

~~BAN 601~~

2745-1386

INSTITUT FÜR BAUSTOFFE, MASSIVBAU UND BRANDSCHUTZ

AMTLICHE MATERIALPRÜFANSTALT FÜR DAS BAUWESEN

iBMB

TU BRAUNSCHWEIG

**Ein Modell zur Berechnung von kombinierten
chemischen Reaktions- und Transportprozessen
und seine Anwendung auf die Korrosion
mineralischer Baustoffe**

von

Frank Schmidt-Döhl

Heft 125 · BRAUNSCHWEIG · 1996

ISBN 3-89288-104-9
ISSN 0178-5796

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Schmidt-Döhl, Frank:

Ein Modell zur Berechnung von kombinierten chemischen Reaktions- und Transportprozessen und seine Auswirkung auf die Korrosion mineralischer Baustoffe / von Frank Schmidt-Döhl. - Braunschweig : IBMB, 1996

(Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz, Amtliche Materialprüfanstalt für das Bauwesen, IBMB, TU Braunschweig ; H. 125)

ISBN 3-89288-104-9

NE: Institut für Baustoffe Massivbau und Brandschutz
<Braunschweig> : Institut für Baustoffe, ...

~~K~~
~~BA~~
~~N~~
601
(125)



Diese Arbeit ist die vom Fachbereich für Bauingenieur- und Vermessungswesen der Technischen Universität Braunschweig genehmigte Dissertation des Verfassers.

eingereicht am: 01.02.1996
mündliche Prüfung am: 20.05.1996
Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. F. S. Rostásy
Berichterstatter: Prof. Dr.-rer. nat. D. Knöfel

VORWORT

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig. Ihr liegt ein Forschungsvorhaben zugrunde, das von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Schwerpunktprogramm "Baustoffkorrosion" in dankenswerter Weise unterstützt wurde. Die Forschungsarbeit verknüpft die Berechnung des thermodynamisch und kinetisch stabilen Phasenbestandes mit der Berechnung der Transportprozesse im Bauteil und der Modellierung der resultierenden korrosiven Veränderungen. Man erhält dadurch ein leistungsfähiges Verfahren zur Simulation von Korrosionsprozessen mineralischer Baustoffe. Das Verfahren erscheint auch zur Simulation anderer, zeit- und ortsabhängiger chemischer Umwandlungsprozesse geeignet.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. F.S. Rostásy, durch dessen Interesse und Engagement die vorliegende Arbeit ermöglicht wurde und durch den sie in den größeren Zusammenhang eines zukünftigen, umfassenderen Modells zur Simulation der Dauerhaftigkeit von Betonbauwerken gestellt wurde.

Herrn Prof. Dr. D. Knöfel danke ich für die Übernahme des Koreferats und die hiermit verbundene Mühe. Herrn Prof. Dr.-Ing. K.P. Großkurth danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes und Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E.h. H. Duddeck für die Beteiligung an der Prüfung.

Herr Prof. Dr. H.-J. Kuzel gab mir wertvolle Hinweise zur Ettringitanalyse und zu den Phasenbeziehungen im erhärtenden Zementstein. Herrn Dipl.-Ing. L. Chang danke ich für seine Hilfe bei allen Fragen bezüglich der Deponie-Sickerwasserkläranlage Braunschweig-Watenbüttel. Mein Dankeschön gilt weiterhin allen Kollegen am Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz, insbesondere Herrn H. Frese sowie Herrn H.-U. Große für die engagierte Durchführung der DTA/TG- und der Porenradialanalysen bzw. der chemischen Elementanalysen. Frau K. Wiese, Herr C. Dammann und Herr R. Beutnagel hatten als wissenschaftliche Hilfskräfte einen großen Anteil am Gelingen der experimentellen Arbeiten. Nicht zuletzt gilt mein Dank meiner Frau Beate für ihre Hilfe und Entlastung während der Erstellung dieser Arbeit.

Hildesheim, im Juli 1996

Frank Schmidt-Döhl

INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG	1
1.1	Problemstellung und Ziel	1
1.2	Gliederung der Arbeit	3
2.	ÜBERBLICK ÜBER DEN STAND DER FORSCHUNG DER RELEVANTEN KORROSIONSPROZESSE	5
2.1	Einleitung	5
2.2	Sulfattreiben von zementgebundenen Baustoffen	6
2.3	Lösender Angriff durch Säuren	7
2.4	Lösender Angriff durch ammoniumhaltige Wässer	8
2.5	Gipskrustenbildung	9
2.6	Ansätze zur Berechnung von Korrosionsvorgängen mineralischer Baustoffe	9
3.	MODELL ZUR SIMULATION VON KORROSIONSVORGÄNGEN MINERALISCHER BAUSTOFFE	11
3.1	Einleitung	11
3.1.1	Teilprozesse eines Korrosionsvorganges	11
3.1.2	Lösungsansätze für die verschiedenen Teilprozesse	11
3.1.3	Charakteristika des Simulationsmodells	12
3.1.4	Interne Struktur des Simulationsverfahrens - Flußdiagramm	14
3.1.5	Programntechnische Bemerkungen	15
3.1.6	Der Begriff "Spezies"	15
3.2	Ausgangsdaten der Simulation - Präprozessor	16
3.3	Berechnung des Phasenbestandes	17
3.3.1	Berechnung der Gibbs'schen Energie G und des chemischen Potentials μ	18
3.3.2	Literaturquellen thermodynamischer Größen und verwendete Daten für die Simulationsberechnungen	21
3.3.3	Auswahl, Funktion und Verbesserung des Algorithmus	25
3.3.4	Algorithmus zur Berechnung der Konzentrationen der in der Porenflüssigkeit gelösten Teilchen	33

3.3.5	Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der gelösten Spezies und des Lösungsmittels mit Hilfe der Pitzer-Theorie	38
3.3.6	Reaktionen an der Grenzfläche zwischen zwei Ortselementen	41
3.3.7	Berücksichtigung der chemischen Kinetik	42
3.3.8	Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten	47
3.4	Berechnung der Transportprozesse im Porenraum des Materials	54
3.4.1	Mögliche Stofftransportprozesse, Makroskopische Theorie des Feuchtetransportes und Literaturquellen für Stofftransportparameter	54
3.4.2	Bedeutung der chemischen Zusammensetzung der Porenflüssigkeit für die Transportprozesse	56
3.4.3	Lösungsalgorithmus	56
3.4.4	Wasserdampfdiffusion	60
3.4.5	Kapillares Saugen und "Huckepacktransport" gelöster Teilchen	61
3.4.6	Diffusion von gelösten Teilchen	64
3.4.7	Feuchte-Sorptionsisotherme	68
3.4.8	Druckabhängigkeit der Transportparameter	68
3.4.9	Veränderungen der Transportparameter durch den korrosiven Prozeß	68
3.5	Aktualisierung der Materialfestigkeit während des Korrosionsprozesses	74
3.5.1	Bekannte Ansätze zur Berechnung der Festigkeit von porösen Stoffen	75
3.5.2	Zur Festigkeitsberechnung im Simulationsmodell	76
3.5.3	Vorhandene Daten zur charakteristischen Festigkeit	77
3.6	Berechnung der Materialschädigung durch treibende Prozesse	79
3.6.1	Berechnung der durch Treibprozesse hervorgerufenen Spannungen	79
3.6.2	Zum Problem der Treibdehnungen	83
3.6.3	Ausführung der Dehnungsberechnung im Simulationsprogramm	88
3.7	Berechnung der korrosiven Effekte	91
3.8	Ausgabe der Ergebnisse (Postprozessor)	92
3.9	Bemerkungen zur Rechengeschwindigkeit der Simulation	92
3.10	Zusammenfassung	94

4.	PROBENHERSTELLUNG, CHARAKTERISIERUNG DER UNKORRODIERTEN MATERIALIEN, VORGEHENSWEISE BEI DER DURCHFÜHRUNG UND DER AUSWERTUNG DER KORROSIONSVERSUCHE	95
4.1	Einleitung	95
4.2	Ausgangsmaterialien, Präparation und Vorlagerung der Proben	95
4.2.1	Mörtel	95
4.2.2	Sandstein	96
4.2.3	Präparation der Proben	97
4.2.4	Vorlagerung und Ausgangsfeuchtezustand der Proben	97
4.3	Ausgangs-Phasenbestand des Mörtels	98
4.3.1	Quarz	101
4.3.2	Phasenanalyse des Klinkers	101
4.3.3	CO ₂ -Gehalt	109
4.3.4	Portlandit	109
4.3.5	C-S-H	110
4.3.6	AFt	111
4.3.7	AFm	116
4.3.8	Zusammensetzung der Porenflüssigkeit	117
4.3.9	Berücksichtigung der Gasphase	120
4.4	Ausgangs-Phasenbestand des Sandsteins	120
4.5	Festigkeitskennwerte der Materialien	121
4.6	Ermittlung von Transportkoeffizienten	122
4.6.1	Ermittlung des Feuchtetransportkoeffizienten FDP	122
4.6.2	Ermittlung der Feuchte-Sorptionsisothermen	125
4.6.3	Ermittlung der kapillaren Flüssigkeitsaufnahmekoeffizienten	127
4.6.4	Bestimmung von Diffusionskoeffizienten gelöster Teilchen	128
4.6.5	Messung der Sauerstoffpermeabilität	132
4.7	Bestimmung der offenen Porosität, der mit dem Quecksilberdruckporosimeter meßbaren Porosität, der Trockenrohddichte und der maximalen freien Wasseraufnahme	133
4.8	Messung der Porenradienverteilung und der inneren Oberfläche	134

4.9	Vorgehensweise bei der Durchführung und Auswertung der Korrosionsversuche	137
4.9.1	Aufbau der Korrosionsversuche	137
4.9.2	Messung der Probendehnungen und des Probengewichtes während der Versuche	139
4.9.3	Präparation der Proben nach Beendigung der Korrosionsversuche	139
4.9.4	Vorgehensweise bei der weiteren Untersuchung der korrodierten Proben	142
4.9.5	Vorgehensweise bei der Untersuchung des Phasenbestandes der korrodierten Proben	145
4.10	Zusammenfassung	148
5.	VERIFIKATION DES SIMULATIONSMODELLS DURCH KORROSIONSVERSUCHE AN MÖRTEL- UND BETONPROBEN	149
5.1	Einleitung	149
5.2	Korrosion von Mörtelproben im Kontakt mit einer sauren Pufferlösung	149
5.2.1	Abtragungsraten und Gewichtsveränderungen	151
5.2.2	Veränderungen des Phasenbestandes	152
5.2.3	Spaltzugfestigkeit	157
5.2.4	Porosität und Trockenrohddichte im Quecksilberdruckversuch	158
5.2.5	Wasseraufnahmekoeffizient und maximale freie Wasseraufnahme	160
5.2.6	Feuchtetransportkoeffizient FDP	162
5.2.7	Porenradienverteilung	162
5.3	Korrosion von Mörtelproben im Kontakt mit einer Natriumsulfatlösung mit 44 g/l Na₂SO₄	163
5.3.1	Abtragungsrate und Gewichtsveränderungen	163
5.3.2	Veränderungen des Phasenbestandes	165
5.3.3	Dehnungen	170
5.3.4	Spaltzugfestigkeit	174
5.3.5	Kaliumdiffusionskoeffizient	175
5.3.6	Porosität und Trockenrohddichte im Quecksilberdruckversuch	176
5.3.7	Wasseraufnahmekoeffizient und maximale freie Wasseraufnahme	178

5.3.8	Feuchtetransportkoeffizient FDP	180
5.3.9	Porenradienverteilung	180
5.4	Korrosion von Mörtelproben im Kontakt mit einer Natriumsulfatlösung mit 0,44 g/l Na₂SO₄	181
5.4.1	Abtragungsrate und Gewichtsveränderungen	181
5.4.2	Veränderungen des Phasenbestandes	182
5.4.3	Veränderungen weiterer Materialparameter	187
5.5	Korrosion von Mörtel- und Betonproben in der Deponie-Sickerwasserkläranlage Braunschweig	188
5.5.1	Korrosionsversuche mit Betonproben	191
5.5.2	Korrosionsversuche mit Mörtelproben	196
5.6	Anwendung der Simulation auf Betonkorrosion bei gleichzeitig anliegender mechanischer Spannung	201
5.7	Zusammenfassung	205
6.	VERIFIKATION DES SIMULATIONSMODELLS DURCH KORROSIONSVERSUCHE AN SANDSTEINPROBEN	206
6.1	Einleitung	206
6.2	Korrosion von Sandsteinproben im Kontakt mit einer sauren Pufferlösung	206
6.2.1	Abtragungsrate und Gewichtsveränderungen	208
6.2.2	Veränderungen des Phasenbestandes	209
6.2.3	Veränderungen weiterer Materialparameter	210
6.3	Korrosion von Sandsteinproben im Kontakt mit einer sauren Pufferlösung, angereichert mit Natriumsulfat	210
6.3.1	Probenabmessungen und Gewichtsveränderungen	211
6.3.2	Veränderungen des Phasenbestandes	212
6.3.3	Veränderungen weiterer Materialparameter	213
6.4	Zusammenfassung	213

7.	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	215
8.	WEITERENTWICKLUNG DES SIMULATIONSVERFAHRENS FÜR DEN BEREICH DER BAUSTOFFKORROSION	222
9.	ANWENDUNGSMÖGLICHKEITEN DES VERFAHRENS IN ANDEREN FORSCHUNGSGEBIETEN	226
9.1	Petrologische Prozesse	226
9.2	Orts- und zeitabhängige Reaktionsprozesse in anderen Systemen	227
9.3	Sorptionsprozesse	227
10.	ZUSAMMENFASSUNG	228
11.	LITERATUR	233

BEZEICHNUNGEN**Lateinische Buchstaben**

a	Umfwegfaktor (Transportberechnung)
a	Aktivität (Thermodynamik)
a	Probenabmessung (Festigkeitsbestimmung)
a	Regressionsparameter (Festigkeitsmodelle)
a	Koeffizient der $C_p^0(T)$ -Funktion (Thermodynamik)
A	Frequenzfaktor (Transportberechnung)
A	Differenz der Summe der chemischen Potentiale der Spezies auf der rechten und der linken Seite eines Gleichgewichtes (Thermodynamik)
b	Koeffizient der $C_p^0(T)$ -Funktion (Thermodynamik)
b	Regressionsparameter (Festigkeitsmodelle)
B	Funktion des Pitzer-Modells
c	Koeffizient der $C_p^0(T)$ -Funktion (Thermodynamik)
c	Regressionsparameter (Festigkeitsmodelle)
c	Konzentration (Transportberechnung)
Δc	Differenz zwischen aktueller Konzentration und thermodynamischer Gleichgewichtskonzentration (Kinetik)
Δc	Transportleistung durch eine Grenzfläche (Transportberechnung)
C	Funktion des Pitzer-Modells
C_p	Molare Wärmekapazität bei konstantem Druck
$C\phi$	Pitzer-Parameter
d	Koeffizient der $C_p^0(T)$ -Funktion (Thermodynamik)
d	Netzebenenabstand in Kristallen (Röntgenanalyse)
D	Term, der die Veränderung der Stoffmengen aufgrund der Energie des Systems beschreibt (Thermodynamik)
D	Diffusionskoeffizient (Transportberechnung)
D_0	Diffusionskoeffizient im reinen Lösungsmittel (Transportberechnung)
e	Koeffizient der $C_p^0(T)$ -Funktion
E	Elektrodenpotential (Kinetik)
E	Term, der die Veränderung der Stoffmengen aufgrund der notwendigen Korrektur der Stoffmengenbilanzen beschreibt (Thermodynamik)
E_a	Aktivierungsenergie
f	Koeffizient der $C_p^0(T)$ -Funktion
f	Fugazität
F	Elektrostatische Wechselwirkung (Pitzer-Modell)

VIII

F	Kraft (Festigkeitsbestimmung)
F	Faraday-Konstante (96484,6 C Mol ⁻¹ ; Diffusionsberechnung)
FDP	Feuchtetransportkoeffizient, Diffusion, grad φ
FDT	Feuchtetransportkoeffizient, Diffusion, grad T
FKU	Feuchtetransportkoeffizient, Kapillar, grad u
G	Gibbs'sche Energie
h	Proportionalitätsfaktor
hkl	Millersche Indizes
H	Enthalpie
ΔH^0	Standardbildungsenthalpie
I	Intensität
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
K	Gleichgewichtskonstante
Kc	Steuerungsparameter der kinetischen Berechnung
Kca	Steuerungsparameter der kinetischen Berechnung
KT	Steuerungsparameter der kinetischen Berechnung
KV _{Hg}	Kumulatives Volumen im Quecksilberdruckversuch
m	Molarität (Mol pro kg Lösungsmittel)
m [*]	Massenstromdichte
mG	Regressionsparameter
M	Anzahl der chemischen Elemente in einem System (Thermodynamik)
M	Molarität (Mol pro dm ³ Lösung; Kinetik, Transportprozesse)
M	Masse
n	Stoffmenge
n [*]	Stoffmengenstromdichte
nG	Regressionsparameter
N	Stoffmenge eines chemischen Elements in einem gegebenen System
N	Anzahl von Spezies in einem chemischen System
p	Partialdruck (Thermodynamik)
p	Porosität (0...1, Festigkeitsberechnung, Transportprozesse)
P	Druck
r	Porenradius
r	Radius
r _e	Äquivalenzradius
r _m	Hauptverteilungsradius
r.F.	Relative Luftfeuchte
R	Allgemeine Gaskonstante (8,31441 J Mol ⁻¹ K ⁻¹)
S	Volumenbezogene reaktive Oberfläche (Kinetik)

S	Entropie (Thermodynamik)
S ₁₀	Steilheit einer ionenselektiven Elektrode
S ⁰	Konventionelle Entropie
ΔS ⁰	Standardbildungsentropie
t	Zeitkoordinate
Δt	Zeitschrittweite
T	Temperatur in K
u	Stofffeuchte in Vol. %
v	Reaktionsgeschwindigkeit
V	Molares Volumen (Thermodynamik, Kristallisationsdruck)
V	Volumenanteil (0 ... 1) (Festigkeitsmodell, Transportberechnungen)
w	Kapillarer Flüssigkeitsaufnahmekoeffizient
x	Molenbruch einer Spezies in einer Mischphase (Thermodynamik)
x	Wegkoordinate (Transportberechnung)
Δx	Stützpunktabstand
y	Massenanteil
z	Ladung eines Ions
Z	Funktion des Pitzer-Modells

Griechische Buchstaben

α	Anzahl der Atome eines Elements in einer Spezies
α	Thermische Dehnung
α ₀	Koeffizient der α(T)-Funktion
α ₁	Koeffizient der α(T)-Funktion
β	Materialfestigkeit (Festigkeitsberechnung)
β	Kompressibilität (Thermodynamik)
β ₀	Festigkeit bei einer Porosität von Null (Festigkeitsberechnung)
β ₀	Koeffizient der β(P)-Funktion (Thermodynamik)
β ⁰	Pitzer-Parameter (Pitzer-Modell)
β ₁	Koeffizient der β(P)-Funktion (Thermodynamik)
β ¹	Pitzer-Parameter (Pitzer-Modell)
β ²	Pitzer-Parameter
β _c	Charakteristische Festigkeit einer Phase
β _{SZ}	Spaltzugfestigkeit
γ	Aktivitätskoeffizient (Thermodynamik)

γ	Lagrange'scher Multiplikator (Storey und Van Zeggeren-Algorithmus)
Δ	Verschiebung der Stoffmengenbilanz eines chemischen Elementes
ϵ	Temperaturfaktor nach Kießl
ϵ	Transportwirksame Porosität in Vol. % (Gaber-Modell)
ϵ_{HG}	Porosität ermittelt im Quecksilberdruckversuch in Vol. %
ϵ_{v}	Verdichtungsporosität und Luftporosität in Vol. %
ϵ_{w}	Offene Porosität, ermittelt durch Vakuum-Wasseraufnahme in Vol. %
θ	Pitzer-Parameter der Wechselwirkung Anionen/Kationen
θ	Komponente von χ , bedingt durch die Energie des Systems (Thermodynamik)
E_{θ}	Funktion des Pitzer-Modells
λ	Pitzer-Parameter der Wechselwirkung Neutralteilchen/Ionen
μ	Chemisches Potential (Thermodynamik)
μ	Massenabsorptionskoeffizient (Röntgenphasenanalyse)
ξ	Stoffmengenparameter
ρ	Dichte
ρ_{tro}	Trockenrohdichte
σ	Iterationsschrittweite (Thermodynamik)
σ	Oberflächenspannung
σ	Spannung
ϕ	Komponente von χ , bedingt durch die Verschiebung der Stoffmengenbilanzen (Thermodynamik)
ϕ	Osmotischer Koeffizient (Pitzer-Modell)
Φ	Funktion des Pitzer-Modells
χ	Lagrange'scher Multiplikator
ψ	Pitzer-Parameter der Wechselwirkung zwischen drei Teilchen
ϑ	Röntgenbeugungswinkel
φ	Relative Luftfeuchte (Wasserdampfdiffusion)
φ	Elektrisches Diffusionspotential (Diffusion gelöster Teilchen)

Weitere hoch- und tiefgestellte Zeichen

1.Grff.	1. Grenzfläche
2.Grff.	2. Grenzfläche
a	Anionen
c	Kationen

dif	Diffusion
DGT	Im Zusammenhang mit der Diffusion gelöster Teilchen
f	Zustand bei der maximalen freien Flüssigkeitsaufnahme
fP	Feste Phasen
FDP	Im Zusammenhang mit dem Transportkoeffizienten FDP
FKU	Im Zusammenhang mit dem Transportkoeffizienten FKU
g	Gelöste Spezies
geb	Gebunden
H ₂ O	H ₂ O in flüssiger oder gasförmiger Form
huc	"Huckepacktransport"
i	Spezies (i = 1 ... N, Thermodynamik, Festigkeitsberechnung, Röntgenphasenanalyse, Ermittlung von Diffusionskoeffizienten)
i	Ortselement (Transportberechnung)
id	Größe im idealen Zustand
j	Chemisches Element (j = 1 ... M)
k	Chemisches Element (k = 1 ... M)
l	Flüssigkeit
L	Lösungsmittel
m	Molare Größe
max	Maximalwert
M	Kationen (Pitzer-Modell)
M	Mischung (Röntgenphasenanalyse)
n	Neutrale gelöste Teilchen (Pitzer-Modell)
n	Zeitschritt (Transportberechnung)
P	Druck
q	Summationsparameter
s	Feststoff
St	Größe im Standardzustand
t	Zeitpunkt t
t ₀	Zeitpunkt t = 0
T	Temperatur
w	Wasser
z	Zug
0	Standardbedingungen in der Regel T = 298,15 K und P = 101300 Pa (Thermodynamik)
0	Zustand bei Feuchte gleich Null (Transportberechnung)
0	Zeitpunkt t = 0 (Kinetik)

1. EINLEITUNG

1.1 Problemstellung und Ziel

Die Forschung über die Korrosion mineralischer Baustoffe, z.B. Mörtel und Beton, ist bislang stark von einer phänomenologischen Untersuchungsweise geprägt. Man setzt Proben einem aggressiven Medium aus und untersucht nach gewisser Zeit die residualen Eigenschaften, wie z.B. die Festigkeit, Abtragungsraten oder den Korrosionsschutz einer Bewehrung. Auf diese Weise hat man viele baustoffschädigende Reaktionen untersucht und deren Mechanismen zum größten Teil aufklären können.

Mineralische Baustoffe sind in der Regel Körper, die aus vielen verschiedenen Phasen zusammengesetzt sind. Im Falle einer Korrosion reagieren diese Phasen sehr unterschiedlich. Die Konzentrationen der einzelnen Phasen können auch bei ein und demselben Baustoff, z.B. Beton, in weiten Grenzen schwanken. Deshalb sind die Ergebnisse von Korrosionsversuchen oft nur schwer zu verallgemeinern bzw. auf andere Randbedingungen als jene des jeweiligen Experiments zu übertragen. Sichere Aussagen lassen sich in der Regel auch nur dann treffen, wenn vom überwiegenden Angriff eines einzigen Stoffes ausgegangen wird. Nur wenige Forschungsarbeiten beinhalten ein Bewertungssystem für den kombinierten Angriff mehrerer chemischer Stoffe auf Beton /27/. Diese Bewertungssysteme beruhen aber ebenfalls auf Erfahrungen, die man aus phänomenologischen Versuchen gewonnen hat. Alle diese Bewertungssysteme geben zur Stabilität von Baustoffen nur die Angabe: voraussichtlich "stabil" oder "nicht stabil". Dies gilt auch für die DIN 4030 /4/ und die ENV 206 /2/. Quantitative Aussagen über den orts- und zeitabhängigen Verlauf einer schädigenden Reaktion sind bislang nur in Einzelfällen, so z.B. bei der Carbonatisierung, möglich.

Der Autor hat in den letzten Jahren mehrere Forschungsprojekte zur Korrosion von Beton in umwelttechnischen Anlagen bearbeitet /139,145,148,149,150,151, 152/. In solchen Bauwerken kann Beton Medien mit sehr komplexer chemischer Zusammensetzung ausgesetzt sein, wobei die Konzentrationen der Inhaltsstoffe in weiten Grenzen schwanken. Es können vielfältige Wechselwirkungen zwischen lösenden und treibenden Inhaltsstoffen auftreten, so daß der zu erwartende

Korrosionsmechanismus zunächst nicht bekannt ist. Bei dieser Arbeit entstand der Wunsch nach einem Simulationsmodell, mit dem das Korrosionsverhalten von mineralischen Baustoffen im Falle eines chemischen Angriffs, auch durch Medien komplexer chemischer Zusammensetzung, zeitabhängig und quantitativ beschrieben werden kann.

Der Nutzen einer solchen rechnerischen Simulation ist eine auf längere Sicht verbesserte Vorhersage von Korrosionsprozessen, also ein Instrument zur Planung und Überwachung von Bauwerken. Auch wenn solche Modelle immer wieder durch Laborversuche und Beobachtungen am Bauwerk überprüft und aktualisiert werden müssen, ist der Autor überzeugt, daß die rechnerische Simulation von Baustoffkorrosion gegenüber einer phänomenologischen Untersuchungsweise viele Vorteile besitzt. Dies wird im folgenden begründet.

Die Ergebnisse von Labor-Korrosionsversuchen gelten im Prinzip nur für die gewählten Versuchsbedingungen und sind auf andere Randbedingungen schwierig zu übertragen. In Deponien können z.B. sehr unterschiedliche chemische Milieus und Temperaturzustände auftreten. Will man das Verhalten von Materialien in einer solchen Umgebung sicher vorhersagen, muß eine große Anzahl von Versuchen durchgeführt werden. Weiterhin treten einige korrosive Effekte erst nach vielen Jahren in Erscheinung, insbesondere, wenn man realitätsnahe, dichte Betone untersucht. Korrosionsversuche im Labor und an realen Bauwerken sind deshalb zum Teil sehr langwierig.

In sogenannten Zeitrafferversuchen möchte man durch gezielte Veränderung der Umgebungsbedingungen (Erhöhung von Konzentrationen, Erhöhung von Druck und Temperatur) die teilweise sehr langsamen Korrosionsreaktionen beschleunigen. Es tritt dabei aber das Problem auf, daß gegebenenfalls völlig andere Reaktionsabläufe initiiert werden.

Rechnerische Simulationsexperimente sind dagegen vergleichsweise schnell. Die Geschwindigkeit einer Simulation wird nur durch die Effizienz der Algorithmen, die Rechnerleistung und die Anforderungen an die zeitliche und örtliche Auflösung bestimmt. Aufgrund der hohen Simulationsgeschwindigkeit können breit angelegte Parameterstudien in relativ kurzer Zeit durchgeführt werden. Ist ein entsprechender Algorithmus erst einmal vorhanden, ist der Arbeitsaufwand für die Durchführung von Simulationen vergleichsweise gering. Simulationsexperimente zerlegen komplizierte Prozesse mit vielfältigen Wech-

selwirkungen in kleine Teilprozesse, deren physikalisch-chemische Parameter sehr viel leichter zu überschauen und experimentell zu bestimmen sind. Im phänomenologischen Korrosionsexperiment sind die einzelnen Wechselwirkungen bei komplizierten Prozessen nur noch schwer zu messen und zu durchschauen. Im rechnerischen Simulationsexperiment sind außerdem extreme Umweltbedingungen oftmals leichter zugänglich als im Laborexperiment.

Mit dem hier vorgestellten Modell können Korrosionsprozesse unter langsam veränderlichen Temperaturen und einmaliger Befeuchtung untersucht werden. Diese Bedingungen sind z.B. für Bauteile unter Wasser, im Boden und in vielen kontinuierlich betriebenen Industrieanlagen gegeben. Sollen wiederholte Befeuchtung und Trocknung sowie schnell wechselnde Temperaturen betrachtet werden (Bauteile an der freien Witterung), treten zusätzliche Prozesse auf, zu deren Modellierung weitere Forschungsarbeiten erforderlich sind (s. Kap. 8).

Das Modell wurde zur Simulation baustoffkorrosiver Prozesse erstellt und angewandt. Die Korrosion eines mineralischen Baustoffes stellt einen Spezialfall eines kombinierten chemischen Reaktions- und Transportprozesses dar. Der Autor ist deshalb überzeugt, daß die Einsatzmöglichkeiten eines solchen Programms nicht auf den Bereich der Baustoffkorrosion beschränkt sind. Ein Simulationsverfahren dieses Typs kann im Prinzip überall dort eingesetzt werden, wo der zeit- und ortsabhängige Phasenbestand eines Körpers von Interesse ist und entsprechende Ausgangsdaten zur Verfügung stehen (s. Kap. 9).

Die für die Erstellung des Simulationsverfahrens notwendigen Forschungsarbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms "Baustoffkorrosion" seit 1992 in dankenswerter Weise unterstützt.

1.2 Gliederung der Arbeit

Zunächst wird ein Überblick über den Stand der Forschung zu den in dieser Arbeit relevanten Korrosionsprozessen mineralischer Baustoffe gegeben (Kapitel 2). Darauf folgt die Beschreibung des Simulationsverfahrens und seiner Teilmodelle (Kapitel 3). Zur Verifikation des Simulationsverfahrens wurden experimentelle Korrosionsversuche durchgeführt, deren Ergebnisse mit den Ergebnissen entsprechender Simulationsberechnungen verglichen wurden. In Kapitel 4

wird auf die Herstellung und Präparation der untersuchten Probekörper sowie auf die Ermittlung von materialspezifischen Ausgangsdaten für die Simulationsrechnung eingegangen. Außerdem wird die Vorgehensweise bei der Durchführung und Auswertung der Korrosionsversuche erläutert. In den Kapiteln 5 und 6 werden die Ergebnisse der Korrosionsversuche beschrieben und mit den berechneten Daten verglichen. In Kapitel 7 erfolgt eine Diskussion der Ergebnisse im Hinblick auf die Anwendbarkeit des Verfahrens. Zum Abschluß folgt ein Ausblick auf die Weiterentwicklung des Simulationsmodells und die Anwendung auf andere Forschungsgebiete (Kapitel 8 und 9).

2. ÜBERBLICK ÜBER DEN STAND DER FORSCHUNG DER RELEVANTEN KORROSIONSPROZESSE

2.1 Einleitung

Bei der Korrosion mineralischer Baustoffe unterscheidet man zwischen dem lösenden und treibenden Angriff. Während eines treibenden Angriffs bilden sich im Baustoff Phasen mit gegenüber den Ausgangsphasen vergrößertem Volumen. Falls die Volumenvergrößerung nicht durch den vorhandenen Porenraum aufgefangen wird, entstehen bei dieser Phasenneubildung Dehnungen, die zur Zerstörung des Baustoffes führen können. Treiben von Beton kann durch Sulfate, aber auch durch reaktiven Zuschlag (Alkalitreiben) oder durch die Bildung spezieller Chloride und durch andere Prozesse hervorgerufen werden.

Im Falle eines lösenden Angriffs werden einzelne Phasen des Baustoffes in der mobilen Phase gelöst. Dies führt zu einer Vergrößerung der Porosität. Werden außerdem festigkeitsbildende Phasen abgebaut, führt dies zu einer verminderten Tragfähigkeit und eventuell zu einem Oberflächenabtrag des Bauteils. Lösender Angriff auf Beton wird vor allem durch Säuren, kalklösende Kohlensäure, Ammonium-, Magnesium- und alle anderen austauschfähigen Ionen hervorgerufen. Kombinationen aus lösendem und treibendem Angriff sind ebenfalls möglich.

Weitere Korrosionsprozesse mineralischer Baustoffe beruhen z.B. auf der Bildung von Krusten, was zu mechanischen Unverträglichkeiten führen kann.

Ein Carbonatisierungsprozeß, die Umwandlung von calciumhaltigen Phasen des Bindemittels in Calciumcarbonat, ist für Beton nicht schädlich. Erreicht aber die carbonatisierte Zone die Bewehrung, kann diese korrodieren, sofern die elektrochemischen Bedingungen hierfür vorliegen.

In dieser Arbeit wird nur auf den Sulfatangriff, den Angriff durch Säuren, den Ammoniumangriff und die Gipskrustenbildung näher eingegangen, da diese Korrosionsprozesse zur Verifikation des Simulationsmodells herangezogen wurden. Einen Überblick über die Korrosion von Beton und Naturstein geben mit verschiedenen Schwerpunkten die Arbeiten /25,26,41,100,101,102,103,121,122,155,164,165,166,173,182,186/.

2.2 Sulfattreiben von zementgebundenen Baustoffen

Der chemische Angriff von Sulfat auf zementgebundene Baustoffe äußert sich je nach angreifender Sulfatlösung und Zementart in einer Treibreaktion, einem Erweichen des Materials oder einer Kombination aus beidem.

Treibreaktion

In Beton eindringende Sulfationen können zusammen mit den im Zementstein vorhandenen calcium- und aluminium- bzw. eisenhaltigen Phasen Ettringit bilden. Diese korrosive Ettringitneubildung im erhärteten Beton erfolgt nur in begrenztem Maße aus unhydratisiertem C_3A , da diese Klinkerphase relativ schnell hydratisiert. Als Aluminium- oder Eisenquelle dienen vor allem die im Zementstein vorhandenen AFm-Phasen (Monosulfat, Monocarbonat u.a.).

Zwischen der Neubildung von Ettringit und dem Sulfattreiben entsprechender Bauteile besteht mit großer Wahrscheinlichkeit ein ursächlicher Zusammenhang (siehe dazu auch Kap. 3.6). Der genaue Mechanismus der Ettringitbildung ist bislang jedoch nicht geklärt. Es scheint je nach chemischem Milieu unterschiedliche Bildungsprozesse und Ausbildungen der Ettringitstruktur zu geben. Chartschenko et al. /35/ konnten beispielsweise bei der Synthese von Ettringit eine Abhängigkeit vom pH-Wert feststellen.

Der weitaus größte Teil der Literatur über Ettringitbildung bezieht sich auf den anfänglichen Hydratationsprozeß. Diese Arbeiten stehen oft im Zusammenhang mit Quellzementen auf Ettringitbasis. Die Neubildung von Ettringit während eines Korrosionsprozesses kann durchaus anders verlaufen als während der Erhärtung. So ist die Ettringitneubildung während einer Sulfatkorrosion ein sehr viel langsamerer Prozeß als die Ettringitbildung während der Erhärtung. Dadurch kann z.B. die Bildung von gut kristallisiertem Ettringit gefördert werden.

Cohen teilte die wichtigsten Denkmodelle zur Ettringitbildung in /39/ in die Crystal Growth Theory und die Swelling Theory ein:

Die Crystal Growth Theory geht davon aus, daß die Bildung des Ettringits auf eine topochemische Reaktion zurückzuführen ist. Die neugebildeten Kristalle können auf die benachbarten Phasen Kräfte ausüben. Einige Autoren vermuten,

daß auch die Bildung von Gips nur dann treibend wirkt, wenn er auf diese Weise gebildet wird /zitiert in 40/. Die Swelling Theory geht davon aus, daß zunächst eine gelförmige Ausfällung mit großer innerer Oberfläche entsteht. Durch Wasseradsorption kann es dann zu einer Volumenvergrößerung kommen. In einer Diskussion wurde dem starren Schema von Cohen jedoch sehr bald widersprochen /115/. In neueren Arbeiten werden ebenfalls Gedanken beider Theorien miteinander verknüpft, z.B. indem man von einer Ettringitkristallisation ausgeht, die nicht notwendigerweise topochemisch erfolgen muß /49/.

Erweichen des Materials

Zur Neubildung von Ettringit werden große Mengen an Calcium verbraucht. Dadurch wird die im Zementstein vorhandene Portlanditmenge erheblich vermindert. Ist kein Portlandit mehr vorhanden, werden der Ettringit und auch die C-S-H-Phase instabil und es tritt eine vollständige Entfestigung des Materials ein. Besonders ausgeprägt ist diese Reaktion, wenn das Sulfation zusammen mit einem austauschfähigen Kation, z.B. dem Magnesiumion, auftritt /166/.

Gipsbildung

In aller Regel ist bei hohen pH-Werten Ettringit gegenüber Gips die thermodynamisch stabilere Phase. Eine Gipsbildung tritt dann ein, wenn keine Aluminium- bzw. Eisenquelle mehr vorhanden ist, das Nachlösen von Aluminium bzw. Eisen in die Porenflüssigkeit nicht schnell genug abläuft oder wenn der pH-Wert der Porenlösung soweit abfällt, daß Ettringit gegenüber Gips instabil wird. Dies kann durch einen gleichzeitigen Sulfat- und Säureangriff hervorgerufen werden. Möglich ist eine Gipsbildung aber z.B. auch durch den Angriff von Magnesiumsulfat, da das Magnesiumion den Portlandit und die C-S-H-Phase angreift und über die Ausfällung von schwerlöslichem Brucit eine erhebliche Menge an OH⁻-Ionen bindet.

2.3 Lösender Angriff durch Säuren

Alle Bestandteile des Zementsteins sind im sauren und neutralen pH-Bereich thermodynamisch instabil und werden aufgelöst. Die einzelnen Zementsteinphasen besitzen eine unterschiedliche Stabilität gegen Säuren. Grenzwerte für

den Gleichgewichts-pH-Wert können z.B. aus Babushkin et al. /14/ und Gabri-sová et al. /63/ entnommen werden. Das im Zementstein enthaltene Calciumhydroxid wird bei einem Säureangriff zuerst weggelöst. Ist die alkalische Pufferung der Betonporenlösung durch den Verbrauch von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nicht mehr wirksam, werden auch die anderen Zementsteinphasen instabil. Durch den Abbau der festigkeitsbildenden Phasen des Zementsteins (C-S-H-Phase, Aft) wird das Material vollständig zerstört. Als Endprodukt eines Säureangriffs auf Zementstein bleibt ein SiO_2 -Gel zurück. Dieses Gel kann unter geschützten Bedingungen auf der Oberfläche des Materials zurückbleiben und bewirkt dann eine Verzögerung des lösenden Angriffs /76/. Während der Reaktion freigesetztes Aluminium und Eisen können in oxidischer oder hydroxidischer Form in einer dunklen Schicht zwischengelagert werden. Diese Schichten sind zumindest teilweise amorph /48,60,85,86/.

Calciumcarbonat, das sowohl in der carbonatisierten Randschicht von Betonen als auch in Natursteinen vorhanden sein kann, wird von Säuren gelöst. Bei Sandsteinen mit carbonatischem Bindemittel reicht es dabei zur völligen Zerstörung schon aus, nur das Bindemittel herauszulösen, das selbst nur einen geringen Volumenanteil des Gesteins (geringe Pufferkapazität) ausmacht.

2.4 Lösender Angriff durch ammoniumhaltige Wässer

Die betonkorrosive Wirkung des Ammoniumions beruht darauf, daß entsprechende Lösungen bei hohen pH-Werten Ammoniak freisetzen. Das dabei freiwerdende H^+ -Ion steht dann zur Neutralisation der entsprechenden Base(n) zur Verfügung. Da das Ammoniak durch das Porensystem entweichen kann, entsteht anders als bei manchen anderen Arten lösenden Angriffs auch kein "porenverstopfendes" Produkt, das zur Verlangsamung des Angriffs beiträgt. Ob bei dem Korrosionsvorgang leicht- oder schwerlösliche Calciumverbindungen entstehen, hängt von dem beteiligten Anion ab. Als Endprodukt der Zersetzung der C-S-H-Phase bleibt wie beim Säureangriff amorphes SiO_2 zurück.

Teilweise zeigen Betonproben in ammoniumhaltigen Wässern die stärkste Korrosion oberhalb des Flüssigkeitsspiegels /149/. Vermutlich ist diese Beobachtung darauf zurückzuführen, daß in diesem Bereich durch kapillare Saugwirkung einerseits korrosive Flüssigkeit vorhanden ist, andererseits aber durch das nach oben offene Porensystem das entstehende Ammoniak leicht entweichen kann.

2.5 Gipskrustenbildung

Natursteine mit carbonatischen Bestandteilen werden durch Säuren sehr leicht angegriffen. Wird dem Gestein zusätzlich noch Sulfat zugeführt, z.B. durch sauren Regen, kann es zur Bildung von Gips kommen. Die Gipsausfällung erfolgt an der Verdunstungsfläche in Form einer Kruste. Allerdings sind auch Innenkrusten möglich. Die Krusten haben gegenüber dem nicht angegriffenen Gestein andere thermische und hygrische Ausdehnungskoeffizienten, außerdem folgt auf die Kruste zunächst eine ausgelaugte, wenig feste Zone. Dieses kann über längere Zeiträume zu einer Abtragung und anschließender Neubildung der Kruste führen /102,160,186/.

2.6 Ansätze zur Berechnung von Korrosionsvorgängen mineralischer Baustoffe

Mathematische Modelle, die quantitative Aussagen über den zeitlichen Verlauf baustoffschädigender Reaktionen als Funktion verschiedener Einflußgrößen erlauben, werden erst seit einigen Jahren entwickelt. So versucht man z.B. die Transportgeschwindigkeit einzelner Schadstoffe, die man als baustoffschädigend erkannt hat, zu berechnen. Diese Transportprozesse ziehen dann definierte Phasenänderungen und Korrosion nach sich. Brodersen /29/ untersuchte das Eindringen der Ionen Cl^- , K^+ , Li^+ und Na^+ in Zementstein, Volkwein /178/ das Eindringen von Chlorid. Aus den Transportkoeffizienten können zeitabhängige Konzentrationsverteilungen in Bauteilen berechnet werden. Dabei wird der Einfluß chemischer Bindungs- und Adsorptionsvorgänge auf die Transportprozesse teilweise berücksichtigt. Oberbeck /125/ entwickelte ein FEM-Verfahren zur Berechnung des gekoppelten Feuchte-, Wärme- und Schadstofftransports. Dessen Eingangsgrößen sind jedoch experimentell nur unvollständig bekannt. Weit fortgeschritten ist die Modellierung des in der Praxis sehr wichtigen Prozesses der Carbonatisierung. Sie wurde u.a. von Schießl /142/, Kropp /106/ und Bunte /33/ untersucht.

Im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms "Baustoffkorrosion" wurden an der Technischen Universität Hamburg-Harburg /60/ und an der Universität Karlsruhe /85,86/ Forschungsvorhaben zur Stabilität von Zementstein bzw. Mörtel und Beton u.a. in verschiedenen mineralischen Säuren durchgeführt und die stattfindenden Reaktionen detailliert untersucht. Über die Auslaugraten und die Dicke der korrodierten Randschicht der Proben wurden kinetische Modelle erstellt,

mit denen der Korrosionsfortschritt unter den gegebenen Randbedingungen zeit- und ortsabhängig vorhergesagt werden kann. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten werden in einem solchen Modell u.a. durch die Transportprozesse im Porenraum des Baustoffs, die chemische Reaktion an den Phasengrenzflächen, den Phasenbestand des Baustoffs, das angreifende Medium und die Temperatur bestimmt. Ein ähnliches reaktionskinetisches Modell wurde von James /90/ auf den Betonangriff durch weiches Wasser angewandt.

3. MODELL ZUR SIMULATION VON KORROSIONSVORGÄNGEN MINERALISCHER BAUSTOFFE

3.1 Einleitung

Das Kapitel 3 beschreibt das neu entwickelte Verfahren zur Simulation von Korrosionsprozessen mineralischer Baustoffe. Zunächst erfolgt eine Übersicht über das Verfahren und wenige allgemeine Bemerkungen. Anschließend werden die einzelnen Teilmodelle des Algorithmus im Detail beschrieben.

3.1.1 Teilprozesse eines Korrosionsvorganges

Ein Korrosionsvorgang umfaßt mehrere Teilprozesse. Diese laufen gleichzeitig ab und beeinflussen sich gegenseitig. Dabei handelt es sich um:

- **Stofftransportprozesse:** Bei porösen Materialien steht neben der äußeren vor allem die innere Oberfläche als Reaktionsfläche zur Verfügung. Die Transportprozesse im Porensystem eines Materials spielen deshalb oftmals eine entscheidende Rolle für das Fortschreiten eines Korrosionsprozesses.
- **Veränderung des Phasenbestandes:** Der Phasenbestand eines Materials ist eine Funktion der chemischen Zusammensetzung, der Temperatur und des Druckes. Aus einer Veränderung dieser Parameter kann ein veränderter Phasenbestand resultieren. Entsprechende Umwandlungen laufen dann mit einer definierten Reaktionsgeschwindigkeit ab.
- **Korrosive Effekte:** Ein veränderter Phasenbestand kann wiederum die Ursache für korrosive Effekte sein. Werden Phasen weggelöst, vermindert sich die Festigkeit und infolgedessen eventuell auch der Querschnitt. Durch die Neubildung von Phasen kann es zum Treiben kommen.
- **Veränderung der Transportkoeffizienten:** Ein veränderter Phasenbestand hat über die veränderte Porenstruktur wiederum veränderte Transportkoeffizienten zur Folge.

3.1.2 Lösungsansätze für die verschiedenen Teilprozesse

Die Stofftransportprozesse im Porenraum des Materials werden in dieser Arbeit mit der sogenannten makroskopischen Theorie des Feuchtetransportes nach Kießl

/95/ berechnet. Darüber hinaus wird auch der "Huckepacktransport" und die Diffusion von in der Porenflüssigkeit gelösten Teilchen berechnet.

Die Berechnung des Gleichgewichts-Phasenbestandes, der bei gegebener chemischer Zusammensetzung, Druck und Temperatur stabil ist, ist über thermodynamische Modelle möglich. Diese Modelle lassen sich auf die Optimierung der Gibbs'schen Energie des Systems zurückführen. Die Grundlage der hier benutzten Algorithmen bilden Arbeiten von Storey und Van Zeggeren /171,176/.

Veränderungen des Phasenbestandes eines Körpers gehen nur mit einer begrenzten Geschwindigkeit vonstatten. Dieser Ungleichgewichtszustand ist zum einen in der begrenzten Geschwindigkeit der Transportprozesse im Materialporenraum und zum anderen in der begrenzten Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen begründet. Die Transportprozesse werden in dem hier beschriebenen Modell über ein eigenständiges Modul erfaßt (s.o.). Die Reaktionsgeschwindigkeit kann über die Gesetze der chemischen Kinetik beschrieben werden. Im vorliegenden Simulationsverfahren ist es möglich, die chemische Kinetik heterogener Reaktionen erster Ordnung zu berücksichtigen. Das Verfahren ist also auf die Berechnung von Ungleichgewichtsprozessen ausgerichtet.

Die Berechnung der korrosiven Effekte beruht im wesentlichen auf volumetrischen Betrachtungen. Im Falle eines lösenden Angriffs wird der Festigkeitsverlust über die Volumina der einzelnen Phasen und ihrer charakteristischen Festigkeit berechnet. Im Falle eines treibenden Angriffs wird die Dehnung des Körpers ebenfalls über ein Modell berechnet, in das die Volumina der festen Phasen sowie geometrische und strukturelle Überlegungen einfließen.

Ein veränderter Phasenbestand hat veränderte Transportkoeffizienten zur Folge. Dazu wurden Modelle entwickelt, wie sich die Transportkoeffizienten des kapillaren Saugens und der Diffusion in der Porenflüssigkeit mit der Porenstruktur ändern. Diese Modelle beruhen auf der Dissertation von Gaber /62/.

3.1.3 Charakteristika des Simulationsmodells

Wie das letzte Kapitel gezeigt hat, wird bei dem Simulationsverfahren versucht, jeden einzelnen Teilprozeß eines Korrosionsvorganges durch ein entsprechendes Berechnungsmodell zu erfassen. Eine solche Vorgehensweise unter-

scheidet sich von Ansätzen, die einen Korrosionsprozeß über einen oder wenige "globale" Parameter beschreiben, wie z.B. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in rein kinetischen Modellen. Solche Parameter sind in der Regel unbekannte Funktionen zahlreicher Einflußgrößen.

Die beschriebene Vorgehensweise hat z.B. den Vorteil, daß zur Untersuchung eines Betons mit einer veränderten Klinkerzusammensetzung des Zementes nur diese Änderung des Ausgangsphasenbestandes vorgenommen werden muß. Möchte man in einem anderen Fall einen Beton mit einer erhöhten Verdichtungsporosität untersuchen, dann muß nur dieser eine Ausgangswert geändert werden. Alle anderen Eingangsgrößen der Simulation bleiben unverändert. Die notwendigen Änderungen des Eingangsdatensatzes der Simulation ergeben sich in den meisten Fällen direkt aus den gewünschten Veränderungen der Randbedingungen des Korrosionsprozesses. Das Verfahren ist deshalb leicht auf andere Randbedingungen übertragbar.

Da das Simulationsverfahren ein Modul zur Berechnung des Phasenbestandes des Materials enthält, ist es nicht reaktionsspezifisch, d.h. daß mit dem gleichen Programm viele verschiedene Korrosionsprozesse berechnet werden können. Das Simulationsprogramm entscheidet selbständig über die während eines Korrosionsprozesses ablaufenden chemischen Reaktionen und berechnet sie. Eine Sulfatkorrosion unterscheidet sich von einem Säureangriff in einem solchen Modell nur in den Eigenschaften (z.B. chemische Zusammensetzung) des angreifenden Mediums, das Modell selbst bleibt davon unberührt. Man benötigt also keinerlei Vorinformation darüber, welche Art von Korrosionsreaktion zu erwarten ist. Man gewinnt dadurch ein sehr flexibel einsetzbares Programm, das auch auf den Angriff komplex zusammengesetzter Medien ausgelegt ist, in denen es zu vielfältigen Überlagerungen mehrerer Korrosionsvorgänge bzw. chemischer Reaktionen kommen kann.

Mit Hilfe des thermodynamischen Moduls läßt sich auch die chemische Zusammensetzung der Materialporenflüssigkeit berechnen. Die Kenntnis der entsprechenden Konzentrationen ist Voraussetzung dafür, die Transportprozesse jener gelösten Teilchen berechnen zu können, die im Gleichgewicht mit einer oder mehreren schwerlöslichen festen Phasen, dem Lösungsmittel oder mit Komplexionen stehen.

3.1.4 Interne Struktur des Simulationsverfahrens - Flußdiagramm

Die interne Struktur des Simulationsverfahrens ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

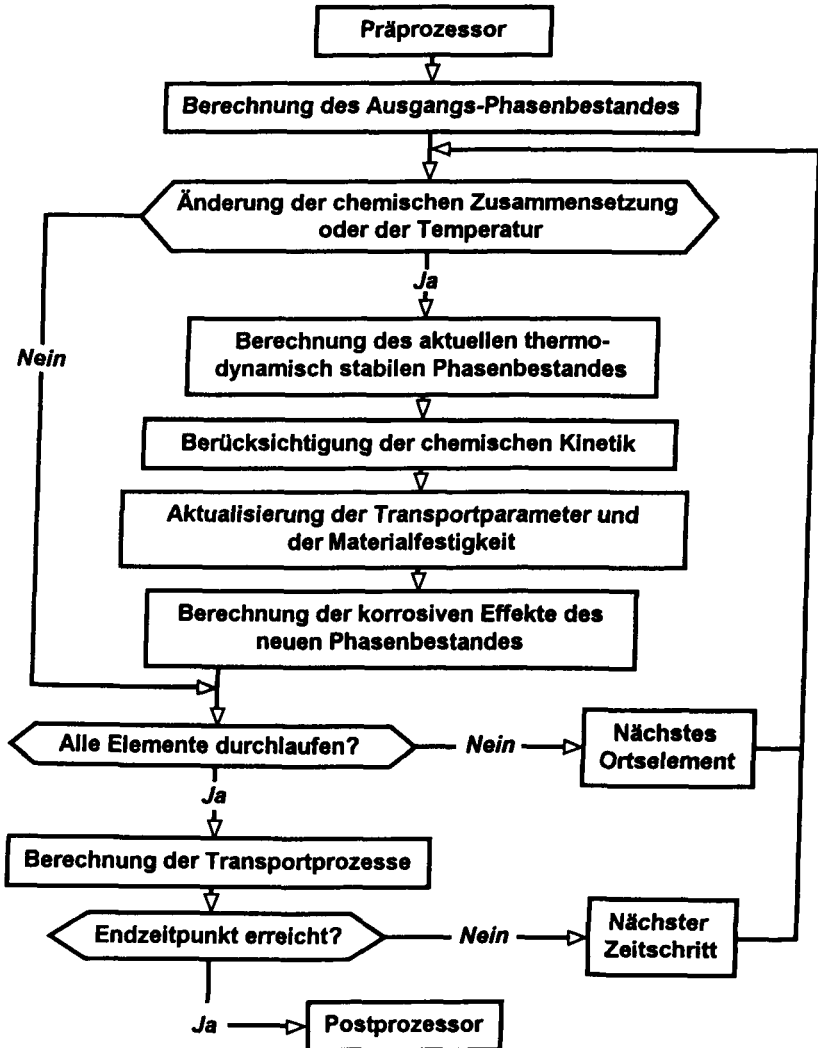


Abb. 3.1: Interne Struktur des Simulationsverfahrens

Das Programmsystem besteht zunächst aus mehreren Editoren zur Eingabe von Ausgangsdaten (Präprozessor). Der Hauptteil beinhaltet die Berechnung des thermodynamisch stabilen Phasenbestandes, kombiniert mit der Berechnung der Transportprozesse. Eine Neuberechnung des Phasenbestandes an einem Ortselement wird nur dann vorgenommen, wenn seit der letzten Berechnung eine merkliche Änderung der chemischen Zusammensetzung aufgetreten ist oder wenn eine Temperaturänderung stattgefunden hat. Während der Berechnung des Phasenbestandes ist es möglich, die chemische Kinetik heterogener Reaktionen erster Ordnung zu berücksichtigen. Die einzelnen Module sind in eine Zeitschrittrechnung mit automatischer Zeitschrittweitensteuerung eingebettet. Zu jedem Zeitschritt und an jedem Ortselement der Probe werden die Transportkoeffizienten und die Materialfestigkeit über die Veränderung des Volumens der festen Phasen aktualisiert. Die Probendehnung durch Treibprozesse wird berechnet. Grenzkriterien für ein Versagen der Probe werden überprüft. Zum Schluß können die berechneten Daten ausgewertet und graphisch dargestellt werden (Postprozessor).

3.1.5 Programmtechnische Bemerkungen

Der Prä- bzw. Postprozessor besteht jeweils aus mehreren Einzelprogrammen. Der Hauptteil des Simulationsalgorithmus liegt als ein Batch-Programm vor. Die Einzelprogramme wurden in der Regel in Fortran erstellt. Befehle, die über den Fortran-77 Standard hinausgehen, wurden bis auf wenige Ausnahmen nicht genutzt. Die ausführbaren Programme sind lauffähig auf Personal Computern mit mindestens 386-Prozessor (incl. Coprozessor) und mindestens 4 MB Arbeitsspeicher. Es wurde ein Benutzerhandbuch erstellt, in dem die Einzelprogramme, die Installation, die vorliegenden Variablen und die Struktur der Datenfiles erläutert sind. Auf den Zeitbedarf für Simulationsberechnungen wird in Kapitel 3.9 näher eingegangen.

3.1.6 Der Begriff "Spezies"

In den folgenden Kapiteln werden die einzelnen Teilprozesse der Simulation näher erläutert. Dabei wird häufig der Begriff "Spezies" verwendet. Dieser in der englischsprachigen Literatur häufig verwendete Ausdruck wird in der vorliegenden Arbeit als Bestandteil eines chemischen Systems (z.B. eines Bau-

stoffs) definiert, für den sich thermodynamische Größen, wie z.B. die Gibbs'sche Energie, angeben lassen. Der Begriff "Spezies" umfaßt damit alle Feststoffe, Flüssigkeiten, Gase, gelöste Ionen und gelöste Neutralteilchen. Einen Begriff, der alle diese Bestandteile eines chemischen Systems einschließt, existiert nach Wissen des Autors in der deutschen Sprache nicht, er ist bei der Beschreibung der hier zugrundeliegenden Modelle jedoch sehr hilfreich. Der Begriff "Phase" ist in diesem Fall nicht anwendbar. Phasen sind physikalisch und chemisch homogene Stoffe, die durch Grenzflächen voneinander getrennt sind. Eine Phase, z.B. eine Lösung oder ein Gasgemisch, kann aus mehreren Spezies bestehen. Auch der Begriff "Komponente" ist hier nicht anwendbar, da in die Definition einer Komponente immer die Anzahl der Bestandteile eines Systems eingeht, die für den Aufbau des Systems unbedingt erforderlich sind.

3.2 Ausgangsdaten der Simulation - Präprozessor

Der Präprozessor umfaßt mehrere eigenständige Programme zur Eingabe von Ausgangsdaten. Folgende Daten werden benötigt:

- Die räumliche Diskretisierung der zu untersuchenden Probe.
- Der Ausgangsphasenbestand der Probe an jedem Ortselement sowie die Zusammensetzung der umgebenden Medien.
- Die Temperatur des Systems als Funktion der Zeit.
- Die Feuchteverteilung im Feststoff sowie in den umgebenden Medien.
- Die Feuchte-Sorptionsisotherme des porösen Feststoffs.
- Daten zur Abhängigkeit des Feuchtetransportkoeffizienten FDP von der relativen Luftfeuchte.
- Die Diffusionskoeffizienten gelöster Teilchen in der Probe bzw. in einer angrenzenden Flüssigkeit.
- Der Flüssigkeitsaufnahmekoeffizient w und die maximale freie Flüssigkeitsaufnahme u_f (u.a. zur Berechnung des Transportkoeffizienten FKU).
- Daten zur Temperaturabhängigkeit der Transportparameter.
- Porositätskennwerte wie: die Verdichtungsporosität, die offene Porosität gemessen durch Vakuum-Wasseraufnahme, die Trockenrohddichte sowie das kumulative Porenvolumen und die Porenradialverteilung im Quecksilberdruckversuch.

- Die thermodynamischen Daten der in dem System auftretenden Spezies. Hierzu wird die Gibbs'sche Energie benötigt. Sollen Temperaturen ungleich 25 °C berücksichtigt werden, müssen zumindest die Standardbildungsenthalpie, die konventionelle Entropie und Daten zur Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität bekannt sein. Bei Drücken ungleich Atmosphärendruck muß zumindest das molare Volumen der einzelnen Spezies bekannt sein.
- Die Pitzer-Parameter der gelösten Teilchen. Diese Daten werden zur Berechnung der chemischen Gleichgewichte unter Beteiligung der Materialporenflüssigkeit benötigt.
- Daten zur charakteristischen Festigkeit der festen Spezies.
- Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Daten zur spezifischen Oberfläche des zu untersuchenden Materials.

Einige dieser Daten sind baustoffspezifisch und müssen experimentell ermittelt werden. Eine solche experimentelle Ermittlung wurde für einen portlandzementgebundenen Mörtel und einen carbonatgebundenen Sandstein durchgeführt. Bei der Anwendung des Verfahrens kann aber sicherlich auf die Messung vieler der materialspezifischen Ausgangsdaten zugunsten von Literaturwerten verzichtet werden. Dies gilt insbesondere für die aufwendige Ermittlung der Diffusionskoeffizienten und der Sorptionsisotherme. Mögliche Literaturquellen sind in den entsprechenden Kapiteln genannt. Umfangreiche Dateien materialunabhängiger Daten, z.B. thermodynamischer Daten und Pitzer-Parameter sowie von kinetischen Daten, wurden im Rahmen dieser Arbeit erstellt.

3.3 Berechnung des Phasenbestandes

Die Ansätze zur Berechnung des Gleichgewichts-Phasenbestandes lassen sich darauf zurückführen, daß bei gegebenen Zustandsbedingungen und chemischer Zusammensetzung derjenige Phasenbestand thermodynamisch stabil ist, der die maximale negative Gibbs'sche Energie G aufweist. Da der Gibbs'schen Energie bzw. dem chemischen Potential eine zentrale Rolle bei der Berechnung des thermodynamisch stabilen Phasenbestandes zukommt, wird zunächst auf die Berechnung dieser Größen eingegangen.

3.3.1 Berechnung der Gibbs'schen Energie G und des chemischen Potentials μ

Die Gibbs'sche Energie eines Systems bei der Temperatur T und dem Druck P ergibt sich als Summe aus den Gibbs'schen Energien der Einzelspezies i. Sie kann aus den chemischen Potentialen μ_i und den entsprechenden Stoffmengen n_i folgendermaßen berechnet werden /24,34,36/:

$$G^{P,T} = \sum_i^N G_i^{P,T} = \sum_i^N n_i \cdot \mu_i^{P,T} \quad (3.1)$$

Das chemische Potential $\mu_i^{P,T}$ wird im Falle eines Feststoffes und einer Flüssigkeit berechnet über:

$$\mu_i^{P,T} = \mu_{i,St}^{P,T} + R \cdot T \cdot \ln(x_i \cdot \gamma_i) \quad (3.2)$$

Im Falle einer in einer Flüssigkeit gelösten Spezies gilt:

$$\mu_i^{P,T} = \mu_{i,St}^{P,T} + R \cdot T \cdot \ln(m_i \cdot \gamma_i) \quad (3.3)$$

Der hier auftretende Aktivitätskoeffizient γ dient dazu, die Abweichungen des Verhaltens einer Spezies vom idealen Verhalten zu beschreiben. Eine ideale Mischphase ist dadurch gekennzeichnet, daß die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten der Mischphase jenen der reinen Komponenten entsprechen /184/.

Im Falle eines Gases gilt folgende Gleichung, wobei für die Definition der Fugazität f auf /34/ verwiesen wird:

$$\mu_i^{P,T} = \mu_{i,St}^{P,T} + R \cdot T \cdot \ln f_i \quad (3.4)$$

Das Simulationsprogramm arbeitet z.Zt. mit der vereinfachten Annahme von idealen Gasen in einer idealen Gasmischung. In diesem Fall ergibt sich folgende Gleichung:

$$\mu_i^{P,T,id} = \mu_{i,St}^{P,T} + R \cdot T \cdot \ln p_i/p_{St} \quad (3.5)$$

Das Standardpotential

$\mu_{i,St}^{P,T}$ ist das sogenannte Standardpotential, das nur noch vom Druck, von der Temperatur und der Normierung des Standardzustandes abhängt. Die Festlegung des Standardzustandes einer Spezies ist grundsätzlich frei wählbar, sie richtet sich nach der Zweckmäßigkeit. In der Regel normiert man den Standardzustand von Flüssigkeiten und Feststoffen auf den Zustand der reinen Komponenten bei gleichem Aggregat- und Strukturzustand sowie bei gleicher Temperatur und gleichem Druck wie bei der eventuellen Mischphase /34, S.158/.

Im Falle einer in Flüssigkeit gelösten Spezies entspricht das Standardpotential dem Potential, das diese Spezies hätte, wenn sie in einer einmolaren Lösung die Eigenschaften bei unendlicher Verdünnung hätte /34, S.246/. Es handelt sich also um einen hypothetischen Zustand.

Als Standardpotential eines Gases wird in der Regel das Potential bei 1 bar Druck, bei der Temperatur T der Mischphase und bei idealem Verhalten des Gases benutzt /34, S.157/.

Das Standardpotential kann folgendermaßen berechnet werden:

$$\mu_{i,St}^{P,T} = H_i^{P,T} - T \cdot S_i^{P,T} \quad (3.6)$$

wobei:

$$H_i^{P,T} = \Delta H_i^0 + \int_{T_0}^T C_{p_i}^0 dT + \int_{P_0}^P V_i dP \quad (3.7)$$

und:

$$S_i^{P,T} = \Delta S_i^0 + \int_{T_0}^T (C_{p_i}^0/T) dT \quad (3.8)$$

Liegen die Standardtemperatur (298,15 K) und der Standarddruck (1 bar) vor, werden die Integrale in den beiden oben genannten Gleichungen Null.

Setzt man die Gln. (3.7) und (3.8) in die Gl. (3.6) ein, erhält man /36, S.109/:

$$\mu_{1,St}^{P,T} = \Delta H_1^0 - T \cdot \Delta S_1^0 + \int_{T_0}^T C_{p1}^0 dT - T \cdot \int_{T_0}^T (C_{p1}^0/T) dT + \int_{P_0}^P V_1 dP \quad (3.9)$$

Die beiden Integrale

$$\int_{T_0}^T C_{p1}^0 dT - T \cdot \int_{T_0}^T (C_{p1}^0/T) dT \quad (3.10)$$

und damit die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität werden über den Term:

$$\begin{aligned} & a \cdot (T \cdot (1 - \ln(T/T_0)) - T_0) - b/2 \cdot (T-T_0)^2 - c \cdot (T-T_0)^2 / (2 \cdot T \cdot T_0^2) \\ & - 2 \cdot d \cdot (T^{0,5} - T_0^{0,5})^2 / T_0^{0,5} - e/6 \cdot (T-T_0)^2 \cdot (T + 2 \cdot T_0) \\ & - f/6 \cdot (T-T_0)^2 \cdot (T_0 + 2 \cdot T) / (T_0^3 \cdot T^2) \end{aligned} \quad (3.11)$$

angenähert /36, S.96/. Dieser Ausdruck gilt für die Darstellung der Wärmekapazität als Funktion der Temperatur T in folgender Form /36, S.43/:

$$C_p^0(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^{-0,5} + e \cdot T^2 + f \cdot T^{-3} \quad (3.12)$$

Das Integral

$$\int_{P_0}^P V_1 dP \quad (3.13)$$

kann angenähert werden über /36, S.88/:

$$\begin{aligned} & [V^0 + (\alpha_0 V^0) \cdot (T-298,15) + 0,5 \cdot (\alpha_1 V^0) \cdot (T^2-298,15^2) - \{0,5 \cdot (\beta_0 V^0) + \\ & 1/6 \cdot (\beta_1 V^0) \cdot (P+2)\}(P-1)] \cdot (P-1) \end{aligned} \quad (3.14)$$

Dieser Ausdruck gilt für die Darstellung der thermischen Dehnung α und der Kompressibilität β in folgender Form /36, S.86/:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot T \quad \beta = \beta_0 + \beta_1 \cdot P \quad (3.15)$$

Im Programm wird der vereinfachte Ausdruck:

$$V_1^0 \cdot (P - P_0) \quad (3.16)$$

benutzt /36, S.88/, da dem Autor Daten über die thermische Dehnung und die Kompressibilität der einzelnen Bindemittelphasen eines Betons nicht bekannt sind. Auch die Annahme eines hydrostatischen Druckes P stellt bei Bauwerken nur eine sehr grobe Näherung dar (s. Kap. 5.6).

Praktisches Vorgehen

Für die Berechnung des chemischen Potentials einer Spezies werden die Gln. (3.2), (3.3), (3.4) bzw. (3.5), (3.9), (3.11) und (3.14) bzw. (3.16) benötigt. Die Eingangsgrößen: T , P , m , x und f bzw. p ergeben sich aus dem jeweiligen chemischen System und seinem Druck- und Temperaturzustand. R ist eine Naturkonstante. Die Aktivitätskoeffizienten müssen über ein zusätzliches thermodynamisches Modell bestimmt werden (s. Kap. 3.3.5). Sind diese nicht bekannt, muß mit der Näherung einer idealen Mischbarkeit (Aktivitätskoeffizienten gleich 1) gerechnet werden. ΔH^0 kann direkt aus thermodynamischen Datensammlungen entnommen werden. ΔS^0 ist die Differenz zwischen der konventionellen Entropie S^0 der Spezies und der Summe der S^0 -Werte der die Spezies bildenden Elemente. Diese Daten sowie die Koeffizienten zur Berechnung der Wärmekapazität können ebenfalls aus thermodynamischen Datensammlungen entnommen werden. Dabei ist darauf zu achten, von welcher Gleichung zur Berechnung der Wärmekapazität die jeweilige Arbeit ausgeht. Das gleiche gilt für die Koeffizienten α_0 und α_1 zur Berechnung der thermischen Dehnung und für die Koeffizienten β_0 und β_1 zur Berechnung der Kompressibilität. Das molare Volumen bei Standardbedingungen V^0 kann ebenfalls aus entsprechenden Datensammlungen entnommen werden bzw. aus den kristallographischen Daten oder aus der Dichte errechnet werden.

3.3.2 Literaturquellen thermodynamischer Größen und verwendete Daten für die Simulationsberechnungen

Die Ausgangsdaten für eine thermodynamische Berechnung des Phasenbestandes müssen mit sehr großer Genauigkeit bekannt sein. Im Bereich der Geowissenschaften versucht man deshalb seit einigen Jahren, mit Hilfe mathematischer

Verfahren aus den vorhandenen thermodynamischen Daten verschiedener Herkunft intern konsistente Datensätze aufzubauen, die nicht im Widerspruch zu beobachteten chemischen Reaktionen stehen. Für die wichtigsten natürlichen Minerale liegen deshalb vergleichsweise gute Daten vor /22,23,24,34,47,138/.

Für den Bereich der Zementsteinspezies ist die Situation sehr viel ungünstiger. Die umfangreichste Quelle entsprechender Daten ist in Babushkin et al. /14/ enthalten. In der Regel wurden die verwendeten thermodynamischen Daten aus dieser Quelle entnommen. Weitere Daten findet man in Taylor /173/. Einige Werte sind auch bei Henning und Knöfel /83/, Eitel /56/ und Lea /113/ angegeben.

Eine weitere allgemeine Quelle thermodynamischer Daten ist Weast et al. /181/. Daten für gelöste Neutralteilchen findet man auch bei Shock et al. /162/. Thermodynamische Daten können auch über Näherungsverfahren abgeschätzt werden /8,14,34/. Viele Angaben zur Dichte findet man bei Taylor /173/, Lea /113/, Weast et al. /181/ und bei Träger /175/. Angaben zur thermischen Dehnung und zur Kompressibilität findet man bei Clark /38/.

Der Autor konnte bei Verwendung der Daten von Babushkin et al. /14/ bei der Simulation zementgebundener Werkstoffe einige Widersprüche zu experimentellen Beobachtungen feststellen, die nachstehend erläutert werden.

- 1) Während der Simulation der Erhärtung eines CO₂-freien portlandzementgebundenen Mörtels konnte die experimentell zu beobachtende Umwandlung von Ettringit in Monosulfat nicht nachvollzogen werden. Bei Verwendung der Daten aus /14/ blieb der Ettringit stabil und das überschüssige Aluminium bzw. Eisen wurde zum größten Teil nicht in die Monosulfatspezies, sondern in die CAH- bzw. CFH-Spezies eingebaut. Dies entspricht nicht den Verhältnissen in einem normalen Zementstein. Das Ergebnis kann entweder auf ein zu großes chemisches Potential von Ettringit bzw. der CAH- und CFH-Endglieder oder auf ein zu niedriges chemisches Potential der Monosulfatspezies zurückzuführen sein.

Versuchsweise wurde die Standardbildungsenthalpie von $4\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ von -8323 kJ/Mol /14/ auf -8318 kJ/Mol /173/ verkleinert. Um den gleichen Betrag wurde die Standardbildungsenthalpie von $4\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ verkleinert. Die thermodynamischen Daten beider Substanzen beruhen auf derselben von Babushkin et al. /14/ zitierten Arbeit. Diese Korrektur erbrachte keine wesentliche Änderung der Phasenbeziehungen.

Der von Taylor /173/ für $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ angegebene Wert der Standardbildungsenthalpie stimmt gut mit dem von Babushkin et al. /14/ angegebenen Wert überein. Monosulfat kann mit $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{Ca(OH)}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Hemisulfat) eine Mischphase bilden. Eventuell führt diese Mischphasenbildung zu einer Stabilisierung gegenüber den CAH- und CFH-Spezies. Über das Hemisulfat sind dem Autor jedoch keine thermodynamischen Daten bekannt.

Der Autor hält eine gegenüber den Daten von Babushkin et al. /14/ erniedrigte Standardbildungsenthalpie des Aluminium- bzw. Eisenettringits für sehr unwahrscheinlich, obwohl von Taylor /173/ niedrigere Werte angegeben werden (Aluminiumettringit mit $32 \text{ H}_2\text{O}$ nach Babushkin et al.: -17590 kJ/Mol , nach Taylor: -17528 bzw. -17539). Der Grund dafür ist, daß sich dann unrealistisch große Sulfatgehalte in der Porenflüssigkeit einstellen bzw. daß im Extremfall der Ettringit völlig instabil wird.

Das Problem der offensichtlich nicht mit der realen Ettringit-Monosulfat-Umwandlung übereinstimmenden thermodynamischen Daten der AFm- und Aft-Spezies konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gelöst werden. Es wurde insofern umgangen, als die CAH und CFH-Spezies bei den thermodynamischen Berechnungen zementgebundener Materialien nicht berücksichtigt wurden. Mit dieser Maßnahme konnte die Umwandlung von Ettringit in Monosulfat bei CO_2 -freien Bedingungen nachvollzogen werden.

- 2) Desweiteren muß die von Babushkin et al. in /14/ angegebene chemische Formel $\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ fehlerhaft sein. Für diese Substanz wäre die angegebene Gibbs'sche Energie außerordentlich groß. Die richtige Formel muß lauten: $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

- 3) Die experimentell zu beobachtende Bildung einer CO_2 -haltigen AFm-Phase bei gleichzeitiger Stabilisierung von Ettringit im Falle der Erhärtung eines CO_2 -haltigen Mörtels /109,110,111,112/ war bei Verwendung der angegebenen Gibbs'schen Energie der oben genannten Spezies ebenfalls nicht nachvollziehbar. Die Standardbildungsenthalpie dieser Spezies wurde auf 8267,53 kJ/Mol vergrößert. Dieser Wert entspricht der von Taylor /173/ genannten Standardbildungsenthalpie von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 10,68\text{H}_2\text{O}$, die auf einen Wassergehalt von 11 H_2O pro Formeleinheit übertragen wurde.
- 4) Weiterhin wurde im Falle von Fe_2O_3 eine gegenüber den Daten von Babushkin et al. /14/ um 20 kJ/Mol erniedrigte Standardbildungsenthalpie verwendet. Der von Babushkin et al. angegebene Wert bezieht sich auf kristallines Fe_2O_3 . Vermutlich aus kinetischen Gründen tritt kristallines Eisenoxid bei der Zementhydratation bei Raumtemperatur jedoch nicht auf /173, S.197/.

Im Gegensatz zu den Mineralen natürlicher Gesteine ist das Zementgel in Beton und Mörtel sehr schlecht kristallisiert und besitzt eine große spezifische Oberfläche. Aus diesem Grunde spielen Ordnungs-Unordnungsenergien, Oberflächenenergien und Adsorptionsenergien bei der Betrachtung entsprechender Systeme eine sehr große Rolle /56,161,191/. Die bekannten thermodynamischen Daten der Zementsteinspezies beziehen sich jedoch in der Regel auf kristalline Substanzen, sie können deshalb nur als Näherungen betrachtet werden.

Es ist bekannt, daß im Zementgel eine umfangreiche Mischphasenbildung auftritt. Während der Simulation der Korrosionsversuche mit einem portlandzementgebundenen Mörtel wurde von den drei Mischphasen: C-S-H, Aft und AFm sowie von Calciumhydroxid als weiterer Bindemittelphase ausgegangen. Die in der Simulation berücksichtigten Endglieder und deren Stabilität werden in Kap. 4.3 näher beschrieben. Obwohl es im Bereich der AFm- und Aft-Phasen Mischungslücken gibt, wurde mit dem Modell einer vollständigen und idealen Mischbarkeit gerechnet. Diese Vorgehensweise muß ebenfalls als eine Näherung bezeichnet werden. Aufgrund fehlender oder unvollständiger thermodynamischer Daten erschien dem Autor z.Zt. jedoch keine andere Vorgehensweise möglich. Insgesamt muß man die Situation bezüglich der thermodynamischen Daten von Zementsteinspezies als unbefriedigend bezeichnen. Es besteht durchaus Forschungsbedarf zur Verbesserung dieser Datenbasis.

3.3.3 Auswahl, Funktion und Verbesserung des Algorithmus

Eine Übersicht über die vorhandenen Algorithmen zur Berechnung des thermodynamisch stabilen Phasenbestandes geben Van Zeggeren und Storey /176/. Die nach dieser Monographie erschienene Literatur kann zum großen Teil aus Arbeiten von De Capitani und Brown /47/ sowie Harvie et al. /80/ entnommen werden.

Anwendung fanden diese Modelle in der Vergangenheit vor allem dann, wenn chemische Prozesse optimiert werden sollten, jedoch aufgrund hoher Temperaturen und Drücke bzw. großer Reaktionsgeschwindigkeiten chemische Analysen kaum möglich waren. Beispiele hierfür sind die Berechnung der chemischen Zusammensetzung von Verbrennungsgasen in Raketenmotoren sowie bei Explosionen. In den letzten Jahrzehnten spielten diese Algorithmen auch eine große Rolle bei der Erforschung von metamorphen Gesteinen. Die Veränderungen im Phasenbestand solcher Gesteine werden einerseits experimentell untersucht, andererseits auch mit Hilfe solcher Algorithmen berechnet.

Zwei Hauptgruppen von Algorithmen lassen sich unterscheiden:

- Optimierungsmethoden, die direkt auf einer Minimierung der Gibbs'schen Energie des Systems beruhen.
- Methoden, die darauf beruhen, daß ein in der Regel nichtlineares Gleichungssystem gelöst wird, das aus den Gleichgewichtskonstanten der beteiligten Reaktionen und den entsprechenden Konzentrationen bzw. Aktivitäten der Spezies aufgebaut ist. Vorteile bieten diese Methoden vor allem dann, wenn experimentell ermittelte Gleichgewichtskonstanten vorliegen, die Daten über die entsprechenden Gibbs'schen Energien jedoch ungenügend sind.

Auswahl des Algorithmus

Das Simulationsverfahren verwendet den Algorithmus von Van Zeggeren und Storey /170,171,176/, der in einigen Punkten verbessert wurde. Es handelt sich um ein Optimierungsverfahren, das sich iterativ dem thermodynamisch stabilen Phasenbestand annähert. Der Algorithmus hat mehrere Vorteile, die vor allem unter dem Gesichtspunkt betrachtet werden müssen, daß diese Berechnung wäh-

rend einer Simulation einige zehntausendmal durchlaufen wird. Dabei dürfen weder numerische Schwierigkeiten auftreten, noch kann der Algorithmus während der Berechnung manuell auf unterschiedliche chemische Ausgangsbedingungen angepaßt werden. Benötigt wird also ein sehr stabiler und flexibel einsetzbarer Algorithmus.

Das Verfahren nach Storey und Van Zeggeren beruht nicht auf Reaktionsgleichungen. Die einzigen Informationen, die der Algorithmus benötigt, sind die thermodynamischen und stöchiometrischen Daten der beteiligten Spezies. Dies ist vor allem dann von großem Vorteil, wenn man die Reaktionen in dem System, das man untersuchen will, nicht genau und vor allem nicht vollständig kennt. Außerdem steigt die Anzahl der möglichen Reaktionen in einem System mit der Anzahl der von der Stöchiometrie möglichen Spezies sehr stark an.

Ein weiterer Vorteil ist, daß der Algorithmus von einer Ausgangszusammensetzung aus starten kann, die beliebig weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt sein kann. Viele andere Algorithmen benötigen als Startwerte schon eine Näherungslösung, von der aus das tatsächliche thermodynamische Gleichgewicht berechnet wird.

Übersicht

Zunächst wird im folgenden der Original-Algorithmus von Storey und Van Zeggeren in seiner späteren Form erläutert /176/ (die Originalarbeit /171/ ist fehlerhaft). Darauf folgt eine Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Verbesserungen.

