

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN
Lehrstuhl für Baustoffkunde und Werkstoffprüfung

FLECKIGE DUNKELVERFÄRBUNGEN AN SICHTBETONOBERFLÄCHEN

Charakterisierung – Entstehung – Vermeidung

Doris Elisabeth Strehlein

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen der Technischen
Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. D. Heinz

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E.h. P. Schießl, i.R.
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Ch. Gehlen
3. Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. J. Stark, i.R.
Bauhaus-Universität Weimar

Die Dissertation wurde am 24.05.2012 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch
die Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen am 19.10.2012 angenommen.

- Für Michi -

Aus dem Buch "Momo" von Michael Ende

Er fuhr jeden Morgen lange vor Tagesanbruch mit seinem alten, quietschenden Fahrrad in die Stadt zu einem großen Gebäude. Dort wartete er in einem Hof zusammen mit seinen Kollegen, bis man ihm einen Besen und einen Karren gab und ihm eine bestimmte Straße zuwies, die er kehren sollte.

Beppo liebte diese Stunden vor Tagesanbruch, wenn die Stadt noch schlief. Und er tat seine Arbeit gern und gründlich. Er wusste, es war eine sehr notwendige Arbeit. Wenn er so die Straßen kehrte, tat er es langsam, aber stetig: Bei jedem Schritt einen Atemzug und bei jedem Atemzug einen Besenstrich. Dazwischen blieb er manchmal ein Weilchen stehen und blickte nachdenklich vor sich hin. Und dann ging es wieder weiter: Schritt - Atemzug - Besenstrich.

Während er sich so dahinbewegte, vor sich die schmutzige Straße und hinter sich die saubere, kamen ihm oft große Gedanken. Aber es waren Gedanken ohne Worte, Gedanken, die sich so schwer mitteilen ließen wie ein bestimmter Duft, an den man sich nur gerade eben noch erinnert, oder wie eine Farbe, von der man geträumt hat. Nach der Arbeit, wenn er bei Momo saß, erklärte er ihr seine großen Gedanken. Und da sie auf ihre besondere Art zuhörte, löste sich seine Zunge, und er fand die richtigen Worte.

"Siehst du, Momo," sagte er dann zum Beispiel, "es ist so: Manchmal hat man eine sehr lange Straße vor sich. Man denkt, die ist so schrecklich lang; das kann man niemals schaffen, denkt man."

Er blickte eine Weile schweigend vor sich hin, dann fuhr er fort: "Und dann fängt man an, sich zu beeilen. Und man eilt sich immer mehr. Jedes Mal, wenn man aufblickt, sieht man, dass es gar nicht weniger wird, was noch vor einem liegt. Und man strengt sich noch mehr an, man kriegt es mit der Angst, und zum Schluss ist man ganz außer Puste und kann nicht mehr. Und die Straße liegt immer noch vor einem. So darf man es nicht machen."

Er dachte einige Zeit nach. Dann sprach er weiter: "Man darf nie an die ganze Straße auf einmal denken, verstehst du? Man muss nur an den nächsten Schritt denken, an den nächsten Atemzug, an den nächsten Besenstrich. Und immer wieder nur an den nächsten." Wieder hielt er inne und überlegte, ehe er hinzufügte: "Dann macht es Freude; das ist wichtig, dann macht man seine Sache gut. Und so soll es sein."

Und abermals nach einer langen Pause fuhr er fort: "Auf einmal merkt man, dass man Schritt für Schritt die ganze Straße gemacht hat. Man hat gar nicht gemerkt wie, und man ist nicht außer Puste." Er nickte vor sich hin und sagte abschließend: "Das ist wichtig."

FLECKIGE DUNKELVERFÄRBUNGEN AN SICHTBETONoberFLÄCHEN

Charakterisierung – Entstehung – Vermeidung

Die Ästhetik von Sichtbetonbauteilen bzw. -bauwerken wird in großem Maße von dem Erscheinungsbild der Sichtbetonoberfläche als gestalterisches Element bestimmt. Daher gelten Verfärbungen an Sichtbetonoberflächen als Schönheitsfehler und werden vielfach als Mangel empfunden.

