hilfreich sein könnte, um sinnvolle Zyklen für die instationären Randbedingungen zu wählen. Darüber hinaus wäre es für ein besseres Verständnis hilfreich, die Eigenschaften der korrodierten Randschichten noch genauer zu betrachten. Die Untersuchung gestaltet sich jedoch aufgrund der geringen Dicke und Stabilität teilweise schwierig.

Die experimentellen Korrosionsversuche wurden durch Simulationsberechnungen mit dem Transport-Reaktions-Modell Transreac ergänzt. Da Transreac bisher im Wesentlichen für die Simulation von Korrosionsprozessen mit stationären Randbedingungen verwendet wurde, lag ein besonderer Schwerpunkt auf der Realisierung instationärer Randbedingungen. Es ist gelungen, die durch die verschiedenen angreifenden Lösungen im Zementmörtel verursachten Korrosionsprozesse abzubilden. Hinsichtlich der Stabilität der Berechnungen sowie der Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation zeigten sich allerdings große Unterschiede. So konnte der Salzsäureangriff insgesamt recht zuverlässig abgebildet werden. Dabei entspricht die Abhängigkeit des Korrosionsfortschritts vom pH-Wert der Lösung sowie von der Ausgangsporosität des Mörtels den Erwartungen. Es konnte keinerlei Einfluss der instationären Lagerung festgestellt werden. Ein Oberflächenabtrag wurde in den Simulationen bisher nicht berücksichtigt, kann theoretisch aber mit Transreac schon berechnet werden [116]. Hierzu sind allerdings weiterführende Untersuchungen notwendig. Die Simulation des Schwefelsäureangriffs ist aufgrund der Neubildung sulfathaltiger Phasen deutlich schwieriger. Prinzipiell wurde der Korrosionsprozess mit Transreac richtig abgebildet, es gab allerdings noch große Schwierigkeiten bei der korrekten Berechnung der Phasenneubildung. Abweichend von den experimentellen Untersuchungen kam es in den Simulationen nicht zur Gips-Bildung. Stattdessen wurden Monosulfat, Ettringit und Anhydrit gebildet. Bei pH 3 war in der Simulation gar keine Phasenneubildung vorhanden, was deutliche Abweichungen hinsichtlich des Korrosionsfortschritts zwischen Experiment und Simulation zur Folge hatte. Für einen Abgleich bei geringeren pH-Werten sind weitere experimentelle Untersuchungen notwendig. Es können auch Daten aus der Literatur zur Anwendung kommen, sofern ausreichend detaillierte Informationen zu den Materialien und zum jeweiligen Versuchsablauf zur Verfügung stehen. Wie erwartet, führte die Phasenneubildung zu einer Abnahme der Porosität und somit einer Reduktion der Korrosionsgeschwindigkeit. Ein Überschreiten des Volumens des verfügbaren Porenraums hatte allerdings einen Simulationsabbruch zur Folge. Ein Dickenwachstum, wie es in der Realität auftritt, kann bisher von Transreac nicht abgebildet werden. Weiterhin wurde abweichend von den experimentellen Untersuchungen kein Einfluss der instationären Lagerung auf den Korrosionsprozess festgestellt. Die Ursache wird in der bisher nicht ausreichend realitätsnahen Abbildung der Eigenschaften der korrodierten Randschicht gesehen. In dieser Hinsicht besteht somit noch deutlicher Entwicklungsbedarf für das Simulationsmodell. Dennoch konnten gewisse Zusammenhänge des Schwefelsäureangriffs dargestellt werden. Die Simulation des Angriffs durch Ammoniumnitratlösung war nur durch das Ausweichen auf eine Ersatzlösung möglich, wobei gravierende Stabilitätsprob-

leme nicht ausgeräumt werden konnten. Auch hier besteht noch erheblicher Klärungs- bzw. Entwicklungsbedarf. Allerdings wurden bis zu einer Simulationsdauer von 70 Tagen bereits gute Übereinstimmungen zwischen Simulation und Experiment festgestellt. Besonders hervorzuheben ist die realitätsnahe Abbildung des Abbaus der C-S-H-Phasen. So entsteht im Gegensatz zum Säureangriff ein breites Plateau, in dem das Ca/Si-Verhältnis konstant bleibt. Das heißt, das calciumärmere Tobermorit II bleibt nach einem Abbau des calciumreichen Jennit stabil.

In weiteren experimentellen Untersuchungen wurde die Veränderung der Porosität und Porenstruktur von Zementmörteln mit stark variierenden Porositätseigenschaften infolge einer Einlagerung in hochkonzentrierte Ammoniumnitratlösung sowie die damit verbundenen Auswirkungen auf die Diffusion gelöster Teilchen sowie den kapillaren Stofftransport betrachtet. Die betrachteten Mörtel verfügten über MIP-Porositäten von 7,6 - 20,2 Vol.-%. Hinsichtlich der Porosität wurde allgemein eine Angleichung der verschiedenen Mörtel untereinander festgestellt. Unterschiede in der Porenstruktur waren aber weiterhin deutlich vorhanden. Hierbei zeigten einerseits die Mörtel mit einem w/z -Wert $\geq 0,45$ und andererseits die Mörtel mit einem w/z -Wert $< 0,45$ gute Übereinstimmungen untereinander. Alle Mörtel wiesen einen Porositätsabbau im Gelporenbereich auf, was auf eine strukturelle Veränderung der C-S-H-Phasen hindeutet. Die Element- und Phasenanalytik hat gezeigt, dass noch C-S-H-Phasen im Material enthalten waren. Weiterhin zeigten alle Mörtel einen Abbau der Porosität im Bereich des ursprünglichen Maximums. Damit verbunden waren eine Verschiebung der Porosität zu größeren Radien sowie eine breitere Verteilung. Beides wurde auf den Abbau des Portlandits zurückgeführt.

Wie erwartet, wiesen die korrodierten Mörtel erhöhte Transportkoeffizienten auf. Auffällig war eine Annäherung der Mörtel untereinander. Bei der kapillaren Wasseraufnahme lag die Steigerung im Bereich von 10 - 270 %, wobei sich das Verhältnis der Werte untereinander von 8,5 auf 2,6 reduzierte. Dabei wiesen die porösen Mörtel, trotz einer deutlichen Porositätszunahme, nur eine moderate Steigerung der Wasseraufnahmekoeffizienten auf. Bei den dichten Mörteln waren dagegen sehr hohe Steigerungen vorhanden. Die Ursache hierfür wird in der Porenstruktur gesehen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass besonders Anteile im Porenradienbereich von etwa 50 nm - 1 μ m zum Kapillartransport beitragen. Während die porösen Mörtel bereits im unkorrodierten Zustand über hohe Anteile in diesem Bereich verfügten, stiegen die Anteile bei den dichten Mörteln infolge der Korrosion deutlich an. Die Diffusionskoeffizienten zeigten eine sehr hohe Zunahme von mindestens einer Zehnerpotenz. Auch hier war eine Annäherung der Mörtel untereinander festzustellen, wenn auch in geringerem Maße. Dabei entsprach die Veränderung des Verhältnisses zwischen den Diffusionskoeffizienten in etwa der Veränderung des Verhältnisses zwischen den MIP-Porositäten, d.h. hier war eine direkte Abhängigkeit zu erkennen. Somit scheint für die Diffusion gelöster Teilchen weniger der Porenradius an sich als die Konnektivität zwischen den Poren von Bedeutung zu sein.

Mit Hilfe der Untersuchungen war es möglich, wesentliche Zusammenhänge zwischen Porosität bzw. Porenstruktur und Transportprozessen zementgebundener Baustoffe zu betrachten. Wie erwähnt, war in den korrodierten Mörteln aber noch ein Restbestand an

C-S-H-Phasen enthalten. Dies stellt im Allgemeinen nicht den vollständig korrodierten Zustand bei einem lösenden Angriff auf zementgebundene Baustoffe dar. Somit ist es von großer Bedeutung auch korrodierte Materialien zu untersuchen, in denen die C-S-H-Phasen vollständig gelöst sind. Aufgrund der geringen Stabilität dieser Materialien scheint eine experimentelle Untersuchung bisher aber nicht oder nur sehr eingeschränkt möglich.

Für die Abbildung von Stofftransportprozessen durch Simulationsmodelle wie Transreac sind im Allgemeinen Porenstrukturmodelle erforderlich. Eine Recherche zeigte, dass aktuell einige Modelle zur Beschreibung der Diffusion gelöster Teilchen, aber nur wenige Modelle zur Beschreibung des Kapillartransports existieren. Mit dem Ziel einer Bewertung der Zuverlässigkeit der vorhandenen Porenstrukturmodelle, erfolgte eine Anwendung auf die eigenen experimentellen Ergebnisse. Die stark empirische Prägung der vorhandenen Modelle zeigt, wie schwierig es ist die Transportprozesse theoretisch zu erfassen. Die Zuverlässigkeit der verschiedenen Modelle im Hinblick auf die eigenen Messwerte war sehr unterschiedlich. Insgesamt sind aber verhältnismäßig große Abweichungen vorhanden, so dass hier noch Entwicklungspotenzial vorhanden ist. Beim Kapillartransport zeigte das verhältnismäßig einfache Modell von Gaber unter Verwendung eines Mindestradius von 25 nm die besten Ergebnisse. Bei der Diffusion gelöster Teilchen konnten recht gute Ergebnisse unter Anwendung der Modelle von Garboczi und Bentz sowie Oh und Jang erreicht werden. Beide Modelle basieren auf der Perkolationstheorie

Den Abschluss der Arbeit bildete die Vorstellung eines neuen Modellansatzes zur Beschreibung der Porenstrukturänderung infolge von Korrosionsprozessen in zementgebundenen Baustoffen. Dabei soll die experimentell ermittelte MIP-Porenradienverteilung unter Verwendung des rechnerisch ermittelten aktuellen Festphasenbestands während einer Simulation kontinuierlich aktualisiert werden. In diesem Zusammenhang müssen den Festphasen Grensradien zugewiesen werden. Anhand einer Validierung mit eigenen Messwerten wurde gezeigt, dass der Ansatz prinzipiell anwendbar ist, wenn es auch eine Reihe offener Fragen und Problempunkte gibt. Die Beschreibung der Porenstruktur auf Basis der experimentellen MIP-Porenradienverteilung erscheint vielversprechend. Weiterhin wird die Beschreibung der Porenstrukturänderung auf Basis des vorliegenden Festphasenbestands insgesamt positiv beurteilt, auch wenn noch verhältnismäßig große Abweichungen vorhanden waren. Die größte Schwierigkeit des Ansatzes liegt in der Wahl passender Grensradien für die Festphasen. Erste Hinweise für Grensradien konnten bereits ermittelt werden. Um hier eine zuverlässige Abstufung zu erreichen, ist eine umfangreiche Validierung erforderlich. Es erscheint nicht möglich, die gleichen Grensradien für alle Mörtelsysteme festzulegen. Beim Abbau des Portlandzements ist eine Abhängigkeit vom w/z -Wert erkennbar. Bei niedrigen w/z -Werten verringern sich die Grensradien. Vermutlich ist dies auf die Platzverhältnisse im Mörtel während des Hydratationsprozesses zurückzuführen. Weiterhin zeigen die Ergebnisse, dass eine Unterscheidung zwischen den Grensradien für den Abbau und die Neubildung einer Festphase notwendig ist. Im Rahmen der Arbeit war eine Einbindung in Transreac noch nicht möglich. Gerade im Hinblick auf eine weitere Validierung des Modells, ist eine Einbindung in Transreac anzustreben.

LITERATUR

- [1] **Alexander, M. G., Bertron, A., Belie, N. d. (Hrsg.) (2013).** *Performance of cement-based materials in aggressive aqueous environments*. RILEM state-of-the-art report Nr. 10. Springer Verlag, Dordrecht, London.
- [2] **Aligizaki, K. K. (2006).** *Pore structure of cement-based materials. Testing, interpretation and requirements*. Taylor & Francis, Abingdon, New York.
- [3] **Atkins, P. W., Paula, J. de (2012).** *Physikalische Chemie*. (4. Auflage). Wiley-VCH, Weinheim.
- [4] **Babushkin, V. I., Matveyev, G. M., Mchedlov-Petrossyan, O. P. (1985).** *Thermodynamics of silicates*. Springer Verlag, Berlin.
- [5] **Balonis, M. (2010).** *The Influence of Inorganic Chemical Accelerators and Corrosion Inhibitors on the Mineralogy of Hydrated Portland Cement Systems*. Dissertation (University of Aberdeen, United Kingdom).
- [6] **Bary, B., Leterrier, N., Deville, E., Le Bescop, P. (2014).** Coupled chemo-transport-mechanical modelling and numerical simulation of external sulfate attack in mortar. *Cement and Concrete Composites* 49, S. 70–83.
- [7] **Bassuoni, M. T., Nehdi, M. L. (2007).** Resistance of self-consolidating concrete to sulfuric acid attack with consecutive pH reduction. *Cement and Concrete Research* 37, 7, S. 1070–1084.
- [8] **Bassuoni, M. T., Nehdi, M. L. (2009).** Durability of self-consolidating concrete to different exposure regimes of sodium sulfate attack. *Materials and Structures* 42, 8, S. 1039–1057.
- [9] **Bassuoni, M. T., Nehdi, M. L. (2009).** Durability of self-consolidating concrete to sulfate attack under combined cyclic environments and flexural loading. *Cement and Concrete Research* 39, 3, S. 206–226.
- [10] **Beddoe, R. E. (2016).** Modelling acid attack on concrete: Part II. A computer model. *Cement and Concrete Research* 88, S. 20–35.
- [11] **Beddoe, R. E., Dorner, H. W. (2003).** Prognose von Betonschäden bei Säureangriff. In: *Ibausil. 15. Internationale Baustofftagung vom 24.-27.09.2003 in Weimar*, S. 0873–0882.
- [12] **Beddoe, R. E., Dorner, H. W. (2005).** Modelling acid attack on concrete: Part I. The essential mechanisms. *Cement and Concrete Research* 35, 12, S. 2333–2339.
- [13] **Beddoe, R. E., Hilbig, H. (2009).** Modelling the evolution of damage to concrete by acid attack. In: *Simulation of time dependent degradation of porous materials. Final report SPP 1122 (DFG)*, L. Franke, G. Deckelmann, R. M. Espinosa (Hrsg.). Cuvillier, Göttingen, S. 275–292.
- [14] **Bentz, D. P., Garboczi, E. J., Lagergren, E. S. (1998).** Multi-scale microstructural modeling of concrete diffusivity: Identification of significant variables. *Cement Concrete and Aggregates* 20, S. 129–139.
- [15] **Bentz, D. P., Jensen, O. M., Coats, A. M., Glasser, F. P. (2000).** Influence of silica fume on diffusivity in cement-based materials I. *Cement and Concrete Research* 30, 6, S. 953–962.
- [16] **Bogue, R. H. (1955).** *The Chemistry of Portland Cement*. (2nd Edition). Reinhold Publishing Corporation, New York.

- [17] **Bruder, S. (2007).** *Adaptive Modellierung der Dauerhaftigkeit im Zuge der Überwachung von Betonbauwerken.* Dissertation (TU Braunschweig). Schriftenreihe des Instituts für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der TU Braunschweig Heft 196.
- [18] **Bunke, N. (1991).** *Prüfung von Beton - Empfehlungen und Hinweise als Ergänzung zu DIN 1048. Erarbeitet vom Arbeitsausschuss DIN 1048.* Beuth Verlag, Berlin.
- [19] **Carde, C., Escadeillas, G., Francois, R. (1997).** Use of ammonium nitrate solution to simulate and accelerate the leaching of cement pastes due to deionized water. *Magazine of Concrete Research* 49, 181, S. 295–301.
- [20] **Chen, J. J., Thomas, J. J., Jennings, H. M. (2006).** Decalcification shrinkage of cement paste. *Cement and Concrete Research* 36, 5, S. 801–809.
- [21] **Damidot, D., Lothenbach, B., Herfort, D., Glasser, F. P. (2011).** Thermodynamics and cement science. *Cement and Concrete Research* 41, 7, S. 679–695.
- [22] **Delagrave, A., Marchand, J., Samson, E. (1996).** Prediction of diffusion coefficients in cement-based materials on the basis of migration experiments. *Cement and Concrete Research* 26, 12, S. 1831–1842.
- [23] **DIN 1045-2 (2014-08).** *Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton - Teil 2: Beton - Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität - Anwendungsregeln zu DIN EN 206 (Entwurf).*
- [24] **DIN 1164-10 (2004-03).** *Zement mit besonderen Eigenschaften - Teil 10: Zusammensetzung, Anforderungen und Übereinstimmungsnachweis von Normalzement mit besonderen Eigenschaften.*
- [25] **DIN 1164-10 (2013-03).** *Zement mit besonderen Eigenschaften - Teil 10: Zusammensetzung, Anforderungen und Übereinstimmungsnachweis von Zement mit niedrigem wirksamen Alkaligehalt.*
- [26] **DIN 19573 (2016-03).** *Mörtel für Neubau und Sanierung von Entwässerungssystemen außerhalb von Gebäuden.*
- [27] **DIN 66133 (1993-06).** *Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion.*
- [28] **DIN EN 1015-3 (2007-05).** *Prüfverfahren für Mörtel für Mauerwerk - Teil 3: Bestimmung der Konsistenz von Frischmörtel (mit Ausbreittisch); Deutsche Fassung EN 1015-3:1999+A1:2004+A2:2006.*
- [29] **DIN EN 1015-6 (2007-05).** *Prüfverfahren für Mörtel für Mauerwerk - Teil 6: Bestimmung der Rohdichte von Frischmörtel; Deutsche Fassung EN 1015-6:1998+A1:2006.*
- [30] **DIN EN 1015-7 (2007-05).** *Prüfverfahren für Mörtel für Mauerwerk - Teil 7: Bestimmung des Luftgehaltes von Frischmörtel; Deutsche Fassung EN 1015-7:1998.*
- [31] **DIN EN 196-1 (2005-05).** *Prüfverfahren für Zement - Teil 1: Bestimmung der Festigkeit; Deutsche Fassung EN 196-1:2005.*
- [32] **DIN EN 197-1 (2001-11).** *Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement; Deutsche Fassung EN 197-1:2011.*
- [33] **DIN EN 206 (2014-07).** *Beton - Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität; Deutsche Fassung EN 206:2013.*
- [34] **DIN EN ISO 12571 (2013-12).** *Wärme- und feuchtetechnisches Verhalten von Baustoffen und Bauprodukten - Bestimmung der hygroskopischen Sorptionseigenschaften (ISO 12571:2013); Deutsche Fassung EN ISO 12571:2013.*