In den Originalarbeiten wird von den Stoffmengen der beteiligten Spezies ausgegangen. In dieser Form wird der Algorithmus hier auch wiedergegeben. Das Simulationsprogramm arbeitet jedoch zweckmäßigerweise mit Konzentrationen. Der Formalismus der Theorie bleibt der gleiche, man muß lediglich die Stoffmengen durch die Konzentrationen ersetzen. Bis auf wenige Ausnahmen, die bei den jeweiligen Modulen genannt sind, wird in dem Simulationsprogramm die Konzentrationseinheit Mol/m^3 benutzt.

Original-Algorithmus nach Storey und Van Zeggeren

Zunächst werden die Koeffizienten α_{ji} bestimmt. Diese Koeffizienten geben für jede Spezies i die Anzahl des Elements j in einer Formeleinheit an. Anschließend werden die chemischen Potentiale μ_i aller Spezies i bei den gewählten Druck- und Temperaturbedingungen berechnet (s. Kap. 3.3.1). Daraufhin wird aus der chemischen Ausgangszusammensetzung und den Koeffizienten α_{ji} die Stoffmengenbilanz N_j aller Elemente j in der Ausgangszusammensetzung berechnet.

$$N_j = \sum_{i=1}^N \alpha_{ji} \cdot n_i \quad (j = 1, 2, \dots, M) \quad (3.17)$$

Weiterhin wird die Gibbs'sche Energie der Ausgangszusammensetzung ermittelt (Gl. 3.1). Diese Arbeiten werden nur einmal durchgeführt. Alle weiteren Schritte sind Teil einer Iterationsrechnung und werden mehrmals durchlaufen.

Als erster Schritt der Iterationsrechnung erfolgt die Berechnung der Stoffmengenbilanz N_j' aller Elemente j der aktuellen chemischen Zusammensetzung nach Gl. (3.17). Gestrichelte Parameter beziehen sich auch bei den folgenden Gleichungen immer auf die aktuellen Werte innerhalb des jeweiligen Iterationsschrittes.

Im Falle des ersten Iterationsschrittes ist N_j gleich N_j' . Da während der Berechnung Verschiebungen der Stoffmengenbilanzen der Elemente auftreten, ist dies bei den weiteren Iterationen nicht mehr der Fall. Als Maß für diese Verschiebungen wird der Parameter Δ_j berechnet:

$$\Delta_j = N_j - N_j' \quad (3.18)$$

Das Berechnungsverfahren von Storey und Van Zeggeren geht von der differentiellen Form der Definition der Gibbs'schen Energie aus:

$$\delta G = \sum_{i=1}^N \mu_i \delta n_i \quad (3.19)$$

Um zu vermeiden, daß negative Stoffmengen auftreten können, wird der Stoffmengenparameter ξ_i eingeführt. ξ_i ist definiert über folgende Gleichung:

$$n_i = \exp(\xi_i) \quad (3.20)$$

Die Ableitung dieser Gleichung ergibt:

$$dn_i = n_i d\xi_i \quad (3.21)$$

Die Gibbs'sche Energie kann dann in der Form:

$$\delta G = \sum_{i=1}^N (\mu_i \cdot n_i) \delta \xi_i \quad (3.22)$$

dargestellt werden. Zum Auffinden des thermodynamisch stabilen Phasenbestandes muß man den Satz von $\delta \xi_i$ finden, der dazu führt, daß δG maximal wird und G sich auf ein negatives Maximum zubewegt. Als weitere Bedingung kommt hinzu, daß die Stoffmengenbilanzen N aller Elemente konstant bleiben sollen.

Weiterhin wird ein Parameter σ benötigt, der die Iterations-Schrittweite steuert. Dieser Parameter darf nicht zu groß gewählt werden, um die Konvergenz des Verfahrens nicht zu beeinträchtigen. Storey und Van Zeggeren benutzen die folgende Normierungsbedingung:

$$\sum_{i=1}^N (\delta \xi_i)^2 = \sigma^2 \quad (3.23)$$

Das vorliegende Optimierungsproblem kann dann über die Lagrange'sche Multiplikatorenmethode gelöst werden /30,168,176/. Bei Anwendung dieser Methode ergeben sich die folgenden Gleichungen zur Berechnung der $\delta \xi_i$ mit den Lagrange'schen Multiplikatoren γ und χ_j :

$$\delta \xi_i = \frac{n_i'}{\gamma} \left(\mu_i' - \sum_{j=1}^M \chi_j \cdot \alpha_{ji} \right) \quad (3.24)$$

Unter Verwendung der Gleichung:

$$\sum_{i=1}^N \alpha_{ji} \cdot n_i' \cdot \delta \xi_i = \Delta_j \quad (3.25)$$

die aus den Gl.n. (3.18), (3.17) und (3.21) abgeleitet werden kann, Summierung über i und Multiplikation mit $\alpha_{ki} \cdot n_i'$ ergibt sich folgendes Gleichungssystem:

$$\sum_{j=1}^M \left(\sum_{i=1}^N \alpha_{ki} \cdot \alpha_{ji} \cdot n_i'^2 \right) \cdot X_j = \left(\sum_{i=1}^N \alpha_{ki} \cdot \mu_i' \cdot n_i'^2 \right) - \gamma \cdot \Delta_k \quad (3.26)$$

($k = 1, 2, \dots, M$)

X_j kann aufgespalten werden in:

$$X_j = \theta_j + \gamma \cdot \phi_j \quad (3.27)$$

θ_j und ϕ_j können dann simultan bestimmt werden durch Lösen der beiden linearen Gleichungssysteme:

$$\sum_{j=1}^M \left(\sum_{i=1}^N \alpha_{ki} \cdot \alpha_{ji} \cdot n_i'^2 \right) \cdot \theta_j = \sum_{i=1}^N \alpha_{ki} \cdot \mu_i' \cdot n_i'^2 \quad (k = 1, 2, \dots, M) \quad (3.28)$$

$$\sum_{j=1}^M \left(\sum_{i=1}^N \alpha_{ki} \cdot \alpha_{ji} \cdot n_i'^2 \right) \cdot \phi_j = - \Delta_k \quad (k = 1, 2, \dots, M) \quad (3.29)$$

Durch Einsetzen von Gl. (3.27) in Gl. (3.24) erhält man die zu berechnende Veränderung des Stoffmengenparameters ξ_i :

$$\delta \xi_i = D_i / \gamma - E_i \quad (3.30)$$

Die entsprechende in der Originalarbeit von Storey und Van Zeggeren /171/ angegebene Gl. (13) ist fehlerhaft. D_i beschreibt die Veränderung der Stoffmenge der Spezies i zur Optimierung der Gibbs'schen Energie. E_i ist ein Term, mit dem die Abweichung von der ursprünglichen Stoffmengenbilanz der Elemente korrigiert wird.

D und E ergeben sich aus den folgenden Gleichungen:

$$D_i = n_i' \cdot (\mu_i' - \sum_{j=1}^M \theta_j \cdot \alpha_{ji}) \quad (3.31)$$

$$E_i = \sum_{j=1}^M \phi_j \cdot \alpha_{ji} \cdot n_i' \quad (3.32)$$

Der Lagrange'sche Multiplikator γ wird bestimmt über den Ausdruck:

$$\gamma = \pm [(\sum_{i=1}^N D_i^2) / (\sigma^2 - \sum_{i=1}^N E_i^2)]^{1/2} \quad (3.33)$$

Gl. (3.33) erhält man, indem man Gl. (3.30) in die Normierungsbedingung Gl. (3.23) einsetzt. Das Vorzeichen wird so gewählt, daß man einen Phasenbestand mit möglichst großer negativer Gibbs'scher Energie erhält. Gl. (3.33) ist nach den Erfahrungen des Autors problematisch, da immer wieder negative Ausdrücke unter der Wurzel auftreten.

Anschließend werden die neuen veränderten Stoffmengen der Spezies über die Gleichung:

$$n_{i,neu} = n_{i,alt} \cdot \exp(\delta\xi_i) \quad (3.34)$$

berechnet. Diese Gleichung setzt voraus, daß die Integration von $\delta\xi_i$ mit dem einfachen Euler-Verfahren durchgeführt wird. In diesem Fall ist $\delta\xi_i = \Delta\xi_i$. Anschließend beginnt die nächste Iteration mit den neuen Stoffmengen $n_{i,neu}$.

Verbesserung und Durchführung des Algorithmus im Simulationsprogramm

Bei der Anwendung des beschriebenen Verfahrens treten Fehler in den Stoffmengenbilanzen der Elemente auf. Der Korrekturmechanismus des oben beschriebenen Original-Algorithmus behebt die Fehler des jeweils vorhergehenden Iterationsschrittes. Für die Verwendung im Simulationsprogramm wurde der Algorithmus so abgeändert, daß die Stoffmengenbilanzfehler der jeweils aktuellen Iteration sofort korrigiert werden. Dadurch wird zwar die Rechenzeit pro Iteration verlängert, wegen der verbesserten Genauigkeit kann jedoch die Iterations-

schrittweise erhöht werden, so daß eine wesentliche Vergrößerung der Rechengeschwindigkeit ermöglicht wird.

Es wurde folgende Vorgehensweise gewählt:

Vor der Iteration:

- 1) Berechnung der N_j nach Gl. (3.17)
- 2) Berechnung der chemischen Potentiale μ_i nach Kapitel 3.3.1
- 3) Berechnung der Gibbs'schen Energie nach Gl. (3.1)

Innerhalb der Iteration:

- 4) Lösung des linearen Gleichungssystems (3.28)
- 5) Berechnung der Parameter D_i nach Gl. (3.31)
- 6) Berechnung von γ nach Gl. (3.33), wobei alle Parameter E_i gleich Null gesetzt werden
- 7) Berechnung der neuen Stoffmengen nach Gl. (3.30) (Parameter E_i gleich Null) und anschließend Gl. (3.34)
- 8) Berechnung der N_j' nach Gl. (3.17)
- 9) Berechnung der Δ_j nach Gl. (3.18)
- 10) Lösung des linearen Gleichungssystems (3.29)
- 11) Berechnung der Parameter E_i nach Gl. (3.32)
- 12) Berechnung der korrigierten Stoffmengen nach Gl. (3.30) (Parameter D_i gleich Null) und anschließend Gl. (3.34)
- 13) Neuberechnung der chemischen Potentiale μ_i nach Kapitel 3.3.1
- 14) Neuberechnung der Gibbs'schen Energie nach Gl. (3.1)

Die beschriebenen numerischen Probleme mit Gl. (3.33) werden durch diese Änderungen ebenfalls vermieden. Zur Lösung der linearen Gleichungssysteme konnten freundlicherweise zwei Unterprogramme des Instituts für Statik der TU Braunschweig (Prof. Dr. Duddeck, Prof. Dr. Ahrens) nach dem Gauss- und dem Cholesky-Algorithmus verwendet werden.

Abbruchbedingungen der Iteration

Storey und Van Zeggeren geben als Abbruchbedingung das Unterschreiten eines Grenzwertes durch γ an. Diese Abbruchbedingung ist nach den mit dem Algorithmus gemachten Erfahrungen nicht brauchbar. γ zeigt beim Erreichen des

thermodynamisch stabilen Phasenbestandes nur ein Minimum. Da γ aber während der Berechnung mehrere lokale Minima durchläuft, ist das Kriterium eines Minimums in γ nicht ausreichend. Ein Abbruch der Iteration beim Wiederanstieg der Gibbs'schen Energie ist ebenfalls nicht ratsam /171/.

In dieser Arbeit wurden deshalb andere Abbruchkriterien benutzt. Die Iteration wird abgebrochen falls:

- alle Parameter D_i einen definierten Grenzwert unterschreiten oder
- eine maximale Anzahl von Iterationen überschritten wird.

Das zweite Abbruchkriterium tritt zwar selten auf, ist dann aber ein nützlicher Schutzmechanismus, damit das Programm nicht unbegrenzt weiter iteriert.

Zur Anzahl der in den einzelnen Iterationen berücksichtigten Phasen und zum Problem lokaler Minima der Gibbs'schen Energie

Bei vielen Algorithmen zur Berechnung des thermodynamisch stabilen Phasenbestandes werden die Spezies, die abgebaut werden, auch aus dem der Berechnung zugrundeliegenden Satz von Spezies entfernt. Spezies, die neu gebildet werden, werden in diesen Satz aufgenommen. Dies entspricht dem Gibbs'schen Phasengesetz, nach dem im thermodynamischen Gleichgewicht nur das Auftreten einer begrenzten Anzahl von Phasen innerhalb eines Systems möglich ist.

In dem hier beschriebenen Algorithmus wurde anders verfahren. Es wurden stets alle möglichen vorgegebenen Spezies in der Berechnung berücksichtigt. Ein Abbau bzw. Verschwinden einer Phase bedeutet dabei, daß die entsprechenden Konzentrationen sehr klein, aber nicht zu Null werden. Damit auch ein Entstehen neuer Phasen berechnet werden kann, wird den Spezies, die eine Ausgangskonzentration von Null aufweisen, anfänglich eine sehr geringe Stoffmenge zugewiesen. Der dadurch hervorgerufene Fehler in der Stoffmengenbilanz der Elemente ist relativ gering und wird korrigiert.

Diese stetige Berücksichtigung aller möglichen Spezies während der gesamten Berechnung verlangsamt zwar den Algorithmus, ist aber auch ein mögliches Hilfsmittel, um die Gefahr zu vermindern, daß der Algorithmus in einem lokalen Minimum der Gibbs'schen Energie "hängenbleibt". Ein Verfahren, das speziell zur Vermeidung lokaler Minima der Gibbs'schen Energie konzipiert wurde,

wird von De Capitani und Brown /47/ beschrieben. Neben den möglichen Fehlern der Element-Stoffmengenbilanzen ist das Problem lokaler Minima auch ein Grund, weswegen der Wert der Gibbs'schen Energie des Systems nicht als Abbruchkriterium der Iteration benutzt werden sollte.

3.3.4 Algorithmus zur Berechnung der Konzentrationen der in der Porenflüssigkeit gelösten Teilchen

Obwohl die Stoffmengen, die in der Porenflüssigkeit mineralischer Baustoffe gelöst vorliegen, relativ gering sind, hat die chemische Zusammensetzung der Porenflüssigkeit großen Einfluß auf den Verlauf von Korrosionsreaktionen. An allen Korrosionsreaktionen mineralischer Baustoffe sind Inhaltsstoffe der Porenflüssigkeit beteiligt. Wie in Kapitel 3.4.2 gezeigt wird, ist die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Materialporenflüssigkeit auch eine Voraussetzung für die exakte Berechnung der Stofftransportprozesse derjenigen gelösten Spezies, die im Gleichgewicht mit einer oder mehreren schwerlöslichen festen Phasen, dem Lösungsmittel oder Komplexionen stehen. Die Berechnung der chemischen Zusammensetzung der Materialporenflüssigkeit ist daher von großer Bedeutung für das hier vorgestellte Simulationsmodell.

Der gesamte Konzentrationsbereich der Spezies, die in zementgebundenen Werkstoffen auftreten können, reicht von einigen zehntausend Mol/m^3 im Falle von Wasser bis in den Bereich von 10^{-12} Mol/m^3 im Falle des in der Porenflüssigkeit vorliegenden H_3O^+ -Ions. Ein solch großer Konzentrationsbereich von 16 Größenordnungen erfordert es, den thermodynamisch stabilen Phasenbestand in mehreren Schritten zu berechnen.

Der erste Teilschritt der thermodynamischen Berechnung besteht aus dem im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Algorithmus. Dieser besitzt eine Grenzkonzentration, unterhalb derer die berechneten Konzentrationen zunehmend ungenauer werden. Die Mehrzahl der Simulationsberechnungen wurde ausschließlich unter Verwendung des ersten Teilschrittes der thermodynamischen Berechnung durchgeführt. Die Grenzkonzentration lag dabei im Bereich von $1 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/m}^3$. Bei einer Simulation war es notwendig, diese Grenze auf $1 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/m}^3$ zu verringern. Dies war jedoch mit erheblich größeren Rechenzeiten verbunden. Sehr geringe Konzentrationen lassen sich mit dem ersten Teilschritt der thermodynamischen Berechnung nicht ermitteln.

Ein weiterer Nachteil dieses Algorithmus liegt darin, daß die elektrische Neutralität der flüssigen Phase nicht als Nebenbedingung in die Berechnung eingeht. In vielen Fällen resultiert daraus kein Fehler. Wenn ein chemisches Element in verschiedenen geladenen Ionen auftritt, können jedoch Abweichungen von der elektrischen Neutralität der flüssigen Phase auftreten.

Aus diesem Grund wurde ein zweiter Teilschritt der thermodynamischen Berechnung eingeführt. Dieser ist daraufhin optimiert, die chemische Zusammensetzung der Materialporenflüssigkeit vor allem im Bereich geringer Konzentrationen zu berechnen. Dieser Algorithmus ist jedoch zeitaufwendig. In den Fällen, in denen der Algorithmus nicht unbedingt benötigt wird, besteht deshalb die Möglichkeit, den zweiten Teilschritt der thermodynamischen Berechnung wegzulassen.

Vorhandene Modelle zur Berechnung der chemischen Zusammensetzung der Betonporenflüssigkeit

In der Vergangenheit ist mehrfach versucht worden, die chemische Zusammensetzung der Betonporenflüssigkeit zu berechnen. Die Konzentrationen der Na^+ -, K^+ - und OH^- -Ionen in der Lösung lassen sich einfach abschätzen, indem man das gesamte vorhandene Kalium und Natrium in Form ihrer Hydroxide als gelöst annimmt. Dies ist allerdings nur eine grobe Näherung. Gewisse Mengen an Kalium und Natrium liegen auch in chemisch gebundener oder adsorbierter Form in den festen Phasen vor. In der vorliegenden Arbeit wurde davon ausgegangen, daß 60 % des im Zement vorliegenden Natriums und 80 % des Kaliums in löslicher Form vorliegen. Diese beiden Daten stützen sich auf eine experimentelle Arbeit von Diamond /50/. Die übrigen Anteile von Kalium und Natrium wurden als Spurenelemente fester Phasen angesehen und vernachlässigt. Beide Werte wurden näherungsweise als konstant angesehen, obwohl mit abnehmender Alkalikonzentration in der Lösung sicherlich Kalium bzw. Natrium nachgelöst wird.

Sehr viel schwieriger ist die Berechnung der Konzentrationen der gelösten Spezies, die im Gleichgewicht mit schwerlöslichen festen Phasen, dem Lösungsmittel oder Komplexionen stehen. Von Interesse war in der Vergangenheit vor allem die Calciumkonzentration in der Betonporenflüssigkeit. Das gelöste Calcium steht im Gleichgewicht mit mehreren festen Phasen des Zementsteins. Moragues et al. /118,119/ konnten außerdem zeigen, daß die Bildung des CaOH^+ -

Komplexionen eine wichtige Rolle bei der Berechnung des Calciumgehaltes in der Betonporenflüssigkeit spielt. Eine Übersicht über die in der Betonporenflüssigkeit möglichen Komplexionen geben Bailey und Hampson /16/. Erschwert wird die Berechnung dadurch, daß Lösungen in keinem Fall mehr als ideale Mischungen aufgefaßt werden können. Auf die dadurch erforderliche Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der gelösten Spezies und des Lösungsmittels wird in Kapitel 3.3.5 näher eingegangen.

Nicht weiter verfolgtes Modell auf der Grundlage von Gleichgewichtskonstanten

Für das Simulationsverfahren wurde zunächst ein Modell erstellt, das auf der Lösung eines Systems nichtlinearer Gleichungen beruht. Das Gleichungssystem wurde aus den wichtigsten Gleichgewichtskonstanten der im System vorliegenden Reaktionen aufgebaut. Der Autor hat das Verfahren in /147/ näher beschrieben.

Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß sich schon bei einer relativ geringen Anzahl von Löslichkeitsgleichgewichten schwerwiegende numerische Probleme bei der Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems ergaben. Ähnliches wird auch von anderen Autoren berichtet /45/. Ein weiterer Nachteil ist, daß bei der Berechnung der Löslichkeitsprodukte die stöchiometrischen Koeffizienten als Potenzen auftreten. Bei Spezies, die große stöchiometrische Koeffizienten enthalten, treten zusammen mit kleinen chemischen Konzentrationen Zahlenwerte auf, die nicht mehr zu verarbeiten sind. Die Arbeiten an diesem Verfahren wurden deshalb nicht weiter fortgeführt.

Neues Modell auf der Grundlage einer Optimierungsmethode

Der zweite Teilschritt der thermodynamischen Berechnung wurde dann auf eine Optimierungsmethode umgestellt. Wird dieser zusätzliche Algorithmus zur Berechnung der chemischen Zusammensetzung der Materialporenflüssigkeit genutzt, wird die Bildung von Ionen innerhalb des ersten Teilschrittes der thermodynamischen Berechnung nicht zugelassen. Dies wird erreicht, indem das chemische Potential der Ionen auf einen großen positiven Wert gesetzt wird. Diese Vorgehensweise ist notwendig, um die im ersten Teilschritt der thermodynamischen Berechnung möglichen Fehler in den Konzentrationen der gelösten Ionen zu vermeiden.

Der dann folgende optimierte Algorithmus zur Berechnung der chemischen Zusammensetzung der Materialporenflüssigkeit beruht zunächst auf demselben Rechenverfahren, das in Kapitel 3.3.3 beschrieben wurde. Ein entscheidender Grund für die erhöhte Genauigkeit ist, daß nur die Konzentrationen der elektrisch neutralen Spezies sowie die Konzentrationen der Komplexionen über die Gl. (3.34) berechnet werden (das System beinhaltet während dieser Berechnung aber alle tatsächlichen Bestandteile).

Die Konzentrationen der übrigen gelösten Spezies werden aus den umgesetzten Stoffmengen der neutralen Spezies und der Komplexionen bei jeder Iteration neu bestimmt. Dies ist möglich, da die Konzentrationen dieser Spezies über definierte Gleichgewichte aneinandergesetzt sind. Durch diese Vorgehensweise werden auch Abweichungen von der Elektroneutralität der Porenflüssigkeit vermieden, da immer gleiche positive und negative Ladungsmengen gebildet werden oder in elektrisch neutralen Spezies gebunden werden.

Der zweite Teilschritt der thermodynamischen Berechnung beruht damit zwar auf einem Optimierungsverfahren, setzt aber auch Reaktionsgleichungen über die in der Porenflüssigkeit stattfindenden Lösungs-, Dissoziations- und Komplexbildungsprozesse voraus. Die Anzahl dieser Reaktionsgleichungen ist jedoch sehr begrenzt. Würde man dieses Verfahren auch auf den ersten Teilschritt der thermodynamischen Berechnung anwenden, wäre dies mit einem sehr großen Aufwand verbunden.

Ein weiterer Grund für die erhöhte Genauigkeit des zweiten Teilschrittes der thermodynamischen Berechnung liegt darin, daß der Konzentrationsbereich in dem sich die Berechnung vollzieht, in mehreren Stufen über den gesamten möglichen Konzentrationsbereich verschoben wird. Dieses Verfahren wird im folgenden beschrieben.

Mehrstufige Berechnung

Zunächst wird ein Konzentrationsbereich festgelegt, z.B. fünf Größenordnungen. Die obere Grenze dieses Bereiches muß so groß sein, daß die maximale Konzentration einer gelösten Spezies während der ersten Berechnungsstufe diese Grenze nicht überschreiten kann. Dieser Konzentrationsbereich wird im folgenden als aktueller Konzentrationsbereich bezeichnet. Konzentrationen,

die die obere Grenze des aktuellen Konzentrationsbereiches überschreiten, werden beim Eintritt in die jeweilige Berechnungsstufe bis auf diese Grenze gekappt. Bricht die Berechnungsstufe ab (die Abbruchbedingung wird weiter unten erläutert), werden die Grenzen des aktuellen Konzentrationsbereiches jeweils um eine Größenordnung verkleinert. Es folgt dann die nächste Berechnungsstufe. Auf diese Art und Weise wird der aktuelle Konzentrationsbereich über den gesamten möglichen Konzentrationsbereich gelöster Teilchen verschoben. Mit dieser Methode ist es möglich, in einem sehr großen Bereich von Konzentrationen ähnliche Genauigkeiten zu erreichen.

Zur Beendigung der einzelnen Berechnungsstufen mußte eine neue Abbruchbedingung definiert werden. Der Wert der Gibbs'schen Energie ist auch in diesem Fall als Abbruchbedingung nicht zu empfehlen, da die gelösten Spezies mit geringen Konzentrationen kaum einen nennenswerten Beitrag zur Gibbs'schen Energie des Systems leisten. Dieser geringe Beitrag wird von der Rechenungenauigkeit des Verfahrens sehr leicht überdeckt. Ein Grenzwert für die Parameter D_i aus Gl. (3.31), wie er im ersten Teilschritt der thermodynamischen Berechnung verwendet wird, ist in diesem Fall ebenfalls nicht zweckmäßig, da er für jede Berechnungsstufe neu festgelegt werden müßte.

Betrachtet man das Gleichgewicht zwischen einer festen Phase und den entsprechenden gelösten Teilchen, dann ist im Gleichgewicht das chemische Potential des Feststoffes gleich der Summe der chemischen Potentiale der gelösten Teilchen. Entsprechendes gilt für die Dissoziation des Lösungsmittels und für die Bildung von Komplexionen. Die Differenz A der Summe der chemischen Potentiale der Spezies auf der linken Seite einer Gleichgewichtsreaktion und der Summe der chemischen Potentiale der Spezies auf der rechten Seite einer Gleichgewichtsreaktion wird bei Annäherung an das chemische Gleichgewicht immer kleiner.

$$A = \sum_i^{\text{Spezies links}} \mu_i - \sum_i^{\text{Spezies rechts}} \mu_i \quad (3.35)$$

Summiert man die Beträge der Parameter A aller Reaktionen auf, erhält man damit ein mögliches Abbruchkriterium, in dem die Konzentrationen der Spezies nicht enthalten sind. Die Berechnungsstufe wird abgebrochen, wenn bei mehreren Iterationsschritten keine Verringerung der Summe der Beträge der Diffe-

renzen A mehr möglich ist. Das Vorzeichen in Gl. (3.33) kann ebenfalls über die Summe der Beträge der Differenzen A festgelegt werden.

Wesentlich bei dieser mehrstufigen Berechnung ist, daß bei der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten und der chemischen Potentiale stets die tatsächlichen Gesamtkonzentrationen und nicht die gekappten Konzentrationen der jeweiligen Berechnungsstufen benutzt werden. Arbeitet man während des zweiten Teilschrittes der thermodynamischen Berechnung wegen der größeren Rechengeschwindigkeit mit einem chemischen System, das weniger Spezies enthält als im ersten Teilschritt, müssen zur korrekten Berechnung der chemischen Potentiale der Endglieder von Mischphasen in jedem Fall die Konzentrationen der übrigen Endglieder mit berücksichtigt werden.

3.3.5 Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der gelösten Spezies und des Lösungsmittels mit Hilfe der Pitzer-Theorie

Aktivitätskoeffizienten gelöster Teilchen

Lösungen lassen sich in der Regel nicht als eine ideale Mischphase beschreiben. Die Abweichungen vom idealen Verhalten werden über den Aktivitätskoeffizienten der gelösten Teilchen und des Lösungsmittels erfaßt. Die Definition einer idealen Mischphase und die Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten bei der Berechnung des chemischen Potentials wurden im Zusammenhang mit den Gln. (3.2) und (3.3) erläutert.

Horvath /88/ gibt einen Überblick über die Modelle zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten in konzentrierten Mischlösungen. Nur im Falle von stark verdünnten Lösungen läßt sich die einfache Debye-Hückel'sche Grenzbeziehung anwenden. Im Falle der Betonporenflüssigkeit ist dies ohne große Fehler nicht möglich. Das Modell, das zur Zeit am besten geeignet erscheint, Aktivitätskoeffizienten in kompliziert zusammengesetzten Mischlösungen bis zu großen Ionenstärken zu berechnen, ist das Modell von Pitzer. Es wurde in das Simulationsprogramm übernommen. Seine Theorie wird in /81,131/ ausführlich beschrieben. Zu diesem Modell sind auch viele Ausgangsdaten bekannt. Einen eingeschränkten und optimierten Datensatz zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten gelöster Spezies in der Betonporenflüssigkeit findet man bei Reardon /136/ und Duchesne und Reardon /53/. Die von Reardon /136/, Duchesne

und Reardon /53/ und Pitzer /131/ genannten und für die vorliegende Arbeit relevanten Daten wurden in der Simulationsberechnung berücksichtigt. Bei unterschiedlichen Angaben zwischen /136/ und /131/ wurden die in /131/ genannten Daten bevorzugt. Die neuesten Daten aus /53/ wurden stets bevorzugt.

Im Pitzer-Modell wird der Aktivitätskoeffizient einer gelösten Spezies als Funktion der Wechselwirkungen der vorhandenen gelösten Spezies untereinander und mit dem Lösungsmittel dargestellt. Das Modell beruht auf Funktionen des folgenden Typs. Die vollständigen Berechnungsgleichungen für Anionen, Kationen, Neutralteilchen und für den osmotischen Koeffizienten ϕ können z.B. aus einer Arbeit von Harvie et al. /81/ entnommen werden.

$$\ln \gamma_M = z_M^2 \cdot F + \sum_{a=1}^{N_a} m_a \cdot (2 \cdot B_{Ma} + Z \cdot C_{Ma}) + \sum_{c=1}^{N_c} m_c \cdot (2 \cdot \Phi_{Mc} + \sum_{a=1}^{N_a} m_a \cdot \psi_{Mca})$$

$$+ \sum_{a=1}^{N_a-1} \sum_{a'=a+1}^{N_a} m_a \cdot m_{a'} \cdot \psi_{aa'M} + |z_M| \cdot \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{a=1}^{N_a} m_c \cdot m_a \cdot C_{ca} + \sum_{n=1}^{N_n} m_n \cdot (2 \cdot \lambda_{nM})$$
(3.36)

$$Z = \sum_i |z_i| \cdot m_i$$
(3.37)

Die Parameter der Pitzer-Gleichungen werden aus experimentellen Messungen von Aktivitätskoeffizienten durch Regressionsberechnungen bestimmt. Die Parameter β^0 , β^1 , β^2 und $C\phi$ können aus Messungen an Lösungen eines Elektrolyten (binäre Lösung) gewonnen werden. Die Parameter λ , θ und ψ müssen aus Messungen von Aktivitätskoeffizienten an Lösungen zweier Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion (ternäre Lösung) gewonnen werden. Ein großer Vorteil des Pitzer-Modells liegt darin, daß von Daten, die an binären bzw. ternären Lösungen gewonnen werden, auf beliebig kompliziert zusammengesetzte Lösungen geschlossen werden kann. Da die Wahrscheinlichkeit, daß in einer Lösung mehr als drei Teilchen miteinander wechselwirken, sehr gering ist, werden in der Regel keine weiteren Parameter benötigt.

B und C können aus den experimentell meßbaren Parametern β^0 , β^1 , β^2 und $C\phi$ berechnet werden. Sie beschreiben die Wechselwirkung zwischen Anionen und Kationen. Die Parameter λ beschreiben die Wechselwirkung von Neutralteilchen mit Ionen. Die Parameter θ , die in die Berechnung von Φ eingehen, beschreiben die

Wechselwirkung von Anionen mit Anionen bzw. Kationen mit Kationen. Die Parameter ψ beschreiben die Wechselwirkung zwischen drei Teilchen. F beschreibt die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Teilchen und dem Lösungsmittel und kann ebenfalls aus den eben genannten Parametern berechnet werden. Die Funktionen ${}^E\theta$, die in die Berechnung von ψ eingehen, wurden bei den hier durchgeführten Berechnungen nicht berücksichtigt.

Aktivität des Lösungsmittels

Die Aktivität des Lösungsmittels wird im Simulationsprogramm über die Gibbs-Duheme'sche Gleichung berechnet /131, S. 438/ (M_m in kg/Mol):

$$\ln a_{\text{H}_2\text{O}} = -\phi \cdot M_{m,\text{H}_2\text{O}} \cdot \sum_i m_i \quad (3.38)$$

Berücksichtigung des Ions CaOH^+

Das Komplexion CaOH^+ steht im Gleichgewicht mit dem Ca^{2+} - und dem OH^- -Ion und ist deshalb nur zusammen mit diesen beiden Ionen existent. Die Bildung dieses Ions kann über einen negativen β^2 ($\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^-$) Parameter berücksichtigt werden, der entsprechende Ionen-Assoziationen beschreibt. Durch die Arbeit von Duchesne und Reardon /53/ stehen für diesen Fall genaue Pitzer-Parameter zur Verfügung. Bei einer solchen Vorgehensweise ist die Konzentration des CaOH^+ -Ions quasi in den Konzentrationen des Ca^{2+} - und des OH^- -Ions enthalten. Dies bedeutet, daß die Transportprozesse des Ca^{2+} und des CaOH^+ -Ions nicht getrennt betrachtet werden können. Dies wäre möglich, indem man den Parameter β^2 ($\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^-$) auf Null setzt und die Pitzer-Parameter des CaOH^+ -Ions getrennt ermittelt. Dies ist jedoch experimentell kaum möglich. Deshalb wurde das CaOH^+ -Ion in den Simulationsberechnungen nicht als eigenständige Spezies, sondern über die Pitzer-Parameter von Ca^{2+} und OH^- von Duchesne und Reardon /53/ berücksichtigt.

Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten

Die Aktivitätskoeffizienten und damit auch die Pitzer-Parameter sind temperaturabhängig. Entsprechende Funktionen für die Pitzer-Parameter können aus den Literaturstellen /74,117,127,131/ entnommen werden. Allgemeine Angaben zur Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten können z.B. aus Cemic

/34, S.163 und S.247/ entnommen werden. Im Temperaturintervall zwischen 5° und 30 °C sind die Abweichungen der Aktivitätskoeffizienten vom Wert bei der thermodynamischen Standardtemperatur von 25 °C aber relativ gering. Die Temperaturabhängigkeit der Pitzer-Parameter wird deshalb in dem Simulationsverfahren bisher vernachlässigt.

3.3.6 Reaktionen an der Grenzfläche zwischen zwei Ortselementen

Im Simulationsverfahren wird jedem Ortselement ein typischer Aggregatzustand zugewiesen. Möglich sind: flüssige Ortselemente, die neben einer Lösung jedoch auch verschiebliche feste Körper enthalten können, gasförmige Ortselemente sowie feste Ortselemente, die in ihrem Porenraum flüssige oder gasförmige Stoffe enthalten können.

Mit dem Algorithmus können zunächst die chemischen Reaktionen innerhalb der einzelnen Ortselemente simuliert werden. Darunter fallen z.B. alle Reaktionen zwischen den festen Phasen eines Ortselementes und der Porenflüssigkeit bzw. der Porengasphase. Ein Stoffaustausch zwischen Ortselementen ist dabei nur über die Transportvorgänge im Porenraum möglich. Darüber hinaus muß ein entsprechendes Verfahren aber auch die Möglichkeit bieten, direkte chemische Reaktionen zwischen zwei Ortselementen zu berechnen. Ein solcher Fall liegt z.B. bei der Korrosion einer praktisch porenfreien Stahloberfläche vor. Im Prinzip sind Reaktionen zwischen allen Arten von Ortselementen denkbar. Reine Festkörper-Festkörper-Reaktionen verlaufen in der Regel jedoch äußerst langsam. Reaktionen zwischen zwei Ortselementen können aber immer dann auftreten, wenn mindestens eines der beiden Ortselemente flüssig oder gasförmig ist.

Das Simulationsverfahren ist in der Lage, zusätzlich zu den chemischen Reaktionen innerhalb eines Ortselementes auch die direkte Reaktion zwischen einem flüssigen und einem festen Ortselement zu berechnen. Dazu wird aus dem Feststoffanteil des festen Ortselements und dem Lösungsmittel sowie den gelösten Spezies des flüssigen Ortselements ein neues, temporäres Ortselement gebildet. Für dieses Ortselement wird eine thermodynamische und kinetische Berechnung des Phasenbestandes vorgenommen. Anschließend werden der Feststoff- und der Flüssigkeitsanteil wieder auf die beiden ursprünglichen Ortselemente verteilt.

Bei der Korrosion mineralischer Baustoffe ist die direkte Reaktion an der äußeren Oberfläche nur dann von Interesse, wenn die korrodierte Randschicht des Materials durch äußere Einwirkungen fortwährend und vollständig abgetragen wird. Geschieht dies nicht, verlagert sich der Ort der chemischen Reaktion sehr schnell in das Innere des Materials, so daß die Schadstoffe nur noch über das Porensystem an den Reaktionsort herantransportiert werden können.

Ein fortwährender und vollständiger Abtrag einer korrodierten Randschicht setzt eine entsprechend starke verschleißende Beanspruchung voraus. Bei den durchgeführten Korrosionsexperimenten war dies nicht der Fall. Die Option des Simulationsverfahrens zur Berücksichtigung der zusätzlichen, direkten Reaktion zwischen festen und flüssigen Ortselementen wurde deshalb bei den hier beschriebenen Simulationsberechnungen nicht genutzt.

3.3.7 Berücksichtigung der chemischen Kinetik

Die Thermodynamik gibt nur Auskunft darüber, ob eine chemische Reaktion energetisch möglich ist oder nicht. Sie erlaubt keine Aussage darüber, mit welcher Geschwindigkeit diese Reaktion ablaufen wird. Durch die Berücksichtigung der chemischen Kinetik ist es möglich, nicht nur Ungleichgewichtsprozesse aufgrund der begrenzten Stofftransportgeschwindigkeit im Porensystem eines Materials, sondern auch Ungleichgewichte aufgrund der begrenzten chemischen Reaktionsgeschwindigkeit zu simulieren.

Der Transport einer Spezies im Porensystem eines Materials bei gleichzeitigem Verbrauch oder Freisetzung dieser Spezies durch eine chemische Reaktion ist ein kontinuierlicher Prozeß, der zur Einstellung eines Fließgleichgewichtes führt. Die tatsächliche Konzentration dieser Spezies liegt dann durch die ständige Zu- bzw. Abfuhr über- bzw. unterhalb der Gleichgewichtskonzentration eines entsprechenden geschlossenen Systems.

Je langsamer die chemische Reaktionsgeschwindigkeit von Korrosionsreaktionen ist, um so tiefer können Schadstoffe in einen porösen Baustoff vordringen, bis sie durch die Reaktion verbraucht werden. Dies macht sich besonders bei schnellen Transportprozessen bemerkbar und führt im Vergleich zu einer sofortigen Bindung eindringender Schadstoffe zu einer tiefer reichenden Reaktions-

front bei gleichzeitiger Abschwächung der Konzentrationsgradienten (die Korrosionsfront wird unschärfer).

Die chemische Kinetik hat insbesondere in zwei Fällen einen großen Einfluß auf den Korrosionsvorgang: Bei Korrosionsvorgängen, bei denen zunächst eine "Porenverstopfung" eintritt (treibender Angriff), führt die Nichtberücksichtigung der chemischen Kinetik zu einer erheblichen Verminderung der Transportparameter direkt am Kontakt zum korrosiven Medium (Selbstabdichtung). Wird die chemische Kinetik berücksichtigt, wird ein großer Teil der Schadstoffe zunächst ohne chemische Reaktion weit ins Innere des Materials transportiert. So konnten die durchgeführten Korrosionsversuche zur Ettringitbildung (s. Kap. 5.3) nur bei Berücksichtigung der chemischen Kinetik zufriedenstellend simuliert werden.

Im Falle eines lösenden Angriffs, bei dem die korrodierte Randschicht fortwährend entfernt wird, hängt die Abtragungsgeschwindigkeit praktisch nur von der chemischen Kinetik der Reaktion an der Oberfläche des Körpers ab. Die Transportprozesse im Porenraum des Materials sind für einen solchen Korrosionsprozeß ohne entscheidende Bedeutung. Die Simulation eines solchen Vorganges ohne Berücksichtigung der chemischen Kinetik ist nicht möglich.

Grundgleichungen

Die Reaktionsgeschwindigkeit v kann im Falle einer heterogenen Reaktion erster Ordnung über die Gleichung:

$$v = dc/dt = k \cdot S \cdot \Delta c \quad (3.39)$$

beschrieben werden [28,90]. Δc ist die Differenz zwischen der aktuellen Konzentration und der thermodynamischen Gleichgewichtskonzentration der betrachteten Spezies. k ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. S ist die auf das Volumen der flüssigen oder gasförmigen Phase bezogene reaktive Oberfläche des Festkörpers. Die Integration dieser Gleichung und Auflösung nach Δc zum Zeitpunkt t ergibt:

$$\Delta c_t = \Delta c_0 \cdot \exp(-k \cdot S \cdot t) \quad (3.40)$$

Zum Problem der an der Reaktion beteiligten Oberfläche S

Die an einer chemischen Reaktion beteiligte Oberfläche S in Gl. (3.40) hängt von verschiedenen Parametern ab. Findet die chemische Reaktion an der Oberfläche eines Festkörpers statt, muß zur Berechnung von S die Grenzfläche zwischen dem Festkörper und dem angreifenden Medium herangezogen werden.

Anders ist die Situation, wenn der Ort der chemischen Reaktion ins Innere des Festkörpers verlagert ist, also eine Reaktion zwischen der Porenflüssigkeit und den Porenwänden stattfindet. Bei normalen w/z -Werten liegt die innere Oberfläche eines Betons oder Mörtels praktisch vollständig innerhalb des Zementsteins. Dies bedeutet zunächst, daß man die Ergebnisse kinetischer Experimente an Zementstein direkt auf die entsprechenden Reaktionen an den Porenwänden eines Betons oder Mörtels übertragen kann. Würde man Oberflächen mit Anteilen an inerter Substanz (z.B. Zuschläge) betrachten, so müßte dies bei der Berechnung der Oberfläche S berücksichtigt werden.

Bei einem Sandstein wurde davon ausgegangen, daß die Flächenanteile der einzelnen Phasen an der äußeren Oberfläche eines Sandsteins den Flächenanteilen an der inneren Oberfläche entsprechen. Ergebnisse kinetischer Experimente an dem Sandstein sind dann direkt auf Reaktionen an der äußeren und inneren Oberfläche übertragbar.

Schwierigkeiten bei der Festlegung der Oberfläche S entstehen jedoch dadurch, daß ihre experimentelle Ermittlung mit beträchtlichen Unsicherheiten verbunden ist, da alle Meßverfahren von idealisierten Porenformen bzw. Kornformen ausgehen.

Weiterhin spielt der vorherrschende Transportmechanismus eine entscheidende Rolle für die reaktive Oberfläche S . Je nach Transportmechanismus wird ein eindringender Schadstoff eine unterschiedlich große innere Oberfläche erreichen. Ein kapillarer Saugvorgang und der damit verbundene "Huckepacktransport" von gelösten Ionen ist auf den Porengrößenbereich von 1 mm bis etwa 1 - 0,1 μm beschränkt /114, S.382-383/. Die Diffusion gelöster Teilchen in Poren ist bei gleichem Porenvolumen nicht wesentlich vom Porenradius abhängig. Dies gilt so lange, bis man bei kleiner werdenden Porenradien entweder in das Gebiet der Effusion (Knudsen-Diffusion) gerät oder bis die Porenradien so klein werden, daß die adsorbierten Oberflächenschichten den Diffu-

sionsvorgang merklich behindern. In beiden Fällen nimmt der Diffusionskoeffizient beträchtlich ab.

Bei den hier durchgeführten Berechnungen wurde davon ausgegangen, daß die während eines Diffusionsprozesses gelöster Teilchen erreichbare innere Oberfläche eines Baustoffes mit dem Meßwert eines Quecksilberdruckporosimeters näherungsweise übereinstimmt. Unterhalb eines Porenradius von etwa 2,5 nm füllen nach Lutz et al. /114, S.382/ im Falle eines Feuchtetransportes "die relativ fest gebundenen und daher kaum beweglichen Adsorptionsschichten auf den Porenwänden den Querschnitt", was auch die Diffusion gelöster Teilchen weitgehend zum Erliegen bringen muß.

Der kleinste mit dem hier benutzten Quecksilberdruckporosimeter erfaßbare Porenradius beträgt 3,75 nm. Betrachtet man als Beispiel die Bildung von Ettringit, dann müssen die dafür notwendigen Sulfationen an den Reaktionsort transportiert werden. Das Sulfation hat einen effektiven Ionenradius von 0,4 nm /104, S.38/. Wenn man außerdem die Hydrathülle des Ions berücksichtigt, wird ersichtlich, daß ein Sulfattransport und damit eine Ettringitbildung in Poren mit einem Durchmesser unterhalb von 3,75 nm kaum möglich ist. Höglund /87/ vertritt ebenfalls die Meinung, daß eine Ettringitbildung in Gelporen sehr unwahrscheinlich ist. Betrachtet man andererseits Poren mit Radien, die größer als die obere Meßgrenze eines Quecksilberdruckporosimeters sind, stellt man fest, daß diese praktisch keinen Beitrag zur inneren Oberfläche eines mineralischen Baustoffes leisten.

Zur Berücksichtigung der verschiedenen reaktiven Oberflächen bei einem kombinierten "Huckepack-" und Diffusionstransport innerhalb des Porensystems eines Ortselementes wird im Simulationsprogramm eine abgewandelte Form von Gl. (3.40) benutzt:

$$\Delta c_t = \Delta c_0 \cdot [(Kc_{neu} \cdot KT_{huc} + Kc_{alt} \cdot Kca_{huc}) \cdot \exp(-k \cdot S_{huc} \cdot \Delta t) + (Kc_{neu} \cdot KT_{dif} + Kc_{alt} \cdot Kca_{dif}) \cdot \exp(-k \cdot S_{dif} \cdot \Delta t)] \quad (3.41)$$

Dabei ist S_{huc} die während eines "Huckepacktransportes" erreichbare innere Oberfläche des Materials. S_{dif} ist die während eines Diffusionsprozesses zugängliche innere Oberfläche des Materials.

Die Parameter KT_{huc} und KT_{dif} sind die auf die gesamte Transportleistung der zu betrachtenden Spezies bezogenen Transportleistungen des "Huckepacktransportes" und der Diffusion:

$$KT_{huc} = \Delta c_{huc,g} / \Delta c_{g,gesamt} \quad (3.42)$$

$$KT_{dif} = \Delta c_{dif,g} / \Delta c_{g,gesamt} \quad (3.43)$$

Die Parameter Kc_{neu} und Kc_{alt} sind die Anteile an Δc_0 , die im aktuellen Zeitschritt neu hinzugekommenen sind bzw. die noch aus dem vorhergehenden Zeitschritt vorhanden waren:

$$Kc_{neu} = \Delta c_{0,neu} / \Delta c_0 \quad (3.44)$$

$$Kc_{alt} = \Delta c_{0,alt} / \Delta c_0 = \Delta c_{t,vorhergehender\ Zeitschritt} \quad (3.45)$$

Die Parameter Kca_{huc} und Kca_{dif} sind die Anteile an $\Delta c_{0,alt}$, die sich in den kapillarwirksamen Poren und in den Poren, die durch Diffusionsprozesse erreicht werden, befinden. Sie sind definiert über folgende Gleichungen, wobei zur Berechnung jeweils die Daten des vorhergehenden Zeitschrittes herangezogen werden müssen.

$$Kca_{huc} = \Delta c_0 \cdot (Kc_{neu} \cdot KT_{huc} + Kc_{alt} \cdot Kca_{huc}) \cdot \exp(-k \cdot S_{huc} \cdot \Delta t) \quad (3.46)$$

$$Kca_{dif} = \Delta c_0 \cdot (Kc_{neu} \cdot KT_{dif} + Kc_{alt} \cdot Kca_{dif}) \cdot \exp(-k \cdot S_{dif} \cdot \Delta t) \quad (3.47)$$

Die Parameter werden paarweise auf eins normiert.

Durchführung kinetischer Berechnungen

Im Simulationsprogramm besteht die Möglichkeit, die chemische Kinetik heterogener Reaktionen erster Ordnung zu berücksichtigen. Folgende Vorgehensweise wurde gewählt: Zuerst wird die thermodynamische Berechnung einmal durchlaufen. Die vorliegende chemische Reaktion wird anhand zweier charakteristischer Spezies identifiziert, deren Konzentrationen während dieser Reaktion ab- bzw. zunehmen. Eine Ettringitbildung wird z.B. an der Verringerung der Sulfatkonzentration in der Porenlösung und der Erhöhung der Konzentrationen des Aluminium- bzw. Eisenettringits an dem betrachteten Ortselement erkannt.

Über Gl. (3.41) wird anschließend die Konzentrationsdifferenz Δc_t zur thermodynamischen Gleichgewichtskonzentration der betrachteten Spezies berechnet.

Die Konzentrationsdifferenz Δc_0 ist gleich der Differenz der Konzentrationen nach der Transportberechnung und nach der thermodynamischen Gleichgewichtsbe-
rechnung. Δt ist die zu berücksichtigende Zeitschrittweite. Die Konzentration
der abzubauenen Spezies bei Berücksichtigung der Thermodynamik und der che-
mischen Kinetik $c_{\text{thermo,kinetik}}$ ergibt sich damit als Summe aus der thermodynami-
schen Gleichgewichtskonzentration und der Konzentrationsdifferenz Δc_t .

Anschließend wird die thermodynamische Berechnung wiederholt. Über- bzw. un-
terschreitet die aktuelle Konzentration der betrachteten Spezies die Konzen-
tration $c_{\text{thermo,kinetik}}$, wird diese auf dem Wert von $c_{\text{thermo,kinetik}}$ festgehalten.
Bei den folgenden Iterationen wird die Konzentration dieser Spezies in den
Gln. (3.28), (3.29), (3.31) und (3.32) gleich Null gesetzt.

Zur Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Die genaue Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten
kann über die Arrhenius Gleichung beschrieben werden. Dazu wird eine experi-
mentelle Bestimmung der Konstanten bei mehreren verschiedenen Temperaturen
benötigt. Im Simulationsverfahren wird die chemische Faustregel benutzt, die
besagt, daß die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen bei einer Temperaturer-
höhung um 10 Kelvin etwa auf das Doppelte ansteigt.

3.3.8 Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten

Es gibt nur wenige Quellen, in denen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von
Korrosionsreaktionen mineralischer Baustoffe beschrieben werden. Aus einer
Arbeit von James /90/ wurden einige Punkte über die Durchführung solcher Ex-
perimente entnommen. Vorhandene Untersuchungen zur Kinetik der Ettringitbil-
dung beziehen sich auf die Entstehung des Ettringits während der sehr frühen
Hydratation von Zementstein und sind für die vorliegende Fragestellung nicht
relevant.

Um die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Korrosionsreaktionen auch unter
Berücksichtigung der chemischen Kinetik simulieren zu können, wurden deshalb
kinetische Untersuchungen einiger Korrosionsreaktionen eines Zementsteins und
eines carbonatgebundenen Sandsteins durchgeführt. Untersucht wurde die Reak-
tion eines Zementsteins mit Natriumsulfat, Salpetersäure, einer sauren Puf-

ferlösung und Ammoniumhydrogencarbonat sowie die Reaktion des Sandsteins mit Salpetersäure, einer sauren Pufferlösung und einer mit Natriumsulfat angereicherten sauren Pufferlösung.

Der Zementstein wurde aus dem gleichen Zement PZ 35 F (CEM I 32,5 R) hergestellt wie der in den Korrosionsversuchen zur Verifikation des Simulationsmodells benutzte Mörtel. Der Wasserzementwert des Zementsteins betrug 0,4, der des Mörtels 0,6. Wie Justnes et al. /93/ an Zementstein aus Portlandzement (OPC) zeigen konnten, unterscheiden sich die C-S-H-Phasen bei Wasserzementwerten von 0,4 und 0,55 kaum. Es wird deshalb davon ausgegangen, daß die Zusammensetzung der C-S-H-Phase in dem Zementstein der Zusammensetzung in den Mörtelproben entsprach. Die Zementsteinproben wurden 1 1/2 Tage langsam rotiert, anschließend entschalt und lagerten 17 Monate bei 100 % r.F..

Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zur Berechnung der chemischen Kinetik von Reaktionen im Porensystem der untersuchten Materialien

Von dem Zementstein und dem Sandstein wurden Mehle hergestellt, die dann in Form von Suspensionen für die experimentellen Untersuchungen benutzt wurden. Das Zementsteinmehl wurde dazu mit einer 0,116 bzw. 0,254 molaren NaOH/KOH Mischlösung versetzt, um eine Auslaugung zu verhindern. Die Konzentration der Zementsteinsuspension betrug pro Liter Suspension 323,2 g Feststoff und 840,4 ml NaOH/KOH Lösung (385 g Feststoff pro Liter NaOH/KOH-Lösung). Das Sandsteinmehl wurde nur mit entionisiertem Wasser versetzt. Die Konzentration betrug in diesem Fall 519,9 g Feststoff und 724,1 ml H₂O pro Liter Suspension (718 g Feststoff pro Liter H₂O).

Die Grobporen beider Materialien wurden durch das Aufmahlen zerstört. Im Falle des Zementsteins kann aufgrund des Wasserzementwertes und der Nachbehandlung von einem nahezu kapillarporenfreien Material ausgegangen werden. Transportprozesse durch die Gelporen gehen nur sehr langsam vonstatten und können vernachlässigt werden. Da die wässrigen Suspensionen weit vor dem Zeitpunkt der Versuchsdurchführung hergestellt wurden, waren die Materialien außerdem bis zur maximalen freien Wasseraufnahme gesättigt. Kapillare Flüssigkeitsbewegungen während der Messung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten konnten deshalb ausgeschlossen werden. Bei der Auswertung der Versuche wurde deshalb von der Näherung ausgegangen, daß nur die äußere Oberfläche der

Mehle an den Reaktionen teilgenommen hat. Trotzdem ist die an der Reaktion beteiligte Oberfläche auch in diesem Fall nur eine mit geringer Genauigkeit bestimmbare Größe. Das zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche benutzte Blaine-Verfahren (DIN 66126 /7/), aber auch alle anderen Verfahren zur Messung der Oberfläche von Pulvern, beruhen auf idealisierten Annahmen über die Kornform des Materials.

Zur Durchführung der kinetischen Untersuchungen wurden in der Regel 150 ml der jeweiligen Suspension in ein Becherglas gefüllt und mit einem Magnetrührer umgewälzt. Die Suspension wurde mit einer Leitfähigkeits-, einer pH- und einer calciumselektiven Elektrode untersucht. Während der Versuche wurde das Reaktionsgefäß mit Parafilm verschlossen, um eine Verdunstung zu vermeiden. Eine gasdichte Abdichtung war jedoch nicht gegeben.

Der pH-Wert, das mV-Signal der calciumselektiven Elektrode und die Temperatur wurden direkt über serielle Schnittstellen auf einen PC übertragen. Der Leitfähigkeitsmesser verfügte nur über einen Analogausgang. Das entsprechende Signal wurde deshalb unter Zwischenschaltung eines Analog/Digitalwandlers übertragen. Die größte Meßgeschwindigkeit betrug wegen der erforderlichen, programmgesteuerten Umstellung des pH-Meters von pH- auf Temperaturmessung ca. 3 Messungen pro Minute.

Nach einigen Stunden bis Tagen wurden konstante Meßergebnisse oder eine konstante Veränderung der Meßergebnisse erreicht. Danach wurde die korrosive Substanz in die Suspension gegeben und die zeitabhängige Veränderung der genannten Parameter aufgezeichnet. Bei einigen Versuchen wurde nach definierten Zeitpunkten ein Teil der Suspension abgezogen, der Feststoffanteil abfiltriert und mit NaOH/KOH-Lösung bzw. entionisiertem Wasser gewaschen. Anschließend wurde eine Röntgenphasenanalyse des Feststoffanteils durchgeführt. Bei den durchgeführten Experimenten hat sich jedoch die quasi-kontinuierliche Untersuchung der Flüssigkeitseigenschaften besser bewährt.

Für die reaktionskinetische Auswertung wurde in einigen Fällen die elektrische Leitfähigkeit, in anderen Fällen das Signal der calciumselektiven Elektrode benutzt. Das Potential einer calciumselektiven Elektrode ist abhängig von der Aktivität des Ca^{2+} -Ions in der Meßflüssigkeit. Die Ca^{2+} -Aktivität ist dabei proportional $10^{(E/S_{10})}$. E ist die meßbare Elektroden-Spannung und S_{10} ihre temperaturabhängige Steilheit pro 10facher Konzentrationsänderung. Abso-

lute Calciumkonzentrationen bzw. -aktivitäten wurden nicht bestimmt. Sie werden im Falle einer Reaktion erster Ordnung auch nicht benötigt. Aus diesem Grund wird nur von Ca^{2+} bzw. Gesamtcalciumintensitäten gesprochen. Es handelt sich dabei um einheitslose Größen, die mit den Aktivitäten über eine lineare Beziehung verknüpft sind.

Im Falle eines niedrigen pH-Wertes entspricht die Gesamtcalciumkonzentration in der Suspension der Konzentration an Ca^{2+} -Ionen. Bei hohen pH-Werten liegt ein großer Teil des gelösten Calciums in Form von CaOH^+ -Ionen vor, die die Elektrode nicht erfaßt. Die Ca^{2+} -Intensitäten werden dann stark durch den pH-Wert beeinflußt und eignen sich nicht für eine reaktionskinetische Auswertung. In diesem Fall wurde die entsprechende Intensität des gesamten gelösten Calciums über die Gl. (3.48) bestimmt:

$$I_{\text{Gesamtcalcium}} = K/[\text{H}^+] \cdot I_{\text{Ca}^{2+}} + I_{\text{Ca}^{2+}} \quad (3.48)$$

K ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion zwischen $\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaOH}^+ + \text{H}^+$. Nach den beiden Literaturstellen /119,147/ beträgt sie bei hohen Ionenstärken $10^{-12,99}$. Die Aktivität der H^+ -Ionen ergibt sich aus dem pH-Wert.

Sowohl bei Verwendung des Potentials der calciumselektiven Elektrode als auch bei Verwendung der Leitfähigkeit wurde vorausgesetzt, daß die Aktivitätsänderungen nach Zugabe der korrosiven Substanzen proportional zu den Konzentrationsänderungen sind. Diese Annahme ist wegen der relativ kleinen Änderungen der Ionenstärke und der Konzentrationen der Hauptbestandteile der Lösungen nach Zugabe der korrosiven Substanz durchaus gerechtfertigt.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k wurde bestimmt, indem $\ln(\Delta I_t / \Delta I_0)$ bzw. $\ln(\Delta I_t / \Delta I_0)$ gegen t aufgetragen wurde (s. Gl. (3.40)). I steht dabei entweder für die Ca^{2+} -Intensität, die Gesamtcalciumintensität oder die Leitfähigkeit. Die Steigung $k \cdot S$ der sich ergebenden Geraden wurde durch lineare Regression ermittelt. Dieser Wert wurde anschließend durch die auf das Flüssigkeitsvolumen bezogene Oberfläche S des Pulvers geteilt.

Die Ergebnisse der Versuche, die nach einer Reaktion erster Ordnung auswertbar waren, sind in der folgenden Tabelle 3.1 zusammengefaßt.

Tab. 3.1: Gemessene Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Untersuchtes Material: Zementsteinpulver. Spezif. Oberfläche 8170 cm ² /g					
korrosiver Stoff: Zugabemenge pro 100 ml Suspension	k · S in d ⁻¹	S in 10 ⁵ m ⁻¹	k in 10 ⁻¹¹ m/s	Meß- größe	Tempe- ratur in °C
Na ₂ SO ₄ 16,07 g	2,1	3,142	7,73	Ges-Ca	24,5 ± 0,3
3,602 M HNO ₃ 10,3 ml	3,3	2,799	13,6	Ges-Ca	27,0 ± 2,0
NH ₄ HCO ₃ 5,86 g	4,8	3,142	17,7	Leitfk.	25,6 ± 0,3
Untersuchtes Material: Sandsteinpulver. Spezifische Oberfläche 8910 cm ² /g					
korrosiver Stoff: Zugabemenge pro 100 ml Suspension	k · S in d ⁻¹	S in 10 ⁵ m ⁻¹	k in 10 ⁻¹¹ m/s	Meß- größe	Tempe- ratur in °C
3,602 M HNO ₃ 10,1 ml	2,3	5,614	4,74	Ca ²⁺	27,9 ± 0,3

Die folgende Abbildung 3.2 zeigt beispielhaft die Veränderung der Meßparameter bei Zugabe von Natriumsulfat zu der Zementsteinsuspension. Zunächst kann man bei einer Versuchsdauer von etwa 0,3 Tagen einen Sprung in der OH⁻-Aktivität und der Gesamtcalciumintensität erkennen. Dieser Sprung beruht lediglich auf einer Neukalibrierung der pH-Elektrode und nicht auf einer chemischen Reaktion. Die Zugabe des Natriumsulfats erfolgte nach etwa 0,4 Tagen und äußerte sich in einer sehr starken Vergrößerung aller Meßparameter. Die vollständige Auflösung des Natriumsulfats und seine homogene Verteilung in der Zementsteinsuspension war nach wenigen Minuten abgeschlossen. Anschließend setzte eine über mehrere Tage andauernde Reaktion ein, die letztlich zur Neubildung von Ettringit führte. Diese Ettringitneubildung konnte durch die röntgenographische Analyse des Feststoffanteils nachgewiesen werden. Sie machte sich auch in einer deutlichen Viskositäts-erhöhung der Suspension bemerkbar. Die Überschreitung des Löslichkeitsproduktes des Ettringits wurde durch die starke Erhöhung der Sulfationenkonzentration hervorgerufen. Der Abbau dieser Übersättigung durch die Kristallisation führte z.B. zu der sicht-

baren Verringerung der Calciumintensität in der Lösung. Der Anstieg der OH^- -Aktivität wird dadurch hervorgerufen, daß für die Ettringitbildung auch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ verbraucht wird. Der Calciumanteil des Portlandzements wird in den Ettringit eingebaut, die OH^- -Ionen verbleiben in der Lösung.

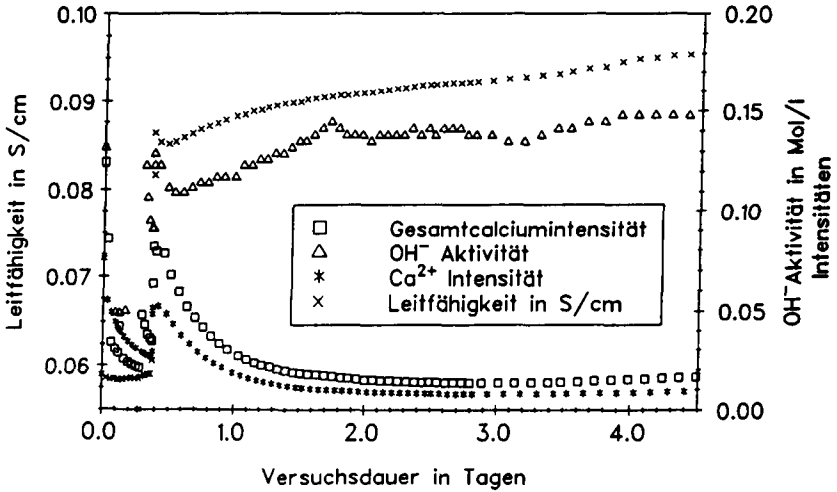


Abb. 3.2: Elektrische Leitfähigkeit, OH^- -Aktivität, Ca^{2+} - und Gesamtcalciumintensität bei Zugabe von 24,1 g Na_2SO_4 zu 150 ml Zementsteinsuspension.

Die Abbildung 3.3 zeigt die Veränderung der Meßparameter bei Zugabe von Salpetersäure zu der Zementsteinsuspension. Auch bei diesem Versuch erfolgte vor der Zugabe der Salpetersäure eine Neukalibrierung der pH-Elektrode. Die Zugabe der Salpetersäure bei etwa 0,9 Tagen Versuchsdauer führte wieder zu einem nach wenigen Minuten abgeschlossenen Mischvorgang der beiden Flüssigkeiten. Die anschließende Neutralisationsreaktion war nach etwa einem Tag abgeschlossen. Sie führte zu einer Vergrößerung der Calciumintensität und der OH^- -Aktivität durch das Nachlösen z.B. von $\text{Ca}(\text{OH})_2$. An diesem Beispiel wird deutlich, daß das Signal der calciumselektiven Elektrode nicht direkt zur reaktionskinetischen Auswertung herangezogen werden kann, da die meßbare Ca^{2+} -Intensität in dem vorliegenden hochalkalischen Bereich sehr stark vom pH-Wert beeinflusst wird. Für die aus beiden Größen abgeleitete Gesamtcalciumintensität gilt dies nicht. Ein ähnliches Verhalten der Meßparameter zeigte sich bei der Zugabe

von Ammoniumhydrogencarbonat zur Zementsteinsuspension und Salpetersäure zur Sandsteinsuspension.

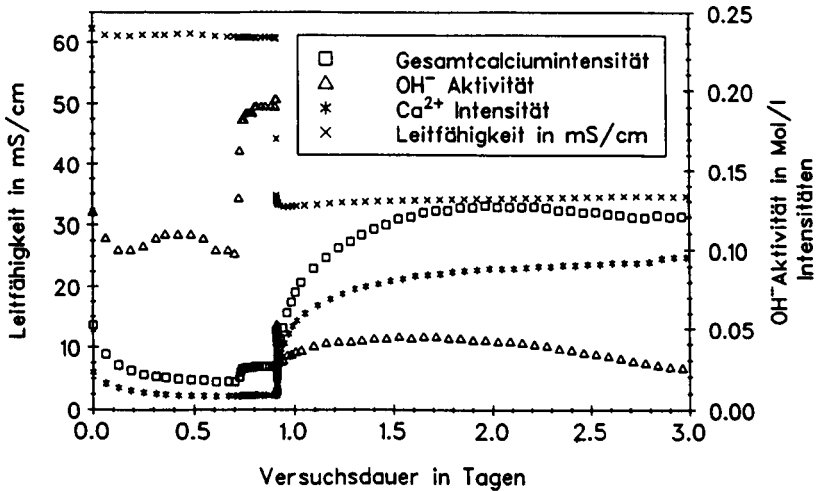


Abb. 3.3: Elektrische Leitfähigkeit, OH⁻-Aktivität, Ca²⁺- und Gesamtcalciumintensität bei Zugabe von 15,5 ml 3,602 M HNO₃ zu 150 ml Zementsteinsuspension.

Bei Zugabe einer sauren Essigsäure-Natriumacetat-Pufferlösung konnten zusätzliche Effekte beobachtet werden, die darauf hindeuten, daß sich in diesem Fall in der flüssigen Phase mehrere Reaktionen überlagern. Eine Auswertung dieser Versuche als Reaktionen erster Ordnung war nicht möglich. Diese Pufferlösung wurde während der durchgeführten Korrosionsversuche aus experimentellen Gründen als Ersatz für eine mineralische Säure verwendet. In der Praxis spielt der lösende Angriff stark gepufferter Säuren nur eine untergeordnete Rolle, wenn er überhaupt auftritt. Eine entsprechende, ausführlichere kinetische Modellbildung wurde deshalb nicht durchgeführt.

3.4 Berechnung der Transportprozesse im Porenraum des Materials

3.4.1 Mögliche Stofftransportprozesse, Makroskopische Theorie des Feuchte-transportes und Literaturquellen für Stofftransportparameter

Als wesentliche Stofftransportprozesse in porösen Werkstoffen können die Transportmechanismen Permeation, Diffusion und kapillares Saugen auftreten. Die Permeation, Transportvorgänge unter einem äußeren Druckgradienten, wurde in dieser Arbeit nicht betrachtet. Diffusionsvorgänge beruhen auf Partialdruck- bzw. Konzentrationsunterschieden. Folgende Diffusionsvorgänge wurden in dieser Arbeit berücksichtigt: Wasserdampfdiffusion und Diffusion gelöster Teilchen in der Materialporenflüssigkeit. Diffusionsprozesse, die durch einen Temperaturgradienten hervorgerufen werden, wurden bislang nicht berücksichtigt. Aus diesem Grund ist der Algorithmus zunächst beschränkt auf Bauteile mit relativ gleichmäßiger Temperaturverteilung und ohne Einfluß schneller Temperaturwechsel. Berechnet wird auch der Flüssigkeitstransport durch kapillares Saugen sowie der damit verbundene "Huckepacktransport" gelöster Teilchen. Feuchteübergangsphänomene an Gas- oder Flüssigkeit-Festkörper-Grenzflächen wurden nicht betrachtet, da sie nach Lutz et al. /114/ nur bei Wasserverdunstung bzw. Tauwasserbildung eine wesentliche Rolle spielen. Beides tritt in den hier untersuchten Fällen nicht auf.

Makroskopische Theorie des Feuchtetransportes

Seit längerem existiert eine Reihe von Modellen zur Simulation des Feuchtehaushaltes in Bauteilen /10,68,78,95,125/. Inzwischen ist es durchaus möglich, die Bewegung von Feuchte in stark inhomogenen Bauteilen wie Mauerwerk differenziert zu simulieren /66/. In dem vorliegenden Forschungsprojekt wird die sogenannte "Makroskopische Theorie" in der von Kießl /95/ entwickelten Form zur Berechnung von Transportvorgängen herangezogen. Neuere Forschungsarbeiten am Fraunhofer-Institut für Bauphysik (Holzkirchen), die in Zukunft eine wesentliche Vereinfachung der experimentellen Bestimmung der zugrundeliegenden Feuchtetransportkoeffizienten erwarten lassen /97,107,108/, wurden hier noch nicht berücksichtigt.

In der Arbeit von Kiebl spielen die drei Transportkoeffizienten FKU, FDP und FDT zusammen mit den entsprechenden Potentialgefällen die zentrale Rolle. FKU beschreibt den Einfluß der Kapillarität, FDP den feuchteabhängigen und FDT den temperaturabhängigen Einfluß der Wasserdampfdiffusion auf den Feuchte-transport.

Der Formalismus dieser Theorie kann auch auf die Transportprozesse wäßriger, betonangreifender Lösungen und die entsprechende Gasphase erweitert werden. In einem solchen Fall müssen zusätzlich die Teilchendiffusion in der Porenflüssigkeit und der "Huckepacktransport" gelöster Teilchen während eines kapillaren Saugvorganges berücksichtigt werden.

Literaturquellen für Stofftransportparameter

Müssen oder sollen für eine Simulationsberechnung Transportkoeffizienten aus der Literatur entnommen werden, können zunächst die oben genannten Arbeiten zum Feuchtetransport herangezogen werden. Diffusionskoeffizienten für Cl^- , K^+ , Li^+ und Na^+ in Zementsteinen können der Dissertation von Brodersen /29/ entnommen werden. Diffusionskoeffizienten und Angaben zum "Huckepacktransport" von Chloridionen findet man auch in der Dissertation von Volkwein /178/. Weitere Arbeiten zur Chloriddiffusion existieren in großer Anzahl, beispielsweise seien die Arbeiten von Page et al. /128/ und Goto und Roy /72/ genannt. Daten zur CO_2 -Diffusion in Beton können z.B. den Dissertationen von Kropp /106/ und Bunte /33/ entnommen werden.

Arbeiten, in denen u.a. die Veränderung von Transportkoeffizienten während eines Korrosionsvorganges untersucht worden sind, sind sehr rar /106/.

Gut bekannt ist der Wasserdurchlässigkeitsbeiwert k von Zementstein, Mörtel und Beton /18,73,180/. Auch die Permeations- und Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff durch Beton sind bekannt /73,114/. Weiterhin existieren viele Daten zur Kurzzeit-Eindringtiefe reiner Chemikalien in Beton (Beton für Auffangwannen in der chemischen Industrie) /77,167,190/. Bei diesen Versuchen liegt eine Überlagerung von Diffusion, Permeation und Kapillarität vor, wobei die Kapillarität jedoch in der Regel der entscheidende Transportprozeß ist.

3.4.2 Bedeutung der chemischen Zusammensetzung der Porenflüssigkeit für die Transportprozesse

Zur Berechnung des "Huckepacktransportes" gelöster Teilchen durch das kapillare Saugen und zur Berechnung der Diffusionsprozesse in der Porenflüssigkeit muß die chemische Zusammensetzung der Porenflüssigkeit bekannt sein. Bei der Betrachtung von Spezies, die mit einer oder mehreren festen Phasen des Materials in einem Gleichgewicht stehen, ist die Kenntnis der Ausgangskonzentration allein nicht ausreichend. Die jeweilige Konzentration der gelösten Spezies muß ständig aktualisiert werden. Will man dabei über einen empirischen Ansatz hinaus zu einem physikalisch-chemischen Modell gelangen, ist dies nur über eine thermodynamische und reaktionskinetische Berechnung des Phasenbestandes möglich.

Die Bedeutung der chemischen Zusammensetzung der Porenflüssigkeit für die Diffusion ist offensichtlich, denn die Konzentrationsgradienten innerhalb der Porenflüssigkeit stellen das antreibende Potential dar. Im Falle des kapillaren Saugens wird die ursprüngliche Beaufschlagungsflüssigkeit nur von dem Ortselement der Probe aufgesaugt, das direkt an diese Flüssigkeit angrenzt. Die anderen Elemente des Materials saugen immer die Porenflüssigkeit des Nachbarelements und nicht die ursprünglich an das Bauwerk angrenzende Flüssigkeit auf. Die Zusammensetzung der jeweiligen Porenflüssigkeit ist aber nicht einfach eine Mischung aus schon vorhandener Porenflüssigkeit und neu hinzugekommener Lösung, sondern abhängig von den vorliegenden Gleichgewichten und Reaktionsgeschwindigkeiten. Man erkennt daran die Bedeutung einer exakten Berechnung der chemischen Zusammensetzung der Materialporenflüssigkeit für den Transportprozeß.

3.4.3 Lösungsalgorithmus

Zur Beschreibung von Diffusionsprozessen können die Fick'schen Gesetze herangezogen werden. Auch ein kapillarer Saugprozeß kann über einen solchen Ansatz beschrieben werden (s. Kap. 3.4.5). Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf die Berechnung eindimensionaler Transportvorgänge.

Das 2. Fick'sche Gesetz zur Berechnung instationärer Diffusionsprozesse mit konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten lautet:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(c) \frac{\partial c}{\partial x} \right] \quad (3.49)$$

Diese Differentialgleichung kann numerisch gelöst werden. Dazu stehen verschiedene Differenzenverfahren und Finite-Elemente-Methoden zur Verfügung /44/. In dem hier beschriebenen Simulationsverfahren wird ein einfaches Vorwärts-Differenzen-Verfahren benutzt. Nach Kiebl und Gertis /96/ führt die Differentialgleichung (3.49) damit zu der folgenden Differenzgleichung (abgewandelt für nicht-äquidistante Ortselemente):

$$c_{i,n+1} = c_{i,n} + \frac{\Delta t}{\Delta x_1} \left[D_{i+1/2,n} \cdot \frac{c_{i+1,n} - c_{i,n}}{\Delta x_2} - D_{i-1/2,n} \cdot \frac{c_{i,n} - c_{i-1,n}}{\Delta x_2} \right] \quad (3.50)$$

$D_{i+1/2,n}$ und $D_{i-1/2,n}$ sind die Transportkoeffizienten an der rechten und linken Grenzfläche des betrachteten Ortselementes. Sie werden berechnet, indem die Potentialparameter des Elementes i und des Elementes $i+1$ bzw. $i-1$ gemittelt werden und der diesem Parameter entsprechende Transportkoeffizient bestimmt wird. Δx_1 ist die Abmessung des Ortselementes i in x -Richtung. Δx_2 ist der Abstand zwischen den Mitten der Ortselemente i und $i\pm 1$.

Diese Gleichung kann aufgespalten werden in die Transportleistungen $\Delta c_i = c_{i,n+1} - c_{i,n}$, jeweils durch eine der beiden Grenzflächen des betrachteten Ortselementes:

$$\Delta c_{i,1.Grf.} = \frac{\Delta t}{\Delta x_1} \cdot D_{i+1/2,n} \cdot \frac{c_{i+1,n} - c_{i,n}}{\Delta x_2} \quad (3.51)$$

$$\Delta c_{i,2.Grf.} = - \frac{\Delta t}{\Delta x_1} \cdot D_{i-1/2,n} \cdot \frac{c_{i,n} - c_{i-1,n}}{\Delta x_2} \quad (3.52)$$

Die Berechnungsgleichungen für die einzelnen Transportprozesse werden in den folgenden Kapiteln beschrieben. Die Transportleistungen durch die beiden Grenzflächen der Ortselemente werden für jede mobile Spezies und jede Transportart (Wasserdampfdiffusion, kapillares Saugen, "Huckepacktransport", Diffusion gelöster Teilchen, Transport aufgrund eines Diffusionspotentials) einzeln bestimmt und dann zu den ursprünglichen Konzentrationen hinzuaddiert.

Grenzen zwei Elemente aus unterschiedlichen Substanzen aneinander (z.B. zwei unterschiedlich stark korrodierte Betone oder Beton und eine Flüssigkeit), bestimmt in der Regel das weniger transportwirksame Ortselement die Transportleistung durch die entsprechende Grenzfläche. Ausnahmen sind Grenzflächen zwischen festen/flüssigen, festen/gasförmigen und flüssigen/gasförmigen Ortselementen, da einem Gas kein Transportkoeffizient FKU und einer Flüssigkeit keine Transportkoeffizienten FKU und FDP zugewiesen werden können. Im Falle eines lösenden Angriffs wird ebenfalls anders vorgegangen. Ein lösender Angriff an einem Ortselement wird von dem Simulationsprogramm über die Vergrößerung der Gesamtporosität bzw. über die Verringerung der Festigkeit automatisch erkannt. In einem solchen Fall kann der mittlere Diffusionskoeffizient eines gelösten Teilchens an dem Ortselement nicht zur Beschreibung der diffusiven Transportleistung durch die korrodierte Grenzfläche herangezogen werden. Die korrodierte Grenzfläche des Ortselementes unterscheidet sich in diesem Fall erheblich von der mittleren Zusammensetzung im Ortselement. Gleichzeitig ist der Übergang zwischen dem korrodierten und dem nicht korrodierten Bereich des Materials im Falle eines lösenden Angriffs vergleichsweise scharf und kann während der Simulation in der Regel nicht durch mehrere Ortselemente abgedeckt werden. Beim Vorliegen eines solchen Falles wird die Transportleistung der Diffusion gelöster Teilchen durch die entsprechende Grenzfläche deshalb durch das transportwirksamere Ortselement bestimmt. Nach oben begrenzt wird diese Transportleistung allerdings durch die maximal mögliche Transportleistung im vollständig korrodierten Material.

Bei Berechnungen mit nicht-äquidistanten Ortselementen kann die Festlegung der Transportleistungen durch die einzelnen Grenzflächen nicht anhand der transportierten Konzentrationen erfolgen. Stattdessen sind z.B. die entsprechenden Stoffmengen zu betrachten.

Steuerung der Zeitschrittweite

Der Simulationsalgorithmus verfügt über eine automatische Steuerung der Zeitschrittweite, um eine möglichst hohe Berechnungsgeschwindigkeit zu erreichen. Es werden die folgenden Grenzkriterien für die Festlegung der maximalen Zeitschrittweite verwendet.

Liegt die Stofffeuchte eines Ortselementes zwischen den Werten der beiden Nachbarelemente, dann darf sie während eines Zeitschrittes:

- 1) nicht größer werden als die neue maximale Stofffeuchte der Nachbarelemente und nicht kleiner werden als die neue minimale Stofffeuchte der Nachbarelemente.
- 2) nicht größer werden als die unter Berücksichtigung des Stofftransportes durch die jeweilige Grenzfläche berechnete neue maximale Stofffeuchte der Nachbarelemente und nicht kleiner werden als die entsprechende neue minimale Stofffeuchte der Nachbarelemente. Transportprozesse durch die anderen Grenzflächen der Nachbarelemente werden in diesem Fall nicht berücksichtigt. Die Bedingungen 1) und 2) müssen gleichzeitig verletzt werden, um eine Verkleinerung der Zeitschrittweite auszulösen.
- 3) Ist die Stofffeuchte an einem Ortselement kleiner als die Stofffeuchten der Nachbarelemente, darf sie während eines Zeitschrittes nicht größer werden als die maximale Stofffeuchte der Nachbarelemente.
- 4) Ist die Stofffeuchte an einem Ortselement größer als die Stofffeuchten der Nachbarelemente, darf sie während eines Zeitschrittes nicht kleiner werden als die minimale Stofffeuchte der Nachbarelemente.
- 5) Da die Transportparameter FDP, FKU und FDT mineralischer Baustoffe sehr stark von der Stofffeuchte abhängen, wird die Änderung der Stofffeuchte an einem Ortselement während eines Zeitschrittes durch ein weiteres, einstellbares Grenzkriterium nach oben begrenzt.