Der Fokus der Arbeit richtet sich auf die Erforschung des Phänomens der fleckigen Dunkelverfärbungen, welche insbesondere bei Verwendung nicht saugender Schalhäute und verstärkt bei der Herstellung von Sichtbetonoberflächen in den Wintermonaten auftreten.

Auf der Grundlage der wissenschaftlich gewonnenen Erkenntnisse werden abschließend baupraktische Empfehlungen zur Vermeidung bzw. Verminderung fleckiger Dunkelverfärbungen formuliert.

DARK DISCOLORATION OF FAIR-FACE CONCRETE SURFACES

Characterization – Formation – Prevention

The aesthetic appeal of fair face concrete components or structures is largely determined by the appearance of the fair face concrete surface as an architectural design feature. For this reason, discolorations visible on fair-face concrete surfaces are considered as blemishes and often perceived as defects.

The work is focused on researching the phenomenon of mottled dark discolorations, which particularly occur when using non-absorbent formwork facings and, even more significantly, when producing fair face concrete surfaces in winter.

Finally, appropriate recommendations for preventing or reducing mottled dark discoloration are made for building practice based on the findings of the scientific studies.

INHALT

FORMELZEICHEN	IX
1. VERFÄRBUNGEN AN SICHTBETONOBERFLÄCHEN	1
1.1. Einleitung	1
1.2. Weissverfärbungen	1
1.3. Braunverfärbungen	2
1.4. Dunkelverfärbungen	3
2. PROBLEMSTELLUNG, ZIELSETZUNG UND STRATEGIE DER ARBEIT	6
2.1. Dunkelverfärbungen: Offene Fragestellungen und ungeklärte Phänomene	6
2.2. Zielsetzung und Strategie der Arbeit	7
3. CHARAKTERISIERUNG UND PHYSIKALISCHE URSACHEN DER DUNKELVERFÄRBUNGEN	8
3.1. Einleitung	8
3.2. Theoretische Grundlagen	8
3.2.1. Physikalische Grundlagen der Optik	8
3.2.1.1. Vorbemerkungen	8
3.2.1.2. Energieerhaltung	8
3.2.1.3. Brechungsindex, Brechzahl	8
3.2.1.4. Reflexion	9
3.2.1.5. Brechung und Totalreflexion	10
3.2.1.6. Absorption	11
3.2.1.7. Streuung und Remission	12
3.2.1.8. Berechnung des Reflexionsgrads	13
3.2.2. Helligkeitswahrnehmung realer Oberflächen	14
3.2.2.1. Einleitung	14
3.2.2.2. Die menschliche Helligkeitswahrnehmung	14
3.2.2.3. Einfluss der Oberflächenfeuchte auf die Helligkeitswahrnehmung realer Oberflächen	16
3.2.3. Feuchtehaushalt im Beton	17
3.2.3.1. Vorbemerkungen	17
3.2.3.2. Sorptionsverhalten von Beton	18
3.2.3.3. Hygroskopischer Feuchtegehalt und Sorptionsisotherme von Beton	20
3.3. Charakteristika der Dunkelverfärbungen: Untersuchungen an Bauwerksproben	21
3.3.1. Untersuchte Phänomene, Kenngrößen, Versuchsmatrix	21
3.3.2. Probenentnahme	22
3.3.3. Messmethodik	23
3.3.3.1. Lichtmikroskopie an Anschliffen	23
3.3.3.2. Rasterelektronenmikroskopie (REM)	23
3.3.3.3. Energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX)	24
3.3.4. Ergebnisse: Charakteristika der Dunkelverfärbungen	24
3.3.4.1. Phänomen „Dunkelverfärbung am Schalungsstoß“	24
3.3.4.2. Phänomen „Dunkelverfärbung der unteren Betonierlage“	27

