

# Anwendung des Simulationsmodells *Transreac* bei zweidimensionalem, korrosivem Angriff auf zementgebundene Baustoffe

Heike Heizmann<sup>1</sup> 

<sup>1</sup>Institut für Baustoffe, Bauphysik und Bauchemie, Technische Universität Hamburg,  
Eißendorfer Straße 42, 21073 Hamburg, Deutschland

E-mail(s): heike.heizmann@tuhh.de

**Abstract:** Zur Prognose der langfristigen Dauerhaftigkeit zementgebundener Baustoffe in chemisch angreifender Umgebung werden neben zeit- und kostenintensiven Laborversuchen zunehmend rechnerische Simulationen eingesetzt. Das Simulationsmodell *Transreac* berechnet für korrosiven chemischen Angriff die ablaufenden Transport- und Reaktionsprozesse zeit- und ortsabhängig und kann für eindimensionale Systeme bereits zuverlässige Vorhersagen treffen. In dieser Arbeit wird untersucht wie zuverlässig und unter welchen Bedingungen auch eine Prognose hinsichtlich des zweidimensionalen korrosiven Angriffs, beispielsweise entlang eines Risses, getroffen werden kann. Dazu wurden Probekörper aus Zementmörtel mit künstlich eingebrachten Fehlstellen für definierte Zeiträume in Lithiumbromid- bzw. Ammoniumnitrat-Lösung eingelagert, um die ablaufenden Transport- (Lithiumbromid) bzw. Reaktionsprozesse (Ammoniumnitrat) im Versuchsmaßstab darzustellen. In den anschließenden Simulationsberechnungen wurde geprüft, ob die Versuchsergebnisse korrekt abgebildet werden können. Die Berechnung symmetrischer, zweidimensionaler Systeme kann zum Teil asymmetrische Ergebnisse aufweisen. Als Grund werden geringe Unterschiede bei der Rundung iterativer Berechnungsschritte in verschiedenen, symmetrisch gleichwertigen Ortselementen angenommen. Es wird für unterschiedliche Randbedingungen geprüft, ob der Fehler innerhalb systemspezifischer Toleranzgrenzen liegt. Diese Grenzen ergeben sich aus den Abweichungen bei der experimentellen Ermittlung von für die Simulation relevanten Baustoffkennwerten (z.B. Porositätskennwerte und Transportparameter). Liegt die Abweichung von der Symmetrie innerhalb dieser Grenzen wird sie als vernachlässigbar angesehen.

**Keywords:** Simulation, zementgebundene Baustoffe, chemischer Angriff, Dauerhaftigkeit



Erschienen in Tagungsband 35. Forum Bauinformatik 2024, Hamburg, Deutschland, DOI: 10.15480/882.13492

© 2024 Das Copyright für diesen Beitrag liegt bei den Autoren. Verwendung erlaubt unter Creative Commons Lizenz Namensnennung 4.0 International.

# 1 Einleitung

Das komplexe Porensystem zementgebundener Baustoffe ermöglicht Gasen, Wasser sowie gelösten Ionen und Neutralteilchen den Transport ins Baustoffinnere. Das eingedrungene Medium kann den Zementstein angreifen und zu einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung sowie der Transportparameter führen. In flächigen, intakten Baustoffbereichen erfolgt dieser Transport eindimensional und senkrecht zur Oberfläche (Abbildung 1(a)). Im Bereich von Bauteilanschlüssen, Rissen oder Fehlstellen kann der Transport der eindringenden Gase oder Flüssigkeiten beschleunigt stattfinden. Dies kann zu einem Transport bzw. einem chemischen Angriff entlang einer zweiten Achse führen (Abbildung 1(b)).