- [35] **DIN EN ISO 12572 (2001-09)**. *Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit (ISO 12572:2001); Deutsche Fassung EN ISO 12572:2001*.
- [36] **DIN EN ISO 15148 (2016-12)**. *Wärme- und feuchtetechnisches Verhalten von Baustoffen und Bauprodukten - Bestimmung des Wasseraufnahmekoeffizienten bei teilweisem Eintauchen (ISO 15148:2002 + Amd 1:2016); Deutsche Fassung EN ISO 15148:2002 + A1:2016*.
- [37] **Dolado, J. S., Breugel, K. van (2011)**. Recent advances in modeling for cementitious materials. *Cement and Concrete Research* 41, 7, S. 711–726.
- [38] **Dunker, K. (2013)**. *Bestimmung von Ionendiffusionskoeffizienten mit Hilfe der orts aufgelösten Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)*. Bachelorarbeit (TU Hamburg-Harburg).
- [39] **Dunker, K. (2016)**. *Charakterisierung der Porenstruktur-Änderungen von Zementmörtel unter dem Einfluss von Korrosionsprozessen und ihre Auswirkung auf die ablaufenden Stofftransportprozesse*. Masterarbeit (TU Hamburg-Harburg).
- [40] **Dyer, T. D. (2014)**. *Concrete durability*. CRC Press, Boca Raton.
- [41] **Espinosa, R. M. (2005)**. *Sorptionsisothermen von Zementstein und Mörtel*. Dissertation (TU Hamburg-Harburg). GCA Verlag, Herdecke.
- [42] **Espinosa, R. M., Franke, L., Deckelmann, G., Gunstmann, C. (2007)**. Gekoppelter Wärme- und Stofftransport einschließlich der Korrosionsprozesse in porösen Baustoffen mit dem Simulationsprogramm AStra. *Bauphysik* 29, 3, S. 187–193.
- [43] **Espinosa, R. M., Gunstmann, C., Kieckbusch, J., Franke, L. (2009)**. The program systems CeSa and AStra for cement and salt chemistry and the prediction of corrosion processes. In: *Simulation of time dependent degradation of porous materials. Final report SPP 1122 (DFG)*, L. Franke, G. Deckelmann, R. M. Espinosa (Hrsg). Cuvillier, Göttingen, S. 294–310.
- [44] **Fischer, H.-M. (2008)**. *Lehrbuch der Bauphysik*. (6. Auflage). Vieweg + Teubner, Wiesbaden.
- [45] **Franke, L. (1996)**. Korrosion von Zementstein in sauren Wässern. In: *Werkstoffwissenschaften und Bauinstandsetzen - Berichtsband zum 4. Internationalen Kolloquium an der Technischen Akademie Esslingen vom 17. - 19.12.1996*. Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart, S. 1385–1401.
- [46] **Franke, L., Oly, M., Witt, S. (2001)**. Richtlinie für die Prüfung von Mörteln für den Einsatz im Sielbau. Fassung 2001. *tis.Tiefbau Ingenieurbau Straßenbau* 43, 8, S. 23–27.
- [47] **Gaber, K. (1989)**. *Einfluss der Porengrößenverteilung in der Mörtelmatrix auf den Transport von Wasser, Chlorid und Sauerstoff im Beton*. Dissertation (TH Darmstadt).
- [48] **Gallé, C., Peycelon, H., Le Bescop, P. (2004)**. Effect of an accelerated chemical degradation on water permeability and pore structure of cement based materials. *Advances in Cement Research* 16, 3, S. 105–114.
- [49] **Gao, J., Yu, Z., Song, L., Wang, T., Wei, S. (2013)**. Durability of concrete exposed to sulfate attack under flexural loading and drying–wetting cycles. *Construction and Building Materials* 39, S. 33–38.
- [50] **Garbev, K. (2004)**. *Struktur, Eigenschaften und quantitative Rietveldanalyse von hydrothermal kristallisierten Calciumsilikathydraten (C-S-H-Phasen)*. Dissertation (Universität Heidelberg).

- [51] **Garboczi, E. J. (1990)**. Permeability, diffusivity, and microstructural parameters: A critical review. *Cement and Concrete Research* 20, 4, S. 591–601.
- [52] **Garboczi, E. J., Bentz, D. P. (1992)**. Computer simulation of the diffusivity of cement-based materials. *Journal of Materials Science* 27, 8, S. 2083–2092.
- [53] **Garrecht, H. (1992)**. *Porenstrukturmodelle für den Feuchtehaushalt von Baustoffen mit und ohne Salzbefrachtung und rechnerische Anwendung auf Mauerwerk*. Dissertation (Universität Karlsruhe). Schriftenreihe des Instituts für Massivbau und Baustofftechnologie Heft 15.
- [54] **Gerlach, J., Lohaus, L. (2016)**. *Sachstandbericht Verfahren zur Prüfung des Säurewiderstandes von Beton*. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton Heft 620. Beuth Verlag, Berlin.
- [55] **Glasser, F. P., Lachowski, E. E., Macphee, D. E. (1987)**. Compositional Model for Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gels, Their Solubilities, and Free Energies of Formation. *Journal of the American Ceramic Society* 70, 7, S. 481–485.
- [56] **Glasser, F. P., Marchand, J., Samson, E. (2008)**. Durability of concrete — Degradation phenomena involving detrimental chemical reactions. *Cement and Concrete Research* 38, 2, S. 226–246.
- [57] **Grabau, J. (1995)**. *Untersuchungen zur Korrosion zementgebundener Materialien durch saure Wässer unter besonderer Berücksichtigung des Schwefelsäureangriffs*. Dissertation (TU Hamburg-Harburg). Berichte aus dem Bauwesen. Shaker Verlag, Aachen.
- [58] **Gunstmann, C. (2007)**. *Rechnerische Simulation von Säurekorrosionsprozessen zementgebundener Materialien*. Dissertation (TU Hamburg-Harburg).
- [59] **Gutberlet, T., Hilbig, H., Beddoe, R. E. (2015)**. Acid attack on hydrated cement — Effect of mineral acids on the degradation process. *Cement and Concrete Research* 74, S. 35–43.
- [60] **Haga, K., Shibata, M., Hironaga, M., Tanaka, S., Nagasaki, S. (2005)**. Change in pore structure and composition of hardened cement paste during the process of dissolution. *Cement and Concrete Research* 35, 5, S. 943–950.
- [61] **Haga, K., Sutou, S., Hironaga, M., Tanaka, S., Nagasaki, S. (2005)**. Effects of porosity on leaching of Ca from hardened ordinary Portland cement paste. *Cement and Concrete Research* 35, 9, S. 1764–1775.
- [62] **Häupl, P. (2008)**. *Bauphysik*. (1. Auflage). Ernst & Sohn Verlag, Berlin.
- [63] **Heidmann, M. (2013)**. *Feuchtebedingter Haftungsverlust von Gipsputz auf Beton - Experimentelle Untersuchung und rechnerische Simulation*. Dissertation (TU Hamburg-Harburg). Papierflieger Verlag, Clausthal-Zellerfeld.
- [64] **Heinlein, D. (2014)**. *Porenstruktur von zementgebundenen Baustoffen - Modifizierung eines Modells zur Aktualisierung der Porenstruktur während des Korrosionsprozesses*. Projektarbeit (TU Hamburg-Harburg).
- [65] **Henning, O., Knöfel, D. (1997)**. *Baustoffchemie*. (5. Auflage). Verlag für Bauwesen; Bauverlag, Berlin, Wiesbaden.
- [66] **Herold, G. (1999)**. *Korrosion zementgebundener Werkstoffe in mineralsauren Wässern*. Dissertation (Universität Karlsruhe). Schriftenreihe des Instituts für Massivbau und Baustofftechnologie Heft 36.

- [67] **Hidalgo, A., Petit, S., Domingo, C., Alonso, C., Andrade, C. (2007).** Microstructural characterization of leaching effects in cement pastes due to neutralisation of their alkaline nature. *Cement and Concrete Research* 37, 1, S. 63–70.
- [68] **Hüttl, R., Lyhs, P., Silbereisen, R. (2009).** Beton auf Basis CEM II mit erhöhtem Widerstand gegenüber Säureangriff. In: *ibausil. 17. Internationale Baustofftagung vom 23.-26.09.2009 in Weimar*, S. 295–303.
- [69] **Ishida, T., Maekawa, K., Kishi, T. (2007).** Enhanced modeling of moisture equilibrium and transport in cementitious materials under arbitrary temperature and relative humidity history. *Cement and Concrete Research* 37, 4, S. 565–578.
- [70] **Jauberthie, R., Rendell, F. (2003).** Physicochemical study of the alteration surface of concrete exposed to ammonium salts. *Cement and Concrete Research* 33, 1, S. 85–91.
- [71] **Jehn, C. (2015).** *Transportprozesse und chemische Reaktionen in silikatischen Gesteinskörnern - Simulation einer beginnenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion.* Dissertation (TU Hamburg-Harburg). Dr. Hut Verlag, München.
- [72] **Jennings, H. M. (2000).** A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and Concrete Research* 30, 1, S. 101–116.
- [73] **Jennings, H. M. (2008).** Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II. *Cement and Concrete Research* 38, 3, S. 275–289.
- [74] **Kapteina, G. (2011).** *Modell zur Beschreibung des Eindringens von Chlorid in Beton von Verkehrsbauwerken.* Dissertation (TU München).
- [75] **Kiekbusch, J. (2007).** *Säureangriff auf zementgebundene Materialien. Untersuchung und Modellierung des Zementstein-Säure-Systems und rechnerische Simulation der chemischen Reaktionen mittels Gibbs-Energie-Minimierung unter Berücksichtigung der Reaktionskinetik.* Dissertation (TU Hamburg-Harburg). Shaker Verlag, Aachen.
- [76] **Kölzer, H. S. (2014).** *Zusammenhänge zwischen Porenstruktur und Stofftransportparametern in zementgebundenen Baustoffen.* Bachelorarbeit (TU Hamburg-Harburg).
- [77] **Kölzer, H. S. (2017).** *Auswirkungen einer zwischenzeitlichen Austrocknung auf den lösenden Angriff auf Zementmörtel - Experiment und Simulation.* Masterarbeit (TU Hamburg-Harburg).
- [78] **Kulik, D. A. (2011).** Improving the structural consistency of C-S-H solid solution thermodynamic models. *Cement and Concrete Research* 41, 5, S. 477–495.
- [79] **Kulik, D. A., Kersten, M. (2001).** Aqueous Solubility Diagrams for Cementitious Waste Stabilization Systems: II, End-Member Stoichiometries of Ideal Calcium Silicate Hydrate Solid Solutions. *Journal of the American Ceramic Society* 84, 12, S. 3017–3026.
- [80] **Künzel, H. M. (1994).** *Verfahren zur ein- und zweidimensionalen Berechnung des gekoppelten Wärme- und Feuchtetransports in Bauteilen mit einfachen Kennwerten.* Dissertation (Universität Stuttgart).
- [81] **Lee, J. van der, Windt, L. de, Lagneau, V., Goblet, P. (2003).** Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Reactive Transport Modeling in the Geosciences* 29, 3, S. 265–275.
- [82] **Li, K., Li, C., Chen, Z. (2009).** Influential depth of moisture transport in concrete subject to drying–wetting cycles. *Cement and Concrete Composites* 31, 10, S. 693–698.
- [83] **Lide, D. R., Haynes, W. M. (2009).** *CRC Handbook of chemistry and physics.* (90th Edition). CRC Press, Boca Raton.

- [84] **Lin, G., Liu, Y., Xiang, Z. (2010)**. Numerical modeling for predicting service life of reinforced concrete structures exposed to chloride environments. *Cement and Concrete Composites* 32, 8, S. 571–579.
- [85] **Lohaus, L., Petersen, L., Griese, R. (2009)**. Beton mit hohem Säurewiderstand für den Kühlturmbau - eine Zwischenbilanz. *beton*, 9, S. 370–379.
- [86] **Maekawa, K., Ishida, T., Kishi, T. (2003)**. Multi-scale modeling of concrete performance. Integrated Material and Structural Mechanics. *Journal of Advanced Concrete Technology* 1, 2, S. 91–126.
- [87] **Maekawa, K., Ishida, T., Kishi, T. (2009)**. *Multi-scale modeling of structural concrete*. Taylor & Francis, London, New York.
- [88] **Maierhofer, C., Reinhardt, H.-W., Dobmann, G. (Hrsg.) (2010)**. *Non-destructive evaluation of reinforced concrete structures, Volume 1: Deterioration processes and standard test methods*. Woodhead, Cambridge.
- [89] **Marchand, J. (2001)**. Modeling the behavior of unsaturated cement systems exposed to aggressive chemical environments. *Materials and Structures* 34, 4, S. 195–200.
- [90] **Marchand, J., Samson, E., Maltais, Y., Beaudoin, J. J. (2002)**. Theoretical analysis of the effect of weak sodium sulfate solutions on the durability of concrete. *Cement and Concrete Composites* 24, 3–4, S. 317–329.
- [91] **Mattson, E. D., Bowman, R. S., Lindgren, E. R. (2002)**. Electrokinetic ion transport through unsaturated soil: 1. Theory, model development, and testing. *Journal of Contaminant Hydrology* 54, 1-2, S. 99–120.
- [92] **Mehta, P. K., Monteiro, P. J. (2014)**. *Concrete - Microstructure, properties, and materials*. (4th Edition). McGraw-Hill Education, New York.
- [93] **Meng, B. (1993)**. *Charakterisierung der Porenstruktur im Hinblick auf die Interpretation von Feuchtetransportvorgängen*. Dissertation (RWTH Aachen). Verlag der Augustinus-Buchhandlung, Aachen.
- [94] **Mindess, S., Young, J. F., Darwin, D. (2003)**. *Concrete*. (2nd Edition). Prentice Hall, Upper Saddle River.
- [95] **Montarnal, P., Mügler, C., Colin, J., Descostes, M., Dimier, A., Jacquot, E. (2007)**. Presentation and use of a reactive transport code in porous media. *Physics and Chemistry of the Earth* 32, 1-7, S. 507–517.
- [96] **Nägele, E. W., Hillemeier, B., Hilsdorf, H. K. (1984)**. Der Angriff von Ammoniumsalzlösungen auf Beton. *Betonwerk + Fertigteil-Technik*, 11, S. 742–751.
- [97] **Oh, B. H., Jang, S. Y. (2004)**. Prediction of diffusivity of concrete based on simple analytic equations. *Cement and Concrete Research* 34, 3, S. 463–480.
- [98] **O'Neill Iqbal, P., Ishida, T. (2009)**. Modeling of chloride transport coupled with enhanced moisture conductivity in concrete exposed to marine environment. *Cement and Concrete Research* 39, 4, S. 329–339.
- [99] **Patel, R. A., Phung, Q. T., Seetharam, S. C., Perko, J., Jacques, D., Maes, N., Schutter, G. de, Ye, G., Breugel, K. van (2016)**. Diffusivity of saturated ordinary Portland cement-based materials. A critical review of experimental and analytical modelling approaches. *Cement and Concrete Research* 90, S. 52–72.

- [100] **Perlot, C., Verdier, J., Carcassès, M. (2007)**. Influence of cement type on transport properties and chemical degradation. Application to nuclear waste storage. *Materials and Structures* 39, 5, S. 511–523.
- [101] **Phung, Q. T., Maes, N., Jacques, D., Schutter, G. de, Ye, G. (2016)**. Investigation of the changes in microstructure and transport properties of leached cement pastes accounting for mix composition. *Cement and Concrete Research* 79, S. 217–234.
- [102] **Pitzer, K. S. (1991)**. *Activity coefficients in electrolyte solutions*. CRC Press, Boca Raton.
- [103] **Ramachandran, V. S., Beaudoin, J. J. (2001)**. *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology*. Building materials series. Noyes Publications, Park Ridge.
- [104] **Rechenberg, W., Sylla, H.-M. (1993)**. Die Wirkung von Ammonium auf Beton. *beton*, 1, S. 26–31.
- [105] **Rigo, E., Schmidt-Döhl, F., Krauss, M., Budelmann, H. (2005)**. Transreac: a model for the calculation of combined chemical reactions and transport processes and its extension to a probabilistic model. *Cement and Concrete Research* 35, 9, S. 1734–1740.
- [106] **Rigo, E. M. (2005)**. *Ein probabilistisches Konzept zur Beurteilung der Korrosion zementgebundener Baustoffe durch lösenden und treibenden Angriff*. Dissertation (TU Braunschweig). Schriftenreihe des Instituts für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der TU Braunschweig Heft 187.
- [107] **Rostásy, F. S. (1990)**. Zur Messung der Betondichtigkeit am Bauwerk - Möglichkeiten und Grenzen. In: *Vom Werkstoff zur Konstruktion. Festschrift Prof. Dr.-Ing. Hubert K. Hilsdorf zu seinem 60. Geburtstag*, J. Kropp, H. K. Hilsdorf (Hrsg). Institut für Massivbau und Baustofftechnologie, Karlsruhe.
- [108] **Rübner, K., Hoffmann, D. (2006)**. Characterization of Mineral Building Materials by Mercury-Intrusion Porosimetry. *Particle & Particle Systems Characterization* 23, 1, S. 20–28.
- [109] **Rucker-Gramm, P. (2008)**. *Modellierung des Feuchte- und Salztransports unter Berücksichtigung der Selbstabdichtung in zementgebundenen Baustoffen*. Dissertation (TU München).
- [110] **Samson, E., Marchand, J. (2007)**. Modeling the effect of temperature on ionic transport in cementitious materials. *Cement and Concrete Research* 37, 3, S. 455–468.
- [111] **Samson, E., Marchand, J., Beaudoin, J. J. (1999)**. Describing ion diffusion mechanisms in cement-based materials using the homogenization technique. *Cement and Concrete Research* 29, 8, S. 1341–1345.
- [112] **Samson, E., Marchand, J., Snyder, K. A. (2003)**. Calculation of ionic diffusion coefficients on the basis of migration test results. *Materials and Structures* 36, 3, S. 156–165.
- [113] **Samson, E., Marchand, J., Snyder, K. A., Beaudoin, J. J. (2005)**. Modeling ion and fluid transport in unsaturated cement systems in isothermal conditions. *Cement and Concrete Research* 35, 1, S. 141–153.
- [114] **Scheydt, J. C. (2013)**. *Mechanismen der Korrosion bei ultrahochfestem Beton*. Dissertation (Karlsruher Institut für Technologie). Karlsruher Reihe Massivbau, Baustofftechnologie, Materialprüfung Heft 74.