3.3.4.3.	Phänomen „fleckige Dunkelverfärbungen nach einer Winterbetonage“	27
3.3.4.4.	Vergleich der Charakteristika der untersuchten Phänomene	31
3.4.	Zusammenfassende Diskussion: Physikalische Ursachen für die Dunkelverfärbungen an Sichtbetonflächen	33
4.	ENTSTEHUNG DER FLECKIGEN DUNKELVERFÄRBUNGEN	39
4.1.	Einleitung	39
4.2.	Theoretische Grundlagen	39
4.2.1.	Struktur und Gefüge des Betons	39
4.2.1.1.	Hydratationsmechanismen und Struktur des Zementsteins	39
4.2.1.2.	Porosität des Zementsteins	40
4.2.1.3.	Zementstein versus Mörtel und Beton: Einfluss der Interfacial Transition Zone (ITZ) auf Porosität und Hydratation	41
4.2.1.4.	Klimatische Einflüsse auf Hydratation, Gefügeausbildung und Porenstruktur des Betons	42
4.2.2.	Kristallisation von Portlandit im Zementstein	44
4.2.2.1.	Vorbemerkungen	44
4.2.2.2.	Löslichkeit und Übersättigung	44
4.2.2.3.	Keimbildung und Kristallwachstum	46
4.2.2.4.	Einflüsse auf die Löslichkeit von Portlandit	47
4.2.2.5.	Zusammenfassung: mögliche Ursachen für die Kristallisation von Portlandit im Zementstein und Konsequenzen für die weiteren Fragestellungen	48
4.2.3.	Zusammensetzung der Porenlösung im Zementstein aus Portlandzement	49
4.2.3.1.	Vorbemerkungen	49
4.2.3.2.	Zeitliche Entwicklung der in der Porenlösung enthaltenen Ionenkonzentrationen	49
4.2.3.3.	Einfluss der Temperatur auf die Zusammensetzung der Porenlösung	51
4.2.4.	Trocknungsvorgänge nach dem Ausschalen	51
4.2.4.1.	Beschreibung des Trocknungsverlaufs	51
4.2.4.2.	Relevanz des ersten Trocknungsabschnitts für die Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen	52
4.2.4.3.	Verdunstungsrate im ersten Trocknungsabschnitt	53
4.2.4.4.	Nachtransport der Porenlösung an die Betonoberfläche während des ersten Trocknungsabschnitts	57
4.2.4.5.	Einfluss des Hydratationsgrads auf die Dauer des ersten Trocknungsabschnitts	59
4.3.	Versuchstechnische Erfassung des Phänomens „fleckige Dunkelverfärbungen nach einer Winterbetonage“	60
4.3.1.	Ziel, Arbeitshypothesen, Lösungsweg	60
4.3.2.	Ausgangsstoffe	62
4.3.3.	Rezepturen, Mischregime	62
4.3.4.	Variation der Herstell- und Lagerungsbedingungen, Nomenklatur	63
4.3.5.	Einfluss des Klimas auf den Verfärbungsgrad der Sichtbetonoberflächen	64
4.3.5.1.	Versuchsdurchführung	64
4.3.5.2.	Bestimmung des verfärbten Flächenanteils	65
4.3.5.3.	Ergebnisse und Diskussion	65
4.3.6.	Einfluss des Klimas auf die Verdunstungsrate	66
4.3.6.1.	Vorbemerkungen	66
4.3.6.2.	Berechnungsansatz	67
4.3.6.3.	Ergebnisse und Diskussion	67
4.3.7.	Einfluss des Klimas auf die Hydratation	68
4.3.7.1.	Vorbemerkungen	68