Analoge Bedingungen gelten für die relative Luftfeuchte im Porenraum der Ortselemente und die Konzentrationen der einzelnen gelösten Spezies in der Porenflüssigkeit.

Zusammenwirken von Transportberechnung und Berechnung des Phasenbestandes im Falle von reaktiven Spezies

Bei Verwendung eines Vorwärts-Differenzen-Verfahrens ist innerhalb eines Zeitschrittes nur ein Transport von einem Element zu den jeweils benachbarten möglich. Diese Eigenschaft des Verfahrens stellt auf sehr einfache Art und Weise sicher, daß der eventuelle Einbau von in der Porenflüssigkeit gelösten Teilchen oder des Lösungsmittels in eine feste Phase korrekt berechnet wird.

Um dies beispielhaft zu zeigen, wird ein Ion betrachtet, das durch Diffusion von außen in einen Beton hineintransportiert wird. Wenn dieses Ion sehr schnell in eine der festen Phasen eingebaut wird, ist der Transportweg sehr kurz. Ein Weitertransport ist nur möglich, wenn ein Probenbereich mit diesem Ion gesättigt ist. Überträgt man diese Situation auf eine in Ortselemente aufgeteilte Probe, ist ein Transport zunächst nur möglich bis zum ersten Element der Probe. Anschließend wird der Einbau des Ions in eine feste Phase innerhalb des thermodynamischen Moduls berechnet (ein Weitertransport eines Teils der eingedrungenen Ionen ist nur bei entsprechend langsamer chemischer Kinetik dieser Reaktion möglich). Während des nächsten Zeitschrittes ist wiederum nur ein Transport zum ersten Element möglich usw.. Ein Transport zum nächsten Element setzt erst dann ein, wenn im ersten Element kein weiterer Einbau des Ions in feste Phasen mehr möglich ist.

Bei Verwendung der FEM oder eines Differenzenverfahrens, das während eines Zeitschrittes den Transport eines gelösten Ions über mehrere Ortselemente gestattet, müssen solche zeitabhängigen Bindungseffekte, z.B. über Filtrationskoeffizienten, berücksichtigt werden /125,178/. Experimentelle Daten über solche Koeffizienten in Beton sind allerdings sehr rar. Sie sind keine Konstanten, sondern abhängig von der gelösten Spezies, vom Phasenbestand, der Temperatur und dem Druck am Ortselement. Ein allgemeingültiges Verfahren zur Berechnung von Filtrationskoeffizienten muß deshalb wieder auf einen thermodynamischen und reaktionskinetischen Algorithmus hinauslaufen. Im vorhandenen Simulationsalgorithmus könnten diese Koeffizienten aus den berechneten Bindungsreaktionen während des vorhergehenden Zeitschrittes abgeleitet werden. Die zukünftige Erstellung eines solchen Modells und die anschließende Umstellung der Berechnung der Transportprozesse auf eines der genannten Verfahren (z.B. das von Oberbeck /125/) muß zu einer wesentlichen Erhöhung der Rechengeschwindigkeit führen, da in einem solchen Fall mit größeren Zeitschrittweiten gearbeitet werden kann.

3.4.4 Wasserdampfdiffusion

Der Transportkoeffizient FDP (Feuchtetransportkoeffizient, Diffusion, grad φ) wird nach Kießl /95/ über die folgende Gleichung definiert:

$$m_{\text{FDP, H}_2\text{O}}^* = \rho_w \cdot \text{FDP} \cdot \partial\varphi / \partial x \quad (3.53)$$

Als antreibendes Potential tritt in diesem Fall der Gradient der relativen Luftfeuchte auf, die über die Sorptionsisotherme des Materials an die Stofffeuchte u gekoppelt ist.

Zur numerischen Berechnung der Transportleistungen Δc in Mol/m³ ist entsprechend den Gl.n. (3.51) und (3.52) der Differentialquotient in Gl. (3.53) durch den Differenzenquotienten zu ersetzen und außerdem die rechte Seite von Gl. (3.53) mit dem Quotienten $\Delta t/\Delta x_1$ sowie mit dem Kehrwert der Molmasse zu multiplizieren:

$$\Delta c_{1,1.\text{Grf.},\text{FDP},\text{H}_2\text{O}} = \frac{\Delta t}{\Delta x_1} \cdot \frac{\rho_w}{M_{m,w}} \cdot \text{FDP}_{i+1/2,n} \cdot \frac{\varphi_{i+1,n} - \varphi_{i,n}}{\Delta x_2} \quad (3.54)$$

$$\Delta c_{1,2.\text{Grf.},\text{FDP},\text{H}_2\text{O}} = -\frac{\Delta t}{\Delta x_1} \cdot \frac{\rho_w}{M_{m,w}} \cdot \text{FDP}_{i-1/2,n} \cdot \frac{\varphi_{i,n} - \varphi_{i-1,n}}{\Delta x_2} \quad (3.55)$$

Temperaturabhängigkeit des Transportkoeffizienten FDP

Für den Transportkoeffizienten FDP ist von Kießl /95/ ein Modell entwickelt worden, das eine Berechnung dieses Parameters als Funktion der Temperatur gestattet. Dazu muß der Transportkoeffizient mit dem dazugehörigen Temperaturfaktor ϵ multipliziert werden.

Feuchteabhängigkeit des Transportkoeffizienten FDP

Die Feuchteabhängigkeit des Transportkoeffizienten FDP muß experimentell bestimmt werden. Diese Funktion wird anhand von einzelnen Stützpunkten in das Programm eingelesen. Zwischen den Stützpunkten wird linear interpoliert.

3.4.5 Kapillares Saugen und "Huckepacktransport" gelöster Teilchen

Der Transportkoeffizient FKU (Feuchtetransportkoeffizient, kapillar, grad u) wird nach Kießl /95/ über die folgende Gleichung definiert:

$$m_{\text{FKU},\text{H}_2\text{O}}^* = \rho_w \cdot \text{FKU} \cdot \partial u / \partial x \quad (3.56)$$

Das Kürzel FKU wird in dieser Arbeit weiterverwendet, obwohl in diesem Fall ein Lösungstransport und nicht nur ein Feuchte-transport im Bauteil betrachtet wird. Die Stofffeuchte u hat an Schichtgrenzen zwischen verschiedenen Materialien im Normalfall einen Sprung. Aus diesem Grund verwendet man bei der numerischen Berechnung von kapillaren Transportvorgängen in der Regel das sogenannte Feuchtepotential /95/ oder die relative Luftfeuchte als Potentialgröße. Aus Vereinfachungsgründen wird jedoch in dem Simulationsverfahren statt mit der Stofffeuchte u mit dem Quotienten u/u_f gerechnet.

Zur numerischen Berechnung der Transportleistungen Δc in Mol/m^3 ist in diesem Fall entsprechend den Gl.n. (3.51) und (3.52) der Differentialquotient in Gl. (3.56) durch den Differenzenquotienten zu ersetzen und außerdem die rechte Seite von Gl. (3.56) mit dem Quotienten $\Delta t/\Delta x_1$ sowie mit dem Kehrwert der Molmasse des Lösungsmittels und mit der maximalen freien Flüssigkeitsaufnahme u_f zu multiplizieren:

$$\Delta c_{i,1.\text{Grf.},\text{FKU},\text{H}_2\text{O}} = \frac{\Delta t}{\Delta x_1} \cdot \frac{\rho_w \cdot u_{f,i}}{M_{m,L}} \cdot \text{FKU}_{i+1/2,n} \cdot \frac{(u/u_f)_{i+1,n} - (u/u_f)_{i,n}}{\Delta x_2} \quad (3.57)$$

$$\Delta c_{i,2.\text{Grf.},\text{FKU},\text{H}_2\text{O}} = - \frac{\Delta t}{\Delta x_1} \cdot \frac{\rho_w \cdot u_{f,i}}{M_{m,L}} \cdot \text{FKU}_{i-1/2,n} \cdot \frac{(u/u_f)_{i,n} - (u/u_f)_{i-1,n}}{\Delta x_2} \quad (3.58)$$

Die Gl. (3.56) zeigt, daß das kapillare Saugen in diesem Fall analog einem Diffusionsprozeß beschrieben wird. Dabei wird der Stofffeuchtegradient als antreibendes Potential benutzt. Die Stofffeuchte ist in diesem Fall jedoch nur eine praktikable Hilfsgröße. Das antreibende Potential eines kapillaren Saugvorganges ist der Gradient der Oberflächenenergie des Systems aus Porenwandung und Porenmedium. Nach Wissen des Autors existiert zur Zeit kein brauchbareres Modell zur Berechnung von kapillaren Transportvorgängen in porösen Baustoffen als der zugrundeliegende Ansatz. Der Autor hält es durchaus für gerechtfertigt, ein solches Verfahren zu benutzen, wenn man sich über dessen Modellcharakter im klaren bleibt.

Temperaturabhängigkeit des Transportkoeffizienten FKU

Auch für den Transportkoeffizienten FKU wurde von Kießl /95/ ein Modell entwickelt, das über einen Temperaturfaktor ϵ eine Berechnung dieses Parameters als Funktion der Temperatur gestattet.

Feuchteabhängigkeit des Transportkoeffizienten FKU

Die Feuchteabhängigkeit des Transportkoeffizienten FKU wird nach Kießl /95/ über die folgende Gleichung berechnet:

$$FKU(u) = FKU_0 \cdot \exp(u/u_f \cdot \ln(FKU_f/FKU_0)) \quad (3.59)$$

u ist die Stofffeuchte. Der Index 0 bezeichnet die Stofffeuchte 0, der Index f die maximale freie Flüssigkeitsaufnahme. FKU_f wird in dem Simulationsverfahren über ein von Kießl /95/ in Kapitel 7/ angegebenes Näherungsverfahren aus dem Flüssigkeitsaufnahmekoeffizienten und der maximalen freien Flüssigkeitsaufnahme bestimmt. Das Verhältnis FKU_f/FKU_0 wird nach Kießl zu 10^4 angesetzt.

Gl. (3.59) stellt eine Näherung dar. Dies geht z.B. aus den Ergebnissen von Garrecht /66/ hervor, der die Feuchteabhängigkeit des Koeffizienten FKU für einige Materialien bestimmt hat. Die Genauigkeit des verwendeten Verfahrens reichte jedoch aus, um bei der Simulation der durchgeführten experimentellen Versuche den jeweiligen kapillaren Saugprozeß zufriedenstellend simulieren zu können.

"Huckepacktransport" gelöster Teilchen

Der sogenannte "Huckepacktransport" gelöster Teilchen während eines kapillaren Saugvorganges wird folgendermaßen berechnet. Werden gelöste Teilchen durch eine Grenzfläche aus einem Ortselement herastransportiert, ist die Transportleistung des "Huckepacktransportes" gleich der Transportleistung des kapillaren Saugens multipliziert mit dem Quotienten aus der Konzentration der gelösten Spezies und der Wasserkonzentration am Ortselement.

$$\Delta c_{i,1.Grf.,huc,g} = \Delta c_{i,1.Grf.,FKU,H_2O} \cdot c_{i,g} / c_{i,H_2O} \quad (3.60)$$

$$\Delta c_{i,2.Grf.,huc,g} = \Delta c_{i,2.Grf.,FKU,H_2O} \cdot c_{i,g} / c_{i,H_2O} \quad (3.61)$$

Werden gelöste Teilchen durch eine Grenzfläche in ein Ortselement hineintransportiert, muß der Quotient aus der Konzentration der gelösten Spezies und der Wasserkonzentration des benachbarten Ortselementes benutzt werden.

$$\Delta c_{i,1.Grf.,huc,g} = \Delta c_{i,1.Grf.,FKU,H_2O} \cdot c_{i+/-1,g} / c_{i+/-1,H_2O} \quad (3.62)$$

$$\Delta c_{i,2.Grf.,huc,g} = \Delta c_{i,2.Grf.,FKU,H_2O} \cdot c_{i+/-1,g} / c_{i+/-1,H_2O} \quad (3.63)$$

3.4.6 Diffusion von gelösten Teilchen

Im Falle der Diffusion gelöster Teilchen treten die Gradienten der Lösungskonzentrationen als antreibende Potentiale auf. Die verwendeten Diffusionskoeffizienten der gelösten Teilchen g sind definiert über die folgende Gleichung (mit M , Molarität):

$$n_{\text{DGT},g}^* = D \cdot \partial M / \partial x . \quad (3.64)$$

Zur numerischen Berechnung der Transportleistungen Δc in Mol/m^3 ist in diesem Fall entsprechend den Gl.n. (3.51) und (3.52) der Differentialquotient in Gl. (3.64) durch den Differenzenquotienten zu ersetzen. Innerhalb des entsprechenden Moduls des Simulationsverfahrens wird dabei mit der Konzentrations-einheit Molalität m (Mol/kg Lösungsmittel) gearbeitet. Dies hat den Vorteil, daß keine Information über die Dichte der Porenlösung benötigt wird. Außerdem ist die rechte Seite von Gl. (3.64) mit dem Quotienten $\Delta t/\Delta x_1$ sowie mit der Masse M_L des Lösungsmittels pro m^3 Probe zu multiplizieren.

$$\Delta c_{i,1,\text{Grf.},\text{DGT},g} = \frac{\Delta t}{\Delta x_1} \cdot M_L \cdot D_{i+1/2,n} \cdot \frac{m_{i+1,n} - m_{i,n}}{\Delta x_2} \quad (3.65)$$

$$\Delta c_{i,2,\text{Grf.},\text{DGT},g} = - \frac{\Delta t}{\Delta x_1} \cdot M_L \cdot D_{i-1/2,n} \cdot \frac{m_{i,n} - m_{i-1,n}}{\Delta x_2} \quad (3.66)$$

Berücksichtigung des Diffusionspotentials

Das Verfahren verwendet ionenspezifische Diffusionskoeffizienten. Die unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der gelösten Spezies führen dabei zum Aufbau eines elektrischen Diffusionspotentials. Der Gradient des Diffusionspotentials ist die Ursache eines zusätzlichen Transportvorganges, der letztlich zur elektrischen Neutralität der Lösung führt.

Die durch diesen Transportvorgang hervorgerufene Stoffmengenstromdichte des gelösten Ions g läßt sich nach Brdicka /28, S.647/ über die folgende Gleichung beschreiben:

$$n_g^* = z_g \cdot D_g \cdot m_g \cdot F / (R \cdot T) \cdot \partial \varphi / \partial x \quad (3.67)$$

Setzt man voraus, daß in der Porenlösung mineralischer Baustoffe tatsächlich eine elektrische Neutralität vorliegt, muß die Addition der Produkte aus der Ionenladung und der durch die "normale" Diffusion bzw. durch das Diffusionspotential hervorgerufenen Transportleistungen Null ergeben:

$$\sum_g z_g \cdot \Delta c_{g, \text{"normale" Diffusion}} + \sum_g z_g \cdot \Delta c_{g, \text{Transport Diffusionspotential}} = 0 \quad (3.68)$$

Die Transportleistungen Δc_g in Mol/m³ sind proportional zu den Stoffmengenstromdichten n_g^* nach Gl. (3.64) bzw. (3.67).

$$\Delta c_g = h \cdot n_g^* \quad (3.69)$$

Gl. (3.68) kann nach dem für alle Ionen konstanten Faktor $F \cdot h / (R \cdot T) \cdot \partial \varphi / \partial x$ aufgelöst werden. Damit lassen sich die durch das Diffusionspotential hervorgerufenen Transportleistungen Δc_g über die Gl.n. (3.67) und (3.69) berechnen:

$$\Delta c_{g, \text{Transport Diffusionspotential}} = -z_g \cdot D_g \cdot m_g \cdot \frac{\sum_g z_g \cdot \Delta c_{g, \text{"normale" Diffusion}}}{\sum_g z_g^2 \cdot D_g \cdot m_g} \quad (3.70)$$

Wesentlich bei dieser Korrektur ist, daß nicht mit den gesamten Stoffmengen der gelösten Teilchen in einem Ortselement gearbeitet wird, sondern nur die durch jeweils eine Grenzfläche eines Ortselements diffundierten Stoffmengen betrachtet werden.

Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten gelöster Spezies

Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten gelöster Spezies in Zementstein und Mörtel wird in der Literatur in der Regel über einen Arrhenius-Ansatz beschrieben /29,72,128/. Dieser Ansatz wurde auch in das Simulationsprogramm übernommen:

$$D = A \cdot \exp(-E_A / (R \cdot T)) \quad (3.71)$$

Man kann feststellen, daß die Temperaturabhängigkeit der Diffusion gelöster Teilchen im Porensystem eines Zementsteins viel stärker ist als in einer reinen Lösung oder z.B. in einem grobporigen quarzitisches Gestein /72,128/. Er-

klärt wird dies über den Einfluß der zeitweiligen Adsorption der Teilchen an den Porenwandungen. Durch diesen Adsorptionsvorgang wird die Diffusion verlangsamt. Mit steigender Temperatur fällt die Gleichgewichtskonstante des Adsorptionsprozesses ab und die Teilchen liegen vermehrt in gelöster statt in adsorbierter Form vor. Durch diesen zusätzlichen Prozeß steigt die Diffusionskonstante mit zunehmender Temperatur viel stärker an als bei einem reinen Diffusionsprozeß.

Page et al. /128/ ermittelten für die Chloriddiffusion in Zementsteinen aus Portlandzement mit Wasserzementwerten von 0,4, 0,5 und 0,6 Aktivierungsenergien E_A von 41,8, 44,6 und 32,0 kJ/Mol. Sie sind der Meinung, daß die Bindung von Chlorid durch Aluminatphasen im Vergleich mit anderen Parametern nur einen geringen Einfluß auf die Diffusionskoeffizienten hatte.

Goto und Roy /72/ ermittelten an Portlandzementstein mit einem Wasserzementwert von 0,4 Aktivierungsenergien von 50,2 kJ/Mol für Chlorid und 83,6 kJ/Mol für Natrium. Nach eigenen Berechnungen mit den tabellarisch angegebenen Diffusionskoeffizienten und Temperaturen müssen diese Werte jedoch fehlerhaft sein. Die eigenen Berechnungen ergaben 41,8 kJ/Mol für Chlorid und 59 kJ/Mol für Natrium.

Aus von Brodersen /29/ genannten Daten wurden ebenfalls Aktivierungsenergien berechnet. Verwendet wurde ein Portlandzementstein mit einem Wasserzementwert von 0,6. Die Berechnungen ergaben 45,3 kJ/Mol für Chlorid und 56 kJ/Mol für Natrium.

Man sieht, daß zwischen den Angaben der oben genannten Autoren eine gute Übereinstimmung besteht. Bei den durchgeführten Berechnungen wurde im Falle des Mörtels für alle negativen Ionen eine Aktivierungsenergie von 45,3 kJ/Mol und für alle positiven Ionen eine Aktivierungsenergie von 56,0 kJ/Mol angenommen. Im Falle des Sandsteins wurde für alle negativen Ionen eine Aktivierungsenergie von 22,8 kJ/Mol und für alle positiven Ionen eine Aktivierungsenergie von 20,8 kJ/Mol verwendet. Diese Daten beruhen auf den neu ausgewerteten Daten für Cl^- und Na^+ eines Quarzits von Goto und Roy /72/. Sie stehen in guter Übereinstimmung mit Daten wäßriger Lösungen (17,5 kJ/Mol bzw. 18,0 kJ/Mol /72/). Für gelöste Neutralteilchen wurde in allen Fällen eine Aktivierungsenergie von 17,5 kJ/Mol verwendet. Der Frequenzfaktor wird unter Verwendung der experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten bestimmt.

Feuchteabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten gelöster Spezies

Der Wassergehalt in einem porösen Stoff beeinflusst die Diffusion gelöster Spezies auf zweifache Weise. Zunächst ist die chemische Zusammensetzung der Porenlösung eine Funktion des Feuchtegehaltes des Materials. Die Diffusionskoeffizienten gelöster Teilchen sind wiederum eine Funktion der chemischen Zusammensetzung der Lösung. Modelle zur Beschreibung dieser Konzentrationsabhängigkeit werden bei Horvath /88/ genannt. Die Abweichung der Diffusionskoeffizienten von dem Fall einer idealen Lösung kann z.B. durch den folgenden Faktor angenähert werden (s.a. /178/):

$$1 + \frac{d(\ln \gamma)}{d(\ln c)} \quad (3.72)$$

Typische Verhältnisse von maximalen und minimalen Diffusionskoeffizienten gelöster Salze über den möglichen Konzentrationsbereich erreichen Werte von 2 bis 3. Die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten gelöster Spezies ist also relativ schwach und nicht vergleichbar mit der Feuchteabhängigkeit der Koeffizienten FDP und FKU.

Neben dieser Konzentrationsabhängigkeit kommt bei porösen Stoffen noch der Einfluß der Adsorption der Teilchen an den Porenwandungen hinzu. Bei abnehmendem Feuchtegehalt wird die Beweglichkeit gelöster Teilchen dadurch zusätzlich eingeschränkt.

In den hier durchgeführten Versuchen wurde die Diffusion gelöster Teilchen bei geringen Stofffeuchten in jedem Fall von kapillarem Saugen überlagert. Dies entspricht zumeist auch den realen Bedingungen an Bauteilen. Die Transportleistung des kapillaren Saugens über einen "Huckepacktransport" der mitgeführten Spezies ist um Größenordnungen höher als die Transportleistung der Diffusion gelöster Spezies in der Porenflüssigkeit. Die Diffusion gelöster Teilchen wird aus diesem Grund erst dann einen merklichen Einfluß auf den Gesamtprozeß bekommen, wenn die maximale freie Flüssigkeitsaufnahme erreicht ist und das kapillare Saugen zum Erliegen kommt.

Die Feuchte- und Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion gelöster Teilchen wurde deshalb vernachlässigt. In den Simulationsberechnungen wurden Werte zugrundegelegt, die an feuchtegesättigten Proben gemessen wurden.

3.4.7 Feuchte-Sorptionsisotherme

Die Veränderung der Materialfeuchte infolge chemischer Reaktionen wird durch die thermodynamische Berechnung des Phasenbestandes erfaßt. Die Berücksichtigung der physikalischen Feuchtespeicherung innerhalb der Transportberechnung geschieht über die Sorptionsisotherme, indem die relative Luftfeuchtigkeit im Porenraum des Materials zu jedem Zeitschritt und an jedem Ortselement aus der Materialfeuchte neu berechnet wird.

Die Sorptionsisotherme ist temperaturabhängig. Im Rahmen der normalen Temperaturschwankungen eines Bauteils ist diese Abhängigkeit jedoch nur schwach. Die Temperaturabhängigkeit der Sorptionsisotherme wurde deshalb bei den hier durchgeführten Berechnungen vernachlässigt. Da nur Befeuchtungsprozesse simuliert wurden, wurde ausschließlich die Adsorptionsisotherme verwendet.

3.4.8 Druckabhängigkeit der Transportparameter

Aufgrund der geringen Kompressibilität von Festkörpern ist zu erwarten, daß sich die Porenstruktur eines mineralischen Baustoffes unter einer mechanischen Spannung nicht wesentlich ändert. Dies gilt allerdings nur in den Lastbereichen, in denen noch keine ausgeprägte Mikrorißbildung auftritt. Im Gebrauchsbereich mineralischer Baustoffe kann man bei Belastung auf Druck eine solch starke Veränderung der Porenstruktur ausschließen. Im Simulationsverfahren wird deshalb davon ausgegangen, daß die Porenstruktur und damit die Transportparameter durch die lastabhängigen Verformungen nicht verändert werden. Verformungen aufgrund von Temperatur- und Feuchteänderungen wurden bislang ebenfalls vernachlässigt.

3.4.9 Veränderungen der Transportparameter durch den korrosiven Prozeß

Ein veränderter Phasenbestand hat über die Porenstruktur auch veränderte Transportkoeffizienten zur Folge. Die Diffusionskoeffizienten der gelösten Teilchen sowie der kapillare Transportkoeffizient FKU des Materials werden während der Simulation mit Hilfe der Modelle von Gaber /62/ aktualisiert.

Gaber hat Modelle entwickelt, mit denen wichtige Transportkoeffizienten verschiedener Mörtel als Funktion bestimmter Porositätskennwerte berechnet werden können. Einige Modelle verwenden den sogenannten Äquivalenzradius r_e , eine Größe, die aus der Porenradienverteilung des Materials berechnet werden muß. Einige Modelle kommen ohne diese Größe aus.

In der hier vorliegenden Arbeit wurden nur solche Modelle zur Korrektur der Transportkoeffizienten verwendet, in denen der Äquivalenzradius nicht auftritt. Anderenfalls müßte die Veränderung der Porenradienverteilung eines Materials durch einen korrosiven Prozeß simuliert werden. Dies wäre ein eigenständiges Forschungsthema, das im Rahmen dieser Arbeit nicht zu realisieren war. Wenn eine solche Simulation der Veränderung der Porenradienverteilung eines Baustoffes während eines korrosiven Prozesses gelänge, könnten weitere der Gaber'schen Modelle für diese Problematik nutzbar gemacht werden. Dies gilt auch für die Modelle von Garrecht /66/, mit denen die Sorptionsisotherme, die Transportkoeffizienten der Wasserdampfdiffusion, des kapillaren Saugens und der Permeabilität aus der Porenradienverteilung mit hoher Genauigkeit abgeleitet werden können und auch für die Ansätze aus der Disseration von Meng /116/ und die sogenannte Percolation-Theory /21,37,64,65,189/.

Experimentelle Daten über die Veränderung der Porenradienverteilung mineralischer Baustoffe während eines Korrosionsprozesses sind relativ selten /94,106,120/. Während der in dieser Arbeit durchgeführten Korrosionsversuche wurden deshalb stets Messungen der Porenradienverteilung der korrodierten Proben durchgeführt, um diese Datenbasis zu verbessern.

Zur Aktualisierung des Wasserdampfdiffusionskoeffizienten bzw. der Sorptionsisotherme während eines Korrosionsvorganges ist die Kenntnis der aktuellen Porenradienverteilung unumgänglich. Da darauf zunächst verzichtet werden mußte, ist das Simulationsprogramm bislang nur darauf ausgelegt, Korrosionsprozesse bei einmaliger Befeuchtung mit dem korrosiven Medium zu berechnen. In diesem Fall tritt eine Wasserdampfdiffusion nur in dem Probenbereich auf, der durch das korrosive Medium noch nicht vollständig befeuchtet worden ist, also kaum korrodiert ist. Gleiches gilt für die Sorptionsisotherme.

Modell zur Aktualisierung der Diffusionskoeffizienten gelöster Teilchen

Nach dem Gaber'schen Modell 1a /62/ läßt sich der Diffusionskoeffizient D von Chloridionen über folgende Gleichung beschreiben:

$$D = a \cdot \epsilon^{nG} \quad (3.73)$$

a ist der sogenannte Umwegfaktor, der die Abweichung der Poren von der idealisierten Form, zylindrisch und mit konstantem Querschnitt, beschreibt.

Die für den Transportprozeß wirksame Porosität ϵ wird von Gaber nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$\epsilon = \epsilon_{HG}^{1/4} \cdot (\epsilon_{HG} - \epsilon_v)^{1/4} \cdot \epsilon_w^{1/4} \cdot (\epsilon_w - \epsilon_v)^{1/4} \quad (3.74)$$

ϵ_v ist die Porosität der Verdichtungsporen, ϵ_w die offene Porosität, ermittelt durch Vakuum-Wasseraufnahme. Mit ϵ_{Hg} bezeichnet er die gesamte, dem Quecksilber bei 2000 bar zugängliche Porosität. Sie kann über die folgende Gleichung berechnet werden, falls die Trockenrohddichte ρ_{tro} in g/cm^3 und das mit der Quecksilberdruckporosimetrie erreichbare kumulative Porenvolumen KV_{Hg} in mm^3/g angegeben werden:

$$\epsilon_{Hg} = KV_{Hg} \cdot \rho_{tro}/10 \quad (3.75)$$

Die besten Ergebnisse erhielt Gaber mit $nG = 8$. Gl. (3.73) wird im vorliegenden Simulationsverfahren dazu benutzt, die Diffusionskoeffizienten der in der Porenflüssigkeit gelösten Teilchen zu aktualisieren.

Modell zur Aktualisierung des Transportkoeffizienten FKU

Der kapillare Wasseraufnahmekoeffizient w kann nach dem Gaber'schen Modell 1a /62/ berechnet werden zu:

$$w = a \cdot \epsilon^{nG} \cdot \epsilon_v^{mG} \quad (3.76)$$

ϵ wird wieder nach der Gl. (3.74) bestimmt. Gaber erhielt die besten Ergebnisse für $nG = 1,5$ und $mG = -0,25$.

Nach Gaber /62/ erhält man für die beiden Transportparameter Chlorid-Diffusionskoeffizient und Wasseraufnahmekoeffizient die besten Ergebnisse, wenn der Äquivalenzradius bei den Berechnungen unberücksichtigt bleibt. Die Ergebnisse für den kapillaren Wasseraufnahmekoeffizienten lassen sich bei Verwendung eines Modells 2 (Berücksichtigung von Grenzradien) noch verbessern.

Kombiniert man die Gl. (3.76) mit dem von Kießl /95, Bild 45/ angegebenen Näherungsverfahren zur Bestimmung des Koeffizienten FKU als Funktion des Wasseraufnahmekoeffizienten und der maximalen freien Wasseraufnahme, hat man ein Modell zur Hand, mit dem sich auch die Veränderung des Transportkoeffizienten FKU während eines Korrosionsprozesses beschreiben läßt.

Veränderungen der zugrundeliegenden Materialparameter durch den korrosiven Prozeß

Für die Aktualisierung der Diffusionskoeffizienten der gelösten Teilchen und des Transportkoeffizienten FKU werden folgende zugrundeliegende Materialkennwerte benötigt: die Porosität der Verdichtungsporen, die im Quecksilberdruckversuch zugängliche Porosität (anfänglich berechnet aus dem kumulativen Volumen und der Trockenrohddichte), die Porosität gemessen durch Vakuum-Wasseraufnahme und die maximale freie Flüssigkeitsaufnahme.

Die Transportkoeffizienten und diese Materialparameter müssen für das zu untersuchende Material experimentell bestimmt oder aus der Literatur entnommen werden. Anschließend wird der Umwegfaktor a des jeweiligen Transportmechanismus berechnet. Unter der Annahme eines konstanten Umwegfaktors kann die Veränderung der Transportparameter über die Veränderung der zugrundeliegenden Materialparameter berechnet werden. Innerhalb der Simulation werden also nicht direkt die Transportparameter aktualisiert, sondern die oben genannten Porositätskennwerte.

Die maximale freie Flüssigkeitsaufnahme u_f wird über die folgende Gleichung aktualisiert.

$$u_{f,t} = \frac{V_{fP,t0} + \epsilon_{w,t0} - V_{fP,t}}{\epsilon_{w,t0}} \cdot u_{f,t0} \quad \epsilon_w (0 \dots 1) \quad (3.77)$$

Dabei ist V_{FP} das Gesamtvolumen der festen Phasen. Es wird aus der Konzentration, dem Molgewicht und der Dichte der einzelnen Spezies errechnet. Dabei müssen auch inerte Materialien, die für die Berechnung des Phasenbestandes nicht relevant sind (z.B. Zuschläge), berücksichtigt werden. Unhydratisierte Klinkerreste wurden bei den hier durchgeführten Berechnungen vernachlässigt. Der Index t_0 kennzeichnet den Anfangswert des unkorrodierten Materials. Wenn näherungsweise die gesamte Porosität des Materials als offene Porosität vorliegt, kann ϵ_{w,t_0} auch durch den Ausdruck $1 - V_{FP,t_0}$ ersetzt werden. In analoger Weise wird die im Quecksilberdruckversuch zugängliche Porosität und die Porosität bei Vakuum-Wasseraufnahme aktualisiert. Die Porositätskennwerte müssen in diesem Fall als Zahlenwerte im Bereich von 0...1 angegeben werden. Die Trockenrohichte wird ebenfalls analog zur Gl. (3.77) über den Quotienten aus der aktuellen und der ursprünglichen Trockenmasse des Materials aktualisiert.

Gl. (3.77) zeigt, daß die zu aktualisierenden Materialkennwerte als Verhältniswerte zu den am Anfang experimentell gemessenen Ausgangswerten berechnet werden. Dies hat den Vorteil, daß die Korrektur der Porositäts- und Transportparameter am Anfang sehr genau ist und erst mit fortschreitender Korrosion immer ungenauer wird.

Dem Modell liegt die Näherung zugrunde, daß sich das Volumen der Verdichtungsporen während eines korrosiven Prozesses nicht wesentlich ändert. Die Verdichtungsporen werden zwar im Gegensatz zu den Gelporen von dem aggressiven Medium durchströmt, ihre Oberfläche ist aber im Vergleich zur Oberfläche der Kapillarporen sehr klein. Da die Geschwindigkeit von heterogenen Reaktionen abhängig ist von der Oberfläche, ist der Stoffumsatz an der inneren Oberfläche der Verdichtungsporen im Vergleich mit den Kapillar- und den Verbundporen sicherlich relativ klein. Diese Vorgehensweise ist nicht anwendbar, wenn bei der korrosiven Reaktion Phasen neu gebildet werden, die ein sehr plastisches Materialverhalten zeigen, z.B. Gele bei der Alkalireaktion. In diesem Fall werden sicherlich auch die Luftporen aufgefüllt.

Vorgehensweise bei starker Vergrößerung der Porosität

Tritt während eines korrosiven Angriffs eine sehr starke Vergrößerung der Porosität auf, werden mit dem oben beschriebenen Näherungsverfahren Transportkennwerte berechnet, die größer sind als die entsprechenden Transportkenn-

werte in einem luft- bzw. flüssigkeitsgefüllten Volumen. Dies ist ein physikalisch nicht sinnvolles Ergebnis.

Nach Garboczi /64/ können die Diffusionskoeffizienten D gelöster Ionen in einem porösen Material aus dem entsprechenden Diffusionskoeffizienten im reinen Lösungsmittel D_0 , der Porosität p und einem Umwegfaktor a nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$D = D_0 \cdot p \cdot a \quad (3.78)$$

Gl. (3.78) wird als Grenzkriterium für die Diffusionskoeffizienten gelöster Spezies benutzt, wobei der Umwegfaktor a auf 1 gesetzt wird. Im Simulationsverfahren können die Diffusionskoeffizienten gelöster Spezies in dem korrodierenden Material nicht größer werden als die entsprechenden Diffusionskoeffizienten in der angreifenden Lösung, multipliziert mit der offenen Porosität des Materials.

Berücksichtigung einer Ribbildung

Während eines treibenden Angriffs können in dem zu untersuchenden Material Risse entstehen. Da mit dem vorliegenden Simulationsprogramm bisher nur eindimensionale Transportvorgänge berechnet werden können, können Risse nur durch eine Korrektur der Transportprozesse an dem jeweiligen Ortselement, also durch eine "verschmierte" Betrachtungsweise erfaßt werden. Die durchzuführende Korrektur hängt dabei stark von der Art des treibenden Prozesses, der Bauteilgeometrie, der Geometrie der zu erwartenden Risse und dem eventuellen Flüssigkeitsstand bzw. den Strömungsverhältnissen in der angreifenden Lösung ab.

Die Simulation der Probendehnung wird in Kapitel 3.6 beschrieben. Im Simulationsalgorithmus wird davon ausgegangen, daß eine Ribbildung beim Überschreiten der Zugbruchdehnung des Materials einsetzt.

Durch die Ribbildung erhalten weiter innen in der Probe liegende Ortselemente, die im ungerissenen Fall keinen direkten Kontakt zur angreifenden Lösung haben, eine Grenzfläche zu dem in dem Rib vordringenden Medium. Im Si-

mulationsmodell wird bei entstandenem RiB ein zusätzlicher Diffusionsprozeß durch diese Grenzfläche berechnet.

Bei den durchgeführten experimentellen Untersuchungen konnte eine RiBbildung bei Einlagerung von Mörtelproben in eine sulfathaltige Lösung beobachtet werden (s. Kap. 5.3). Die Risse verliefen parallel und in geringem Abstand zur seitlichen Abdichtung der zylinderförmigen Proben. Als neue Grenzfläche wurde aufgrund dieser RiBform die Mantelfläche des jeweiligen Ortselementes angesetzt. Die angreifende Lösung drang in diesem Fall also senkrecht zur normalen Diffusionsrichtung ein. Betrachtet man die diffusiven Massenstromdichten in einem zylinderförmigen Ortselement, stellt man fest, daß man die Transportleistung durch die Mantelfläche annähern kann, indem man die entsprechende Transportleistung durch die Grundfläche berechnet und mit dem Faktor $4 \cdot \text{Ortselementdicke/Durchmesser}$ multipliziert.

Es wurde angenommen, daß in dem RiB die Konzentrationen der angreifenden Lösung vorliegen. Diese Annahme ist durch die sehr schnelle Diffusion im RiBbereich gerechtfertigt. Außerdem kam es bei den entsprechenden Versuchen bei großen Dehnungen auch zu einer seitlichen Absprengung bzw. Durchlöcherung der Abdichtung, so daß das korrosive Medium die Proben auch direkt von der Seite angreifen konnte.

3.5 Aktualisierung der Materialfestigkeit während des Korrosionsprozesses

Die Aktualisierung der Materialfestigkeit spielt im Falle eines lösenden Angriffs eine entscheidende Rolle für die Berechnung der Abtragungsraten. Reicht die Restfestigkeit des korrodierten Materials nicht mehr aus, um das Eigengewicht zu tragen, einem vorbeiströmendem Medium zu widerstehen oder einem sonstigen Verschleiß standzuhalten, wird die Oberfläche des Werkstoffes abgetragen. Die Restfestigkeit des Materials und die eventuelle Abtragungsrate der Oberfläche sind in jedem Fall entscheidende Kriterien für die Gebrauchsfähigkeit eines Bauteils.

3.5.1 Bekannte Ansätze zur Berechnung der Festigkeit von porösen Stoffen

Die Festigkeit von Werkstoffen hängt von den Festigkeiten der einzelnen Phasen sowie ihrem Kornverband ab. Liegen ausgerichtete und in Bezug auf die Festigkeit anisotrope Phasen vor, verhält sich auch der Werkstoff selbst anisotrop. Ist der Werkstoff porös, hängt die Festigkeit sehr stark von dem Absolutwert der Porosität und der Porenstruktur ab. Einerseits vermindern Poren den tragenden Querschnitt eines Bauteils, andererseits wirken sie als innere Kerben.

Wichtig für die Veränderung der Festigkeit eines Materials im Falle eines Korrosionsprozesses ist auch das Gefüge /124/. Im Falle eines homogenen Werkstoffes muß ein großer Volumenanteil des Materials zerstört werden, um einen größeren Festigkeitsverlust hervorzurufen. Im Falle eines Betons oder eines Sandsteins muß nur das Bindemittel entfernt werden, um das Material völlig zu entfestigen. Dieses Bindemittel nimmt nur einen vergleichsweise geringen Anteil am Gesamtvolumen des Werkstoffes ein.

Der Einfluß der räumlichen Verteilung der Einzelphasen und damit des Kornverbandes auf die Festigkeit kann mit FEM-Berechnungen simuliert werden. In solchen Berechnungen können z.B. die einzelnen Komponenten eines Betons und die Kontaktzonen zwischen Zementstein und Zuschlag als Ortselemente dargestellt werden. Auch bei einem solchen Ansatz bleibt das Problem erhalten, die Veränderungen der mechanischen Eigenschaften der Betonkomponenten und der Kontaktzonen durch einen Korrosionsprozeß beschreiben zu müssen. Diese Algorithmen benötigen auch erhebliche Rechenzeiten. Die Integration eines solchen Modells in das Simulationsverfahren erschien dem Autor deshalb zur Zeit nicht möglich.

Das Simulationsverfahren beschränkt sich deswegen darauf, den Einfluß der Porosität und den Einfluß der Veränderung der Volumenanteile der Einzelphasen auf die Festigkeit näherungsweise zu beschreiben.

Die bekanntesten Ansätze zur Berechnung der Festigkeit poröser Stoffe in Abhängigkeit von der Gesamtporosität stellen die folgenden vier Gleichungen dar.

$$\text{Balshin /17/:} \quad \beta = \beta_0 \cdot (1-p)^b \quad (3.79)$$

$$\text{Ryshkewitch /141/:} \quad \beta = \beta_0 \cdot e^{-a \cdot p} \quad (3.80)$$

$$\text{Schiller /143/:} \quad \beta = \beta_0 \cdot \ln a/p \quad (3.81)$$

$$\text{Hasselmann /82/:} \quad \beta = \beta_0 \cdot (1-a \cdot p) \quad (3.82)$$

Dabei ist p die Gesamtporosität des Materials und β_0 eine Größe, die die Festigkeit des Materials bei einer Porosität von Null beschreibt. Odler und Rösler /126/ berücksichtigen die Porenstruktur, indem sie die Porosität in drei Klassen einteilen:

$$\beta = \beta_0 - a \cdot p_{<10\text{nm}} - b \cdot p_{10-100\text{nm}} - c \cdot p_{>100\text{nm}} \quad (3.83)$$

Atzeni et al. /12,13/ berücksichtigen die Porenradienverteilung durch die Einführung des sogenannten Hauptverteilungsradius r_m , der folgendermaßen berechnet wird:

$$\ln r_m = \frac{\sum_q (V_q \cdot \ln r_q)}{\sum V_q} \quad (3.84)$$

wobei V das Porenvolumen darstellt. Sie kommen damit zu dem Ansatz:

$$\beta = a \cdot \beta_c (1-p) / r_m^{0,5} \quad (3.85)$$

Dabei ist β_c die sogenannte charakteristische Festigkeit des Materials. Sie beschreibt wiederum die Festigkeit bei einer Porosität von Null.

Viele Werkstoffe, z.B. Beton oder Sandstein, bestehen aus einem Haufwerk von Körnern, die mit einem Bindemittel verklebt sind. Da ein solches Material ohne das Bindemittel keinerlei Festigkeit aufweist, sollte für p in einem solchen Fall die Gesamtporosität des Bindemittels, nicht die Gesamtporosität des Werkstoffes benutzt werden.

3.5.2 Zur Festigkeitsberechnung im Simulationsmodell

Während eines Korrosionsprozesses tritt eine Veränderung des Phasenbestandes eines Werkstoffes auf. Dies führt zu einer Veränderung der Porosität und auch zu einem veränderten β_0 , da die verschiedenen festen Phasen stark unterschied-

liche Beiträge zur Festigkeit eines Werkstoffes leisten. Um den Einfluß der veränderten Volumenanteile der einzelnen festen Phasen auf die Festigkeit näherungsweise zu beschreiben, wurde der folgende Ansatz benutzt:

$$\beta_0 = \sum_i (V_i \cdot \beta_{c,i}) \quad (3.86)$$

Zur Berechnung von β_0 ist über alle festen Phasen i des Bindemittels zu summieren. V_i stellt den volumetrischen Anteil der Phase i am festen Bindemittelvolumen dar. Die Summe aller V_i wird auf 1 normiert. $\beta_{c,i}$ ist die charakteristische Festigkeit der Phase i . Gl. (3.86) wurde mit dem Ansatz von Balshin verbunden, da diese Gleichung in jedem Fall sicherstellt, daß bei einer Porosität von 1 die Festigkeit auf 0 zurückgeht:

$$\beta = \sum (V_i \cdot \beta_{c,i}) \cdot (1-p)^b \quad (3.87)$$

Nach der ersten Berechnung des Phasenbestandes des zu untersuchenden Materials wird mit Hilfe von Gl. (3.87) der Koeffizient b berechnet. Unterliegt das Material dann einem Korrosionsprozeß, ändern sich die Volumenanteile V_i der einzelnen festen Phasen sowie die Porosität p des Bindemittels. Unter Beibehaltung des Koeffizienten b wird dann die veränderte Festigkeit an dem jeweils betrachteten Ortselement zu jedem Zeitschritt neu berechnet.

3.5.3 Vorhandene Daten zur charakteristischen Festigkeit

Beaudoin und Ramachandran berichten in /19/ über die zeitliche Entwicklung der Druckfestigkeit während der Erhärtung der Zementklinkerphasen. Sie haben gleichzeitig die entsprechenden Porositäten dokumentiert und über eine Regressionsrechnung die charakteristische Festigkeit der erhärteten Materialien bestimmt.

Die Daten für die Klinkerphasen C_2S und C_3S wurden über eine Regressionsrechnung nach Gl. (3.87) neu ausgewertet. Ausgehend von dem hier verwendeten Ansatz wurde das Volumen des gleichzeitig gebildeten $Ca(OH)_2$ dabei berücksichtigt. Dem Calciumhydroxid wird in der Literatur nur ein sehr geringer Beitrag zur Festigkeit von zementgebundenen Werkstoffen zugesprochen /89/. Da die charakteristische Festigkeit des Calciumhydroxids experimentell nicht bestimmt werden konnte, wurde sie deshalb auf Null gesetzt. Für die Berechnung

der Volumenanteile wurde von der Bildung von $C_3S_2H_3$ ausgegangen und vorausgesetzt, daß im Falle der C_3S -Hydratation pro Mol C-S-H drei Mol $Ca(OH)_2$ entstehen und im Falle der C_2S -Hydratation pro Mol C-S-H ein Mol $Ca(OH)_2$ entsteht. Im Falle der C_2S bzw. der C_3S -Hydratation wurde für die C-S-H-Phase eine charakteristische Druckfestigkeit von 438 N/mm² bzw. 365 N/mm² ermittelt. Bei den durchgeführten Simulationsberechnungen wurde für alle Endglieder der C-S-H-Mischungsreihe die charakteristische Druckfestigkeit 365 N/mm² benutzt, da das C_3S mengenmäßig überwog. Außerdem wurde von Beaudoin und Ramachandran /19/ im Falle der C_3S -Hydratation auch eine Probe mit sehr geringer Porosität untersucht, so daß die ermittelte charakteristische Druckfestigkeit in diesem Fall zuverlässiger erschien.

Die entsprechenden Daten für C_3A und C_4AF wurden nicht ausgewertet, da von Beaudoin und Ramachandran /19/ eine sulfatfreie Erhärtung untersucht wurde, was den Verhältnissen im Zementstein nicht entspricht. Für die Aft- und AFm-Spezies des Zementsteins wurde näherungsweise die gleiche charakteristische Druckfestigkeit angenommen wie für die C-S-H-Spezies.

Die charakteristische Druckfestigkeit von Calcit wurde als 240 N/mm² angesetzt, dies entspricht der maximalen Druckfestigkeit natürlicher, dichter Kalksteine /137/. Krenkler /105/ nennt für Gips eine maximale Druckfestigkeit von 70 N/mm². Bei hohen Feuchtigkeiten sind bei Gips jedoch nur ca. 30 % der Trockenfestigkeit erreichbar. Für Gips wurde deshalb eine charakteristische Druckfestigkeit von 21 N/mm² benutzt.

Charakteristische Festigkeit von amorphem SiO_2

Das wichtigste Endprodukt eines lösenden Angriffs auf Zementstein ist amorphes SiO_2 /48/. Aufgrund der Bedeutung dieser Substanz für die Stabilität der korrodierten Zementsteinoberfläche wurde versucht, deren charakteristische Spaltzugfestigkeit experimentell zu ermitteln.

Dazu wurden Proben von amorphem SiO_2 aus einer Lösung von Tetraethylorthosilikat (TEOS) in einem gleichem Volumen Ethanol durch Fällung mit Ammoniaklösung (37 %) hergestellt. Diese Methode wird von Edgar /54/ und Hamilton und Henderson /79/ beschrieben. Die Gelkörper wurden bei Raumtemperatur über Kieselgel getrocknet. Im Porenraum dieser Körper wurden dann wiederholte Fällungen

durchgeführt. Auf diese Weise wurden 14 Proben unterschiedlicher Porosität hergestellt, deren Spaltzugfestigkeit und offene Porosität anschließend untersucht wurden. Leider gelang es nicht, vergleichsweise dichte Proben herzustellen. Die dichteste Probe erreichte lediglich eine offene Porosität von 58 Vol.% bei einer Spaltzugfestigkeit von $1,05 \text{ N/mm}^2$. Die anschließende Regressionsrechnung auf der Grundlage von Gl. (3.87) und Extrapolation auf eine Porosität von Null ergab daher den unrealistisch hohen Wert von 560 N/mm^2 für die charakteristische Spaltzugfestigkeit. Diese Berechnung zeigt jedoch, daß amorphes SiO_2 durchaus eine hohe charakteristische Festigkeit aufweist. Die geringe Festigkeit korrodierter Restschichten, die mit amorphem SiO_2 gebunden sind, beruht lediglich auf deren außerordentlich hohen Porositäten. Als Näherungswert für die charakteristische Druckfestigkeit von amorphem SiO_2 wurde daher die Druckfestigkeit von Quarzglas verwendet, das nahezu porenfrei ist. Quarzglas besitzt eine Druckfestigkeit von 1150 N/mm^2 , eine Zugfestigkeit von 50 N/mm^2 und eine Biegezugfestigkeit von $67 \text{ N/mm}^2 / 84/$.

3.6 Berechnung der Materialschädigung durch treibende Prozesse

Im Rahmen des hier beschriebenen Forschungsprojektes wurden Korrosionsexperimente an einem Mörtel im Kontakt mit Natriumsulfatlösungen durchgeführt und rechnerisch simuliert. Die folgenden Ausführungen über Treibprozesse beziehen sich deshalb vor allem auf das Sulfatreiben durch Ettringitbildung. Ein Überblick über die Problematik der Ettringitbildung in Beton wurde bereits in Kapitel 2.2 gegeben. Die folgenden Kapitel setzen einen ursächlichen Zusammenhang zwischen einer Ettringitneubildung und einer korrosiven Dehnung voraus. Weiterhin wird davon ausgegangen, daß der Ettringit aus der Porenlösung entsteht. In welcher Form der Ettringit gebildet wird (kristallin oder amorph), spielt dabei keine Rolle. Für das im Simulationsverfahren benutzte Modell müssen allerdings die Dichten der Spezies bekannt sein. Da dem Autor nur Daten von kristallinem Ettringit vorlagen, beziehen sich die hier durchgeführten Berechnungen nur auf die kristalline Form.

3.6.1 Berechnung der durch Treibprozesse hervorgerufenen Spannungen

Bei der korrosiven Neubildung von Phasen im Porensystem eines Baustoffes kann es unter bestimmten Bedingungen zur Bildung von Drücken auf das vorhandene

Feststoffgerüst des Baustoffes kommen. Kristallisationsdrücke können bei einer räumlich behinderten Kristallisation aus einer übersättigten Lösung entstehen. Eine solche Übersättigung kann z.B. durch die Zufuhr gelöster Spezies, durch einen Entfeuchtungsprozeß oder eine rasche Abkühlung des Materials hervorgerufen werden. Kristallisationsdrücke sind mehrfach experimentell bestimmt worden /42,43/ (Weitere Literaturhinweise finden sich in /99/). Hydratationsdrücke entstehen, wenn Salze in mehreren Hydratstufen existieren und im vorliegenden Temperatur- bzw. Feuchteintervall Übergänge zum wasserreicheren Hydrat auftreten.

Angaben über die Berechnung von Kristallisations- bzw. Hydratationsdrücken findet man z.B. in den folgenden Literaturstellen: /42,43,49,51,52,57,121,182,186,187,193,194/ bzw. /121,186,188/. Im Rahmen der hier durchgeführten Arbeit wurde vom Autor eine kritische Übersicht über diese Thematik veröffentlicht /154/. Die Berechnung dieser Drücke ist nach Meinung des Autors nicht auf kristalline Substanzen beschränkt, insofern ist der Begriff Kristallisationsdruck irreführend, auch wenn er als fester Begriff eingeführt ist und auch in dieser Arbeit verwendet wird. Im folgenden wird nur auf die Berechnung von Kristallisationsdrücken näher eingegangen. Zur Berechnung von Hydratationsdrücken wird auf /154/ und /121/ verwiesen.

Gleichungen zur Berechnung des Kristallisationsdruckes

In den genannten Arbeiten wird der Kristallisationsdruck (linearer Wachstumsdruck nach Nägele /121/) auf einen Übersättigungszustand zurückgeführt /154,193,194/:

$$P = P_s - P_0 = \frac{R \cdot T}{V_m} \cdot \ln \frac{K}{K^0} \quad (3.88)$$

Dabei bedeuten: P Kristallisationsdruck, P_s Druck in der sich bildenden festen Phase, P_0 Druck in der Lösung, R allgemeine Gaskonstante, T absolute Temperatur, V_m molares Volumen der festen Phase, K aktuelles Ionenprodukt dieser Phase und K^0 Ionenprodukt im Gleichgewichtszustand (Löslichkeitsprodukt). Gl. (3.88) setzt voraus, daß der Druck P_0 der Lösung während des Kristallisationsprozesses konstant bleibt, also ein offenes Porensystem vorliegt.

Im Falle einer Kristallisation in einem lösungsgefüllten, abgeschlossenen Hohlraum kann der Kristallisationsdruck nach folgender Gleichung berechnet werden /121/:

$$p = \frac{V_{1,s} - V_1}{V_{1,s} \cdot \beta} + P_0 \quad (3.89)$$

Dabei bedeuten: $V_{1,s}$ Volumen von Lösung und Kristall im Gleichgewicht, V_1 Volumen der übersättigten Lösung, β Kompressibilitätskoeffizient und P_0 Atmosphärendruck.

Die Gln. (3.88) und (3.89) beziehen sich auf die Kristallisation in einem offenen bzw. geschlossenen Hohlraum. In mineralischen Baustoffen liegt jedoch ein System miteinander verbundener Poren mit verschiedenen Radien vor. In diesem Fall treten weitere Effekte auf, die den Kristallisationsdruck beeinflussen und auf die porenradienabhängige Oberflächenenergie der sich bildenden Kristalle zurückzuführen sind. Das Problem der Kristallisation in miteinander verbundenen Poren mit unterschiedlichen Radien wurde von Everett /58/ im Zusammenhang mit der Eisbildung in Böden untersucht. Everett hat die folgende Gleichung zur Berechnung des Kristallisationsdruckes abgeleitet, wobei r_1 und r_2 die Radien zweier miteinander verbundener, flüssigkeitsgefüllter Poren sind (zur Ableitung dieser Gleichung s. Kap. 3.6.2):

$$P = 2 \cdot \sigma \cdot (1/r_2 - 1/r_1) \quad (3.90)$$

Dieses Modell wurde von Fitzner und Snethlage auf die Kristallisation von Salzen in porösen Baustoffen übertragen /59/. Unter Zuhilfenahme von porengeometrischen Modellen konnten dabei Zusammenhänge zwischen dem Verwitterungsverhalten von Natursteinen und den berechneten Kristallisationsdrücken aufgezeigt werden. Ähnliche Berechnungen wurden von Franke und Schumann für Ziegel angestellt /61/.

Mit den genannten Gleichungen sind in der Vergangenheit Drücke für verschiedene vorgegebene Temperaturen, Übersättigungen und relative Feuchten sowie für unterschiedliche Porenradienverteilungen berechnet worden. Man kennt also den Größenordnungsbereich, in dem sich der Kristallisations- und Hydrationsdruck einzelner Substanzen theoretisch bewegen kann. Nach Meinung des Autors kann man jedoch nicht davon sprechen, daß mit einer der Gln. (3.88),

(3.89) oder (3.90) der Kristallisationsdruck eines Salzes in einem porösen Werkstoff berechnet werden kann. Die Gleichungen beschreiben verschiedene Komponenten des tatsächlichen Kristallisationsdruckes und stehen nach Meinung des Autors zur Zeit völlig unverbunden nebeneinander. Die Berechnung von Kristallisations- und Hydratationsdrücken ist bisher auch nicht im Zusammenhang mit einer Berechnung des Wärme-, Feuchte- und Stoffhaushaltes eines Bauteils betrachtet worden. Eine zeit- und ortsabhängige quantitative Berechnung der tatsächlichen Drücke in einem Bauteil ist deshalb bisher nicht möglich.

Um eine solche Berechnung des Kristallisationsdruckes durchzuführen, muß vor allem die momentane Übersättigung der Porenlösung an der kristallisierenden Substanz berechnet werden können. Der maximale Hydratationsdruck einer Substanz hängt davon ab, wie weit der Dampfdruck einer hydratisierenden Substanz vom aktuellen Wasserdampfdruck während eines Befeuchtungsprozesses überschritten wird. In beiden Fällen ist eine Simulation nur über eine Kombination aus einer thermodynamischen und einer reaktionskinetischen Berechnung des Phasenbestandes und einer Berechnung des Wärme-, Feuchte- und Stofftransportes möglich. Ein Grundstock dafür ist mit dem vorliegenden Simulationsalgorithmus vorhanden, auch wenn dieser zur Zeit kein Modul zur Wärmetransportberechnung enthält. Außerdem muß die eventuelle, zeitabhängige Veränderung der Porenradialverteilung erfaßt werden, und es sind detaillierte reaktionskinetische Untersuchungen der entsprechenden Kristallisations- und Hydratationsreaktionen durchzuführen.

Der Autor sieht in dieser Thematik einen erheblichen Forschungsbedarf. Dies ist auch die Ansicht der Denkmalpflege /32, S.54/ im Bereich der historischen Gebäude. Gleichzeitig ist der Autor überzeugt, daß die Chance besteht, in der Problematik der Materialschädigung durch Kristallisations- und Hydratationsprozesse in den nächsten Jahren Fortschritte erzielen zu können.

Poreninnendruck und Materialfestigkeit

Die durch Kristallisations- und Hydratationsdrücke hervorgerufenen Spannungen sind im Gegensatz z.B. zu Temperaturspannungen an lokale Treibzentren gebunden. Es muß eine inhomogene Spannungsverteilung entstehen. Eine Materialschädigung (Ribbildung) ist dann zu erwarten, wenn die durch den Poreninnendruck hervorgerufenen Spannungen lokal die Zugfestigkeit des Materials überschrei-

ten. Nach Girkmann /69/ und Bentrup /20/ läßt sich die maximale Zugspannung in der Porenwandung einer Zylinderpore (dickwandiges Rohr) über die folgende Gleichung berechnen:

$$\sigma_{z,\max} = P \cdot \frac{1 + r_1^2/r_2^2}{1 - r_1^2/r_2^2} \quad (3.91)$$

P ist der Poreninnendruck, r_1 der Radius der freien Porenöffnung und r_2 der Radius der äußeren Zylinderwandung. Man kann erkennen, daß ein direkter Vergleich zwischen dem Poreninnendruck und der Materialfestigkeit nur möglich ist, wenn die Dicke der Porenwandung sehr viel größer ist als der Porendurchmesser. Dieser Grenzfall ist in porösen mineralischen Baustoffen jedoch in der Regel nicht gegeben.

Als Fazit kann aus diesen Überlegungen entnommen werden, daß die Berechnung von Kristallisations- und Hydratationsdrücken in Zukunft herangezogen werden sollte, um zu entscheiden, ob eine Phase unter gegebenen Randbedingungen treibend wirkt oder nicht. Bisher ist eine zeit-, orts- und porenradienabhängige Berechnung der durch Kristallisationsvorgänge hervorgerufenen Spannungen in einem Bauteil nicht möglich. Das Simulationsmodell muß deshalb zur Zeit voraussetzen, daß bestimmte Substanzen, z.B. aluminiumreicher Ettringit, stets treibend wirken, andere dagegen nie.

Kann eine Spezies treibend wirken, dann ist die durch sie hervorgerufene Dehnung des Bauteils die wichtigste Kenngröße der Bauteilschädigung. Eine Dehnung kann jedoch aus den Kristallisations- bzw. Hydratationsdrücken nicht abgeleitet werden.

3.6.2 Zum Problem der Treibdehnungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Modell entwickelt, das die Treibdehnung eines Bauteils über das Volumen der neu gebildeten Phasen und die Porenradienverteilung des Werkstoffes beschreibt. Dieser Algorithmus wird im nächsten Kapitel beschrieben. Zunächst sollen die Beobachtungen und Überlegungen aufgezeigt werden, die zu diesem Modell hingeführt haben.

In der Literatur gibt es Ansätze zur Berechnung von Treibdehnungen in zementgebundenen Werkstoffen. Diese beziehen sich jedoch hauptsächlich auf Dehnungen während der Hydratation von Quellzementen (Crystal-Growth-Theory, s. Kap. 2.2). Die entsprechenden Theorien sind deshalb nicht ohne weiteres auf das Treiben schon erhärteter Baustoffe übertragbar.

Von manchen Autoren wurde beobachtet, daß Dehnungen erst nach Abschluß einer Ettringitneubildung auftraten. Dies könnte eventuell durch eine nachträgliche Wasseraufnahme oder über eine Um- bzw. Sammelkristallisation des Ettringits erklärt werden (mündliche Mitteilung Dr. H.M. Sylla, Forschungsinstitut der Zementindustrie).

Entsprechende Beobachtungen konnten im Rahmen der hier durchgeführten experimentellen Untersuchungen an einem Zementmörtel nicht gemacht werden. Die zu beobachtenden Dehnungen waren zeitlich und örtlich eng an die Ettringitkonzentrationen gekoppelt (s. Kap. 5.3.3). Bei Entnahme der Proben aus der Sulfatlösung und Lagerung in 100 % relativer Feuchte kamen die Probendehnungen sehr schnell zum Erliegen. Dehnungen, die nicht direkt an eine Neubildung der treibenden Phasen gekoppelt sind, können deshalb mit dem Simulationsverfahren nicht berechnet werden.

Reaktionskinetische Überlegungen

Im Falle des Ettringittreibens zementgebundener Baustoffe sind vorhandene feste Phasen der Porenwänden an der Reaktion beteiligt (AFm sowie Calciumhydroxid). Gleichzeitig stellt die Porenwandung Kristallisationskeime für die Ettringitbildung zur Verfügung. Die Neubildung von Ettringit im Porensystem eines Baustoffes ist deshalb eine heterogene Reaktion unter Beteiligung der Porenwandung. Bei einer heterogenen Reaktion in einem Porensystem ist der Stoffumsatz pro Zeit proportional zur auf das Porenvolumen bezogenen Oberfläche der Porenwandung. Der Autor ist deshalb der Meinung, daß bei gleichem Übersättigungszustand der Porenlösung und gleichem Porenvolumen die Reaktionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional zum Porenradius zunimmt. Mehrere Poren mit kleinerem Radius werden bei gleichem Porenvolumen und gleichem Übersättigungszustand also schneller aufgefüllt als wenige Poren mit größerem Radius. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß bei dem jeweiligen Porenra-

dus aus thermodynamischen Gründen eine Phasenneubildung überhaupt möglich ist (s.u.).

Grad der Auffüllung des Porenraumes

Zur Klärung der Frage, inwieweit der Porenraum während eines Sulfattreibens durch eine Ettringitbildung aufgefüllt wird, kann im Prinzip die Porenradienverteilung entsprechender Proben herangezogen werden. Allerdings muß man beachten, daß der Ettringit bei der Probentrocknung, die einer solchen Untersuchung normalerweise vorangeht, dehydratisiert und zerstört wird. Trotzdem konnte den gemessenen Porenradienverteilungen entnommen werden, daß bei den Poren mit Radien größer 0,5 Mikrometer keine Auffüllung zu beobachten war (s. dazu Kap. 5.3.9).

Auch aus volumetrischen Überlegungen wird offensichtlich, daß es zur Entstehung einer Treibdehnung nicht notwendig ist, den gesamten Porenraum eines Materials mit der treibenden Phase aufzufüllen. Im Falle des in dieser Arbeit untersuchten Zementmörtels würde das durch den Aluminium- und Eisengehalt vorgegebene maximal mögliche Ettringitvolumen beispielsweise gar nicht ausreichen, den gesamten Porenraum des Materials zu füllen. Trotzdem traten bei Einlagerung dieses Materials in eine Natriumsulfatlösung in den Probenbereichen, in denen die Ettringitkonzentration anstieg, auch sehr schnell Dehnungen auf (s. Kap. 5.3.3). Ein Modell einer nahezu vollständigen Auffüllung des Porenraums mit einer anschließend beginnenden Dehnung entspricht also nicht den realen Vorgängen. Diese Beobachtung widerspricht scheinbar dem Riecke-Prinzip.

Das Riecke-Prinzip

Das Riecke-Prinzip besagt, daß ein Kristall unter Druckbelastung eine größere Löslichkeit aufweist als ohne Druckbelastung. Die Originalarbeiten über dieses Prinzip werden von Correns /42/ genannt. Das Prinzip hat nach Correns zur Folge, daß "... no unpressed crystals must be present in the solution, because they would remove the supersaturation, i.e., they would grow while the pressed crystals would dissolve" /42, S.268/. Nach dem Riecke-Prinzip müssen erst alle in einer Pore vorhandenen Kristalle an den Porenwänden anliegen, damit sich ein Kristallisationsdruck aufbauen kann, d.h. der Raum innerhalb

einer Pore muß weitgehend aufgefüllt sein. Innerhalb einer Pore ist dieses Prinzip sicherlich streng anwendbar. Es ist z.B. bekannt, daß Ettringit imstande ist, einen vorhandenen Raum nahezu vollständig auszufüllen /163/. Allerdings müssen dazu genügend Reaktionsedukte des Ettringits zur Verfügung stehen.

Überträgt man das Riecke-Prinzip jedoch auf das Porensystem eines realen Baustoffes, muß ein weiterer Effekt berücksichtigt werden: Aufgrund der Oberflächenenergie der neugebildeten Phasen ist die Kristallisation in den großen Poren gegenüber der Kristallisation in kleineren Poren thermodynamisch bevorzugt. Da die großen Poren immer auch über kleinere Poren miteinander verbunden sind, breiten sich Kristalle nicht über das gesamte Porensystem aus, sondern sie bleiben in den einzelnen größeren Poren "stecken". Dieses Phänomen wird im folgenden Abschnitt näher erläutert.

Unterer Grenzradius für die Ettringitneubildung

Everett /58/ konnte in einer schon in Kapitel 3.6.1 erwähnten Arbeit über die Eisbildung in Böden ableiten, daß bei Materialien, die mehr als einen Porenradius aufweisen, die Oberflächenenergie der Neubildungen im Porenraum des Materials von großer Bedeutung für den Kristallisationsprozeß ist. Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich auch auf die Neubildung von Salzen in mineralischen Baustoffen anwenden (s.a. /59,61/). Durch diese Arbeit werden viele grundsätzliche Zweifel an der möglichen Entstehung von Kristallisationsdrücken durch Ettringitneubildung, z.B. in der Literaturstelle /91/, widerlegt. Das chemische Potential sich bildender Kristalle in einem porösen Festkörper ist von ihrer spezifischen Oberfläche und damit vom Porenradius abhängig. Die Kristallisation in Poren mit größerem Radius ist deshalb gegenüber der Kristallisation in Poren mit geringerem Radius energetisch bevorzugt. Everett konnte aus dieser Überlegung den Schluß ziehen, daß ein in einer Pore entstehender Kristall zunächst nicht in einmündende kleinere Poren hinauswachsen wird. Ein Hinauswachsen in einmündende kleinere Poren beginnt erst dann, wenn das chemische Potential durch die einsetzende Druckerhöhung (Kristallisationsdruck und Gegendruck der Porenwandung) dem chemischen Potential entspricht, das der Kristall in der kleineren Pore hätte. So lange dieser Fall nicht gegeben ist, wächst der Kristall gegen die Porenwandung und zieht dabei Wasser aus den kleineren Poren an sich. Übertragen auf Salzlösungen be-

deutet dies, daß die in den größeren Poren wachsenden Kristalle gegen die Porenwandungen wachsen können, wobei sie die für das Wachstum benötigten gelösten Teilchen aus den kleineren Poren beziehen.

Eine Folge dieser Überlegungen ist, daß in zementgebundenen Baustoffen ein unterer Grenzporeradius der Ettringitneubildung existieren muß. Dieser untere Grenzradius läßt sich im Prinzip aus der von Everett /58/ abgeleiteten Gl. (3.90) berechnen. Man muß dazu den in einem Werkstoff maximal möglichen Kristallisationsdruck aus der Materialfestigkeit ableiten. Aufgrund des komplizierten Porensystems zementgebundener Baustoffe sowie aufgrund des lokalen Charakters von Kristallisationsdrücken und der entsprechenden inhomogenen Spannungsverteilung ist dies jedoch mit einfachen Mitteln nicht möglich. Außerdem stellt der nach Gl. (3.90) berechnete Kristallisationsdruck nach Meinung des Autors nur eine Komponente des tatsächlichen Kristallisationsdruckes dar (s. Kap. 3.6.1).

Eickemeier /55/ konnte in seiner Diplomarbeit eine Beobachtung machen, die im Hinblick auf einen möglichen Grenzradius der Kristallisation in porösen Stoffen sehr interessant ist. Er konnte in verschiedenen Versuchen zur Gipskristallisation in Ziegeln nur in Poren mit einem Durchmesser größer 1 Mikrometer eine Gipsbildung beobachten. Zurückgeführt wird dies zum einen auf die Transportprozesse während dieser Versuche - es wurden vor allem kapillare Transportprozesse betrachtet, die auf relativ große Porenradien beschränkt sind. Zum anderen führt er dieses Ergebnis auf die Tatsache zurück, daß Kristallkeime mit einem Durchmesser kleiner 1 Mikrometer metastabil sind und im Laufe der Ostwald-Reifung wieder aufgelöst werden. Der Radius unterhalb dessen eine Auflösung thermodynamisch bevorzugt ist (kritischer Kristallkeim) kann über die Gibbs-Thomson Gleichung berechnet werden /55,184/. Der Autor ist jedoch der Meinung, daß in den hier beschriebenen Korrosionsversuchen zum Ettringittreiben die Kristallkeimbildung keine entscheidende Rolle spielte, da in dem untersuchten Zementmörtel im unkorrodierten Zustand bereits Ettringit vorhanden war.

Aus den genannten Beobachtungen und Überlegungen kann man erkennen, daß es zur Zeit nicht möglich ist anzugeben, wie groß der sicherlich vorhandene untere Grenzradius einer Ettringitbildung tatsächlich ist. Aus der Analyse von Porenradienverteilungen ettringitgeschädigter Mörtelproben (s. Kap. 5.3.9) ergab sich, daß zumindest bis in den Porengrößenbereich von 20 nm eine teil-

weise Porenraumauffüllung feststellbar war. Man kann deshalb davon ausgehen, daß eine Ettringitneubildung in zementgebundenen Werkstoffen zumindest bis in diesen Porengrößenbereich hinein möglich ist, was nicht unbedingt mit einer vollständigen Auffüllung des entsprechenden Porenraums verbunden sein muß.

"Verstopfen" der Transportwege durch wachsende Kristalle?

Trotz einer möglichen hohen Raumauffüllung einzelner Poren während einer Ettringitneubildung muß man wegen des von Everett /58/ beschriebenen Effektes davon ausgehen, daß immer genügend kleinere freie Poren vorhanden sind, durch die Reaktionsedukte an die Phasenoberflächen herantransportiert werden können. Außerdem ist bekannt, daß gegen eine feste Fläche (äußerer Druck) anwachsende Kristallflächen in der Regel keine völlig ebenen Flächen bilden. Auch bei hohen Drücken existiert zumindest bei einigen Flächen stets ein sehr dünner Flüssigkeitsfilm zwischen dem wachsenden Kristall und der Druckfläche, so daß ein Transport von Reaktionsedukten zur wachsenden Kristallfläche gegeben ist /57/. Die Annahme einer Beendigung der Kristallisation durch ein "Verstopfen" der Transportwege zum wachsenden Kristall hin ist deshalb unrealistisch.

3.6.3 Ausführung der Dehnungsberechnung im Simulationsprogramm

Auf der Basis der oben dargestellten Beobachtungen und Überlegungen wurde das folgende Modell zur Simulation von Treibdehnungen durch Ettringitbildung entwickelt. Das Volumen der neu gebildeten Ettringitmischphase wird aus der thermodynamisch und reaktionskinetisch ermittelten Stoffmenge, der Molmasse und der Dichte des Aluminium- und Eisenettringits berechnet. Wie in Kapitel 3.6.2 beschrieben, muß die Geschwindigkeit der Ettringitneubildung wegen der unterschiedlichen volumenbezogenen Oberflächen der einzelnen Poren mit abnehmendem Porenradius zunehmen. Die neu hinzugekommene Ettringitstoffmenge wird deshalb proportional zu der volumenbezogenen Oberfläche auf die einzelnen Poren verteilt. Dazu werden Porenklassen gebildet. Als Grundlage für diese Berechnung dient die mit der Quecksilberdruckporosimetrie ermittelte Porenradienverteilung des unkorrodierten Materials. Da der untere Grenzporeradius der Ettringitneubildung zur Zeit nicht genau bestimmbar ist und eine Keimbildung in diesem Fall für die Ettringitneubildung nicht relevant ist, wird dabei der gesamte mit der Quecksilberdruckporosimetrie meßbare Porenbereich be-

nutzt. Die makroskopische Dehnung des Materials wird ermittelt, indem das über das vorhandene Volumen der einzelnen Porenklassen hinausgehende Ettringitvolumen aufaddiert wird. Die Volumenveränderungen des Werkstoffes durch Treibprozesse werden im Simulationsverfahren bei der Berechnung der chemischen Konzentrationen der einzelnen Spezies berücksichtigt.

Mit diesem Modell waren die experimentell beobachtbaren Probendehnungen gut zu simulieren (siehe Kap. 5.3.3). Allerdings ist dies natürlich kein eindeutiger Beweis dafür, daß das Modell die realen Vorgänge richtig wiedergibt. Eine Absicherung des Modells wäre nur durch weitere Vergleiche zwischen experimentellen Korrosionsversuchen und entsprechenden Simulationsberechnungen möglich.

Zusätzliche Dehnungen durch eine Hebelwirkung der aktiv treibenden Zone

In dem Probenbereich, in dem die maximal mögliche Ettringitkonzentration erreicht ist, kann durch eine Hebelwirkung der weiter im Probeninneren liegenden Zone der aktiven Ettringitneubildung eine weitere Dehnung entstehen. Als aktiv treibende Zone wird der Probenbereich bezeichnet, in dem die Ettringitkonzentration noch ansteigt. Eine sehr große Probendehnung verbunden mit klaffenden Rissen, wie sie z.B. auf Seite 229 in Biczók /25/ zu sehen ist, ist sicherlich nur über eine solche Hebelwirkung erklärbar. Im Simulationsverfahren kann diese Hebelwirkung berücksichtigt werden. Im Gegensatz zu der durch die Ettringitneubildung am Ortselement hervorgerufenen "chemischen Dehnung" wird diese zusätzliche Dehnung im folgenden als "Hebeldehnung" bezeichnet. Die Wirkungsweise der "Hebeldehnung" und ihre numerische Simulation soll die Abbildung 3.4 auf der folgenden Seite verdeutlichen.

Als Steigung der Hebeldehnung wird die zum jeweiligen Zeitpunkt auftretende größte Steigung der chemischen Dehnung verwendet (s. Abb. 3.4). Als Maximalwert für diese Steigung wird der Quotient aus der gesamten chemischen Dehnung und dem Größtkorndurchmesser verwendet. Diese obere Begrenzung der Steigung der Hebeldehnung ist insbesondere dann sinnvoll, wenn eine Simulation ohne Berücksichtigung der chemischen Kinetik durchgeführt wird. Sie ergibt sich aus der Tatsache, daß der Probenbereich, in dem die chemische Dehnung von dem Wert Null auf ihren Maximalwert ansteigt, eine Zone mit einer gewissen Ausdehnung sein muß. Eine Begründung für die Verwendung des Größtkorndurchmes-

sers liegt darin, daß die Kontaktzone zwischen Zuschlag und Zementstein den effektivsten Transportweg innerhalb eines Mörtels oder Betons darstellt. Im Bereich von Kontaktzonen wird deshalb die Ettringitbildung gegenüber den Bereichen mit relativ dichtem Material vorausziehen. Ein weiterer Aspekt, der die Breite der aktiv treibenden Zone beeinflusst, liegt darin, daß sich die Zuschlagkörner aufgrund ihrer Festigkeit und ihres hohen E-Moduls praktisch nur als starre Körper bewegen können. Wird ein Zuschlagkorn durch eine beginnende Ettringitbildung an einem Rand ausgelenkt, muß sich dies als abnehmende Dehnung über die ganze Länge des Zuschlagkorns bemerkbar machen. Die beiden genannten Gründe lassen vermuten, daß die Mindestbreite der aktiv treibenden Zone im Bereich des Größtkorndurchmessers liegen muß.

Im Simulationsverfahren setzt die Hebeldehnung bei dem Ortselement an, bei dem die chemische Dehnung ihre maximale Steigung überschritten hat (s. Abb. 3.4).

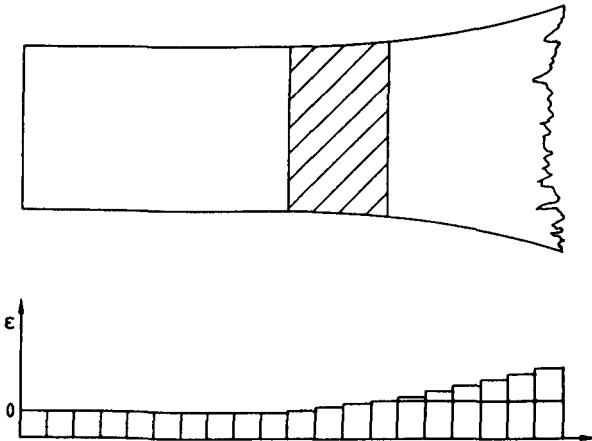


Abb. 3.4: Hebelwirkung des Probenbereichs, in dem eine Ettringitneubildung stattfindet (schraffiert) und Berücksichtigung dieses Effektes im Simulationsverfahren.

3.7 Berechnung der korrosiven Effekte

Während einer Simulationsberechnung wird fortwährend überprüft, ob einzelne Werkstoffeigenschaften des Probekörpers festgelegte Grenzkriterien überschreiten. Folgende Kriterien werden überprüft:

- Falls die Materialfestigkeit an einem Ortselement unter einen Grenzwert fällt, erfolgt zunächst ein Warnhinweis. Die Festigkeit und der entsprechende Grenzwert sind frei wählbar. Während der Simulation der durchgeführten Korrosionsexperimente wurde die Druckfestigkeit des Materials benutzt. Als Grenzwert wurde die Spannung verwendet, die durch das Eigengewicht des Prüfkörpers entstand.
Wird der Grenzwert der Materialfestigkeit unterschritten und grenzt das entsprechende Ortselement an eine Flüssigkeit, findet ein Platzwechsel zwischen dem festen und dem flüssigen Ortselement statt. Dies bedeutet, daß die Flüssigkeit zwischen dem nicht geschädigten Rest des Probekörpers und dem geschädigten Ortselement zu liegen kommt. Auf diese Art und Weise kann ein Abtragungsprozeß, z.B. während eines lösenden Angriffs, simuliert werden.
- Übersteigt die auf ein Bauteil einwirkende Kraft die Resttragfähigkeit (z.B. bei Querschnittsverminderung durch lösenden Angriff), wird dies über einen Warnhinweis ausgegeben. Es wird davon ausgegangen, daß gerissene Ortselemente keine Kräfte mehr übertragen können, auch wenn der Feststoffanteil selbst noch eine Festigkeit aufweist.
- Übersteigt die eventuelle Dehnung der Probe an einem Ortselement einen Grenzwert, wird zunächst wieder ein Warnhinweis ausgegeben. In den durchgeführten Simulationsberechnungen wurde als Grenzwert die Zugbruchdehnung des unkorrodierten Materials verwendet. Anschließend wird davon ausgegangen, daß in dem entsprechenden Ortselement eine Ribbildung vorliegt, was zu einer veränderten Berechnung der Transportprozesse führt (s. Kap. 3.4.9).
- Übersteigt die gesamte Transportleistung einer Spezies einen definierten Grenzwert, wird dies über einen Warnhinweis ausgegeben. In das Simulationsprogramm können leicht weitere Grenzkriterien, z.B. Maximalwerte für Transportparameter, eingefügt werden.

3.8 Ausgabe der Ergebnisse (Postprozessor)

Die Abspeicherung aller berechneter Werkstoffkenngrößen nach jedem Zeitschritt und an jedem Ortselement übersteigt sehr schnell die Kapazität normaler Festplattenspeicher von Personal Computern. Deshalb können im Hinblick auf die Speicherung von Simulationsergebnissen verschiedene Alternativen vorgewählt werden. Bei den hier durchgeführten Simulationsberechnungen wurde z.B. das berechnete Probengewicht kontinuierlich abgespeichert, die berechneten Konzentrationen der Spezies jedoch nur zu den Zeitpunkten, an denen ein Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen möglich war. Nach Beendigung einer Simulationsrechnung ist es möglich, über ein Auswertungsprogramm aus den abgespeicherten Werten die interessierenden Daten zusammenzustellen. Diese können dann über Standardsoftware weiterverarbeitet werden.