- [115] **Schmidt, H. (2011).** *Korrosionsverhalten von Normalmörtel und UHPC. Experimente und numerische Simulation.* Dissertation (TU Hamburg-Harburg). Dr. Hut Verlag, München.
- [116] **Schmidt-Döhl, F. (1996).** *Ein Modell zur Berechnung von kombinierten chemischen Reaktions- und Transportprozessen und seine Anwendung auf die Korrosion mineralischer Baustoffe.* Dissertation (TU Braunschweig). Schriftenreihe des Instituts für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der TU Braunschweig Heft 125.
- [117] **Schmidt-Döhl, F. (2009).** Dauerhaftigkeitsprognose von Salzbeton im Kontakt mit salinaren Lösungen. In: *GDCH-Fachtagung Bauchemie, 8. und 9. Oktober 2009 in Freiberg.* GDCH-Monografie 41, S. 81–88.
- [118] **Schmidt-Döhl, F. (2013).** *Materialprüfung im Bauwesen.* Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart.
- [119] **Schmidt-Döhl, F., Rostásy, F. S. (1999).** A model for the calculation of combined chemical reactions and transport processes and its application to the corrosion of mineral-building materials Part I. Simulation model. *Cement and Concrete Research* 29, 7, S. 1039–1045.
- [120] **Schmidt-Döhl, F., Rostásy, F. S. (1999).** A model for the calculation of combined chemical reactions and transport processes and its application to the corrosion of mineral-building materials Part II. Experimental verification. *Cement and Concrete Research* 29, 7, S. 1047–1053.
- [121] **Scrivener, K. L., Juilland, P., Monteiro, P. J. M. (2015).** Advances in understanding hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research* 78, S. 38–56.
- [122] **Siebert, B. (2010).** *Betonkorrosion infolge kombinierten Säure-Sulfat-Angriffs bei Oxidation von Eisendisulfiden im Baugrund.* Dissertation (Ruhr-Universität Bochum). Schriftenreihe des Instituts für Konstruktiven Ingenieurbau Heft 2010-2. Shaker Verlag, Aachen.
- [123] **Simco Technologies, I. (2017).** *STADIUM Technology Portfolio.* <https://www.simcotechnologies.com/what-we-do/stadium-technology-portfolio/>. Abfragedatum: 23.03.2017.
- [124] **Snyder, K. A. (2001).** *Validation and Modification of the 4Sight Computer Program.* NISTIR Nr. 6747, Gaithersburg.
- [125] **Sommer, E. (1971).** *Beitrag zur Frage der kapillaren Flüssigkeitsbewegung in porigen Stoffen bei Be- und Entfeuchtungsvorgängen.* Dissertation (TH Darmstadt).
- [126] **Stark, J., Möser, B., Eckart, A. (2001).** Neue Ansätze zur Zementhydratation, Teil 1. *ZKG international* 54, 1, S. 52–60.
- [127] **Stark, J., Wicht, B. (2013).** *Dauerhaftigkeit von Beton.* (2. Auflage). Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg.
- [128] **Stora, E., Bary, B., He, Q. C., Deville, E., Montarnal, P. (2009).** Modelling and simulations of the chemo-mechanical behaviour of leached cement-based materials - Leaching process and induced loss of stiffness. *Cement and Concrete Research* 39, 9, S. 763–772.
- [129] **Taylor, H. F. (1997).** *Cement chemistry.* (2nd Edition). Thomas Telford, London.

- [130] **Tennis, P. D., Jennings, H. M. (2000)**. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research* 30, 6, S. 855–863.
- [131] **Valori, A., McDonald, P. J., Scrivener, K. L. (2013)**. The morphology of C–S–H: Lessons from 1H nuclear magnetic resonance relaxometry. *Cement and Concrete Research* 49, S. 65–81.
- [132] **Verein Deutscher Zementwerke, e.V. (Hrsg.) (2002)**. *Zement-Taschenbuch*. (50. Auflage). Verlag Bau+Technik, Düsseldorf.
- [133] **Waischnor, T. (2015)**. *Veränderung der Porenstruktur durch Korrosionsprozesse*. Projektarbeit (TU Hamburg-Harburg).
- [134] **Weber, J., Hafkesbrink, V. (Hrsg.) (2016)**. *Bauwerksabdichtung in der Altbausanierung*. (4. Auflage). Springer Vieweg, Wiesbaden.
- [135] **Windt, L. de, Devillers, P. (2010)**. Modeling the degradation of Portland cement pastes by biogenic organic acids. *Cement and Concrete Research* 40, 8, S. 1165–1174.
- [136] **Winslow, D. N., Cohen, M. D., Bentz, D. P., Snyder, K. A., Garboczi, E. J. (1994)**. Percolation and pore structure in mortars and concrete. *Cement and Concrete Research* 24, 1, S. 25–37.
- [137] **Wittmann, F. H. (1977)**. Grundlagen eines Modells zur Beschreibung charakteristischer Eigenschaften des Betons. *Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton Heft*, 290, S. 45–95.
- [138] **Yu, P., Kirkpatrick, R. J., Poe, B., McMillan, P. F., Cong, X. (1999)**. Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H). Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society* 82, 3, S. 742–748.

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

| | | |
|----------------|---|----|
| Abbildung 2-1: | Porenarten im Zementstein nach Weber und Hafkesbrink [134]..... | 18 |
| Abbildung 2-2: | Skizze zur Tortuosität nach Scheydt [114]..... | 18 |
| Abbildung 2-3: | Volumenanteile in Abhängigkeit vom w/z-Wert nach VDZ [132] | 19 |
| Abbildung 2-4: | Mikrostruktur-Modell nach Powers und Brownyard (nach [2] [137]) | 20 |
| Abbildung 2-5: | Kolloid-Modell II: Globule mit direkten Nachbarn (links) und des Gefüges mehrerer Globules (rechts) nach Jennings [73]..... | 22 |
| Abbildung 2-6: | ESEM-Aufnahmen von C-S-H-Phasen (links: 6000 x, rechts: 20.000 x) aus Stark und Wicht [127]..... | 25 |
| Abbildung 2-7: | Schematische Darstellung der korrodierten Randzone infolge eines sauren Angriffs (Franke [45]) | 37 |
| Abbildung 2-8: | Prinzipielle Funktionsweise von Transreac nach Schmidt-Döhl [117] | 43 |
| Abbildung 3-1: | Skizze zum Verlauf der Adsorptionsisothermen | 53 |
| Abbildung 3-2: | Verwendete Proben für den Diffusionsversuch (links: schematische Darstellung, rechts: Foto [38]) | 55 |
| Abbildung 3-3: | Beispielhafte Elementverteilungsbilder der μ -RFA-Mappings von Bromid für REF-2, REF-0 und REF-1 (14 Tage) [39]..... | 55 |
| Abbildung 4-1: | Porenradienverteilung von REF-0', REF-A, REF-D, KOM-M und KOM-P (links: kum., rechts: diff.) | 60 |
| Abbildung 4-2: | Porenradienverteilung von REF-0, REF-1, REF-2, REF-3 und REF-4 (links: kum.; rechts: diff.) | 61 |
| Abbildung 4-3: | Feuchtespeicherfunktion (links: experimentell für REF-0'; rechts: Anpassung für REF-0, REF-1 und REF-2) | 62 |
| Abbildung 4-4: | Kapillare Wasseraufnahme aller Mörtel | 63 |
| Abbildung 4-5: | Kapillare Wasseraufnahme im Alter von 28 d + 350 d von REF-0', REF-A und REF-D (links) und KOM-M und KOM-P (rechts)..... | 64 |
| Abbildung 4-6: | Kapillare Wasseraufnahme im Alter von 28 d + 270 d von REF-1, REF-2, REF-3 und REF-4..... | 64 |
| Abbildung 4-7: | Kapillare Lösungsaufnahme von REF-0'' (links: Verlauf, rechts: Lösungsaufnahmekoeffizienten) | 65 |
| Abbildung 5-1: | Instationäre Randbedingungen (links: Mörtelprisma, rechts: Prinzipskizze) | 70 |
| Abbildung 5-2: | Instationäre Randbedingungen (links: Versuchsaufbau, rechts: Säurebad) | 70 |
| Abbildung 5-3: | Trocknungsanlage (links: Gesamtanlage, rechts: einzelnes Trocknungsrohr mit Mörtelprisma)..... | 70 |
| Abbildung 5-4: | Stationäre Randbedingungen (Serie 1) (links: Mörtelprisma, rechts: Säurebad) ... | 71 |
| Abbildung 5-5: | Kapillare Wasseraufnahme der korrodierten Mörtel REF-0', REF-A und REF-D (links: NH ₄ NO ₃ -50 (350 d); rechts: HCl-pH3 (350 d)..... | 73 |
| Abbildung 5-6: | REF-0' nach der Auslagerung, HCl-pH3 (350 d) (Die unterschiedliche Größe der Probekörper ist durch Unterschiede im stationären und instationären Versuchsaufbau bedingt; es ist nur die Ansichtsfläche relevant)..... | 74 |

| | | |
|-----------------|---|-----------|
| Abbildung 5-7: | <i>REF-0', HCl-pH3 (links: Abtragstiefe, rechts: Neutralisierungstiefe, in Abhängigkeit von der Kontaktzeit).....</i> | <i>75</i> |
| Abbildung 5-8: | <i>KOM-M, HCl-pH3 (links: Abtragstiefe, rechts: Neutralisierungstiefe, in Abhängigkeit von der Kontaktzeit)</i> | <i>75</i> |
| Abbildung 5-9: | <i>KOM-P, HCl-pH3 (links: Abtragstiefe, rechts: Neutralisierungstiefe, in Abhängigkeit von der Kontaktzeit).....</i> | <i>75</i> |
| Abbildung 5-10: | <i>REF-0 (links) und REF-1 (rechts) nach der Auslagerung, HCl-pH2 (168 d) [77].....</i> | <i>76</i> |
| Abbildung 5-11: | <i>Anschnitte von REF-0 (links) und REF-1 (rechts) nach der Auslagerung, HCl-pH2 (168 d) [77]</i> | <i>76</i> |
| Abbildung 5-12: | <i>Neutralisierungstiefen von REF-0 (links) und REF-1 (rechts), HCl-pH2 (Berücksichtigung der Kontaktzeit).....</i> | <i>77</i> |
| Abbildung 5-13: | <i>Vollständig korrodierte Randschicht und Übergangsbereich von REF-1 stationär (links) und instationär (rechts), HCl-pH2.....</i> | <i>77</i> |
| Abbildung 5-14: | <i>Porenradienverteilung von REF-0 (links) und REF-1 (rechts), HCl-pH2 (168 d).....</i> | <i>78</i> |
| Abbildung 5-15: | <i>Kapillare Wasseraufnahme von REF-0 und REF-1 im Vergleich nach 168 d (links) und von REF-1 (stationär) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer (rechts), HCl-pH2</i> | <i>79</i> |
| Abbildung 5-16: | <i>Kapillare Wasseraufnahme von REF-0 (links) und REF-1 (rechts) nach 168 d, HCl-pH2.....</i> | <i>79</i> |
| Abbildung 5-17: | <i>REF-0' nach der Auslagerung, H2SO4-pH3 (350 d).....</i> | <i>80</i> |
| Abbildung 5-18: | <i>KOM-M (links) und KOM-P (rechts) nach der Auslagerung, H2SO4-pH3 (350 d) ...</i> | <i>80</i> |
| Abbildung 5-19: | <i>KOM-M, H2SO4-pH3 (links: Abtragstiefe, rechts: Neutralisierungstiefe, in Abhängigkeit von der Kontaktzeit)</i> | <i>81</i> |
| Abbildung 5-20: | <i>Neutralisierungstiefe in Abhängigkeit von der Kontaktzeit, H2SO4-pH3 (links: REF-0', rechts: KOM-P).....</i> | <i>81</i> |
| Abbildung 5-21: | <i>Porenradienverteilung von REF-0' (links) und KOM-P (rechts), H2SO4-pH3 (350 d)</i> | <i>82</i> |
| Abbildung 5-22: | <i>Kapillare Wasseraufnahme von REF-0' (links) und KOM-P (rechts), H2SO4-pH3 (350 d).....</i> | <i>82</i> |
| Abbildung 5-23: | <i>REF-0' nach der Auslagerung, NH4NO3-50 (350 d).....</i> | <i>83</i> |
| Abbildung 5-24: | <i>Neutralisierungstiefen von REF-0' (links) und KOM-P (rechts), NH4NO3-50.....</i> | <i>84</i> |
| Abbildung 5-25: | <i>Neutralisierungstiefen von KOM-M, NH4NO3-50.....</i> | <i>84</i> |
| Abbildung 5-26: | <i>Porenradienverteilung von REF-0' (links) und KOM-P (rechts), NH4NO3-50 (350 d)</i> | <i>85</i> |
| Abbildung 5-27: | <i>Porenradienverteilung von KOM-M, NH4NO3-50 (350 d).....</i> | <i>85</i> |
| Abbildung 5-28: | <i>Kapillare Wasseraufnahmen von REF-0' (links) und KOM-P (rechts), NH4NO3-50 (350 d).....</i> | <i>86</i> |
| Abbildung 5-29: | <i>Kapillare Wasseraufnahmen von KOM-M, NH4NO3-50 (350 d)</i> | <i>86</i> |
| Abbildung 5-30: | <i>Versuche zur Änderung von Porenstruktur und Transportkoeffizienten (links: Versuchsbäder, rechts: Blick in ein Versuchsbad) [39].....</i> | <i>91</i> |

| | | |
|-----------------|--|-----|
| Abbildung 5-31: | Neutralisierungstiefen der verschiedenen Mörtel (Würfel 1), NH_4NO_3 -480 (links: Entwicklung über die Zeit; rechts: nach einer Einlagerungsdauer von 94 Tagen [39])..... | 92 |
| Abbildung 5-32: | Masseverlust der verschiedenen Mörtel, NH_4NO_3 -480 (links: Scheiben; rechts: Würfel 1)..... | 92 |
| Abbildung 5-33: | Dünnschliffe der Mörtel REF-0, REF-1 und REF-2 bei 100-facher Vergrößerung (Länge des Maßstabsbalkens = 200 μm) (oben: unkorrodiert; unten: korrodiert), NH_4NO_3 -480 [39]..... | 93 |
| Abbildung 5-34: | Dünnschliffe der Mörtel REF-0, REF-1 und REF-2 bei 400-facher Vergrößerung (Länge des Maßstabsbalkens = 50 μm) (oben: unkorrodiert; unten: korrodiert), NH_4NO_3 -480 [39]..... | 94 |
| Abbildung 5-35: | REM-Aufnahmen der Mörtel REF-0, REF-1 und REF-2 bei 500-facher Vergrößerung (Länge des Maßstabsbalkens = 20 μm) (oben: unkorrodiert; unten: korrodiert)... | 94 |
| Abbildung 5-36: | Porenradienverteilung der korrodierten Mörtel (links: kumulativ; rechts: differentiell)..... | 95 |
| Abbildung 5-37: | Differentielle Porenradienverteilung der Mörtel (korrodiert / unkorrodiert), NH_4NO_3 -480..... | 97 |
| Abbildung 5-38: | Kapillare Wasseraufnahme der korrodierten und unkorrodierten Mörtel im Vergleich über einen Zeitraum von 1 Stunde..... | 97 |
| Abbildung 5-39: | Detailaufnahmen von Zementsteinen (links: eigene REM-Aufnahme (13.000 x); rechts: ESEM-Aufnahme aus Stark und Wicht [127] (16.000 x))..... | 103 |
| Abbildung 5-40: | REM-Aufnahmen von korrodierten Zementsteinen (links: 100 x, rechts: 2000 x), HCl -pH2..... | 104 |
| Abbildung 5-41: | REM-Aufnahmen von korrodierten Zementsteinen (links: 500 x, rechts: 2000 x), H_2SO_4 -pH3..... | 104 |
| Abbildung 5-42: | REM-Aufnahmen von korrodierten Zementsteinen (links: 2000 x, rechts: 1000 x), NH_4NO_3 | 104 |
| Abbildung 5-43: | Vergleich der IR-Spektren des unkorrodierten REF-0 mit hydratisiertem C_3S | 106 |
| Abbildung 5-44: | Vergleich der IR-Spektren des vollständig korrodierten REF-0 mit Kieselgel (links) und des Übergangsbereichs von REF-0 mit dem unkorrodierten REF-0 (rechts), HCl -pH2..... | 107 |
| Abbildung 5-45: | Vergleich der IR-Spektren des korrodierten REF-0 mit Gips, H_2SO_4 -pH3 (links) und des korrodierten und unkorrodierten REF-0, NH_4NO_3 -480 (rechts)..... | 107 |
| Abbildung 5-46: | Ortselementnetz für die Simulationsberechnungen..... | 113 |
| Abbildung 5-47: | Phasenentwicklung der Simulation (REF-0, stationär, HCl -pH1)..... | 115 |
| Abbildung 5-48: | C-S-H-Phasen-Entwicklung der Simulation (REF-0, stationär, HCl -pH1)..... | 116 |
| Abbildung 5-49: | Vergleich der Ca/Si-Verhältnisse während der Simulation in Abhängigkeit vom pH-Wert (REF-0, HCl)..... | 117 |
| Abbildung 5-50: | Vergleich der Ca/Si-Verhältnisse während der Simulation in Abhängigkeit von der Porosität (HCl -pH1)..... | 119 |
| Abbildung 5-51: | Vergleich der Ca/Si-Verhältnisse während der Simulation in Abhängigkeit vom Mörtel und von der Lagerungsvariante (HCl -pH1)..... | 120 |