4.3.7.2.	Versuchsdurchführung	68
4.3.7.3.	Ergebnisse und Diskussion.....	69
4.3.8.	Einfluss des Klimas auf die Entwicklung der Porenlösung	70
4.3.8.1.	Vorbemerkungen	70
4.3.8.2.	Versuchsdurchführung	70
4.3.8.3.	Ergebnisse und Diskussion.....	71
4.3.9.	Einfluss des Klimas auf die Ausbildung des Porengefüges zum Ausschaltzeitpunkt - Transportraum: 0,5 cm bis 7,5 cm Tiefe	74
4.3.9.1.	Vorbemerkungen	74
4.3.9.2.	Versuchsdurchführung	74
4.3.9.3.	Ergebnisse und Diskussion.....	75
4.3.10.	Einfluss des Klimas auf die Ausbildung der geschalteten Randzone vor Beginn der Ablagerungsvorgänge - Ablagerungsraum: 0 µm bis 1.500 µm Tiefe.....	77
4.3.10.1.	Vorbemerkungen	77
4.3.10.2.	Versuchsdurchführung	77
4.3.10.3.	Ergebnisse und Diskussion.....	79
4.3.11.	Einfluss des Klimas auf die Ausbildung der geschalteten Randzone nach den Ablagerungs- vorgängen	80
4.3.11.1.	Versuchsdurchführung	80
4.3.11.2.	Ergebnisse und Diskussion.....	80
4.3.12.	Einfluss der Gesteinskörnung auf die Ausbildung der fleckigen Dunkelverfärbungen	82
4.3.12.1.	Versuchsdurchführung	82
4.3.12.2.	Ergebnisse	83
4.4.	Zusammenfassende Diskussion: Ursächliche Mechanismen und klimatischer Einfluss auf die Entstehung fleckiger Dunkelverfärbungen	84
5.	VERMEIDUNG DER FLECKIGEN DUNKELVERFÄRBUNGEN MIT HILFE BETONTECHNOLOGISCHER MASSNAHMEN	90
5.1.	Einleitung	90
5.2.	Theoretische Grundlagen	91
5.2.1.	Betontechnologische Einflüsse auf Hydratation, Gefügeausbildung und Porenstruktur des Zementsteins.....	91
5.2.1.1.	Einfluss der Mahlfeinheit und der Partikelgrößenverteilung des Zements	91
5.2.1.2.	Einfluss des w/z-Werts.....	92
5.2.1.3.	Einfluss des Kalksteinmehls	92
5.2.1.4.	Einfluss der Alkalien im Zement	95
5.2.2.	Betontechnologische Einflussfaktoren auf die Entwicklung der Porenlösung	97
5.2.2.1.	Einfluss der Mahlfeinheit und der Partikelgrößenverteilung des Zements	97
5.2.2.2.	Einfluss des w/z-Werts.....	97
5.2.2.3.	Einfluss des Kalksteinmehls	98
5.2.2.4.	Einfluss der Alkalien im Zement	98
5.3.	Versuchstechnische Erfassung	100
5.3.1.	Ziel, Lösungsweg	100
5.3.2.	Ausgangsstoffe	101
5.3.3.	Referenzrezepturen	101
5.3.4.	Untersuchungsparameter, Nomenklatur	101
5.3.5.	Einfluss betontechnologischer Parameter auf den Verfärbungsgrad der Sichtbetonoberflächen ...	103
5.3.6.	Einfluss betontechnologischer Parameter auf die Hydratation.....	104