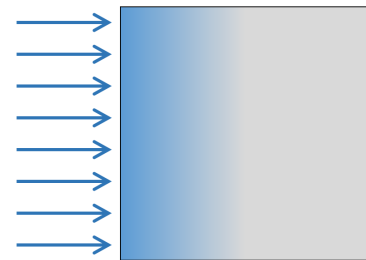
Gelöste Ionen oder Neutralteilchen können per Ionendiffusion, per Permeation oder per Huckepacktransport bei kapillarem Saugen in das Porensystem des zementgebundenen Baustoffes eindringen. Die vorgestellten Versuche fanden unter Atmosphärendruck an Probekörpern statt, deren Porensystem komplett wassergesättigt war. Dies reduziert die möglichen Transportprozesse auf die Diffusion gelöster Teilchen. Abweichend vom Diffusionskoeffizienten in freier Lösung  $D_0$  gilt im Porenraum des Zementsteins ein abgeminderter, effektiver Ionendiffusionskoeffizient  $D_c$ , der experimentell ermittelt werden kann (vgl. Abschnitt 3.1) [1].

Zhang et al. [2] entwickelten auf Basis verschiedener vorhandener Überlegungen ein Modell zur Berechnung eines Rissdiffusionskoeffizienten  $D_{cr}$  in Abhängigkeit der Rissbreite  $w_{cr}$ :

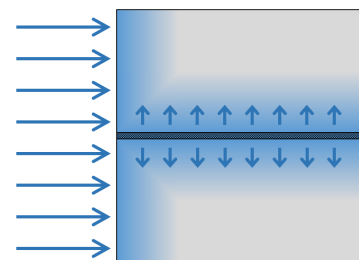
$$\begin{aligned}
 D_{cr} &= D_c, & w_{cr} &\leq 30\mu m \\
 D_{cr} &= \frac{D_c + D_0}{2} + \frac{D_0 - D_c}{2} \sin \left[ \frac{\pi}{120 - 30} \left( w_{cr} - \frac{120 + 30}{2} \right) \right], & 30\mu m &< w_{cr} < 120\mu m \\
 D_{cr} &= D_0, & w_{cr} &\geq 120\mu m
 \end{aligned}$$

Durch die erhöhten Transportparameter, die laut Zhang et al. [2] bereits in Rissen ab 0,03 mm Rissbreite vorliegen, kann die Lösung in diesen Bereichen schneller und weiter ins Baustoffinnere vordringen. Hier kann es dann auf Grund der Konzentrationsunterschiede zwischen Riss und umliegendem Bauteil über die Rissflanken zu Transport und chemischem Angriff senkrecht zum Riss kommen.

Je nach Art der in den Porenraum eindringenden Gase oder Lösungen kann es zu einem chemischen Angriff auf die Zementsteinmatrix kommen. Bei einem treibenden Angriff ist die ablaufende chemische Reaktion mit einer Volumenzunahme verbunden. Überschreitet diese den zur Verfügung stehenden Porenraum können durch den entstehenden Druck Risse entstehen, die zu einem Festigkeitsverlust



(a) Eindimensionaler Transport an intakter Baustoffoberfläche



(b) Zweidimensionaler Transport an Baustoffoberfläche mit Riss

Abbildung 1: Darstellung des ein- bzw. zweidimensionalen Transportverhaltens im Porenraum zementgebundener Baustoffe

des Baustoffs führen. Bei einem lösenden Angriff sind die Reaktionsprodukte leichter löslich als die Ausgangsprodukte und können so über den sich dadurch vergrößernden Porenraum abtransportiert werden. [3, S. 402 ff.]

Bei einem lösenden Angriff durch Ammoniumnitrat, welcher im Folgenden genauer betrachtet wird, beruht die Schädigung auf zwei Mechanismen: Zum Einen reagiert das Ammonium-Ion unter Verbrauch von Hydroxid-Ionen zu gasförmigem Ammoniak. Dies resultiert in einer Neutralisierung der Porenlösung was eine Destabilisierung von Calciumhydroxid und C-S-H-Phasen zur Folge hat. Zusätzlich ist die Löslichkeit von Calciumhydroxid im Vergleich zu der in reinem Wasser erhöht. [4] Zum Anderen führen die Nitrat-Ionen durch Ionenaustausch zu einer Umwandlung des Calciumhydroxides in leichtlösliches Calciumnitrat [5].