| | | |
|-----------------|---|-----|
| Abbildung 5-52: | Vergleich der Ca/Si-Verhältnisse der Simulation und μ -RFA-Messungen von REF-0 (links) und REF-1 (rechts) (HCl-pH2)..... | 121 |
| Abbildung 5-53: | Simulationsergebnisse in Abhängigkeit vom pH-Wert (REF-1, H ₂ SO ₄) (links: Ca/Si-Verhältnisse; rechts: SO ₄ -Anteil in den vorhandenen Festphasen)..... | 123 |
| Abbildung 5-54: | Phasenentwicklung der Simulation (REF-1, stationär, H ₂ SO ₄ -pH1)..... | 124 |
| Abbildung 5-55: | Vergleich der Simulationsergebnisse in Abhängigkeit von der Porosität (H ₂ SO ₄ -pH2) (links: Ca/Si-Verhältnisse; rechts: SO ₄ -Anteil in den vorhandenen Festphasen) | 125 |
| Abbildung 5-56: | Vergleich der Ca/Si-Verhältnisse während der Simulation in Abhängigkeit vom Mörtel und von der Lagerungsvariante (H ₂ SO ₄ -pH2 / H ₂ SO ₄ -pH1)..... | 126 |
| Abbildung 5-57: | Vergleich der Simulationsergebnisse mit den μ -RFA-Messungen von REF-0 (H ₂ SO ₄ -pH3) (links: Ca/Si-Verhältnisse; rechts: SO ₄ -Anteil in den vorhandenen Festphasen) | 127 |
| Abbildung 5-58: | Phasenverlauf nach einer Simulationsdauer von 70 Tagen (REF-0, NH ₄ NO ₃ -50) | 128 |
| Abbildung 5-59: | Vergleich der Simulationsergebnisse mit den μ -RFA-Messungen von REF-0 (NH ₄ NO ₃ -50)..... | 129 |
| Abbildung 6-1: | Abweichungen der berechneten kapillaren Wasseraufnahmekoeffizienten mit angepasster Porosität ($r > 25$ nm) berechnet nach Gaber mit $c = 0,025$ (links) und berechnet nach Garrecht mit $a = 13$ (rechts)..... | 147 |
| Abbildung 6-2: | Abweichungen der berechneten Diffusionskoeffizienten mit angepasster Porosität ($r > 5$ nm) berechnet nach Garboczi/Bentz (links) und berechnet nach Oh/Jang (rechts)..... | 149 |
| Abbildung 7-1: | Vergleich von experimenteller und berechneter Porenradienverteilung REF-0 (Variante 1) (NH ₄ NO ₃) | 164 |
| Abbildung 7-2: | Vergleich von experimenteller und berechneter Porenradienverteilung aller Mörtel (Variante 2) (NH ₄ NO ₃) | 165 |
| Abbildung 7-3: | Vergleich von experimenteller und berechneter Porenradienverteilung der Mörtel REF-2 und REF-4 (Variante 3 und 4) (NH ₄ NO ₃) | 166 |
| Abbildung 7-4: | Berechnete Porenradienverteilung der korrodierten Mörtel REF-1 (Variante 2) und REF-2 (Variante 4) (HCl und NH ₄) | 167 |

Anhang

| | | |
|----------------|---|-----|
| Abbildung A-1: | Bromid-Verteilungskurven der verwendeten Mörtel (Gegenüberstellung der mit Transreac berechneten und mittels μ -RFA gemessenen Werte) | 194 |
| Abbildung A-2: | MIP-Porenradienverteilung von REF-0 (Messung von Pulverproben), Vergleich korrodierter (HCl) und nicht korrodierter Proben mit Normsand in unterschiedlichen Fraktionen..... | 195 |
| Abbildung A-3: | Bromid-Verteilungskurven der korrodierten Mörtel (NH ₄ NO ₃ -480) (Gegenüberstellung der mit Transreac berechneten und mittels μ RFA gemessenen Werte)..... | 196 |
| Abbildung A-4: | REM-Aufnahmen der unkorrodierten Mörtel | 197 |
| Abbildung A-5: | XRD-Spektrum REF-0 unkorrodiert | 198 |

| | | |
|-----------------|--|-----|
| Abbildung A-6: | XRD-Spektrum REF-0 korrodiert (HCl-pH2)..... | 198 |
| Abbildung A-7: | XRD-Spektrum REF-0 Übergangsbereich (HCl-pH2) | 199 |
| Abbildung A-8: | XRD-Spektrum REF-0 korrodiert (H ₂ SO ₄ -pH3) | 199 |
| Abbildung A-9: | XRD-Spektrum REF-0 korrodiert (NH ₄ SO ₃ -480) | 200 |
| Abbildung A-10: | XRD-Spektren REF-0 im Vergleich – unkorrodiert, Übergangsbereich, korrodiert (HCl-pH2) | 200 |
| Abbildung A-11: | XRD-Spektren REF-0 im Vergleich Übergangsbereich (HCl-pH2) und korrodiert (NH ₄ SO ₃ -480)..... | 201 |
| Abbildung A-12: | Konvektiver Wärmeübergangskoeffizient in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit nach Häupl [62]..... | 203 |
| Abbildung A-13: | Zusammensetzung der Porenflüssigkeit von normal erhärtetem CEM I 52,5 nach Stark und Wicht [127]..... | 203 |
| Abbildung A-14: | Vergleich der Porositätsentwicklung während der Simulation in Abhängigkeit von der Ausgangsporosität (HCl-pH1) (links: Absolute Werte; rechts: Prozentuale Zunahme)..... | 204 |
| Abbildung A-15: | Abweichungen der berechneten kapillaren Wasseraufnahmekoeffizienten der unkorrodierten Mörtel berechnet nach Gaber (Verwendung der angegebenen Konstanten) | 204 |
| Abbildung A-16: | Abweichungen der berechneten kapillaren Wasseraufnahmekoeffizienten der korrodierten Mörtel berechnet nach Gaber (Verwendung der angegebenen Konstanten) | 205 |
| Abbildung A-17: | Abweichungen der berechneten kapillaren Wasseraufnahmekoeffizienten der unkorrodierten Mörtel berechnet nach Garrecht (Verwendung der angegebenen Konstanten) | 205 |
| Abbildung A-18: | Abweichungen der berechneten kapillaren Wasseraufnahmekoeffizienten der korrodierten Mörtel berechnet nach Garrecht (Verwendung der angegebenen Konstanten) | 205 |
| Abbildung A-19: | Abweichungen der berechneten Diffusionskoeffizienten der unkorrodierten Mörtel berechnet nach Garboczi und Bentz (Verwendung der angegebenen Konstanten) | 206 |
| Abbildung A-20: | Abweichungen der berechneten Diffusionskoeffizienten der korrodierten Mörtel berechnet nach Garboczi und Bentz (Verwendung der angegebenen Konstanten) | 206 |
| Abbildung A-21: | Abweichungen der berechneten Diffusionskoeffizienten der unkorrodierten Mörtel berechnet nach Oh und Jang (Verwendung der angegebenen Konstanten)..... | 206 |
| Abbildung A-22: | Abweichungen der berechneten Diffusionskoeffizienten der korrodierten Mörtel berechnet nach Oh und Jang (Verwendung der angegebenen Konstanten)..... | 207 |
| Abbildung A-23: | Abweichungen der berechneten Diffusionskoeffizienten der unkorrodierten Mörtel berechnet nach Gaber (Verwendung der angegebenen Konstanten)..... | 207 |
| Abbildung A-24: | Abweichungen der berechneten Diffusionskoeffizienten der korrodierten Mörtel berechnet nach Gaber (Verwendung der angegebenen Konstanten)..... | 207 |
| Abbildung A-25: | Abweichungen der berechneten Diffusionskoeffizienten der unkorrodierten Mörtel berechnet nach Gunstmann (Verwendung der angegebenen Konstanten)..... | 208 |

-
- Abbildung A-26: Abweichungen der berechneten Diffusionskoeffizienten der korrodierten Mörtel berechnet nach Gunstmann (Verwendung der angegebenen Konstanten) 208*
- Abbildung A-27: Abweichungen der berechneten Diffusionskoeffizienten der unkorrodierten Mörtel berechnet nach Schmidt (Verwendung der angegebenen Konstanten) 208*
- Abbildung A-28: Abweichungen der berechneten Diffusionskoeffizienten der korrodierten Mörtel berechnet nach Schmidt (Verwendung der angegebenen Konstanten) 209*
- Abbildung A-29: Abweichungen der berechneten Diffusionskoeffizienten der unkorrodierten Mörtel berechnet nach Maekawa (Verwendung der angegebenen Konstanten) 209*
- Abbildung A-30: Abweichungen der berechneten Diffusionskoeffizienten der korrodierten Mörtel berechnet nach Maekawa (Verwendung der angegebenen Konstanten) 209*

TABELLENVERZEICHNIS

| | | |
|---------------|---|----|
| Tabelle 2-1: | <i>Hauptklinkerphasen im Portlandzement nach Stark und Wicht [127].....</i> | 15 |
| Tabelle 2-2: | <i>Übersicht über mögliche Festphasen im Zementstein.....</i> | 17 |
| Tabelle 2-3: | <i>Porengrößenklassifikation nach Setzer (dargestellt in [109])</i> | 22 |
| Tabelle 2-4: | <i>Porengrößenklassifikation nach Mindess et al. [94]</i> | 23 |
| Tabelle 2-5: | <i>C-S-H-Phasen-Modell nach Taylor [129].....</i> | 24 |
| Tabelle 2-6: | <i>C-S-H-Phasen-Modell nach Kulik und Kersten [79].....</i> | 24 |
| Tabelle 2-7: | <i>Grenzwerte der Expositionsclassen bei chemischem Angriff durch Boden, Grundwasser und Abwasser (nach DIN EN 206 [33] ergänzt durch DIN 19573 [26])</i> | 34 |
| Tabelle 2-8: | <i>Angriffsstärke von Wässern und Säuren in Abhängigkeit vom pH-Wert nach DIN 19573 [26]</i> | 35 |
| Tabelle 2-9: | <i>Zusammenstellung aktuell verfügbarer Modelle zur Simulation von Korrosionsprozessen in zementgebundenen Baustoffen mit Literaturquellen (aufbauend auf Schmidt [115])</i> | 42 |
| Tabelle 2-10: | <i>Notwendige Daten zur Charakterisierung eines Materials für eine Simulation mit Transreac nach Jehn [71] (Auswahl für die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Simulationen)</i> | 44 |
| Tabelle 3-1: | <i>μ-RFA-Messeinstellungen für die Diffusionsversuche.....</i> | 55 |
| Tabelle 3-2: | <i>Ionendiffusionskoeffizienten und ihre Verhältnswerte (bezogen auf Na⁺) in freier Lösung [83] [116].....</i> | 56 |
| Tabelle 4-1: | <i>Mörtelrezepturen für REF-0', REF-A, REF-D, KOM-M und KOM-P (die genauen Rezepturen liegen vor).....</i> | 58 |
| Tabelle 4-2: | <i>Mörtelrezepturen für REF-0, REF-1, REF-2, REF-3 und REF-4</i> | 58 |
| Tabelle 4-3: | <i>Frischmörteleigenschaften aller Mörtel</i> | 59 |
| Tabelle 4-4: | <i>Trockenrohichte, Porosität und Druckfestigkeit aller Mörtel.....</i> | 62 |
| Tabelle 4-5: | <i>Wasseraufnahmekoeffizienten aller Mörtel (Werte nach 24 bzw. 8 Stunden)</i> | 63 |
| Tabelle 4-6: | <i>Diffusionskoeffizienten und Eindringtiefen für Bromid für alle gemessenen Mörtel</i> | 66 |
| Tabelle 5-1: | <i>Übersicht der Parameterkombinationen (Serie 1).....</i> | 71 |
| Tabelle 5-2: | <i>Zeitlicher Überblick über die Versuche mit instationären Randbedingungen (Serie 1).....</i> | 72 |
| Tabelle 5-3: | <i>Zeitlicher Überblick über die Versuche mit instationären Randbedingungen (Serie 2).....</i> | 72 |
| Tabelle 5-4: | <i>Probenübersicht für die Versuche zur Änderung von Porenstruktur und Transportkoeffizienten</i> | 91 |
| Tabelle 5-5: | <i>MIP-Porositäten der korrodierten und unkorrodierten Mörtel bezogen auf das Gesamtvolumen</i> | 95 |
| Tabelle 5-6: | <i>MIP-Porositäten der korrodierten und unkorrodierten Mörtel bezogen auf den Zementsteinanteil.....</i> | 95 |

| | | |
|---------------|--|-----|
| Tabelle 5-7: | Kapillare Wasseraufnahmekoeffizienten (Werte nach 1 Stunde) der korrodierten und unkorrodierten Mörtel..... | 98 |
| Tabelle 5-8: | Diffusionskoeffizienten und Eindringtiefen (Bromid) für die korrodierten und unkorrodierten Mörtel..... | 98 |
| Tabelle 5-9: | μ -RFA-Elementzusammensetzung der unkorrodierten und korrodierten Pulverproben (in M.-%)..... | 105 |
| Tabelle 5-10: | Einzelhydratationsgrade für die Zementklinkerphasen für die Simulation (in %). | 111 |
| Tabelle 5-11: | Rechnerisch ermittelter hydratisierter Phasenbestand der Mörtel REF-0, REF-1 und REF-2 (in Mol/m ³) | 111 |
| Tabelle 5-12: | Chemische Zusammensetzung der Lösungen für die Simulationsberechnungen (in Mol/m ³)..... | 112 |
| Tabelle 5-13: | Verwendete Parameter der Klimadaten und Übergangsbedingungen für die Simulationsberechnungen | 114 |
| Tabelle 5-14: | Berechnete Porositäten der korrodierten und unkorrodierten Mörtel bezogen auf das Gesamtvolumen (REF-0, HCl) | 118 |
| Tabelle 5-15: | Berechnete Porositäten der korrodierten und unkorrodierten Mörtel bezogen auf den Zementsteinanteil (REF-0, HCl) | 119 |
| Tabelle 6-1: | Werte für die empirischen Konstanten p und q des Gunstmann-Modells [58] [115] | 143 |
| Tabelle 7-1: | Mit Transreac berechneter hydratisierter Phasenbestand von REF-0 (Umrechnung von mol/m ³ in Vol.-%)..... | 158 |
| Tabelle 7-2 | Korngrößenbereiche der Hauptphasen im Zementstein aus der Literatur (s. Abschnitt 2.1.3)..... | 159 |
| Tabelle 7-3: | Mögliche Wahl der Grenzzadien für das Porenstrukturänderungs-Modell (Variante 1)..... | 163 |
| Tabelle 7-4: | Mögliche Wahl der Grenzzadien für das Porenstrukturänderungs-Modell (Variante 2)..... | 165 |
| Tabelle 7-5: | Variation der Grenzzadien von Portlandit für das Porenstrukturänderungs-Modell (Variante 3 und 4)..... | 166 |

Anhang

| | | |
|--------------|---|-----|
| Tabelle A-1: | Berechnung der Phasenzusammensetzung nach Bogue (dargestellt in Schmidt [115]) | 193 |
| Tabelle A-2: | Zusammensetzung der verwendeten Zemente..... | 193 |
| Tabelle A-3: | Übersicht der verwendeten Spezies für die Simulationsberechnungen mit Transreac | 202 |
| Tabelle A-4: | Mittels Bogue-Berechnung ermittelte, reaktive Phasenzusammensetzung der Mörtel im nicht reagierten Ausgangszustand (in Mol/m ³)..... | 203 |
| Tabelle A-5: | Rechnerisch ermittelter Phasenbestand der Mörtel im unkorrodierten und korrodierten Zustand (NH ₄ NO ₃) (in Mol/m ³) | 210 |

ANHANG

Zementzusammensetzung

Tabelle A-1: Berechnung der Phasenzusammensetzung nach Bogue (dargestellt in Schmidt [115])

| Bogue-Verfahren | |
|--|--|
| Für ein Verhältnis von $Al_2O_3 / Fe_2O_3 \geq 0,6385$: | Für ein Verhältnis von $Al_2O_3 / Fe_2O_3 < 0,6385$: |
| $C_3S = 4,0715 \cdot CaO - 7,5998 \cdot SiO_2 - 1,4298 \cdot Fe_2O_3 - 6,7178 \cdot Al_2O_3 - 2,8517 \cdot SO_3$ | $C_3S = 4,0715 \cdot CaO - 7,5998 \cdot SiO_2 - 2,8595 \cdot Fe_2O_3 - 4,4785 \cdot Al_2O_3 - 2,8517 \cdot SO_3$ |
| $C_2S = 2,8666 \cdot SiO_2 - 0,7544 \cdot C_3S$ | $C_2S = 2,8666 \cdot SiO_2 - 0,7544 \cdot C_3S$ |
| $C_3A = 2,65 \cdot Al_2O_3 - 1,692 \cdot Fe_2O_3$ | $C_3A = 0$ |
| $C_4AF = 3,0432 \cdot Fe_2O_3$ | $C_4AF = 4,7661 \cdot Al_2O_3$ |
| $C_2F = 0$ | $C_2F = 1,7023 \cdot Fe_2O_3 - 2,6661 \cdot Al_2O_3$ |
| $CaSO_4 = 1,7004 \cdot SO_3$ | $CaSO_4 = 1,7004 \cdot SO_3$ |

Tabelle A-2: Zusammensetzung der verwendeten Zemente

| | CEM I 42,5 R-HS/NA (1) / CEM I 42,5 R-SR O/NA ^a | CEM I 42,5 R-HS/NA (2) | CEM I 52,5 R-HS/NA |
|---|---|------------------------|--------------------|
| | [M.-%] | [M.-%] | [M.-%] |
| Chemische Zusammensetzung | | | |
| SiO ₂ | 20,0 | 21,1 | 22,1 |
| Al ₂ O ₃ | 3,8 | 3,7 | 3,1 |
| Fe ₂ O ₃ | 6,8 | 4,9 | 5,7 |
| CaO | 63,4 | 64,3 | 65,2 |
| MgO | 0,8 | 0,8 | 0,8 |
| Na ₂ O | 0,1 | 0,2 | 0,2 |
| K ₂ O | 0,7 | 0,6 | 0,4 |
| SO ₃ | 2,2 | 2,3 | 2,2 |
| Mineralogische Zusammensetzung (Berechnung nach Bogue) | | | |
| C ₃ S | 63,4 | 63,0 | 61,0 |
| C ₂ S | 9,5 | 12,9 | 17,3 |
| C ₃ A | 0,0 | 1,5 | 0,0 |
| C ₂ F | 1,4 | 0,0 | 1,4 |
| C ₄ AF | 18,1 | 14,9 | 14,8 |

^a Es handelt sich um den gleichen Zement. In Abhängigkeit vom Herstellungstermin hat sich die Bezeichnung geändert. Die Angabe der Zusammensetzung ist beispielhaft.