3.9 Bemerkungen zur Rechengeschwindigkeit der Simulation

Konkrete Angaben zur Rechengeschwindigkeit des Verfahrens sind nur bedingt möglich, da diese sehr stark von der Komplexität des chemischen Systems, der benötigten Genauigkeit der thermodynamischen Berechnung, der erwünschten räumlichen und zeitlichen Auflösung, der Größe des Simulationszeitraums und der Geschwindigkeit der vorliegenden Transportprozesse abhängen. Die Rechenzeiten der in Kapitel 5 und 6 beschriebenen Simulationen lagen im Bereich von wenigen Stunden bis ca. 1,5 Tagen, wobei zumeist ein Personal Computer mit 486-Prozessor und 80 MHz Taktfrequenz eingesetzt wurde.

Die Rechenzeit des Simulationsverfahrens nimmt bei gegebenem chemischen System etwa quadratisch mit der Anzahl der Ortselemente zu. Der Grund dafür liegt darin, daß bei dem für die Berechnung der Transportprozesse verwendeten Vorwärts-Differenzen-Verfahren bei Verdoppelung der Anzahl der Ortselemente auch etwa eine Halbierung der maximal möglichen Zeitschrittweite auftritt (zum Vorwärts-Differenzen-Verfahren im Vergleich mit anderen Verfahren s. Kap. 3.4.3). Die Simulation schneller Transportprozesse erfordert kleine Zeitschrittweiten. Während der Simulation der durchgeführten Korrosionsversuche wurde deshalb für die Berechnung des anfänglichen kapillaren Saugprozesses sehr viel mehr Rechenzeit benötigt, als für die Berechnung des meistens sehr viel längeren Zeitraumes nach Beendigung des kapillaren Saugens.

Wie man anhand der Gleichungssysteme (3.28) und (3.29) sieht, nimmt die Rechenzeit bei Vergrößerung der Anzahl chemischer Elemente stärker zu als bei einer Vergrößerung der Anzahl der Spezies.

Das Modul zur Berechnung des thermodynamisch stabilen Phasenbestandes benötigt bei weitem die größte Rechenzeit. Alle anderen Module sind daneben vernachlässigbar. Das Überspringen dieses Moduls bei nur geringfügiger Verschiebung der chemischen Zusammensetzung an einem Ortselement und bei gleichbleibender Temperatur und gleichem Druck ist deshalb ein wesentliches Instrument zur Vergrößerung der Rechengeschwindigkeit.

Innerhalb des Moduls zur Berechnung des thermodynamisch stabilen Phasenbestandes benötigt die Aufstellung des Gleichungssystems (3.28) etwa 35 % und die Aufstellung des Gleichungssystems (3.29) 10 % der Rechenzeit. Weitere 15 % der Rechenzeit entfallen auf die Lösung dieser Gleichungssysteme. Sehr rechenintensiv ist auch der Algorithmus zur Ermittlung der Aktivitätskoeffizienten der in der Porenflüssigkeit gelösten Teilchen. Dieser Algorithmus benötigt etwa 15 % der Gesamtrechenzeit (die Angaben sind grobe Anhaltswerte).

Durch die in Kapitel 3.3.3 beschriebenen Veränderungen an dem thermodynamischen Berechnungsverfahren können im Gegensatz zum Original-Algorithmus von Storey und Van Zeggeren die Gleichungssysteme (3.28) und (3.29) nicht simultan gelöst werden. Dadurch wird die Rechenzeit pro Iterationsschritt etwas vergrößert. Neben der verbesserten Genauigkeit der Ergebnisse steigt die Stabilität des Verfahrens gegenüber dem Original-Algorithmus jedoch stark an. Aufgrund der möglichen Vergrößerung der Iterationsschrittweiten kann dadurch insgesamt eine deutliche Erhöhung der Rechengeschwindigkeit erreicht werden. Nach den Erfahrungen des Autors sind gegenüber dem Original-Algorithmus etwa um den Faktor fünf größere Rechengeschwindigkeiten möglich.

Bei allen Berechnungen traten in Gl. (3.33) nur negative Vorzeichen auf. Dies wurde auch von Storey und Van Zeggeren beobachtet. Die Wahlmöglichkeit zwischen positivem und negativem Vorzeichen wurde daraufhin aus dem Programm entfernt, wodurch eine weitere Vergrößerung der Rechengeschwindigkeit erreicht wurde.

Muß die chemische Kinetik bei der Berechnung des Phasenbestandes berücksichtigt werden, führt dies etwa zu einer Verdoppelung der Rechenzeit für das

entsprechende Ortselement, da der thermodynamische Algorithmus in diesem Fall zweimal durchlaufen werden muß.

Durch eine Optimierung des Programms für paralleles Rechnen wäre eine erhebliche Verminderung der Rechenzeiten zu erwarten. Da gerade die zeitaufwendigen Berechnungen des Phasenbestandes an den einzelnen Ortselementen während eines Zeitschrittes völlig unabhängig voneinander sind, wäre das Simulationsverfahren sehr gut für einen Parallelrechner geeignet.

3.10 Zusammenfassung

Das neu erstellte Verfahren zur Simulation baustoffkorrosiver Prozesse wurde zunächst in einer Übersicht, dann mit einer detaillierten Beschreibung der einzelnen Teilmodelle vorgestellt.

Es beinhaltet Module zur Berechnung des thermodynamisch und kinetisch stabilen Phasenbestandes, kombiniert mit der Berechnung der Transportprozesse im Porenraum des Materials. Aufgrund des thermodynamischen Moduls ist das Verfahren reaktionsunabhängig und kann damit zur Simulation sehr verschiedener Korrosionsprozesse eingesetzt werden.

Die thermodynamische Berechnung beruht auf einem Verfahren zur Optimierung der Gibbs'schen Energie des Systems. Die Aktivitätskoeffizienten der in der Porenflüssigkeit gelösten Teilchen werden über das Pitzer-Modell bestimmt. Während der kinetischen Berechnung können heterogene Reaktionen erster Ordnung berücksichtigt werden. Die eindimensionale Berechnung der Diffusion von gelösten Teilchen (einschließlich der Berücksichtigung des entstehenden Diffusionspotentials), des kapillaren Saugens von Flüssigkeit (auch des damit verbundenen "Huckepacktransports" gelöster Teilchen) und die Berechnung der Wasserdampfdiffusion sind möglich. Diese Berechnungen sind eingebettet in eine Zeitschrittrechnung. Zu jedem Zeitschritt und an jedem Ortselement ist die Aktualisierung der Transportkoeffizienten, die Aktualisierung der Materialfestigkeit, die Berechnung der durch treibende Prozesse hervorgerufenen Dehnung und die Überprüfung von Versagenskriterien vorgesehen.

Die weiteren Kapitel der vorliegenden Arbeit dienen der Verifikation des Simulationsmodells.

4. PROBENHERSTELLUNG, CHARAKTERISIERUNG DER UNKORRODIERTEN MATERIALIEN, VORGEHENSWEISE BEI DER DURCHFÜHRUNG UND DER AUSWERTUNG DER KORROSIONSVERSUCHE

4.1 Einleitung

Die folgenden Kapitel beschreiben die experimentelle Verifikation des Simulationsverfahrens. Dazu wurden verschiedene Versuche zur lösenden und treibenden Korrosion im Labor und in einer Deponie-Sickerwasserkläranlage durchgeführt und deren Ergebnisse den entsprechenden berechneten Daten gegenübergestellt. Das Kapitel 4 beschreibt die Probenherstellung, die experimentelle Ermittlung der materialspezifischen Ausgangsdaten für die Simulation sowie die Vorgehensweise bei der Durchführung und Auswertung der Korrosionsversuche. Die Darstellung der Ergebnisse und der Vergleich mit den entsprechenden Simulationsberechnungen erfolgt in den Kapiteln 5,6 und 7.

4.2 Ausgangsmaterialien, Präparation und Vorlagerung der Proben

Als Probenmaterial für die Korrosionsversuche wurden ein portlandzementgebundener Mörtel, ein carbonatgebundener Sandstein sowie in geringerem Umfang ein Beton aus Hochofenzement verwendet. Die materialspezifischen Ausgangsdaten für die Simulationsberechnungen der Versuche mit dem Mörtel und dem Sandstein wurden experimentell bestimmt. Die Ermittlung dieser Ausgangsdaten geschah unabhängig von den Korrosionsversuchen. Die entsprechenden experimentellen Arbeiten werden in diesem Kapitel beschrieben. Die Ausgangsdaten für die Simulationsberechnungen der Versuche mit dem Beton wurden größtenteils aus der Literatur entnommen. Die Herstellung der Betonproben und die verwendeten Ausgangsdaten für die entsprechenden Simulationsberechnungen werden daher im Kapitel 5.5.1 beschrieben.

4.2.1 Mörtel

Korrosionsversuche an reinem Zementstein können zwar analytisch besser ausgewertet werden, sind jedoch aufgrund des bekannten Einflusses der Kontaktzone zwischen Zementstein und Zuschlag nicht ohne weiteres auf den in der Praxis

relevanten Werkstoff Beton übertragbar. Korrosionsversuche an reinem Zementstein wurden deshalb nicht durchgeführt.

Um die analytischen Schwierigkeiten bei der Untersuchung der Mörtelproben möglichst gering zu halten, wurde als Zuschlag reiner Quarzsand benutzt. Der trigonale Tiefquarz zeigt z.B. bei Röntgenbeugungsuntersuchungen nur relativ wenig Reflexe. Außerdem steigt bei einem Zuschlagmaterial, das nur aus einer Phase besteht, die Chance, den Zuschlag nachträglich bis zu einem gewissen Grade wieder aus dem Mörtel entfernen zu können. Dadurch lassen sich die Nachweisgrenzen erheblich verbessern.

Die Sieblinie des Zuschlaggemisches wurde aus insgesamt 7 Fraktionen zusammengesetzt, um einen betonähnlichen Kornaufbau zu erreichen. Sie lag sehr nahe an der Fullerparabel. Von dem Mörtel wurden 14 Würfel (15 cm) und sechs Biegebalken (4 x 4 x 16 cm) hergestellt. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über den für die Korrosionsversuche verwendeten Mörtel.

Tab. 4.1: In den Korrosionsversuchen verwendeter Mörtel.

Zement:	PZ 35 F (CEM I 32,5 R)
Zementgehalt:	470,6 kg/m ³
Zugabewasser:	282,0 kg/m ³
Wasserzementwert:	0,6
Zuschlag:	Quarzsand
Zuschlaggrößtkorn:	3 mm
Zuschlagmasse:	1461,4 kg/m ³
Ausbreitmaß:	13,1 cm
Verdichtung:	Rütteltisch 60 s
Luftporengehalt:	2,6 Vol. %

4.2.2 Sandstein

Der für die Korrosionsversuche verwendete Sandstein sollte ein möglichst reines carbonatisches Bindemittel aufweisen. Tonige oder kieselige Anteile am Bindemittel hätten die Beschreibung des Gesteins als thermodynamisches System

erheblich erschwert. Ausgewählt wurde das Gestein Nr. 130 aus Grimm /75/. Bei diesem Sandstein sind die teils gut gerundeten Körner, die zu 67 % aus Quarz bestehen, praktisch ausschließlich über das Bindemittel verbunden. Direkte Kontaktstellen zwischen den Sandkomponenten sind kaum vorhanden. Von der Grobstruktur her betrachtet zeigt dieses Gestein also durchaus Ähnlichkeiten mit einem Mörtel. Das Gestein ist ungeschichtet und mäßig sortiert. Es treten jedoch häufig Fossilien mit Größen bis in den Zentimeterbereich hinein auf.

4.2.3 Präparation der Proben

Aus beiden Materialien wurden eine Reihe von zylinderförmigen und scheibenförmigen Proben erbohrt bzw. herausgesägt. Die Abmessungen der jeweils verwendeten Proben werden bei den einzelnen Versuchen beschrieben.

Für die Korrosionsversuche selbst wurden Zylinder von 10 cm Länge und 3 cm Durchmesser verwendet. Diese Proben wurden auf der Mantelfläche mit einem transparenten Epoxidharz abgedichtet. Vorversuche hatten gezeigt, daß durch eine so abgedichtete Fläche des Sandsteins innerhalb von 2,5 Monaten keinerlei Wasserdampfdiffusion gemessen werden konnte. Während der Korrosionsversuche lagen innerhalb der Proben also unidirektionale Transportprozesse vor.

4.2.4 Vorlagerung und Ausgangsfeuchtezustand der Proben

Um zur Verifikation des Simulationsverfahrens ein möglichst einfaches chemisches System zur Verfügung zu haben, wurde ein möglichst großer Hydratationsgrad der Mörtelproben angestrebt. Dazu wurden alle Mörtelproben zunächst 3 Monate lang bei 100 % r.F. und einer Temperatur zwischen 17 °C und 20 °C vorlagert.

Anschließend wurden alle Proben im Exsikkator bei Raumtemperatur über gesättigter NaCl-Lösung (75 % r.F.) gelagert, um einen definierten und praxisnahen Ausgangsfeuchtezustand der Proben zu erhalten. Auch die Sandsteinproben wurden vorher 19 Tage bei 100 % r.F. gelagert, um sicherzustellen, daß die Proben nach Einlagerung in die Exsikkatoren einem Desorptionsprozeß unterlagen. Die Exsikkatoren wurden mit innenliegenden Umluft-Ventilatoren ausgestattet,

um die Einstellung des Feuchtgleichgewichts zu beschleunigen, das nach ca. dreimonatiger Lagerung erreicht wurde. Die Proben verblieben dann bis zu den jeweiligen Prüfungen in den Exsikkatoren. Davon abweichende Lagerungsbedingungen werden bei den entsprechenden Prüfmethode n genannt.

4.3 Ausgangs-Phasenbestand des Mörtels

Der tatsächliche Phasenbestand des Bindemittels ist bei zementgebundenen Baustoffen nur mit sehr großem Aufwand zu ermitteln, z.B. sind die C-S-H-Phasen einer einfachen Phasenanalyse in der Regel nicht zugänglich. Soweit dies mit den vorhandenen Methoden möglich war, wurde der Ausgangs-Phasenbestand des Mörtels experimentell bestimmt. Daneben wurde der Phasenbestand des unkorrodierten Materials aber auch thermodynamisch berechnet. In den Fällen, in denen ein Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten möglich war, zeigte sich dabei eine recht gute Übereinstimmung.

Als Startwerte für die thermodynamische Berechnung dienten die Zement-, Zuschlag- und Wassereinwaagen der Mörtelherstellung, der Phasenbestand des Zementes berechnet nach Bogue und die CO_2 -Analyse des Mörtels. Berücksichtigt wurde nur der hydratisierte Anteil der Klinkerphasen, der über eine Bestimmung der Hydratationsgrade der einzelnen Klinkerphasen ermittelt wurde. Die thermodynamische Berechnung des Ausgangs-Phasenbestandes des zu untersuchenden Bauteils ist Teil der Simulationsberechnung und wird während eines nullten Zeitschrittes durchlaufen. Im Falle eines Mörtels oder Betons kann während dieses nullten Zeitschrittes quasi die Hydratation des Zementes simuliert werden. Während der Wassergehalt des Materials dabei zunächst durch die Zugabewassermenge bestimmt wurde, wurde er gegen Ende des nullten Zeitschrittes auf die gemessene Gleichgewichtsfeuchte bei 75 % r.F. gesetzt, der Probenfeuchte zu Beginn der Korrosionsversuche. Die thermodynamische Berechnung wurde dann noch einmal durchlaufen, um diesen veränderten Wassergehalt zu berücksichtigen.

Die folgenden Ausführungen zu den Phasenbeziehungen in den unkorrodierten und korrodierten Materialien müssen aus vielen Gründen als eine Näherung aufgefaßt werden. So wurden z.B. nur die Hauptelemente (Ca, Si, O, H, Al, Fe, S, Na, K) in der thermodynamischen Berechnung berücksichtigt. Auch können in thermodynamischen Berechnungen nur solche Spezies berücksichtigt werden, über

die entsprechende Daten guter Qualität vorhanden sind. Die thermodynamische Datenbasis im Bereich der Zementsteinphasen ist leider sehr begrenzt.

Der Mörtel bestand zu Beginn der Korrosionsversuche aus den nachgewiesenen Phasen: Quarz, unhydratisierten Resten von C_3S , C_2S und C_3A , Ettringit, Portlandit und den thermodynamisch berechneten, aber nicht analytisch untersuchten C-S-H- und AFm-Phasen. Dazu kommen noch die Porenflüssigkeit und die Gasphase. Andere Phasen, insbesondere Calciumcarbonat, konnten nicht nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der Phasenanalyse des Mörtels sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tab. 4.2: Übersicht über den Ausgangs-Phasenbestand des hydratisierten Mörtels bei 75 % r.F. (Desorption) und einem CO_2 -Gehalt von 0,36 Gew. % (n.n. nicht nachweisbar, Cs- $CaSO_4$, Cc- $CaCO_3$).

Phase	Konzentration in Mol/m ³ Mörtel		Bemerkungen/analytische Bestimmungsmethoden
	berechnet	analy- siert	
Quarz			In der thermodynamischen Berechnung nicht berücksichtigt, da weitgehend inert
Rest- C_3S		47,62	Aus Bogue-Berechnung und röntgenograph. Bestimmung des Einzelhydratationsgrades: 0,95
Rest- C_2S		202,73	dito. Einzelhydratationsgrad: 0,74
Rest- C_3A		6,55	dito. Einzelhydratationsgrad: 0,96
Rest- C_4AF		n.n.	dito. Annahme vollständiger Hydratation
C-S-H	1466,5		Mischphase: $C_{1,87}SH_{1,05}$
AFm	207,1		Mischphase: $C_3A_{0,88}F_{0,12}Cs_{0,23}Cc_{0,77}H_{11,23}$
Portlandit	857,5	866,43	Differentialthermoanalyse/-gravimetrie
Ettringit	46,8	35,4	Röntgenpulverdiffraktometrie
H_2O gelöste Spezies	6801,0		berechnete Mischphase: $C_3A_{0,51}F_{0,49}Cs_3H_{32}$ Desorptionsisotherme. Feuchte bei 75 % r.F. siehe Kap. 4.3.8

In den folgenden Abschnitten wird die Bestimmung des Ausgangsphasenbestandes des Mörtels anhand der einzelnen Phasen näher erläutert. Eine solch umfangreiche Phasenanalyse, wie sie hier vorgenommen wurde, wird für eine zukünftige Anwendung des Verfahrens nicht benötigt. Dann kann sicherlich von standardisierten Betonzusammensetzungen ausgegangen werden.

Die mit Hilfe der Differentialthermoanalyse/-gravimetrie (DTA/TG) durchgeführten Analysen wurden mit dem Gerätetyp STA409 der Firma Netzsch angefertigt. Alle röntgenographischen Untersuchungen wurden mit einem auf Computerbetrieb umgerüsteten Diffraktometer des Typs PW 1050/25 (Steuerung: PW 1710/00, Generator: PW 1130/00/60) der Firma Philips durchgeführt. Das Gerät wird über das Programmsystem ADM der Firma A. Wassermann gesteuert. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die in den röntgenographischen Analysen verwendeten Reflexe.

Tab. 4.3: Verzeichnis der für die quantitative Phasenanalysen verwendeten Röntgenreflexe.

Phase	d-Wert Angström	2 θ Cu	hkl	Überlagerungen durch:
Ettringit	5,60	15,8	220	Ettringit 1012; 1,7604 C ₂ S $\bar{2}$ 02,120; Bereich 2,741-2,717 unbekannter Peak bei ca. 30,85 °
Portlandit	4,90	18,1	001	
C ₃ S	1,7672	51,68	620	
	1,7627	51,82	040	
C ₃ A	2,700	33,15	440	
C ₂ S	2,876	31,0		
Quarz	3,342	26,65	101	
Gips	7,63	11,6	020	
Standard:	4,90	18,1	001	
Ca(OH) ₂	2,628	34,16	101	
	1,927	47,17	102	
	1,796	50,9	110	



4.3.1 Quarz

Die Quarzkonzentration im Mörtel kann aus den Einwaagen der Mörtelherstellung berechnet werden. Innerhalb des thermodynamischen Moduls der Simulationsrechnung wurde die Quarzkonzentration jedoch nicht berücksichtigt. Der Quarz wurde als inertes Material angesehen, das an den ablaufenden chemischen Reaktionen nicht beteiligt ist. Bei allen volumetrischen Berechnungen, z.B. bei der Aktualisierung der Porositätskennwerte, müssen die inerten Materialien allerdings berücksichtigt werden.

4.3.2 Phasenanalyse des Klinkers

Die Konzentrationen der unhydratisierten Klinkerminerale C_3S , C_2S und C_3A im Mörtel wurden mit Hilfe der Bogue-Berechnung und einer quantitativen Röntgenphasenanalyse bestimmt. Eine Analyse des C_4AF war nicht möglich, da kein genügend intensiver Röntgenreflex vorhanden war. Der 141 Reflex, der normalerweise zur C_4AF Bestimmung herangezogen wird, ist im Mörtel von einem starken Portlanditpeak überlagert. Da jedoch das C_4AF ein sehr schnell reagierendes Klinkermineral ist und im Normalfall innerhalb kurzer Zeit Hydratationsgrade nahe 1 erreicht, wurde von einer vollständigen Hydratation des C_4AF ausgegangen (s. z.B. /172/).

Die Tabelle 4.4 auf der folgenden Seite gibt einen Überblick über die Zusammensetzung des verwendeten Zementes.

Anreicherung des Bindemittels

Um die Genauigkeit der Röntgenanalyse zu vergrößern, wurde versucht, das Bindemittel in den zu untersuchenden Proben anzureichern. Dazu konnten freundlicherweise am Institut für Mineralogie der Universität Marburg (Prof. Dr. E. Hoffer) Versuche mit einem Magnetscheider durchgeführt werden. Der Quarzzuschlag des Mörtels ist diamagnetisch. Vorversuche hatten ergeben, daß die Phasen des hier vorliegenden Zementsteins para- oder ferromagnetisch sind. Damit ist eine Magnetscheidung grundsätzlich möglich. Versuche am Mörtel selbst zeigten aber, daß die Trennschärfe der Magnetscheidung bei weitem nicht ausreichte, um eine zufriedenstellende Anreicherung des Bindemittels zu erreichen.

Tab. 4.4: Chemische Zusammensetzung des für die Mörtelherstellung verwendeten Zementes PZ 35 F (CEM I 32,5 R). Analyse durch die Amtliche Materialprüfanstalt für das Bauwesen Braunschweig.

Hersteller: Teutonia		
Reindichte	3,09 g/cm ³	
spez. Oberfl. (Blaine)	3360 cm ² /g	
Glühverlust	2,45 %	
Salzsäureunlösliches	0,33 %	
Analyse in Gew. %. 2. Wert glühverlustfrei		
Lösl. SiO ₂	22,11	22,74
Fe ₂ O ₃	1,68	1,73
Al ₂ O ₃	4,63	4,76
TiO ₂	0,36	0,37
CaO	63,16	64,97
MgO	0,82	0,84
SO ₃	3,26	3,35
Na ₂ O	0,25	0,26
K ₂ O	0,71	0,73
MnO ₂	0,03	0,03
Rest	0,21	0,22
Berechneter Phasenbestand nach Bogue		
C ₃ S	46,21	Gew. %
C ₂ S	28,54	Gew. %
C ₃ A	9,40	Gew. %
C ₄ AF	5,16	Gew. %

Nachdem der Versuch gescheitert war, das Bindemittel über eine Magnetscheidung anzureichern, wurden die Mörtelproben durch Klauen des Quarzes aufbereitet. Die Proben wurden dazu sehr vorsichtig mit dem Stahlmörser zerkleinert und zwischen jedem Zerkleinerungsgang mit einem Siebsatz 1 mm, 0,5 mm, 0,1 mm und 0,063 mm gesiebt. Aus den Grobfractionen, in denen der Quarz aufgrund seiner Härte angereichert wird, wurden dann die möglichst reinen Quarzkörner ausgelesen. Bei einem Ausbringen von 96,5 % konnte dabei ein Anreicherungsfaktor des Bindemittels von 1,74 erreicht werden.

Quantitative Analyse

Die quantitative Analyse wurde mit Hilfe einer Additionsmethode durchgeführt. Als Additionsmittel wurde der Zement benutzt, der auch für die Herstellung des Mörtels verwendet wurde. Der Phasenbestand des Zementes wurde nach Bogue aus der chemischen Analyse berechnet und ist in Tabelle 4.4 angegeben.

Die Lage des 141-Reflexes der Mischungsreihe $C_2F - C_6A_2F$ im Röntgendiffraktogramm des Zementes deutete auf eine chemische Zusammensetzung nahe der idealisierten Formel C_4AF hin /177/.

Zur Durchführung der Phasenanalysen wurden 13 Mischungen aus Zement und aufbereitetem Mörtel hergestellt und miteinander in Aceton vermahlen. Dabei wurde der gesamte Mischungsbereich vom reinen Mörtel zum reinen Zement abgedeckt. Die meisten Mischungen wurden jedoch im Bereich kleiner Zementzugaben hergestellt. Zur Analyse wurden die beiden C_3S -Reflexe bei 51,68 und 51,82 Grad 2θ , der C_2S -Reflex bei 31,0 Grad 2θ und der C_3A -Reflex bei 33,15 Grad 2θ benutzt (s. Tab. 4.3). Bei allen Versuchen wurde eine Untergrundkorrektur durchgeführt.

Die Auswahl der Reflexe ergab sich aus dem Wunsch nach maximaler Intensität und möglichst geringer Überlagerung mit anderen Peaks. Trotzdem zeigen alle drei Peaks Überlagerungen mit Röntgenreflexen anderer Substanzen. Der C_3S Peak zeigt auf der rechten Seite eine Assymetrie, die vermutlich durch den 1012 Reflex von Ettringit hervorgerufen wird. Zur Intensitätsermittlung wurde deshalb nur die linke Hälfte des Peaks herangezogen. Der C_3A Reflex geht auf der linken Seite in den 202- und den 120 Peak von C_2S über. In diesem Fall wurde deshalb nur die rechte Seite des Reflexes für die Analyse benutzt. Der C_3A Re-

flex wird außerdem noch von einem schwachen Ettringitreflex überlagert, der nicht korrigiert werden kann. Das hat zur Folge, daß der weiter unten genannte Hydratationsgrad von C_3A ein Mindestwert ist, der tatsächlich eventuell noch etwas größer ist. Am schwierigsten war die Analyse von C_2S . Der an sich schon sehr schwache Reflex wird auf der linken Seite von einem relativ starken unbekanntem Peak überlagert, so daß sich der C_2S Peak im reinen Mörtel praktisch nur noch als Asymmetrie des benachbarten Peaks bemerkbar macht. Es wurde deshalb nur die rechte Hälfte des Peaks ausgewertet. Trotzdem mußten noch Intensitätsanteile des benachbarten Reflexes subtrahiert werden. Die beste Analyse ergab sich dabei, wenn nur die Intensitäten im Winkelbereich von 31,05 bis 31,15 Grad 2θ integriert wurden.

Auswertung der Analysen

Die so ermittelten Intensitäten I der entsprechenden Röntgenreflexe der Gemische wurden anschließend mit Hilfe der Gl. (4.1) ausgewertet /98/:

$$y_1 / (I_{y1} \cdot \mu_{M1}) = y_2 / (I_{y2} \cdot \mu_{M2}) \quad (4.1)$$

Es besteht also kein linearer Zusammenhang zwischen den Intensitäten I und den vorliegenden Masseanteilen y . Da sich die Massenabsorptionskoeffizienten μ des Mörtels und des Zementes erheblich unterscheiden, wurde der Massenabsorptionskoeffizient jeder analysierten Mischung μ_M berechnet. Massenabsorptionskoeffizienten von Phasen bzw. Phasengemischen lassen sich durch Summierung der Produkte der Masseanteile und der Massenabsorptionskoeffizienten der einzelnen Atomsorten i nach folgender Gleichung berechnen /192/:

$$\mu = \sum y_i \cdot \mu_i \quad (4.2)$$

Die Massenabsorptionskoeffizienten der Atomsorten können aus /185/ entnommen werden. Berechnete Werte für die hier interessierenden Phasen und Phasengemische zeigt Tabelle 4.5.

Die Abbildungen 4.1 - 4.3 zeigen das Produkt $I \cdot \mu_{\text{Mischung}} / \mu_{\text{Mörtel}}$ als Funktion der Zugabemenge des jeweiligen Klinkerminerals.

Tab. 4.5: Massenabsorptionskoeffizienten μ einiger Phasen und Gemische in m^2/kg , berechnet für Kupfer $K\alpha$ -Strahlung. Der Koeffizient des Mörtels hängt etwas vom Wassergehalt zum Zeitpunkt der Messung ab.

C_3S	10,1
C_2S	9,38
C_3A	8,96
$Ca(OH)_2$	9,69
Al-Ettringit	4,92
Fe-Ettringit	7,07
Gips	6,34
Zement	9,52
Mörtel	ca. 5,29

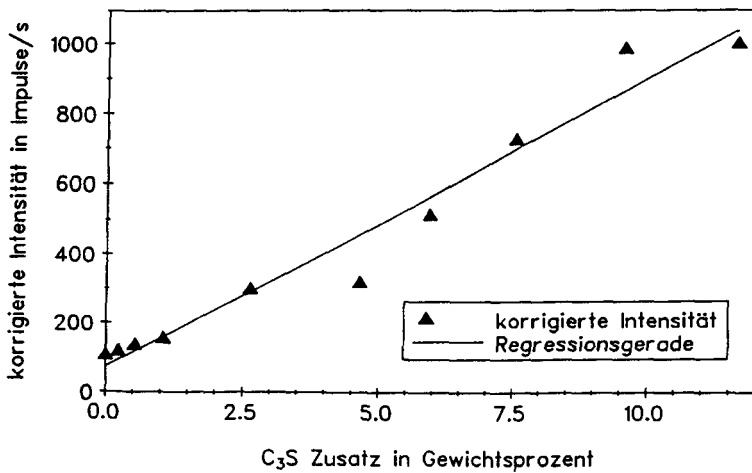


Abb. 4.1: Korrigierte Röntgenintensität $I_{\text{korrigiert}} = I_{\text{Roh}} \cdot \mu_{\text{Mischung}} / \mu_{\text{Mörtel}}$ als Funktion der C_3S -Zugabemenge.

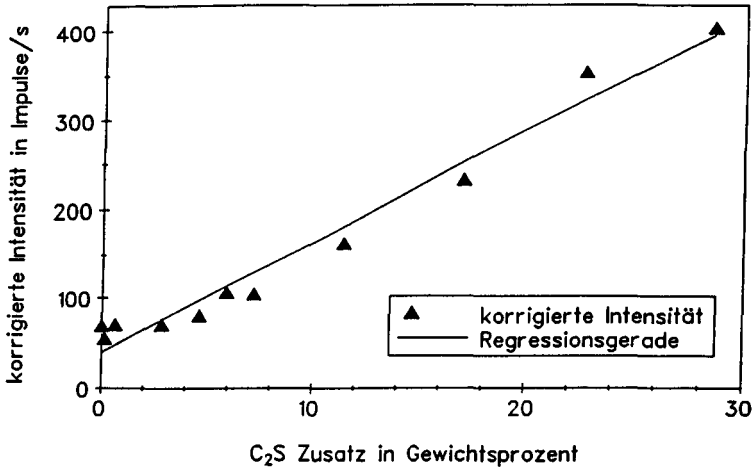


Abb. 4.2: Korrigierte Röntgenintensität $I_{\text{korr.}} = I_{\text{Roh}} \cdot \mu_{\text{Mischung}} / \mu_{\text{Mörtel}}$ als Funktion der C₂S-Zugabemenge.

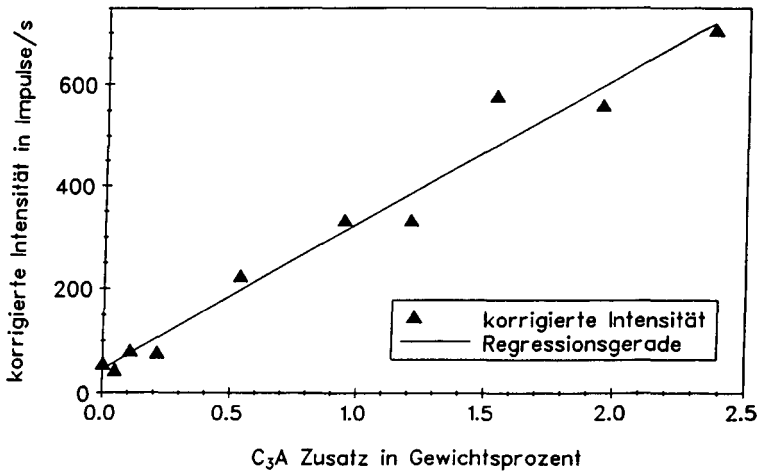


Abb. 4.3: Korrigierte Röntgenintensität $I_{\text{korr.}} = I_{\text{Roh}} \cdot \mu_{\text{Mischung}} / \mu_{\text{Mörtel}}$ als Funktion der C₃A-Zugabemenge.

Eine Abweichung von der Linearität ist in den Abbildungen 4.1 bis 4.3 nicht zu erkennen und auch nicht zu erwarten, da der Massenabsorptionskoeffizient des Additivmittels stets größer war als der Massenabsorptionskoeffizient der Mischung /177/.

Die unbekannte Konzentration der Klinkerphasen im Mörtel wurde berechnet, indem die durch die Regressionsrechnung ermittelten Intensitäten im reinen Mörtel und im reinen Zement in die Gl. (4.1) eingesetzt wurden und nach der unbekannt Konzentration y im Mörtel aufgelöst wurde. Die so ermittelten Konzentrationen wurden anschließend noch durch den Anreicherungsfaktor der Mörtelaufbereitung dividiert.

Ermittlung der Hydratationsgrade und der Konzentrationen der hydratisierten und unhydratisierten Klinkerminerale

Anschließend wurden der Hydratationsgrad der Klinkerminerale und über die Massenanteile auch der Gesamthydratationsgrad ermittelt. Aus der Zementwaage, der Bogue-Berechnung, den Hydratationsgraden der einzelnen Klinkerminerale und den Molgewichten wurden dann die Ausgangskonzentrationen der hydratisierten und unhydratisierten Klinkerminerale in Mol/m^3 ermittelt. Die berechneten Werte sind in der folgenden Tabelle aufgetragen.

Tab. 4.6: Gesamthydratationsgrad des Mörtels, Hydratationsgrade der einzelnen Klinkerminerale und Konzentrationen der hydratisierten und unhydratisierten Anteile im unkorrodierten Mörtel. Der Hydratationsgrad von C_4AF war nicht bestimmbar und wurde gleich 1 gesetzt.

	Hydratationsgrad	Konzentrationen in Mol/m^3	
		unhydratisiert	hydratisiert
C_3S	0,95	47,62	904,86
C_2S	0,74	202,73	576,99
C_3A	0,96	6,55	157,18
C_4AF	1,0	0,0	50,00
Gesamthydratationsgrad	0,89		

Vergleich mit anderen Methoden

Eine gute Bestätigung dieser Methode ergibt sich aus einer Diplomarbeit, die am Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz durchgeführt wurde /169/. Dabei wurde die hier beschriebene Methode zur Ermittlung von Einzelhydratationsgraden der Klinkerminerale verglichen mit zwei anderen Methoden zur Bestimmung des Gesamthydratationsgrades. Für die Versuche wurde ein Mörtel gleicher Zusammensetzung verwendet wie der hier beschriebene. Zunächst wurde der in dieser Diplomarbeit untersuchte Mörtel ca. eine Woche lang in einem adiabatischen Kalorimeter belassen. Nach diesem Zeitpunkt war keine nennenswerte Reaktion mehr feststellbar. Der Gesamthydratationsgrad des Mörtels wurde über den Vergleich der tatsächlichen Temperaturerhöhung mit der theoretischen Temperaturerhöhung berechnet. Die theoretische maximale Temperaturerhöhung wurde aus dem Phasenbestand nach Bogue berechnet. Nach Beendigung des Kalorimeterversuchs wurde ein Teil der Probe für die hier beschriebene Methode benutzt. Ein weiterer Teil der Probe wurde mit Hilfe der Differentialthermoanalyse/-gravimetrie untersucht. In diesem Fall wurde der Gesamthydratationsgrad über die Menge des im Temperaturbereich zwischen 105 °C und 1000 °C verdampften Wassers berechnet. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die erhaltenen Hydratationsgrade.

Tab. 4.7: Hydratationsgrade eines Mörtels, analysiert über adiabatische Kalorimetrie, Differentialthermoanalyse/-gravimetrie und quantitative Röntgenphasenanalyse /169/.

Adiabatische Kalorimetrie		0,69
Thermoanalyse		0,79 (0,73; 0,86; 0,78)
Röntgenographisch	m_{ges}	0,73
	m_{C2S}	0,21
	m_{C3A}	0,83
	m_{C3S}	0,88

Insbesondere die gute Übereinstimmung zwischen dem Ergebnis der adiabatischen Kalorimetrie und der Röntgenbeugungsanalyse ist hervorzuheben. Das thermoanalytische Ergebnis ist relativ unsicher, da über den Anteil des chemisch gebundenen Wassers im Zementstein und die Temperaturintervalle, in denen die verschieden gebundenen Arten von Wasser im Zementstein verdampft werden, in der Literatur keine einheitliche Meinung besteht. Vermutlich wegen der sehr schnellen Erhärtung (Temperaturschock im adiabatischen Kalorimeter aufgrund des hohen Zementgehaltes) wurde in diesem Fall nur ein kleinerer Gesamthydratationsgrad erreicht.

4.3.3 CO₂-Gehalt

Der CO₂-Gehalt des Mörtels wurde gravimetrisch durch Lösen des Mörtels in Säure und Bindung des CO₂ an Natriumhydroxid bestimmt (in Anlehnung an das Alternativverfahren der DIN EN 196, Teil 21 /1/). Der CO₂-Gehalt des Mörtels betrug 0,36 Gew. %. Die entsprechende CO₂-Konzentration von 161,96 Mol CO₂ pro m³ Mörtel wurde während der Simulation berücksichtigt. Dies führte in der thermodynamischen Berechnung dazu, daß die AFm-Phase im wesentlichen durch 3CaO Al₂O₃ CaCO₃ 11H₂O gebildet wurde, was eine Stabilisierung des Ettringits zur Folge hatte.

4.3.4 Portlandit

Die Konzentration von Portlandit wurde mit Hilfe der Differentialthermoanalyse/-gravimetrie über den Gewichtsverlust im Bereich von 450 - 500 °C untersucht. Es wurde an fünf Proben eine Ca(OH)₂-Konzentration von 866,43 Mol/m³ Mörtel ermittelt. Der Variationskoeffizient betrug 5,4 %. Dieser Wert liegt sehr nahe an dem thermodynamisch berechneten von 857,5 Mol/m³. Eine repräsentative TG Analyse des Mörtels zeigt die folgende Abbildung.

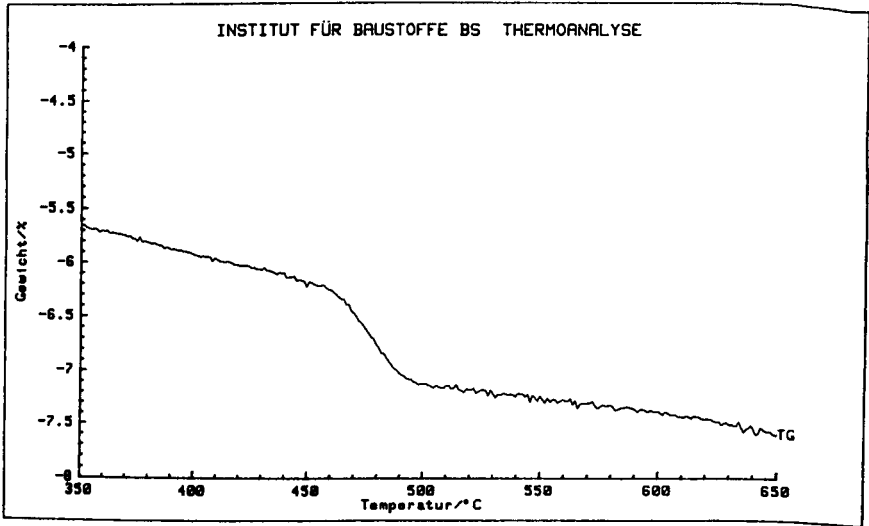


Abb. 4.4: Repräsentatives TG-Diagramm des unkorrodierten Mörtels im Bereich von von 350-650 °C.

4.3.5 C-S-H

Die Konzentration und Zusammensetzung der C-S-H Phase mußte ausschließlich thermodynamisch berechnet werden. Dabei wurde eine vollständige und ideale Mischbarkeit der folgenden C-S-H Endglieder vorausgesetzt:

$2\text{CaO SiO}_2 1,17\text{H}_2\text{O}$	1194,06 Mol/m ³
$3\text{CaO } 2\text{SiO}_2 3\text{H}_2\text{O}$	
$4\text{CaO } 3\text{SiO}_2 1,5\text{H}_2\text{O}$	88,23 Mol/m ³
$6\text{CaO } 6\text{SiO}_2 \text{H}_2\text{O}$	
$5\text{CaO } 6\text{SiO}_2 3\text{H}_2\text{O}$	
$5\text{CaO } 6\text{SiO}_2 5,5\text{H}_2\text{O}$	
$5\text{CaO } 6\text{SiO}_2 10,5\text{H}_2\text{O}$	1,28 Mol/m ³
$\text{CaO } 2\text{SiO}_2 2\text{H}_2\text{O}$	
$2\text{CaO } 3\text{SiO}_2 2,5\text{H}_2\text{O}$	

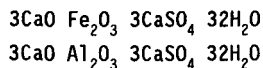
Die stabilen Endglieder und ihre Konzentrationen im unkorrodierten Mörtel sind jeweils angegeben. Die Konzentration und Zusammensetzung der berechneten Mischphase betrug: $1466,5 \text{ Mol/m}^3 \text{ C}_{1,87}\text{SH}_{1,05}$. Das C/S-Verhältnis steht in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten /14,92,135,173/. Der Wassergehalt ist dagegen vergleichsweise niedrig. Dabei muß man allerdings berücksichtigen, daß in dem berechneten Wassergehalt keinerlei Gelporenwasser enthalten ist, das bei experimentellen Analysen von C-S-H-Phasen normalerweise mit erfaßt wird. Ein weiterer Hinweis darauf, daß das berechnete C/S-Verhältnis der C-S-H-Phase realistisch ist, ist die gute Übereinstimmung zwischen der berechneten und der gemessenen Ca(OH)_2 -Konzentration in dem Mörtel. Die Ca(OH)_2 -Konzentration hängt sehr stark von der Zusammensetzung der C-S-H-Phase ab.

4.3.6 AFt

In dem unkorrodierten Mörtel konnte röntgenographisch Ettringit nachgewiesen werden. Das Vorliegen von Ettringit bei hohem Mörtelalter widerspricht dem Prinzip, daß im Laufe der Zementhydratation Ettringit zugunsten von AFm-Phasen wieder abgebaut wird. Trotzdem werden hohe Ettringitkonzentrationen in älteren Mörteln und Betonen häufig beobachtet. Nach Kuzel et al. /109,110,111,112/ ist für die Stabilisierung des ursprünglich gebildeten Ettringits die Bildung von AFm Phasen unter Beteiligung von CO_2 anstatt von SO_4^{2-} verantwortlich. Durch die pneumatische Förderung ist der CO_2 -Gehalt vieler heutiger Zemente dafür groß genug.

Die chemische Zusammensetzung von Ettringit ist sehr variabel. Aluminium kann durch Eisen und andere Kationen ersetzt werden, SO_4^{2-} durch CO_3^{2-} , OH^- , Si^{4+} und andere Ionen /132,134,173/. Ettringitkonzentrationen in zementgebundenen Baustoffen können deshalb z.T. sehr viel größer sein als nach dem Sulfatgehalt zu erwarten ist. In einem Teil des Ettringits kann Sulfat durch andere Gruppen ersetzt sein, so daß insgesamt mehr Ettringit gebildet werden kann.

Während der durchgeführten thermodynamischen Berechnungen des Phasenbestandes wurden nur die beiden Sulfatendglieder der Aluminium- und Eisenettringit-Mischphase betrachtet:



Bei sehr hohen relativen Luftfeuchten enthält Ettringit mehr als 32 H₂O pro Formeleinheit. Thermodynamische Daten über diese wasserreicheren Spezies sind jedoch nicht bekannt. Zwischen dem Aluminium-Sulfat- und dem Eisen-Sulfat-Ettringit ist keine vollständige Mischbarkeit gegeben /173/. Da ein Mischungsgesetz dem Autor nicht bekannt ist und die Mischungslücke nur relativ klein ist, wurde von dem Modell einer vollständigen und idealen Mischbarkeit ausgegangen. Weitere Aft-Endglieder konnten auch aufgrund fehlender thermodynamischer Daten nicht betrachtet werden.

Röntgenographische Untersuchungen zur Ettringitzusammensetzung

Ein eindeutiger Beweis, daß es sich bei dem in dem unkorrodierten Mörtel vorliegenden Ettringit im wesentlichen um einen Aluminium-Eisen-Sulfatettringit handelt, kann nicht erbracht werden. Ein starkes Indiz, daß dies jedoch der Fall ist, ergibt sich aus der a-Gitterkonstanten des vorliegenden Ettringits. Für den 110-Peak des Ettringits wurden mit Cu-Strahlung Beugungswinkel 2θ von 15,79-15,83°, entsprechend einer Gitterkonstanten von 1,1216-1,1188 nm gemessen. Dieser Wert liegt im Bereich der Gitterkonstanten von reinem Aluminium-Sulfat-Ettringit bzw. Eisen-Sulfat-Ettringit. Taylor /173/ gibt für diese Gitterkonstanten die Werte 1,123 nm bzw. 1,1182 nm an. Für einen reinen Aluminium-Carbonat-Ettringit wird 1,0834 nm angegeben. Ein wesentlicher Ersatz von Sulfat durch Carbonat ist also unwahrscheinlich. Der Einbau von Carbonat bzw. Eisen verschiebt die Gitterkonstante a jeweils zu kleineren Werten. Es ist also nicht möglich, daß sich bei einem simultanen Einbau von Eisen und Carbonat deren Einflüsse auf die Gitterkonstante a gegenseitig kompensieren. Weitere röntgenographische Daten zur Ettringitanalyse können auch aus /31,110,132,133,134,174/ entnommen werden.

Röntgenographische Ermittlung der Ettringitkonzentration

Die Ettringitkonzentration im unkorrodierten Material sowie die Konzentrationsveränderungen während der Korrosionsprozesse wurden mittels quantitativer Röntgenphasenanalysen untersucht. Da mit Röntgenbeugung nur kristalline Phasen erfaßt werden können, wurden keine Informationen über eventuelle amorphe Ettringitanteile gewonnen. Die thermodynamische Berechnung und die experimentelle Ermittlung der Ettringitkonzentrationen im unkorrodierten Material zeigten jedoch eine relativ gute Übereinstimmung. Der Autor wertet dieses Er-

gebnis als Indiz dafür, daß amorphe Ettringitanteile bei den hier untersuchten Prozessen keine wesentliche Rolle spielen. Ein weiterer Hinweis darauf, daß die berechneten und die röntgenographisch ermittelten Ettringitkonzentrationen der Realität sehr nahe kommen, ist das Verhältnis der Ettringitsättigungskonzentration im korrodierten Mörtel und der Ausgangskonzentration im unkorrodierten Mörtel. Das berechnete und das gemessene Verhältnis stimmen gut überein. Die Ettringitsättigungskonzentration im korrodierten Mörtel wird durch das vorhandene Aluminium und Eisen bestimmt. Deren Konzentrationen sind aber aus der Zementanalyse relativ genau bekannt.

Bei der quantitativen röntgenographischen Ettringitanalyse treten neben der chemischen Variabilität noch eine ganze Reihe weiterer Schwierigkeiten und Probleme auf. Zunächst wird das Problem der Probenpräparation behandelt. Die Kristallstruktur von Ettringit kann durch einen Mahlvorgang sehr leicht zerstört werden. Weiterhin kann beim Mahlen unter Aceton eventuell Hydratwasser ausgetrieben werden. Dazu kommt noch, daß Ettringit bei der Herstellung von Pulverpräparaten starke Textureffekte zeigen kann. Dies bedeutet, daß durch die Einregelung der Kristalle in bevorzugten Richtungen die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Röntgenreflexe stark verändert werden. Um diese Fehlermöglichkeiten zu untersuchen, wurde folgendes Experiment durchgeführt, das auf eine Anregung von Herrn Prof. Dr. Kuzel (Mineralogisches Institut der Universität Erlangen-Nürnberg) zurückgeht.

Aus einer wassergesättigten Mörtelprobe wurde eine ca. 3 mm dicke Scheibe herausgesägt und feucht angeschliffen. Unmittelbar danach wurde diese Scheibe direkt röntgenographisch untersucht. Anschließend wurde aus der untersuchten Scheibenfläche ein ca. 0,3 bis 0,4 g schweres Stück herausgebrochen. Diese Probe wurde wie bei allen anderen hier durchgeführten Röntgenuntersuchungen im Stahlmörser aufbereitet, drei Minuten in Aceton gemörsert und nach Trocknung wiederum röntgenographisch untersucht. Die Ermittlung der Röntgenintensitäten erfolgte über die Peakflächen und nach einer Untergrundkorrektur. Auch dies wurde bei allen Röntgenuntersuchungen so gehandhabt.

Da Quarz aufgrund der fehlenden Spaltbarkeit keine Textureffekte zeigt und durch das Aceton auch keine chemische Beeinflussung erfährt, konnte der Quarzzuschlag des Mörtels quasi als innerer Standard benutzt werden. Indem die gemessenen Ettringit- und Portlanditintensitäten durch die Quarzintensitäten geteilt wurden, konnten z.B. die Dichteunterschiede zwischen der festen Mör-

telprobe und der Pulverprobe ausgeglichen werden. Für die quantitative Auswertung dieser Versuche wurden der 101-Peak des Quarzes, der 220-Peak des Ettringits und der 001-Peak des Portlandits herangezogen. Das Verhältnis der Ettringitintensität in der festen Mörtelprobe zur Intensität in der Pulverprobe betrug in vier Einzelversuchen: 0,890, 0,995, 1,248 und 0,966. Man kann erkennen, daß der Ettringit in den Pulverproben keine wesentlich veränderte Röntgenintensität gegenüber der festen Probe zeigte. Ein über den Rahmen der Meßungenauigkeit hinausgehender Einfluß der Textureffekte, des Mahlvorganges sowie des Mahlhilfsmittels Aceton auf die zu ermittelnden Ettringitkonzentrationen kann daher ausgeschlossen werden. Die Textureffekte waren dagegen im Falle des 001-Peaks des Portlandits deutlich zu sehen. Das Verhältnis der Röntgenintensität in der festen Mörtelprobe zur Intensität in der Pulverprobe betrug in diesem Fall: 0,209, 0,194, 0,196 und 0,176. Man erkennt, daß dieser Textureffekt in hohem Maße reproduzierbar war. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für die röntgenographische Analyse der korrodierten Mörtelproben im Hinblick auf die Portlanditkonzentration.

Die Ergebnisse dieser Versuche rechtfertigen die Verwendung von Röntgenpulverpräparaten sowohl für die Ermittlung von relativen Konzentrationen in den korrodierten Proben (s. Kap. 4.9.5), als auch für die Bestimmung absoluter Ettringitkonzentrationen in dem unkorrodierten Mörtel. Die Ermittlung absoluter Konzentrationen im Bereich der Zement- und Zementsteinphasen mit Hilfe von Röntgenbeugungsmethoden erfordert in der Regel die Zugabe eines Standards (Standard-Addition). Dies ist nur bei Verwendung eines Probenpulvers möglich. Eine standardlose Konzentrationsbestimmung mit der Rietveld Methode wird zwar angestrebt, ist im Moment aber nur in sehr einfachen Fällen möglich (persönliche Mitteilung, Prof. Dr. Kuzel, Erlangen).

Als Additionsmittel für die röntgenographische Ermittlung der Ettringitkonzentration im unkorrodierten Mörtel wurde ein Aluminium-Sulfat-Ettringit benutzt. Dieser wurde durch Kristallisation aus einer Aluminiumsulfat-Calciumhydroxidlösung synthetisiert /113/. Die a-Gitterkonstante des Standards wurde mit 1,1230 nm ermittelt und entspricht damit dem Wert eines reinen Aluminium-Sulfat-Ettringits. Dieser Standard wurde über Natronkalk gelagert. Der mit Hilfe einer DTA/TG-Analyse gemessene Wassergehalt entsprach mit 32,088 Mol/Mol Ettringit sehr genau der Idealformel $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$.

Die verwendete Standard-Additionsmethode beinhaltet einige weitere mögliche Fehlerquellen für die Ettringitanalyse. Zunächst hatte der synthetische Ettringitstandard nicht die gleiche chemische Zusammensetzung wie die Ettringitmischphase des Mörtels. Dieser mögliche Fehler mußte in Kauf genommen werden. Außerdem lagen der Ettringit des Mörtels und der Standard in unterschiedlichen geometrischen Abmessungen vor. Der Standard und die Proben wurden jedoch zusammen vermahlen, wodurch eine gewisse Angleichung der Kristallgeometrie gegeben ist.

Die Abbildung 4.5 zeigt die über die Gl. (4.1) korrigierten Röntgenintensitäten bei Zugabe des beschriebenen Ettringitstandards zu dem unkorrodierten Zementmörtel. Die unbekannte Ettringitkonzentration im Mörtel wurde wiederum berechnet, indem die durch die Regressionsrechnung ermittelten Intensitäten im reinen Mörtel und im reinen Standard in die Gl. (4.1) eingesetzt wurden und nach der unbekannt Konzentration y im Mörtel aufgelöst wurde. Auf diese Art und Weise wurde eine Ettringitkonzentration im unkorrodierten Mörtel von 2,11 Gew. % analysiert. Legt man die Molmasse des Aluminium-Sulfat-Ettringits zugrunde, entspricht dies einer Konzentration von $35,4 \text{ Mol/m}^3$.

Die Simulationsberechnung ergab für den unkorrodierten Mörtel eine Ettringitkonzentration von $46,8 \text{ Mol/m}^3$. Davon entfielen $23,9 \text{ Mol/m}^3$ auf das Aluminiumendglied und $22,9 \text{ Mol/m}^3$ auf das Eisenendglied der Mischungsreihe. Die Zusammensetzung der Mischphase kann aufgrund der unzureichenden thermodynamischen Daten mit großen Unsicherheiten behaftet sein. In Anbetracht der Fehlermöglichkeiten bei der röntgenographischen Analyse von Ettringit erscheint die Übereinstimmung zwischen berechneter und analysierter Gesamtettringitkonzentration jedoch als relativ gut.

In der Literatur gibt es einige Hinweise darauf, daß Ettringitmischkristalle in Zementstein relativ eisenarm sein können und das vorhandene Eisen in AFm-Phasen oder in Form von amorphem Eisenhydroxid gebunden wird /173, S.197, 71/. Die thermodynamische Berechnung konnte dies nicht nachvollziehen. Versuchsweise wurden Berechnungen ohne das Eisenendglied der Ettringitmischungsreihe durchgeführt. Dabei bildete sich im unkorrodierten Mörtel ein Aluminiumettringit mit einer Konzentration von $43,8 \text{ Mol/m}^3$. Diese Konzentration ist nur geringfügig kleiner als die der berechneten Ettringitmischphase. Das Eisen wurde in die AFm-Phase eingebaut. Da die Stoffmenge des Aluminiums die des Eisens in dem Mörtel stark überwiegt, wären für den Fall eines reinen

Aluminiumettringits keine wesentlich veränderten Ergebnisse der in Kapitel 5 beschriebenen Simulationsberechnungen zu erwarten.

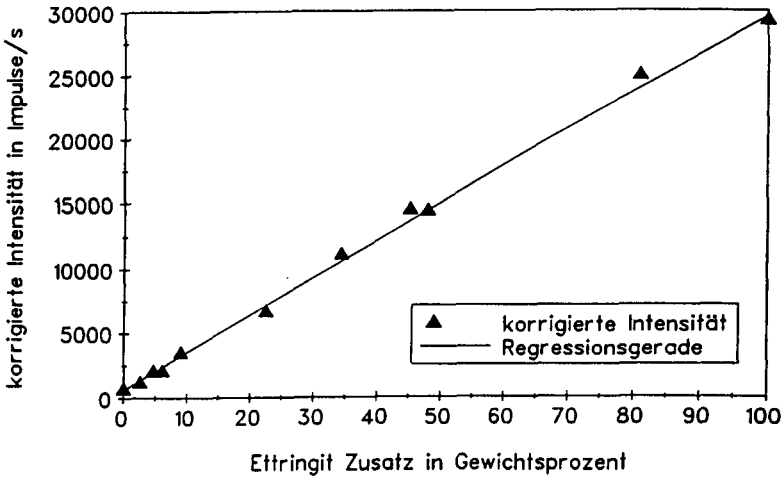
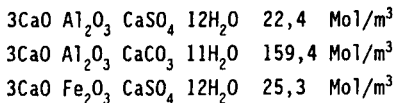


Abb. 4.5: Korrigierte Röntgenintensität $I_{\text{korrektiert}} = I_{\text{Roh}} \cdot \mu_{\text{Mischung}} / \mu_{\text{Mörtel}}$ als Funktion der Zugabemenge des Ettringitstandards.

4.3.7 AFm

Eine kristalline AFm-Phase konnte nicht beobachtet werden. Die Konzentration der AFm-Mischphase wurde deshalb ausschließlich thermodynamisch berechnet. CAH- und CFH-Phasen wurden aus den in Kapitel 3.3.2 angegebenen Gründen nicht mit in die thermodynamische Berechnung hineingenommen. Im Bereich der AFm-Phasen bestehen verschiedene Mischungslücken /132,173/. Aufgrund der hier vorliegenden sehr schlecht kristallisierten Form war es jedoch gerechtfertigt, von dem Modell einer idealen und vollständigen Mischbarkeit auszugehen. Folgende Endglieder wurden berücksichtigt:



Angegeben sind auch die berechneten Konzentrationen. Die Konzentration und Zusammensetzung der sich daraus ergebenden Mischphase betrug: 207,1 Mol/m³ C₃A_{0,88}F_{0,12}CS_{0,23}Cc_{0,77}H_{11,23} (Cs-CaSO₄, Cc-CaCO₃).

Auch das Aluminium- und Eisen-Monosulfat bilden bei hohen relativen Luftfeuchten wasserreichere Phasen mit mehr als 12 H₂O pro Formeleinheit. Über diese liegen jedoch keine thermodynamischen Daten vor.

4.3.8 Zusammensetzung der Porenflüssigkeit

Für die Berechnung der Zusammensetzung der Porenflüssigkeit existieren im Simulationsprogramm zwei alternative Verfahren. Wird der in Kapitel 3.3.4 beschriebene zweite Teilschritt der thermodynamischen Berechnung nicht genutzt, arbeitet der Algorithmus ohne definierte Reaktionsgleichungen. Dies bedeutet, daß alle mit den vorhandenen Spezies möglichen Lösungsreaktionen berücksichtigt werden. Die meisten Simulationsberechnungen wurden auf diese Weise durchgeführt.

Ist der zweite Teilschritt der thermodynamischen Berechnung aktiviert, werden nur die eingegebenen Lösungsreaktionen bzw. Gleichgewichtsreaktionen berücksichtigt. Dieses Verfahren mußte bei der Simulation der Reaktionen verwendet werden, bei denen eine Essigsäure-Natriumacetat-Pufferlösung beteiligt war.

Während dieser Berechnungen wurden die in Tabelle 4.8 genannten Reaktionen betrachtet, deren Anzahl je nach chemischem System eingeschränkt wurde. Da diese Gleichgewichte simultan erfüllt sein müssen, bedeutet dies, daß z.B. auch das Gleichgewicht zwischen Aluminiumterringit und Aluminiummonosulfat berechnet wird, auch wenn dieses Gleichgewicht in der folgenden Tabelle nicht explizit angegeben ist. Entsprechendes gilt für alle Gleichgewichte, die über gemeinsame Spezies aneinander gekoppelt sind.

Tab. 4.8: Im zweiten Teilschritt der thermodynamischen Berechnung berücksichtigte Reaktionen (Simulationen der Reaktionen unter Beteiligung einer Essigsäure-Natriumacetat-Pufferlösung).

H_2O	-	H^+	+	OH^-
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	-	Ca^{2+}	+	2OH^-
CaCO_3 (Calcit)	-	Ca^{2+}	+	CO_3^{2-}
CaCO_3 (Aragonit)	-	Ca^{2+}	+	CO_3^{2-}
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	Ca^{2+}	+	$\text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$
CaSO_4	-	Ca^{2+}	+	SO_4^{2-}
CaOH^+	-	Ca^{2+}	+	OH^-
HCO_3^-	-	H^+	+	CO_3^{2-}
KOH	-	K^+	+	OH^-
NaOH	-	Na^+	+	OH^-
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-	2Na^+	+	$\text{SO}_4^{2-} + 10 \text{H}_2\text{O}$
$3\text{CaO} \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ 3CaSO}_4 \text{ 32H}_2\text{O}$	-	6Ca^{2+}	+	$2 \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3 \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{OH}^- + 26 \text{H}_2\text{O}$
$3\text{CaO} \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ 3CaSO}_4 \text{ 32H}_2\text{O}$	-	6Ca^{2+}	+	$2 \text{Fe}(\text{OH})_4^- + 3 \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{OH}^- + 26 \text{H}_2\text{O}$
$3\text{CaO} \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ CaCO}_3 \text{ 11H}_2\text{O}$	-	4Ca^{2+}	+	$2 \text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{CO}_3^{2-} + 4 \text{OH}^- + 5 \text{H}_2\text{O}$
$3\text{CaO} \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ CaSO}_4 \text{ 12H}_2\text{O}$	-	4Ca^{2+}	+	$2 \text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{OH}^- + 6 \text{H}_2\text{O}$
$3\text{CaO} \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ CaSO}_4 \text{ 12H}_2\text{O}$	-	4Ca^{2+}	+	$2 \text{Fe}(\text{OH})_4^- + \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{OH}^- + 6 \text{H}_2\text{O}$
$\text{NaCH}_3\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-	Na^+	+	$\text{CH}_3\text{CO}_2^- + 3 \text{H}_2\text{O}$
$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	Ca^{2+}	+	$2 \text{CH}_3\text{CO}_2^- + 6 \text{H}_2\text{O}$
$\text{HCH}_3\text{CO}_2^0$	-	H^+	+	CH_3CO_2^-
H_2CO_3^0	-	2H^+	+	CO_3^{2-}
HSO_4^-	-	H^+	+	SO_4^{2-}

Wie in Kapitel 3.3.4 näher erläutert, wurde angenommen, daß 80 % des im Zement enthaltenen Kaliums und 60 % des im Zement enthaltenen Natriums in löslicher Form vorlagen. Die folgende Tabelle 4.9 gibt einen Überblick über die berechnete chemische Zusammensetzung der Porenflüssigkeit des Mörtels bei der maximalen freien Wasseraufnahme und bei einem Wassergehalt entsprechend einer relativen Luftfeuchte von 75 % r.F. (Desorption). Zum Vergleich sind einige Literaturwerte angegeben.

Tab. 4.9: Berechnete chemische Zusammensetzung der Porenflüssigkeit des unkorrodierten Mörtels.

Spezies	Konzentration in Mol/kg Lösungsm.		Literaturangaben
	bei 75 % rel. Luftfeuchte	bei $u = u_f$	
Na ⁺	0,174	$0,946 \cdot 10^{-1}$	0,08-0,16 Mol/l /173/
K ⁺	0,460	0,249	0,24-0,55 Mol/l /173/
CaOH ⁺ + Ca ²⁺ 2)	$0,174 \cdot 10^{-2}$	$0,586 \cdot 10^{-2}$ 1)	$< 0,22 \cdot 10^{-2}$ Mol/l /9/
H ⁺	$0,355 \cdot 10^{-13}$	$0,518 \cdot 10^{-13}$	
OH ⁻	0,594	0,332	0,32-0,71 Mol/l /173/
SO ₄ ²⁻	$0,305 \cdot 10^{-1}$	$0,111 \cdot 10^{-1}$ 1)	$< 0,45 \cdot 10^{-1}$ Mol/l /118/ 0,198 $\cdot 10^{-2}$ Mol/l /11/
Al(OH) ₄ ⁻	$0,154 \cdot 10^{-2}$	$0,307 \cdot 10^{-3}$ 1)	$< 0,11 \cdot 10^{-2}$ Mol/l /9/
Fe(OH) ₄ ⁻	$0,693 \cdot 10^{-5}$	$0,174 \cdot 10^{-6}$ 1)	$0,89 \cdot 10^{-5}$ Mol/l /9/

1) siehe untenstehende Erläuterung im Text

2) zum CaOH⁺-Ion siehe Kapitel 3.3.5

Man erkennt bei der Vergrößerung der Probenfeuchte zunächst die Verdünnung der Ionen, die zum größten Teil in gelöster Form in der Porenflüssigkeit vorliegen (K⁺, Na⁺). Anders verhalten sich z.T. die Ionen, die im Gleichgewicht mit schwerlöslichen festen Bestandteilen des Mörtels stehen. Die Konzentrationen der Calciumionen steigen z.B. mit größerer Probenfeuchte an, da aufgrund der niedrigeren OH⁻-Ionenkonzentration vermehrt Ca(OH)₂ nachgelöst werden kann. Mit Ausnahme des nur in sehr geringer Konzentration vorliegenden Fe(OH)₄⁻-Ions liegen die berechneten Konzentrationen gelöster Teilchen nahe an experimentellen Daten aus der Literatur. Die SO₄²⁻-, CaOH⁺ + Ca²⁺-, Al(OH)₄⁻- und Fe(OH)₄⁻-Konzentrationen in der Porenlösung hängen jedoch von der CO₂-Konzentration des Mörtels ab. Ist kein CO₂ vorhanden, wird der Ettringit vollständig in Monosulfat überführt, was z.B. zu einer wesentlich niedrigeren berechneten Sulfatkonzentration in der Porenlösung von $0,29 \cdot 10^{-2}$ Mol/kg Lösungsmittel führt. Zum Vergleich mit Literaturdaten sollte die Berechnung herangezogen werden, bei der die Probenfeuchte der maximalen freien Wasserauf-

nahme entsprach. Bei experimentellen Auspreßversuchen liegt in der Regel ein hoher Wassergehalt vor, um ein großes Flüssigkeitsvolumen zu erhalten.

4.3.9 Berücksichtigung der Gasphase

Von den Inhaltsstoffen der Poregasphase wurden in den thermodynamischen Berechnungen nur das gasförmige CO_2 sowie teilweise auch NH_3 berücksichtigt.

Die relative Luftfeuchte im Porenraum des Materials wurde über den Feuchtegehalt und die Sorptionsisotherme berechnet. Über den korrosiven Lösungen wurde in allen Fällen eine relative Feuchte von 100 % gemessen. Dieser Wert wurde als Luftfeuchte des an die Proben angrenzenden Gaselementes benutzt.

4.4 Ausgangs-Phasenbestand des Sandsteins

Der Phasenbestand des Sandsteins wurde mit dem Polarisationsmikroskop, mit der Differentialthermoanalyse/-gravimetrie und röntgenographisch untersucht. Es zeigte sich, daß das Gestein zwar keine Schichtung enthält, aber insgesamt sehr inhomogen ist. Dabei machten sich vor allem die sehr dichten Fossilienreste, die durchaus Größenordnungen über 1 cm erreichen, störend bemerkbar. Es erschien jedoch nicht sinnvoll, die kleinräumigen Variationen im Phasenbestand des Gesteins innerhalb der Simulationsrechnung zu berücksichtigen. Dies würde man auch bei einer praxisnahen Anwendung des Programms nicht tun können, da der Zeitaufwand dafür sehr groß wäre.

Eine röntgenographische Untersuchung des Sandsteins ergab, daß es sich bei dem carbonatischen Bindemittel um Calcit und nicht um Dolomit handelt. Dieses carbonatische Bindemittel ist die wesentliche reaktive Phase des Gesteins. Während der Simulation der Korrosionsreaktionen des Sandsteins wurde deshalb nur das calcitische Bindemittel des Gesteins berücksichtigt. Alle anderen Phasen wurden als inert betrachtet.

Der Carbonatgehalt des Sandsteins wurde mittels DTA/TG über die Gewichtsveränderung beim Verlust des Kohlendioxids (640 - 920 °C) bestimmt. Der analysierte Wert von $20,0 \pm 1,8$ Gew. % wurde auf einen Calcitgehalt von 9563 Mol/m^3

umgerechnet. Die entsprechenden TG-Analysen sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

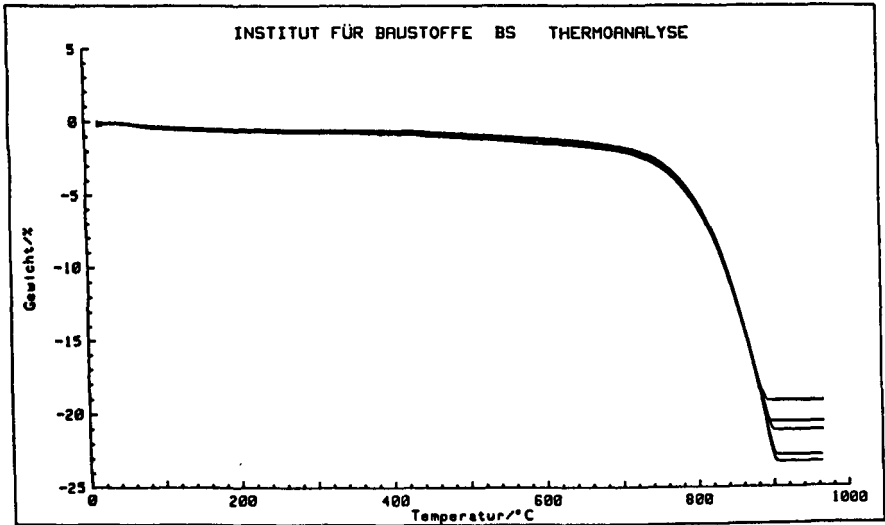


Abb. 4.6: TG-Analysen des unkorrodierten Sandsteins

Die im zweiten Teilschritt der thermodynamischen Berechnung berücksichtigten Reaktionsgleichungen im Falle des Sandsteins sind in Tabelle 4.8 genannt. Auch in diesem Fall wurde die Anzahl der Reaktionsgleichungen je nach vorliegendem chemischen System eingeschränkt.

4.5 Festigkeitskennwerte der Materialien

Die Biegezug- und Druckfestigkeit des Mörtels wurde nach DIN 18555 Teil 3 /5/ im Alter von 28 Tagen geprüft. Es wurde eine Biegezugfestigkeit von $7,15 \text{ N/mm}^2$ und eine Druckfestigkeit von $36,82 \text{ N/mm}^2$ erreicht.

Im Alter von 1055 Tagen wurde diese Prüfung mit weiteren drei Prismen wiederholt. Das Material hatte zu diesem Zeitpunkt eine Biegezugfestigkeit von

8,8 N/mm² und eine Druckfestigkeit von 41,26 N/mm² erreicht. Die axiale Zugfestigkeit der Mörtelproben wurde im Alter von 1072 Tagen an Zylindern mit 5 cm Durchmesser und 15 cm Höhe, mit 5 cm Durchmesser und 10 cm Höhe und an Zylindern mit 8 cm Durchmesser und 15 cm Höhe untersucht. Sie betrug $3,5 \pm 0,4$ N/mm². Die Zugbruchdehnung betrug $0,135 \pm 0,015$ Promille.

Da die Zugfestigkeit der korrodierten Proben mit Hilfe der Spaltzugfestigkeit kleiner Probenbereiche ermittelt wurde, wurde auch die Spaltzugfestigkeit entsprechender unkorrodierten Proben gemessen (zu Probenabmessungen und Meßverfahren siehe Kap. 4.9.4). Der Mörtel erreichte eine Spaltzugfestigkeit von $3,5 \pm 0,5$ N/mm². Es wurden 23 Mörtelproben untersucht, von denen jedoch vier wegen zu unregelmäßiger Probenabmessungen nicht in die Auswertung eingeflossen sind. Das Prüfalalter dieser Proben betrug 857 Tage.

Die Druckfestigkeit des Sandsteins wurde an vier Zylindern mit 5 cm Höhe und 5 cm Durchmesser bestimmt. Sie betrug $24,6 \pm 1,4$ N/mm². Die achsiale Zugfestigkeit wurde an acht Zylindern mit den gleichen Abmessungen bestimmt. Sie betrug $0,81 \pm 0,3$ N/mm². Die Zugbruchdehnung betrug $0,30 \pm 0,13$ Promille. Der Sandstein erreichte eine Spaltzugfestigkeit von $1,7 \pm 0,42$ N/mm². Dabei wurden 29 Proben untersucht.

Alle Proben wurden vor den Versuchen mindestens sieben Wochen aus der normalen Lagerungsfeuchte von 75 % r.F. entnommen und bei 100 % r.F. vorgelagert.

4.6 Ermittlung von Transportkoeffizienten

4.6.1 Ermittlung des Feuchtetransportkoeffizienten FDP

Der Feuchtetransportkoeffizient FDP wurde bei neun verschiedenen relativen Luftfeuchten und einer Temperatur von 25 ± 1 °C ermittelt. Die Versuche wurden jeweils an drei Proben parallel durchgeführt. Es wurden Scheiben mit einem Durchmesser von 8 cm und einer Höhe von 1 cm benutzt. Den Versuchsaufbau zeigt die folgende Abbildung. Die verwendeten Feuchtelösungen sind in der Tabelle 4.10 aufgeführt.

Der Feuchtetransportkoeffizient FDP wurde durch Wägung der inneren und äußeren Behälter und Auswertung nach der folgenden Gleichung ermittelt:

$$\text{FDP} = m^* \cdot \Delta x / (\rho_w \cdot \Delta \varphi) \quad (4.3)$$

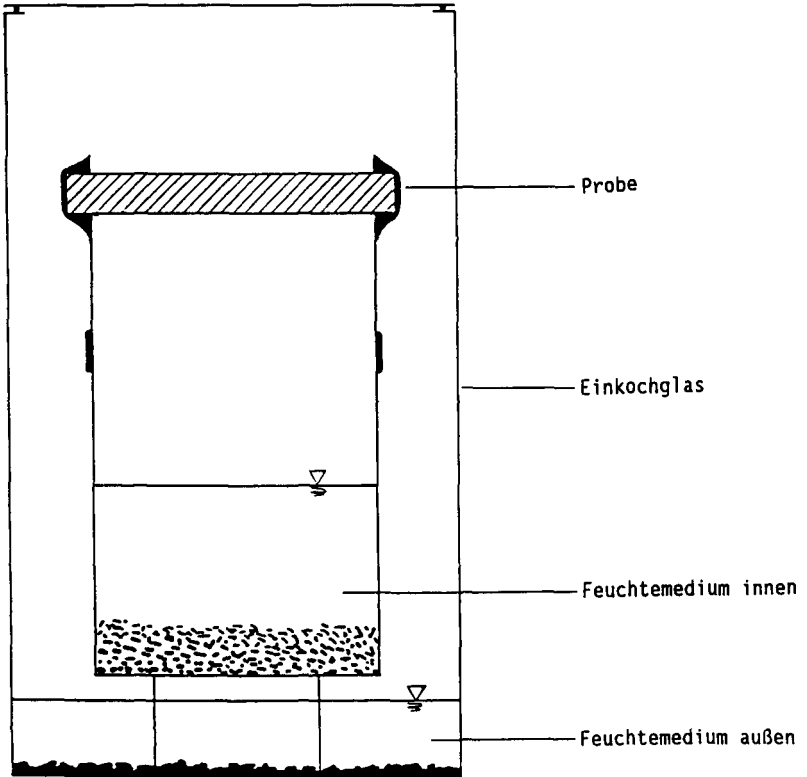


Abb. 4.7: Aufbau zur Messung des Transportkoeffizienten FDP als Funktion der relativen Luftfeuchte.

Tab. 4.10: Kombinationen von Feuchtemedien zur Messung des Feuchtetransportkoeffizienten FDP als Funktion der relativen Luftfeuchte (relative Feuchten nach den Angaben von Garrecht /66/).

außen	innen
Kieselgel (2%)	ges. LiCl Lösung (12%)
ges. LiCl Lösung (12%)	ges. CH ₃ COOK Lösung (22%)
ges. CH ₃ COOK Lösung (22%)	ges. MgCl ₂ Lösung (33%)
ges. MgCl ₂ Lösung (33%)	ges. K ₂ CO ₃ Lösung (43%)
ges. K ₂ CO ₃ Lösung (43%)	ges. NaNO ₂ Lösung (65%)
ges. NaNO ₂ Lösung (65%)	ges. NaCl Lösung (75%)
ges. NaCl Lösung (75%)	ges. KCl Lösung (85%)
ges. KCl Lösung (85%)	ges. K ₂ SO ₄ Lösung (97%)
ges. K ₂ SO ₄ Lösung (97%)	H ₂ O dest. (100%)

Die folgenden Abbildungen zeigen den Feuchtetransportkoeffizienten FDP des Mörtels und des Sandsteins als Funktion der relativen Luftfeuchte.

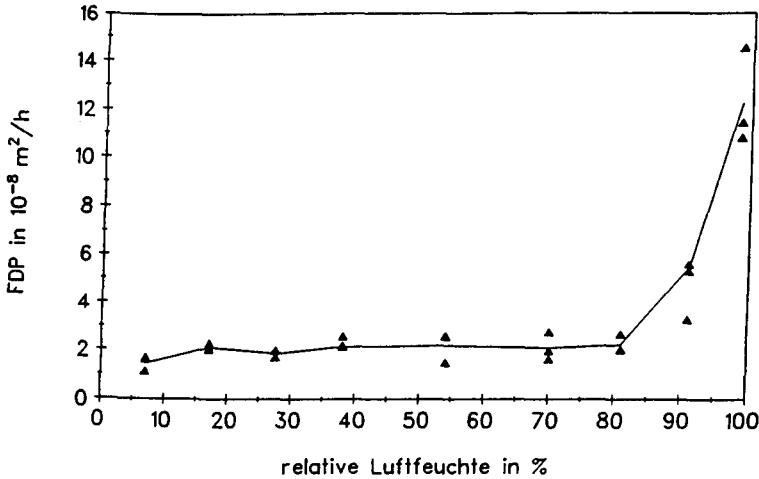


Abb. 4.8: Feuchtetransportkoeffizient FDP des Mörtels als Funktion der relativen Luftfeuchte. Angegeben sind die Einzelwerte sowie der Mittelwert.

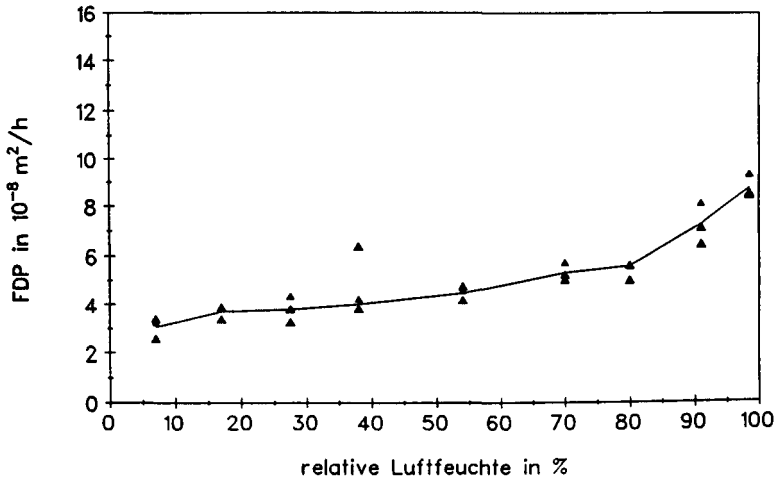


Abb. 4.9: Feuchtetransportkoeffizient FDP des Sandsteins als Funktion der relativen Luftfeuchte. Angegeben sind die Einzelwerte sowie der Mittelwert.

4.6.2 Ermittlung der Feuchte-Sorptionsisothermen

Die Feuchte-Adsorptions- und Desorptionsisothermen des Mörtels und des Sandsteins wurden an Scheiben mit 8 cm Durchmesser und 1 cm Dicke ermittelt. Dazu wurden diese Proben bis zur Gewichtskonstanz bei $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ über den in Tabelle 4.10 aufgeführten gesättigten Salzlösungen gelagert. Pro relativer Luftfeuchte wurden jeweils drei Proben geprüft. Anschließend wurden die Proben zur Ermittlung des Trockengewichts bei $105 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet.