## 2 Das Simulationsmodell *Transreac*

Die Entwicklung des Simulationsmodells *Transreac* (transport and reaction) begann durch Schmidt-Döhl [6] in den 1990er-Jahren. Rigo [7] erweiterte *Transreac* zu einem probabilistischen Modell, während Bruder [8] die Möglichkeit der adaptiven Berechnung ergänzte. Aktuelle Neuerungen verbessern das Programmsystem insbesondere für zweidimensionale Berechnungen. Durch eine Erweiterung der maximalen Ortselementanzahl können größere Systeme abgebildet werden. Die Ausnutzung paralleler Programmstrukturen und moderner Rechnerarchitekturen kann die Berechnungsdauer umfangreicher Simulationen stark reduzieren. Die Implementierung der thermodynamischen Daten aus der Thereda-Datenbank ([9], [10]) stellt für die Berechnungen den modernsten, intern konsistenten Datensatz für zementgebundene Baustoffe zur Verfügung.

*Transreac* ermöglicht die gekoppelte Berechnung von Transport- und Reaktionsprozessen zeit- und ortsaufgelöst. Die Wärme- und Feuchtetransportprozesse (Wärmetransport, kapillares Saugen inklusive Huckepacktransport, Ionendiffusion, Wasserdampfdiffusion, Permeation) werden auf Basis des Modells von Künzel [11] berechnet. Zur Berechnung der ablaufenden chemischen Reaktionen wird ein modifizierter Ansatz zur Minimierung der Gibbs-Energie (GEM-Algorithmus) von Storey und van Zeggeren [12] verwendet. Dieser Optimierungsalgorithmus nähert sich iterativ dem thermodynamisch stabilen Phasenbestand an. Er hat den Vorteil, dass die ablaufenden chemischen Reaktionen nicht genau bekannt sein müssen.

Insbesondere bei großen, mehrdimensionalen Simulationssystemen kommt ein Problem iterativer Berechnungsalgorithmen zum Tragen. Die Ergebnisse der einzelnen Iterationsschritte werden während der Berechnung gerundet. Dies geschieht unabhängig für jedes Ortselement eines Berechnungssystems mehrere tausend Male. So kann es im Laufe der Berechnung bei einem symmetrischen System zu asymmetrischen Ergebnissen kommen. Um die Größenordnung dieser Abweichungen zu erfassen, wurden umfangreiche Testberechnungen an zweidimensionalen, quadratischen und symmetrischen Simulationssystemen mit unterschiedlichen lösenden Angriffsszenarien und unterschiedlicher Diskretisierung durchgeführt. Als Beispiel sei das in Abbildung 2(a) dargestellte zweidimensionale System mit vierseitigem, lösendem chemischem Angriff genannt, welches bei den bisherigen Betrachtungen die stärksten Abweichungen von der Symmetrie aufwies. Abbildung 2(b) zeigt farblich hervorgehoben die jeweiligen symmetrisch gleichwertigen Ortselemente. Bei einer symmetrischen Berechnung wären in allen Elementen einer Farbgruppe die Ergebnisse gleich. Die von der Symmetrie abweichenden



### 3 Experimentelle Untersuchungen zum zweidimensionalen Transport- und Reaktionsverhalten zementgebundener Baustoffe

Zur Untersuchung des zweidimensionalen Transport- und Reaktionsverhaltens zementgebundener Baustoffe fanden Untersuchungen an Mörtelprüfkörpern mit künstlich eingebrachten Fehlstellen statt. Eine Einlagerung vollständig gesättigter Probekörper in Lithiumbromid ermöglicht eine Datenerhebung

zum Transportverhalten im Mörtelsystem, während die Einlagerung in Ammoniumnitrat zusätzlich den Einfluss eines lösenden chemischen Angriffes abbildet. Der verwendete Mörtel ist der in Abschnitt 2 erwähnte Referenzmörtel (REF). Seine Zusammensetzung kann Tabelle 2 entnommen werden.