Bromid-Verteilungskurven der verwendeten Mörtel (Diffusion)

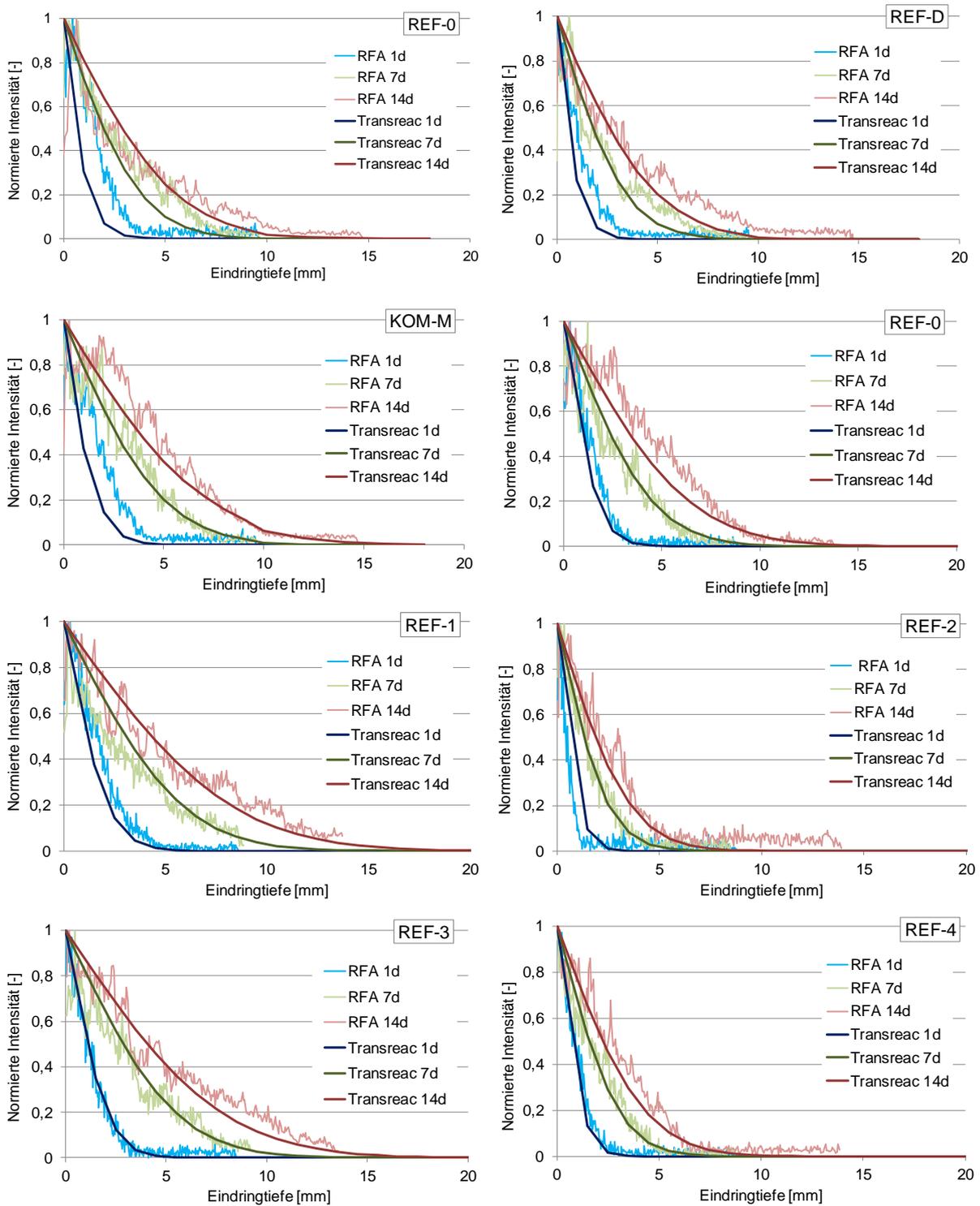
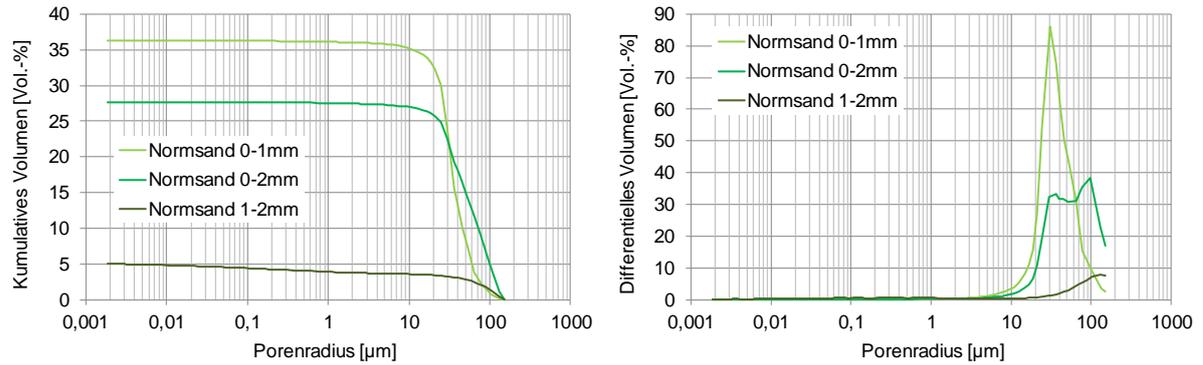


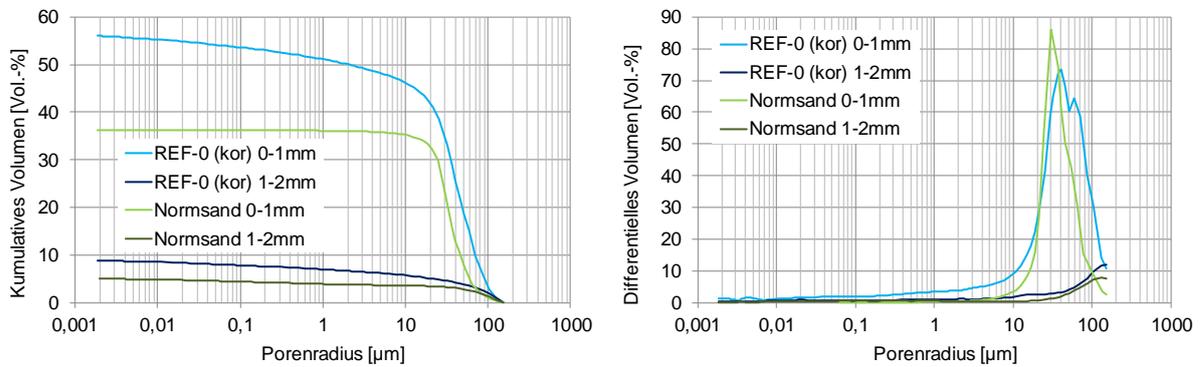
Abbildung A-1: Bromid-Verteilungskurven der verwendeten Mörtel (Gegenüberstellung der mit Transreac berechneten und mittels μ -RFA gemessenen Werte)

MIP-Porenradienverteilungen (Pulverproben)

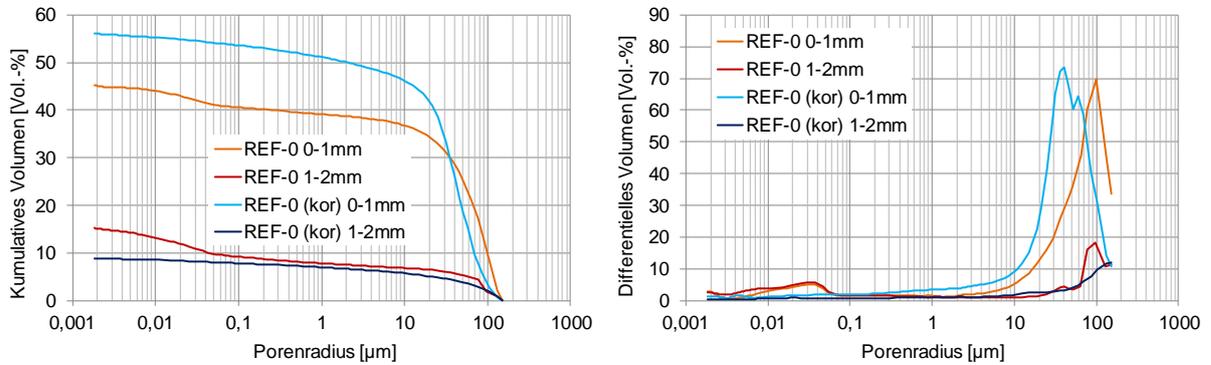
Vergleich Normsand unterschiedlicher Fraktionen:



Vergleich korrodierter REF-0 (HCl) und Normsand unterschiedlicher Fraktionen:



Vergleich korrodierter (HCl) und unkorrodierter REF-0 unterschiedlicher Fraktionen:



Vergleich unkorrodierter REF-0 unterschiedlicher Fraktionen und Probestück (10 x 10 x 20 mm³):

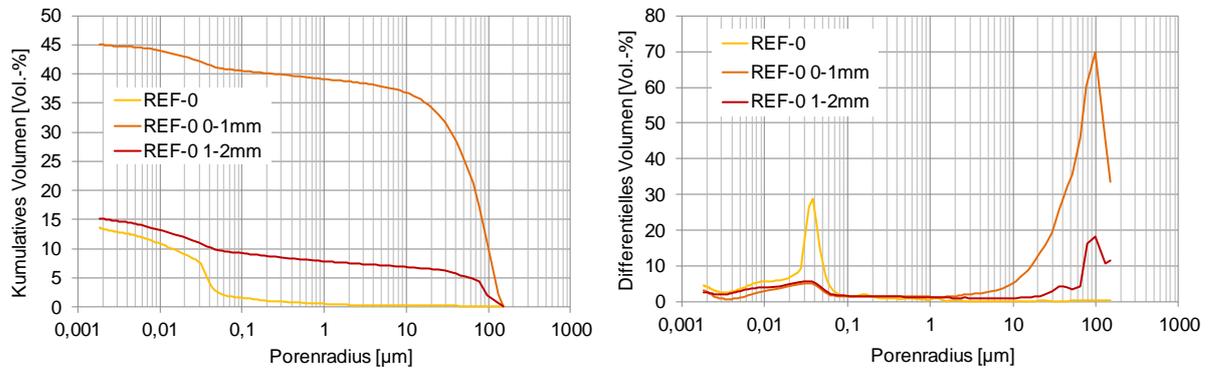


Abbildung A-2: MIP-Porenradienverteilung von REF-0 (Messung von Pulverproben), Vergleich korrodierter (HCl) und nicht korrodierter Proben mit Normsand in unterschiedlichen Fraktionen

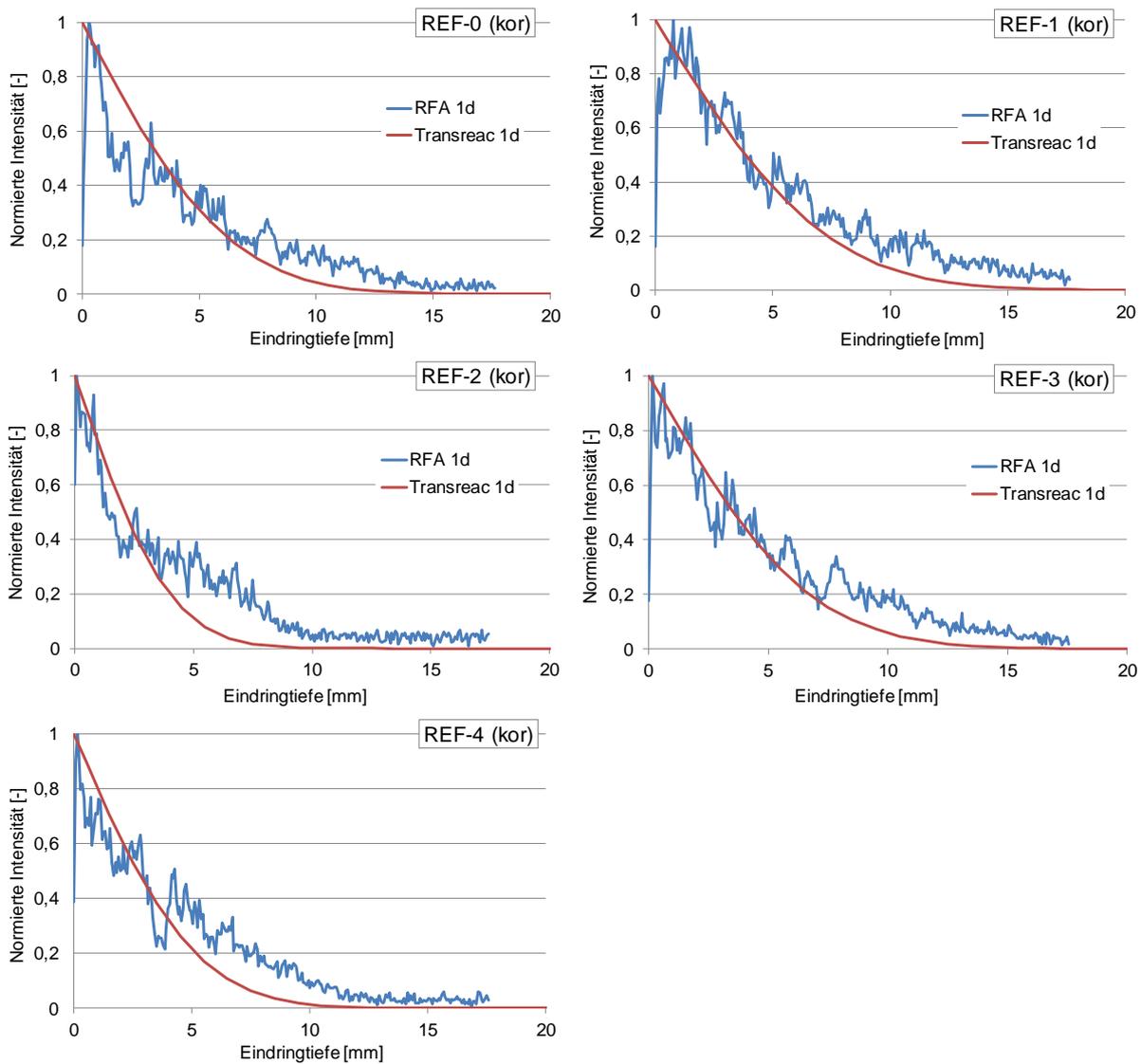
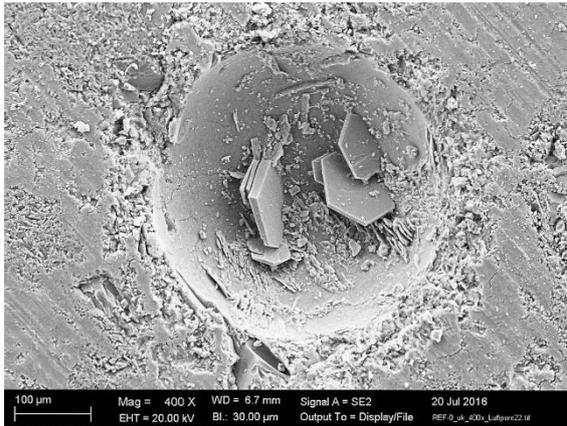
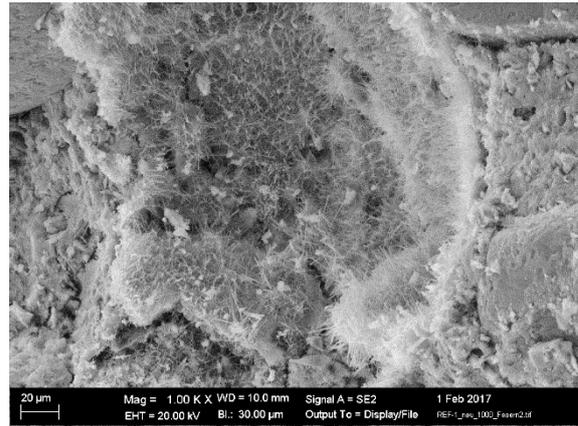
Bromid-Verteilungskurven der korrodierten Mörtel (Diffusion)

Abbildung A-3: Bromid-Verteilungskurven der korrodierten Mörtel (NH₄NO₃-480) (Gegenüberstellung der mit Transreac berechneten und mittels μ RFA gemessenen Werte)