Sorptionsisothermen lassen sich im Luftfeuchtebereich größer 90 % nur mit großer Ungenauigkeit bestimmen. Dies gilt auch für die in den folgenden Abbildungen wiedergegeben Kurven.

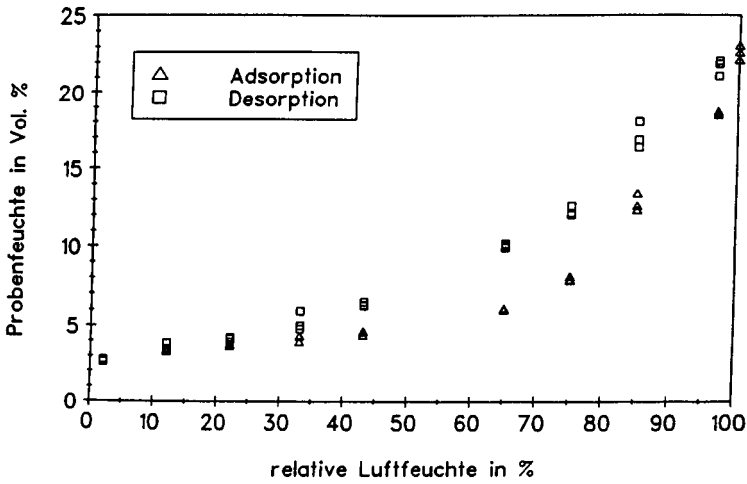


Abb. 4.10: Adsorptions- und Desorptionsisotherme des Mörtels.

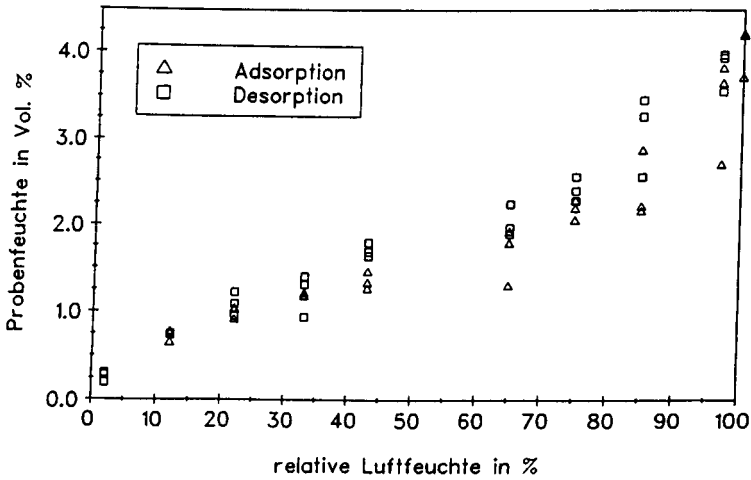


Abb. 4.11: Adsorptions- und Desorptionsisotherme des Sandsteins.

4.6.3 Ermittlung der kapillaren Flüssigkeitsaufnahmeeffizienten

Der kapillare Flüssigkeitsaufnahmeeffizient w wurde für jede der vorgesehenen korrosiven Flüssigkeiten sowie für Wasser ermittelt. Im Falle des Sandsteins im Kontakt mit einer sauren Pufferlösung war aufgrund der schnellen Korrosionsreaktion keine Bestimmung von w möglich. In diesem Fall wurden die Daten des Wassersaugens für die Simulationsberechnung benutzt.

Geprüft wurden seitlich abgedichtete Mörtel- und Sandsteinproben mit 3 cm Durchmesser und 2 cm Höhe (Mörtel) bzw. 5 cm Höhe (Sandstein). Die Proben wurden vorher im Vakuum getrocknet. w wurde an mindestens drei Proben je Prüflösung ermittelt. Die Tabelle 4.11 zeigt die ermittelten Flüssigkeitsaufnahmeeffizienten w .

Tab. 4.11: Flüssigkeitsaufnahmeeffizienten w des Mörtels und des Sandsteins.

Baustoff/Prüfflüssigkeit	w in $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-0,5}$
Mörtel:	
Wasser	$1,13 \pm 0,05$
Na_2SO_4 -Lösung mit 0,44 g/l Na_2SO_4	$1,23 \pm 0,11$
Na_2SO_4 -Lösung mit 44 g/l Na_2SO_4	$1,15 \pm 0,01$
Essigsäure-Acetat-Pufferlösung	$0,96 \pm 0,04$
Rohsickerwasser aus der Kläranlage der Deponie Braunschweig	$0,88 \pm 0,22$
Wasser aus der Nitrifikation der Kläranlage der Deponie Braunschweig	$0,73 \pm 0,09$
Sandstein:	
Wasser	$0,84 \pm 0,17$

Der Saugvorgang verlief im Falle der Mörtelproben wesentlich gleichmäßiger als bei den Sandsteinproben. Dies ist auf die viel größere Inhomogenität des Sandsteins gegenüber dem Mörtel zurückzuführen. Auffällig war, daß die Streu-

ung des Feuchtetransportkoeffizienten FDP und der Ionendiffusionskoeffizienten auch im Falle des Sandsteins bei weitem nicht so groß war wie die Streuung des kapillaren Flüssigkeitsaufnahmekoeffizienten. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß ein kapillares Saugen nur in zusammenhängenden Poren mit einem engen Radienbereich von ca. 1 mm bis 0,1 μm möglich ist, während Diffusionsprozesse fast den gesamten Porenradienbereich nutzen können. Vermutlich entstehen durch die im Sandstein vorhandenen Fossilreste starke Störungen der kapillarwirksamen Porosität, während die dadurch hervorgerufene Streuung der Gesamtporosität nicht so groß ist. Extrem schlecht saugende Sandsteinproben wurden nicht zur weiteren Auswertung herangezogen.

Im Falle der Mörtelproben ist ein etwas erhöhter Flüssigkeitsaufnahmekoeffizient der niedrig konzentrierten Sulfatlösung zu beobachten. Dies ist auch aus der Literatur bekannt. Bei hoher Sulfatkonzentration macht sich anscheinend die Viskositätsvergrößerung durch die gelöste Salzmenge stark bemerkbar. Die im Vergleich mit reinem Wasser deutlich erhöhte Viskosität ist wahrscheinlich auch für den relativ kleinen Flüssigkeitsaufnahmekoeffizienten im Falle der Pufferlösung verantwortlich.

4.6.4 Bestimmung von Diffusionskoeffizienten gelöster Teilchen

Meßverfahren zur Ermittlung von Diffusionskoeffizienten

Bei der Messung von Diffusionskoeffizienten gelöster reaktiver Ionen in Beton oder Mörtel kann man je nach Vorgehensweise zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen gelangen.

Die gesamte Massenstromdichte $m_{\text{total},i}^*$ eines gelösten Ions i im Porensystem eines mineralischen Baustoffes setzt sich zusammen aus der Massenstromdichte der gelösten Teilchen $m_{\text{frei},i}^*$ und dem Teilstrom, der vom Material gebunden wird $m_{\text{geb},i}^*$.

$$m_{\text{total},i}^* = m_{\text{frei},i}^* + m_{\text{geb},i}^* \quad (4.4)$$

Wichtig für die hier vorgestellte Simulationsrechnung ist die Kenntnis der gesamten Massenstromdichte $m_{\text{total},i}^*$. Die Verteilung der Spezies i zwischen $m_{\text{frei},i}^*$ und $m_{\text{geb},i}^*$ wird über die Thermodynamik und die chemische Kinetik berechnet.

Bei der Bestimmung von Diffusionskoeffizienten von in der Porenflüssigkeit gelösten Teilchen muß man zwischen zwei Arten von Methoden unterscheiden /67/. Die erste Art beruht auf der Verwendung von Diffusionszellen. Man benutzt den durch die Probe hindurchgetretenen Massenstrom m_{frei}^* , um mit Hilfe des ersten Fick'schen Gesetzes einen Diffusionskoeffizienten D_{frei} zu berechnen. m_{geb}^* bleibt dabei unberücksichtigt. Nur wenn m_{geb}^* sehr klein ist, entspricht $D_{\text{total}} = D_{\text{frei}}$. Bei der zweiten Art von Methoden läßt man die zu untersuchende Spezies in eine Probe hineindiffundieren und mißt nach definierter Zeit das Konzentrationsprofil (Immersionmethoden). Über das zweite Fick'sche Gesetz läßt sich dann der Diffusionskoeffizient D_{total} berechnen.

Will man Diffusionskonstanten von gelösten Teilchen messen, die in Beton oder Mörtel an einem Korrosionsprozeß beteiligt sind, steht man vor einem bislang unüberwindbaren Problem. Dies sei am Beispiel des Sulfations kurz erläutert. Die Reaktion des Sulfats mit dem Zementstein während des Versuchs verändert die Porenstruktur der Probe. Dies wiederum muß den Diffusionskoeffizienten verändern. Will man diesem Dilemma entgehen, muß man die Konzentration des Sulfations in der Prüfflüssigkeit so stark absenken, daß keine wesentliche Veränderung des Porenraumes mehr zu erwarten ist. Mißt man den Diffusionskoeffizienten von Sulfat mit einer Diffusionszellenmethode, wird man feststellen, daß das ganze Sulfat während des Versuchs in der Probe "steckenbleibt", also reagiert (z.B. Brodersen /29/ S.38). Man könnte das Problem umgehen, indem man eine Immersionmethode anwendet, also indem man das in die Probe eintretende Sulfat bestimmt. Wegen des Grund-Schwefelgehaltes eines Betons oder Mörtels ist es jedoch kaum möglich, die entsprechenden kleinen Differenzen im Sulfatgehalt analytisch zu erfassen. Eine direkte Lösung des Problems ist nicht möglich.

Angewandtes Verfahren

Bei der Durchführung dieser Arbeit wurde das eben angesprochene Problem in gewisser Weise umgangen. Zunächst wurde der Diffusionskoeffizient von Na^+ und K^+ in dem Mörtel und dem Sandstein über eine Diffusionszellenmethode bei 23 °C bestimmt. Die Versuche wurden über 6 Monate geführt. Untersucht wurden je fünf Proben mit 3 cm Durchmesser und 1 cm Dicke. Der Versuchsaufbau war ähnlich dem von Brodersen /29/. Innerhalb eines äußeren dichten Gefäßes befand sich ein Plexiglasrohr, an dessen unterem Ende die Probe einklebt war. Als Prüflösungen in dem äußeren Gefäß und dem Plexiglasrohr wurden im Falle des

Mörtels NaOH- und KOH-Lösungen mit einer Konzentration von jeweils 0,46 Mol/kg benutzt. Diese Konzentration orientierte sich an der berechneten OH⁻-Konzentration des Mörtels bei der maximalen freien Wasseraufnahme, um Auslaugprozesse zu vermeiden. Im Falle des Sandsteins wurden als Prüflösungen NaCl- und KCl-Lösungen mit einer Konzentration von 0,1 Mol/kg benutzt. Die Lösungen wurden etwa im monatlichen Abstand mittels AAS auf Natrium und Kalium analysiert und ausgetauscht. Die Proben wurden vor Versuchsbeginn unter Wasser in einem kleinen Flüssigkeitsvolumen vorgelagert. Eine Wassersättigung im Vakuum wurde nicht durchgeführt, da auch bei den Korrosionsversuchen keine vollständige Wassersättigung erreicht wurde. Das NaOH bzw. KOH wird vom Mörtel kaum gebunden, da die Betonporenlösung selbst u.a. eine relativ stark konzentrierte NaOH- bzw. KOH-Lösung darstellt. Eine Bindung der Chloride durch den Sandstein konnte nicht festgestellt werden. Man kann deshalb davon ausgehen, daß bei diesen Versuchen die Diffusionskoeffizienten D_{total} bestimmt werden konnten. Die gemessenen Diffusionskoeffizienten betragen bei 23 °C:

Mörtel: Na⁺: $4,0 \cdot 10^{-8}$ m²/h, K⁺: $3,3 \cdot 10^{-8}$ m²/h

Sandstein: Na⁺: $1,5 \cdot 10^{-7}$ m²/h K⁺: $2,1 \cdot 10^{-7}$ m²/h

Die Umrechnung auf 25 °C ergab:

Mörtel: Na⁺: $4,5 \cdot 10^{-8}$ m²/h, K⁺: $3,8 \cdot 10^{-8}$ m²/h

Sandstein: Na⁺: $1,6 \cdot 10^{-7}$ m²/h K⁺: $2,2 \cdot 10^{-7}$ m²/h

Während der Versuche wurde ein stationärer Zustand erreicht, d.h. die in die Proben eintretenden und austretenden Stoffmengen waren innerhalb der analytischen Meßgenauigkeit gleich. Das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten der Natrium- und Kaliumionen entspricht bei dem Sandstein recht gut den Daten für wäßrige Lösungen aus der Literatur /46,181/. Im Falle des Mörtels ist dieses Verhältnis geringfügig größer, als es nach Literaturdaten für wäßrige Lösungen und Zementstein /29/ zu erwarten war.

Die Diffusionskoeffizienten der anderen gelösten Teilchen wurden aus Literaturdaten über Diffusionskoeffizienten in wäßriger Lösung bestimmt. Die Diffusionskoeffizienten in wäßriger Lösung wurden in das Verhältnis zu entsprechenden Diffusionskoeffizienten des Natriumions gesetzt und unter Beibehaltung dieses Verhältnisses auf die beiden Materialien Mörtel und Sandstein übertragen. Bei der Ableitung der Verhältnisse der Diffusionskoeffizienten in

wäßriger Lösung wurden Verbindungen mit einem gleichen Anion oder Kation betrachtet, z.B. NaOH und $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Das Calciumion zeigt bei Ionenstärken, die im Bereich von Betonporenflüssigkeiten liegen, einen um den Faktor 0,75 kleineren Diffusionskoeffizienten als das Natriumion. Diese Verhältniszahlen sind relativ stabil, auch wenn man auf andere Gruppen von Homologen übergeht, und stehen auch in guter Übereinstimmung mit Daten, die von Brodersen /29/ an Zementstein gemessen worden sind. Für die Ionen $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ und $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ wurden Schätzwerte für diese Verhältniszahlen abgeleitet. Es wurde angenommen, daß diese Ionen ähnliche Diffusionskoeffizienten aufweisen wie das relativ große und ebenfalls einfach geladene Kaliumion. Die verwendeten Verhältniszahlen bezogen auf das Natriumion sind in der folgenden Tabelle genannt.

Tab. 4.12: Verhältnis der Diffusionskoeffizienten gelöster Teilchen zum Koeffizienten des Natriumions.

H^+	2,06
OH^-	1,68
CO_2^0	1,31
K^+	1,24
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	1,24
$\text{Fe}(\text{OH})_4^-$	1,24
Na^+	1,00
SO_4^{2-}	0,85
Ca^{2+}	0,75
Cl^-	1,96
NO_3^-	1,89

Für alle gelösten Teilchen mit unbekanntem Diffusionskoeffizienten wird im Simulationsprogramm nach einem Warnhinweis automatisch der Wert des OH^- -Ions verwendet. Wie Tabelle 4.12 zeigt, diffundiert das OH^- -Ion in wäßrigen Lösungen verhältnismäßig schnell. Dieses Verfahren wurde z.B. auf das Acetat, die Essigsäure, das Magnesiumion, das Ammoniumion und das gelöste Ammoniak angewandt.

Mit der beschriebenen Vorgehensweise kann die unterschiedliche Beweglichkeit der gelösten Teilchen erfaßt werden. Ebenso verhält es sich mit der möglichen chemischen Bindung einzelner gelöster Spezies, die durch die thermodynamische und kinetische Berechnung des Phasenbestandes berücksichtigt wird.

Es können jedoch zwei mögliche Fehlerquellen auftreten. Zunächst liegt in einem Beton oder Mörtel eine Porenradialverteilung bis in den Nanometerbereich vor, so daß einige Ionen noch Poren durchdringen können die anderen schon verschlossen sind. Im Falle der Diffusion in der Porenflüssigkeit steht den gelösten Teilchen das gesamte Porensystem zur Diffusion zur Verfügung. Die Porenradialverteilung, die in der Größe des Durchmessers eines Ions mit Hydrathülle liegen, leisten im Falle eines Mörtels mit relativ großer Porosität ($w/z = 0,6$) keinen großen Beitrag zum Diffusionstransport. Diesen Effekt kann man deshalb sicherlich vernachlässigen. Nicht erfaßt werden kann jedoch die Adsorption der verschiedenen gelösten Teilchen an den Porenwänden (s.a. Kap. 9.3).

4.6.5 Messung der Sauerstoffpermeabilität

Die Sauerstoffpermeabilität des unkorrodierten Mörtels und des Sandsteins wurde mit Hilfe der Methode des VDZ gemessen /73/. Diese Daten werden nicht als Eingangsdaten für die Simulation benötigt. Sie wurden jedoch zu Vergleichszwecken mit erfaßt, da Korrelationen zwischen der Sauerstoffpermeabilität und anderen Transportparametern bestehen. Die Proben hatten eine Höhe von 5 cm, einen Durchmesser von 10 cm und wurden bei 75 % relativer Feuchte vorgelagert. Geprüft wurden je drei Proben. Es wurden folgende Permeabilitätskoeffizienten ermittelt:

Mörtel: $1,0 \pm 0,4 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$

Sandstein: $3,2 \pm 2,0 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$

4.7 Bestimmung der offenen Porosität, der mit dem Quecksilberdruckporosimeter meßbaren Porosität, der Trockenrohddichte und der maximalen freien Wasseraufnahme

Die offene Porosität der beiden Materialien Mörtel und Sandstein wurde durch Tränkung unter Vakuum in Anlehnung an DIN EN 772 (Entwurf) /3/ an je 15 Mörtel- und Sandsteinproben über die folgende Gleichung bestimmt:

$$\epsilon_w = \frac{\text{Naßgewicht-Trockengewicht}}{\text{Naßgewicht-Unterswassergewicht}} \cdot 100 \quad (4.5)$$

Das Trockengewicht bezieht sich auf eine Trocknung bei 105 °C. Es ergaben sich folgende Werte:

Mörtel: 24,2 ± 0,7 Vol. %
 Sandstein: 22,6 ± 0,6 Vol. %

Die mit dem Quecksilberdruckporosimeter meßbare Porosität ϵ_{HG} (s.a. Kap. 4.8) betrug:

Mörtel: 15,0 ± 0,2 Vol. %
 Sandstein: 17,0 ± 2,6 Vol. %

Die Trockenrohddichte wurde in Anlehnung an DIN 52102-RE-VA /6/ nach folgender Gleichung bestimmt:

$$\rho_{tro} = \frac{\text{Trockengewicht}}{\frac{\text{Naßgewicht}}{\rho_w} - \frac{\text{Unterswassergewicht}}{\rho_w}} \quad (4.6)$$

Es ergaben sich folgende Werte (in Klammern die mit dem Quecksilberdruckporosimeter gemessenen Werte):

Mörtel: 1,98 ± 0,02 g/cm³ (2,01 ± 0,03 g/cm³)
 Sandstein: 2,08 ± 0,02 g/cm³ (2,16 ± 0,08 g/cm³)

Die maximale freie Wasseraufnahme u_f wurde durch Tränkung unter Wasser ohne äußeren Druck und anschließende Trocknung bei 105 °C an jeweils mindestens sechs Proben bestimmt. Folgende Werte wurden ermittelt:

Mörtel: 22,7 ± 0,9 Vol. %
 Sandstein: 13,1 ± 3,2 Vol. %

Die maximale freie Wasseraufnahme des Mörtels liegt im Bereich der Feuchte, die auch bei der Probenlagerung bei 100 % r.F. gemessen wurde (22,55 Vol. %). Sie ist nicht signifikant kleiner als die offene Porosität. Die maximale freie Wasseraufnahme des Sandsteins ist deutlich größer als die Gleichgewichtsfeuchte bei einer Lagerung bei 100 % r.F. und wesentlich kleiner als die offene Porosität. Der gemessene Wert der maximalen freien Wasseraufnahme wurde in allen Simulationsberechnungen als Näherung für die maximale freie Flüssigkeitsaufnahme der verschiedenen Lösungen verwendet.

4.8 Messung der Porenradialverteilung und der inneren Oberfläche

Die Porenradialverteilung des zu untersuchenden Materials wird in der Simulation zur Berechnung der Materialdehnungen benötigt. Sie wird bei zukünftigen Erweiterungen des Programms noch eine größere Bedeutung bekommen müssen, z.B. für die Berechnung der korrosionsbedingten Veränderungen der Transportkoeffizienten.

Vor der Durchführung der Messungen wurden die entsprechenden Proben im Vakuum getrocknet. Eine röntgenographische Analyse des so getrockneten Mörtels zeigte, daß der Ettringit durch die Trocknung vollständig abgebaut wurde. Das bedeutet, daß die wiedergegebenen Diagramme nicht die "wirkliche" Porenradialverteilung des Mörtels zeigen, sondern die Porenradialverteilungen nach der Dehydratation des Ettringits. Nach Taylor /173, S.180/ entsteht bei der Dehydratation von Aluminiumettringit die Phase $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_2 (\text{SO}_4)_3$. Nach den von Taylor angegebenen kristallographischen Daten wurde eine Dichte von 2,384 g/cm³ berechnet. Daraus ergibt sich, daß der während eines Sulfattreibens neu gebildete und dann dehydratisierte Ettringit etwa soviel Volumen einnimmt wie die Ausgangsprodukte der Ettringitneubildung.

Bei der Interpretation der Porenradienverteilungen der Mörtelproben, insbesondere der einem Sulfatangriff ausgesetzten korrodierten Proben (s. Kap. 5.3.9), sind deshalb folgende Punkte zu berücksichtigen. Zum einen wird durch die Dehydratation des Ettringits die Porosität der Proben vergrößert und zwar um so mehr, je mehr Ettringit in der Probe enthalten war. Zum anderen wird die Form der Porenradienverteilung beeinflusst. Durch die Dehydratation werden die Poren, die der neugebildete Ettringit eingenommen hat, nicht wieder freigelegt. Allerdings entstehen bei der Dehydratation vermutlich Schrumpfrisse, was sich in der Bildung neuer kleinerer Poren bemerkbar macht.

Für die Untersuchungen wurde ein Gerät der Firma Carlo Erba (Porosimeter 200 WS mit Macropores unit 120) verwendet. Die Auswertung der Analysen erfolgte mit der Software Milestone 200 und einem vom Autor entwickelten Programm. Für die Berechnung der Verteilungen wurde ein Quecksilberkontaktwinkel von $141,3^\circ$ und eine Oberflächenspannung von $0,48 \text{ N/m}$ vorausgesetzt. Typische Analysen der Ausgangsmaterialien zeigen die Abbildungen 4.12 und 4.14. Im Falle des Mörtels konnte während der Korrosionsversuche auch in den unkorrodierten Probenbereichen eine Veränderung der Porenradienverteilung beobachtet werden, die wahrscheinlich auf eine fortgesetzte Hydratation zurückzuführen ist. Die Abbildung 4.13 zeigt eine entsprechende Porenradienverteilung.

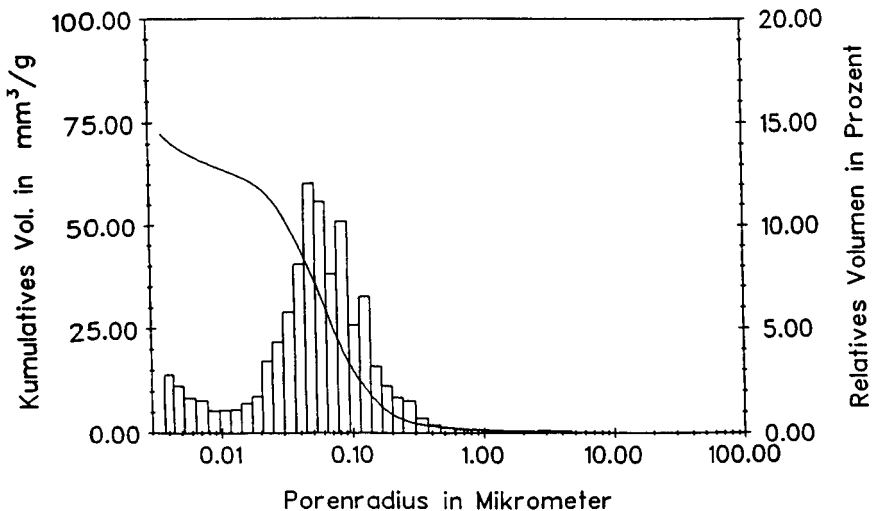


Abb. 4.12: Repräsentative Porenradienverteilung des unkorrodierten Mörtels.

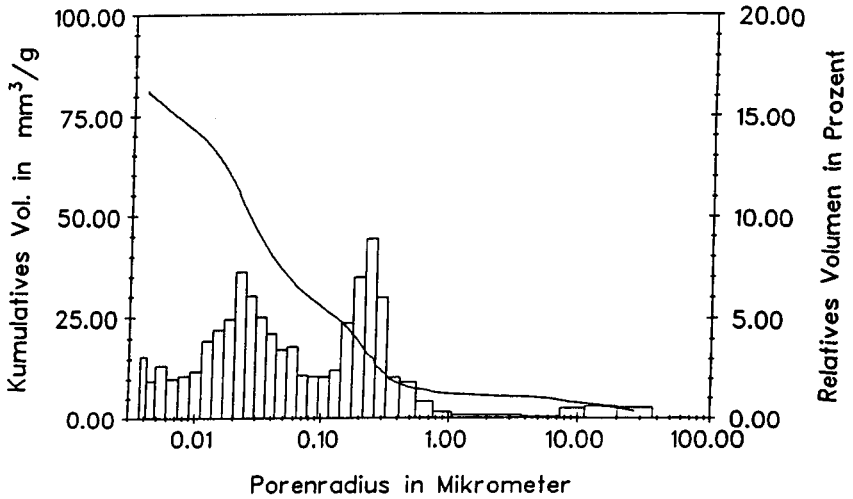


Abb. 4.13: Repräsentative Porenradienverteilung des Mörtels nach Einlagerung in eine Lösung mit 0,44 g/l Na_2SO_4 . Die Probe entstammte aus dem unkorrodierten Probenbereich (56-68 mm Entfernung zum Kontakt mit der Lösung).

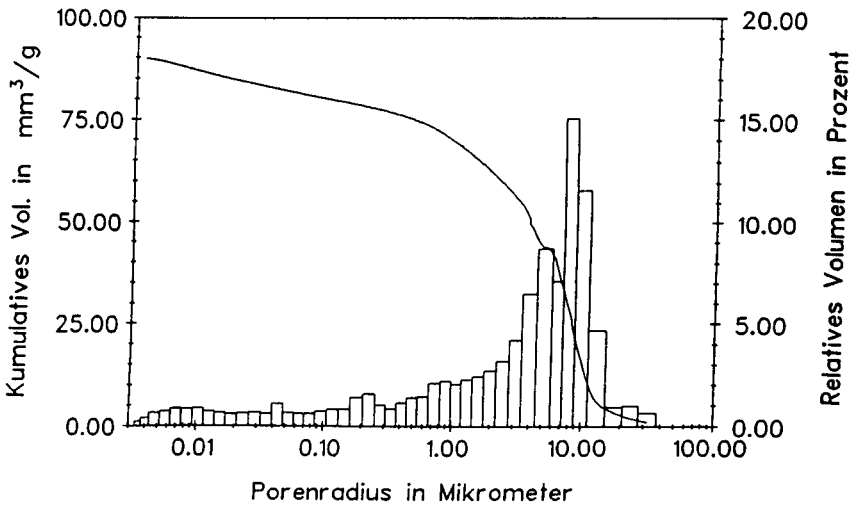


Abb. 4.14: Repräsentative Porenradienverteilung des unkorrodierten Sandsteins.

Die Quecksilberdruckporosimetrie wurde auch benutzt, um die innere Oberfläche der Materialien zu bestimmen, die benötigt wird, um die chemische Kinetik der heterogenen Reaktionen innerhalb des Porensystems zu berechnen (s. Kap. 3.3.7). Die folgende Tabelle enthält Angaben zur inneren Oberfläche der Materialien bis hinab zu einigen definierten Porenradien.

Tab. 4.13: Innere Oberfläche des Mörtels und des Sandsteins bis hinab zu einigen definierten Porenradien.

Porenradius r	Innere Oberfläche in m ² /g bis hinab zum Porenradius r	
	Mörtel	Sandstein
1000 nm	9,7 ± 1,5 · 10 ⁻⁴	0,029 ± 0,004
100 nm	0,18 ± 0,02	0,09 ± 0,01
Untere Meßgrenze des Quecksilberdruckporosimeters 3,75 nm	5,9 ± 0,2	1,6 ± 0,1

4.9 Vorgehensweise bei der Durchführung und Auswertung der Korrosionsversuche

4.9.1 Aufbau der Korrosionsversuche

Mit den Mörtel- und Sandsteinproben wurden Korrosionsversuche im Labor durchgeführt. Die Mörtelproben wurden außerdem in verschiedene Becken der Deponie-Sickerwasserkläranlage Braunschweig eingelagert. Die Durchführung und Auswertung der Korrosionsversuche mit Betonproben in der Deponie-Sickerwasserkläranlage wird in Kapitel 5.5.1 beschrieben.

Als Probekörper für die Versuche mit dem Mörtel und dem Sandstein wurden Bohrkörper mit 3 cm Durchmesser und 10 cm Höhe verwendet. Die Proben wurden bis zum Erreichen der Desorptions-Gleichgewichtsfeuchte bei 75 % r.F. in Exsikkatoren vorgelagert. Sie wurden seitlich mit einem transparenten Epoxidharz abgedichtet, so daß während der Simulationsrechnungen von einem ein-

mensionalen Stofftransport ausgegangen werden konnte. Nur bei einem sehr lang anhaltenden, treibenden Angriff wurde diese Ummantelung lokal verletzt.

Im Falle der durchgeführten Labor-Korrosionsversuche wurden die Proben mit einer Basisfläche wenige Millimeter tief in die korrosive Flüssigkeit eingelagert, so daß diese kapillar in den Proben aufsteigen konnte. Einige Mörtelproben wurden in Becken der Deponie-Sickerwasserkläranlage Braunschweig eingelagert. Diese Probekörper wurden vollständig untergetaucht. In allen Fällen lag nach einer anfänglichen Kombination aus Wasserdampfdiffusion und kapillarem Saugen nur noch ein diffusiver Transport gelöster Teilchen vor. Je Probenmaterial und Beaufschlagungsmedium wurden in der Regel neun Proben eingelagert. Je drei Proben wurden nach unterschiedlich langen Zeiten zur zerstörenden Untersuchung aus den Lösungen entnommen. Die korrodierte Randschicht der Proben wurde während der Versuche nicht mechanisch entfernt.

Zur Durchführung der Laborversuche wurden vier Korrosionszellen gebaut, deren Aufbau in der folgenden Abbildung skizziert ist.

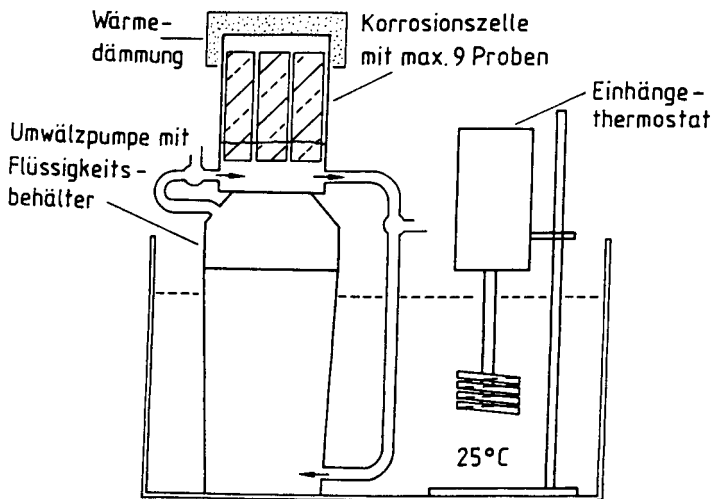


Abb. 4.15: Aufbau der Korrosionszellen.

Die Korrosionsapparatur stellt ein geschlossenes System dar. Die Korrosionszellen bestehen aus einem transparenten Kunststoffbehälter. Die Proben standen mit einer Basisfläche knapp unterhalb des Flüssigkeitsspiegels auf einem Kunststoffrost. Die Versuchsflüssigkeit wurde mit Hilfe eines Eheim Saugfilters 2213, einer für den Aquarienbedarf vorgesehenen Pumpe mit zugehörigem Flüssigkeitsbehälter, umgewälzt. Diese Pumpen waren preisgünstig zu erhalten und sehr korrosionsstabil. Das gesamte System war mit 4,18 Liter Flüssigkeit befüllt. Die Prüfflüssigkeit konnte über zwei 3-Wege-Hähne ausgetauscht werden.

Die Korrosionsversuche wurden isotherm bei 25°C, der thermodynamischen Standardtemperatur, durchgeführt. Zunächst wurde zur Temperierung ein Klimaschrank verwendet. Später wurden die Versuche auf eine Temperierung der Flüssigkeitsvorratsbehälter im Wasserbad umgestellt. Die Korrosionszellen selbst wurden durch die umgewälzte Korrosionsflüssigkeit temperiert. Mit dieser Apparatur konnte die Temperatur in der Regel auf $\pm 0,25$ °C konstant gehalten werden. Lediglich während der heißen Sommermonate des Jahres 1994 traten kurzfristig höhere Temperaturen auf.

4.9.2 Messung der Probendehnungen und des Probengewichtes während der Versuche

Während der Labor-Korrosionsversuche wurden das Probengewicht und die Veränderungen der Probenabmessungen regelmäßig untersucht. Dehnungen wurden durch die ortsabhängige Messung des Zylinderdurchmessers ermittelt. Diese Messungen wurden mit einer Genauigkeit von 0,05 mm durchgeführt. Dies entspricht bei einem Probendurchmesser von 30 mm einer linearen Dehnung von ca. 1,7 Promille.

4.9.3 Präparation der Proben nach Beendigung der Korrosionsversuche

Nach der endgültigen Entnahme der Proben aus den Labor-Korrosionsversuchen wurden sie zunächst nach dem in Abbildung 4.16 gezeigten Schema in Scheiben zersägt.

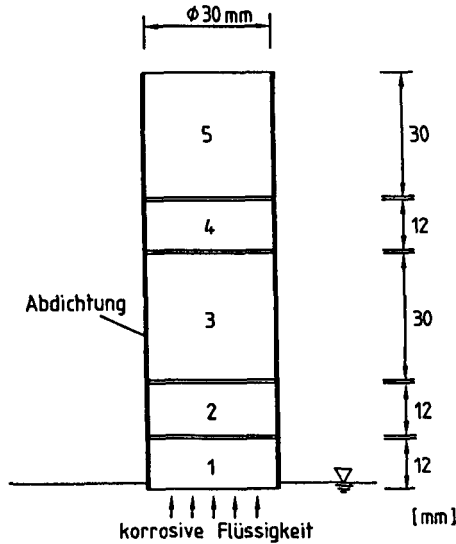


Abb. 4.16: Zersägen der zylinderförmigen Proben aus den Labor-Korrosionsversuchen.

Die Probenscheibe 1 lag jeweils direkt an der korrosiven Flüssigkeit an. Diese Probenscheibe wurde zusammen mit den Scheiben 2 und 4 für die weiteren Untersuchungen benutzt. Nur bei sehr tiefreichender Korrosion wurden auch Untersuchungen an der Probenscheibe 3 durchgeführt. Die Probenscheiben 1, 2 und 4 hatten jeweils eine Höhe von 12 mm. Der Abstand der Probenscheibe 4 zum oberen Probenrand betrug in der Regel 31 mm (incl. 1 mm Sägeverschnitt). Nur bei sehr stark verkürzten Proben wurde dieser Abstand verändert. Die Dicke der Probenscheibe 3 konnte je nach Abtragsrate variieren.

Die Mörtelproben, die in die Becken der Deponie-Sickerwasserkläranlage Braunschweig eingelagert waren, korrodierten symmetrisch von beiden Seiten aus. Sie wurden deshalb nach dem folgenden Schema zersägt:

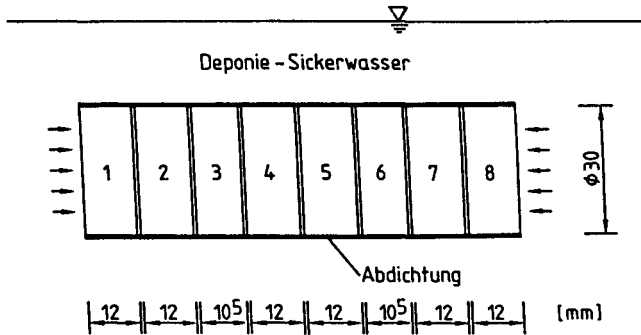


Abb. 4.17: Zersägen der zylinderförmigen Mörtelproben aus den Korrosionsversuchen in der Deponie-Sickerwasserkläranlage Braunschweig.

Alle Probenscheiben 1, 2 und 4 (Laborversuche und Kläranlagenversuche) wurden nach dem folgenden Schema weiter zersägt.

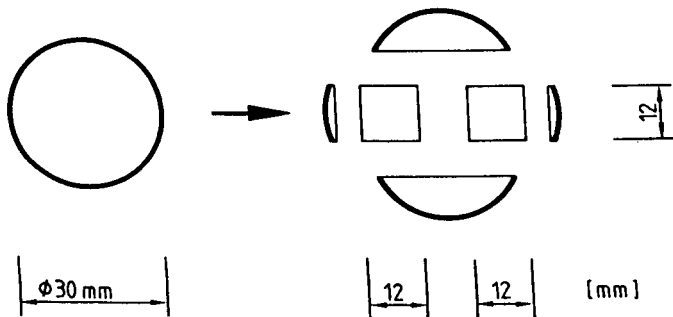


Abb. 4.18: Zersägen der Probenscheiben 1, 2 und 4 im Scheibenquerschnitt.

Aus jeder Probenscheibe 1, 2 und 4 wurden 2 Würfel mit 12 mm Kantenlänge und zwei weitere kleinere Probenteile hergestellt. Die kleinste Würfelabmessung betrug das Vierfache des Größtkorndurchmessers. Die Probenscheiben 5, 7 und 8 der Proben aus der Sickerwasserkläranlage wurden nicht weiter zersägt. Alle diese Proben wurden zunächst bei 100 % r.F. gelagert, um eine Veränderung von Materialkennwerten durch Austrocknung zu vermeiden.

4.9.4 Vorgehensweise bei der weiteren Untersuchung der korrodierten Proben

Abtragungsraten

Die Oberfläche der direkt an die Korrosionsflüssigkeit angrenzenden Proben wurde zunächst lichtmikroskopisch untersucht. Der Zuschlag des Mörtels bestand aus Quarz, der sich bei den untersuchten Korrosionsprozessen inert verhält. Quarz ist auch ein wesentlicher Bestandteil des untersuchten Sandsteins. Bei diesem Gestein verhielten sich auch die Fossilreste sehr korrosionsstabil. Abtragungsraten bis ca. 1,5 mm konnten deshalb durch lichtmikroskopische Vermessung der Höhenunterschiede zwischen den Quarzkörnern bzw. den Fossilresten und dem abgetragenen Bindemittel vermessen werden. Größere Abtragungsraten wurden durch einen Vergleich der ursprünglichen Länge mit der aktuellen Länge der Probekörper vermessen.

Spaltzugfestigkeit der korrodierten Proben

Um eine ortsabhängige Information über die Festigkeitseigenschaften der korrodierten Proben zu erhalten, wurden Spaltzugprüfungen durchgeführt. Dazu wurde aus jeder präparierten Probenscheibe der Würfel mit der regelmäßigsten Form benutzt.

Trotz der geringen Probenabmessungen (Kantenlänge 12 mm) konnte dabei am unkorrodierten Mörtel eine relativ geringe Streuung der Meßwerte erzielt werden. Versuche ergaben bei sorgfältig gesägten Proben einen Variationskoeffizienten von 14,8 %. Dies liegt noch im Bereich normaler Streuungen von Spaltzugprüfungen und ist nach Rostásy und Onken /140/ erheblich geringer als bei vielen Literaturdaten über die Streuung zentrischer Zugversuche.

Die Prüfungen wurden bei diagonaler Druckrichtung durchgeführt und nach der Gleichung:

$$\beta_{SZ} = 0,45 \cdot F_{\max} / a^2 \quad (4.7)$$

ausgewertet /159/. Bei dieser Versuchsdurchführung konnte auf Lasteinleitungsstreifen verzichtet werden, deren Breite sonst einen Einfluß auf das Ergebnis gehabt hätte. Die Proben wurden so geprüft, daß die korrodierte Fläche senkrecht in der Prüfmaschine stand. Die Spaltzugversuche wurden mit einer Prüfgeschwindigkeit von 16 N/s durchgeführt. Die Proben lagerten bis zur Prüfung bei 100 % relativer Feuchte.

Phasenanalyse

An den Bruchstücken der Spaltzugproben wurden anschließend röntgenographische Analysen bzw. Untersuchungen mittels Differentialthermoanalyse/-gravimetrie durchgeführt (s. folgendes Kapitel). Für diese Untersuchungen war die Störung der Materialstruktur durch den Spaltzugversuch nicht von Bedeutung.

Messung des Feuchte-transportkoeffizienten FDP

Der zweite Würfel jeder Probenscheibe wurde in den Deckel einer HDPE-Dose eingeklebt und seitlich abgedichtet. Die Dose wurde mit gesättigter KCl-Lösung (85 % r.F.) gefüllt, in einen Exsikkator mit gesättigter NaCl-Lösung gestellt (75 % r.F.) und bis zum Erreichen einer stationären Diffusion belassen. Die Versuche wurden bei 23 °C durchgeführt und analog den in Kap. 4.6.1 beschriebenen Versuchen ausgewertet. Diese Versuche konnten aus Zeitgründen nicht an allen Probenserien durchgeführt werden. Die Veränderung des Feuchte-transportkoeffizienten FDP durch einen korrosiven Prozeß kann von dem Simulationsverfahren zur Zeit nicht berechnet werden. Die Ermittlung dieses Transportparameters geschah aus dem Blickwinkel einer zukünftigen Erweiterung des Verfahrens. Außerdem ist dieser Transportkoeffizient relativ leicht zu ermitteln und kann zur unterstützenden Interpretation der gemessenen Kaliumdiffusionskoeffizienten herangezogen werden.

Messung des Kaliumdiffusionskoeffizienten

Dieselben Proben wurden dann auch für die Messung des Kaliumdiffusionskoeffizienten verwendet. Die HDPE-Dose wurde dazu mit einer Lösung des diffundierenden Elektrolyts gefüllt und bei 23 °C als Ganzes in die Auffanglösung eingelagert. Die Lösungen, die chemische Analytik und die Wechselintervalle der Lösungen entsprachen den in Kapitel 4.6.4 beschriebenen Versuchen an den unkorrodierten Materialien. Auch diese Versuche konnten aus Zeitgründen nicht an allen Probenserien durchgeführt werden. Zum Vergleich mit den Ergebnissen der Simulation wurden die experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten über den im Kapitel 3.4.6 beschriebenen Arrhenius-Ansatz von der Prüftemperatur von 23 °C auf die Temperatur der Simulationsberechnungen von 25 °C umgerechnet.

Messung des kapillaren Wasseraufnahmekoeffizienten und der maximalen freien Wasseraufnahme

Anschließend wurden diese Proben über Kieselgel getrocknet und das Gewicht bestimmt. Mit den Proben wurde dann ein kapillarer Saugversuch mit anschließender Unterwasserlagerung durchgeführt, um den Wasseraufnahmekoeffizienten und die maximale freie Wasseraufnahme zu bestimmen. Die Vorgehensweise und Auswertung dieser Versuche entsprach den in Kapitel 4.6.3 gemachten Angaben.

Da das Trockengewicht in diesem Fall nicht durch Trocknung bei 105 °C, sondern durch Trocknung über Kieselgel ermittelt wurde, wurde bei der Berechnung der maximalen freien Wasseraufnahme im Fall der Mörtelproben 1,35 Gew.% und im Fall der Sandsteinproben 0,14 Gew.% zu den gemessenen Daten hinzuaddiert. Dies entsprach dem Restwassergehalt der unkorrodierten Materialien bei einer entsprechenden Trocknung.

Herstellung von Dünnschliffen sowie Ermittlung der Porenradialverteilung, der Porosität und der Trockenrohddichte der korrodierten Proben mit dem Quecksilberdruckporosimeter

Die beiden noch nicht beschriebenen kleineren Probenteile wurden einerseits zur Herstellung von mikroskopischen Dünnschliffen, andererseits zur Messung

der Porenradienverteilung verwendet. Im letzteren Fall wurde dazu das anhaftende Epoxidharz von der jeweiligen Probe entfernt. Im Falle der in der Depone-Sickerwasserkläranlage eingelagerten Mörtelproben wurden dazu die Probenscheiben 5, 7 und 8 benutzt.

Auf die zunächst geplante Ermittlung der Trockenrohddichte und der offenen Porosität durch Messung des Trockengewichtes, des Feuchtgewichtes und des Unterwassergewichtes der korrodierten Proben wurde aufgrund der großen Streuungen der Meßwerte verzichtet.

Zum Vergleich zwischen Korrosionsexperiment und Simulationsberechnung wurden die mit dem Quecksilberdruckporosimeter gemessenen Trockenrohddichten und Porositäten (ϵ_{HG}) herangezogen, die eine geringere Streuung zeigten. Bei der dieser Untersuchung vorangehenden Vakuumtrocknung der Proben wurde der vorhandene Ettringit dehydratisiert (s. Kap. 4.8). Zum besseren Vergleich zwischen den experimentellen und berechneten Porositäten und Trockenrohddichten wurde deshalb die Dehydratation des Ettringits bei der Simulationsberechnung dieser Daten berücksichtigt.

4.9.5 Vorgehensweise bei der Untersuchung des Phasenbestandes der korrodierten Proben

Mörtel

Die Veränderung des Phasenbestandes der Mörtelproben durch die Korrosionsversuche wurde hauptsächlich mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Analysen mittels Differentialthermoanalyse/-gravimetrie auf Portlandit und Ettringit zeigten ähnliche Ergebnisse, waren aber sehr viel schwieriger auszuwerten und wurden deshalb nicht weiter verfolgt. Daneben wurden begleitende Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop durchgeführt.

Bei der Röntgenphasenanalyse wurde folgendermaßen vorgegangen. Von jedem entnommenen Probensatz wurden zunächst zwei Röntgenbeugungsanalysen im Winkelbereich 5 - 60 Grad 2θ (Cu-Strahlung) an Proben aus 0-4 mm Entfernung und einer größeren Entfernung zur beaufschlagten Probenfläche durchgeführt. Mit diesen, aufgrund der notwendigen kleinen Meßgeschwindigkeit sehr langen Messungen,

sollte beurteilt werden, ob neue kristalline Phasen gebildet wurden oder ob sich die Konzentration vorhandener Phasen verändert hatte.

Anhand dieser beiden Übersichtsaufnahmen wurde festgelegt, auf welche Phasen der Probensatz ortsabhängig untersucht werden sollte. Bei den folgenden Messungen wurden nur noch die charakteristischen Peaks dieser Phasen aufgenommen und nicht der komplette Winkelbereich. Die verwendeten Reflexe sind in Tabelle 4.3 aufgeführt. Die Dicke der untersuchten Probenbereiche und damit die räumliche Auflösung der Analysen lag in der Regel bei 4 mm.

Alle gemessenen Röntgenintensitäten wurden über einen Standard korrigiert. Im Falle der Proben, die 39 oder 154 Tage in eine Natriumsulfatlösung mit 44 g/l Na_2SO_4 bzw. 70 oder 219 Tage in eine Natriumsulfatlösung mit 0,44 g/l Na_2SO_4 eingelagert waren, wurde dazu ein äußerer Standard benutzt. Mit einem solchen Standard lassen sich nur Schwankungen in den Geräteeigenschaften des Röntgendiffraktometers korrigieren.

Als äußerer Standard wurde $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Merck 2047, nicht weiter zerkleinert) verwendet, das über den gesamten in Frage kommenden Winkelbereich Reflexe aufweist. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zeigt bei der Röntgenpulverdiffraktometrie zwar sehr starke Textureffekte, solange diese Effekte aber reproduzierbar sind, ist dies bei einer Verwendung als äußerer Standard ohne Belang. Bei einer aufeinanderfolgenden Analyse von fünf jeweils frisch hergestellten Standardproben trat ein maximaler Variationskoeffizient von 2 Prozent auf. Die Reproduzierbarkeit der Standardreflexe kann damit als sehr gut bezeichnet werden.

Bei der wiederholten Vermessung von Proben des unkorrodierten Mörtels konnte festgestellt werden, daß die Intensität des 101-Reflexes des Quarzes einen ähnlich geringen Variationskoeffizienten zeigte (2,2 %). Bei allen weiteren Analysen wurde deshalb der im Mörtel vorhandene Quarz als Standard benutzt. Dies hatte den Vorteil, daß neben den Schwankungen der Röhrenleistung auch Schwankungen des Massenschwächungskoeffizienten und der Dichte der Proben korrigiert werden konnten. Im Falle der Korrosionsversuche mit Natriumsulfatlösung spielten diese Schwankungen keine entscheidende Rolle. Im Falle der durchgeführten Säure-Korrosionsversuche wurden diese Probeneigenschaften jedoch erheblich verändert.

Alle Proben, auch die des unkorrodierten Materials, wurden nach dem gleichen Verfahren aufbereitet. Es wurden 0,3 bis 0,4 g Material zunächst mit dem Stahlmörser zerkleinert und dann 3 Minuten in Aceton vermahlen.

Bei der Analyse der korrodierten Proben auf Ettringit und Portlandit wurden stets relative Intensitäten, die auf das unkorrodierte Ausgangsmaterial bezogen wurden, ermittelt. Mögliche Fehler, die durch die Probenaufbereitung entstehen können, sind bei der Betrachtung dieser relativen Intensitäten ohne Belang. In den folgenden Kapiteln werden bei röntgenographisch ermittelten Ettringit- und Portlanditkonzentrationen deshalb immer nur relative Konzentrationen angegeben. Diese wurden ermittelt, indem sie den entsprechenden relativen Röntgenintensitäten gleichgesetzt wurden.

Eine absolute Konzentrationsbestimmung in den korrodierten Mörtelproben wurde nur bei der Analyse von Gips durchgeführt. Die Konzentration wurde in einer der gipshaltigen Proben durch Standard-Addition quantitativ bestimmt. Die weiteren Gipskonzentrationen wurden nach der Gl. (4.1) ermittelt, wobei die Unterschiede der Massenabsorptionskoeffizienten der einzelnen korrodierten Proben vernachlässigt wurden.

Sandstein

Im Falle des Sandsteins war nur die Veränderung des Calcitgehaltes sowie die eventuelle Neubildung von Phasen von Interesse. Als Neubildung trat bei einer untersuchten Korrosionsreaktion Gips auf.

Die Konzentrationsveränderungen beider Substanzen wurden mit Hilfe der Differentialthermoanalyse/-gravimetrie erfaßt. Im Falle des Calcits wurde dazu der Gewichtsverlust durch die Abgabe von CO_2 zwischen 640 und 920 °C benutzt. Im Falle des Gipses wurde der Gewichtsverlust im Bereich von 120 bis 260 °C analysiert. Nach Krenkler /105/ entsteht dabei Anhydrit III mit einem Restwassergehalt von ca. 1 %. Die asymmetrische Form des DTG-Peaks deutete auf zwei Einzelpeaks bei ca. 160 °C und 200 °C hin, wobei der Peak bei ca. 200 °C deutlich schwächer war. Dies spricht ebenfalls für eine Entwässerung bis zum Anhydrit im untersuchten Temperaturintervall. Der Wassergehalt der bei 100 % r.F. gelagerten korrodierten Sandsteinproben war so gering, daß er bei dieser Gipsanalyse nicht störte.

4.10 Zusammenfassung

Zur Verifikation des Simulationsverfahrens wurden verschiedene Korrosionsversuche an einem portlandzementgebundenen Mörtel und einem carbonatgebundenen Sandstein durchgeführt. Für diese beiden Baustoffe wurden die materialspezifischen Ausgangsdaten für das Simulationsverfahren experimentell bestimmt. Ermittelt wurden folgende Materialkennwerte: der Ausgangs-Phasenbestand der Materialien, verschiedene Festigkeitskennwerte, der Feuchtetransportkoeffizient FDP nach Kießl /95/, die Sorptionsisotherme, die Natrium- und Kaliumdiffusionskoeffizienten, die Trockenrohddichte, die maximale freie Wasseraufnahme, die Flüssigkeitsaufnahmekoeffizienten mit verschiedenen Medien, die offene Porosität, die Porenradienverteilung und die Sauerstoffpermeabilität.

Weiterhin wurde die experimentelle Vorgehensweise bei der Durchführung und Auswertung der Korrosionsversuche beschrieben. Die Proben wurden zunächst bei definierten Feuchtebedingungen vorgelagert. Anschließend wurden bei 25 °C Korrosionsversuche bei einmaliger Befeuchtung mit verschiedenen Medien durchgeführt. Die zylinderförmigen Proben wurden dabei mit einer Grundfläche in Kontakt mit den Lösungen gebracht. Mörtelproben, die in verschiedenen Becken der Deponie-Sickerwasserkläranlage Braunschweig eingelagert wurden, wurden vollständig untergetaucht. An den korrodierten Proben wurden verschiedene Materialparameter orts- und zeitabhängig bestimmt, um diese mit den entsprechenden berechneten Daten zu vergleichen. Die Präparation der korrodierten Proben und die experimentelle Vorgehensweise bei der Bestimmung dieser Parameter wurden erläutert. Die Darstellung der Versuchsergebnisse sowie der Vergleich mit den berechneten Daten erfolgt in den Kapiteln 5,6 und 7.

5. VERIFIKATION DES SIMULATIONSMODELLS DURCH KORROSIONSVERSUCHE AN MÖRTEL- UND BETONPROBEN

5.1 Einleitung

Zur Verifikation des Simulationsmodells wurden verschiedene Korrosionsversuche im Labor und in der Sickerwasserkläranlage der Hausmülldeponie Braunschweig durchgeführt. In diesem Kapitel werden die Korrosionsversuche an Mörtel- und Betonproben beschrieben. Den Ergebnissen der Versuche werden die Ergebnisse entsprechender Simulationsberechnungen gegenübergestellt. Die Beschreibung des unkorrodierten Mörtels und der experimentellen Vorgehensweise erfolgte im vorhergehenden Kapitel. Die Charakterisierung der unkorrodierten Betonproben erfolgt bei der Beschreibung der entsprechenden Korrosionsversuche in Kapitel 5.5.1. Eine abschließende, vergleichende Bewertung der gemessenen und berechneten Ergebnisse im Hinblick auf die Anwendbarkeit des Verfahrens erfolgt in Kapitel 7.

5.2 Korrosion von Mörtelproben im Kontakt mit einer sauren Pufferlösung

Um einen lösenden Angriff auf einen zementgebundenen Werkstoff zu untersuchen und mit den Ergebnissen einer entsprechenden Simulationsberechnung zu vergleichen, wurden insgesamt neun Mörtelproben mit Säure beaufschlagt. Je drei Proben wurden nach 6 Tagen und 22 Stunden, 22 Tagen und 1 Stunde sowie 102 Tagen zur zerstörenden Prüfung aus den Korrosionszellen entnommen.

Mineralische Säuren besitzen aufgrund ihres hohen Dissoziationsgrades praktisch keine Pufferwirkung. Ihr pH-Wert ändert sich im Kontakt mit zementgebundenen Stoffen daher sehr rasch. Da der pH-Wert bei dem Versuch möglichst konstant gehalten werden sollte und für einen längeren Versuchszeitraum kein Titroprozessor zur Verfügung stand, wurde auf Anregung von Herrn Dr. Dorner (München) als angreifende Lösung eine Essigsäure-Natriumacetat-Pufferlösung verwendet. Angestrebt wurde eine maximale Erhöhung des pH-Wertes während des Versuchs um 0,05. Dies entspricht einer Verminderung der H^+ -Konzentration um maximal 12 %. Durch Vorversuche wurde die Pufferkapazität der Lösung so eingestellt, daß bei der Einlagerung der Mörtelproben von zunächst stündlichem Wechsel der Pufferlösung auf einen zweimaligen Wechsel pro Woche nach einer

Woche Versuchsdauer übergegangen werden konnte. Dies war mit einer wäßrigen Lösung von 1 Mol konzentrierter Essigsäure und 0,1 Mol Natriumacetat pro kg Lösungsmittel möglich (0,9425 Mol Essigsäure, 0,09425 Mol Natriumacetat und 51,82 Mol H_2O pro Liter Pufferlösung). Der Anfangs-pH-Wert dieser Lösung betrug 3,59. Die Säurekapazität dieser Lösung entsprach der Säurekapazität einer Lösung einer starken Säure mit einem pH-Wert nahe Null. Alle Lösungen wurden unter Verwendung von destilliertem bzw. entsalztem Wasser mit einer maximalen Leitfähigkeit von $3,5 \mu S$ hergestellt.

Die Aufteilung der Proben in Ortselemente während der Simulation des Korrosionsversuchs ist in der folgenden Abbildung dargestellt. Die Umgebungsbedingungen der Proben wurden durch ein Gaselement und ein Flüssigkeitselement an den Enden der Proben erfaßt.

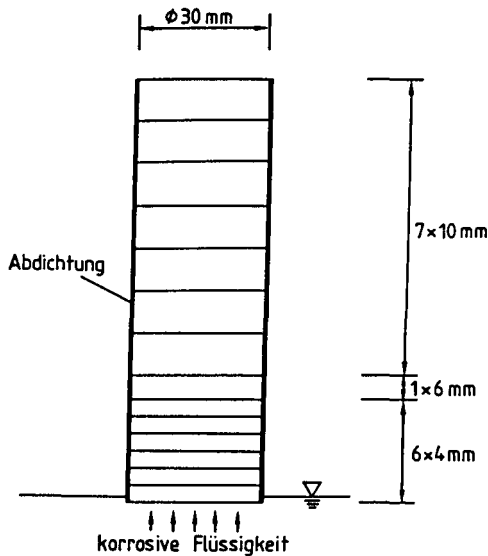


Abb. 5.1: Einteilung der Proben in Ortselemente.

5.2.1 Abtragungsraten und Gewichtsveränderungen

Die Mörtelproben zeigten auch nach ca. dreimonatiger Einlagerungsdauer in der sauren Pufferlösung äußerlich nur einen geringen Abtrag. Die durchschnittliche Abtragungsrate betrug nach 6 Tagen und 22 Stunden 0,55 mm, nach 22 Tagen und 1 Stunde 0,65 mm und nach 102 Tagen 1,5 mm. Die folgende Abbildung zeigt die Gewichtsveränderung der Mörtelproben bei Einlagerung in die saure Pufferlösung. Dargestellt ist auch das Ergebnis der Simulationsberechnung.

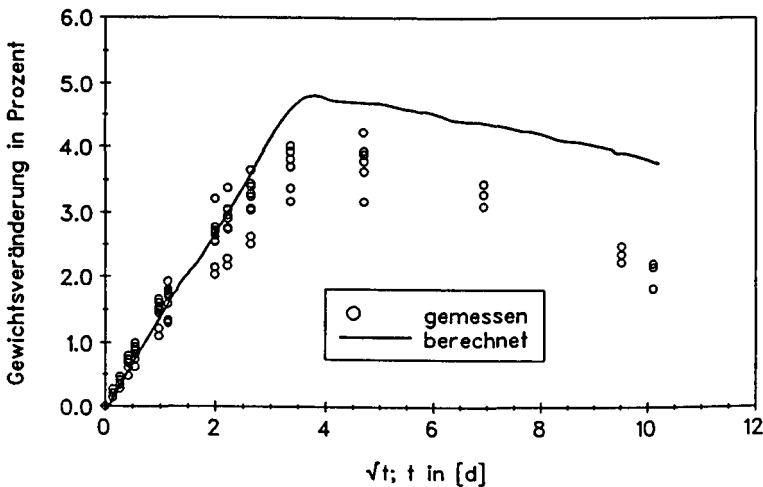


Abb. 5.2: Gewichtsveränderungen der Mörtelproben im Kontakt mit der sauren Pufferlösung.

Man erkennt zunächst die Gewichtsvergrößerung aufgrund des kapillaren Saugprozesses. Nach dem Ende des kapillaren Saugens tritt der Gewichtsverlust durch den lösenden Angriff deutlich hervor. Das kapillare Saugen kann von dem Simulationsverfahren gut wiedergegeben werden. Nach dem Ende des kapillaren Saugens gab es Abweichungen zwischen der experimentell gemessenen und der berechneten Gewichtsveränderung.

Diese Abweichungen entstehen durch die oben beschriebene geringe Abtragung der Probenoberfläche, die in der hier beschriebenen Simulation nicht erfaßt wurde. Sie werden in Kapitel 7 näher diskutiert. Die oberflächliche Abtragung

darf nicht mit der eigentlichen Schädigungstiefe der Proben verwechselt werden, die von der Simulation gut berechnet werden konnte. Die Schädigungstiefe wird im folgenden Kapitel beschrieben.

5.2.2 Veränderungen des Phasenbestandes

Durch die Säurebeaufschlagung kam es zu einem Abbau von Portlandit und Ettringit in den Mörtelproben. Eine Neubildung röntgenographisch zu beobachtender Phasen konnte nicht festgestellt werden. Die folgenden Diagramme zeigen die gemessenen und berechneten Portlandit- und Ettringitprofile. Die Konzentrationen sind, wie in Kap. 4.9.5 beschrieben, relativ zu den Konzentrationen im unkorrodierten Material wiedergegeben.

Veränderungen der Portlanditkonzentration

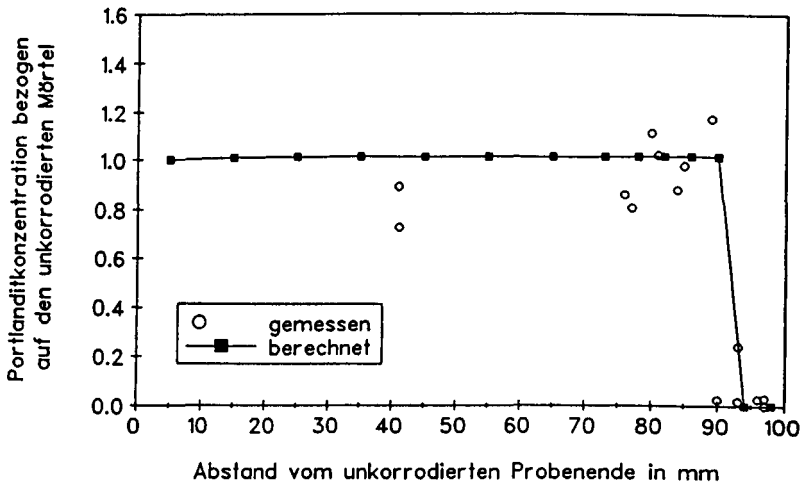


Abb. 5.3: Portlanditkonzentrationen nach 6 Tagen und 22 Stunden Einlagerung in der sauren Pufferlösung.

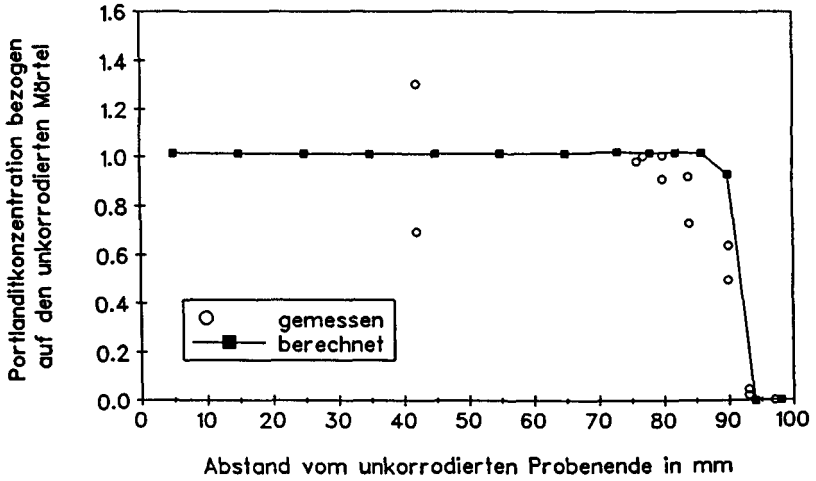


Abb. 5.4: Portlanditkonzentrationen nach 22 Tagen und 1 Stunde Einlagerung in der sauren Pufferlösung.

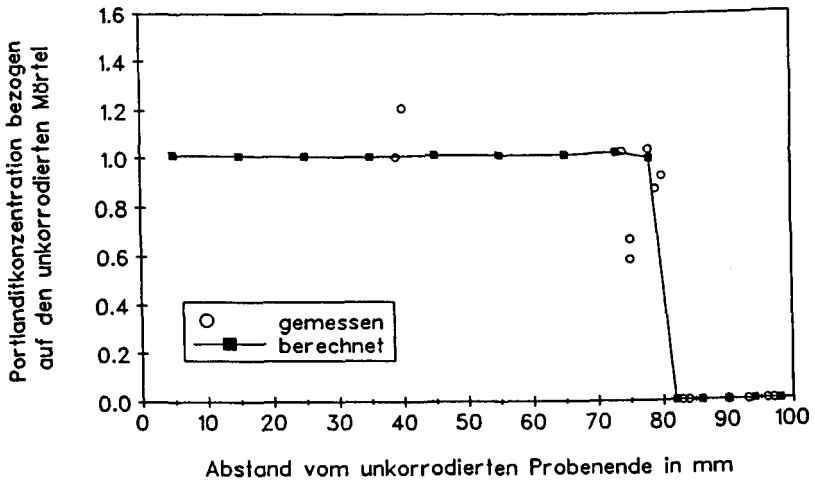


Abb. 5.5: Portlanditkonzentrationen nach 102 Tagen Einlagerung in der sauren Pufferlösung.

Veränderungen der Ettringitkonzentration

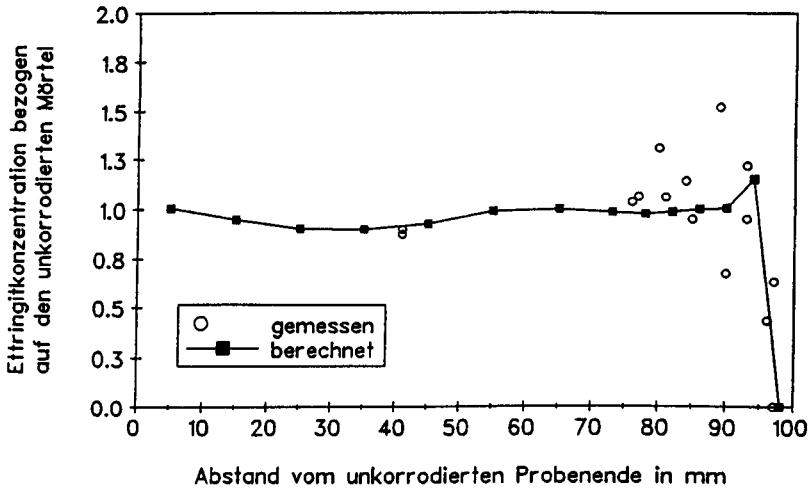


Abb. 5.6: Ettringitkonzentrationen nach 6 Tagen und 22 Stunden Einlagerung in der sauren Pufferlösung.

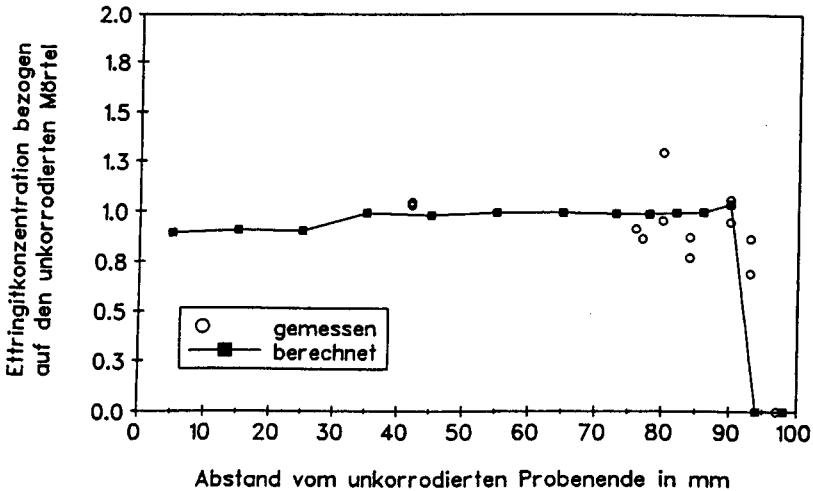


Abb. 5.7: Ettringitkonzentrationen nach 22 Tagen und 1 Stunde Einlagerung in der sauren Pufferlösung.

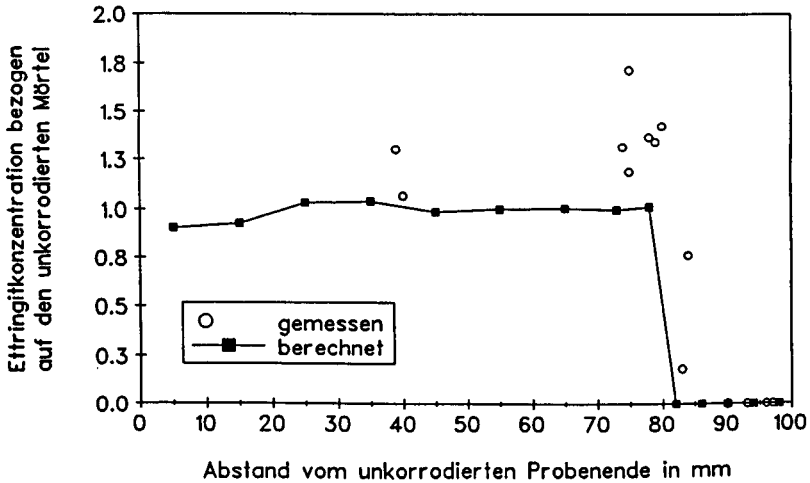


Abb. 5.8: Ettringitkonzentrationen nach 102 Tagen Einlagerung in der sauren Pufferlösung.

Der Übergang vom korrodierten zum unkorrodierten Bereich war im Hinblick auf die Portlandit- und Ettringitkonzentrationen vergleichsweise scharf. Der Bereich mit einer Calciumhydroxidkonzentration nahe Null entsprach jeweils der Dicke der äußerlich erkennbaren, stark entfestigten Randzone. Diese korrodierte Zone stellt die eigentliche Schädigungstiefe der Proben dar. Sie reichte nach 6 Tagen und 22 Stunden Einlagerungsdauer bis in eine Entfernung von ca. 3,5 mm vom ehemals unkorrodierten, beaufschlagten Probenrand. Die entsprechenden Werte nach 22 Tagen und 1 Stunde Einlagerungsdauer bzw. 102 Tagen Einlagerungsdauer betragen ca. 6,7 mm und ca. 19,0 mm. Die Simulationsberechnung gibt den Verlauf der Ettringit- und Portlanditkonzentrationen und damit auch die Schädigungstiefe gut wieder.

Während der Simulationsberechnung war erkennbar, daß der Portlanditabbau dem Ettringitabbau vorausgeht. Dies kann z.T. auch aus den berechneten Konzentrationsprofilen entnommen werden. Ein solches Verhalten war aufgrund der unterschiedlichen thermodynamischen Stabilitäten dieser Phasen als Funktion des pH-Wertes zu erwarten. Am Übergang zum korrodierten Probenbereich war eine leichte Erhöhung der berechneten Ettringitkonzentration zu erkennen. Die experimentelle Analyse läßt eine solche Erhöhung ebenfalls vermuten, die Streu-

ung der Meßwerte ist allerdings relativ groß. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten von Pavlík /129/, der in diesem Bereich korrodierter Zementsteinproben erhöhte SO_3 -Konzentrationen feststellen konnte. Dieser Effekt ist sicherlich auf die Freisetzung von Sulfat beim Abbau der AFm- und Aft-Phasen im korrodierten Probenbereich zurückzuführen, von dem ein Teil in den unkorrodierten Probenteil hineindiffundiert.

An der Grenze zum festen Mörtel zeigte sich eine braun verfärbte Zone, die auch während der Versuche durch die transparente EP-Harz-Versiegelung beobachtet werden konnte. Diese Zone ist aus der Literatur bekannt, sie stellt eine Anreicherung von Hydroxiden oder Oxiden, z.B. des Eisens, dar /48,60,85, 86/. Die Dicke der braun verfärbten Zone lag bei 1-2 mm. Die korrodierte Randschicht wurde nicht weiter analysiert. Nach den Angaben aus der Literatur (s. Kap. 2.3) besteht das Bindemittel dieser Restschicht weitgehend aus amorphem SiO_2 . Dies ist auch das Ergebnis der thermodynamischen Berechnung. Nach der Simulationsberechnung findet mit fortwährendem Abbau der C-S-H-Mischphase auch eine Verschiebung zu immer calciumärmeren C-S-H-Endgliedern hin statt.

Chemisches System während der Simulation

Während der thermodynamischen Berechnung dieses Korrosionsvorganges wurden folgende Spezies berücksichtigt:

2CaO SiO_2 , $1,17\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO } 2\text{SiO}_2$, $3\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO } 3\text{SiO}_2$, $1,5\text{H}_2\text{O}$, $6\text{CaO } 6\text{SiO}_2$, H_2O ,
 $5\text{CaO } 6\text{SiO}_2$, $3\text{H}_2\text{O}$, $5\text{CaO } 6\text{SiO}_2$, $5,5\text{H}_2\text{O}$, $5\text{CaO } 6\text{SiO}_2$, $10,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO } 2\text{SiO}_2$, $2\text{H}_2\text{O}$,
 $2\text{CaO } 3\text{SiO}_2$, $2,5\text{H}_2\text{O}$,
 C_3S , β C_2S , C_3A , C_4AF ,
 $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3$, 3CaSO_4 , $32\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO Fe}_2\text{O}_3$, 3CaSO_4 , $32\text{H}_2\text{O}$,
 $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3$, CaSO_4 , $12\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3$, CaCO_3 , $11\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO Fe}_2\text{O}_3$, CaSO_4 , $12\text{H}_2\text{O}$,
 H_2O , KOH , NaOH , Ca(OH)_2 , Na_2O , K_2O , SiO_2 (amorph),
 FeOOH (Lepidokrokit), Fe(OH)_3 (amorph), Fe_2O_3 ,
 AlOOH (Brucit), Al(OH)_3 (amorph), Al_2O_3 , CaCO_3 (Calcit), CaCO_3 (Aragonit),
 CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCH}_3\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca(CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
 H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , CaOH^+ ,
 OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , CH_3CO_2^- , HSO_4^- , Al(OH)_4^- , Fe(OH)_4^- ,
 CO_2^0 , $\text{HCH}_3\text{CO}_2^0$, H_2CO_3^0 , CO_2 (Gas)

5.2.3 Spaltzugfestigkeit

Die folgende Tabelle zeigt die experimentell ermittelten und die berechneten Spaltzugfestigkeiten der korrodierten Proben im Überblick. Die berechneten Spaltzugfestigkeiten wurden aus den berechneten Druckfestigkeiten ermittelt, indem diese mit dem Quotienten aus der Spaltzugfestigkeit und der Druckfestigkeit des unkorrodierten Materials multipliziert wurden.

Tab. 5.1: Spaltzugfestigkeit der Mörtelproben nach der Korrosion durch eine Essigsäure-Natriumacetat-Pufferlösung. Die Spaltzugfestigkeit des unkorrodierten Mörtels betrug $3,5 \pm 0,5 \text{ N/mm}^2$.

Einlagerungsdauer: 6 Tage 22 Stunden			
Abstand zur korrosiven Lösung	0-12 mm	13-25 mm	56-68 mm
<u>experimentell</u> ermittelte Einzelwerte der Spaltzugfestigkeit in N/mm^2	2,2 2,6 1,8	4,2 2,5 3,9	3,2 4,2 3,7
<u>berechneter</u> Wert	2,1	3,5	3,4
Einlagerungsdauer: 22 Tage 1 Stunde			
Abstand zur korrosiven Lösung	0-12 mm	13-25 mm	55-67 mm
<u>experimentell</u> ermittelte Einzelwerte der Spaltzugfestigkeit in N/mm^2	1,3 0,9 1,5	4,0 3,8 3,5	2,4 2,2 2,1
<u>berechneter</u> Wert	1,3	3,5	3,5
Einlagerungsdauer: 102 Tage			
Abstand zur korrosiven Lösung	0-12 mm	13-25 mm	55-67 mm
<u>experimentell</u> ermittelte Einzelwerte der Spaltzugfestigkeit in N/mm^2	0,1 0,1 0,1	1,8 1,5 1,6	2,8 2,5 2,1
<u>berechneter</u> Wert	0,1	1,3	3,6

Trotz der relativ großen Streuungen der Meßwerte ist die Abnahme der Spaltzugfestigkeit durch den lösenden Angriff deutlich zu erkennen. Das Fortschreiten der Korrosion führte nach einer Versuchsdauer von 102 Tagen nicht nur direkt am Kontakt zum sauren Medium, sondern auch in größerer Probentiefe

zu einer Verminderung der Spaltzugfestigkeit. Der korrodierte Probenbereich hatte eine geringe, aber meßbare Restspaltzugfestigkeit um $0,1 \text{ N/mm}^2$. Die Simulationsberechnung konnte den Einfluß des Korrosionsvorganges auf die Festigkeit gut wiedergeben. Die berechnete Spaltzugfestigkeit der reinen korrodierten Restschicht betrug $0,11 \text{ N/mm}^2$.

5.2.4 Porosität und Trockenrohddichte im Quecksilberdruckversuch

Die folgenden beiden Tabellen zeigen die gemessenen Porositäten ϵ_{HG} und die Trockenrohddichten der korrodierten Proben sowie die berechneten Werte.

Tab. 5.2: Porosität ϵ_{HG} der Mörtelproben nach der Korrosion durch eine Essigsäure-Natriumacetat-Pufferlösung. Die Porosität ϵ_{HG} des unkorrodierten Mörtels betrug 15,0 Vol.%.

Einlagerungsdauer: 6 Tage 22 Stunden			
Abstand zur korrosiven Lösung	0-12 mm	13-25 mm	56-68 mm
<u>experimentell</u> ermittelte Einzelwerte der Porosität ϵ_{HG} in Vol.%	20,8	14,9	14,4
<u>berechneter</u> Wert	24,1	18,5	14,7
	19,0	15,0	15,0
Einlagerungsdauer: 22 Tage 1 Stunde			
Abstand zur korrosiven Lösung	0-12 mm	13-25 mm	55-67 mm
<u>experimentell</u> ermittelte Einzelwerte der Porosität ϵ_{HG} in Vol.%	25,1	17,3	18,3
<u>berechneter</u> Wert	24,9	17,1	14,2
	24,8	13,7	17,6
	21,8	15,0	15,0
Einlagerungsdauer: 102 Tage			
Abstand zur korrosiven Lösung	0-12 mm	13-25 mm	55-67 mm
<u>experimentell</u> ermittelte Einzelwerte der Porosität ϵ_{HG} in Vol.%	30,4	24,6	15,7
<u>berechneter</u> Wert	36,6	18,0	13,9
	31,7	21,33	19,2
	25,6	21,3	15,0

Tab. 5.3: Trockenrohdichte der Mörtelproben nach der Korrosion durch eine Essigsäure-Natriumacetat-Pufferlösung. Die Trockenrohdichte des unkorrodierten Mörtels betrug 2,01 g/cm³.