Zum Einbringen künstlicher Fehlstellen wurden die hergestellten Mörtelprismen in 2 cm dicke Scheiben zersägt. Jeweils zwei der Scheiben wurden mit Epoxidharz und der Hilfe von Abstandshaltern zu Probekörperwürfeln mit einer Kantenlänge von ca. 4 cm zusammengesetzt. Die Probekörper wurden anschließend an vier Seiten mit Epoxidharz abgedichtet, sodass ein Eindringen der Lösungen nur über zwei gegenüberliegende Flächen erfolgen konnte. Im Anschluss an die Versuche wurden die tatsächlichen Rissbreiten per Messung am Mikroskop ermittelt. Eine Auswahl der tatsächlichen Rissbreiten  $w_{cr,ist}$  kann Tabelle 3 entnommen werden.

#### 3.1 Diffusionsversuche

Zur Untersuchung des Diffusionsverhaltens in Probekörpern mit künstlich eingebrachten Fehlstellen wurden die eingangs beschriebenen Probekörper für 14 Tage in eine Lithiumbromid-Lösung mit einer Konzentration von 50 g/l eingelagert. Anschließend wurden die Probekörper entlang der Eindringrichtung und senkrecht zur Fehlstelle aufgesägt und die Bromid-Verteilung im Probekörper mittels Mikroröntgenfluoreszenzanalyse ( $\mu$ RFA) orts aufgelöst gemessen. Für vergleichende Simulationsberechnungen mit *Transreac* wird der Riss über rechteckige Festkörper-Ortselemente mit angepassten Transportparametern idealisiert. Mit Hilfe von Simulationsberechnungen erfolgt eine rekursive Bestimmung des Ionendiffusionskoeffizienten durch eine bestmögliche Anpassung an das mittels  $\mu$ RFA gemessene Intensitätsprofil. Der Bromid-Diffusionskoeffizient im Mörtel  $D_{c,Br^-}$  wurde nach der gleichen Vorgehensweise an ungeschädigten Probekörpern ermittelt. Für den Referenzmörtel gilt  $D_{c,Br^-} = 1,04 \cdot 10^{-11}$  m/s. Abbildung 3 stellt die Ergebnisse der Diffusionsversuche den Simulationsberechnungen für einen Probekörper mit  $w_{cr,ist} = 187,06$   $\mu$ m gegenüber. Nach dem Modell von Zhang et al. gilt für  $w_{cr} > 120$   $\mu$ m  $D_{cr,Br^-} = D_{0,Br^-} = 2,08 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s.

Tabelle 2: Zusammensetzung REF in kg/m<sup>3</sup>

<b>Zement</b>	CEM I 42,5 R-SR 0/NA	501,7
<b>Gesteinskörnung</b>	CEN Normsand ( $\leq 2$ mm)	1505,2
<b>Wasser</b>		225,8
<b>w/z-Wert</b>		0,45

Tabelle 3: Rissbreiten der Probekörper in  $\mu$ m

<b>Probenbezeichnung</b>	$w_{cr,ist}$ [ $\mu$ m]
Sa	110,23
Sc	165,20
Se	187,06

Die Versuchsergebnisse sind über vier Einzelproben gemittelt. Die Schwankungen der Kurven resultieren aus der starken Inhomogenität der Probe. Die Bromid-Ionen dringen nur in den Zementstein ein, während die Gesteinskörnung nach Versuchsende unverändert vorliegt. Abbildung 3 zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen Versuchsergebnis und Simulationsberechnung. Während an der gesamten Probekörperoberfläche ein Eindringen der Bromid-Ionen erkennbar ist, ist in größeren