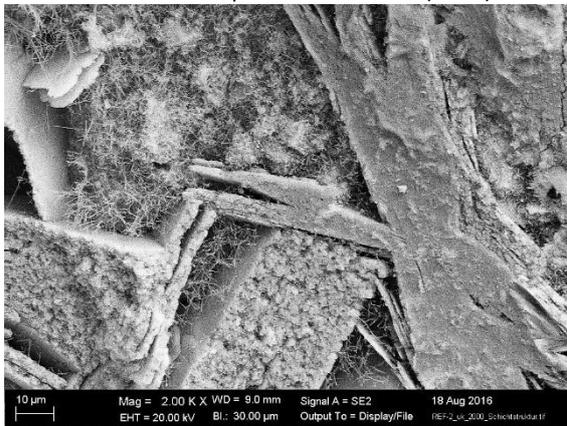
REM-Aufnahmen der verwendeten Mörtel



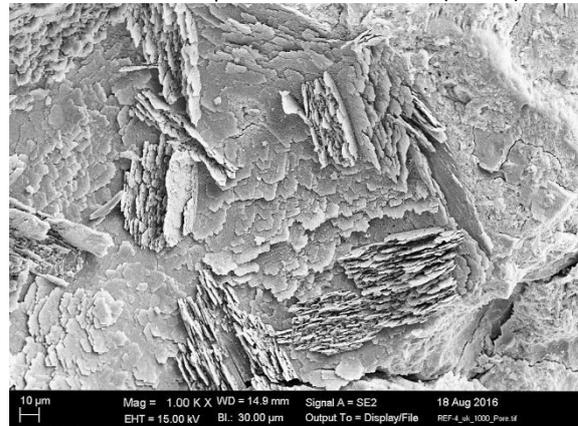
REF-0: Luftpore mit Portlandit (400 x)



REF-1: Luftpore mit feinen Fasern (1000 x)



REF-2: Schichtstruktur und Fasern (2000 x)



REF-4: unregelmäßige Rosetten (1000 x)

Abbildung A-4: REM-Aufnahmen der unkorrodierten Mörtel

XRD-Spektren von REF-0 (unkorrodiert und korrodiert)

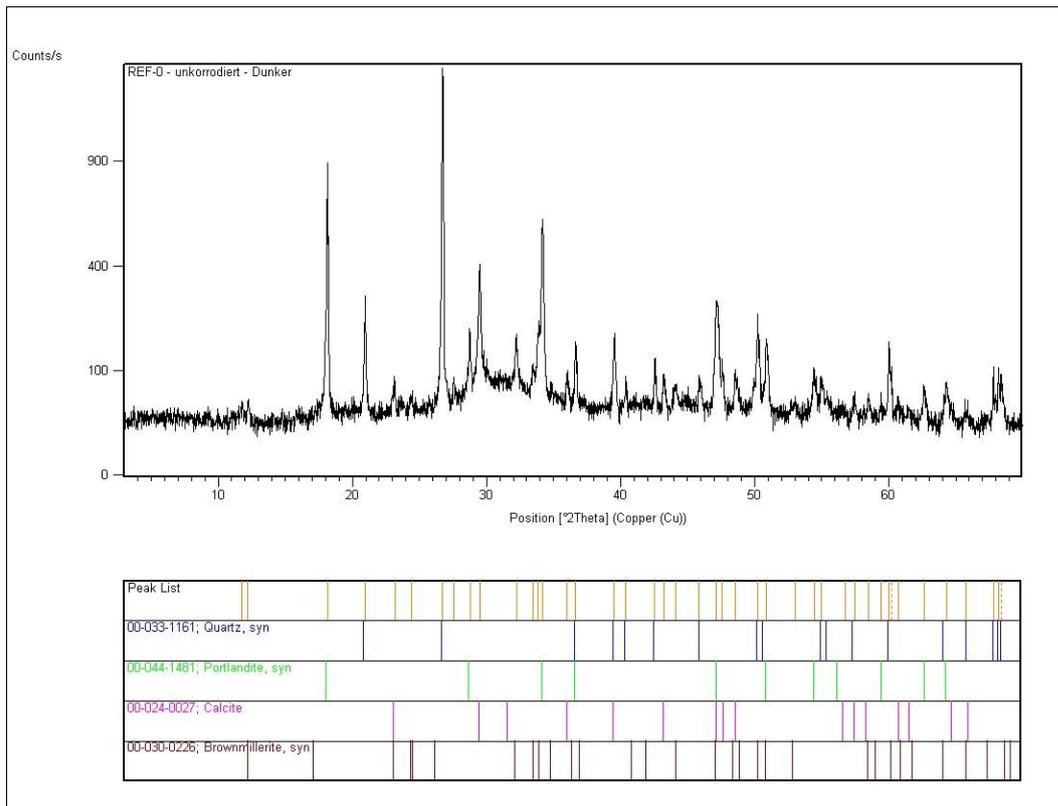


Abbildung A-5: XRD-Spektrum REF-0 unkorrodiert

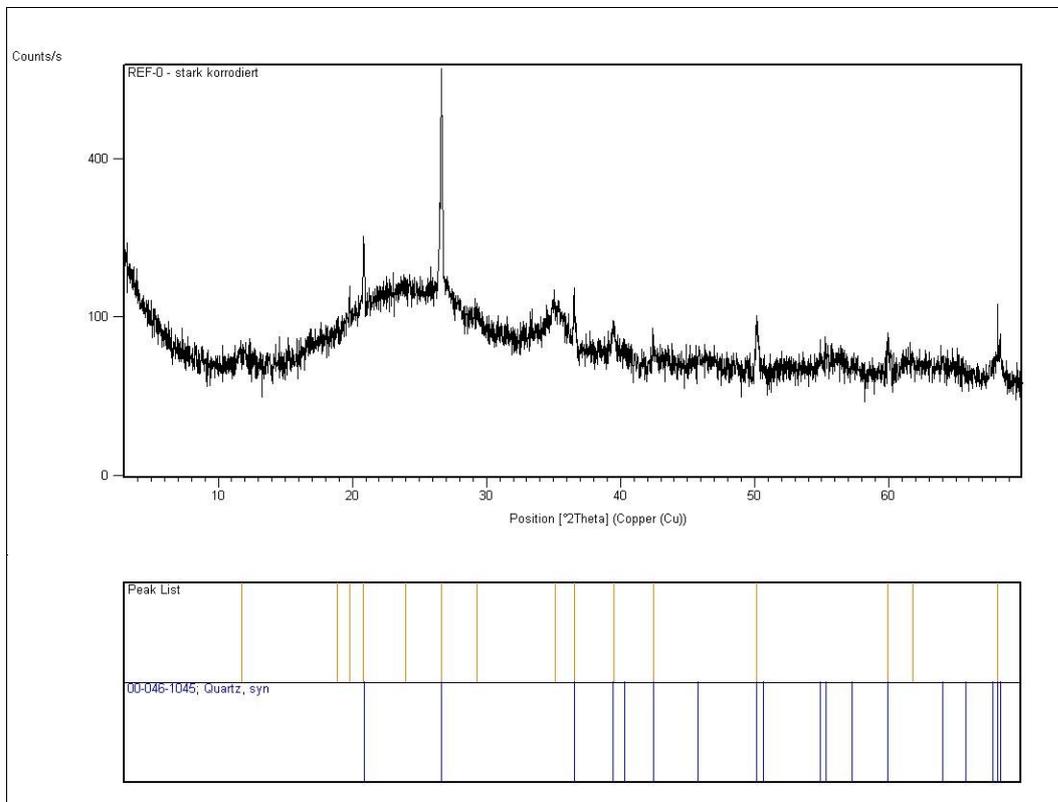


Abbildung A-6: XRD-Spektrum REF-0 korrodiert (HCl-pH2)

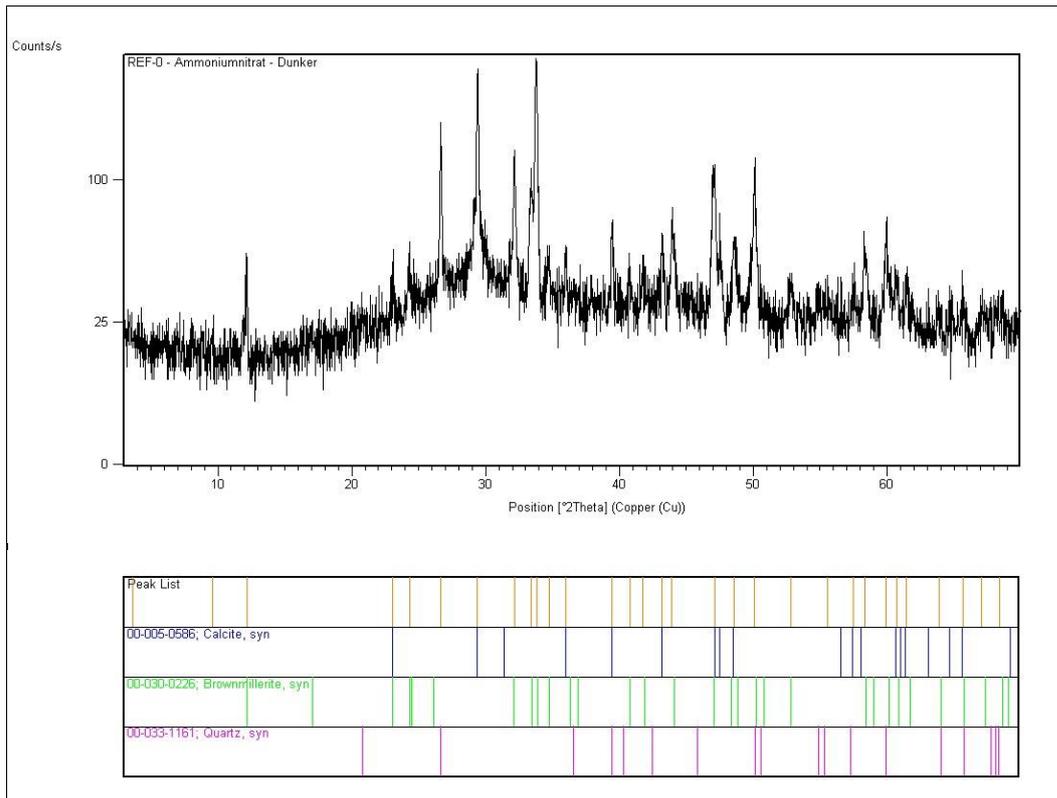


Abbildung A-9: XRD-Spektrum REF-0 korrodiert (NH₄SO₃-480)

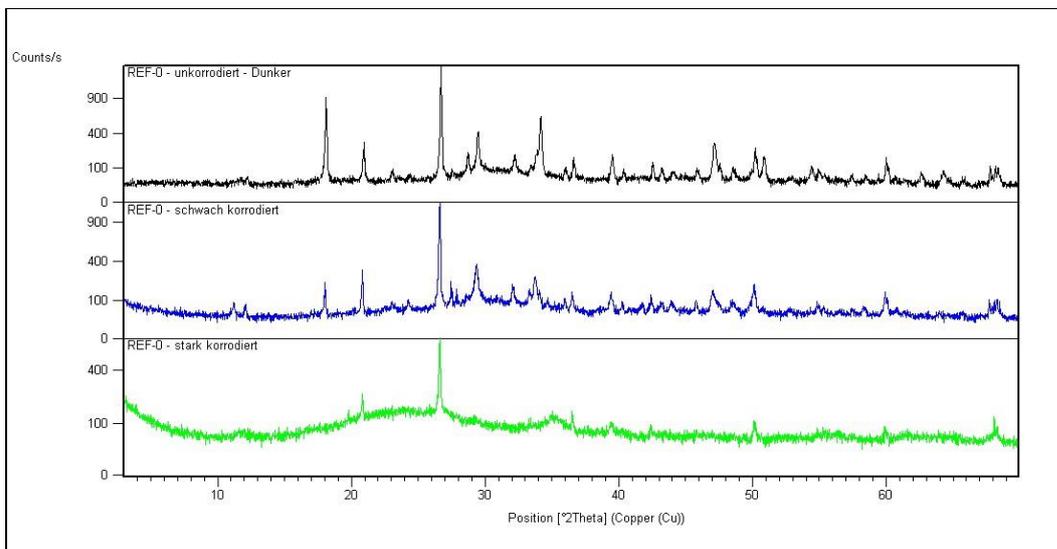


Abbildung A-10: XRD-Spektren REF-0 im Vergleich – unkorrodiert, Übergangsbereich, korrodiert (HCl-pH2)

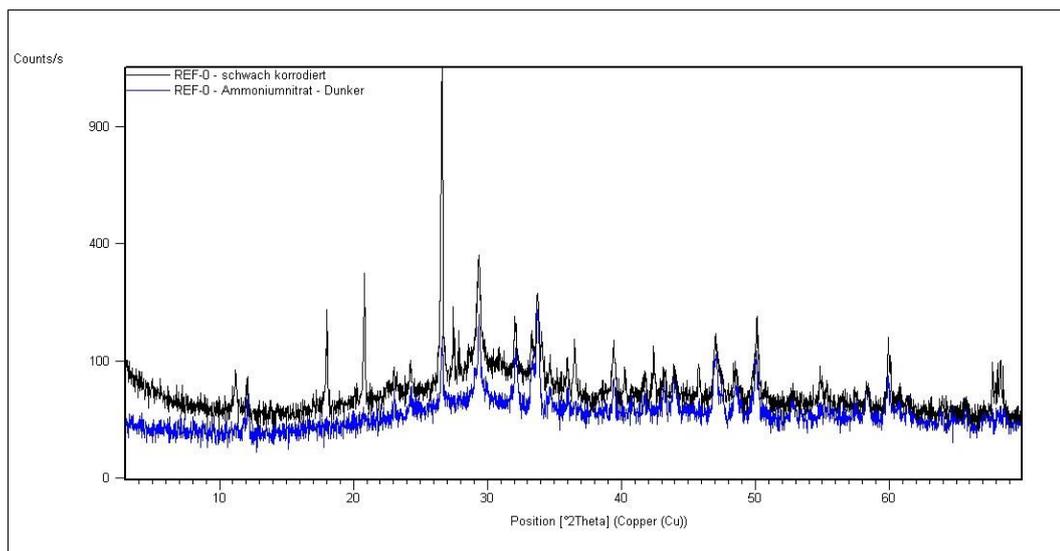


Abbildung A-11: XRD-Spektren REF-0 im Vergleich Übergangsbereich (HCl-pH2) und korrodiert (NH₄SO₃-480)

Simulationsberechnungen mit Transreac

Tabelle A-3: Übersicht der verwendeten Spezies für die Simulationsberechnungen mit Transreac

| Spezies | | HCl | H ₂ SO ₄ | NH ₄ NO ₃ |
|---------|------------------------------------|-----|--------------------------------|---------------------------------|
| 1 | Gips | X | X | X |
| 2 | Portlandit | X | X | X |
| 5 | Ferrit (C ₂ F) | X | X | X |
| 7 | Aluminatferrit (C ₄ AF) | X | X | X |
| 11 | Belit (C ₂ S) | X | X | X |
| 13 | Alit (C ₃ S) | X | X | X |
| 23 | Aluminium-Monosulfat | X | X | X |
| 25 | Aluminium-Ettringit | X | X | X |
| 28 | Eisen-Monosulfat | X | X | X |
| 29 | Eisen-Ettringit | X | X | X |
| 30 | Anhydrit | X | X | X |
| 37 | Aluminiumoxidhydrat (AlOOH) | X | X | X |
| 39 | Al(OH) ₃ | X | X | X |
| 51 | Aluminat (C ₃ A) | X | X | X |
| 70 | Eisenoxidhydrat (FeOOH) | X | X | X |
| 71 | Fe(OH) ₃ | X | X | X |
| 93 | Wasser | X | X | X |
| 104 | K ₂ O | X | X | X |
| 113 | KOH | X | X | X |
| 136 | NaCl | - | - | X |
| 151 | NaOH | X | X | X |
| 177 | Al(OH) ₄ ⁻ | X | X | X |
| 181 | Ca ²⁺ | X | X | X |
| 197 | Fe(OH) ₄ ⁻ | X | X | X |
| 203 | H ⁺ | X | X | X |
| 206 | K ⁺ | X | X | X |
| 214 | Na ⁺ | X | X | X |
| 228 | OH ⁻ | X | X | X |
| 231 | SO ₄ ²⁻ | X | X | X |
| 236 | NH ₄ ⁺ | - | - | X |
| 237 | Cl ⁻ | X | - | X |
| 242 | Na ₂ O | X | X | X |
| 261 | NH ₃ | - | - | X |
| 262 | NH ₃ gelöst | - | - | X |
| 382 | SiO ₂ (Kulik&Kersten) | X | X | X |
| 383 | Tobermorit I (Kulik&Kersten) | X | X | X |
| 384 | Tobermorit II (Kulik&Kersten) | X | X | X |
| 385 | Jennit (Kulik&Kersten) | X | X | X |

Tabelle A-4: Mittels Bogue-Berechnung ermittelte, reaktive Phasenzusammensetzung der Mörtel im nicht reagierten Ausgangszustand (in Mol/m³)

| Spezies | REF-0 | REF-1 | REF-2 | REF-3 | REF-4 | |
|---------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 13 | C ₃ S | 1359 | 1234 | 1515 | 1270 | 1448 |
| 11 | β-C ₂ S | 158 | 143 | 176 | 147 | 168 |
| 51 | C ₃ A | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | C ₄ AF | 192 | 174 | 214 | 179 | 204 |
| 5 | C ₂ F | 40 | 36 | 44 | 37 | 42 |
| 93 | H ₂ O | 13282 | 18366 | 8609 | 16300 | 11190 |
| 30 | CaSO ₄ | 135 | 123 | 150 | 126 | 144 |
| 242 | Na ₂ O | 12 | 10 | 14 | 11 | 13 |
| 104 | K ₂ O | 35 | 32 | 39 | 32 | 37 |