Einlagerungsdauer: 6 Tage 22 Stunden			
Abstand zur korrosiven Lösung	0-12 mm	13-25 mm	56-68 mm
<u>experimentell</u> ermittelte Einzelwerte der Trockenrohdichte in g/cm ³	1,95	2,03	2,02
	1,78	1,97	2,02
			2,06
<u>berechneter</u> Wert	1,89	2,03	2,01
Einlagerungsdauer: 22 Tage 1 Stunde			
Abstand zur korrosiven Lösung	0-12 mm	13-25 mm	55-67 mm
<u>experimentell</u> ermittelte Einzelwerte der Trockenrohdichte in g/cm ³	1,90	1,99	2,02
	1,89	2,05	2,01
	1,81	2,08	1,99
<u>berechneter</u> Wert	1,79	2,03	2,01
Einlagerungsdauer: 102 Tage			
Abstand zur korrosiven Lösung	0-12 mm	13-25 mm	55-67 mm
<u>experimentell</u> ermittelte Einzelwerte der Trockenrohdichte in g/cm ³	1,55	1,77	2,04
	1,68	1,93	1,93
	1,55	1,89	1,89
<u>berechneter</u> Wert	1,66	1,82	2,02

Man kann erkennen, daß durch den lösenden Angriff eine fortschreitende Vergrößerung der im Quecksilberdruckversuch zugänglichen Porosität und eine Abnahme der Trockenrohdichte hervorgerufen wurde. Das Simulationsverfahren liefert für die Trockenrohdichte des Mörtels den experimentellen Daten vergleichbare Werte. Die berechneten Daten für die Porosität ϵ_{HG} sind im korrodierten Probenbereich etwas kleiner als die experimentell gemessenen. Aufgrund des relativ großen Schwankungsbereichs der experimentellen Daten kann man jedoch nicht von einem eindeutigen Widerspruch zwischen Experiment und Simulation sprechen.

5.2.5 Wasseraufnahmekoeffizient und maximale freie Wasseraufnahme

Die folgenden Tabellen zeigen die experimentell ermittelten sowie die berechneten Wasseraufnahmekoeffizienten der korrodierten Proben und die jeweilige maximale freie Wasseraufnahme.

Tab. 5.4: Wasseraufnahmekoeffizient der Mörtelproben nach der Korrosion durch eine Essigsäure-Natriumacetat-Pufferlösung. Der Wasseraufnahmekoeffizient des unkorrodierten Mörtels betrug $1,13 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-0,5}$.

Einlagerungsdauer: 6 Tage 22 Stunden			
Abstand zur korrosiven Lösung	0-12 mm	13-25 mm	56-68 mm
<u>experimentell</u> ermittelte	2,41	0,88	0,71
Einzelwerte des Wasseraufnahmekoeffizienten in $\text{kg m}^{-2} \text{ h}^{-0,5}$	1,13	0,84	0,93
<u>berechneter</u> Wert	1,08	0,73	0,70
<u>berechneter</u> Wert	1,68	1,13	1,14
Einlagerungsdauer: 22 Tage 1 Stunde			
Abstand zur korrosiven Lösung	0-12 mm	13-25 mm	55-67 mm
<u>experimentell</u> ermittelte	1,34	1,14	1,00
Einzelwerte des Wasseraufnahmekoeffizienten in $\text{kg m}^{-2} \text{ h}^{-0,5}$	1,74	1,07	0,92
<u>berechneter</u> Wert	1,66	0,83	0,82
<u>berechneter</u> Wert	2,10	1,13	1,13
Einlagerungsdauer: 102 Tage			
Abstand zur korrosiven Lösung	0-12 mm	13-25 mm	55-67 mm
<u>experimentell</u> ermittelte	> 14	0,90	0,30
Einzelwerte des Wasseraufnahmekoeffizienten in $\text{kg m}^{-2} \text{ h}^{-0,5}$	> 14	0,83	0,39
<u>berechneter</u> Wert	> 14	0,23	0,38
<u>berechneter</u> Wert	2,64	2,02	1,12

Man erkennt sowohl bei den berechneten als auch bei den gemessenen Werten eine Vergrößerung des Wasseraufnahmekoeffizienten durch den lösenden Angriff der Säure. Der außerordentlich große Wasseraufnahmekoeffizient der korrodierten Randschicht (0 - 12 mm) nach einer Einlagerungsdauer von 102 Tagen kann

von dem Programm jedoch nicht wiedergegeben werden. Widersprüche zwischen Experiment und Simulation bestehen auch bei der Probenscheibe 2 (13 - 25 mm) zum gleichen Zeitpunkt. Auffällig sind die sehr kleinen Wasseraufnahmekoeffizienten der Probenscheibe 4 (55 - 67 mm) nach einer Einlagerungsdauer von 102 Tagen. In diesem unkorrodierten Probenbereich konnten bei allen sehr lange eingelagerten Proben erniedrigte Wasseraufnahmekoeffizienten festgestellt werden. Eventuell ist dieses Ergebnis auf eine fortschreitende Hydratation der Proben zurückzuführen, die das Simulationsverfahren nicht erfassen kann.

Tab. 5.5: Maximale freie Wasseraufnahme der Mörtelproben nach der Korrosion durch eine Essigsäure-Natriumacetat-Pufferlösung. Die maximale freie Wasseraufnahme des unkorrodierten Mörtels betrug 11,28 Gew.%.
 11,28

Einlagerungsdauer: 6 Tage 22 Stunden			
Abstand zur korrosiven Lösung	0-12 mm	13-25 mm	56-68 mm
<u>experimentell</u> ermittelte Einzelwerte der maximalen freien Wasseraufnahme in Gew.%	12,02	9,47	9,50
	12,05	10,76	9,99
	11,89	9,41	8,11
<u>berechneter</u> Wert	15,13	11,14	11,33
Einlagerungsdauer: 22 Tage 1 Stunde			
Abstand zur korrosiven Lösung	0-12 mm	13-25 mm	55-67 mm
<u>experimentell</u> ermittelte Einzelwerte der maximalen freien Wasseraufnahme in Gew.%	14,57	9,75	9,92
	14,83	9,23	10,20
	10,53	10,85	9,51
<u>berechneter</u> Wert	18,43	11,13	11,23
Einlagerungsdauer: 102 Tage			
Abstand zur korrosiven Lösung	0-12 mm	13-25 mm	55-67 mm
<u>experimentell</u> ermittelte Einzelwerte der maximalen freien Wasseraufnahme in Gew.%	20,03	11,68	8,56
	17,79	13,28	9,41
	18,61	9,82	10,77
<u>berechneter</u> Wert	23,28	17,73	11,18

Durch den lösenden Angriff kam es etwa zu einer Verdoppelung der maximalen freien Wasseraufnahme des Mörtels. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Porositäten ϵ_{HG} . Die Zunahme der maximalen freien Wasseraufnahme wird vom Simulationsverfahren etwas überschätzt.

5.2.6 Feuchtetransportkoeffizient FDP

Eine signifikante Abweichung der gemessenen Feuchtetransportkoeffizienten FDP von dem Wert des unkorrodierten Mörtels war nicht zu erkennen, auch nicht am korrodierten Rand der Proben. Die Streuung der Meßwerte war jedoch relativ groß.

5.2.7 Porenradienverteilung

Die folgende Abbildung zeigt eine repräsentative Porenradienverteilung des Mörtels nach der Korrosion durch die saure Pufferlösung.

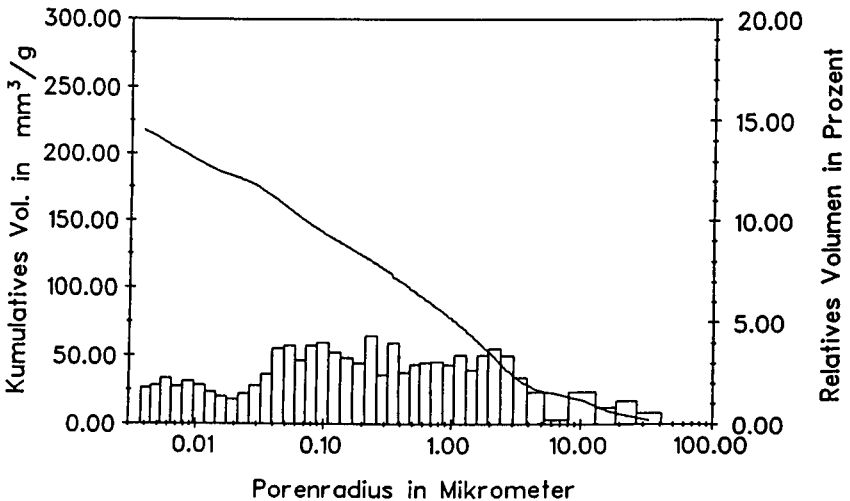


Abb. 5.9: Repräsentative Porenradienverteilung des Mörtels nach 102 Tagen Einlagerung in der sauren Essigsäure-Natriumacetat-Pufferlösung (Entfernung der Probe zum Kontakt mit der Lösung: 0-12 mm).

Gegenüber dem unkorrodierten Mörtel (s. Abb. 4.13 auf S. 136) ist eine wesentliche Vergrößerung des kumulativen Porenvolumens durch den lösenden Angriff zu beobachten. Diese Veränderung ist vor allem auf eine starke Zunahme der Porosität zwischen dem Porenradius $0,2 \mu\text{m}$ und der oberen Meßgrenze des Quecksilberdruckporosimeters zurückzuführen. Im Bereich kleinerer Porenradien ist zwar ebenfalls eine Zunahme der Porosität vorhanden, sie ist jedoch nicht so stark ausgeprägt. Die beiden Maxima des unkorrodierten Mörtels bei $0,02 \mu\text{m}$ und $0,2 \mu\text{m}$ sind verschwunden. Die Porenradienverteilung des korrodierten Materials ist sehr gleichförmig.

5.3 Korrosion von Mörtelproben im Kontakt mit einer Natriumsulfatlösung mit $44 \text{ g/l Na}_2\text{SO}_4$

Zur Untersuchung einer Ettringit- bzw. Gipsbildung wurden neun Mörtelproben in eine hochkonzentrierte Natriumsulfatlösung eingelagert. Angestrebt war eine Konzentration von $40 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$ pro Liter Lösung ($0,28 \text{ Mol/l}$). Die Flüssigkeit wurde aus Natriumsulfat-Decahydrat hergestellt. Ihre Natriumkonzentration wurde mit AAS analytisch überprüft, wobei sich umgerechnet auf Na_2SO_4 eine durchschnittliche Konzentration von $43,9 \text{ g/l}$ ($0,31 \text{ Mol/l}$) ergab. Leitfähigkeitsmessungen der Lösung lassen auf eine nur geringe Streuung der Konzentration während der Versuchsdauer schließen. Die Konzentration von $43,9 \text{ g/l}$ wurde auch in den Simulationsberechnungen zugrundegelegt. Der Ausgangs-pH-Wert dieser Lösung betrug $5,96$. Je drei der beaufschlagten Proben wurden nach 39, 154 und 303 Tagen aus dem Versuch entnommen. Auch diese Lösung wurde in kurzen Zeitabständen erneuert, um näherungsweise eine konstante chemische Zusammensetzung zu erhalten. Das Auswechseln der Flüssigkeit geschah in der ersten Einlagerungswoche zunächst täglich, dann zweimal wöchentlich. Nach der Entnahme von sechs Proben wurde auf einen wöchentlichen Wechsel übergegangen. Die Aufteilung der Proben in Ortselemente während der Simulation des Korrosionsversuchs entsprach den Angaben in Kap. 5.2 (s. Abb. 5.1 auf S. 150).

5.3.1 Abtragungsrate und Gewichtsveränderungen

Bei Einlagerung des Mörtels in die hochkonzentrierte Natriumsulfatlösung konnten geringe Abtragungsraten der Probenoberfläche festgestellt werden. Die durchschnittliche Abtragungsrate des Bindemittels der korrodierten Proben-

oberfläche betrug nach 39 Tagen 0,6 mm, nach 154 Tagen 1,1 mm und nach 303 Tagen 1,6 mm. Die geringe Abtragung der Oberfläche beruht in diesem Fall vermutlich weniger auf einem Abbau der C-S-H-Phase, sondern auf der Gefügestörung durch die Dehnungen des Materials. Die eigentliche Schädigungstiefe der Proben wurde durch die Ettringitneubildung und die auftretenden Dehnungen bestimmt und reichte wieder sehr viel tiefer in das Innere der Proben als die äußerliche Abtragungsrate. Die Probendehnung und die Ettringitprofile konnten von dem Programm gut wiedergegeben werden (s. folgende Kap.). Die Abbildung 5.10 zeigt die Gewichtsveränderung der Proben während des Versuchs. Dargestellt ist auch das Ergebnis der Simulationsberechnung.

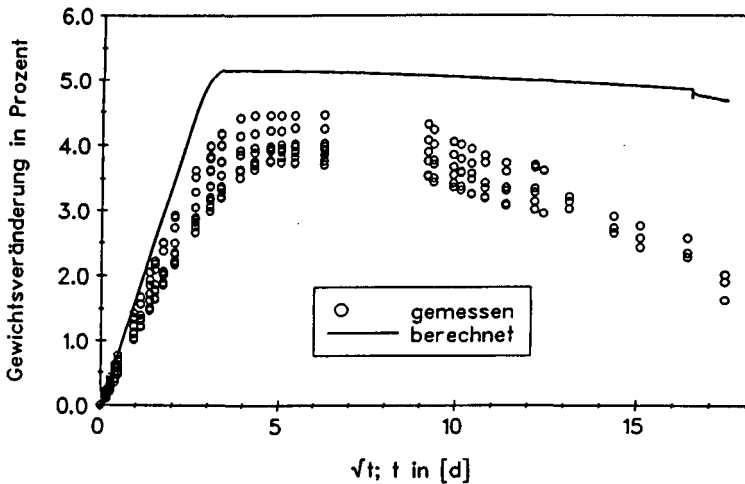


Abb. 5.10: Gewichtsveränderungen der Mörtelproben im Kontakt mit der hochkonzentrierten Natriumsulfatlösung.

Man sieht zunächst wieder den starken Anstieg der Probenmasse durch das kapillare Saugen. Das kapillare Saugen kann vom Simulationsprogramm gut wiedergegeben werden. Anschließend kommt es über einen Zeitraum von nahezu einem Jahr zu einem fortwährenden Verlust an Probenmasse. Dieser Gewichtsverlust wird durch die geringe Abtragung der lösungsberührten Oberfläche hervorgerufen und steht in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Abtragungsraten. Das Simulationsverfahren kann die Gewichtsveränderung nicht korrekt wiedergeben. Die Abweichungen werden in Kapitel 7 näher diskutiert.

5.3.2 Veränderungen des Phasenbestandes

Im Falle der Beaufschlagung des Mörtels mit der hochkonzentrierten Natriumsulfatlösung konnte röntgenographisch eine Neubildung von Ettringit bzw. Gips und ein Abbau von Portlandit nachgewiesen werden. Außerdem konnte eine Braunfärbung der Proben am korrodierten Rand beobachtet werden. Dies deutet wiederum auf die Freisetzung eines Eisen III-Oxids oder -Hydroxids hin, das jedoch röntgenographisch nicht nachgewiesen werden konnte. Eventuell liegt eine amorphe Form vor. Dieses Material wird vermutlich ähnlich wie bei einer Säurekorrosion nach dem völligen Abbau von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und der danach einsetzenden Zerstörung der AFm- und Aft-Phasen freigesetzt.

Veränderungen der Ettringitkonzentration und Gipsbildung

Die folgenden Diagramme zeigen die experimentell gemessenen und die berechneten Ettringitprofile nach einer Einlagerungsdauer von 39, 154 und 303 Tagen. Die Konzentrationen sind, wie in Kap. 4.9.5 beschrieben, relativ zu den Konzentrationen im unkorrodierten Material wiedergegeben.

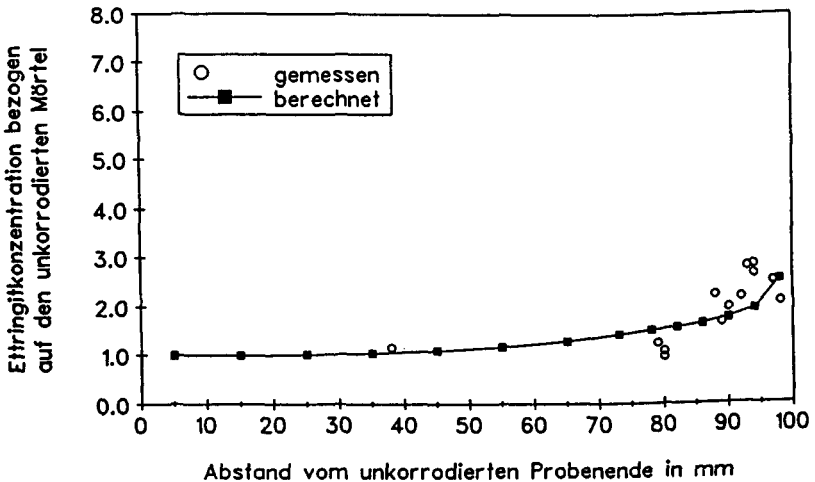


Abb. 5.11: Ettringitkonzentrationen nach 39 Tagen Einlagerung in der hochkonzentrierten Natriumsulfatlösung.

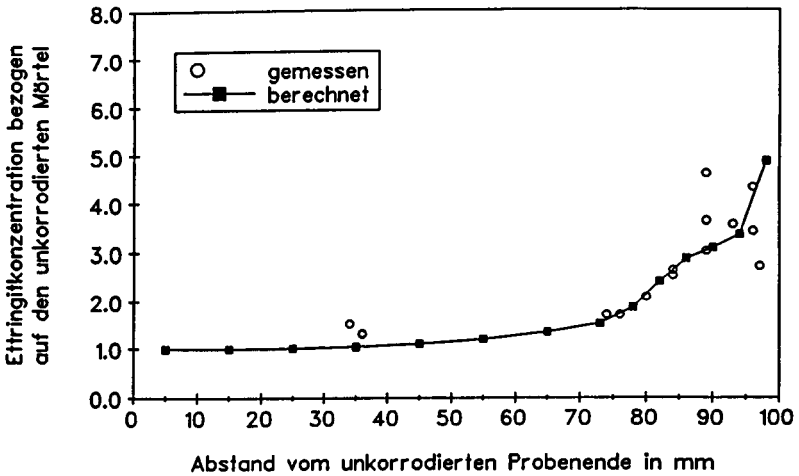


Abb. 5.12: Ettringitkonzentrationen nach 154 Tagen Einlagerung in der hochkonzentrierten Natriumsulfatlösung.

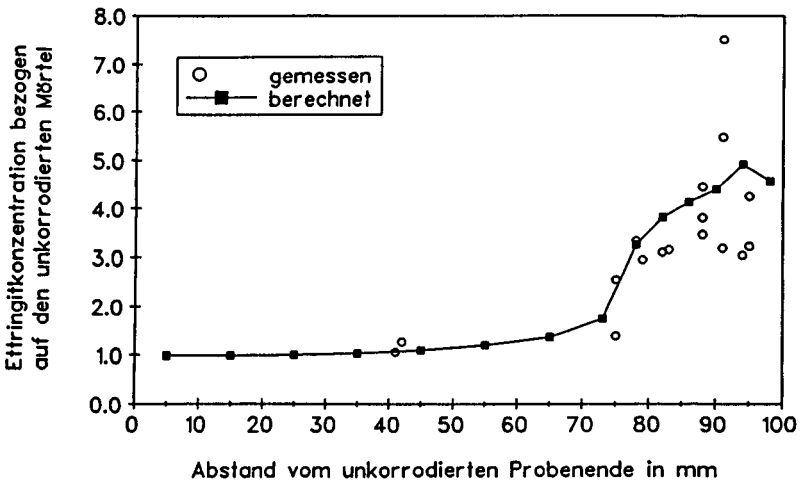


Abb. 5.13: Ettringitkonzentrationen nach 303 Tagen Einlagerung in der hochkonzentrierten Natriumsulfatlösung.

Deutlich zu erkennen ist die Zunahme von Ettringit zur beaufschlagten Fläche hin. Nach 154 und 303 Tagen ist die Zone der Ettringitneubildung erheblich tiefer in die Proben hinein verschoben. Man kann feststellen, daß das Simulationsmodell die experimentell ermittelten Ettringitkonzentrationen bis auf geringe Abweichungen gut berechnen kann. Auch die Steigung des Ettringitprofils kann gut wiedergegeben werden. Dies ist nur bei Berücksichtigung der chemischen Kinetik der Ettringitbildung im Porenraum des Mörtels möglich.

Nach einer Einlagerungszeit von 303 Tagen nahm die Ettringitkonzentration nach Erreichen eines Maximums in Richtung zum korrodierten Probenrand wieder leicht ab. In diesem Probenbereich konnte auch eine Neubildung von Gips beobachtet werden. Mittels quantitativer Röntgendiffraktometrie (s. Kap. 4.9.5) wurden Gipskonzentrationen zwischen 38 und 160 Mol/m³ ermittelt.

Die Simulation ergab ebenfalls eine Gipsbildung. Die berechnete Konzentration betrug nach einer Einlagerungsdauer von 303 Tagen 46 Mol/m³. Nach einer simulierten Einlagerungsdauer von weiteren 30 Tagen wurden 138 Mol/m³ berechnet. Diese zeitliche Abweichung zwischen Experiment und Simulation ist im Verhältnis zur gesamten Zeitdauer des Versuchs gering. Allerdings erreichte die berechnete Gipsbildung ihr Maximum in 0-4 mm Entfernung zur Lösung, während die gemessene Gipskonzentration ihr Maximum in einer Entfernung von 4-8 mm zur Lösung erreichte.

Die beobachteten Reaktionen des Mörtels mit der Natriumsulfatlösung und ihre zeitliche und örtliche Abfolge stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Gollop und Taylor /70,71/ sowie von Wang /179/.

Veränderungen der Portlanditkonzentration

Die folgenden Diagramme zeigen die experimentell gemessenen und die berechneten Portlanditprofile nach einer Einlagerungsdauer von 39, 154 und 303 Tagen. Der Abbau von Portlandit in Richtung zur beaufschlagten Fläche hin ist deutlich zu erkennen. Je länger die Einlagerungszeit ist, um so stärker ist der Abbau des Portlandits.

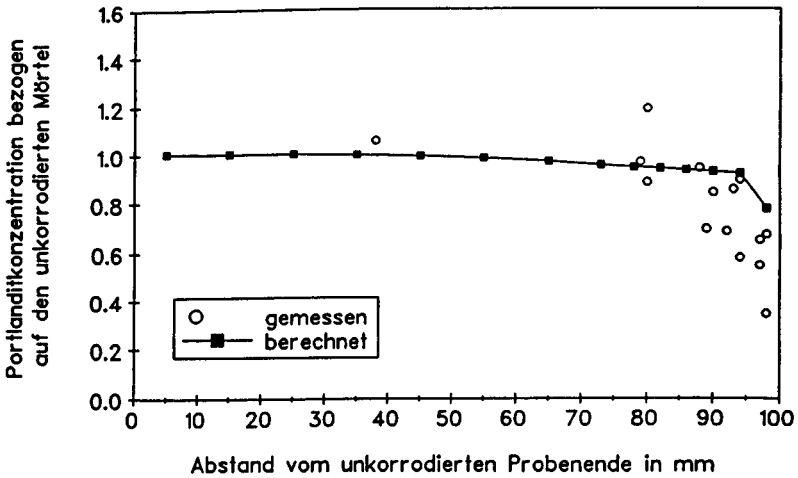


Abb. 5.14: Portlanditkonzentrationen nach 39 Tagen Einlagerung in der hochkonzentrierten Natriumsulfatlösung.

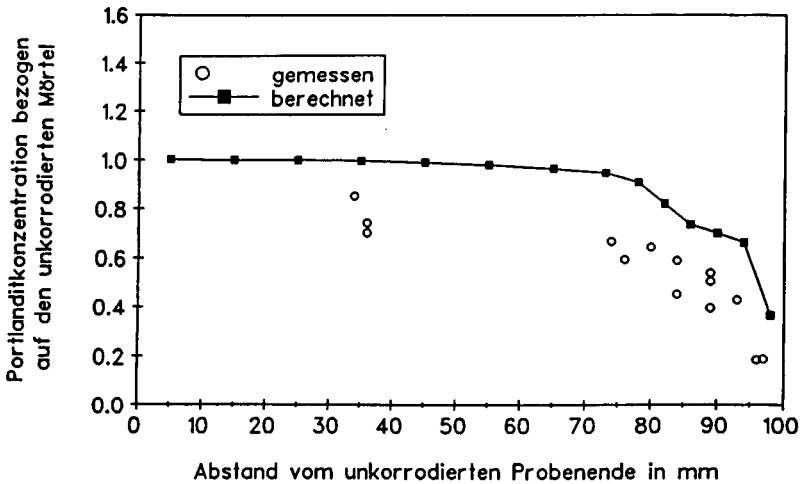


Abb. 5.15: Portlanditkonzentrationen nach 154 Tagen Einlagerung in der hochkonzentrierten Natriumsulfatlösung.

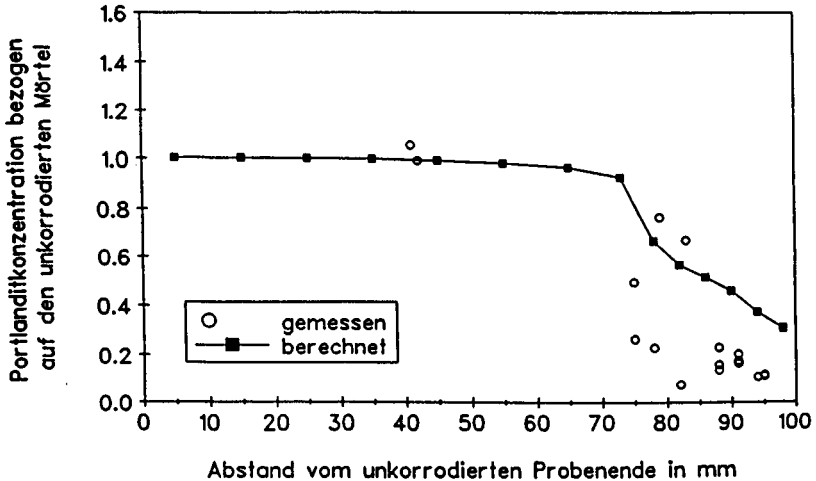


Abb. 5.16: Portlanditkonzentrationen nach 303 Tagen Einlagerung in der hochkonzentrierten Natriumsulfatlösung.

Der Portlanditabbau ist nur zum Teil auf eine Diffusion von $\text{Ca}^{2+} + \text{CaOH}^+$ und OH^- in die Korrosionsflüssigkeit zurückzuführen. Ein großer Teil des Portlandits wird für die Ettringitbildung verbraucht. Dies steht in Übereinstimmung mit den Experimenten von Gollop und Taylor /70/.

Die analysierte Portlanditkonzentration nach einer Einlagerungszeit von 154 Tagen zeigte ein ungewöhnliches Verhalten. Selbst im unkorrodierten Probenbereich (35 mm Abstand zum unkorrodierten Probenende) ist ein deutlicher Portlanditabbau zu sehen. Dies ist vermutlich auf eine Carbonatisierung der nach 154 Tagen Einlagerungsdauer entnommenen Probenserie durch eine zu lange offene Lagerung während der Spaltzugprüfungen zurückzuführen.

Abgesehen von diesem Fehler konnten die gemessenen Portlanditkonzentrationen von der Simulationsberechnung gut wiedergegeben werden.

Chemisches System während der Simulation

Während der thermodynamischen Berechnung dieses Korrosionsvorganges wurden folgende Spezies berücksichtigt:

2CaO SiO_2 , $1,17\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO } 2\text{SiO}_2$, $3\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO } 3\text{SiO}_2$, $1,5\text{H}_2\text{O}$, $6\text{CaO } 6\text{SiO}_2$, H_2O ,
 $5\text{CaO } 6\text{SiO}_2$, $3\text{H}_2\text{O}$, $5\text{CaO } 6\text{SiO}_2$, $5,5\text{H}_2\text{O}$, $5\text{CaO } 6\text{SiO}_2$, $10,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO } 2\text{SiO}_2$, $2\text{H}_2\text{O}$,
 $2\text{CaO } 3\text{SiO}_2$, $2,5\text{H}_2\text{O}$,
 C_3S , β C_2S , C_3A , C_4AF ,
 $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3$, 3CaSO_4 , $32\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO Fe}_2\text{O}_3$, 3CaSO_4 , $32\text{H}_2\text{O}$,
 $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3$, CaSO_4 , $12\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3$, CaCO_3 , $11\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO Fe}_2\text{O}_3$, CaSO_4 , $12\text{H}_2\text{O}$,
 H_2O , KOH , NaOH , Ca(OH)_2 , Na_2O , K_2O ,
 FeOOH (Lepidokrokit), Fe(OH)_3 (amorph), Fe_2O_3 ,
 AlOOH (Brucit), Al(OH)_3 (amorph), Al_2O_3 ,
 CaCO_3 (Calcit), CaCO_3 (Aragonit),
 CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,
 H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , CaOH^+ ,
 OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Al(OH)_4^- , Fe(OH)_4^- ,
 CO_2^0 , CO_2 (Gas)

5.3.3 Dehnungen

Die Abb. 5.17 zeigt die linearen Dehnungen der Proben (Veränderung des Zylinderdurchmessers) als Funktion der Entfernung vom unkorrodierten Probenende und als Funktion der Zeit. Die Dehnungen nahmen mit der Zeit stark zu. Nach 108 Tagen Einlagerungsdauer konnte mit dem Auge zum ersten Mal eine konzentrische Ribbildung auf der korrodierten Seite einer der Proben beobachtet werden. Versuchsweise wurden die Mörtelproben der letzten Meßreihe nach Entnahme aus der Lösung ca. 2 Monate bei 100 % r.F. gelagert. In diesem Zeitraum konnten geringe weitere Dehnungen im Abstand von 85 - 90 mm vom unkorrodierten Probenende festgestellt werden. Ob diese Beobachtung allerdings signifikant ist, ist nicht mit Sicherheit festzustellen. Die Dehnungen kamen jedoch gleich nach der Entnahme der Proben aus der Lösung weitgehend zum Stillstand.

Die Abb. 5.18 zeigt einen Vergleich zwischen der berechneten und der gemessenen Probendehnung nach 154 und 302 Tagen Einlagerungsdauer. Man kann eine relativ gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment erkennen.

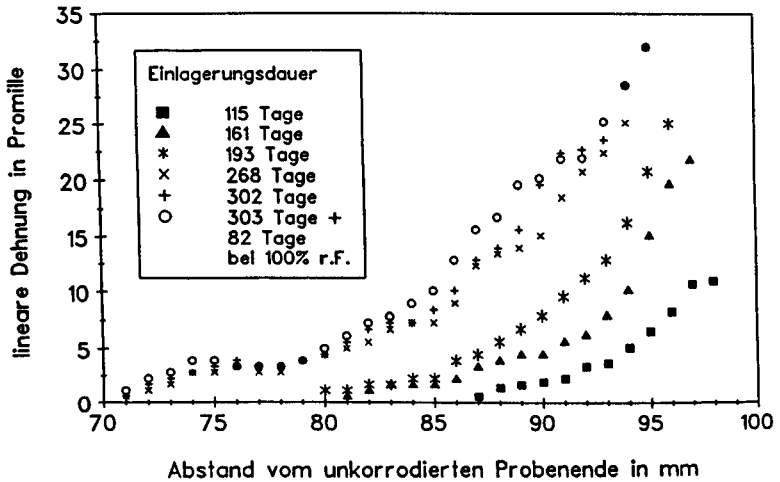


Abb. 5.17: Experimentell ermittelte Dehnungen der Mörtelproben bei Einlagerung in der hochkonzentrierten Natriumsulfatlösung.

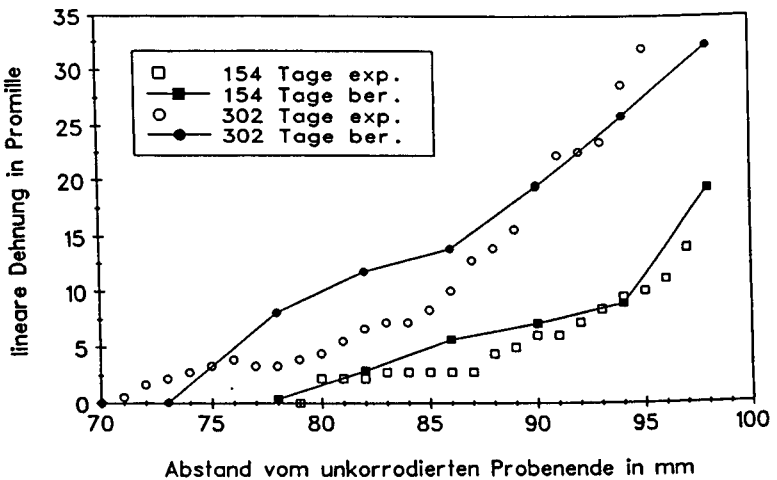


Abb. 5.18: Gemessene und berechnete Dehnungen der Mörtelproben bei Einlagerung in der hochkonzentrierten Natriumsulfatlösung.

Vergleich zwischen Ettringitkonzentration und Probendehnung

Die beiden folgenden Diagramme zeigen das Ettringitprofil nach 154 und 303 Tagen und parallel dazu die gemessenen Dehnungen. Man kann erkennen, daß die Ettringitneubildung und die Probendehnung fast gleichzeitig beginnen. Auffällig ist jedoch, daß die Dehnungen kontinuierlich bis zum beaufschlagten Rand der Proben zunehmen, die Ettringitbildung aber nicht. Allerdings traten am Rand der Proben auch deutlich sichtbare Risse auf, d.h. die großen Dehnungen sind auf eine Riböffnung zurückzuführen. Diese Dehnungen ohne weitere Ettringitneubildung wurden in Kap. 3.6.3 auf eine Art Hebelwirkung durch die aktiv treibende Zone der Ettringitneubildung, also auf einen mechanischen Effekt zurückgeführt.

Die Beobachtung, daß die Dehnungen weitgehend mit der Ettringitneubildung korrelieren, steht im Widerspruch zu Ergebnissen von Gollop und Taylor /70,71/. Diese Autoren konnten bei Einlagerung von Zementsteinproben in eine 0,25 molare Na_2SO_4 -Lösung ebenfalls Dehnungen beobachten. Sie geben jedoch an, daß die Dehnungen in den Probenbereichen entstanden, in denen die Ettringitbildung bereits abgeschlossen war und die Gipsbildung einsetzte. Als Ursache für die Dehnungen vermuten sie eine Wasseraufnahme des Zementgels, durch die das Wasser ersetzt wird, das durch die Ettringitbildung vorher entzogen worden ist, also eine Art "Swelling"-Prozeß.

Der Autor bezweifelt jedoch, daß man bei der von Gollop und Taylor verwendeten Versuchsanordnung überhaupt exakt feststellen kann, in welchem Probenbereich Dehnungen entstanden. Sie lagerten Zementsteinwürfel in die Versuchslösungen ein, so daß diese von allen Seiten in die Probekörper eindringen konnten. Es lagen also keine eindimensionalen Transportprozesse vor. Außerdem wurden die Dehnungen nicht durch Messungen erfaßt, sondern lediglich anhand des Ribverlaufs erschlossen. Bei den vom Autor durchgeführten Versuchen lagen eindimensionale Transportprozesse vor, so daß sich die Dehnungen exakt den Konzentrationsprofilen der einzelnen Phasen zuordnen lassen. Die Dehnungen wurden außerdem durch experimentelle Messungen ermittelt.

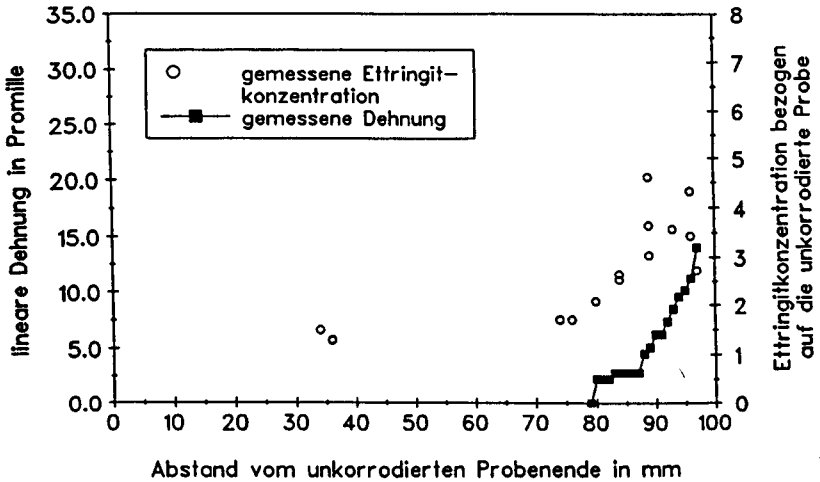


Abb. 5.19: Dehnungen und Ettringitkonzentrationen der Mörtelproben nach 154 Tagen Einlagerung in der hochkonzentrierten Natriumsulfatlösung.

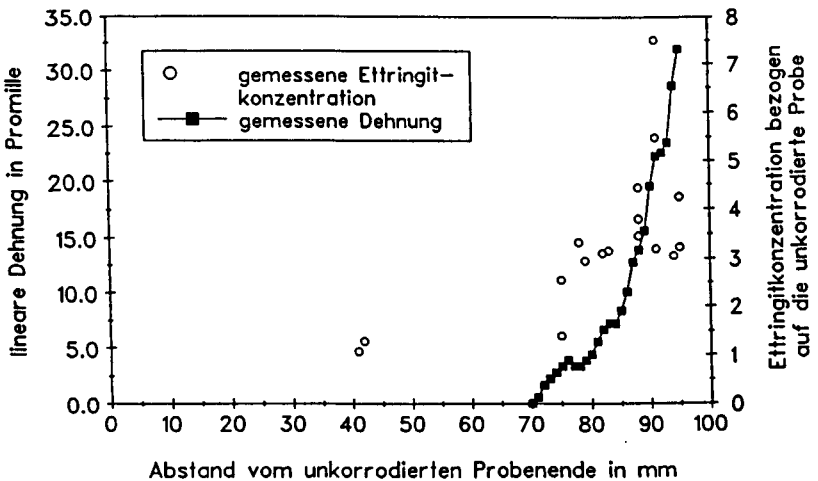


Abb. 5.20: Dehnungen und Ettringitkonzentrationen der Mörtelproben nach 302 bzw. 303 Tagen Einlagerung in der hochkonzentrierten Natriumsulfatlösung.

5.3.4 Spaltzugfestigkeit

Die folgende Tabelle zeigt die experimentell ermittelten und berechneten Spaltzugfestigkeiten der korrodierten Proben im Überblick.

Tab. 5.6: Spaltzugfestigkeit der Mörtelproben nach der Korrosion durch die hochkonzentrierte Natriumsulfatlösung. Die Spaltzugfestigkeit des unkorrodierten Mörtels betrug $3,5 \pm 0,5 \text{ N/mm}^2$.

Einlagerungsdauer: 39 Tage			
Abstand zur korrosiven Lösung	0-12 mm	13-25 mm	57-69 mm
<u>experimentell</u> ermittelte Einzelwerte der Spaltzugfestigkeit in N/mm^2	3,6	4,1	2,7
	3,5	3,1	2,4
	2,7	2,8	2,3
<u>berechneter</u> Wert	4,4	4,1	3,5
Einlagerungsdauer: 154 Tage			
Abstand zur korrosiven Lösung	0-12 mm	13-25 mm	57-69 mm
<u>experimentell</u> ermittelte Einzelwerte der Spaltzugfestigkeit in N/mm^2	2,9	3,0	2,8
	3,0	3,8	3,6
	3,3	2,9	3,3
<u>berechneter</u> Wert	5,8	4,7	3,5
Einlagerungsdauer: 303 Tage			
Abstand zur korrosiven Lösung	0-12 mm	13-25 mm	54-66 mm
<u>experimentell</u> ermittelte Einzelwerte der Spaltzugfestigkeit in N/mm^2	1,6	3,0	3,6
	1,0	3,7	3,9
	2,5	2,2	3,0
<u>berechneter</u> Wert	5,7	5,8	3,5

Die berechneten Spaltzugfestigkeiten wurden wiederum aus den berechneten Druckfestigkeiten ermittelt, indem diese mit dem Quotienten aus der Spaltzugfestigkeit und der Druckfestigkeit des unkorrodierten Materials multipliziert wurden. Die Meßergebnisse lassen nach einer Einlagerungsdauer von 303 Tagen

einen korrosiven Einfluß auf die Spaltzugfestigkeit der Probenscheibe 1, die sich direkt im Kontakt mit dem korrosiven Medium befunden hat, erkennen.

Den Einfluß der durch die Dehnungen und die Ribbildung hervorgerufenen Gefügeschädigung auf die Materialfestigkeit kann das Programm nicht erfassen. Das Simulationsverfahren berechnet deshalb durch die Ettringitneubildung erhöhte Spaltzugfestigkeiten in den korrodierten Probenbereichen, die nicht mit dem experimentellen Daten übereinstimmen.

5.3.5 Kaliumdiffusionskoeffizient

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die gemessenen und berechneten Kaliumdiffusionskoeffizienten des Mörtels nach der Einlagerung in der hochkonzentrierten Natriumsulfatlösung. Die experimentellen Daten wurden von der Prüftemperatur von 23 °C auf 25 °C umgerechnet. Sowohl bei den experimentellen als auch bei den berechneten Daten handelt es sich um effektive Werte, die den Einfluß der Ribbildung auf den Diffusionskoeffizienten berücksichtigen.

Die Tabelle zeigt, daß der Kaliumdiffusionskoeffizient des korrodierten Mörtels nur mit großen Streuungen ermittelt werden konnte. Einzelne Proben sowie die gesamte Probenserie mit einer Einlagerungsdauer von 39 Tagen zeigten sehr große Kaliumdiffusionskoeffizienten. Da diese auch im unkorrodierten Probenbereich vorlagen (Probenscheibe 4, 57 - 69 mm), kann der Korrosionsprozeß als Ursache dafür ausgeschlossen werden. Vermutlich lagen hier Undichtigkeiten bei der Verklebung der Proben vor, die zu große Diffusionskoeffizienten vortäuschen.

Am zuverlässigsten erscheinen die Werte der am längsten eingelagerten Probenserie. Danach traten am korrodierten Probenrand (Probenscheibe 1, 0 - 12 mm) etwas vergrößerte Diffusionskoeffizienten auf. Der Einfluß des Korrosionsprozesses auf die berechneten effektiven Diffusionskoeffizienten war gering.

Tab. 5.7: Kaliumdiffusionskoeffizienten der Mörtelproben bei 25 °C nach der Korrosion durch die hochkonzentrierte Natriumsulfatlösung. Der Wert des unkorrodierten Mörtels betrug $3,8 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{h}$.

Einlagerungsdauer: 39 Tage			
Abstand zur korrosiven Lösung	0-12 mm	13-25 mm	57-69 mm
<u>experimentell</u> ermittelte Einzelwerte des Kaliumdiffusionskoeffizienten in $10^{-8} \text{ m}^2/\text{h}$	15	7,6	28
	15	38	38
	139	19	11
<u>berechneter</u> Wert	4,0	2,7	3,7
Einlagerungsdauer: 154 Tage			
Abstand zur korrosiven Lösung	0-12 mm	13-25 mm	57-69 mm
<u>experimentell</u> ermittelte Einzelwerte des Kaliumdiffusionskoeffizienten in $10^{-8} \text{ m}^2/\text{h}$	5,5	5,3	2,3
	8,9	12	8,3
	14	2,1	3,7
<u>berechneter</u> Wert	3,9	5,6	3,7
Einlagerungsdauer: 303 Tage			
Abstand zur korrosiven Lösung	0-12 mm	13-25 mm	54-66 mm
<u>experimentell</u> ermittelte Einzelwerte des Kaliumdiffusionskoeffizienten in $10^{-8} \text{ m}^2/\text{h}$	10	9,6	3,7
	20	2,4	7,0
	17	17	4,8
<u>berechneter</u> Wert	5,9	3,9	3,7

5.3.6 Porosität und Trockenrohddichte im Quecksilberdruckversuch

Trotz einer großen Streuung der Meßwerte konnte am korrodierten Probenrand eine geringe Vergrößerung der im Quecksilberdruckversuch meßbaren Porosität beobachtet werden. Die Meßwerte sind in der folgenden Tabelle dargestellt. Alle Werte beziehen sich auf getrocknete Proben, in denen der Ettringit in dehydratisierter Form vorliegt (s. Kap. 4.8). Die Simulationsberechnung konnte die vergrößerte Porosität im Randbereich der Proben nicht nachvollziehen.

Tab. 5.8: Porosität ϵ_{HG} der Mörtelproben nach der Korrosion durch die hochkonzentrierte Natriumsulfatösung. Der Wert des unkorrodierten Mörtels betrug 15,0 Vol.%.

Einlagerungsdauer: 39 Tage			
Abstand zur korrosiven Lösung	0-12 mm	13-25 mm	57-69 mm
<u>experimentell</u> ermittelte Einzelwerte der Porosität	19,9	22,9	17,3
ϵ_{HG} in Vol.%	16,6	19,8	17,4
<u>berechneter</u> Wert	19,1	17,4	16,6
	14,5	14,7	15,0
Einlagerungsdauer: 154 Tage			
Abstand zur korrosiven Lösung	0-12 mm	13-25 mm	57-69 mm
<u>experimentell</u> ermittelte Einzelwerte der Porosität	17,8	16,3	17,1
ϵ_{HG} in Vol.%	20,8	15,9	14,2
<u>berechneter</u> Wert	17,9	15,1	16,2
	13,8	14,4	15,0
Einlagerungsdauer: 303 Tage			
Abstand zur korrosiven Lösung	0-12 mm	13-25 mm	54-66 mm
<u>experimentell</u> ermittelte Einzelwerte der Porosität	18,9	21,6	14,1
ϵ_{HG} in Vol.%	21,2	16,0	15,3
<u>berechneter</u> Wert	20,0	18,0	17,6
	14,5	13,8	15,0

Im Falle der Trockenrohddichte konnten keine signifikanten Abweichungen gegenüber dem unkorrodierten Material beobachtet werden. Dies entsprach dem Ergebnis der Simulationsberechnung, in der lediglich eine maximale Abweichung der Trockenrohddichte vom Wert des unkorrodierten Mörtels von 2,5 % berechnet wurde.

5.3.7 Wasseraufnahmekoeffizient und maximale freie Wasseraufnahme

Die folgende Tabelle zeigt die gemessenen und berechneten Werte des Wasseraufnahmekoeffizienten nach der Einlagerung in der hochkonzentrierten Natriumsulfatlösung.

Tab. 5.9: Wasseraufnahmekoeffizient der Mörtelproben nach der Korrosion durch die hochkonzentrierte Natriumsulfatlösung. Der Wert des unkorrodierten Mörtels betrug $1,13 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-0,5}$.

Einlagerungsdauer: 39 Tage			
Abstand zur korrosiven Lösung	0-12 mm	13-25 mm	57-69 mm
<u>experimentell</u> ermittelte Einzelwerte des Wasseraufnahmekoeffizienten in $\text{kg m}^{-2} \text{ h}^{-0,5}$	0,96	1,08	0,94
	0,92	0,81	0,80
	0,75	0,97	1,23
<u>berechneter</u> Wert	1,02	1,06	1,13
Einlagerungsdauer: 154 Tage			
Abstand zur korrosiven Lösung	0-12 mm	13-25 mm	57-69 mm
<u>experimentell</u> ermittelte Einzelwerte des Wasseraufnahmekoeffizienten in $\text{kg m}^{-2} \text{ h}^{-0,5}$	1,25	1,02	0,91
	1,66	0,97	0,99
	1,53	0,72	0,75
<u>berechneter</u> Wert	0,93	1,00	1,12
Einlagerungsdauer: 303 Tage			
Abstand zur korrosiven Lösung	0-12 mm	13-25 mm	54-66 mm
<u>experimentell</u> ermittelte Einzelwerte des Wasseraufnahmekoeffizienten in $\text{kg m}^{-2} \text{ h}^{-0,5}$	1,47	0,42	0,65
	1,61	0,58	0,55
	2,37	0,49	0,39
<u>berechneter</u> Wert	1,03	0,93	1,12

Das Sulfatreiben der Proben führte zu einem vergrößerten Wasseraufnahmekoeffizienten der korrodierten Randbereiche der Proben. Das Simulationsverfahren konnte dieses Ergebnis nicht wiedergeben. Auch bei diesem Versuch konnten in den unkorrodierten Probenbereichen bei sehr langer Einlagerungsdauer stark

erniedrigte Wasseraufnahmekoeffizienten beobachtet werden, die eventuell auf eine fortschreitende Hydratation der Proben zurückzuführen sind.

Wie die folgende Tabelle zeigt, führte das Sulfattreiben auch zu einer geringfügigen Vergrößerung der maximalen freien Wasseraufnahme in den korrodierten Probenbereichen. Das Simulationsverfahren konnte auch dieses Ergebnis nicht wiedergeben.

Tab. 5.10: Maximale freie Wasseraufnahme der Mörtelproben nach der Korrosion durch die hochkonzentrierte Natriumsulfatlösung. Der Wert des unkorrodierten Mörtels betrug 11,28 Gew.%.
 Einlagerungsdauer: 39 Tage

Einlagerungsdauer: 39 Tage			
Abstand zur korrosiven Lösung	0-12 mm	13-25 mm	57-69 mm
<u>experimentell</u> ermittelte Einzelwerte der maximalen freien Wasseraufnahme in Gew.%	11,95	13,61	13,89
	13,64	12,43	12,14
	12,24	13,52	14,03
	<u>berechneter</u> Wert	10,53	10,78
Einlagerungsdauer: 154 Tage			
Abstand zur korrosiven Lösung	0-12 mm	13-25 mm	57-69 mm
<u>experimentell</u> ermittelte Einzelwerte der maximalen freien Wasseraufnahme in Gew.%	12,20	10,59	11,69
	12,17	11,48	11,09
	12,68	10,80	11,23
	<u>berechneter</u> Wert	10,03	10,40
Einlagerungsdauer: 303 Tage			
Abstand zur korrosiven Lösung	0-12 mm	13-25 mm	54-66 mm
<u>experimentell</u> ermittelte Einzelwerte der maximalen freien Wasseraufnahme in Gew.%	14,22	9,82	11,10
	17,29	9,07	9,58
	14,92	9,16	10,42
	<u>berechneter</u> Wert	10,89	10,01

5.3.8 Feuchtetransportkoeffizient FDP

Eine signifikante Abweichung der gemessenen Feuchtetransportkoeffizienten FDP von dem Wert des unkorrodierten Mörtels war nicht zu erkennen, auch nicht am korrodierten Rand der Proben. Der Streuung der Meßwerte war jedoch relativ groß.

5.3.9 Porenradienverteilung

Eine repräsentative Porenradienverteilung des Mörtels nach der Einlagerung in der hochkonzentrierten Natriumsulfatlösung zeigt die folgende Abbildung.

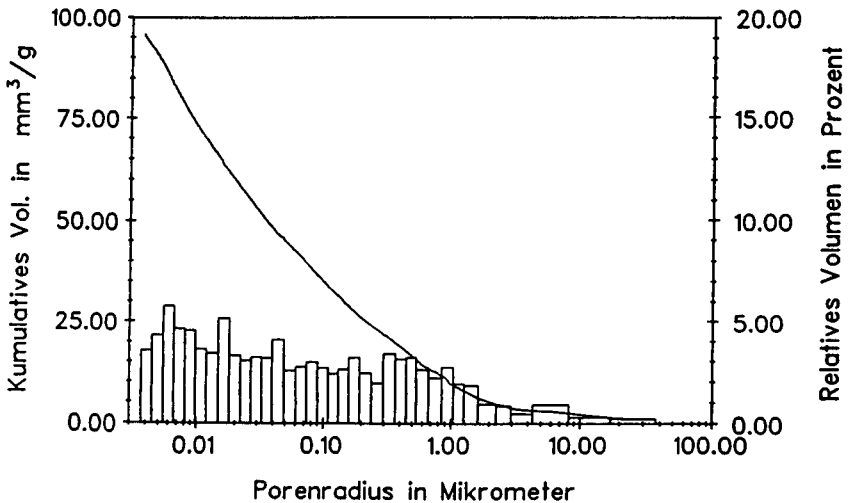


Abb. 5.21: Repräsentative Porenradienverteilung des Mörtels nach 303 Tagen Einlagerung in der hochkonzentrierten Natriumsulfatlösung (Entfernung der Probe zum Kontakt mit der Lösung: 0-12 mm).

Im Vergleich mit dem unkorrodierten Mörtel (s. Abb. 4.13 auf S. 136) fällt zunächst auf, daß die Porenradienverteilung wesentlich gleichmäßiger verläuft. In dem Porenradienbereich von 0,5 bis 10 µm, in dem der unkorrodierte Mörtel fast keine Poren enthält, ist jetzt ein deutlicher Porenanteil vorhanden.

den. Diese Vergrößerung kann auf eine Ribbildung oder auf eine teilweise Auflösung des Portlandits zurückgeführt werden. Bei den groben Poren ist also keine Auffüllung des Porenraums durch den Treibprozeß zu beobachten. Die Porositätsmaxima des unkorrodierten Mörtels bei $0,02 \mu\text{m}$ und $0,2 \mu\text{m}$ sind nicht mehr vorhanden. In diesem Bereich liegt eine teilweise Auffüllung der Poren vor. An der unteren Meßgrenze des Quecksilberdruckporosimeters tritt dann wieder eine etwas vergrößerte Porosität auf. Dieser Effekt ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Neubildung kleiner Poren durch die Dehydratation des Ettringits während der Proben-trocknung zurückzuführen (s. Kap. 4.8).

5.4 Korrosion von Mörtelproben im Kontakt mit einer Natriumsulfatlösung mit $0,44 \text{ g/l Na}_2\text{SO}_4$

Neben der Untersuchung von Mörtelproben in einer hochkonzentrierten Natriumsulfatlösung wurden auch neun Proben in eine weniger stark konzentrierte Lösung eingelagert. Diese Lösung, mit der angestrebten Konzentration von $0,4 \text{ g/l Na}_2\text{SO}_4$ ($0,0028 \text{ Mol/l}$), wurde durch Verdünnung aus der in Kapitel 5.3 beschriebenen Lösung hergestellt. Die chemische Analyse dieser Lösung ergab unter Berücksichtigung der Verdünnung eine durchschnittliche Konzentration von $0,439 \text{ g/l Na}_2\text{SO}_4$ ($0,0031 \text{ Mol/l}$), die auch in der Simulation zugrundegelegt wurde. Der pH-Wert dieser Lösung betrug $6,08$. Die Erneuerungsintervalle entsprachen den in Kapitel 5.3 gemachten Angaben. Jeweils drei Proben wurden nach 70, 219 und 301 Tagen Einlagerungsdauer aus den Korrosionszellen entnommen. Die Aufteilung der Proben in Ortselemente während der Simulation des Korrosionsversuchs entsprach den Angaben in Kap. 5.2 (s. Abb. 5.1 auf S. 150).

5.4.1 Abtragungsrate und Gewichtsveränderungen

Im Vergleich mit dem Korrosionsversuch in der hochkonzentrierten Natriumsulfatlösung traten in diesem Fall nur sehr geringe Abtragungsraten auf. Die durchschnittliche Abtragungsrate der korrodierten Probenoberfläche betrug nach 70 Tagen $0,3 \text{ mm}$, nach 219 Tagen $0,5 \text{ mm}$ und nach 301 Tagen $0,6 \text{ mm}$. Die folgende Abbildung zeigt die Gewichtsveränderungen der Mörtelproben im Kontakt mit der niedrig konzentrierten Natriumsulfatlösung sowie das Ergebnis der Simulationsberechnung. Nach dem anfänglichen kapillaren Saugprozeß blieb

das Gewicht dieser Proben nahezu konstant. Die Simulationsberechnung gibt dieses Ergebnis recht gut wieder.

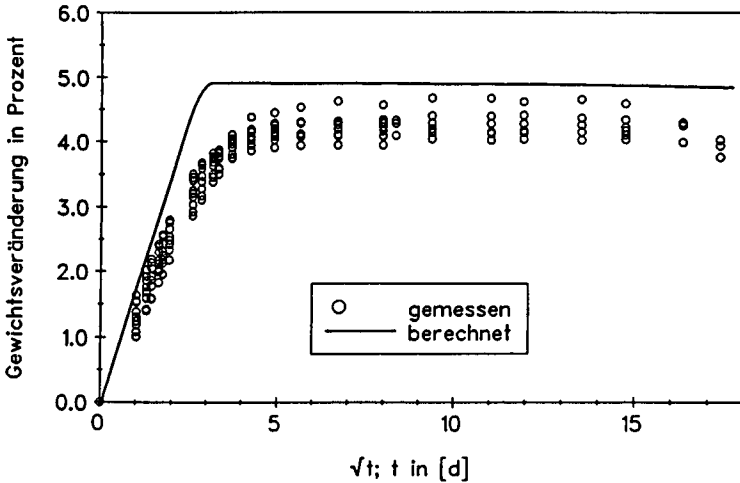


Abb. 5.22: Gewichtsveränderungen der Mörtelproben im Kontakt mit der niedrig konzentrierten Natriumsulfatlösung.

5.4.2 Veränderungen des Phasenbestandes

Die qualitativen Veränderungen des Phasenbestandes entsprachen den Korrosionsversuchen in der stärker konzentrierten Natriumsulfatlösung. Es konnte eine Vergrößerung der Ettringitkonzentration und eine Verminderung der Portlanditkonzentration nachgewiesen werden. Eine Gipsbildung wurde nicht beobachtet. Auch in diesem Fall konnte eine Braunfärbung der Proben im korrodierten Bereich beobachtet werden (s. Kap. 5.3.2). Das chemische System während der Simulation dieses Versuchs entsprach jenem von Kapitel 5.3.2.

Veränderungen der Ettringitkonzentration

Die nachfolgenden Diagramme zeigen das gemessene und berechnete Ettringitprofil nach einer Einlagerungsdauer von 70, 219 und 301 Tagen. Die Konzentrationen sind, wie in Kap. 4.9.5. beschrieben, relativ zu den Konzentrationen im unkorrodierten Material wiedergegeben. Auch bei diesem Versuch war am beaufschlagten Probenrand eine erhöhte Ettringitkonzentration feststellbar. Diese war allerdings wesentlich geringer als bei der Beaufschlagung mit der höher konzentrierten Natriumsulfatlösung. Bei allen Labor-Korrosionsversuchen wurde in der korrosiven Flüssigkeit eine gelöste CO_2 -Konzentration von insgesamt $0,91 \text{ Mol/m}^3$ (40 mg/l) angesetzt, was nach Biczók /25/ einer normalen Konzentration im Grundwasser entspricht. Einen merklichen Einfluß auf das Ergebnis der Simulationsberechnungen hatte dies nur im Falle der Korrosion des Mörtels in der niedrig konzentrierten Natriumsulfatlösung. Ein geringer Anteil der berechneten Vergrößerung der Ettringitkonzentration kam durch das eindringende CO_2 zustande, das zur Umwandlung von Monosulfat in Monocarbonat führte. Gegenüber der Ettringitneubildung durch das eindringende Sulfat war dieser Prozeß jedoch auch in diesem Fall nur von untergeordneter Bedeutung.

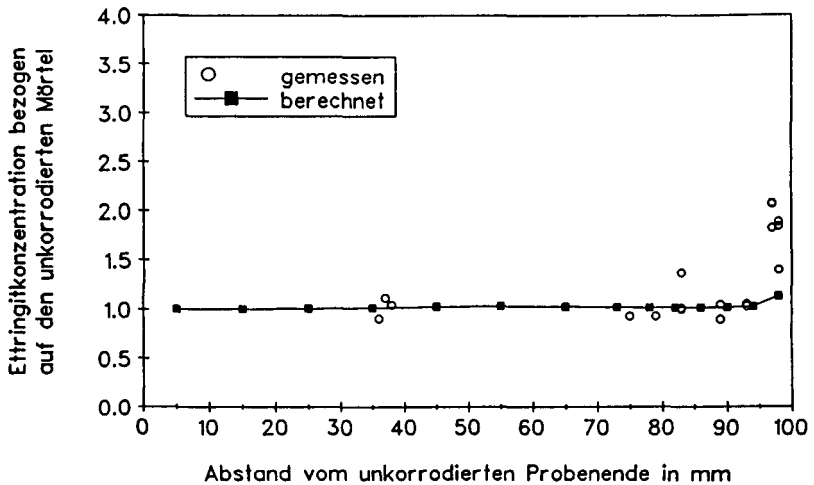


Abb. 5.23: Ettringitkonzentrationen nach 70 Tagen Einlagerung in der niedrig konzentrierten Natriumsulfatlösung.

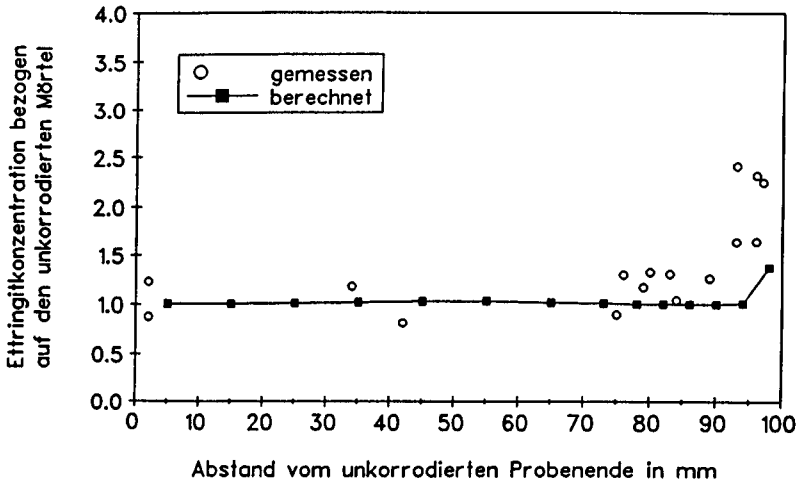


Abb. 5.24: Ettringitkonzentrationen nach 219 Tagen Einlagerung in der niedrig konzentrierten Natriumsulfatlösung.

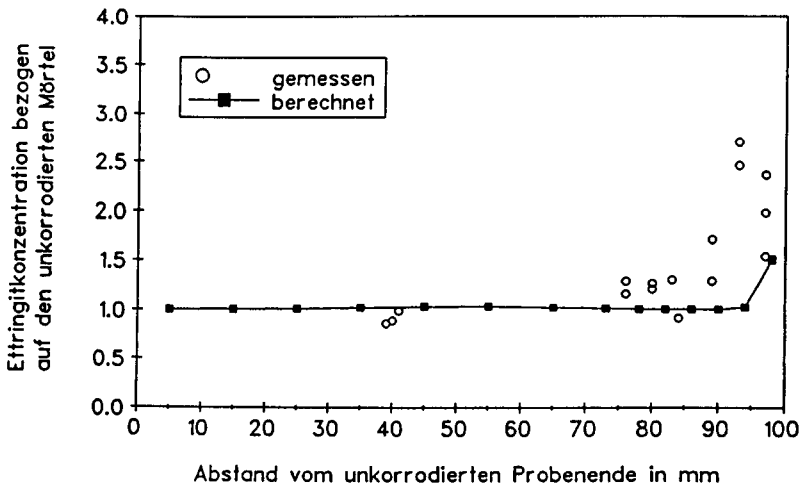


Abb. 5.25: Ettringitkonzentrationen nach 301 Tagen Einlagerung in der niedrig konzentrierten Natriumsulfatlösung.

Die Simulationsrechnung konnte die experimentell ermittelte Ettringitneubildung nur bedingt wiedergeben. Die berechneten Konzentrationen lagen stets leicht unterhalb der gemessenen Werte. Eine Diskussion dieser Abweichung zwischen Experiment und Simulation erfolgt in Kapitel 7.

Veränderungen der Portlanditkonzentration

Die folgenden Diagramme zeigen den Verlauf des analysierten und des berechneten Portlanditprofils nach einer Einlagerungsdauer von 70, 219 und 301 Tagen. Der Portlanditabbau zur beaufschlagten Probenfläche hin ist gut erkennbar. Das Simulationsverfahren gibt dieses Ergebnis relativ gut wieder. Da der Portlandit in diesem Fall vor allem durch die Diffusion der OH^- - und Calciumionen aus der Probe abgebaut wird, wird die Berechnung der Portlanditkonzentrationen durch die fehlerhaften Ettringitkonzentrationen kaum beeinflusst. Die experimentellen Analysen zeigten in dem mittleren, unkorrodierten Teil der Proben durchweg relativ niedrige Portlanditkonzentrationen. Eine Erklärung dafür kann nicht gegeben werden.

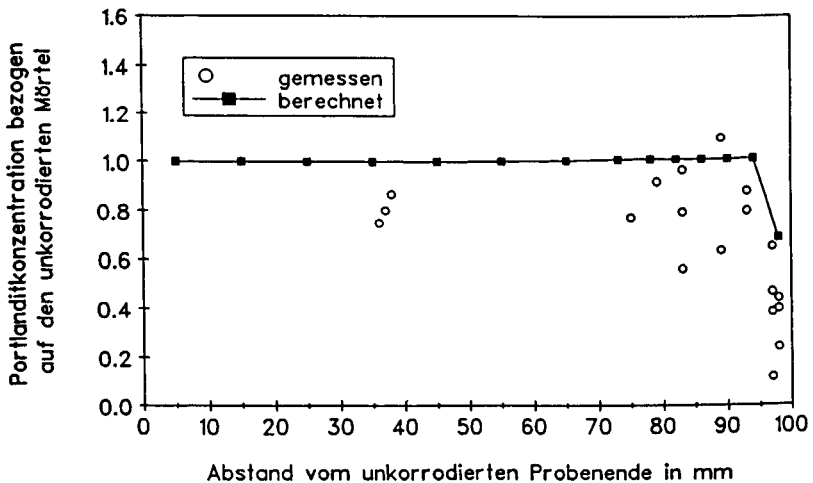


Abb. 5.26: Portlanditkonzentrationen nach 70 Tagen Einlagerung in der niedrig konzentrierten Natriumsulfatlösung.

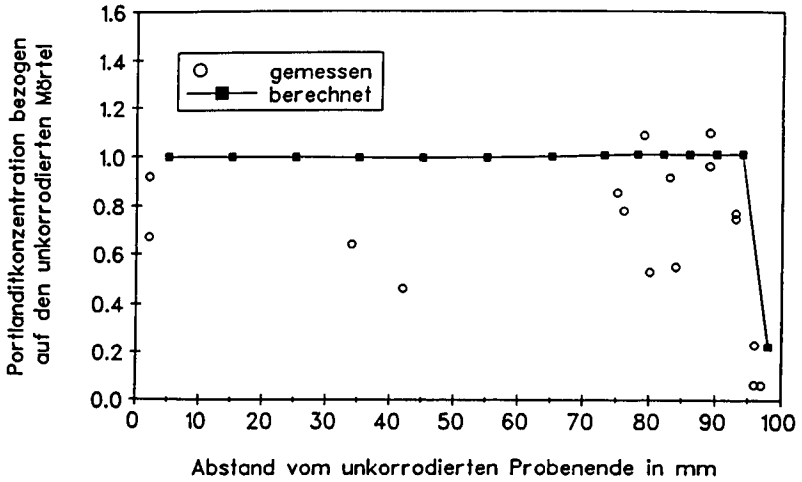


Abb. 5.27: Portlanditkonzentrationen nach 219 Tagen Einlagerung in der niedrig konzentrierten Natriumsulfatlösung.

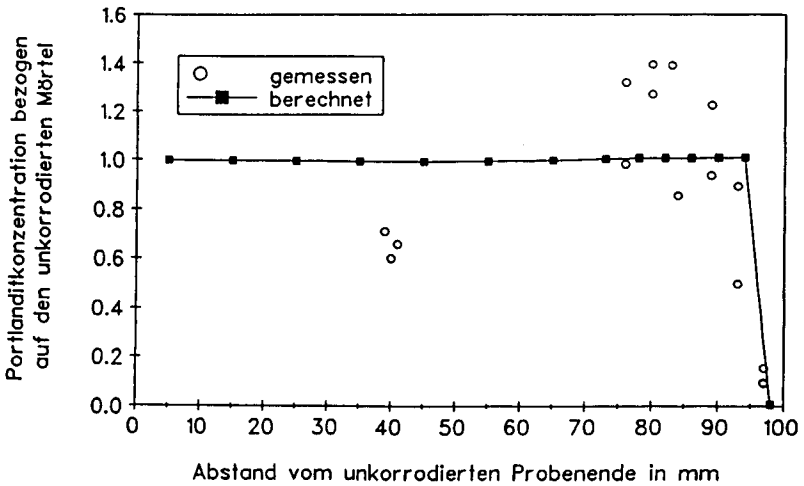


Abb. 5.28: Portlanditkonzentrationen nach 301 Tagen Einlagerung in der niedrig konzentrierten Natriumsulfatlösung.

5.4.3 Veränderungen weiterer Materialparameter

Dehnungen

Bei Einlagerung in die niedrig konzentrierte Natriumsulfatlösung konnten keine Dehnungen der Mörtelproben festgestellt werden, wobei eine Messung im Bereich der äußersten 2 mm der Proben nicht möglich war. Die Ergebnisse der Simulationsberechnung entsprachen den experimentellen Versuchen.

Spaltzugfestigkeit

Die Spaltzugfestigkeiten der in die niedrig konzentrierte Natriumsulfatlösung eingelagerten Mörtelproben zeigten keine signifikante Abweichung von dem Wert des unkorrodierten Mörtels. Die Simulationsberechnung entsprach diesem Ergebnis. Die größte Abweichung zum Wert des unkorrodierten Mörtels betrug 4,9 Prozent.

Kaliumdiffusionskoeffizient

Auch in diesem Fall waren die Kaliumdiffusionskoeffizienten der korrodierten Proben nur mit relativ großen Streuungen zu ermitteln. Ein signifikanter Einfluß des Korrosionsprozesses auf den Kaliumdiffusionskoeffizienten war nicht erkennbar. Die Simulationsberechnung ergab ein vergleichbares Ergebnis. Die größte Abweichung zum Wert des unkorrodierten Mörtels ergab sich nach einer simulierten Einlagerungsdauer von 301 Tagen in der ersten Probenscheibe, direkt am Kontakt zum korrosiven Medium. Der dort berechnete Kaliumdiffusionskoeffizient war um den Faktor 1,2 größer als der des unkorrodierten Materials.

Porosität und Trockenrohddichte im Quecksilberdruckversuch

Ein signifikanter Einfluß des Korrosionsvorganges auf die im Quecksilberdruckversuch meßbare Porosität und die Trockenrohddichte war nicht feststellbar. Die Simulation entsprach diesem Ergebnis. Es wurde eine maximale Abweichung von 4 Prozent gegenüber dem unkorrodierten Mörtel berechnet.

Wasseraufnahmekoeffizient und maximale freie Wasseraufnahme

Eine signifikante Veränderung des Wasseraufnahmekoeffizienten konnte bei der Einlagerung in die niedrig konzentrierte Natriumsulfatlösung nicht beobachtet werden. Dies war auch das Ergebnis der Simulationsberechnung. Die einzige Ausnahme bildete wieder die Probenscheibe 4 nach einer Einlagerungsdauer von 301 Tagen, bei der erniedrigte Werte auftraten, die eventuell auf eine fortschreitende Hydratation der Proben zurückzuführen sind.

Die maximale freie Wasseraufnahme zeigte keine signifikante Abweichung vom Wert des unkorrodierten Materials. Dies war auch bei den berechneten Werten der Fall.

Feuchtetransportkoeffizient FDP

Auch bei diesem Versuch konnte kein signifikanter Einfluß des Korrosionsprozesses auf den Feuchtetransportkoeffizienten FDP festgestellt werden.

Porenradienverteilung

Die zu beobachtenden Veränderungen der Porenradienverteilung durch die erhöhte Ettringitkonzentration am Rand der Proben entsprachen den Veränderungen bei Einlagerung der Mörtelproben in die hochkonzentrierte Natriumsulfatlösung (s. Kap. 5.3.9).

5.5 Korrosion von Mörtel- und Betonproben in der Deponie-Sickerwasserkläranlage Braunschweig

Zur Überprüfung des Simulationsverfahrens unter praxisnahen Bedingungen wurde die Korrosion von Probekörpern in der Sickerwasserkläranlage der Hausmülldeponie Braunschweig simuliert. Wegen des hohen Ammoniumgehaltes des Sickerwassers hat man sämtliche Betonbauteile dieser Anlage mit HDPE-Folien ausgekleidet. Die Kläranlage ist mit einem Rohsickerwasserspeicher, einer vorgeschalteten Denitrifikation, zwei Becken zur Nitrifikation, einer intermittierenden Denitrifikation, zwei Nachklärbecken, einem Zwischenspeicher sowie weiteren Bauwerken und Anlagen ausgestattet. In den Becken zur Nitrifikation wird das Ammonium zu Nitrat abgebaut. In der vorgeschalteten Denitrifikation wird das

im Rücklaufschlamm der Nachklärbecken enthaltene Nitrat zu N_2 umgesetzt /144/. Die intermittierende Denitrifikation ist z.Zt. ohne Funktion.

Da der Ammoniumgehalt im Laufe des Klärprozesses abgebaut wird, wurde untersucht, ob in Teilbereichen einer solchen Anlage auf den Oberflächenschutz verzichtet werden kann /139/. Dazu wurden Betonproben in den Rohsickerwasserspeicher, in die vorgeschaltete Denitrifikation, in den Überlauf des Nitrifikationsbeckens 2 sowie in den Zwischenspeicher eingelagert und zu verschiedenen Zeitpunkten auf ihren Korrosionszustand untersucht. Zum Vergleich wurden Proben in Wasser bei Raumtemperatur gelagert. Aufbauend auf diesen Versuchen wurden Mörtelproben (s. Kap. 4) in den Rohsickerwasserspeicher, den Überlauf des Nitrifikationsbeckens 2 und in den Zwischenspeicher eingelagert. Ebenso wurden Simulationsberechnungen der Korrosionsversuche mit den Mörtel- und Betonproben durchgeführt.

Die Mörtelproben sowie die Hälfte der Betonproben waren völlig in das Sickerwasser eingetaucht. Die zweite Hälfte der Betonproben wurde in die Wasserwechselzone der Becken eingelagert. Da in dem Rohsickerwasser- und Zwischenspeicher die Wasserstände wechseln, konnten diese Proben zeitweise trockenfallen. Aufgrund der Überdachung der Becken und der entsprechenden hohen Luftfeuchte trat jedoch auch in diesem Fall keine wesentliche Austrocknung der Proben auf. In den Becken dieser Anlage sind Randbedingungen gegeben, die mit dem Simulationsprogramm in der momentanen Fassung berechnet werden können, d.h. langsame Temperaturwechsel sowie einmalige und dann anhaltende Befuchtung.

Die Daten zur chemischen Zusammensetzung des Wassers wurden vom Anlagenbetreiber und vom Institut für Siedlungswasserwirtschaft der TU Braunschweig zur Verfügung gestellt. Die folgende Tabelle zeigt die mittleren Konzentrationen des Sickerwassers in den einzelnen Teilen der Anlage. Dargestellt sind die wesentlichen anorganischen Hauptbestandteile. Der pH-Wert und die Konzentrationen von NH_4^+ (außer in der vorgeschalteten Denitrifikation), NO_3^- und Cl^- beruhen auf den laufenden Betreiberanalysen von April 1994 bis Oktober 1995. Die Konzentrationen von Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} und NH_4^+ (nur in der vorgeschalteten Denitrifikation) beruhen auf den Analysen des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft der TU Braunschweig während des Zeitraums von 1985 bis 1992. Sie wurden in einer Versuchskläranlage ermittelt, die mit dem Sickerwasser (nur Schüttfelder I+II, heutige Kläranlage: Schüttfelder I, II und

III) der Deponie Braunschweig betrieben wurde. Eigene Analysen des Wassers aus dem Rohsickerwasserspeicher, der Nitrifikation und dem Zwischenspeicher zeigten keinerlei relevante Konzentrationen von kalklösender Kohlensäure.

Tab. 5.11: Chemische Zusammensetzung des Wassers in einzelnen Becken der Deponie-Sickerwasserkläranlage Braunschweig im Hinblick auf die anorganischen Hauptbestandteile. Eingeklammerte Werte wurden von einer Meßstelle auf andere Becken der Anlage übertragen.

	Rohsicker- wasser- speicher	vorgeschal- tete Deni- trifikation	Nitrifika- tion Becken 2	Zwischen- speicher
pH	8,17	<8,17	6,8	7,6
NH ₄ ⁺ N mg/l	911,97	445	< 1,0	(< 1,0)
NO ₃ ⁻ N mg/l	26,2	< 1,0	(292)	292
Cl ⁻ mg/l	(1779)	(1779)	(1779)	1779
Na ⁺ mg/l	1787	(1787)	(1787)	(1787)
K ⁺ mg/l	1349	(1349)	(1349)	(1349)
Mg ²⁺ mg/l	135	(135)	(135)	(135)
Ca ²⁺ mg/l	121	(121)	(121)	(121)
HCO ₃ ⁻ mg/l	8495	4811	(1080)	1080
SO ₄ ²⁻ mg/l	140	(140)	(140)	(140)

Die chemische Zusammensetzung des Wassers im Rohsickerwasserspeicher und in der vorgeschalteten Denitrifikation sind ähnlich. Gleiches gilt auch für die chemische Zusammensetzung des Wassers in der Nitrifikation und in dem Zwischenspeicher. Die Berechnungen zur Simulation des chemischen Angriffs wurden deshalb auf den Rohsickerwasserspeicher und die Nitrifikation beschränkt. Die Na⁺-Konzentration wurde in den durchgeführten Simulationsberechnungen gegenüber der gemessenen Durchschnittskonzentration von 1787 mg/l etwas variiert, um die elektrische Neutralität der Lösungen sicherzustellen. Bei der Simulation des chemischen Angriffs in dem Rohsickerwasserspeicher wurde der Nitratgehalt des Wassers vernachlässigt. Im Falle der Simulation des Werkstoffverhaltens in der Nitrifikation wurde die geringe Restkonzentration von Ammonium vernachlässigt.

Die beiden Diagramme 5.29 und 5.30 auf der folgenden Seite zeigen die jahreszeitlichen Schwankungen der Temperatur in dem Rohsickerwasserspeicher und in der Nitrifikation 2. Den Diagrammen liegen die wöchentlichen Messungen des Kläranlagenbetreibers im Zeitraum von der 16. Kalenderwoche 1994 bis zur 43. Kalenderwoche 1995 zugrunde. Während der durchgeführten Simulationsberechnungen wurden die Temperaturschwankungen über zwei Temperaturstufen angenähert, die in den Diagrammen ebenfalls eingetragen sind.

5.5.1 Korrosionsversuche mit Betonproben

Probenherstellung

Die eingelagerten Betonproben wurden mit einem Zement HOZ 35 L HS/NW/NA (CEM III/B 32,5-HS/NW/NA), einem Wasserzementwert von 0,45 und unter Verwendung von Betonverflüssiger bzw. Fließmittel hergestellt. Der Zementgehalt betrug 425 kg/m^3 , der Zuschlaggehalt 1757 kg/m^3 (Sieblinie A/B 16, 0/2a: 35%, 2/8: 30%, 8/16: 35%). Für jedes der in Kapitel 5.5 genannten Becken wurden je sechs Betonbalken mit den Abmessungen $35 \times 8 \times 8 \text{ cm}$ hergestellt. In 3 cm Entfernung von den beiden Enden der Balken wurden Schläuche einbetoniert, durch die zur Aufhängung ein Trag- bzw. ein Sicherungsseil hindurchgeführt wurden. Die Proben wurden zur weiteren Sicherung noch mit weitmaschigen Netzen umgeben.

Ausgangsdaten für die Simulationsberechnung

Im Gegensatz zu dem sehr genau untersuchten Mörtel wurden die materialspezifischen Ausgangsdaten für die Simulationsberechnung der Beton-Korrosionsversuche zum größten Teil aus der Literatur entnommen. Der Funktion $FDP=f(r.F.)$ und der Sorptionsisotherme wurden Daten von Kießl zugrundegelegt /95/. Als Ausgangspunkt für die Festlegung der Diffusionskoeffizienten gelöster Teilchen wurde die Angabe von Volkwein /178/ über den möglichen Bereich des Chloriddiffusionskoeffizienten in Beton benutzt. Danach zeigen dichte Betone aus Hochofenzementen Chloriddiffusionskoeffizienten zwischen $0,1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ und $1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. Für die Simulationsberechnungen wurde ein Chloriddiffusionskoeffizient von $0,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ verwendet. Die anderen Diffusionskoeffizienten wurden nach dem in Kapitel 4.6.4 beschriebenen Verfahren festgelegt.