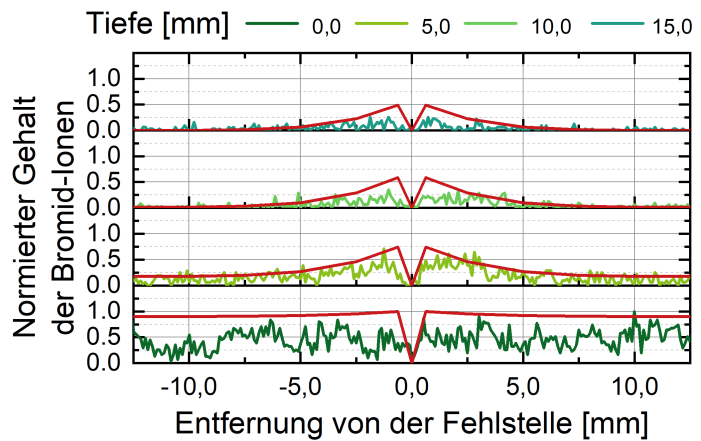


Abbildung 3: Vergleich von Diffusionsversuchen (grün) und Simulationsberechnungen (rot) über die Tiefe der Probekörper mit  $w_{ist} = 187,058 \mu\text{m}$

Tiefen eine erhöhte Konzentration im Bereich der Fehlstelle zu verzeichnen. Es ist anzumerken, dass lediglich qualitative Verläufe und keine tatsächlichen Konzentrationen verglichen werden.

### 3.2 Korrosionsversuche

Zur Untersuchung des Korrosionsverhaltens in Probekörpern mit künstlich eingebrachten Fehlstellen wurden die eingangs beschriebenen Probekörper für 42 und 63 Tage in eine Ammoniumnitrat-Lösung mit einer Konzentration von 50 g/l eingelagert. Die Konzentration der Lösung wurde durch Austausch und Durchmischen konstant gehalten. Nach der Auslagerung wurden die Probekörper entlang der Eindringrichtung und senkrecht zur Fehlstelle aufgesägt. Mittels  $\mu\text{RFA}$  wurde die Elementverteilung in den Probekörpern orts aufgelöst gemessen. Am deutlichsten lässt sich die Veränderung der Zusammensetzung durch den chemischen Angriff an der Abnahme der Calcium-Konzentration erkennen. In Abbildung 4 zeigt die Calcium-Konzentrationsprofile nach 63 Tagen Einlagerungsdauer. In allen Aufnahmen ist der verringerte Calciumgehalt an der am linken Bildrand liegenden Probekörperoberfläche

gut zu erkennen. Die Tiefe dieser Abnahme ist in den weiter vom Riss entfernten, ungeschädigten Probenbereichen erwartungsgemäß für alle Rissbreiten ähnlich. Zusätzlich ist eine schwache Abnahme des Calciumgehaltes entlang der mittig liegenden Fehlstelle zu erkennen. Mit Hilfe eines zweidimensionalen Simulationssystems, welches den Riss als rechteckige Flüssigkeits-Ortselemente mit angepassten Transportparametern idealisiert, wird der

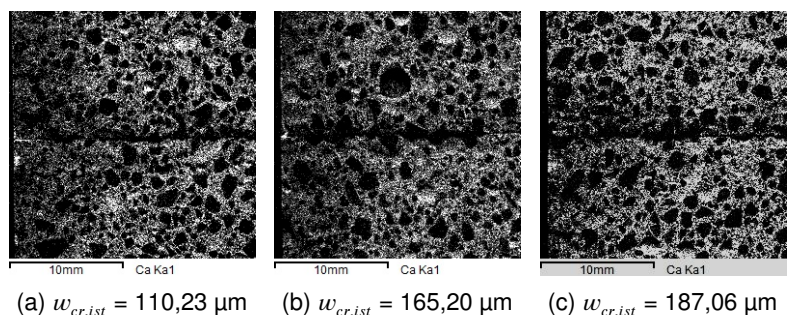


Abbildung 4: Elementverteilungsbilder der Calcium-Konzentration in Probekörpern mit verschiedenen Rissbreiten nach 63 Tagen Einlagerung in Ammoniumnitrat-Lösung (50 g/l)