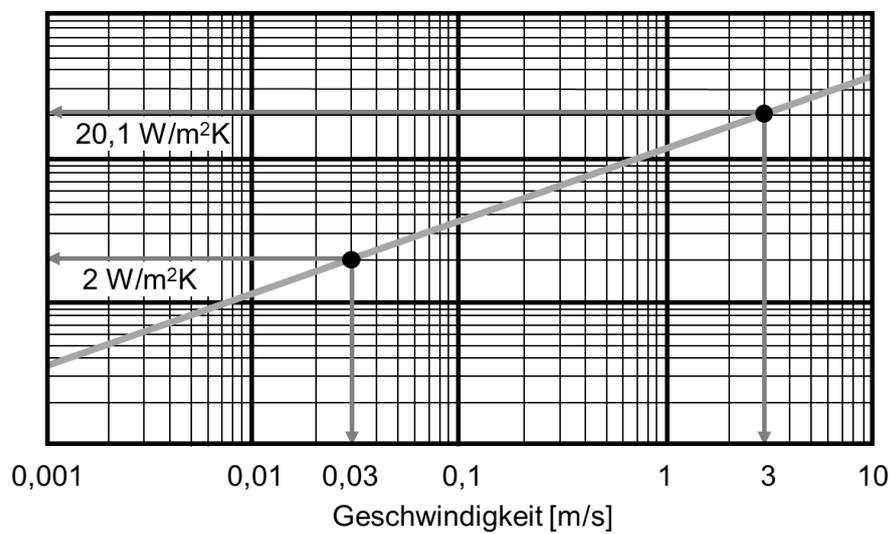


Abbildung A-12: Konvektiver Wärmeübergangskoeffizient in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit nach Häupl [62]

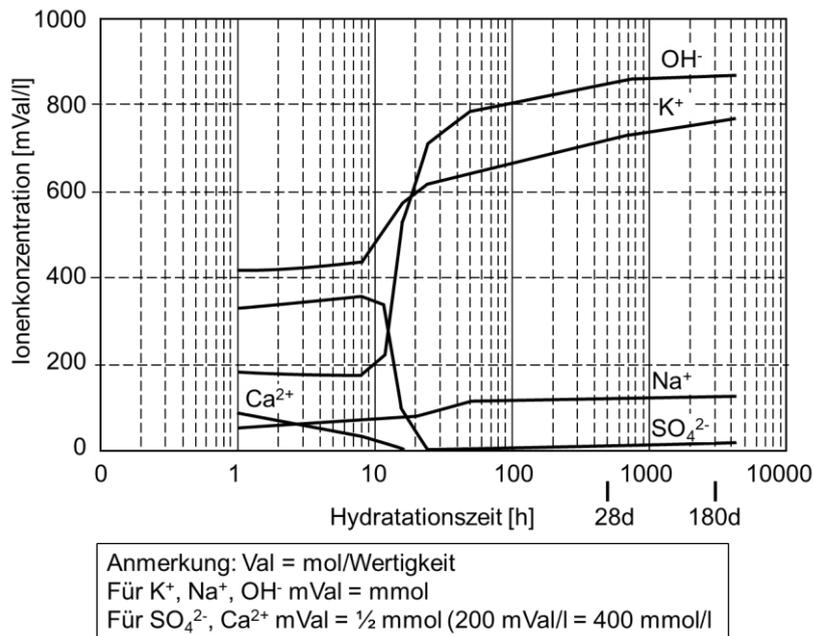


Abbildung A-13: Zusammensetzung der Porenflüssigkeit von normal erhärtetem CEM I 52,5 nach Stark und Wicht [127]

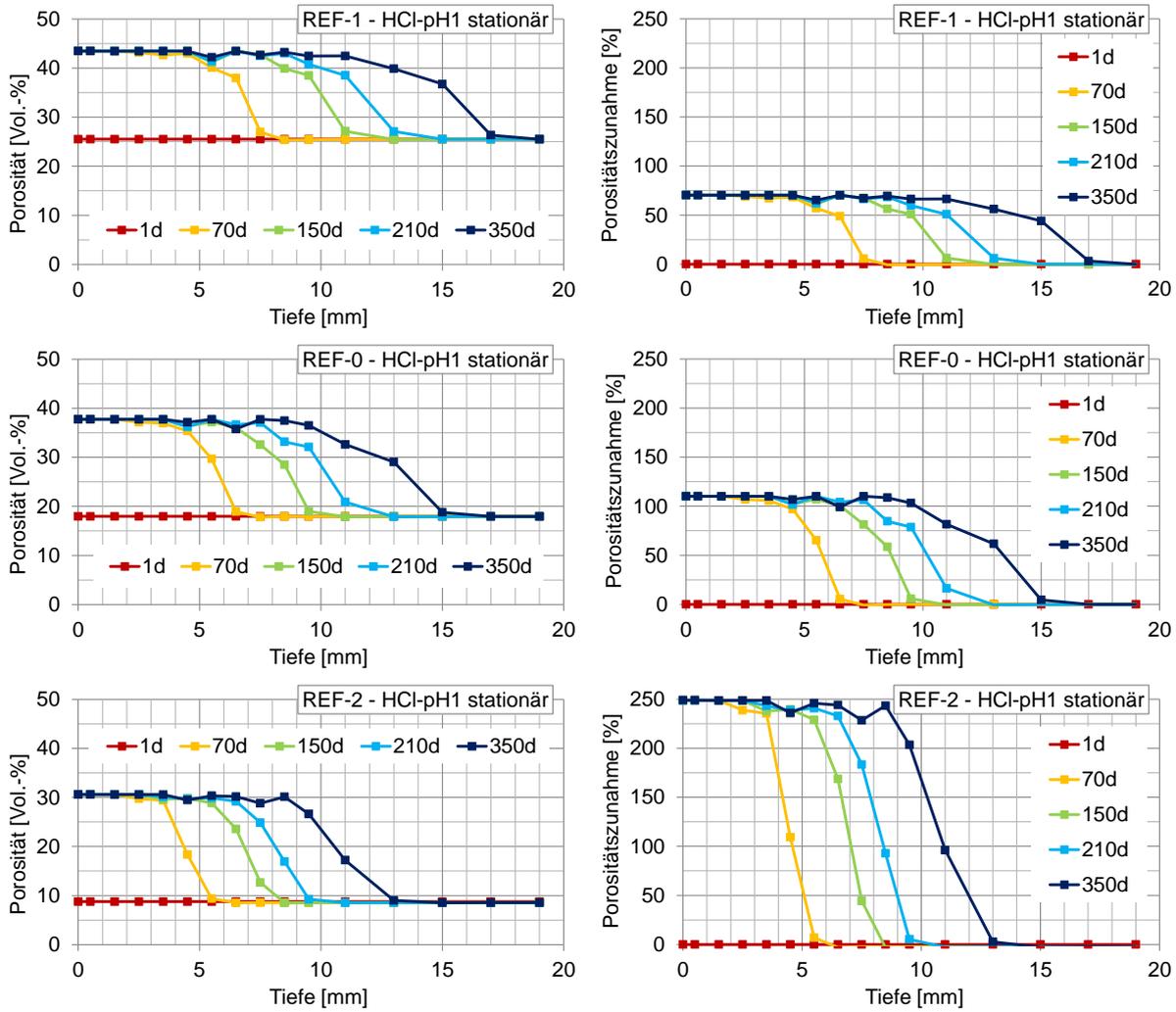


Abbildung A-14: Vergleich der Porositätsentwicklung während der Simulation in Abhängigkeit von der Ausgangsporosität (HCl-pH1) (links: Absolute Werte; rechts: Prozentuale Zunahme)

Porenstrukturmodelle – Kapillare Wasseraufnahme

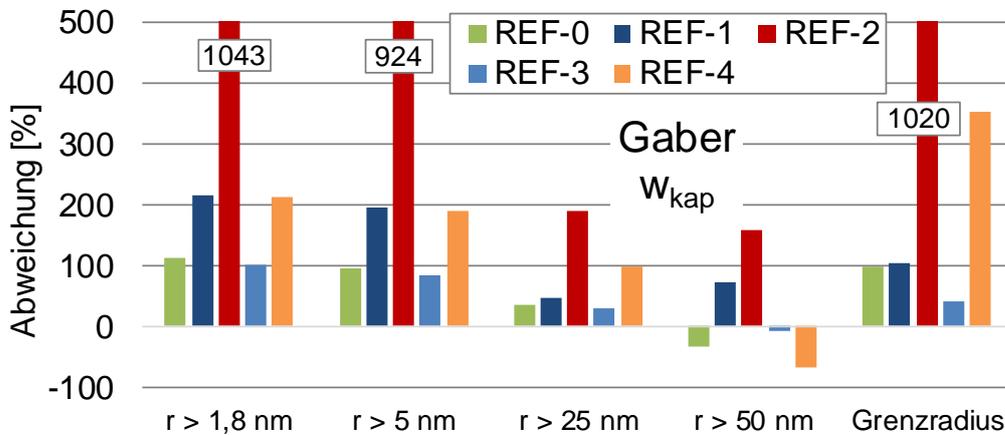


Abbildung A-15: Abweichungen der berechneten kapillaren Wasseraufnahmekoeffizienten der unkorrodierten Mörtel berechnet nach Gaber (Verwendung der angegebenen Konstanten)

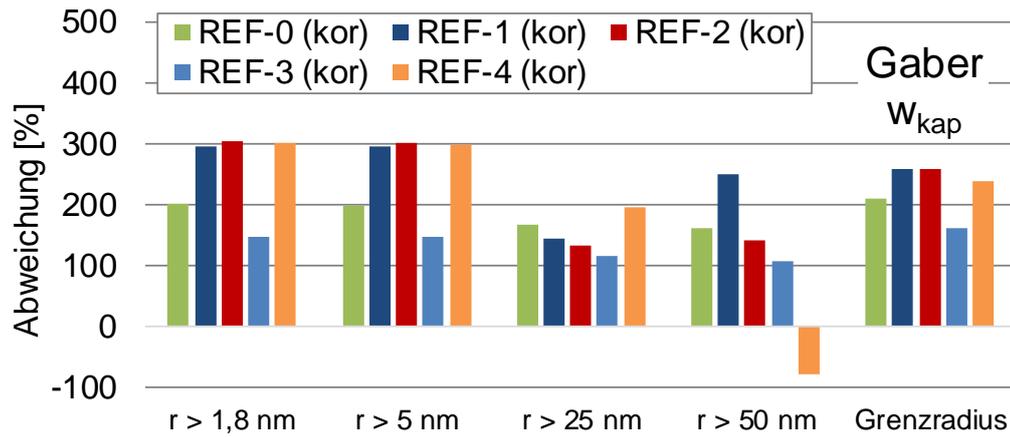


Abbildung A-16: Abweichungen der berechneten kapillaren Wasseraufnahmekoeffizienten der korrodierten Mörtel berechnet nach Gaber (Verwendung der angegebenen Konstanten)

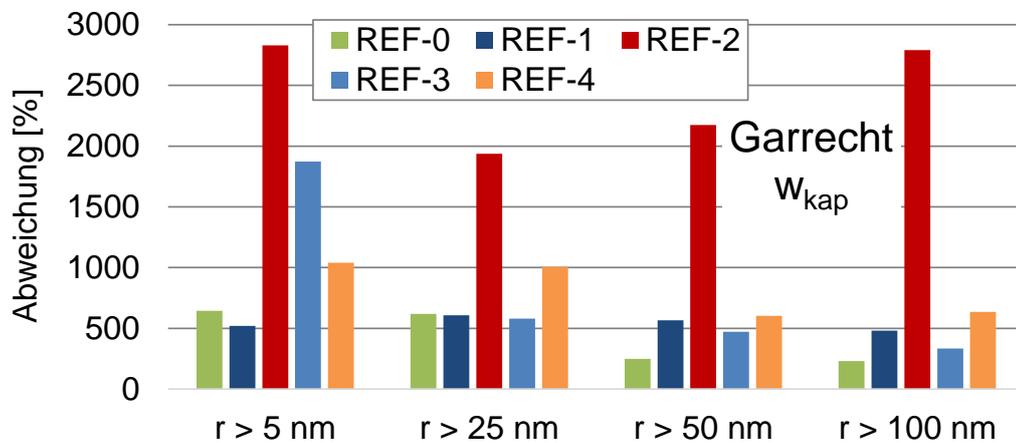


Abbildung A-17: Abweichungen der berechneten kapillaren Wasseraufnahmekoeffizienten der unkorrodierten Mörtel berechnet nach Garrecht (Verwendung der angegebenen Konstanten)

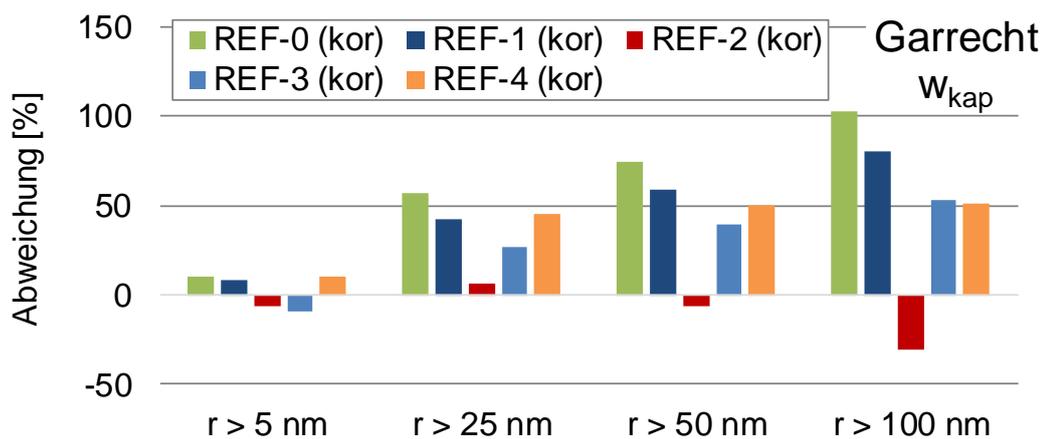


Abbildung A-18: Abweichungen der berechneten kapillaren Wasseraufnahmekoeffizienten der korrodierten Mörtel berechnet nach Garrecht (Verwendung der angegebenen Konstanten)

Porenstrukturmodelle – Diffusion gelöster Teilchen

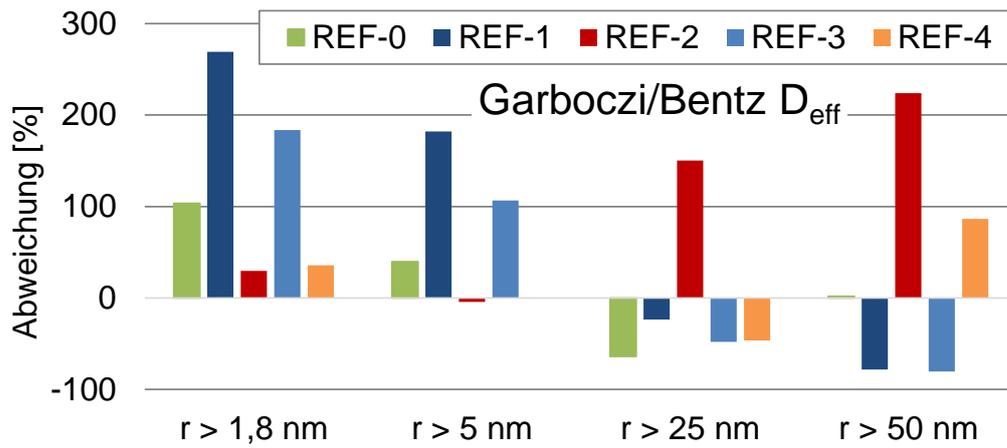


Abbildung A-19: Abweichungen der berechneten Diffusionskoeffizienten der unkorrodierten Mörtel berechnet nach Garboczi und Bentz (Verwendung der angegebenen Konstanten)

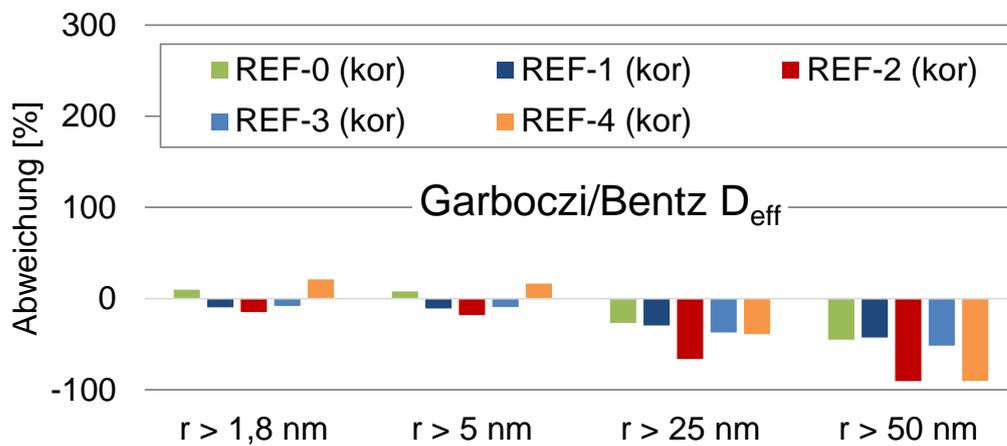


Abbildung A-20: Abweichungen der berechneten Diffusionskoeffizienten der korrodierten Mörtel berechnet nach Garboczi und Bentz (Verwendung der angegebenen Konstanten)