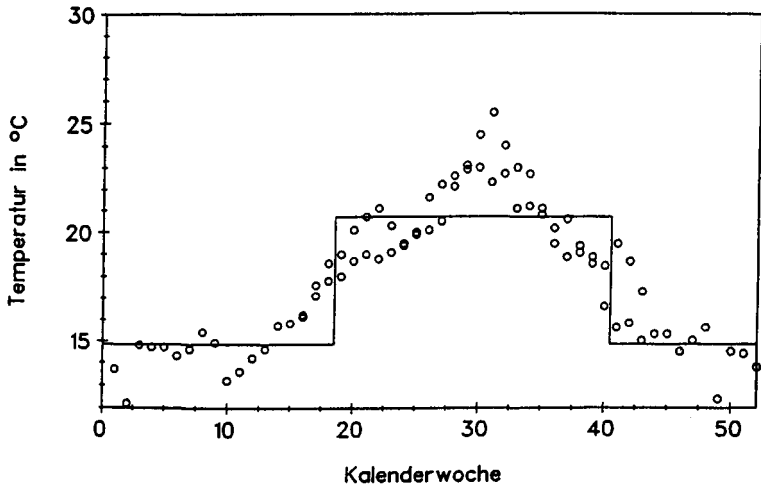


Abb. 5.29: Temperaturverlauf im Rohsickerwasserspeicher der Deponie-Sickerwasserkläranlage Braunschweig.

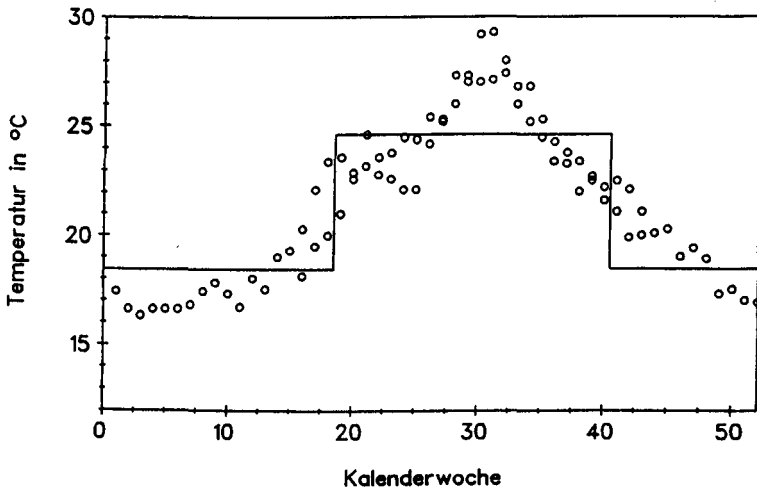


Abb. 5.30: Temperaturverlauf in der Nitrifikation 2 der Deponie-Sickerwasserkläranlage Braunschweig.

Das Volumen der Verdichtungsporen (1,15 Vol.%), der kapillare Wasseraufnahmekoeffizient ($0,76 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-0,5}$) und die maximale freie Wasseraufnahme (15,6 Vol.%) wurden experimentell bestimmt. Das kumulative Volumen im Quecksilberdruckversuch ($46,0 \text{ mm}^3/\text{g}$), die Trockenrohddichte ($2,21 \text{ g/cm}^3$) und die offene Porosität gemessen durch Vakuum-Wasseraufnahme (15,8 Vol.%) wurden aus /148/ entnommen. In diesem Forschungsbericht wurde ein sehr ähnlicher Beton genauer untersucht. Die Aufteilung der Betonproben in Ortselemente während der Simulationsberechnung ist in der folgenden Abbildung dargestellt. Aufgrund der vorliegenden Symmetrie wurde eine 4 cm lange Betonprobe simuliert. Das angreifende Deponie-Sickerwasser wurde durch ein flüssiges Ortselement simuliert. Die Flüssigkeiten konnten in diese Proben von allen Seiten eindringen. Die eindimensionale Simulation der Transportprozesse stellt insofern nur eine Näherung dar.

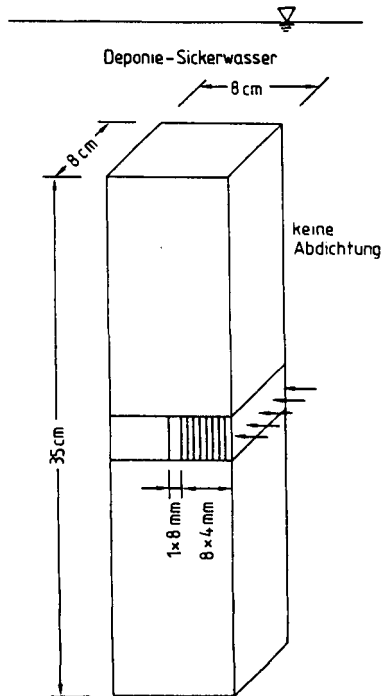


Abb. 5.31: Einteilung der Betonproben in Ortselemente.

Die Festlegung der reaktiven Bestandteile des Betonbindemittels beruhte auf der chemischen Zusammensetzung des Hochofenzementes, des Portlandzementklinkers, des Hüttensandes und des Calciumsulfats. Die entsprechenden Daten konnten freundlicherweise vom Zementwerk übernommen werden.

Ausgehend von diesen Daten wurde unter der Annahme einer vollständigen Hydratation des Portlandzementklinkers und eines Hydratationsgrades des Hüttensandes von 0,25 die chemische Zusammensetzung des hydratisierten Bindemittels berechnet. Der angenommene Hydratationsgrad des Hüttensandes stützt sich auf Angaben von Taylor /173/ für Hochofenzemente mit großem Hüttensandanteil.

Außerdem wurde in diesem Fall von einer möglichen Bildung des dem Hydrotalcit verwandten Minerals Meixnerit ausgegangen ($[\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2] (\text{OH})_{0,25}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$). Da dem Autor über diese Spezies keine thermodynamischen Daten bekannt sind, wurde davon ausgegangen, daß der gesamte Magnesiumgehalt des hydratisierten Zementes in Form dieser Spezies vorliegt. Das Magnesium sowie die entsprechende Aluminiumkonzentration wurden von der berechneten Ausgangskonzentration subtrahiert. Dabei wurde von einem Al/Mg-Verhältnis von 0,38 ausgegangen. Dieser Wert beruht auf experimentellen Daten, die von Taylor /173, S.285/ zitiert werden.

Die so korrigierte chemische Zusammensetzung diente als Ausgangszusammensetzung zur Durchführung der Simulationsberechnungen. Die thermodynamische Berechnung des Ausgangsphasenbestandes des Betons (nullter Zeitschritt der Simulationsberechnung) ergab qualitativ den gleichen Phasenbestand wie bei dem portlandzementgebundenen Mörtel, allerdings mit etwas anderen Zusammensetzungen der C-S-H-, der AFm- und der AFt-Mischphasen sowie einem sehr geringen, aber thermodynamisch stabilen Calciumhydroxidgehalt. Der so berechnete Ausgangs-Phasenbestand des Betons kann nur als stark vereinfachte Näherung des tatsächlichen Phasenbestandes eines hydratisierten Betons aus Hochofenzement betrachtet werden kann. Die unhydratisierten Zementreste und der Zuschlag wurden wie bei dem Mörtel als inert betrachtet und in der thermodynamischen Berechnung nicht berücksichtigt.

Chemisches System während der Simulation

Während der thermodynamischen Berechnung der Korrosionsprozesse der Betonproben in der Deponie-Sickerwasserkläranlage wurden folgende Spezies berücksichtigt:

2CaO SiO_2 1,17 H_2O , 3CaO 2SiO_2 $3\text{H}_2\text{O}$, 4CaO 3SiO_2 1,5 H_2O , 6CaO 6SiO_2 H_2O ,
 5CaO 6SiO_2 $3\text{H}_2\text{O}$, 5CaO 6SiO_2 5,5 H_2O , 5CaO 6SiO_2 10,5 H_2O , CaO 2SiO_2 $2\text{H}_2\text{O}$,
 2CaO 3SiO_2 2,5 H_2O ,
 3CaO Al_2O_3 3CaSO_4 $32\text{H}_2\text{O}$, 3CaO Fe_2O_3 3CaSO_4 $32\text{H}_2\text{O}$,
 3CaO Al_2O_3 CaSO_4 $12\text{H}_2\text{O}$, 3CaO Al_2O_3 CaCO_3 $11\text{H}_2\text{O}$, 3CaO Fe_2O_3 CaSO_4 $12\text{H}_2\text{O}$,
 H_2O , KOH , NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2O , K_2O , SiO_2 (amorph), CaO ,
 FeOOH (Lepidokrokit), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (amorph), Fe_2O_3 ,
 AlOOH (Brucit), $\text{Al}(\text{OH})_3$ (amorph), Al_2O_3
 CaCO_3 (Calcit), CaCO_3 (Aragonit),
 CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
 H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , CaOH^+ , $\text{NH}_4^{+ 1)}$, Mg^{2+} ,
 OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , HSO_4^- , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, Cl^- , $\text{NO}_3^{- 2)}$,
 CO_2^0 , H_2CO_3^0 , $\text{NH}_3^0 1)}$,
 CO_2 (Gas), NH_3 (Gas) $1)$, SO_3 (Gas)

1) nur im Rohsickerwasserspeicher berücksichtigt

2) nur in der Nitrifikation berücksichtigt

Ergebnisse

Die Betonproben wurden bis zu 545 Tagen in den Becken der Kläranlage eingelagert. Trotz des zum Teil sehr hohen Ammoniumgehaltes des Sickerwassers konnten jedoch überraschenderweise keinerlei Korrosionserscheinungen beobachtet werden. Lediglich in der Wasserwechselzone der vorgeschalteten Denitrifikation war eine sehr geringe, kaum erkennbare Aufrauung der Betonoberfläche feststellbar.

Eine signifikante Vergrößerung der nicht mehr alkalischen Randzone der Proben war im Vergleich mit den wassergelagerten Referenzproben nicht feststellbar. Der Phenolphthaleintest ergab bei allen Proben eine durchschnittliche Dicke dieser Zone von 1 mm. Sie ist im wesentlichen auf eine Carbonatisierung der Proben vor der Einlagerung in die jeweiligen Becken zurückzuführen. Aus den

eingelagerten Balken wurden je drei Betonwürfel mit den Abmessungen 8x8x8 cm hergestellt. Die Würfeldruckfestigkeit der in den Becken der Kläranlage eingelagerten Betone zeigte keine signifikante Abweichung von der Würfeldruckfestigkeit der wassergelagerten Proben. Die Betonproben zeigten nach einer Einlagerungsdauer von bis zu 386 Tagen (Rohsickerwasserspeicher, Denitrifikation und Zwischenspeicher) bzw. 293 Tagen (Nitrifikation 2) auch keinerlei signifikante Abweichungen der Porenradialverteilung, der Porosität ϵ_{HG} , der offenen Porosität gemessen durch Vakuum-Wasseraufnahme und der Trockenrohddichte von den Werten der wassergelagerten Referenzproben. Länger eingelagerte Proben konnten noch nicht untersucht werden.

Die Ergebnisse der Simulation der Beton-Korrosionsversuche entsprachen den experimentellen Beobachtungen. Nach einer simulierten Einlagerungsdauer von 524 Tagen in dem Rohsickerwasserspeicher war nur ein sehr geringer Abbau der C-S-H-Phase zu beobachten. Aufgrund der hohen Hydrogencarbonatkonzentration im Sickerwasser wurde das gelöste Calcium in Form von Calcit ausgefällt. Die Menge neugebildeten Calcits war sehr gering. Dieses Ergebnis steht deshalb nicht im Widerspruch zu der experimentellen Beobachtung, daß keine signifikante Vergrößerung der Carbonatisierungstiefe beobachtet werden konnte. Bei allen Simulationsberechnungen wichen die berechneten Druckfestigkeiten, Trockenrohddichten, Porositäten ϵ_{HG} und die Werte der offenen Porosität in keinem Fall um mehr als 2 % von den Werten des unkorrodierten Materials ab.

Untersuchungen mittels Differentialthermoanalyse/-gravimetrie sowie Röntgenpulverdiffraktometrie deuteten auf eine Neubildung von Friedel'schem Salz in den eingelagerten Beton- und Mörtelproben hin. Dieser Prozeß konnte in der Simulationsberechnung nicht berücksichtigt werden, da dem Autor thermodynamische Daten über diese AFm-Phase nicht bekannt sind.

5.5.2 Korrosionsversuche mit Mörtelproben

Die Aufteilung der Proben in Ortselemente während der Simulation der Mörtel-Korrosionsversuche ist in der folgenden Abbildung dargestellt. Aufgrund der Symmetrie des Transportvorganges wurden die entsprechenden Versuche über 5 cm lange Mörtelproben simuliert. Das angreifende Deponie-Sickerwasser wurde durch ein flüssiges Ortselement simuliert.

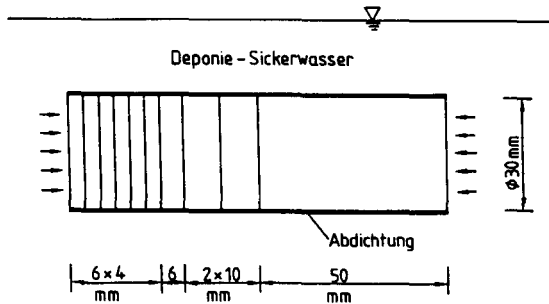


Abb. 5.32: Einteilung der Proben in Ortselemente.

Abtragungsrate

Die Mörtelproben zeigten nach einer Einlagerungsdauer von 286 Tagen in der Nitrifikation 2 bzw. in dem Zwischenspeicher sowie nach 74 Tagen in dem Rohsickerwasserspeicher keinerlei meßbare Abtragungsraten. Die Simulation des Korrosionsvorganges in dem Rohsickerwasserspeicher und der Nitrifikation 2 ergab das gleiche Ergebnis.

Auch in diesem Fall wurde das gelöste Calcium durch die hohe Hydrogencarbonatkonzentration des Sickerwassers wieder in Form von Calcit ausgefällt. Dadurch wurde ein lösender Angriff unterbunden. Eine Vergleichsberechnung unter den Bedingungen des Rohsickerwasserspeichers, jedoch ohne Hydrogencarbonat, ergab für die Mörtelproben einen merklichen lösenden Angriff.

Alle in die Nitrifikation und in den Zwischenspeicher eingelagerten Mörtelproben zeigten über den Zuschlagkörnern Aufwölbungen der seitlichen Abdichtung. Diese Aufwölbungen, die auf eine Gasentwicklung hindeuten, konnten über die gesamte Länge der Proben beobachtet werden. Sie traten bei den in dem Rohsickerwasserspeicher eingelagerten Proben nicht auf. Die Gasentwicklung ist deshalb vermutlich nicht auf die Entstehung von NH_3 durch die Reaktion des Ammoniums zurückzuführen, sondern auf eine biologische Aktivität.

Veränderungen des Phasenbestandes

Die folgenden Diagramme 5.33 und 5.34 sowie 5.35 und 5.36 zeigen die gemessenen und die berechneten Portlanditprofile und Ettringitprofile nach Einlagerung der Proben in dem Rohsickerwasserspeicher und der Nitrifikation 2. Die Konzentrationen sind, wie in Kap. 4.9.5 beschrieben, relativ zu den Konzentrationen im unkorrodierten Material wiedergegeben. Im Falle der Portlanditprofile kann man in beiden Fällen eine geringe Abnahme der Konzentrationen am Probenrand erkennen. Die Simulationsberechnung gibt den Verlauf der Portlanditkonzentrationsprofile recht gut wieder. Aus den Diagrammen 5.35 und 5.36 kann man entnehmen, daß kein Abbau von Ettringit stattgefunden hat. Dieses steht im Einklang mit dem Portlanditprofil, da eine Verringerung der Ettringitkonzentration erst nach dem vollständigen Abbau von Portlandit zu erwarten ist. Die Simulation ergab sogar einen geringfügigen Ettringitzuwachs, der auf die Verschiebung der AFm-AFt Gleichgewichte durch das eindringende Hydrogencarbonat zurückzuführen ist. Die Streuungen der experimentellen Werte lassen keine Aussage über einen solchen Prozeß in den realen Probekörpern zu.

Chemisches System während der Simulation

Während der Simulation der Korrosionsversuche wurden folgende Spezies berücksichtigt:

2CaO SiO_2 , $1,17\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO } 2\text{SiO}_2$, $3\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO } 3\text{SiO}_2$, $1,5\text{H}_2\text{O}$, $6\text{CaO } 6\text{SiO}_2$, H_2O ,
 $5\text{CaO } 6\text{SiO}_2$, $3\text{H}_2\text{O}$, $5\text{CaO } 6\text{SiO}_2$, $5,5\text{H}_2\text{O}$, $5\text{CaO } 6\text{SiO}_2$, $10,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO } 2\text{SiO}_2$, $2\text{H}_2\text{O}$,
 $2\text{CaO } 3\text{SiO}_2$, $2,5\text{H}_2\text{O}$, C_3S , $\beta\text{C}_2\text{S}$, C_3A , C_4AF ,
 $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3$, 3CaSO_4 , $32\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO Fe}_2\text{O}_3$, 3CaSO_4 , $32\text{H}_2\text{O}$,
 $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3$, CaSO_4 , $12\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3$, CaCO_3 , $11\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO Fe}_2\text{O}_3$, CaSO_4 , $12\text{H}_2\text{O}$,
 H_2O , KOH , NaOH , Ca(OH)_2 , Na_2O , K_2O , SiO_2 (amorph),
 FeOOH (Lepidokrokit), Fe(OH)_3 (amorph), Fe_2O_3 ,
 AlOOH (Brucit), Al(OH)_3 (amorph), Al_2O_3 ,
 CaCO_3 (Calcit), CaCO_3 (Aragonit), CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
 H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , CaOH^+ , $\text{NH}_4^{+ 1)}$, Mg^{2+} ,
 OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , HSO_4^- , Al(OH)_4^- , Fe(OH)_4^- , Cl^- , $\text{NO}_3^{- 2)}$,
 CO_2^0 , H_2CO_3^0 , $\text{NH}_3^0 1)}$, CO_2 (Gas), NH_3 (Gas) ¹⁾

1) nur im Rohsickerwasserspeicher berücksichtigt

2) nur in der Nitrifikation berücksichtigt

Veränderungen der Portlanditkonzentration

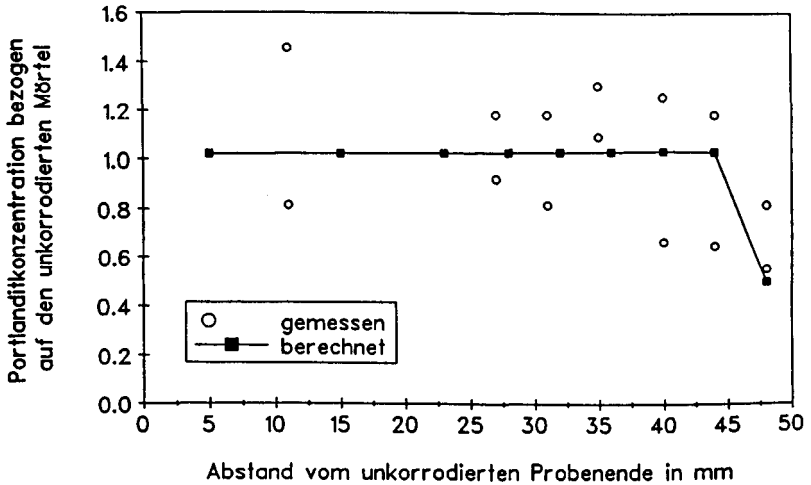


Abb. 5.33: Portlanditkonzentrationen nach 74 Tagen Einlagerung in dem Rohsickerwasserspeicher.

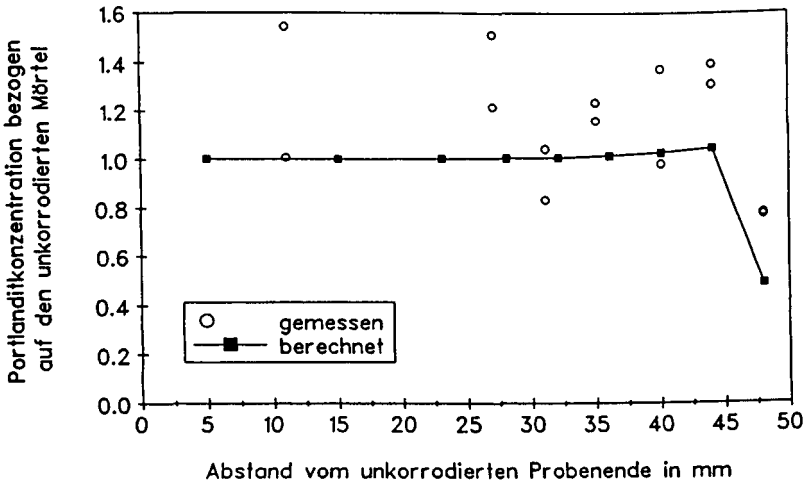


Abb. 5.34: Portlanditkonzentrationen nach 286 Tagen Einlagerung in der Nitrifikation 2.

Veränderungen der Ettringitkonzentration

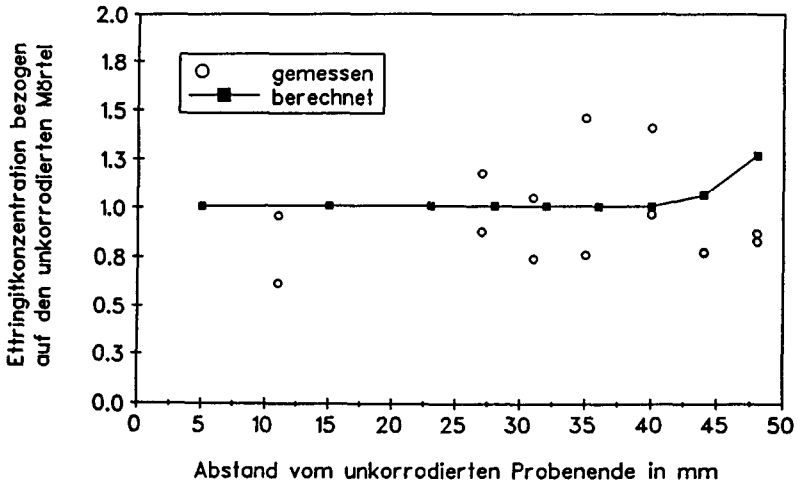


Abb. 5.35: Ettringitkonzentrationen nach 74 Tagen Einlagerung in dem Rohsickerwasserspeicher.

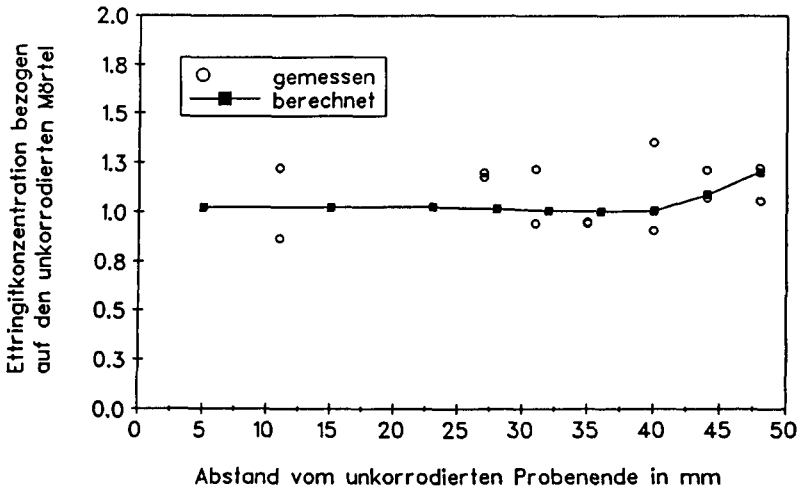


Abb. 5.36: Ettringitkonzentrationen nach 286 Tagen Einlagerung in der Nitrifikation 2.

Veränderungen weiterer Materialparameter

Die Spaltzugfestigkeiten der in der Nitrifikation 2 und in dem Rohsickerwasserspeicher eingelagerten Proben zeigten nach einer Einlagerungsdauer von 286 bzw. 74 Tagen keine signifikanten Abweichungen von dem Wert des unkorrodierten Materials. Dies gilt auch für die Porosität ϵ_{HG} und die Trockenrohddichte sowie für die Porenradienverteilung der in der Nitrifikation 2 eingelagerten Proben. Entsprechende Daten für die in dem Rohsickerwasserspeicher eingelagerten Proben lagen noch nicht vor. Die maximale freie Wasseraufnahme zeigte sowohl bei der Einlagerung der Mörtelproben in der Nitrifikation 2 als auch bei der Einlagerung in dem Rohsickerwasserspeicher keine Abweichung vom Wert des unkorrodierten Mörtels.

Die Simulationsberechnung entsprach diesen experimentellen Daten. Die berechneten Werte der Spaltzugfestigkeit, der Porosität ϵ_{HG} , der Trockenrohddichte und der maximalen freien Wasseraufnahme wichen in keinem Fall um mehr als 2,6 % von den Werten des unkorrodierten Mörtels ab. Dies gilt auch für die Simulation der Korrosion in dem Rohsickerwasserspeicher.

Die gemessenen Wasseraufnahmekoeffizienten zeigten sowohl bei der Einlagerung in der Nitrifikation 2 als auch bei der Einlagerung in dem Rohsickerwasserspeicher eine Verringerung auf Werte um $0,8 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-0,5}$. Dieser Effekt ist eventuell auf das "Verstopfen" von Poren durch die in dem Sickerwasser enthaltenen Schwebstoffe zurückzuführen und nicht auf einen chemischen Effekt. Das Simulationsverfahren konnte die Verringerung des Wasseraufnahmekoeffizienten nicht wiedergeben. Eine signifikante Verringerung der experimentellen Wasseraufnahmekoeffizienten im Inneren der Proben konnte in diesem Fall nicht beobachtet werden.

5.6 Anwendung der Simulation auf Betonkorrosion bei gleichzeitig anliegender mechanischer Spannung

Nach Piasta und Schneider, Schneider und Nägele und Schneider et al. /130, 156,157,158/ üben mechanische Spannungen einen großen Einfluß auf den Verlauf von Korrosionsreaktionen von Beton aus. In der Literatur wird im Falle eines lösenden Angriffs mit gleichzeitig vorliegender mechanischer Belastung übereinstimmend von verschlechterten Materialeigenschaften, z.B. niedrigeren Fe-

stigkeiten, berichtet. Werner /183/ untersuchte u.a. die Korrosion nicht gekerbter Biegezugproben aus Portlandzementmörteln in einer NH_4NO_3 -Lösung. Schneider et al. /157/ untersuchten gekerbte Biegezugproben aus einem Portlandzementmörtel ebenfalls in NH_4NO_3 -Lösung. Bei hohen w/z-Werten war der Einfluß der mechanischen Spannung stärker ausgeprägt.

Im Falle eines treibenden Angriffs sind die aus der Literatur bekannten Ergebnisse weniger eindeutig. Schneider et al. /157/ lagerten Proben u.a. in Na_2SO_4 -Lösung ein. Sie konnten unter mechanischer Belastung geringere Biegezugfestigkeiten feststellen. Die Veränderung des E-Moduls ist stark von der Belastungsstufe abhängig /130/. Bei kleineren w/z-Werten wurde der Einfluß der mechanischen Spannung stärker. Werner /183/ konnte bei einer Beaufschlagung verschiedener Portlandzementmörtel mit Na_2SO_4 -Lösung kein beschleunigtes Versagen unter Belastung feststellen. Ein Mörtel aus einem weißen Portlandzement zeigte bei gleichzeitig einwirkender mechanischer Belastung jedoch etwas geringere Biegezugfestigkeiten. Von Zivica und Szabo /195/ wurden Zementmörtelproben in Na_2SO_4 -Lösung eingelagert. Die unter einer einachsialen Druckbelastung stehenden Proben zeigten eine größere Festigkeit, einen größeren E-Modul, eine geringere Expansion, praktisch keine Ribbildung und mit zunehmender Druckspannung einen abnehmenden SO_3 -Gehalt.

Das chemische Potential ist druckabhängig, d.h. der Ablauf chemischer Reaktionen kann durch Variation des Druckes deutlich verändert werden. Es lag deshalb nahe zu untersuchen, welchen Einfluß die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials auf Korrosionsreaktionen von portlandzementgebundenen Baustoffen haben kann. Eine solche Untersuchung wird jedoch dadurch wesentlich erschwert, daß in Bauteilen in der Regel keine hydrostatischen Drücke auf die festen Phasen einwirken, sondern gerichtete Spannungen. In thermodynamischen Berechnungen lassen sich nach Wissen des Autors bislang nur hydrostatische Spannungszustände berücksichtigen. Die Änderung des chemischen Potentials einer festen Phase hängt aber mit Sicherheit davon ab, ob ein allseitiger Druck oder eine gerichtete Spannung einwirkt, weil beide eine völlig unterschiedliche Verformung der Struktur erzeugen.

Liegt eine kristalline Phase vor, so muß die Änderung des chemischen Potentials unter einer gerichteten Spannung auch noch von der kristallographischen Richtung der Spannung abhängig sein. Dies würde bedeuten, daß bei gegebener Spannung einige Kristalle mit geeigneter Orientierung eine Reaktion

zeigen würden, andere nicht. Außerdem kommt noch erschwerend hinzu, daß bei einer punktuellen oder linienhaften Belastung der einzelnen Phasen die tatsächlichen lokalen Spannungen in den Phasen viel größer sein können als die Spannung im Bauteil. Eine solche Form der Lastabtragung ist in porösen Stoffen bei mikroskopischer Betrachtung immer gegeben. Bei einer thermodynamischen Berechnung muß aber der tatsächliche Druck in den einzelnen Phasen zugrundegelegt werden. Die Spannung im Bauteil reicht dazu als Information also nicht aus.

Der in den folgenden Beispielrechnungen genannte Druck P darf deshalb nicht direkt in Beziehung gesetzt werden mit der Spannung im Bauteil. Es handelt sich in Bezug auf den Druck P um rein qualitative Betrachtungen unter der Voraussetzung eines isotropen Spannungszustandes der festen Phasen. Bei den Berechnungen wurde vorausgesetzt, daß die Porenflüssigkeit unter Normaldruck verbleibt und daß die Erhärtung des Materials bei Normaldruck erfolgte.

Simuliert wurde zunächst ein Sulfatangriff auf den Mörtel. Bis auf den veränderten Druck entsprachen die Simulationsbedingungen der Korrosion des Mörtels durch die hochkonzentrierte Natriumsulfatlösung. Nach Anlegen von 1000 bar Druck (100 N/mm^2) konnte zunächst ein Abbau des Ettringits auf etwa die Hälfte der Konzentration bei Normaldruck beobachtet werden. Der Ettringit wurde in Monosulfat und gelöstes Sulfat überführt. Die Simulationsberechnung ergab in diesem Fall keine Neubildung von Ettringit, sondern im Gegenteil einen langsamen Abbau des noch vorhandenen Ettringits. Dehnungen traten dementsprechend nicht auf. Die Konzentrationen der C-S-H-Spezies und des Portlandits blieben durch den Druckeinfluß praktisch unverändert.

Unterstützt wird dieses Ergebnis durch eine weitere Simulation unter einem Druck von 100 bar (10 N/mm^2). Bei diesem geringeren Druck trat zwar noch eine Neubildung von Ettringit auf. Im Vergleich mit der normalen Simulationsberechnung bei 1 bar Druck verlief sie jedoch schwächer. Die folgende Abbildung zeigt die berechnete Probendehnung nach einer Einlagerungsdauer von 154 Tagen. Aufgrund der schwächeren Ettringitneubildung traten unter 100 bar Druck auch geringere Dehnungen auf.

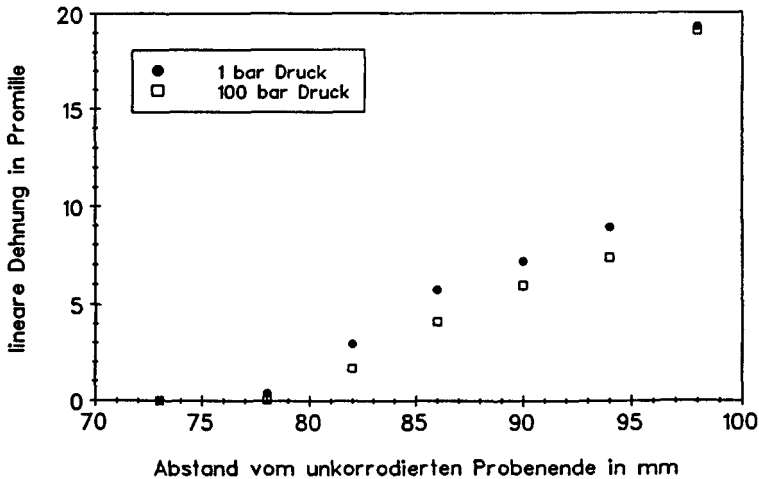


Abb. 5.37: Berechnete Dehnungen des Mörtels bei 1 bar und bei 100 bar Druck und 154 Tagen Einlagerungsdauer in der hochkonzentrierten Natriumsulfatlösung.

Weiterhin wurde ein lösender Angriff auf den Mörtel durch eine 0,1 molare HCl-Lösung bei 25 °C simuliert. Die sonstigen Bedingungen der Simulation entsprachen der Korrosion des Mörtels in dem Rohsickerwasserspeicher der Deponie-Sickerwasserkläranlage Braunschweig. Während der Simulation wurde davon ausgegangen, daß die korrodierte Randschicht auf dem Material verblieb. Der lösende Angriff war druckabhängig. Unter Normaldruck wurde eine Schädigungstiefe von ca. 20 mm nach zwei Jahren berechnet. Unter 100 bar Druck war die Schädigung geringfügig größer. Unter 1000 bar Druck erreichte die Schädigungstiefe ca. 30 mm. Der Schädigungstiefe wurden dabei alle Ortselemente zugerechnet, bei denen der Portlandit vollständig abgebaut war.

Auch wenn es sich bei den vorgestellten Berechnungen nur um qualitative Betrachtungen handelt, deuten die Ergebnisse darauf hin, daß der Einfluß der in einem Bauwerk herrschenden Spannungen auf das chemische Potential der Zementsteinspezies und damit auf die Phasengleichgewichte nicht unerheblich ist.

5.7 Zusammenfassung

Zur Verifikation des Simulationsverfahrens wurden Korrosionsversuche mit Mörtel- und Betonproben durchgeführt. Den Ergebnissen dieser Versuche wurden die Ergebnisse entsprechender Simulationsberechnungen gegenübergestellt.

In dem Mörtel wurde durch Einlagerung in zwei verschiedenen stark konzentrierte Natriumsulfatlösungen eine Ettringitneubildung ausgelöst. Außerdem wurde der Mörtel zur Untersuchung eines lösenden Angriffs in eine saure Essigsäure-Natriumacetat-Pufferlösung eingelagert.

Weitere Korrosionsversuche fanden in der Deponie-Sickerwasserkläranlage der Hausmülldeponie Braunschweig statt, in der durch den Ammoniumgehalt des Abwassers mit einem lösenden Angriff auf zementgebundene Werkstoffe zu rechnen war.

Der Mörtel zeigte bei der Einlagerung in die saure Pufferlösung einen lösenden Angriff, bei dem eine wenig feste, aber stabile Randschicht auf den Proben verblieb. Bei der Einlagerung in der hochkonzentrierten Natriumsulfatlösung traten Dehnungen auf, die mit dem Ettringitprofil korrelierten. Bei Einlagerung der Proben in der niedrig konzentrierten Natriumsulfatlösung konnte nur eine geringe Ettringitneubildung beobachtet werden. Dehnungen traten nicht auf. Trotz der vorhandenen hohen Ammoniumkonzentration trat aufgrund der großen Hydrogencarbonatkonzentration in der Deponie-Sickerwasserkläranlage Braunschweig kein lösender Angriff auf.

Die wesentlichen Parameter zur Beurteilung des korrosiven Angriffs konnten bei den Versuchen mit Mörtel- und Betonproben gut simuliert werden. Widersprüche zwischen Experiment und Simulation werden in Kapitel 7 diskutiert.

Versuchsweise wurden Simulationsexperimente eines Säure- und eines Sulfatangriffs auf den Mörtel bei erhöhtem Druck durchgeführt. Dabei konnte ein deutlicher Einfluß des Druckes auf die vorliegenden Reaktionen und Phasengleichgewichte beobachtet werden.

6. VERIFIKATION DES SIMULATIONSMODELLS DURCH KORROSIONSVERSUCHE AN SANDSTEINPROBEN

6.1 Einleitung

Neben den Versuchen mit Mörtel- und Betonproben wurden zur Verifikation des Simulationsmodells auch Korrosionsversuche an einem Sandstein durchgeführt. Die Versuche werden in diesem Kapitel beschrieben. Den experimentellen Ergebnissen werden die Ergebnisse der entsprechenden Simulationsberechnungen gegenübergestellt. Die Beschreibung des unkorrodierten Sandsteins und der experimentellen Vorgehensweise erfolgte im Kapitel 4. Die abschließende, vergleichende Bewertung der gemessenen und berechneten Ergebnisse im Hinblick auf die Anwendbarkeit des Verfahrens geschieht im Kapitel 7.

6.2 Korrosion von Sandsteinproben im Kontakt mit einer sauren Pufferlösung

Zur Untersuchung eines lösenden Angriffs wurden neun Sandsteinproben mit der in Kapitel 5.2 beschriebenen sauren Essigsäure-Natriumacetat-Pufferlösung in Kontakt gebracht. Da die Streuung der gemessenen Abtragungsraten der Proben sehr groß war, wurden in diesem Fall je vier Proben nach 21 Stunden und 55 Minuten sowie nach 6 Tagen und 22 Stunden zur zerstörenden Prüfung aus der Lösung entnommen. Je eine dieser Proben wurde zur Herstellung eines Dünnschliffes verbraucht. Die Probe mit der weitaus stärksten Korrosion wurde insgesamt 22 Tage und 1 Stunde in der Korrosionszelle belassen. Es handelte sich dabei nicht um eine repräsentative Durchschnittsprobe. Sie wurde nach dem Ende des Versuchs zur Anfertigung eines Dünnschliffes der gesamten Probe verwendet.

Im Falle der Sandsteinproben war es nicht möglich, den pH-Wert der Lösung mit praktikablen Wechselintervallen ausreichend konstant zu halten. Deshalb wurde in diesem Fall auf einen Wechsel der Korrosionsflüssigkeit weitgehend verzichtet. Ein Wechsel wurde nur einmal nach 11 Tagen vorgenommen. Im Simulationsverfahren wurde diese Vorgehensweise berücksichtigt, indem die angreifende Lösung als Ortselement mit nicht konstanter chemischer Zusammensetzung betrachtet wurde und die Veränderung ihrer chemischen Zusammensetzung in dem

thermodynamischen Modul entsprechend berechnet wurde. Der einmalige Wechsel der Lösung wurde ebenfalls berücksichtigt.

Die Aufteilung der Sandsteinproben in Ortselemente während der Simulation des Korrosionsversuchs ist in der folgenden Abbildung dargestellt. Die Umgebungsbedingungen der Proben wurden durch ein Gaselement und ein Flüssigkeitselement an den Enden der Proben erfaßt.

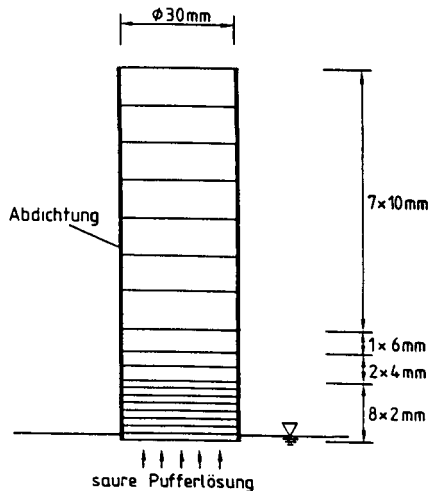


Abb. 6.1: Einteilung der Proben in Ortselemente.

Da der Sandstein während der Korrosion durch die saure Pufferlösung ein sehr stark streuendes Materialverhalten zeigte, wurden zwei verschiedene Simulationsberechnungen durchgeführt. In einem Fall wurden für alle materialspezifischen Ausgangsdaten des Modells Mittelwerte benutzt. Bei der zweiten Berechnung wurden die für das Korrosionsverhalten ungünstigsten gemessenen Eingangsdaten verwendet. Bei den in den folgenden Kapiteln gemachten Angaben ist das Ergebnis der zweiten Berechnung jeweils in Klammern hinzugefügt.

6.2.1 Abtragungsrate und Gewichtsveränderungen

Die Sandsteinproben zeigten bei Einlagerung in die saure Pufferlösung sehr große Abtragungsraten. Die Grenzfläche zwischen korrodiertem und unkorrodiertem Bereich war aufgrund der relativ großen Inhomogenität des Gesteins nicht eben. Insbesondere unter dem Schutz größerer Fossilreste widerstand der Sandstein dem lösenden Angriff besser. Oberhalb des festen Restgesteins konnte eine lockere Schicht festgestellt werden, die nach Beendigung der Versuche durch Kratzen entfernt werden konnte. Unter den gewählten experimentellen Bedingungen lag also keine vollständige und fortwährende Entfernung der korrodierten Randschicht vor.

Die Abtragungsrate (bis zum Übergang festes Restgestein - lockere Schicht) betrug nach 21 Stunden und 55 Minuten 2 bis 10 mm. Die berechnete Abtragungsrate betrug zu diesem Zeitpunkt 1 (3) mm. Die Abtragungsrate wurde ermittelt, indem bei den noch nicht vollständig weggelösten Ortselementen der prozentuale Anteil des weggelösten Calcits auf die Ortselementabmessung übertragen wurde. Nach 6 Tagen und 22 Stunden wurde experimentell eine Abtragungsrate von 4 - 22 mm erreicht. Das Simulationsverfahren berechnete 7 (14) mm. Die besonders stark korrodierte Probe, die insgesamt 22 Tage und 1 Stunde im Kontakt mit der sauren Pufferlösung gehalten wurde, erreichte insgesamt eine Abtragungsrate von 40 - 48 mm. Die Simulation errechnete 28 mm.

Die Abbildung 6.2. auf der folgenden Seite zeigt die Veränderungen des Probengewichtes bei Einlagerung der Sandsteinproben in der sauren Pufferlösung. Man kann einen sehr starken Gewichtsverlust des Materials erkennen. Bei den meisten Proben war der Gewichtsverlust durch den Korrosionsprozeß stärker als die Gewichtszunahme durch das kapillare Saugen.

Zum Verständnis des berechneten Gewichtsverlustes sind einige Erläuterungen notwendig. Das Simulationsverfahren kann immer nur ganze Ortselemente auflösen. In dem Moment der Auflösung eines Ortselementes wird auch das gesamte inerte Material des Ortselementes freigesetzt. Dies macht sich in einem sprunghaften Gewichtsverlust bemerkbar. In dem dargestellten Zeitintervall sind insgesamt sieben Ortselemente aufgelöst worden. Zwischen der Auflösung der ersten Ortselemente erkennt man eine Gewichtszunahme durch den kapillaren Saugprozeß. Nach dem Ende des kapillaren Saugens ist eine langsame Gewichtsabnahme durch den Calcitabbau zu beobachten. In der Realität ist natürlich

ein kontinuierlicher Gewichtsverlust zu beobachten. Um sich diesem kontinuierlichen Prozeß besser anzunähern, müßte man die Anzahl der Ortselemente erhöhen. Will man aus der vorhandenen Kurve auf den tatsächlichen kontinuierlichen Prozeß schließen, muß man die Tiefpunkte der Sprünge der berechneten Kurve über eine Interpolation miteinander verbinden, da auch das inerte Material in Wirklichkeit kontinuierlich abgetragen wird. Man kann dabei feststellen, daß die berechnete Kurve im Schwankungsbereich der experimentellen Daten liegt.

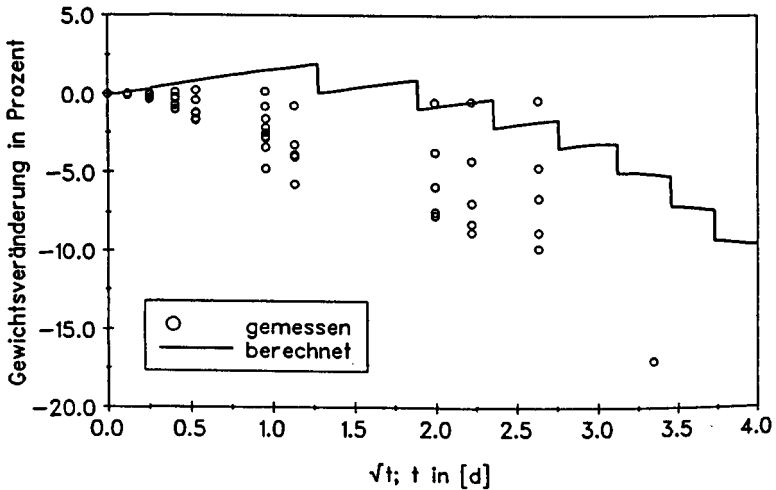


Abb. 6.2: Gewichtsveränderungen der Sandsteinproben im Kontakt mit der sauren Pufferlösung.

6.2.2 Veränderungen des Phasenbestandes

Das carbonatische Bindemittel des Sandsteins spielte bei der Beaufschlagung mit Säure die entscheidende Rolle für die Eigenschaften des Materials. Die Phasenanalytik des korrodierten Materials konzentrierte sich deshalb auf das Bindemittel. Die korrodierten Proben wurden mit der Differentialthermoanalyse/-gravimetrie und mit dem Polarisationsmikroskop untersucht. Mit beiden Methoden konnte ein sehr scharfer räumlicher Übergang von dem unkorrodierten

zum korrodierten Material beobachtet werden. Bis zu dieser Grenze blieb der Calcitgehalt des Sandsteins im Rahmen der statistischen Streuung des unkorrodierten Ausgangsmaterials. Danach fiel er sehr schnell auf Null ab. Die Lage des Übergangs zwischen beiden Bereichen entsprach der Abtragsrate nach dem Abkratzen der lockeren Schicht. Für den quantitativen Vergleich zwischen Experiment und Simulationsberechnung wird deshalb auf das Kapitel 6.2.1 verwiesen, in dem die gemessenen und berechneten Abtragsraten wiedergegeben sind.

Chemisches System während der Simulation

Während der thermodynamischen Berechnung dieses Korrosionsvorganges wurden folgende Spezies berücksichtigt:

H_2O , CaCO_3 (Calcit), CaCO_3 (Aragonit), $\text{NaCH}_3\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , CH_3CO_2^- , CO_2^0 , $\text{HCH}_3\text{CO}_2^0$, H_2CO_3^0 , CO_2 (Gas)

6.2.3 Veränderungen weiterer Materialparameter

Die durch den Säureangriff nicht abgetragenen Probenreste zeigten gegenüber dem unkorrodierten Sandstein keine signifikant veränderten Werte der Spaltzugfestigkeit, der Porosität und Trockenrohddichte im Quecksilberdruckversuch, des Wasseraufnahmekoeffizienten, der maximalen freien Wasseraufnahme, des Feuchtetransportkoeffizienten FDP und der Porenradienverteilung. Bei den vom Simulationsprogramm berechenbaren Werten war dies ebenfalls gegeben.

6.3 Korrosion von Sandsteinproben im Kontakt mit einer sauren Pufferlösung, angereichert mit Natriumsulfat

Um eine Gipsbildung auszulösen und zu untersuchen, wurden sechs Sandsteinproben in eine mit Natriumsulfat angereicherte Essigsäure-Natriumacetat-Pufferlösung eingelagert. Zur Herstellung von einem Liter der korrosiven Lösung wurden 992 ml der in Kapitel 5.2. beschriebenen sauren Pufferlösung mit 40 g Na_2SO_4 versetzt (0,28 Mol/l). Der Anfangs-pH-Wert dieser Lösung betrug 3,86. Je drei der Proben wurden nach 11 Tagen und nach 42 Tagen aus der Lösung ent-

nommen. Auch in diesem Fall wurde auf einen Wechsel der Korrosionsflüssigkeit verzichtet. Im Simulationsverfahren wurde dies wiederum berücksichtigt, indem die angreifende Lösung als Ortselement mit nicht konstanter chemischer Zusammensetzung betrachtet wurde und die Veränderung ihrer chemischen Zusammensetzung in dem thermodynamischen Modul berechnet wurde. Die Aufteilung der Proben in Ortselemente während der Simulation des Korrosionsversuchs entsprach den Angaben in Kap. 5.2 (s. Abb. 5.1 auf S. 150).

6.3.1 Probenabmessungen und Gewichtsveränderungen

Während des Versuchs konnte die Bildung einer wenig festen, korrodierten Randschicht beobachtet werden. Nach einer Einlagerungsdauer von 11 Tagen lag die Grenze zum festen Gestein 2 bis 3 mm vom ehemaligen Probenrand entfernt. Die darüber liegende korrodierte Randschicht hatte eine Dicke von 4 bis 5 mm, so daß die Proben insgesamt etwa 2 mm länger wurden. Diese Verlängerung der Proben kam nicht durch eine Dehnung zustande, sondern durch eine Aufwachsung auf das vorhandene Gestein. Nach der Simulationsrechnung lag die Grenze zum festen Gestein zu diesem Zeitpunkt in einer Entfernung von 2,1 mm vom ehemaligen Probenrand. Dieser Wert wurde wiederum ermittelt, indem bei nicht vollständig korrodierten Ortselementen der prozentuale Anteil des weggelösten Calcits auf die Ortselementabmessung übertragen wurde. Nach 42 Tagen lag der Übergang zum festen, unkorrodierten Gestein in etwa 4 bis maximal 8 mm Entfernung zum ehemaligen Probenrand. Die Simulationsberechnung ergab einen Wert von 4,2 mm. Man erkennt, daß die berechnete Schädigungstiefe im Schwankungsbereich der experimentellen Werte lag. Die Dicke der korrodierten Randschicht betrug nach 42 Tagen Einlagerungsdauer zwischen 4 und 5 mm. Es kam also nach einer anfänglichen Aufwachsung von Gips zu einem sehr langsamen Abtrag der Proben.

Die Gewichtsveränderung der Sandsteinproben im Kontakt mit der mit Natriumsulfat angereicherten sauren Pufferlösung verlief sehr uneinheitlich. Im Gegensatz zum Korrosionsprozeß in der sauren Pufferlösung war in diesem Fall jedoch eine anfängliche Gewichtszunahme durch das kapillare Saugen der Proben erkennbar. Der langsame Abtrag der Proben konnte vom Programm nicht wiedergegeben werden. Dies führte zu der großen Abweichung zwischen dem berechneten und dem gemessenen Gewichtsverlust, der in der folgenden Abbildung zu sehen ist.

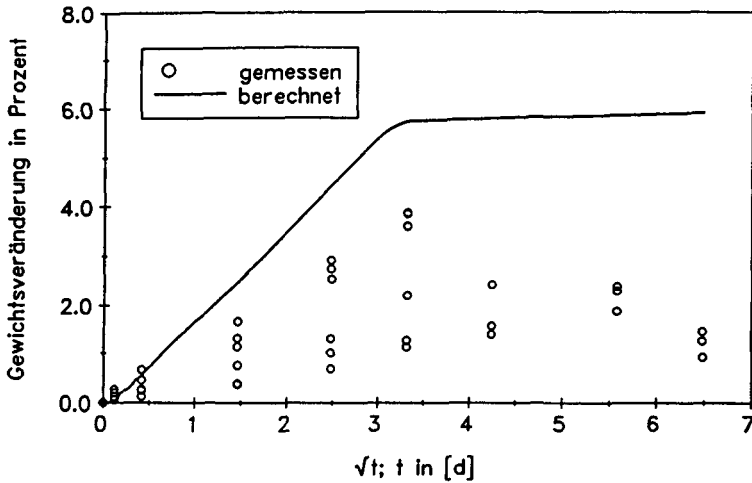


Abb. 6.3: Gewichtsveränderungen der Sandsteinproben im Kontakt mit der mit Natriumsulfat angereicherten sauren Pufferlösung.

6.3.2 Veränderungen des Phasenbestandes

Auch in diesem Fall wurden zur Analyse des Bindemittelphasenbestandes die Differentialthermoanalyse/-gravimetrie und das Polarisationsmikroskop verwendet. Ähnlich wie in dem Versuch mit reiner Säurebeaufschlagung konnte ein sehr scharfer räumlicher Übergang von dem unkorrodierten zum korrodierten Material beobachtet werden. Im weniger festen, korrodierten Material war kein Calcit mehr nachweisbar, im anschließenden festen Material wurde sehr schnell der Calcitgehalt des unkorrodierten Mörtels erreicht. Die Lage des Übergangs zwischen den beiden Bereichen wurde bereits in Kapitel 6.3.1 beschrieben. Zum Vergleich zwischen Experiment und Simulation wird deshalb auf dieses Kapitel verwiesen. Umgekehrt zum Calcitprofil verhielt sich die Konzentration von Gips. Im korrodierten Probenbereich wurden mit DTA/TG Gipskonzentrationen zwischen 2,7 und 3,4 Mol/kg getrocknetes, korrodiertes Material analysiert. Die Simulation ergab 1,8 Mol/kg getrocknetes, korrodiertes Material.

Chemisches System während der Simulation

Während der thermodynamischen Berechnung dieses Korrosionsvorganges wurden folgende Spezies berücksichtigt:

H_2O , NaOH , CaCO_3 (Calcit), CaCO_3 (Aragonit),
 CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCH}_3\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , CH_3CO_2^- , HSO_4^- ,
 CO_2^0 , $\text{HCH}_3\text{CO}_2^0$, H_2CO_3^0 , CO_2 (Gas)

6.3.3 Veränderungen weiterer Materialparameter

Die vorhandene Festigkeit der korrodierten Restschicht war zu gering, um daraus handhabbare Probekörper herstellen zu können. Die Untersuchungen mußten sich deshalb wieder auf die festen Sandsteinreste beschränken. Diese zeigten gegenüber dem unkorrodierten Sandstein keine signifikant veränderten Werte der Spaltzugfestigkeit, der Porosität und Trockenrohdichte im Quecksilberdruckversuch, des Wasseraufnahmekoeffizienten, der maximalen freien Wasseraufnahme, des Feuchttransportkoeffizienten FDP und der Porenradialverteilung. Die Ergebnisse der Simulationsberechnung entsprachen bei den berechenbaren Parametern den experimentellen Daten. Für die gipshaltigen Probenbereiche wurde von dem Simulationsprogramm eine Druckfestigkeit von $0,85 \text{ N/mm}^2$ bzw. eine über das Verhältnis der Druck- und Spaltzugfestigkeit im unkorrodierten Material ermittelte Spaltzugfestigkeit von $0,06 \text{ N/mm}^2$ berechnet.

6.4 Zusammenfassung

Neben den Korrosionsversuchen mit Mörtel- und Betonproben wurden zur Verifikation des Simulationsverfahrens auch Korrosionsversuche mit einem carbonatgebundenen Sandstein durchgeführt.

Der Sandstein wurde zur Untersuchung eines lösenden Angriffs in eine saure Pufferlösung eingelagert. Dabei konnte ein starker lösender Angriff beobachtet werden.

Durch die Einlagerung von Sandsteinproben in eine mit Natriumsulfat angereicherte saure Pufferlösung wurde das carbonatische Bindemittel in Gips überführt. Ein wesentlicher Abtrag der Proben trat dabei nicht auf.

Die beobachteten Reaktionsprozesse und die wesentlichen Parameter zur Beurteilung des jeweiligen Korrosionsvorganges konnten von der Simulation gut wiedergegeben werden. Abweichungen zwischen Experiment und Simulation werden im folgenden Kapitel diskutiert.

7. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Einige der untersuchten Materialparameter konnten bei allen korrosiven Prozessen gut oder zufriedenstellend simuliert werden. Bei anderen Materialkenngrößen traten dagegen häufig Abweichungen zwischen den Ergebnissen der Korrosionsversuche und den Simulationsberechnungen auf. Diese Beobachtung deutet auf prinzipielle Stärken bzw. Schwächen des Simulationsverfahrens in bezug auf die entsprechenden Parameter hin. Diese werden zunächst diskutiert.

Veränderungen des Phasenbestandes

Der Autor sieht in der zeit- und ortsabhängigen Berechnung des Phasenbestandes eine der größten Stärken des Simulationsverfahrens. Der Reaktionsablauf der einzelnen Korrosionsversuche wurde in allen Fällen von dem Simulationsverfahren richtig berechnet. Der sich einstellende Korrosionsprozeß wurde dabei allein aus dem Phasenbestand des Probenmaterials und der chemischen Zusammensetzung der angreifenden Lösung abgeleitet.

Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Berechnung war im Hinblick auf den Phasenbestand in der Regel sehr gut. Die Übereinstimmung ging dabei bis in einzelne, z.T. sehr schwierig zu berechnende Details, z.B. die Steigung des Ettringitprofils im Falle des treibenden Angriffs durch die hochkonzentrierte Natriumsulfatlösung. Die eigentliche Schädigungstiefe ist bei allen Korrosionsprozessen einem bestimmten Konzentrationsprofil zuzuordnen (Lösender Angriff auf den Mörtel: Konzentrationen des Portlandits bzw. der C-S-H-Phase; Treiben des Mörtels: Ettringitprofil; Chemischer Angriff auf den Sandstein: Calcitprofil). Aus der guten Berechenbarkeit des Phasenbestandes resultiert auch eine gute Berechenbarkeit der jeweiligen Schädigungstiefe der Materialien.

Abweichungen zwischen dem berechneten und analysierten Phasenbestand konnten nur im Falle des Mörtels im Kontakt mit der niedrig konzentrierten Natriumsulfatlösung und im Falle des Sandsteins im Kontakt mit der mit Natriumsulfat angereicherten sauren Pufferlösung festgestellt werden. Der Reaktionsablauf wurde auch in diesen Fällen richtig erkannt. Es traten allerdings Abweichungen zwischen den berechneten und analysierten Ettringit- bzw. Gipskonzentrationen auf. Im Falle des Sandsteins kann dafür keine Erklärung gegeben wer-

den. Im Falle des Mörtels im Kontakt mit der niedrig konzentrierten Sulfatlösung können verschiedene Ursachen angenommen werden.

Zunächst ist es möglich, daß der tatsächliche CO_2 -Gehalt in der niedrig konzentrierten Natriumsulfatlösung größer war als angenommen. Das in die Probe diffundierende CO_2 würde dann zu einer stärkeren Ettringitbildung führen.

Wichtiger erscheint jedoch der folgende Aspekt. Wie man anhand der Tabelle 4.9 (s.S.119) sieht, ist im Falle der niedrig konzentrierten Natriumsulfatlösung eine Diffusion des SO_4^{2-} -Ions in den unbeeinflussten Mörtel zunächst gar nicht möglich, da die berechnete Sulfatkonzentration in der Porenlösung (0,011 Mol/kg) größer war als die Sulfatkonzentration in der angreifenden Lösung (ca. 0,0031 Mol/kg). Die Sulfatkonzentration in der Porenlösung sinkt jedoch mit der Zeit ab, so daß nach einer gewissen Zeitspanne eine Diffusion von Sulfat in die Probe hinein möglich wird. Das Absinken der Sulfatkonzentration in der Porenlösung hängt vermutlich damit zusammen, daß fortlaufend OH^- -Ionen aus der Probe herausdiffundieren. Durch das Nachlösen von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ steigt die Calciumkonzentration in der Porenlösung. Aufgrund des konstanten Ionenprodukts des Ettringits muß dies zu einer verminderten Sulfatkonzentration führen. Daraus ist ersichtlich, daß man sich bei diesem Versuch in einem Bereich der Sulfatkonzentration befindet, bei dem sich Ungenauigkeiten in den thermodynamischen Daten der sulfathaltigen Spezies stark bemerkbar machen können. Mit steigender Sulfatkonzentration in der angreifenden Lösung verlieren diese möglichen Ungenauigkeiten zunehmend an Bedeutung. Die niedrig konzentrierte Natriumsulfatlösung ist mit einer SO_4^{2-} -Konzentration von ca. 0,4 g/l nach DIN 4030 /4/ nur als schwach angreifend zu bezeichnen. Anhand der Abbildungen 5.23 bis 5.25 (s.S.183/184) kann man außerdem erkennen, daß die Abweichung zwischen den gemessenen und den berechneten Ettringitkonzentrationen mit zunehmender Versuchsdauer nicht größer wird, sondern eher abnimmt. Nach einer Einlagerungsdauer von 301 Tagen lagen die berechneten Ettringitkonzentrationen im Schwankungsbereich der experimentellen Werte.

Der Autor ist deshalb der Meinung, daß die Abweichungen zwischen der berechneten und analysierten Ettringitkonzentration bei Einlagerung des Mörtels in die niedrig konzentrierte Natriumsulfatlösung nicht grundsätzlich gegen die Anwendbarkeit des Simulationsverfahrens sprechen. Bei sehr niedrigen Sulfatkonzentrationen muß allerdings mit größeren Unsicherheiten gerechnet werden.

Gewichtsveränderungen und Abtragungsraten

Bei fast allen Versuchen, bei denen eine Korrosion der Proben beobachtet werden konnte, traten größere Abweichungen zwischen den gemessenen und berechneten Gewichtsveränderungen auf. In der Regel lagen die berechneten Gewichtszunahmen über den experimentellen Werten.

Diese Abweichungen zwischen den gemessenen und berechneten Gewichtsveränderungen lassen sich über die oberflächlichen Abtragungsraten erklären (eine Abtragung der Proben von 1 mm entsprach einem Gewichtsverlust von ca. 1 %). Der oberflächliche Abtrag der Proben darf nicht mit der eigentlichen Schädigungstiefe (Probenbereich mit Dehnungen bzw. Bereich mit Abbau des Bindemittels) verwechselt werden.

Bei den entsprechenden Versuchen kam es zur Bildung einer korrodierten Randzone. Geringe Beschädigungen dieser Randzone beim Wiegen der Proben und durch die Strömung der Flüssigkeiten in den Korrosionszellen waren kaum zu vermeiden. Eine Simulation dieser geringen Abtragungsraten wurde nicht durchgeführt. Dazu hätte die Beanspruchung der Proben durch den Abrieb quantifiziert werden müssen (Im Falle eines Sulfatangriffs wäre die Simulation der geringen Abtragungsraten allerdings auch in diesem Fall nicht möglich gewesen, da die Veränderung der Festigkeit während des Treibprozesses nicht richtig wiedergegeben werden konnte.). Außerdem hätten sehr kleine Ortselemente definiert werden müssen mit entsprechend langen Simulationszeiten.

Entscheidender für die Anwendbarkeit des Verfahrens ist jedoch die Frage, ob sich grundsätzlich eine relativ stabile Randschicht bildet, wie das z.B. beim Säureangriff auf den Mörtel und beim Angriff der mit Natriumsulfat angereicherten Säure auf den Sandstein der Fall war, oder ob das Material durch den chemischen Angriff tatsächlich abgetragen wird, wie das beim Säureangriff auf den Sandstein der Fall war. Diese Frage konnte von dem Simulationsprogramm auf der Grundlage der vorliegenden Restfestigkeiten in allen Fällen richtig entschieden werden. Bei der Beaufschlagung des Sandsteins mit der sauren Pufferlösung, durch die es zu einem starken Abtrag kam, lag die berechnete Gewichtsveränderung im Schwankungsbereich der experimentellen Daten.

Wasseraufnahmekoeffizient

Der Wasseraufnahmekoeffizient der korrodierten Proben konnte durch die Simulationsberechnung nur bedingt wiedergegeben werden. Im Falle der Korrosion der Mörtelproben durch die saure Pufferlösung wurde ein zu niedriger Wasseraufnahmekoeffizient der korrodierten Restschicht berechnet. Der Grund dafür kann nicht angegeben werden.

Im Falle der Korrosion des Mörtels durch die hochkonzentrierte Natriumsulfatlösung wurde ebenfalls ein zu niedriger Wasseraufnahmekoeffizient berechnet, weil der Einfluß der durch den Treibprozeß hervorgerufenen Gefügeschädigung auf diesen Parameter in diesem Fall nicht erfaßt werden konnte.

Die Randbereiche der in die Becken der Deponie-Sickerwasserkläranlage Braunschweig eingelagerten Mörtelproben zeigten verringerte Wasseraufnahmekoeffizienten. Dieser eventuell auf das "Verstopfen" von Poren durch die in dem Sickerwasser enthaltenen Schwebstoffe zurückzuführende Effekt konnte von dem Simulationsverfahren ebenfalls nicht wiedergegeben werden.

Unter den gegebenen Versuchsbedingungen waren diese Abweichungen zwischen dem gemessenen und berechneten Wasseraufnahmekoeffizienten ohne größeren Einfluß auf die untersuchten Korrosionsprozesse, da nur eine einmalige Befeuchtung der Proben stattfand. Sollen mit einer zukünftigen Erweiterung des Modells wiederholte Befeuchtungs- und Trocknungsprozesse simuliert werden, muß für die Aktualisierung der Flüssigkeitsaufnahmekoeffizienten ein verbessertes Verfahren entwickelt werden.

Neben den beschriebenen generellen Stärken und Schwächen des Simulationsverfahrens konnten auch einige versuchsspezifische Beobachtungen beim Vergleich der gemessenen und berechneten Werkstoffkenngrößen gemacht werden. Diese werden im folgenden diskutiert.

Korrosion des Mörtels durch eine saure Pufferlösung

Im Falle der Korrosion des Mörtels durch die saure Pufferlösung konnte bei den noch nicht beschriebenen Parametern kein ausgeprägter Widerspruch zwischen Experiment und Simulation festgestellt werden. Insbesondere die in diesem Fall sehr wichtige Festigkeit des Materials konnte gut berechnet werden.

Korrosion des Mörtels durch die hochkonzentrierte Natriumsulfatlösung

Im Falle der Korrosion des Mörtels durch die hochkonzentrierte Natriumsulfatlösung konnte eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Dehnungen festgestellt werden. Die Veränderungen der Porosität ϵ_{HG} , der maximalen freien Wasseraufnahme und der Festigkeit konnten nicht wiedergegeben werden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die durch den Treibprozeß hervorgerufene Zerstörung des Gefüges in den entsprechenden Berechnungen nicht berücksichtigt werden kann. Die berechnete Materialfestigkeit kann in diesem Fall nicht zur Beurteilung des Korrosionsprozesses herangezogen werden. Die Abweichungen zwischen den berechneten und gemessenen Kaliumdiffusionskoeffizienten müssen in Anbetracht der großen Streuungen der experimentellen Daten als gering bezeichnet werden.

Ergebnisse der weiteren Labor-Korrosionsversuche

Bei den weiteren Labor-Korrosionsversuchen (Korrosion des Mörtels in einer niedrig konzentrierten Natriumsulfatlösung, Korrosion des Sandsteins in einer sauren Pufferlösung und einer mit Natriumsulfat angereicherten sauren Pufferlösung) konnten bei den noch nicht beschriebenen Materialparametern keine Widersprüche zwischen den Versuchen und den Simulationsberechnungen festgestellt werden.

Korrosion von Mörtel- und Betonproben in der Deponie-Sickerwasserkläranlage Braunschweig

Durch Einlagerungsversuche von Mörtel- und Betonproben in der Deponie-Sickerwasserkläranlage Braunschweig konnte nachgewiesen werden, daß bei der momentanen Zusammensetzung des Sickerwassers trotz des hohen Ammoniumgehaltes keine Gefahr der Betonkorrosion besteht. Das gleiche Ergebnis konnte durch Simulationsberechnungen ermittelt werden, die mit wesentlich geringerem Zeitaufwand durchgeführt werden konnten. Die Simulationsberechnung hat außerdem den Vorteil, daß die Auswirkungen eventueller Veränderungen der Sickerwasserzusammensetzung leicht simuliert werden können. Die durchgeführten Berechnungen zur Betonkorrosion zeigen, daß der Ausgangsdatensatz der Simulationsberechnung auch weitgehend aus Literaturdaten aufgebaut werden kann. Mögliche

Quellen für die Ausgangsdaten der Simulationsberechnung werden in den Kapiteln 3 und 4 genannt.

Es erfolgt nun eine Bewertung der wichtigsten Ausgangsparameter des Modells im Hinblick auf ihre Bedeutung für die Ergebnisse der durchgeführten Simulationsberechnungen.

Bedeutung der einzelnen Transportparameter für das Simulationsmodell

Bei einer einmaligen und dann anhaltenden Befeuchtung des zu untersuchenden Bauteils stellen die Diffusionskoeffizienten der gelösten Teilchen die wichtigsten Transportparameter für die Simulationsberechnung dar. Im Falle einer wiederholten Befeuchtung und Trocknung kommt den Parametern, die das kapillare Saugen bestimmen, jedoch eine sicherlich größere Bedeutung zu. Der Transportkoeffizient FDP und die Sorptionsisotherme sind für den chemischen Angriff durch Lösungen weniger wichtig.

Bedeutung der chemischen Kinetik für das Simulationsmodell

Für die korrekte Berechnung des Sulfatangriffs auf den Mörtel war die Berücksichtigung der chemischen Kinetik für die Wiedergabe der Konzentrationsprofile und der Schädigungstiefe außerordentlich wichtig. Dies gilt auch für einen lösenden Angriff mit fortwährendem Abtrag der korrodierten Randschicht.

Bei einem lösenden Angriff ohne wiederholte Befeuchtung und Trocknung und mit dem Verbleib einer korrodierten Randschicht auf der Oberfläche des zu untersuchenden Materials ist die chemische Kinetik ohne größeren Einfluß auf den Verlauf des Korrosionsprozesses. In diesem Fall wird der Korrosionsfortschritt im wesentlichen durch die Transportprozesse in der korrodierten Randschicht bestimmt.

Bedeutung der Güte der thermodynamischen Daten für das Simulationsmodell

Eine breit angelegte Untersuchung darüber, welche Auswirkungen die möglichen Fehler der thermodynamischen Ausgangsdaten auf das Ergebnis von Simulationsberechnungen haben, wurde nicht durchgeführt. Trotzdem lassen sich einige allgemeine Aussagen zu diesem Punkt treffen. Im Hinblick auf den grundsätzli-

chen Verlauf der untersuchten Korrosionsreaktionen (lösender Angriff, Ettringitneubildung) ist das Verfahren relativ stabil gegenüber den möglichen Fehlern der thermodynamischen Ausgangsdaten. Dies betrifft z.B. auch die Reihenfolge des Abbaus der einzelnen Zementsteinphasen bei einem lösenden Angriff. Die möglichen Fehler der thermodynamischen Daten haben jedoch sicherlich einen merklichen Einfluß auf die Zusammensetzung der vorhandenen Mischphasen und die Konzentrationen der Phasen, die miteinander in einem Gleichgewicht stehen.

Fazit

Der Autor zieht aus dem Vergleich zwischen den Ergebnissen der Simulationsberechnungen und denen der Korrosionsversuche den Schluß, daß das Simulationsverfahren - und zwar ohne Veränderungen am Modell - grundsätzlich geeignet ist, sehr verschiedene Korrosionsvorgänge mineralischer Baustoffe zu simulieren. Außerdem zeigt der Vergleich zwischen Simulation und Experiment, daß die Grundstruktur des Modells - eine Kombination aus einer thermodynamischen und kinetischen Berechnung des Phasenbestandes und einer Berechnung der Transportprozesse im Porensystem des Materials - grundsätzlich richtig ist und "funktioniert". Welches Leistungspotential in dem Simulationsprogramm steckt, zeigt die Vielfalt der berechenbaren Werkstoffparameter.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde bis auf den chemischen Angriff der mit Natriumsulfat angereicherten sauren Pufferlösung auf den Sandstein kein kombinierter chemischer Angriff mehrerer Stoffe untersucht. Von der Struktur des Modells her sind bei der Simulation kombinierter Korrosionsprozesse jedoch keine zusätzlichen Probleme zu erwarten.

8. WEITERENTWICKLUNG DES SIMULATIONSVERFAHRENS FÜR DEN BEREICH DER BAUSTOFF-KORROSION

Mit dem hier vorgestellten Modell ist es möglich, Korrosionsprozesse, die mit einer einmaligen und dann andauernden Befeuchtung verbunden sind, zu simulieren. Das Verfahren ist beschränkt auf eindimensionale Transportprozesse. Außerdem dürfen nur sehr langsame Temperaturwechsel vorliegen, die zu keiner wesentlichen Beeinflussung des Stofftransports infolge von Temperaturgradienten im Bauteil führen. Auch in dieser Ausbaustufe des Programms können viele Korrosionsprobleme von Bauteilen behandelt werden. Denkbar ist z.B. die Anwendung auf folgende Betonbauteile: Pfähle, Fundamente, Meerwasserbauwerke und Klärbecken, Rohre sowie Flüssigkeitsbehälter u.a.. Für die Anwendung des Verfahrens auf Korrosionsprozesse an der freien Witterung (schnell wechselnde Temperaturen und wiederholte Be- und Entfeuchtung) sollten die im folgenden beschriebenen Erweiterungen vorgenommen werden.

Berechnung der orts-, zeit- und porenradienabhängigen Kristallisations- und Hydratationsdrücke und der daraus entstehenden Materialschädigung

Die Frage, ob eine Substanz unter gegebenen Randbedingungen im Porensystem eines Baustoffes Spannungen hervorrufen kann, die die Materialfestigkeit übersteigen, muß über die möglichen zeit-, orts- und porenradienabhängigen Kristallisations- und Hydratationsdrücke beantwortet werden. Die Materialzerstörung durch Kristallisations- und Hydratationsdrücke ist bei Außenbauteilen besonders ausgeprägt. Bei diesen können durch schnelle Temperaturwechsel und Ent- bzw. Befeuchtungsprozesse leicht übersättigte Lösungen entstehen bzw. wiederholte Hydratationsreaktionen ausgelöst werden. Die Berücksichtigung dieser Größen erfordert eine Modellbildung, die sowohl die Gln. (3.88) bis (3.90) als auch die Berechnung von Hydratationsdrücken sowie eine detaillierte kinetische Untersuchung der entsprechenden Reaktionen einschließt. Auch muß das vorhandene Modell zur Berechnung der Probendehnung unter Einbeziehung der zeit- und ortsabhängigen Porenradienverteilung während des Korrosionsprozesses verbessert werden.

Veränderung der Porenradienverteilung eines korrodierenden Baustoffes und Berechnung daraus ableitbarer Transportparameter

Es muß ein Modell entwickelt und verifiziert werden, mit dem die Veränderung der Porenradienverteilung während eines Korrosionsprozesses beschrieben werden kann. Dieses Modell kann dann zur Verbesserung der Dehnungsberechnung und für die Aktualisierung der inneren Oberfläche benutzt werden, die für die chemische Reaktionskinetik von großer Bedeutung ist.

Besonders wichtig ist ein solches Modell aber zur Berechnung der aktuellen Transportkoeffizienten im korrodierten Baustoffbereich. Mit einem solchen Algorithmus könnten die Modelle von Garrecht /66/ und Gaber /62/, insbesondere zur Berechnung von FDP und der Sorptionsisotherme, verwendet werden. Auch die möglichen Ansätze aus der Arbeit von Meng /116/ sowie die Percolation-Theory /21,37,64,65,189/ setzen die Kenntnis der Porenradienverteilung voraus (s.a. Kap. 3.4.9).

Die durch den Korrosionsprozeß hervorgerufenen Veränderungen der Diffusionskoeffizienten der Transportprozesse in einem Temperaturgradienten müssen ebenso beschrieben werden können. Dazu können sicherlich die gleichen Modelle benutzt werden wie im Falle der isothermen Diffusion, da die Thermodiffusion in gleicher Weise durch die Porenstruktur und den Porenraum des Materials bestimmt wird.

Stofftransportprozesse in einem Temperaturgradienten

Die feuchte- und temperaturabhängige Diffusion von Gasen und der in der Porenflüssigkeit gelösten Spezies in einem Temperaturgradienten müssen gemessen und in das Modell übernommen werden. Zur Theorie des Gastransportes in einem Temperaturgradienten kann auf Kießl /95/ zurückgegriffen werden. Die Theorie der Diffusion in einer Lösung, die sich in einem Temperaturgradienten befindet, kann aus Newman /123/ entnommen werden. Auch von Wilke und Bohm /184/ wird diese Thematik behandelt.

Feuchteabhängigkeit der Diffusion gelöster Teilchen

Die Feuchteabhängigkeit der isothermen Diffusion gelöster Teilchen sollte gemessen und in das Modell integriert werden. Dem Autor sind zu diesem Thema keine experimentellen Untersuchungen bekannt. Diese Feuchteabhängigkeit kann sicherlich auch auf die entsprechende Diffusion in einem Temperaturgradienten übertragen werden.

Kopplung des Wärme- und Feuchtetransportes

Die Berechnung des Wärmetransportes sowie die Kopplung des Wärme- und Feuchtetransportes muß berücksichtigt werden /10,33,66,78,95,125/.

Weitere Verbesserung der Feuchtetransportberechnung

Der kapillare Transportkoeffizient der Feuchteweiterverteilung ohne direkten Kontakt zu einem flüssigen Medium /97/ muß gemessen und ein entsprechendes Modell zur Berechnung dieser Transportvorgänge in das Programm aufgenommen werden. Für die Berechnung von Entfeuchtungsprozessen muß die Desorptionsisotherme in dem Programm berücksichtigt werden.

Bei allen Teilaspekten, die den Bereich der Feuchtetransportberechnung berühren, sollten neuere Modelle des Fraunhofer-Instituts für Bauphysik (Holzkirchen) berücksichtigt werden, die in Zukunft eine wesentliche Vereinfachung der experimentellen Bestimmung der zugrundeliegenden Feuchtetransportkoeffizienten erwarten lassen /97,107,108/.

Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften des Bauteils vom Feuchtezustand

Die Abhängigkeit der Materialfestigkeit von der Feuchte und der Eigenspannungszustand des Bauteils sollten bei der Simulation des Korrosionsvorganges berücksichtigt werden.

Berücksichtigung der statistischen Verteilung der Ausgangsparameter des Modells

Alle materialspezifischen Eingangsparameter des Simulationsverfahrens sowie alle Parameter, die die Einwirkungen auf das zu untersuchende Bauteil beschreiben, sind streuende Größen. Diese Eigenschaft wird zur Zeit in dem Modell nicht berücksichtigt. Die zukünftige Weiterentwicklung des Verfahrens sollte die Dichtefunktion der Eingangsparameter berücksichtigen und zu Wahrscheinlichkeitsaussagen über den Verlauf eines Korrosionsprozesses gelangen.

Vergrößerung der Simulationsgeschwindigkeit

Zur Vergrößerung der Simulationsgeschwindigkeit ist insbesondere an eine Umstellung der Transportberechnung auf ein höherwertiges Differenzenverfahren oder eine Finite-Elemente-Methode zu denken. Die dabei zu berücksichtigenden Filtrationskoeffizienten müßten über den vorhandenen thermodynamischen und reaktionskinetischen Algorithmus bestimmt werden (s. Kap. 3.4.3).

Möglichkeit der vereinfachten Eingabe von Ausgangsdaten

Innerhalb des Präprozessors sollte die Möglichkeit geschaffen werden, für überschlägige Berechnungen die Eingabe materialspezifischer Ausgangsdaten auf wenige gebräuchliche betontechnologische Parameter zu beschränken, z.B. die Zementart (falls keine Analyse vorliegt), den w/z-Wert, die Zement- und Zuschlagmenge und die Güte der Nachbehandlung.

Erstellung eines intern konsistenten Satzes von thermodynamischen Daten der in der Betontechnologie relevanten Spezies

Die Ermittlung eines intern konsistenten Satzes von thermodynamischen Daten der in der Betontechnologie relevanten Spezies würde für das Simulationsverfahren eine wichtige Verbesserung darstellen. Aufgrund seiner Bedeutung für die Chloridkorrosion sollten darin auch Daten für das Friedel'sche Salz enthalten sein.

9. ANWENDUNGSMÖGLICHKEITEN DES VERFAHRENS IN ANDEREN FORSCHUNGSGEBIETEN

9.1 Petrologische Prozesse

Die Analogie zwischen petrologischen, insbesondere metamorphen Prozessen und Korrosionsprozessen ist offensichtlich. In beiden Fällen verändert sich der Phasenbestand eines Materials, weil es sich unter den herrschenden Umgebungsbedingungen nicht (mehr) im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Der Umwandlungsprozeß wird kontrolliert durch Druck und Temperatur, durch die thermodynamischen Eigenschaften der möglichen Phasen, durch die Kinetik der möglichen Reaktionen und durch die Änderung der chemischen Zusammensetzung aufgrund des Stofftransportes durch das Material. Im Vergleich mit der Baustoffkorrosion spielt der Stofftransport bei metamorphen Prozessen nur in wenigen Fällen eine größere Rolle (nur bei metasomatischen Prozessen). Wichtiger ist der Wärmetransport. Dieser kann allerdings mit analogen Gesetzmäßigkeiten beschrieben werden wie ein Stofftransport. Als Ergebnis beider Prozesse ergibt sich ein veränderter Phasenbestand mit veränderten mechanischen Eigenschaften, Dichten, Transportkoeffizienten und Volumina.