lösende korrosive Angriff durch eine Ammoniumnitrat-Lösung rechnerisch nachgebildet. Die Diffusionskoeffizienten werden entsprechend der Rissbreite nach Zhang et al. [2] angepasst. Für die weiteren in der Porenlösung des Zementsteins vorhandenen Ionen erfolgt die Anpassung über gleichbleibende Verhältniswerte der Ionendiffusionskoeffizienten in freier Lösung bezogen auf den experimentell ermittelten Kennwert  $D_{c,Br^-}$ . Abbildung 5 zeigt den Vergleich zwischen Experiment und Simulation an Beispiel des Calciumgehaltes, normiert auf den Wert im unkorrodierten Material. Die Schwankungen in den Versuchsergebnissen sind auf die Inhomogenität des Probenmaterials zurückzuführen. Es zeigt sich sowohl für die Ergebnisse der experimentellen Korrosionsversuche als auch für die Simulationsberechnungen ein geringerer Calcium-Gehalt an der Probekörperoberfläche sowie, in geringem Maße, im Bereich der Fehlstelle. Die Abweichungen zwischen Experiment und Simulation sind größer als bei der Betrachtung von Diffusionsprozessen. Es ist anzumerken, dass lediglich qualitative Verläufe und keine tatsächlichen Konzentrationen verglichen werden.

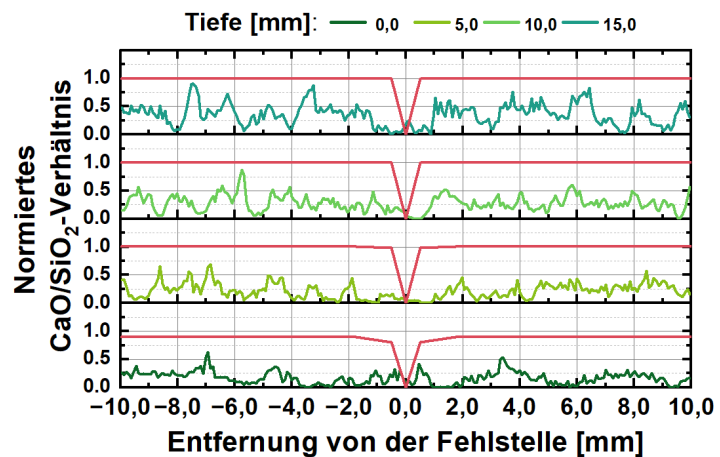


Abbildung 5: Vergleich von Korrosionsversuchen (grün) und Simulationsberechnungen (rot) über die Tiefe der Probekörper mit  $w_{ist} = 187,058 \mu\text{m}$

#### 4 Zusammenfassung und Ausblick

Die bisherigen Simulationsberechnungen an zweidimensionalen Simulationssystemen mit *Transreac* zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen experimenteller Untersuchungen. Unter Verwendung aktueller Modelle zur Ermittlung des Ionendiffusionskoeffizienten im Riss  $D_{cr}$  ist eine sehr gute Abbildung des Stofftransportes in gesättigten Probekörpern möglich (vgl. 3.1). Bei der Simulationsberechnung eines zweidimensionalen, lösenden Angriffs ist die Übereinstimmung zwischen bisherigen experimentellen Versuchsergebnissen und Simulationsberechnungen weniger eindeutig (vgl. 3.2). Die Abnahme des Calciumgehaltes ist gering und daher sowohl mittels  $\mu\text{RFA}$ -Mapping als auch mittels Simulationsberechnung schwer abbildbar. Anpassungen der Auswertungsmethoden sowie Betrachtungen an weiteren Angriffsszenarien sind notwendig um eine eindeutige Aussage über die Eignung von *Transreac* für die Berechnung eines zweidimensionalen korrosiven Angriffs auf zementgebundene Baustoffe zu treffen.