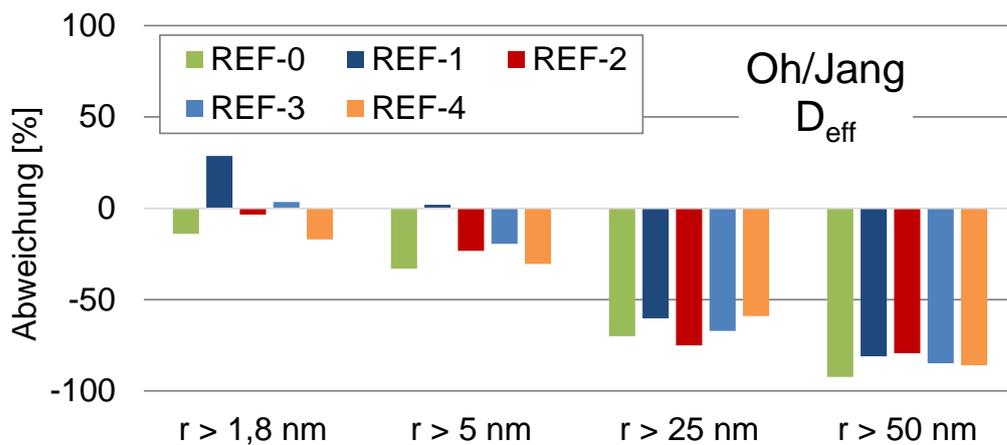


Abbildung A-21: Abweichungen der berechneten Diffusionskoeffizienten der unkorrodierten Mörtel berechnet nach Oh und Jang (Verwendung der angegebenen Konstanten)

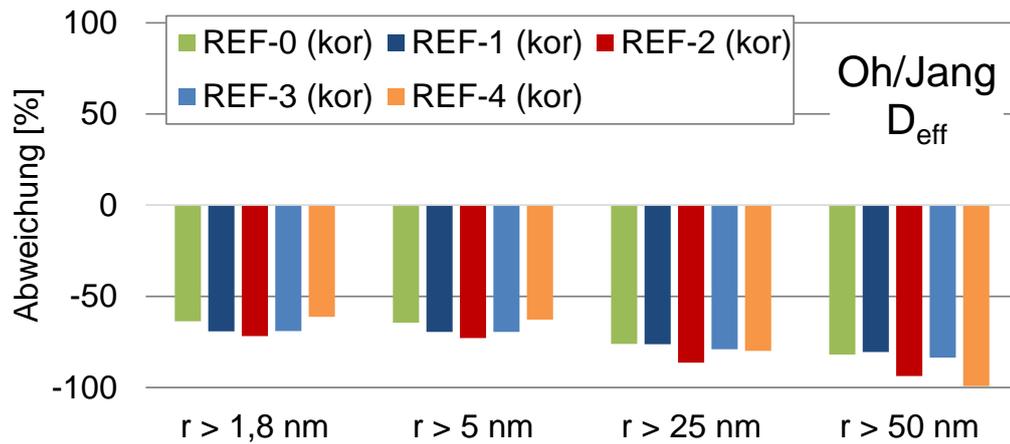


Abbildung A-22: Abweichungen der berechneten Diffusionskoeffizienten der korrodierten Mörtel berechnet nach Oh und Jang (Verwendung der angegebenen Konstanten)

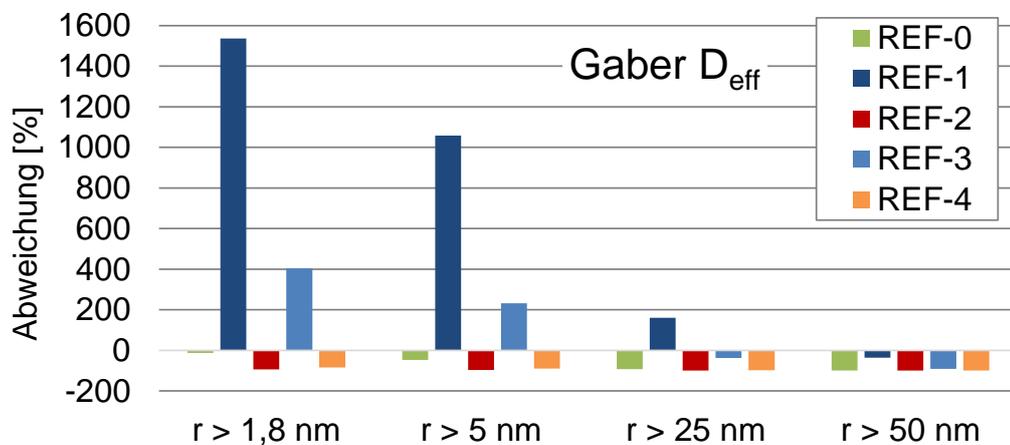


Abbildung A-23: Abweichungen der berechneten Diffusionskoeffizienten der unkorrodierten Mörtel berechnet nach Gaber (Verwendung der angegebenen Konstanten)

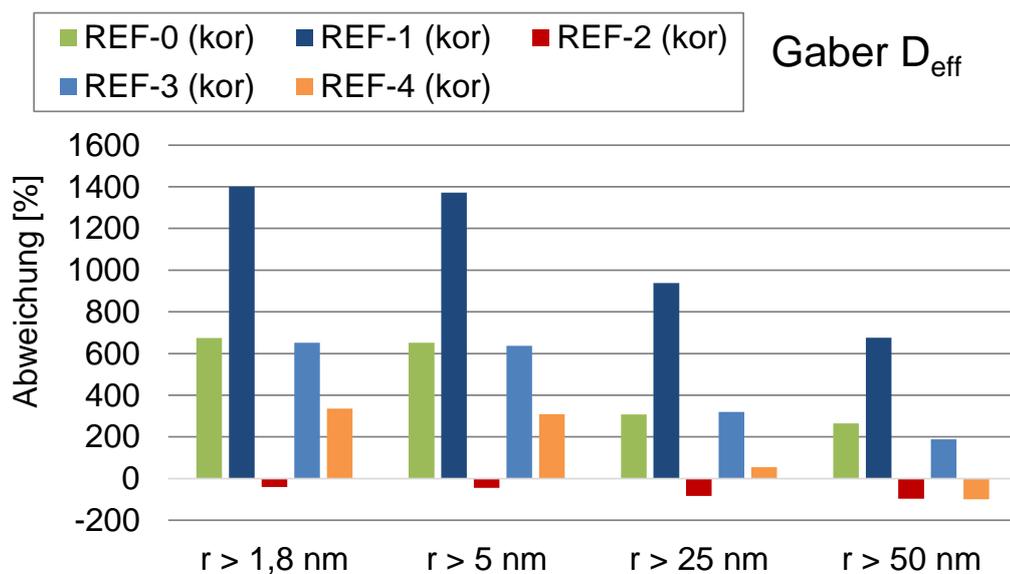


Abbildung A-24: Abweichungen der berechneten Diffusionskoeffizienten der korrodierten Mörtel berechnet nach Gaber (Verwendung der angegebenen Konstanten)

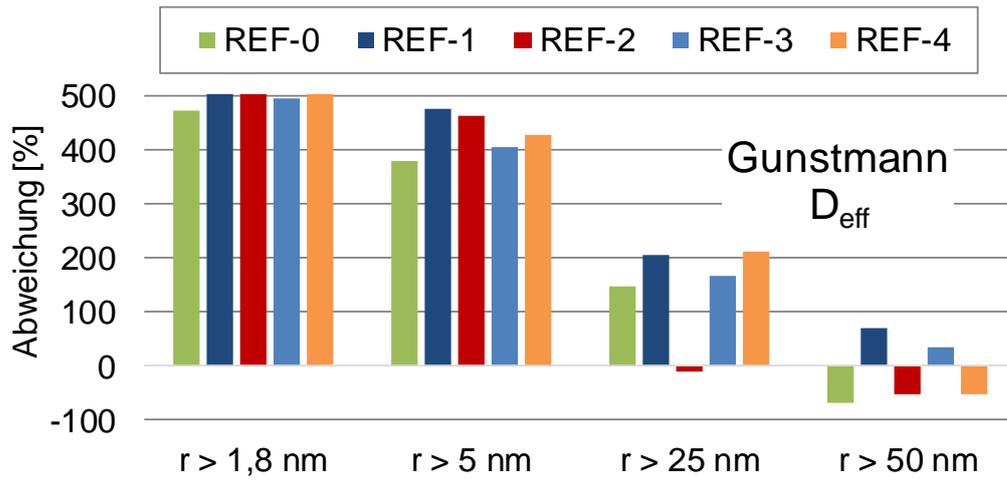


Abbildung A-25: Abweichungen der berechneten Diffusionskoeffizienten der unkorrodierten Mörtel berechnet nach Gunstmann (Verwendung der angegebenen Konstanten)

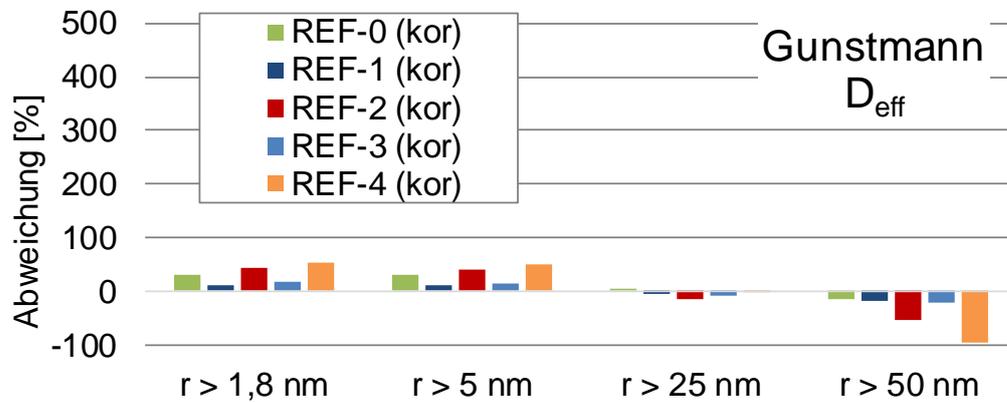


Abbildung A-26: Abweichungen der berechneten Diffusionskoeffizienten der korrodierten Mörtel berechnet nach Gunstmann (Verwendung der angegebenen Konstanten)

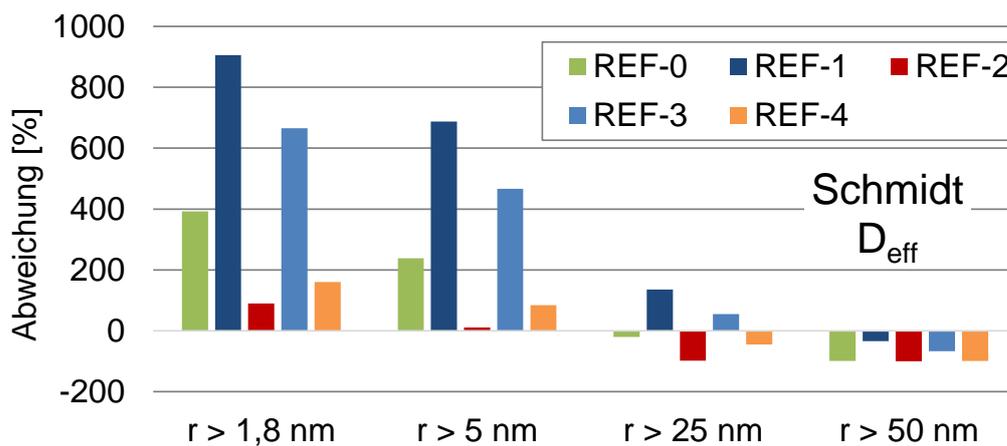


Abbildung A-27: Abweichungen der berechneten Diffusionskoeffizienten der unkorrodierten Mörtel berechnet nach Schmidt (Verwendung der angegebenen Konstanten)

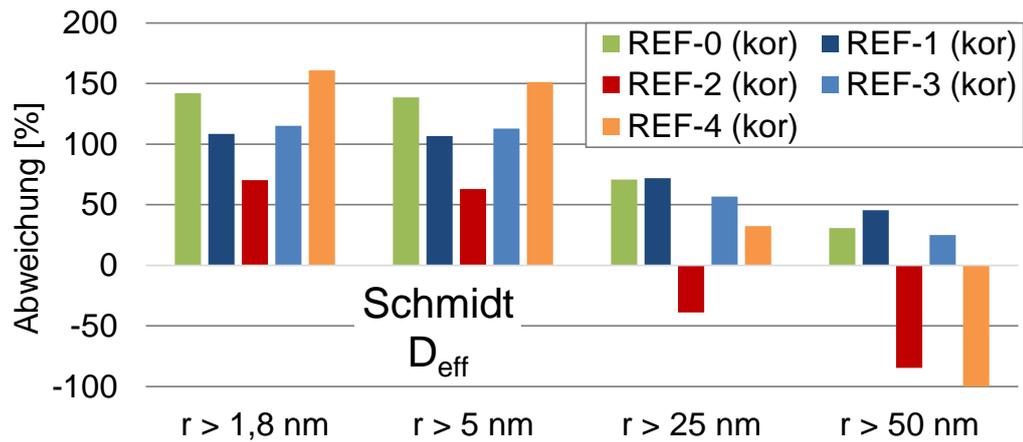


Abbildung A-28: Abweichungen der berechneten Diffusionskoeffizienten der korrodierten Mörtel berechnet nach Schmidt (Verwendung der angegebenen Konstanten)

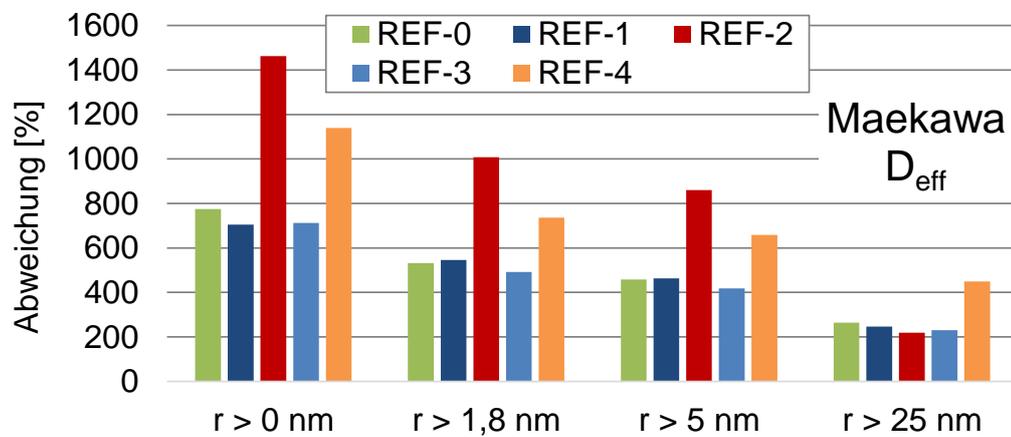


Abbildung A-29: Abweichungen der berechneten Diffusionskoeffizienten der unkorrodierten Mörtel berechnet nach Maekawa (Verwendung der angegebenen Konstanten)

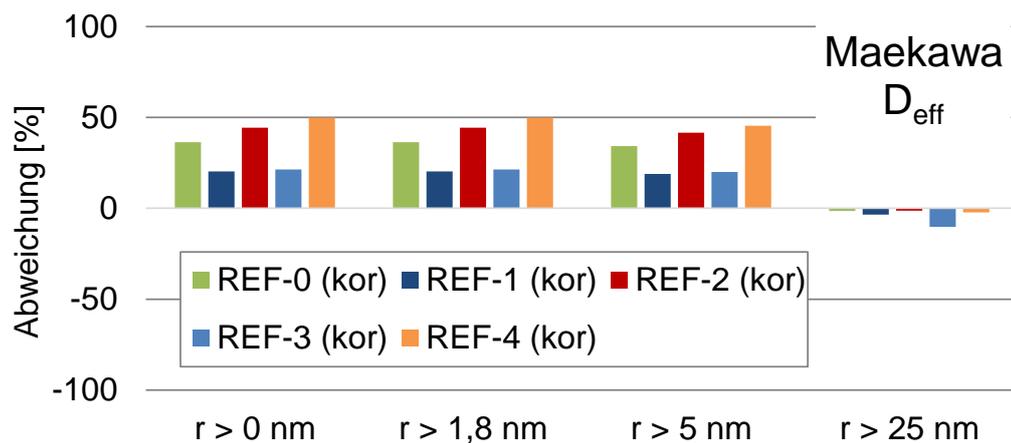


Abbildung A-30: Abweichungen der berechneten Diffusionskoeffizienten der korrodierten Mörtel berechnet nach Maekawa (Verwendung der angegebenen Konstanten)

Modell zur Beschreibung einer Porenstrukturänderung

Tabelle A-5: Rechnerisch ermittelter Phasenbestand der Mörtel im unkorrodierten und korrodierten Zustand (NH₄NO₃) (in Mol/m³)

| Spezies | REF-0 (0,45) | REF-1 (0,70) | REF-2 (0,25) | REF-3 (0,60) | REF-4 (0,35) |
|---------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Portlandit | 2437,9 (0,0) | 2216,7 (0,0) | 2723,2 (0,0) | 2279,5 (0,0) | 2603,6 (0,0) |
| Al-Monosulfat | 131,0 (0,0) | 118,9 (0,0) | 145,5 (0,0) | 122,1 (0,0) | 139,5 (0,0) |
| Fe-Monosulfat | 3,7 (0,0) | 3,4 (0,0) | 4,4 (0,0) | 3,7 (0,0) | 4,1 (0,0) |
| Amorphes SiO ₂ | 0,0 (0,0) | 0,0 (0,0) | 0,0 (0,0) | 0,0 (0,0) | 0,0 (0,0) |
| Tobermorit I | 0,0 (0,0) | 0,0 (0,0) | 0,0 (0,0) | 0,0 (0,0) | 0,0 (0,0) |
| Tobermorit II | 157,4 (1515,6) | 147,0 (1375,9) | 181,8 (1689,1) | 149,5 (1415,6) | 175,2 (1614,6) |
| Jennit | 1359,2 (1,3) | 1229,7 (1,0) | 1508,1 (1,5) | 1267,46 (1,3) | 1440,5 (1,2) |
| Al-Oxidhydrat | 100,3 (222,2) | 91,7 (249,3) | 111,7 (250,74) | 94,7 (217,7) | 106,6 (245,14) |
| Fe-Oxidhydrat | 455,3 (462,5) | 413,4 (419,9) | 506,9 (515,5) | 425,0 (432,0) | 484,9 (492,8) |

Hinweis: Bei den in () dargestellten Werte handelt es sich um den korrodierten Zustand. Weiterhin sind nur ausgewählte Spezies dargestellt.