Der Nutzen einer Simulation metamorpher Prozesse könnte einerseits in einer Überprüfung geologischer Modelle liegen. Andererseits liefern Simulationsberechnungen eigenständig auch immer wieder überraschende, neue Erkenntnisse. Auch bei der Simulation petrologischer Prozesse könnten die in Kapitel 1.1 genannten Vorteile der schnellen rechnerischen Simulation langsamer Prozesse und der Zugänglichkeit extremer Umweltbedingungen von großem Nutzen sein.

Dem Autor sind die Schwierigkeiten der Simulation metamorpher Prozesse durchaus bewußt. Sie liegen zunächst darin, daß natürliche Gesteine relativ inhomogen sind. Bei der Simulation ortsabhängiger Prozesse muß man aber von der Näherung homogener Ortselemente ausgehen. Die Rechenzeit einer solchen Simulation steigt mit der Anzahl der Ortselemente und der Zeitschritte an. Noch problematischer ist jedoch sicherlich die spärliche Kenntnis experimenteller Startwerte für eine Simulation, z.B. von Stoff- und Wärmetransportkoeffizienten sowie von mechanischen Kennwerten von Gesteinen. Solche Daten müßten in diesem Fall als Funktion von Druck und Temperatur über einen weiten Bereich bekannt sein.

Trotzdem ist der Autor sicher, daß Simulationsalgorithmen, die auf der Kombination einer thermodynamischen und kinetischen Berechnung des Phasenbestandes in Verbindung mit Transportprozessen aufbauen, in Zukunft wertvolle Hilfsmittel zur Interpretation geologischer Daten und zur Modellbildung innerhalb der Petrologie sein können. Der Autor hat auf diesen Punkt im Rahmen von zwei Jahrestagungen der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft hingewiesen /146, 153/. Das gegenwärtige Programmsystem kann für entsprechende Forschungsarbeiten zur Verfügung gestellt werden.

9.2 Orts- und zeitabhängige Reaktionsprozesse in anderen Systemen

Eine Simulationsberechnung orts- und zeitabhängiger chemischer Reaktionsprozesse kann überall dort hilfreich sein, wo Experimente im Labor oder Technikum zeitlich und apparativ aufwendig werden oder der Verlauf entsprechender Reaktionen analytisch schwer zu erfassen ist.

Eine Anwendungsmöglichkeit sieht der Autor z.B. in der Simulation der Korrosion von Feuerfestmaterialien. Solche Stoffe sind normalerweise nur im wiedererkalteten Zustand zu analysieren. Dadurch gehen jedoch Informationen über die fluide Phase bei den realen Einsatzbedingungen verloren. Im Simulationsexperiment sind reale Temperaturbedingungen solcher Materialien zumindest grundsätzlich zugänglich.

9.3 Sorptionsprozesse

Der Autor weist darauf hin, daß es innerhalb des thermodynamischen Moduls grundsätzlich möglich ist, Sorptionsprozesse zu berücksichtigen. Die adsorbierte Schicht muß dabei als zusätzliche Phase berücksichtigt werden, für die thermodynamische Daten zur Verfügung stehen müssen. Die thermodynamischen Daten adsorbierter Schichten hängen von der Schichtdicke ab /15/. Aufgrund des sehr komplexen Porensystems mineralischer Baustoffe wären entsprechende Berechnungen sicherlich sehr schwierig. Bei technischen Werkstoffen mit einem sehr engen Porenradienbereich wäre eine Anwendung des Simulationsverfahrens unter Berücksichtigung von Sorptionsprozessen jedoch denkbar.

10. ZUSAMMENFASSUNG

Die Forschung über den chemischen Angriff auf mineralische Baustoffe ist bislang stark von einer phänomenologischen Untersuchungsweise geprägt. Entsprechende Korrosionsversuche im Labor und an realen Bauwerken sind zum Teil sehr langwierig. Ihre Ergebnisse sind nur bedingt auf andere Randbedingungen als die des jeweiligen Experiments übertragbar. Quantitative Aussagen über den orts- und zeitabhängigen Verlauf schädigender Reaktionen sind bislang nur in Einzelfällen möglich. Aus diesen Gründen wurde ein Simulationsmodell für die Korrosion von mineralischen Baustoffen erstellt. Der Nutzen einer solchen rechnerischen Simulation ist eine auf längere Sicht verbesserte Vorhersage von Korrosionsprozessen, also ein Instrument zur Planung und Überwachung von Bauwerken.

Das Simulationsprogramm besteht im wesentlichen aus Modulen zur Berechnung des thermodynamisch und kinetisch stabilen Phasenbestandes, kombiniert mit der Berechnung der Transportprozesse im Porenraum des Materials.

Die thermodynamische Berechnung des stabilen Phasenbestandes beruht auf dem Verfahren von Storey und Van Zeggeren /170,171,176/ zur Optimierung der Gibbs'schen Energie eines Systems. Dieses Verfahren wurde im Hinblick auf die Genauigkeit, die Rechengeschwindigkeit und die Berechnung von Löslichkeitsgleichgewichten verbessert. Die Aktivitätskoeffizienten der gelösten Teilchen werden über das Pitzer-Modell bestimmt. Das thermodynamische Modul ist die Grundlage dafür, daß mit dem gleichen Simulationsverfahren sehr verschiedene Prozesse simuliert werden können. Das Programm entscheidet dabei selbständig über die während des Prozesses ablaufenden chemischen Reaktionen.

Innerhalb des Simulationsverfahrens kann die chemische Kinetik heterogener Reaktionen erster Ordnung berücksichtigt werden. Das Verfahren kann dadurch auch Ungleichgewichtsprozesse erfassen.

Folgende eindimensionale Transportprozesse können simuliert werden: die Diffusion von in der Porenflüssigkeit gelösten Teilchen (inklusive des Einflusses des dabei entstehenden Diffusionspotentials), das kapillare Saugen von Flüssigkeit (auch der damit verbundene "Huckepacktransport" gelöster Teilchen) und die Wasserdampfdiffusion. Die Transportberechnung folgt der sogenannten Makroskopischen Theorie von Kießl /95/. Sie arbeitet mit einem einfa-

chen Vorwärts-Differenzen-Verfahren und verfügt über eine automatische Steuerung der Zeitschrittweite. Zu jedem Zeitschritt und an jedem Ortselement wird eine Aktualisierung der Transportkoeffizienten, eine Aktualisierung der Materialfestigkeit, eine Berechnung der durch treibende Prozesse hervorgerufenen Dehnung und eine Überprüfung von Versagenskriterien durchgeführt.

Die Aktualisierung der Transportkoeffizienten während des Korrosionsprozesses geschieht über Porositätsparameter, die über die Volumenänderungen der festen Phasen des Materials berechnet werden. Über diese Porositätskennwerte werden nach den Ansätzen aus der Dissertation von Gaber /62/ aktualisierte Transportparameter berechnet. Dabei kann nur auf solche Ansätze zurückgegriffen werden, die die Kenntnis der Porenradialverteilung nicht voraussetzen.

Die Aktualisierung der Materialfestigkeit beruht auf dem Ansatz von Balshin /17/, der über die charakteristische Festigkeit der einzelnen Phasen modifiziert wurde. Die Berechnung von Treibdehnungen beruht auf den Konzentrationsänderungen der treibend wirkenden Phasen. Das neu gebildete Volumen dieser Phasen wird proportional zur volumenbezogenen Porenoberfläche auf die Poren des Materials verteilt, in denen eine Kristallisation möglich ist. Aus dem Volumen der treibenden Phasen, das über das jeweilig vorhandene Porenvolumen der einzelnen Porenklassen hinausgeht, wird die makroskopische Dehnung berechnet.

Zur Verifikation des Simulationsmodells wurden Korrosionsversuche im Labor und unter Praxisbedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche wurden den Ergebnissen entsprechender Simulationsberechnungen gegenübergestellt. Zur Durchführung dieser Versuche wurden Proben eines portlandzementgebundenen Mörtels ($w/z=0,6$) und eines carbonatgebundenen Sandsteins hergestellt und deren materialspezifische Ausgangsdaten für die Simulation bestimmt. Dazu gehörte der Ausgangs-Phasenbestand der Materialien, der, soweit dies möglich war, experimentell bestimmt wurde. Außerdem wurden der Feuchttransportkoeffizient FDP nach Kießl /95/, die Sorptionsisotherme, die Natrium- und Kaliumdiffusionskoeffizienten, die Trockenrohichte, die maximale freie Wasseraufnahme, die Flüssigkeitsaufnahmekoeffizienten mit verschiedenen Medien, die offene Porosität, die Porenradialverteilung und die Sauerstoffpermeabilität dieser Materialien experimentell bestimmt. Bei der Anwendung des Simulationsverfahrens kann auf die Ermittlung vieler materialspezifischer Ausgangsdaten zugunsten von Literaturwerten verzichtet werden. Informationsquellen über

entsprechende Daten werden in der Arbeit genannt. Umfangreiche Dateien materialunabhängiger Ausgangsdaten der Simulation wurden im Rahmen der durchgeführten Arbeiten erstellt.

Die hergestellten Proben wurden bei definierten Feuchtebedingungen vorgelagert. Mit diesen Proben wurden bei 25 °C Korrosionsversuche bei einmaliger Befeuchtung mit verschiedenen Medien durchgeführt. Die zylinderförmigen Proben wurden dabei mit einer Grundfläche in Kontakt mit den Lösungen gebracht, so daß zunächst eine Überlagerung eines kapillaren Saugprozesses mit einer Wasserdampfdiffusion und einer Diffusion gelöster Teilchen vorlag. Nach Beendigung des kapillaren Saugens lag ein reiner Diffusionsprozeß vor.

In dem Mörtel wurde durch Einlagerung in zwei verschiedenen stark konzentrierte Natriumsulfatlösungen eine Etringitbildung ausgelöst. Außerdem wurde der Mörtel zur Untersuchung eines lösenden Angriffs in eine saure Essigsäure-Natriumacetat-Pufferlösung eingelagert.

Der Sandstein wurde zur Untersuchung eines lösenden Angriffs ebenfalls in die saure Pufferlösung eingelagert. Durch die Einlagerung von Proben in eine mit Natriumsulfat angereicherte saure Pufferlösung wurde das carbonatische Bindemittel in Gips überführt.

Weitere Korrosionsversuche fanden in der Deponie-Sickerwasserkläranlage der Hausmülldeponie Braunschweig statt, in der durch den Ammoniumgehalt des Abwassers mit einem lösenden Angriff auf zementgebundene Werkstoffe zu rechnen war.

An den korrodierten Proben wurden die Gewichtsveränderungen, die eventuellen Abtragungsraten sowie der Phasenbestand, die Spaltzugfestigkeit, der Kaliumdiffusionskoeffizient, die Trockenrohddichte, die im Quecksilberdruckversuch zugängliche Porosität, der Wasseraufnahmekoeffizient, die maximale freie Wasseraufnahme, der Feuchtetransportkoeffizient FDP, die Porenradienverteilung sowie die eventuell auftretenden Dehnungen jeweils orts- und zeitabhängig untersucht.

Zu den experimentellen Korrosionsversuchen wurden Simulationsberechnungen durchgeführt. Dabei konnten die Reaktionsabläufe der einzelnen Korrosionsversuche und die Veränderungen des Phasenbestandes der Materialien in der Regel

gut wiedergegeben werden. Aus der guten Berechenbarkeit des Phasenbestandes resultiert auch eine gute Berechenbarkeit der jeweiligen Schädigungstiefe der Proben.

Bei fast allen Versuchen, bei denen eine Korrosion der Proben beobachtet werden konnte, traten jedoch Abweichungen zwischen den gemessenen und berechneten Gewichtsveränderungen auf. In vielen Fällen konnten auch große Abweichungen zwischen den gemessenen und berechneten Wasseraufnahmekoeffizienten beobachtet werden. Diese Abweichungen werden in der Diskussion näher erläutert.

Die wichtige Frage, ob sich eine relativ stabile korrodierte Randschicht bildete oder ob das Material durch den chemischen Angriff tiefgreifend abgetragen wurde, konnte von dem Simulationsprogramm auf der Grundlage der vorliegenden Restfestigkeiten der korrodierten Schichten in allen Fällen richtig entschieden werden.

Weitere Abweichungen zwischen den gemessenen und berechneten Werten konnten im Falle der Korrosion des Mörtels in einer hochkonzentrierten Natriumsulfatlösung beobachtet werden. Die durch den Treibprozeß hervorgerufene Zerstörung des Gefüges konnte in den entsprechenden Berechnungen nicht erfaßt werden. Die bei diesem Korrosionsversuch auftretenden Dehnungen konnten jedoch gut simuliert werden. Dies gilt auch für das Korrosionsverhalten der Proben, die in verschiedenen Becken der Deponie-Sickerwasserkläranlage Braunschweig eingelagert wurden. Trotz des hohen Ammoniumgehaltes trat aufgrund der Hydrogencarbonatkonzentration des Sickerwassers kein lösender Angriff auf.

Der Vergleich zwischen den Ergebnissen der Simulationsberechnungen und denen der Korrosionsversuche läßt den Schluß zu, daß das Simulationsverfahren - und zwar ohne Veränderungen am Modell - grundsätzlich geeignet ist, sehr verschiedene Korrosionsvorgänge mineralischer Baustoffe zu simulieren. Außerdem zeigt der Vergleich zwischen Simulation und Experiment, daß die Grundstruktur des Modells - eine Kombination aus einer thermodynamischen und kinetischen Berechnung des Phasenbestandes und einer Berechnung der Transportprozesse im Porensystem des Materials - grundsätzlich richtig ist und "funktioniert".

Abschließend werden Möglichkeiten zur Weiterentwicklung des Verfahrens auf Korrosionsvorgänge bei schnellen Temperaturwechseln und bei wiederholter Be-

feuchtung und Trocknung skizziert. Entsprechende Prozesse können zur Zeit nicht berechnet werden.

Weitere Anwendungsmöglichkeiten eines solchen Simulationsverfahrens werden aufgezeigt im Bereich der Geowissenschaften, der Werkstoffforschung und bei der Simulation von Adsorptionsprozessen.

11. LITERATUR

- /1/ DIN EN 196: Prüfverfahren für Zement. Teil 21: Bestimmung des Chlorid-, Kohlendioxid- und Alkalianteils von Zement. Beuth Verlag, Berlin, 1990
- /2/ DIN V ENV 206: Beton Eigenschaften, Herstellung, Verarbeitung und Gütenachweis. Beuth Verlag, Berlin, 1990
- /3/ Entwurf DIN EN 772: Prüfverfahren für Mauersteine. Teil 21 Bestimmung der offenen Porosität und der Gesamtporosität von Mauersteinen aus Naturstein. Beuth Verlag, Berlin, 1993
- /4/ DIN 4030: Beurteilung betonangreifender Wässer, Böden und Gase. Beuth Verlag, Berlin, 1991
- /5/ DIN 18555: Prüfung von Mörteln mit mineralischen Bindemitteln. Teil 3 Festmörtel. Bestimmung der Biegezugfestigkeit, Druckfestigkeit und Rohdichte. Beuth Verlag, Berlin, 1982
- /6/ DIN 52102: Bestimmung der Dichte, Trockenrohddichte, Dichtigkeitsgrad und Gesamtporosität. Beuth Verlag, Berlin, 1988
- /7/ DIN 66126: Bestimmung der spezifischen Oberfläche disperser Feststoffe mit Durchströmungsverfahren. Beuth Verlag, Berlin, 1989
- /8/ Aja, S.U.; Wood, S.A.; Williams-Kones, A.E.: On estimating the thermodynamic properties of silicate minerals. *European Journal of Mineralogy*, Bd.4, S.1251-1263, 1992
- /9/ Andersson, K.; Allard, B.; Bengtsson, M.; Magnusson, B.: Chemical composition of cement pore solutions. *Cement and Concrete Research*, Bd.19, S.327-332, 1989
- /10/ Argyris, J.H.; Warnke, E.P.; Willam, K.J.: Berechnung von Temperatur- und Feuchtefeldern in Massivbauten nach der Methode der Finiten Elemente. *Deutscher Ausschub für Stahlbeton*, Heft 278. Verlag Ernst u. Sohn, Berlin, 1977
- /11/ Atkins, M.; Bennett, D.G.; Dawes, A.C.; Glasser, F.P.; Kindness, A.; Read, D.: A thermodynamic model for blended cements. *Cement and Concrete Research*, Bd.22, S.497-502, 1992
- /12/ Atzeni, C.; Massidda, L.; Sanna, U.: Effect of pore distribution on strength of hardened cement pastes. In: Maso, J.C. (ed.): *Proceedings of the First International RILEM Congress*. Vol. 1, Chapman and Hall, London, New York, S.195-202, 1987
- /13/ Atzeni, C.; Massidda, L.; Sanna, U.: Effect of water/cement ratio on pore size distribution in hardened cement pastes. Porosity-strength relationship. *Materials Engineering*, Bd.1, S.467-473, 1989

- /14/ Babushkin, V.J.; Matveyev, G.M.; Mchedlov-Petrosyan, O.P.: Thermodynamic of silicates. Springer Verlag, Berlin, 1985
- /15/ Badmann, R.; Stockhausen, N.; Setzer, M.J.: The statistical thickness and the chemical potential of adsorbed water films. Journal of Colloid and Interface Science, Bd.82, S.534-542, 1981
- /16/ Bailey, J.E.; Hampson, C.J.: The chemistry of the aqueous phase of portland cement. Cement and Concrete Research, Bd.12, S.227-236, 1982
- /17/ Balshin, M.Y.: Relation of mechanical properties of powder metals and their porosity and the ultimate properties of porous metal-ceramic materials. Doklady Akademii Nauk, SSSR, Bd.67, S.831-834, 1949
- /18/ Bamforth, P.B.: The relationship between permeability coefficients for concrete obtained using liquid and gas. Magazine of Concrete Research, Bd.39, S.3-11, 1987
- /19/ Beaudoin, J.J.; Ramachandran, V.S.: A new perspective on the hydration characteristics of cement phases. Cement and Concrete Research, Bd.22, S.689-694, 1992
- /20/ Bentrup, H.: Untersuchungen zur Prüfung der Frostwiderstandsfähigkeit von Ziegeln im Hinblick auf lange Lebensdauer. Verlag Shaker, Aachen, 1992
- /21/ Bentz, D.P.; Garboczi, E.J.: Percolation of phases in a three-dimensional cement paste microstructural model. Cement and Concrete Research, Bd.21, S.325-344, 1991
- /22/ Berman, R.G.: Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$. Journal of Petrology, Bd.29, S.445-522, 1988
- /23/ Berman, R.G.; Brown, T.H.; Perkins, E.H.: GEO-CALC: Software for calculation and display of P-T-X phase diagrams. American Mineralogist, Bd.72, S.861-862, 1987
- /24/ Berman, R.G.; Engi, M.; Greenwood, H.J.; Brown, T.H.: Derivation of internally-consistent thermodynamic data by the technique of Mathematical Programming: a review with application to the system $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Journal of Petrology, Bd.27, S.1331-1364, 1986
- /25/ Biczók, I.: Betonkorrosion - Betonschutz. Bauverlag, Wiesbaden, 1968
- /26/ Bijen, J.M.J.M.: Maintenance and repair of concrete structures. Heron, Bd.34, 1989
- /27/ Bjegovic, D.; Ukraincik, V.: Model for an engineering approach to the design of concrete structures in chemically aggressive environments. Materials and Structures, Bd.21, S.198-204, 1988
- /28/ Brdicka, R.: Grundlagen der Physikalischen Chemie. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 15. Aufl., 1982

- /29/ Brodersen, H.A.: Zur Abhängigkeit der Transportvorgänge verschiedener Ionen im Beton von Struktur und Zusammensetzung des Zementsteins. Dissertation, Aachen, 1982
- /30/ Bronstein, I.N.; Semendjajew, K.A.: Taschenbuch der Mathematik. Teubner Verlag, Stuttgart, Verlag Harri Deutsch, Thun, 25. Aufl., 1991
- /31/ Brown, P.W.; LaCroix, P.: The kinetics of ettringite formation. Cement and Concrete Research, Bd.19, S.879-884, 1989
- /32/ Bundesministerium für Forschung und Technologie (Hrsg.): Forschung und Technologie für den Denkmalschutz, 1994
- /33/ Bunte, D.: Zum karbonatisierungsbedingten Verlust der Dauerhaftigkeit von Außenbauteilen aus Stahlbeton. Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, Heft 436. Beuth Verlag, Berlin, 1993
- /34/ Cemic, L.: Thermodynamik in der Mineralogie. Springer Verlag, Berlin, 1988
- /35/ Chartschenko, J.; Volke, K.; Stark, J.: Untersuchungen über den Einfluß des pH-Wertes auf die Ettringitbildung. Wissenschaftliche Zeitschrift, Hochschule für Architektur und Bauwesen, Weimar, Bd.39, Reihe A, S.253-258, 1993
- /36/ Chatterjee, N.D.: Applied mineralogical thermodynamics. Selected topics. Springer Verlag, Berlin, 1991
- /37/ Chatterji, S. and reply of Winslow, D.N.; Cohen, M.D.; Bentz, D.P.; Snyder, K.A.; Garboczi, E.J.: A discussion of the paper "Percolation and pore structure in mortars and concrete" by Winslow, D.M.; Cohen, M.D.; Bentz, D.P.; Snyder, K.A.; Garboczi, E.J.. Cement and Concrete Research, Bd.24, S.1567-1571, 1994
- /38/ Clark, S.P.: Handbook of physical constants. Geological Society of America, Memoir 97, 1966
- /39/ Cohen, M.D.: Theories of expansion in sulfoaluminate - type expansive cements: schools of thought. Cement and Concrete Research, Bd.13, S.809-818, 1983
- /40/ Cohen, M.D.; Bentur, A.: Durability of portland cement-silica fume pastes in magnesium sulfate and sodium sulfate solutions. ACI Materials Journal, Bd.85, S.148-157, 1988
- /41/ Comité Euro-International du Béton (CEB): Durable concrete structures. Design Guide. Thomas Telford, London, 1992
- /42/ Correns, C.W.: Growth and dissolution of crystals under linear pressure. Discussions of the Faraday Society, Bd.5, S.267-271, 1949
- /43/ Correns, C.W.; Steinborn, W.: Experimente zur Messung und Erklärung der sogenannten Kristallisationskraft. Zeitschrift für Kristallographie, Bd.101, S.117-133, 1939
- /44/ Crank, J.: The mathematics of diffusion. Clarendon Press, Oxford, 2. Aufl., 1986

- /45/ Crerar, D.A.: A method for computing multicomponent chemical equilibrium based on equilibrium constants. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Bd.39, S.1375-1384, 1975
- /46/ D'Ans; Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Bd.I. Springer Verlag, Berlin, 1967
- /47/ De Capitani, C.; Brown, T.H.: The computation of chemical equilibrium in complex systems containing non-ideal solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Bd.51, S.2639-2652, 1987
- /48/ De Ceukelaire, L.: The effects of hydrochloric acid on mortar. *Cement and Concrete Research*, Bd.22, S.903-914, 1992
- /49/ Deng, M.; Tang, M.: Formation and expansion of ettringite crystals. *Cement and Concrete Research*, Bd. 24, S.119-126, 1994
- /50/ Diamond, S.: Effects of two danish flyashes on alkali contents of pore solutions of cement-flyash pastes. *Cement and Concrete Research*, Bd.11, S.383-394, 1981
- /51/ Dron, R. and reply of P. Xie; Beaudoin, J.J.: A discussion of the paper "Mechanism of sulphate expansion" by P. Xie and J.J. Beaudoin. *Cement and Concrete Research*, Bd.23, S.745-748, 1993
- /52/ Dron, R.; Brivot, F.: Contribution a l'étude du gonflement ettringitique. 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Bd.5, S.115-120, 1986
- /53/ Duchesne, J.; Reardon, E.J.: Measurement and prediction of portlandite solubility in alkali solutions. *Cement and Concrete Research*, Bd.25, S.1043-1053, 1995
- /54/ Edgar, A.D.: *Experimental petrology*. Oxford University Press, London, 1973
- /55/ Eickemeier, K.: Salzkristallisation in Ziegeln. Diplomarbeit am Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Hamburg in Zusammenarbeit mit dem Arbeitsbereich Bauphysik der TU Hamburg-Harburg, 1995
- /56/ Eitel, W.: *Silicate science Vol. V*. Academic Press, New York, 1966
- /57/ Evans, I.S.: Salt crystallization and rock weathering: a review. *Revue de geomorphologie dynamique*, Bd. 19, Heft 4, S.153-177, 1969/70
- /58/ Everett, D.H.: The thermodynamics of frost damage to porous solids. *Transactions of the Faraday Society*, Bd.57, S.1541-1551, 1961
- /59/ Fitzner, B.; Snelhage, R.: Einfluß der Porenradienverteilung auf das Verwitterungsverhalten ausgewählter Sandsteine. *Bautenschutz und Bausanierung*, Bd.5, S.97-103, 1982
- /60/ Franke, L.; Grabau, J.: Stabilität von Zementstein gegenüber schwefelsauren Wässern. Forschungsprojekt im DFG-Schwerpunktprogramm "Baustoffkorrosion". Kolloquium Braunschweig 1991, Kolloquien Hamburg-Harburg 1993, 1994

- /61/ Franke, L.; Schumann, I.: Substanzerhaltung historischer Mauerwerksbauten. Forschungsbericht 10807013/03 im Auftrag des Umweltbundesamtes, 1994
- /62/ Gaber, K: Einfluß der Porengrößenverteilung in der Mörtelmatrix auf den Transport von Wasser, Chlorid und Sauerstoff in Beton. Dissertation, Universität Darmstadt, 1989
- /63/ Gabrisová, A.; Havlica, J.; Sahu, S.: Stability of calcium sulphoaluminate hydrates in water solutions with various pH values. Cement and Concrete Research, Bd.21, S.1023-1027, 1991
- /64/ Garboczi, E.J.: Permeability, diffusivity, and microstructural parameters: a critical review. Cement and Concrete Research, Bd.20, S.591-601, 1990
- /65/ Garboczi, E.J.: Microstructure and transport properties of concrete. In: Kropp, J.; Hilsdorf, H.K. (ed.): Performance criteria for concrete durability, RILEM Report 12. E & FN Spon, London, S.198-212, 1995
- /66/ Garrecht, H.: Porenstrukturmodelle für den Feuchtehaushalt von Baustoffen mit und ohne Salzbehaftung und rechnerische Anwendung auf Mauerwerk. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1992
- /67/ Geiker, M.; Grube, H.; Luping, T.; Nilsson, L.-O.; Andrade, C.: Laboratory test methods. In: Kropp, J.; Hilsdorf, H.K. (ed.): Performance criteria for concrete durability, RILEM Report 12. E & FN Spon, London, S.213-252, 1995
- /68/ Gertis, K.; Kießl, K.; Werner, H. u.a.: Hygrische Transportphänomene in Baustoffen. Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, Heft 258. Verlag Ernst u. Sohn, Berlin, 1976
- /69/ Girkmann, K.: Flächentragwerke. Springer Verlag, Wien, 6. Aufl., 1978
- /70/ Gollop, R.S.; Taylor, H.F.W.: Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. I. Ordinary portland cement paste. Cement and Concrete Research, Bd.22, S.1027-1038, 1992
- /71/ Gollop, R.S.; Taylor, H.F.W.: Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack III. Sulfate-resisting portland cement: reactions with sodium and magnesium sulfate solutions. Cement and Concrete Research, Bd.25, S.1581-1590, 1995
- /72/ Goto, S.; Roy, D.M.: Diffusion of ions through hardened cement pastes. Cement and Concrete Research, Bd.11, S.751-757, 1981
- /73/ Gräf, H.; Grube, H.: Verfahren zur Prüfung der Durchlässigkeit von Mörtel und Beton gegenüber Gasen und Wasser. Beton, Bd.36, S.184-187 und S.222-226, 1986
- /74/ Greenberg, J.P.; Møller, N.: The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Cl-SO₄-H₂O system to high concentration from 0 to 250 °C. Geochimica et Cosmochimica Acta, Bd.53, S.2503-2518, 1989

- /75/ Grimm, W.-D.: Bildatlas wichtiger Denkmalgesteine der Bundesrepublik Deutschland. Arbeitsheft 50, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, München, 1990
- /76/ Grube, H.; Rechenberg, W.: Betonabtrag durch chemisch angreifende saure Wässer. Beton, Heft 11, S.446-451 und Heft 12, S.495-498, 1987
- /77/ Grube, H.; Spanka, G.: Dichtigkeit von Beton gegenüber organischen Flüssigkeiten. Beton, Heft 4, S.148-151 und Heft 5, S.200-203, 1990
- /78/ Hamfler, H.: Berechnung von Temperatur-, Feuchte- und Verschiebungsfeldern in erhärtenden Betonbauteilen nach der Methode der Finiten Elemente. Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, Heft 395. Beuth Verlag, Berlin, 1988
- /79/ Hamilton, D.L.; Henderson, C.M.B.: The preparation of silicate compositions by a gelling method. Mineralogical Magazine, Bd.36, S.832-838, 1968
- /80/ Harvie, C.E.; Greenberg, J.P.; Weare, J.H.: A chemical equilibrium algorithm for highly non-ideal multiphase systems: Free energy minimization. Geochimica et Cosmochimica Acta, Bd.51, S.1045-1057, 1987
- /81/ Harvie, C.E.; Møller, N.; Weare, J.H.: The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25 °C. Geochimica et Cosmochimica Acta, Bd.48, S.723-751, 1984
- /82/ Hasselmann, D.P.A.: Relation between effects of porosity on strength and Young's Modulus of elasticity of polycrystalline materials. Journal of the American Ceramic Society, Bd.46, S.564-565, 1963
- /83/ Henning, O.; Knöfel, D.: Baustoffchemie. Bauverlag, Wiesbaden, 4. Aufl., 1988
- /84/ Heraeus Quarzschmelze GmbH: Firmenschrift Quarzglas + Quarzglas, Q-A 1/112.2, Hanau
- /85/ Herold, G.: Korrosion zementgebundener Werkstoffe durch lösenden Angriff. Forschungsprojekt im DFG-Schwerpunktprogramm "Baustoffkorrosion". Kolloquium Braunschweig 1991, Kolloquium Hamburg-Harburg 1994
- /86/ Herold, G.: Charakterisierung der Korrosionsschichten von Zementstein nach Einwirkung mineralischer Lösungen. Vortrag auf der Jahrestagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Freiberg 1994. Zusammenfassung in: Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy, Bd.6, S.104, 1994
- /87/ Höglund, L.O.: Some notes on ettringite formation in cementitious materials; influence of hydration and thermodynamic constraints for durability. Cement and Concrete Research, Bd.22, S.217-228, 1992
- /88/ Horvath, A.L.: Handbook of aqueous electrolyte solutions. Ellis Horwood, Chichester, 1985
- /89/ Jambor, J.: Pore structure and strength development of cement composites. Cement and Concrete Research, Bd.20, S.948-954, 1990

- /90/ James, A.N.: Preliminary field studies of rates of dissolution of hydrated cement. Magazine of Concrete Research, Bd.41, S.155-162, 1989
- /91/ Johansen, V.; Thaulow, N.; Idorn, G.M.: Dehnungsreaktionen in Mörtel und Beton. Zement-Kalk-Gips, Bd.47, S.150-155, 1994
- /92/ Justnes, H.; Meland, I.; Bjørgum, J.O.; Krane, J.: A ^{29}Si MAS NMR study of the pozzolanic activity of condensed silica fume and the hydration of Di- and Tricalcium Silicates. In: Justnes, H.; Bjørgum, J.O.; Krane, J.; Meland, I.; Skjetne, T.: The utilization of Nuclear Magnetic Resonance (NMR) in cement and concrete research. SINTEF Report No. STF65 A89071. Trondheim, Norwegen, ISBN 82-595-5878-5, 1989
- /93/ Justnes, H.; Meland, I.; Bjørgum, J.O.; Krane, J.: The mechanism of silica fume action in concrete studied by solid state ^{29}Si MAS NMR. In: Justnes, H.; Bjørgum, J.O.; Krane, J.; Meland, I.; Skjetne, T.: The utilization of Nuclear Magnetic Resonance (NMR) in cement and concrete research. SINTEF Report No. STF65 A89071. Trondheim, Norwegen, ISBN 82-595-5878-5, 1989
- /94/ Kayyali, O.A.: Porosity and compressive strength of cement paste in sulphate solution. Cement and Concrete Research, Bd.19, S.423-433, 1989
- /95/ Kießl, K.: Kapillarer und dampfförmiger Feuchtetransport in mehrschichtigen Bauteilen. Rechnerische Erfassung und bauphysikalische Anwendung. Dissertation, Universität Essen (Gesamthochschule), 1983
- /96/ Kießl, K.; Gertis, K.: Isothermer Feuchtetransport in porösen Baustoffen. In: Gertis, K.; Kießl, K.; Werner, H. u.a.: Hygrische Transportphänomene in Baustoffen. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Heft 258. Verlag Ernst u. Sohn, Berlin, 1976
- /97/ Kießl, K.; Krus, M.; Künzel, H.M.: Weiterentwickelte Meß- und Rechenansätze zur Feuchtebeurteilung von Bauteilen. Praktische Anwendungsbeispiele. Bauphysik, Bd. 15, S.61-67, 1993
- /98/ Kleber, W.: Einführung in die Kristallographie. VEB Verlag Technik, Berlin, 14. Aufl., 1979
- /99/ Knacke, O.; v. Erdberg, R.: The crystallisation pressure of sodium sulphate decahydrate. Berichte der Bunsen-Gesellschaft, Bd.79, S.653-657 (1975)
- /100/ Knoblauch, H.; Schneider, U.: Bauchemie. Werner Verlag, Düsseldorf, 4. Auflage, 1995
- /101/ Knöfel, D.: Betonkorrosion - eine Übersicht. Bautenschutz und Bausanierung, Nr.2, S.50-52 und Nr.3, S.68-72, 1978
- /102/ Knöfel, D.: Ursachen der Natursteinverwitterung - Natursteinschäden an Bauwerken. Bautenschutz und Bausanierung, Bd.3, S.48-54 und S.96-103, 1980
- /103/ Knöfel, D.: Stichwort Baustoffkorrosion. Bauverlag, Wiesbaden, 1982
- /104/ Koryta, J.; Dvorak, J.: Principles of Electrochemistry. John Wiley and Sons, Chichester, N.Y., 1987

- /105/ Krenkler, K.: Chemie des Bauwesens. Band 1: Anorganische Chemie. Springer Verlag, Berlin, 1980
- /106/ Kropp, J.: Karbonatisierung und Transportvorgänge in Zementstein. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1983
- /107/ Krus, M.; Kießl, K.: Ist der Diffusionswiderstand von Baustoffen wirklich feuchteabhängig? IBP-Mitteilung, Bd.18, Nr.208, 1991
- /108/ Künzel, H.M.; Kießl, K.: Berechnung des gekoppelten Wärme- und Feuchte- transports in Bauteilen unter natürlichen Klimarandbedingungen. Vortrag zum Feuchtetag der Deutschen Gesellschaft für Zerstörungsfreie Prüfung, Berlin. DGZfP-Berichtsband 40, S.87-99, 1993
- /109/ Kuzel, H.-J.: Formation of AFm and Aft phases in hydrating portland cements. Proceedings of the Sixteenth International Conference on Cement Microscopy. Richmond, Virginia, S.125-136, 1994
- /110/ Kuzel, H.-J.; Meyer, H.W.: Effect of carbon dioxide on the hydration of pastes. In: Nonat, A.; Mutin, J.C. (ed.): Hydration and setting of cements. E & FN Spon, London, S.137-149, 1992
- /111/ Kuzel, H.-J.; Meyer, H.: Mechanisms of ettringite and monosulfate formation in cement and concrete in the presence of CO_2 . Proceedings of the Fifteenth International Conference on Cement Microscopy. Dallas, Texas, S.191-203, 1993
- /112/ Kuzel, H.-J.; Pöllmann, H.: Hydration of C_3A in the presence of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and CaCO_3 . Cement and Concrete Research, Bd.21, S.885-895, 1991
- /113/ Lea, F.M.: The chemistry of cement and concrete. Edward Arnold Publishers, 3. Aufl., 1970
- /114/ Lutz, P.; Jenisch, R.; Klopfer, H.; Freymuth, H.; Krampf, L.: Lehrbuch der Bauphysik. Teubner Verlag, Stuttgart, 1989
- /115/ Mather, B. and reply of Cohen, M.D.: A discussion of the paper: "Theories of expansion in sulfoaluminate-type cements: schools of thought" by M.D. Cohen. Cement and Concrete Research, Bd.14, S.603-612, 1984
- /116/ Meng, B.: Charakterisierung der Porenstruktur im Hinblick auf die Interpretation von Feuchtettransportvorgängen. Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1993
- /117/ Møller, N.: The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-Ca-Cl-SO₄-H₂O system, to high temperature and concentration. Geochimica et Cosmochimica Acta, Bd.52, S.821-837, 1988
- /118/ Moragues, A.; Macias, A.; Andrade, C.: Equilibria of the chemical composition of the concrete pore solution. Part I: Comparative study of synthetic and extracted solutions. Cement and Concrete Research, Bd.17, S.173-182, 1987

- /119/ Moragues, A.; Macias, A.; Andrade, C.; Losada, J.: Equilibria of the chemical composition of the concrete pore solution. Part II: Calculation of the equilibria constants of the synthetic solutions. *Cement and Concrete Research*, Bd. 18, S.342-350, 1988
- /120/ Moukwa, M.: Characteristics of the attack of cement paste by $MgSO_4$ and $MgCl_2$ from the pore structure measurements. *Cement and Concrete Research*, Bd.20, S.148-158, 1990
- /121/ Nägele, E.W.: Die Rolle von Salzen bei der Verwitterung von mineralischen Baustoffen. Schriftenreihe der Wissenschaftlich-Technischen Arbeitsgemeinschaft für Bauwerkserhaltung und Denkmalpflege e.V., Baierbrunn, Heft 1, 2. Aufl., 1994. Zusammenfassung in: *Bautenschutz und Bausanierung*, Bd.15, S.[26-29], 1992
- /122/ Nelskamp, H.: Untersuchungen zum Angriff von Mineralsäuren auf Beton. Forschungsbericht, gefördert durch die Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel, Nr.2/92 / S 004e. Auch als Heft 65 der Mitteilungen des Instituts für Baustoffkunde und Materialprüfung der Universität Hannover, 1992
- /123/ Newman, J.S.: *Electrochemical systems*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1973
- /124/ Niesel, K.; Schimmelwitz, P.: Zur quantitativen Kennzeichnung des Verwitterungsverhaltens von Naturwerksteinen anhand ihrer Gefügemerkmale. Forschungsbericht 86 der Bundesanstalt für Materialforschung, Berlin. Wirtschaftsverlag NW, Verlag für neue Wissenschaft, Bremerhaven, 1982
- /125/ Oberbeck, N.: Instationärer Wärme-Feuchte-Schadstofftransport in Beton, Theorie und Berechnung. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1994
- /126/ Odler, I.; Rössler, M.: Investigations on the relationship between porosity structure and strength of hydrated portland cement pastes. II. Effect of pore structure and of degree of hydration. *Cement and Concrete Research*, Bd.15, S.401-410, 1985
- /127/ Pabalan, R.T.; Pitzer, K.S.: Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures and the prediction of mineral solubilities to high temperatures for mixtures in the system Na-K-Mg-Cl-SO₄-OH-H₂O. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Bd.51, S.2429-2443, 1987
- /128/ Page, C.L.; Short, N.R.; El Tarras, A.: Diffusion of chloride ions in hardened cement paste. *Cement and Concrete Research*, Bd.11, S.395-406, 1981
- /129/ Pavlík, V.: Corrosion of hardened cement paste by acetic and nitric acids. Part I. Calculation of corrosion depth. *Cement and Concrete Research*, Bd.24, S.551-562, 1994
- /130/ Piasta, W.G.; Schneider, U.: Deformations and elastic modulus of concrete under sustained compression and sulphate attack. *Cement and Concrete Research*, Bd.22, S.149-158, 1992

- /131/ Pitzer, K.S.: Ion interaction approach: theory and data correlation. In: Pitzer, K.S. (ed.): Activity coefficients in electrolyte solutions. CRC Press, Boca Raton, S.75-154, 2. Aufl., 1991
- /132/ Pöllmann, H.: Die Kristallchemie der Neubildungen bei Einwirkung von Schadstoffen auf hydraulische Bindemittel. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1984
- /133/ Poellmann, H.; Auer, St.; Kuzel H.-J.: Solid solution of ettringites, Part II: Incorporation of $B(OH)_4^-$ and CrO_4^{2-} in $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$. Cement and Concrete Research, Bd.23, S.422-430, 1993
- /134/ Poellmann, H.; Kuzel, H.-J.; Wenda, R.: Solid solution of ettringites, Part I: Incorporation of OH^- and CO_3^{2-} in $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$. Cement and Concrete Research, Bd.20, S.941-947, 1990
- /135/ Rayment, D.L.: The electron microprobe analysis of the C-S-H phases in a 136 year old cement paste. Cement and Concrete Research, Bd.16, S.341-344, 1986
- /136/ Reardon, E.J.: An ion interaction model for the determination of chemical equilibrium in cement/water systems. Cement and Concrete Research, Bd.20, S.175-192, 1990
- /137/ Reinsch, D.: Natursteinkunde. Enke Verlag, Stuttgart, 1991
- /138/ Robie, R.A.; Hemingway, B.S.; Fisher, J.R.: Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 Bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures. United States Geological Survey Bulletin 1452, Washington, 1979
- /139/ Rostásy, F.S.: Chemischer Angriff auf Beton in einer Deponie-Sickerwasserkläranlage - Folgerungen für die Bauausführung. Forschungsauftrag des Landes Niedersachsen. Bericht in Vorbereitung.
- /140/ Rostásy, F.S.; Onken, P.: Wirksame Betonzugfestigkeit im Bauwerk bei früh einsetzendem Temperaturzwang. Forschungsbericht, gefördert durch die Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen mit Unterstützung des Deutschen Beton Vereins. DBV-Nr.126, AIF-Nr.7855. TU Braunschweig, 1992
- /141/ Ryshkewitch, E.: Compression strength of porous sintered alumina and zirkonia. Journal of the American Ceramic Society, Bd.36, S.65-68, 1953
- /142/ Schießl, P.: Zur Frage der zulässigen Ribbreite und der erforderlichen Betondeckung im Stahlbetonbau unter besonderer Berücksichtigung der Karbonatisierungstiefe des Betons. Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, Heft 255. Beuth Verlag, Berlin, 1976
- /143/ Schiller, K.K.: Skeleton strength and critical porosity in set sulphate plasters. British Journal of Applied Physics, Bd.11, S.338-348, 1960
- /144/ Schlegel, H.G.: Allgemeine Mikrobiologie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 7. Aufl., 1992

- /145/ Schmidt, F.: Dauerhafter Beton für Deponiebauwerke. Entwicklung und Erprobung verschiedener Rezepturen. In: Budelmann, H. (Hrsg.): Technologie und Anwendung der Baustoffe. Festschrift zum 60. Geburtstag von F.S. Rostásy. Ernst & Sohn, Berlin, S.135-142, 1992
- /146/ Schmidt, F.; Rostásy, F.S.: Rechnergestützte Simulation von chemisch-mineralogischen Umwandlungsprozessen in ausgedehnten, inhomogenen Körpern. Poster auf der Gemeinschaftstagung der Deutschen und der österreichischen Mineralogischen Gesellschaft, Salzburg 1991. Zusammenfassung in: Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy, Bd.3, Nr.1, S.231, 1991
- /147/ Schmidt, F.; Rostásy, F.S.: A method for the calculation of the chemical composition of the concrete pore solution. Cement and Concrete Research, Bd.23, S.1159-1168, 1993
- /148/ Schmidt, F.; Rostásy, F.S.; Budelmann, H.: Entwicklung und Erprobung von Rezepturen für extrem dichten und dauerhaften Beton für Bauwerke für den Gewässerschutz. Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben, gefördert mit Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der TU Braunschweig, 1992
- /149/ Schmidt, F.; Rostásy, F.S.; Budelmann, H.: Zeitrafferversuche an Beton in Deponiesickerwasser und Lebensdauerprognose für Betonbauteile in der Sonderabfalldeponie Hoheneggelsen. Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben, gefördert mit Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der TU Braunschweig, 1993
- /150/ Schmidt, F.; Rostásy, F.S.; Budelmann, H.; Onken, P.; Wagner, D.: Belebungsbecken in Abwasserbehandlungsanlagen - In-Situ-Untersuchungen des Betonangriffs und Folgerungen für die Bauwerksdichtigkeit. Sachstandsbericht zum laufenden Forschungsvorhaben, gefördert mit Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der TU Braunschweig, 1993
- /151/ Schmidt-Döhl, F.; Budelmann, H.: Beton für Deponiebauwerke, Rezepturen und Lebensdauerprognose. In: Forschungsarbeiten 1990-1994, Heft 109 der Schriftenreihe des Instituts für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der TU Braunschweig, ISBN 3-89288-088-3, S.91-94, 1994
- /152/ Schmidt-Döhl, F.; Budelmann, H.; Onken, P.; Wagner, D.: Untersuchung des Betonangriffs in einem Belebungsbecken der Abwasserbehandlungsanlage Braunschweig-Watenbüttel. In: Forschungsarbeiten 1990-1994, Heft 109 der Schriftenreihe des Instituts für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der TU Braunschweig, ISBN 3-89288-088-3, S.95-96, 1994
- /153/ Schmidt-Döhl, F.; Rostásy, F.S.: Ein Modell zur Simulation von Baustoffkorrosion und seine Übertragung auf petrologische Prozesse. Vortrag auf der Jahrestagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Freiberg 1994. Zusammenfassung in: Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy, Bd.6, S.250, 1994
- /154/ Schmidt-Döhl, F.; Rostásy, F.S.: Crystallization and hydration pressure or formation pressure of solid phases. Cement and Concrete Research, Bd.25, S.255-256, 1995

- 155/ Schneider, U.; Nägele, E.: Bauchemische Aspekte der Korrosion mineralischer Baustoffe. TIZ-Fachberichte, Bd.111, S.88-94, 1987
- /156/ Schneider, U.; Nägele, E.: Stress corrosion of cement mortars in ammoniumsulfate solution. Cement and Concrete Research, Bd.23, S.13-19, 1993
- /157/ Schneider, U.; Nägele, E.; Dumat, F.: Stress corrosion initiated cracking of concrete. Cement and Concrete Research, Bd.16, S.535-544, 1986
- /158/ Schneider, U.; Piasta, J.; Nägele, E.; Piasta, W.: Stress corrosion of cementitious materials in sulphate solutions. Materials and Structures, Bd.23, S.110-115, 1990
- /159/ Schulze, W.: Einführung in die Baustoffprüfung. VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, 3. Aufl., 1972
- /160/ Searls, C.L.; Thomassen, S.E.: Deterioration mechanism in sandstone. In: Baker, J.M. et al.: Durability of building materials and components. E & FN Spon, London, 1991
- /161/ Setzer, M.J.: Einfluß des Wassergehaltes auf die Eigenschaften des erhärteten Betons. Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, Heft 280, S.43-117, Verlag Ernst u. Sohn, Berlin, 1977
- /162/ Shock, E.L.; Helgeson, H.C.; Sverjensky, D.A.: Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Standard partial molal properties of inorganic neutral species. Geochimica et Cosmochimica Acta, Bd.53, S.2157-2183, 1989
- /163/ Siedel, H.: Zur sekundären Ettringitbildung in wärmebehandelten Betonen. Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy, Bd.4, S.262, 1992
- /164/ Skalny, J.P. (ed.): Materials science of concrete, Vol.I. American Ceramic Society, Westerville, 1989
- /165/ Skalny, J.P. (ed.): Materials science of concrete, Vol.III. American Ceramic Society, Westerville, 1992
- /166/ Skalny, J.P.; Mindess, S. (ed.): Materials science of concrete, Vol.II. American Ceramic Society, Westerville, 1991
- /167/ Spornraft, H.: Zum Verhalten von Normalbeton gegenüber aliphatischen chlorierten Kohlenwasserstoffen. Dissertation, Universität der Bundeswehr München, 1992
- /168/ Stöcker, H. (Hrsg.): Taschenbuch mathematischer Formeln und moderner Verfahren. Verlag Harri Deutsch, Thun, 2. Aufl., 1993
- /169/ Stolte, A.: Die Bedeutung des Hydratationsgrades für den Baustoff Beton und seine experimentelle Ermittlung. Diplomarbeit am Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der TU Braunschweig, 1993

- /170/ Storey, S.H.; Van Zeggeren, F.: Computation of chemical equilibrium compositions. Canadian Journal of Chemical Engineering, Bd.42, S.54-55, 1964
- /171/ Storey, S.H.; Van Zeggeren, F.: Computation of chemical equilibrium compositions II. Canadian Journal of Chemical Engineering, Bd.48, S.591-593, 1970
- /172/ Stürmer, S.; Müller, A.; Stark, J.: Hydration of C_3A and $C_2(A,F)$ - separated from sulphate-resisting and white portland cement - under conditions of normal hardening and heat treatment. Cement and Concrete Research, Bd.24, S.503-513, 1994
- /173/ Taylor, H.F.W.: Cement Chemistry. Academic Press, London, 1990
- /174/ Tong, L.; Yang, N.: Hydration products of calcium aluminoferrite in the presence of gypsum. Cement and Concrete Research, Bd.24, S.150-158, 1994
- /175/ Tröger, W.E.: Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale, Teil 1. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 4. Auflage, 1971
- /176/ Van Zeggeren, F.; Storey, S.H.: The computation of chemical equilibrium. Cambridge University Press, London, 1970
- /177/ Verein Deutscher Zementwerke e.V.: Bestimmung der Phasenzusammensetzung von Zementen. Schriftenreihe der Zementindustrie, Heft 29, 1962
- /178/ Volkwein, A.: Untersuchungen über das Eindringen von Wasser und Chlorid in Beton. Dissertation, Technische Universität München, 1991
- /179/ Wang, J.G.: Sulfate attack on hardened cement paste. Cement and Concrete Research, Bd.24, S.735-742, 1994
- /180/ Watson, A.J.; Oyeka, C.C.: Oil permeability of hardened cement pastes and concrete. Magazine of Concrete Research, Bd.33, S.85-95, 1981
- /181/ Weast, R.C.; Astle, M.J.; Beyer, W.H.: CRC Handbook of chemistry and physics. CRC Press, Boca Raton, 66. Aufl., 1986
- /182/ Weber, H.: Fassadenschutz. Expert-Verlag, Grafenau, 1980
- /183/ Werner, K.-C.: Untersuchungen zur Spannungskorrosion an hydraulischen Bindemitteln. Dissertation, Technische Universität Clausthal, 1994
- /184/ Wilke, K.Th.; Bohm, J.: Kristallzüchtung, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin; Verlag Harri Deutsch, Thun. 2. Aufl., 1988
- /185/ Wilson, A.J.C. (ed.): International Tables for Crystallographie, Vol. C. Kluwer Academic Publishers, Dodrecht, Boston, London, 1992
- /186/ Winkler, E.M.: Stone properties, durability in man's environment. Springer Verlag, Wien, New York, 1973
- /187/ Winkler, E.M.; Singer, P.C.: Crystallization pressure of salts in stone and concrete. Geological Society of America Bulletin, Bd.83, S.3509-3514, 1972

- /188/ Winkler, E.M.; Wilhelm, E.J.: Salt burst by hydration pressures in architectural stone in urban atmosphere. Geological Society of America Bulletin, Bd.81, S.567-572, 1970
- /189/ Winslow, D.N.; Cohen, M.D.; Bentz, D.P.; Snyder, K.A.; Garboczi, E.J.: Percolation and pore structure in mortars and concrete. Cement and Concrete Research, Bd.24, S.25-37, 1994
- /190/ Wittke, B.: Lager- und Abfüllanlagen für Gefahrstoffe. VDI Berichte Nr.726, S.345-375, 1989
- /191/ Wittmann, F.H.: Grundlagen eines Modells zur Beschreibung charakteristischer Eigenschaften des Betons. Deutscher Ausschluß für Stahlbeton, Heft 290, S.43-101, Verlag Ernst u. Sohn, Berlin, 1977
- /192/ Wölfel, E.R.: Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, Wiesbaden, 2. Aufl., 1981
- /193/ Xie, P.; Beaudoin, J.J.: Mechanism of sulphate expansion. I. Thermodynamic principle of crystallization pressure. Cement and Concrete Research, Bd.22, S.631-640, 1992
- /194/ Xie, P.; Beaudoin, J.J.: Mechanism of sulphate expansion. II. Validation of thermodynamic theory. Cement and Concrete Research, Bd.22, S.845-854, 1992
- /195/ Zivica, V.; Szabo, V.: The behaviour of cement composite under compression load at sulphate attack. Cement and Concrete Research, Bd.24, S.1475-1484, 1994

VERZEICHNIS DER BISHER IN DER SCHRIFTENREIHE DES IBMB ERSCHIENENEN HEFTE (ISSN 0178-5796)

In der Schriftenreihe "Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig - ISSN 0178-5796 (Heft 1 bis 16 als "Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig", Heft 17 bis 39 als "Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig") sind bisher die nachfolgend aufgeführten Hefte erschienen.

Sie können bezogen werden von:

Institut für Baustoffe, Massivbau
und Brandschutz der Technischen
Universität Braunschweig / Bibliothek
Beethovenstraße 52
38106 Braunschweig

Tel. (05 31) 3 91-54 54
Fax (05 31) 3 91-45 73
E-Mail dienelt@ws60.ibmb.bau.tu-bs.de

oder über jede Buchhandlung.

Kosten:

Je nach Umfang zwischen DM 10,- und
DM 55,-.

Vergriffene Hefte (s. u.) können als Kopien gegen Erstattung der Kopierkosten bezogen werden.

Vergriffene Hefte:

1 - 4, 7 - 16, 19, 23, 27, 28, 30, 32 - 35, 42,
45, 55, 56

Heft 1:

Deters, R.: Über das Verdunstungsverhalten und den Nachweis ölgiger Holzschutzmittel. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, 1962; Zugl.: Dissertation, Technische Hochschule Braunschweig, 1962

Heft 2:

Kordina, K.: Das Verhalten von Stahlbeton- und Spannbetonbauteilen unter Feuerangriff. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, 1963; Sonderdruck aus: Beton 13(1962), S. 11-18, 81-84

Heft 3:

Eibl, J.: Zur Stabilitätsfrage des Zweigelenkbogens mit biegeweichem Zugband und schlaffen Hängestangen. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, 1963; Zugl.: Dissertation, Technische Hochschule Braunschweig, 1963

Heft 4:

Kordina, K.; Eibl, J.: Ein Verfahren zur Bestimmung des Vorspanverlustes infolge Schlupf in der Verankerung. Zur Frage der Temperaturbeanspruchung von kreiszylindrischen Stahlbetonsilos. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, 1964; Sonderdruck aus: Beton- und Stahlbetonbau 58(1963), S. 265-268; 59(1964), S. 1-11

Heft 5:

Ertingshausen, H.: Über den Schalungsdruck von Frischbeton. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, 1965; Zugl.: Dissertation, Technische Hochschule Hannover, 1965

Heft 6:

Waubke, N.V.: Transportphänomene in Betonporen. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, 1966; Zugl.: Dissertation, Technische Hochschule Braunschweig, 1968

Heft 7:

Ehm, H.: Ein Beitrag zur rechnerischen Bemessung von brandbeanspruchten balkenartigen Stahlbetonbauteilen. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, 1967; Zugl.: Dissertation, Technische Hochschule Braunschweig, 1967

Heft 8:

Steinert, J.: Möglichkeiten der Bestimmung der kritischen Last von Stab- und Flächentragwerken mit Hilfe ihrer Eigenfrequenz. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, 1967; Zugl.: Dissertation, Technische Hochschule Braunschweig, 1967

Heft 9:

Lämmke, A.: Untersuchungen an dämmschichtbildenden Feuerschutzmitteln. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, 1967; Zugl.: Dissertation, Technische Hochschule Braunschweig, 1967

Heft 10:

Rafla, K.: Beitrag zur Frage der Kippstabilität aufgehängter Träger. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, 1968; Zugl.: Dissertation, Technische Hochschule Braunschweig, 1968

Heft 11:

Ivanyi, G.: Die Traglast von offenen, kreisförmigen Stahlbetonquerschnitten: Brazier-Effekt. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, 1968; Zugl.: Dissertation, Technische Hochschule Braunschweig, 1968

Heft 12:

Meyer-Ottens, C.: Brandverhalten verschiedener Bauplatten aus Baustoffen der Klassen A und B. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, 1969

Heft 13:

Fuchs, G.: Zum Tragverhalten von kreisförmigen Doppelsilos unter Berücksichtigung der Eigensteifigkeit des Füllgutes. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, 1968; Zugl.: Dissertation, Technische Hochschule Braunschweig, 1968

Heft 14:

Meyer-Ottens, C.: Wände aus Holz und Holzwerkstoffen unter Feuerangriff. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, 1970; Sonderdruck aus: Mitteilungen der Deutschen Gesellschaft für Holzforschung, H.56(1969)

Heft 15:

Lewandowski, R.: Beurteilung von Bauwerksfestigkeiten anhand von Betongü-tewürfeln und -bohrproben. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, 1970; Zugl.: Dissertation, Technische Hochschule Braunschweig, 1970

Heft 16:

Neubauer, F.-J.: Untersuchungen zur Frage der Rissicherung von leichten Trennwänden aus Gips-Wandbauplatten. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, 1970; Zugl.: Dissertation, Technische Hochschule Braunschweig, 1969

Heft 17:

Meyer-Ottens, C.; Kordina, K.: Gutachten über das Brandverhalten von Bauteilen aus dampfgehärtetem Gasbeton: aufgestellt für den Fachverband Gasbetonindustrie. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1970

Heft 17:

Meyer-Ottens, C.; Kordina, K.: Gutachten über das Brandverhalten von Bauteilen aus dampfgehärtetem Gasbeton. Erw. Neuaufl. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1974

Heft 18:

Bödeker, W.: Die Stahlblech-Holz-Nagelverbindung und ihre Anwendung: Grundlagen und Bemessungsvorschläge. Braunschweig, Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1971; Zugl.: Dissertation, Technische Hochschule Braunschweig, 1971, ISBN 3-89288-057-3

Heft 19:

Meyer-Ottens, C.: Bauaufsichtliche Brandschutzvorschriften: Beispiele für ihre Erfüllung bei Wänden, Brandwänden und Decken. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1971

Heft 20:

Liermann, K.: Das Trag- und Verformungsverhalten von Stahlbetonbrückenpfeilern mit Rollenlagern. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1972; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1972, ISBN 3-89288-056-5

Heft 22:

Nürnberg, U.: Zur Frage des Spannungsrißkorrosionsverhaltens kohlenstoffarmer Betonstähle in Nitratlösungen unter Berücksichtigung praxisnaher Verhältnisse. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1972; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1972, ISBN 3-89288-054-9

Heft 23:

Meyer-Ottens, C.: Zur Frage der Abplatzungen an Betonbauteilen aus Normalbeton bei Brandbeanspruchung. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1972; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1972

Heft 24:

El-Arousy, T.H.: Über die Steinkohlenflugasche und ihre Wirkung auf die Eigenschaften von Leichtbeton mit geschlossenem Gefüge im frischen und festen Zustand. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1973; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1973, ISBN 3-89288-053-0

Heft 25:

Rieche, G.: Mechanismen der Spannungskorrosion von Spannstählen im Hinblick auf ihr Verhalten in Spannbetonkonstruktionen. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1973; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1973, ISBN 3-89288-052-2

Heft 26:

Tennstedt, E.: Beitrag zur rechnerischen Ermittlung von Zwangsschnittgrößen unter Berücksichtigung des wirklichen Verformungsverhaltens des Stahlbetons. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1974; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1974, ISBN 3-89288-051-4

Heft 27:

Schneider, U.: Zur Kinetik festigkeitsmindernder Reaktionen in Normalbetonen bei hohen Temperaturen. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1973; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1973

Heft 28:

Neisecke, J.: Ein dreiparametrisches, komplexes Ultraschall-Prüfverfahren für die zerstörungsfreie Materialprüfung im Bauwesen. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1974; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1974, ISBN 3-89288-050-6

Heft 29:

Kordina, K.; Maack, P.; Hjorth, O.: Traglastermittlung an Stahlbeton-Druckgliedern. Schlußbericht (AIF-Nr. 956). Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1974, ISBN 3-89288-048-4

Heft 30:

Eibl, J.; Ivanyi, G.: Berücksichtigung der Torsionssteifigkeit von Randbalken bei Stahlbetondecken. Schlußbericht, Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1974

Heft 31:

Kordina, K.; Janko, B.: Stabilitätsnachweise von Rahmensystemen im Stahlbetonbau. Schlußbericht (AIF-Nr. 1388), Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1974, ISBN 3-89288-049-2

Heft 32:

Hjorth, O.: Ein Beitrag zur Frage der Festigkeiten und des Verbundverhaltens von Stahl und Beton bei hohen Beanspruchungsgeschwindigkeiten. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1976; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1975

Heft 33:

Klingsch, W.: Traglastberechnung instationär thermisch belasteter schlanker Stahlbetondruckglieder mittels zwei- und dreidimensionaler Diskretisierung. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1976; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1976

Heft 34:

Djamou, F.: Thermische Zerstörung natürlicher Zuschlagstoffe im Beton. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1977; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1977

Heft 35:

Haksever, A.: Zur Frage des Trag- und Verformungsverhaltens ebener Stahlbetonrahmen im Brandfall. Braunschweig. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1977; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1977

Heft 36:

Storkebaum, K.-H.: Ein Beitrag zur Traglastermittlung von vierseitig gelagerten Stahlbetonwänden. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1977; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1977, ISBN 3-89288-045-X

Heft 37:

Bechtold, R.: Zur thermischen Beanspruchung von Außenstützen im Brandfall. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1977; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1977, ISBN 3-89288-046-8

Heft 38:

Steinert, J.: Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit von Kiesbeton aus dem Wassereindringverhalten. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1977; Unveränderter Nachdruck der Erstveröffentlichung Bad Honnef, Osang, 1977 (Zivilschutzforschung, Bd. 7)

Heft 39:

Weiß, R.: Ein haufwerkstheoretisches Modell der Restfestigkeit geschädigter Betone. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1978; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1978, ISBN 3-89288-047-6

Heft 40:

Alda, W.: Zum Schwingkriechen von Beton. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1978; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1978, ISBN 3-89288-035-2

Heft 41:

Teutsch, M.: Trag- und Verformungsverhalten von Stahlbeton- und Spannbetonbalken mit rechteckigem Querschnitt unter kombinierter Beanspruchung aus Biegung, Querkraft und Torsion. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1979; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1979, ISBN 3-89288-036-0

Heft 42:

Schneider, U.: Ein Beitrag zur Frage des Kriechens und der Relaxation von Beton unter hohen Temperaturen. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1979; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1979

Heft 43:

Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz: Veröffentlichungen 1967 bis 1979. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1979, ISBN 3-89288-037-9

Heft 44:

Kordina, K.; Fröning, H.: Druckmessungen in Silozellen mit einer neu entwickelten Sonde. Abschlußbericht, Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1979, ISBN 3-89288-038-7

Heft 45:

Henke, V.: Ein Beitrag zur Zuverlässigkeit frei gelagerter Stahlbetonstützen unter genormter Brandeinwirkung. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1980; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1980

Heft 46:

Schneider, U.; Haksever, A.: Wärmebilanzrechnungen für Brandräume mit unterschiedlichen Randbedingungen (Teil 1). Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1980

Heft 47:

Walter, R.: Partiiell brandbeanspruchte Stahlbetondecken: Berechnung des inneren Zwanges mit einem Scheibenmodell. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1981; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1981, ISBN 3-89288-039-5

Heft 48:

Svensvik, B.: Zum Verformungsverhalten gerissener Stahlbetonbalken unter Einschluß der Mitwirkung des Betons auf Zug in Abhängigkeit von Last und Zeit. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1981; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1981, ISBN 3-89288-040-9

Heft 49:

Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz: Veröffentlichungen 1967 bis 1981. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1981, ISBN 3-89288-041-7

Heft 50:

Ojha, S.K.: Die Steifigkeit und das Verformungsverhalten von Stahlbeton- und Spannbetonbalken unter kombinierter Beanspruchung aus Torsion, Biegemoment, Querkraft und Axialkraft. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1982, ISBN 3-89288-042-5

Heft 51:

Henke, V.: Zusammenstellung und Anwendung Bayes'scher Verfahren bei der Stichprobenbeurteilung. Projekt D1 des SFB 148. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1982, ISBN 3-89288-043-3

Heft 52:

Haksever, A.: Stahlbetonstützen mit Rechteckquerschnitten bei natürlichen Bränden. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1982; Zugl.: Habil.-Schr., Technische Universität Istanbul, 1982, ISBN 3-89288-044-1

Heft 53:

Weber, V.: Untersuchung des Riß- und Verformungsverhaltens segmentärer Spannbetonbauteile. Braunschweig, Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1982; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1982, ISBN 3-89288-017-4

Heft 54:

Ranisch, E.-H.: Zur Tragfähigkeit von Verklebungen zwischen Baustahl und Beton: geklebte Bewehrung. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1982; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1982

Heft 54:

Ranisch, E.-H.: Zur Tragfähigkeit von Verklebungen zwischen Baustahl und Beton: geklebte Bewehrung. Unveränderter Nachdruck der Ausgabe 1982. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1986; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1982, ISBN 3-89288-010-7

Heft 55:

Wiedemann, G.: Zum Einfluß tiefer Temperaturen auf Festigkeit und Verformung von Beton. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1982; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1982

Heft 56:

Timm, R.: Ein geometrisch und physikalisch nichtlineares Rechenmodell zur optimalen Biegebemessung ebener Stahlbetonrahmen. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1982; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1982, ISBN 3-89288-018-2

Heft 57:

Diederichs, U.: Untersuchungen über den Verbund zwischen Stahl und Beton bei hohen Temperaturen. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1983; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1983, ISBN 3-89288-019-0

Heft 58:

Schneider, U.: Wärmebilanzrechnungen in Verbindung mit Versuchen in Brandräumen (Teil 2). Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1983, ISBN 3-89288-020-4

Heft 59:

Dobbernack, R.: Wärmebilanzrechnungen in Brandräumen unter Berücksichtigung der Mehrzonenmodellbildung (Teil 3). Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1983, ISBN 3-89288-021-2

Heft 60:

Hillger, W.: Verbesserungen und Erweiterungen von Ultraschallprüfverfahren zur zerstörungsfreien Fehlstellen- und Qualitätskontrolle von Betonbauteilen. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1983; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1983, ISBN 3-89288-014-X

Heft 61:

Blume, F.: Zur Wirklichkeitsnähe der Lastannahmen in Silovorschriften für Zellen aus Stahlbeton und Spannbeton. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1984; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1984, ISBN 3-89288-013-1

Heft 62:

Nölting, D.: Das Durchstanzen von Platten aus Stahlbeton : Tragverhalten, Berechnung, Bemessung. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1984; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1984, ISBN 3-89288-012-3

Heft 63:

Wesche, J.: Brandverhalten von Stahlbetonplatten im baupraktischen Einbauzustand. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1985; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1985, ISBN 3-89288-009-3

Heft 64:

Droese, S.: Untersuchungen zur Technologie des Gleitschalungsbau. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1985; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1985, ISBN 3-89288-000-X

Heft 65:

Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz: Forschungsarbeiten 1978 - 1983. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1984, ISBN 3-89288-001-8

Heft 66:

Hegger, J.: Einfluß der Verbundart auf die Grenztragfähigkeit von Spannbetonbalken. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1985; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1985, ISBN 3-89288-002-6

Heft 67:

Kepp, B.: Zum Tragverhalten von Verankerungen für hochfeste Stäbe aus Glasfaserverbundwerkstoff als Bewehrung im Spannbetonbau. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1985; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1985, ISBN 3-89288-003-4

Heft 68:

Sager, H.: Zum Einfluß hoher Temperaturen auf das Verbundverhalten von einbetonierten Bewehrungsstäben. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1985; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1985, ISBN 3-89288-004-2

Heft 69:

Haß, R.: Zur praxisgerechten brandschutztechnischen Beurteilung von Stützen aus Stahl und Beton. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1986; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1986, ISBN 3-89288-005-0

Heft 70:

Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz: 17. Forschungskolloquium des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton, März 1986, Kurzfassungen der Beiträge. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1986, ISBN 3-89288-006-9

Heft 71:

Ehm, C.: Versuche zur Festigkeit und Verformung von Beton unter zweiaxialer Beanspruchung und hohen Temperaturen. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1986; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1986, ISBN 3-89288-007-7

Heft 72:

Hartwich, K.: Zum Riß- und Verformungsverhalten von Stahlfaserverstärkten Stahlbetonstäben unter Längszug. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1986; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1986, ISBN 3-89288-008-5

Heft 73:

Scheuermann, J.: Zum Einfluß tiefer Temperaturen auf Verbund und Rißbildung von Stahlbetonbauteilen. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1987; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1987, ISBN 3-89288-011-5

Heft 74:

Hinrichsmeyer, K.: Strukturorientierte Analyse und Modellbeschreibung der thermischen Schädigung von Beton. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1987; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1987, ISBN 3-89288-015-8

Heft 75:

Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz: Fachseminar Neue Bemessungsregeln durch Änderung der Stahlbeton- und Spannbetonvorschriften DIN 1045, DIN 4227, Juni 1986, Kurzfassungen der Beiträge. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1986, ISBN 3-89288-022-0

Heft 76:

Budelmann, H.: Zum Einfluß erhöhter Temperaturen auf Festigkeit und Verformung von Beton mit unterschiedlichen Feuchtegehalten. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1987; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1987, ISBN 3-89288-016-6

Heft 77:

Großmann, F.: Spannungen und bruchmechanische Vorgänge im Normbeton unter Zugbeanspruchung. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1987; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1987, ISBN 3-89288-023-9

Heft 78:

Rohling, A.: Zum Einfluß des Verbundkriechens auf die Rißbreitenentwicklung sowie auf die Mitwirkung des Betons zwischen den Rissen. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1987; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1987, ISBN 3-89288-024-7

Heft 79:

Henning, W.: Zwangrißbildung und Bewehrung von Stahlbetonwänden auf steifen Unterbauten. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1987; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1987, ISBN 3-89288-025-5

Heft 80:

Richter, E.: Zur Berechnung der Biegetragfähigkeit brandbeanspruchter Spannbetonbauteile unter Berücksichtigung geeigneter Vereinfachungen für die Materialgesetze. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1987; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1987, ISBN 3-89288-026-3

Heft 81:

Kiel, M.: Nichtlineare Berechnung ebener Stahlbetonflächentragwerke unter Einschuß von Brandbeanspruchung. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1987; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1987, ISBN 3-89288-027-1

Heft 82:

Konietzko, A.: Polymerspezifische Auswirkungen auf das Tragverhalten modifizierter zementgebundener Betone (PCC). Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1988; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1988, ISBN 3-89288-028-X

Heft 83:

Grzeschkowitz, R.: Zum Trag- und Verformungsverhalten schlanker Stahlbetonstützen unter besonderer Berücksichtigung der schiefen Biegung. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1988; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1988, ISBN 3-89288-030-1

Heft 84:

Wiese, J.: Zum Trag- und Verformungsverhalten von Stahlbetonplatten unter partieller Brandbeanspruchung. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1988; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1988, ISBN 3-89288-031-X

Heft 85:

Rudolph, K.: Traglastberechnung zweiachsig biegebeanspruchter Stahlbetonstützen unter Brandeinwirkung. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1988; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1988, ISBN 3-89288-032-8

Heft 86:

Kordina, K.; Meyer-Ottens, C.; Noack, I.: Einfluß der Eigenbrandlast auf das Brandverhalten von Bauteilen aus brennbaren Baustoffen. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1989, in Vorbereitung, ISBN 3-89288-058-1

Heft 87:

Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz: Forschungsarbeiten 1984 - 1989. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1989, ISBN 3-89288-034-4

Heft 88:

Grossert, E.: Untersuchungen zum Tragverhalten von Massivbrücken mit zweizelligem Kastenquerschnitt. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1989; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1989, ISBN 3-89288-059-X

Heft 89:

Falkner, H.; Teutsch, M. [Hrsg.]: Weiterbildungsseminar "Bauen in Europa", 15.-16. November 1990 in Braunschweig, Kurzreferate, ISBN 3-89288-063-8

Heft 90:

Falkner, H.; Teutsch, M.; Claußen, T.; Voß, K.-U.: Vorspannung im Hochbau. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1991, ISBN 3-89288-064-6

Heft 91:

Falkner, H.; Teutsch, M. [Hrsg.]: Fachtagung Spannbeton im Hoch- und Industriebau, Kurzreferate, 1991, ISBN 3-89288-065-4

Heft 92:

Heins, T.: Simulationsmodell zur sicherheitstechnischen Beurteilung der Rauchausbreitung in ausgedehnten Räumen. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1991; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, ISBN 3-89288-066-2

Heft 93:

Hagen, E.: Zur Prognose des Gefährdungspotentials von Raumbränden. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1992; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1991, ISBN 3-89288-072-7

Heft 94:

Falkner, H.; Teutsch, M. [Hrsg.]: Fachseminar "Instandsetzung und Ertüchtigung von Massivbauten", 14.-15. November 1991 in Braunschweig, Kurzreferate, ISBN 3-89288-068-9

Heft 95:

Qualitätssicherung im Bauwesen, VMPA-Tagung 1992, 25.-26.06.1992, Tagungsbericht, ISBN 3-89288-071-9

Heft 96:

Weiterbildungsseminar "Brandschutz im Industriebau", 30.09.1992 in Braunschweig, Kurzreferate, ISBN 3-89288-070-0

Heft 97:

Falkner, H.; Teutsch, M. [Hrsg.]: Fachseminar "Neue Technologien im Bauwesen", 12.-13.11.1992 in Braunschweig, Kurzreferate, ISBN 3-89288-073-5

Heft 98:

Gunkler, E.: Verstärkung biegebeanspruchter Mauerwerkswände durch bewehrte Ergänzungsschichten. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1993; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1992, ISBN 3-89288-074-3

Heft 99:

Dorn, T.: Zur Berechnung des Tragverhaltens brandbeanspruchter Tragwerke in Verbundbauweise unter besonderer Berücksichtigung der Träger-Stützen-Anschlüsse. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1993; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1992, ISBN 3-89288-075-1

Heft 100:

Falkner, H.; Teutsch, M. [Hrsg.]: Fachseminar "Stahlfaserbeton", 04.03.1993 in Braunschweig, Kurzreferate, ISBN 3-89288-076-X

Heft 101:

Falkner, H.; Teutsch, M.: Vergleichende Untersuchungen an unbewehrten und stahlfaserbewehrten Industriefußböden. Forschungsbericht, Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1993, ISBN 3-89288-077-8

Heft 102:

Falkner, H.; Teutsch, M.: Comparative studies of plain and steel fiber reinforced concrete industrial ground slabs. Forschungsbericht, Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1993, ISBN 3-89288-078-6

Heft 103:

Braunschweiger Brandschutz-Tage 1993: Fachseminar Brandschutz - Forschung und Praxis. 06.-07.10.1993, Kurzreferate, ISBN 3-89288-079-4

Heft 104:

Thienel, K.-C.: Festigkeit und Verformung von Beton bei hoher Temperatur und biaxialer Beanspruchung. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1993

Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1993, ISBN 3-89288-080-8

Heft 105:

Falkner, H.; Teutsch, M. [Hrsg.]: Braunschweiger Bauseminar 1993 "Dauerhafte Bauwerke aus Faserbeton", 11.-12.11.1993 in Braunschweig, Kurzreferate, ISBN 3-89288-081-6

Heft 106:

Neuentwicklungen im baulichen Brandschutz. Dr. Meyer-Ottens 60 Jahre; Fachseminar 18.03.1994 in Braunschweig, ISBN 3-89288-085-9

Heft 107:

Bunte, D.: Zum karbonatisierungsbedingten Verlust der Dauerhaftigkeit von Außenbauteilen aus Stahlbeton. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1994

Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1993, ISBN 3-89288-086-7

Heft 108:

Holzenkämpfer, P.: Ingenieurmodell des Verbundes geklebter Bewehrung für Betonbauteile. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1994

Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1994, ISBN 3-89288-087-5

Heft 109:

Forschungsarbeiten 1990 - 1994. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1994, ISBN 3-89288-088-3

Heft 110:

Falkner, H.; Teutsch, M.; Rohde, S.: Untersuchung der Schubtragfähigkeit und der Wasserundurchlässigkeit von Arbeitsfugen unter Verwendung von Stremaform-Abschalelementen.

Falkner, H.; Teutsch, M.; Claußen, T.: Schubtragfähigkeit des Verfußbetons zwischen Köcher-, Block oder Hülsenfundamenten und Stützenfuß bei unterschiedlich profilierten Betonoberflächen. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1994, ISBN 3-89288-089-1

Heft 111:

Voß, K.-U.: Zum Trag- und Verformungsverhalten bei Schwellbeanspruchung. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1994

Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1993, ISBN 3-89288-090-5

- Heft 112:**
Weiterbildungsseminar Brandschutz bei Sonderbauten: 05./06.10.1994 in Braunschweig; Kurzreferate, 1994, ISBN 3-89288-092-1
- Heft 113:**
Falkner, H.; Teutsch, M. [Hrsg.]: Aus der Forschung in die Praxis: 10./11.11.1994; Braunschweiger Bauseminar 1994, ISBN 3-89288-091-3
- Heft 114:**
Warnecke, P.: Tragverhalten und Konsolidierung von historischem Natursteinmauerwerk, 1995
Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1995, ISBN 3-89288-094-8
- Heft 115:**
Braunschweiger Brandschutz-Tage 1995: 6. Fachseminar Brandschutz - Forschung und Praxis: 04.-05.10.1995, Kurzreferate, ISBN 3-89288-093-X
- Heft 116:**
Huang, Z.: Grenzbeanspruchung gebetteter Stahlfaserbetonplatten, 1995
Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1995, ISBN 3-89288-095-6
- Heft 117:**
Falkner, H.; Teutsch, M.; Huang, Z.: Untersuchung des Trag- und Verformungsverhaltens von Industriefußböden aus Stahlfaserbeton. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1995, ISBN 3-89288-096-4
- Heft 118:**
Kubat, B.: Durchstanzverhalten von vorgespannten, punktförmig gestützten Platten aus Stahlfaserbeton, 1995
Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1995, ISBN 3-89288-097-2
- Heft 119:**
Falkner, H.; Teutsch, M. [Hrsg.]: Dichte Bauwerke: 09./10.11.1995; Braunschweiger Bauseminar 1995, ISBN 3-89288-091-3
- Heft 120:**
Steinert, C.: Bestimmung der Wärmeübergangsbedingungen auf Bauteile im Brandfall, Abschlußbericht, 1995, ISBN 3-89288-099-9
- Heft 121:**
Schütte, J.; Teutsch, M.; Falkner, H.: Fugenlose Betonbodenplatten, Forschungsbericht, 1996, ISBN 3-89288-100-6
- Heft 122:**
Weiterbildungsseminar Brandschutz bei Sonderbauten: 24./25.09.1996 in Braunschweig, Kurzreferate, 1996, ISBN 3-89288-101-4
- Heft 123:**
Droese, S.; Riese, A.: Belastungsversuche an zwei Durchlauf-Plattenstreifen aus Elementplatten mit Aufbeton aus Stahlfaserbeton, 1996, ISBN 3-89288-102-4
- Heft 124:**
Hankers, C.: Zum Verbundtragverhalten laschenverstärkter Betonbauteile unter nicht vorwiegend ruhender Beanspruchung, 1996
Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1996, ISBN 3-89288-103-0
- Heft 125:**
Schmidt-Döhl, F.: Ein Modell zur Berechnung von kombinierten chemischen Reaktions- und Transportprozessen und seine Anwendung auf die Korrosion mineralischer Baustoffe, 1996
Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1996, ISBN 3-89288-104-9
- Heft 126:**
Braunschweiger Bauseminar 1996: Ingenieurbau in neuen Dimensionen, 14./15.11.1996, ISBN 3-89288-105-7

Schmidt Buchbinderei & Druckerei
Hamburger Straße 267 · 38114 Braunschweig
Telefon: (0531) 33 75 89
Fax : (0531) 34 44 49

Druck auf chlorfrei gebleichtem Papier