Die Betrachtung des Asymmetrieproblems zeigt für die bisherigen Testberechnungen keine Abweichungen, die die typischen Abweichungen der experimentellen Kennwertermittlung überschreiten. Dies soll durch weitere Simulationsberechnungen, insbesondere auch an Systemen mit treibendem chemischem Angriff, gestützt werden.

## Literatur

- [1] H. Goedeke, »Lösender Angriff auf zementgebundene Baustoffe - Veränderungen der Porenstruktur und Folgen für Transport- und Korrosionsprozesse«, Diss., Technische Universität Hamburg, Hamburg, 2018. DOI: 10.15480/882.1634.
- [2] R. Zhang, L. Jin, M. Liu, X.-I. Du und Y. Li, »Numerical investigation of chloride diffusivity in cracked concrete«, *Magazine of Concrete Research*, Jg. 69, Nr. 16, S. 850–864, 2017. DOI: 10.1680/jmacr.16.00511.
- [3] R. Benedix, *Bauchemie: Einführung in die Chemie für Bauingenieure und Architekten*, 7. Auflage. Wiesbaden und Heidelberg: Springer Vieweg, 2020.
- [4] E. Nägele, B. Hillemeier und H. K. Hilsdorf, »Der Angriff von Ammoniumsalzlösungen auf Beton«, *Betonwerk + Fertigteil-Technik*, Nr. 11, S. 877–883, 1984.
- [5] B. Siebert und J. Gerlach, »Chemischer Angriff auf Beton«, in *Beton Kalender 2019*, K. Bergmeister, F. Fingerloos und J.-D. Wörner, Hrsg., Wiley, 2018, S. 905–939. DOI: 10.1002/9783433609330.ch17.
- [6] F. Schmidt-Döhl, »Ein Modell zur Berechnung von kombinierten chemischen Reaktions- und Transportprozessen und seine Anwendung auf die Korrosion mineralischer Baustoffe«, Diss., Technische Universität Braunschweig, Braunschweig, 1996. DOI: 10.24355/dbbs.084-201409231252-0.
- [7] E. M. Rigo, »Ein probabilistisches Konzept zur Beurteilung der Korrosion zementgebundener Baustoffe durch lösenden und treibenden Angriff«, Diss., Technische Universität Braunschweig, 2005. DOI: 10.24355/dbbs.084-201409121437-0.
- [8] S. Bruder, »Adaptive Modellierung der Dauerhaftigkeit im Zuge der Überwachung von Betonbauwerken«, Diss., Technische Universität Braunschweig, 2007. DOI: 10.24355/dbbs.084-201407171458-0.
- [9] M. Altmaier, V. Brendler, S. Hagemann u. a., »THEREDA - Ein Beitrag zur Langzeitsicherheit von Endlagern nuklearer und nichtnuklearer Abfälle«, *ATW - International Journal for Nuclear Power*, Jg. 2008, Nr. 53, S. 249, 2008. Adresse: <https://www.thereda.de/de/>.
- [10] H. C. Moog, F. Bok, C. M. Marquardt und V. Brendler, »Disposal of nuclear waste in host rock formations featuring high-saline solutions – Implementation of a thermodynamic reference database (THEREDA)«, *Applied Geochemistry*, Jg. 55, S. 72–84, 2015. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2014.12.016.
- [11] H. M. Künzel, »Verfahren zur ein- und zweidimensionalen Berechnung des gekoppelten Wärme- und Feuchtetransports in Bauteilen mit einfachen Kennwerten«, Diss., Universität Stuttgart, Stuttgart, 1994.
- [12] F. van Zeggeren und S. H. Storey, *The computation of chemical equilibria*. London: Cambridge University Press, 1970.
- [13] D. Schulenberg, »Osmotische Prozesse in mineralischen Baustoffen«, Diss., Technische Universität Hamburg, Hamburg, 2024. DOI: 10.15480/882.9144.