5.3.7. Einfluss betontechnologischer Parameter auf die Zusammensetzung und zeitliche Entwicklung der Porenlösung	107
5.3.7.1. Ergebnisse und Diskussion	107
5.3.7.2. Zusammenhang zwischen der Calciumionen- und der Alkaliionenkonzentration in der Porenlösung	113
5.3.7.3. Effizienz der untersuchten betontechnologischen Maßnahmen im Hinblick auf die Verringerung der Calciumionenkonzentration in der Porenlösung	115
5.3.8. Einfluss betontechnologischer Parameter auf die Ausbildung des Porengefüges zum Ausschalzeitpunkt – Transportraum: 0,5 cm bis 7,5 cm Tiefe	115
5.3.9. Einfluss betontechnologischer Parameter auf die Ausbildung der geschalteten Randzone vor Beginn der Ablagerungsvorgänge – Ablagerungsraum: 0 µm bis 1.500 µm Tiefe	119
5.3.10. Einfluss betontechnologischer Parameter auf die Ausbildung der geschalteten Randzone nach den Ablagerungsvorgängen	122
5.4. Zusammenfassende Diskussion: Relevanz betontechnologischer Parameter für die Vermeidung fleckiger Dunkelverfärbungen	128
6. BAUPRAKTISCHE EMPFEHLUNGEN	132
6.1. Empfehlungen zur Vermeidung fleckiger Dunkelverfärbungen.....	132
6.1.1. Ausführungstechnische Maßnahmen	132
6.1.2. Betontechnologische Maßnahmen	133
6.2. Empfehlungen zur Verringerung der fleckigen Dunkelverfärbungen nach dem Auftreten	134
7. ZUSAMMENFASSUNG.....	135
LITERATUR.....	140
ANHANG	A1

FORMELZEICHEN

Lateinische Buchstaben

a	[1/m]	Absorptionskoeffizient
a'	[m ² /mol]	molarer Absorptionskoeffizient
a _i	[mol/l]	Ionenaktivität der Ionenspezies i
a _{s,i}	[mol/l]	Ionenaktivität der Ionenspezies i an der Sättigungsgrenze
A _d	[%]	verfärbter Flächenanteil
A _{w,fr}	[%]	Gehalt an freiem Wasser bezogen auf das Gesamtwasser
b	[m ³ /kg]	Adsorptionskoeffizient
b _L	[m ³ /kg]	LANGMUIR-Adsorptionskoeffizient
c _i	[m/s]	Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts im Medium i
c ₀	[m/s]	Vakuumlichtgeschwindigkeit
C _i	[mol/l]	Ionenkonzentration der Ionenspezies i
C _{s,i}	[mol/l]	Sättigungskonzentration der Ionenspezies i
d	[mm]	Länge einer Diagonale
E	[-]	elektrischer Feldvektor
f	[Hz]	Frequenz
F	[N]	Prüfkraft
g	[m/s ²]	Erdbeschleunigung
h	[Js]	PLANCK'sches Wirkungsquantum, PLANCK-Konstante
H	[m]	kapillare Steighöhe
HV	[-]	Vickershärte
ΔH _r	[J/mol]	Reaktionsenthalpie
I	[mol/l]	Ionenstärke
j	[-]	Grauwert
k	[mol/m ³]	Konzentration der absorbierenden Zentren
k _B	[J/K]	BOLTZMANN-Konstante
k _p	[m ² /(h·Pa)]	Transportkoeffizient
K _{Sp}	[mol ³ /l ³] ¹⁾	Löslichkeitsprodukt
l	[m]	Länge des vom Licht zurückgelegten Wegs
m _b	[g]	gebundenes Wasser der Zementleim/-steinprobe
m _{fr}	[g]	freies Wasser der Zementleim/-steinprobe
m _{ges}	[g]	Gesamtwasser der Zementleim/-steinprobe
m _n	[g]	Masse Zementleim/-steinprobe vor Unterbrechung der Hydratation
m _{tr}	[g]	Masse Zementleim/-steinprobe nach der Trocknung bei 40 °C/10 % r.F.
ṁ	[kg/(m ² ·h)]	Verdunstungs-/Trocknungsgeschwindigkeit
ṁ ₁	[kg/(m ² ·h)]	Verdunstungsgeschwindigkeit während des 1. Trocknungsabschnitts
ṁ _c	[kg/(m ² ·h)]	Flüssigtransportstromdichte im Inneren des Betons
M	[kg/mol]	molare Masse
n	[-]	Brechungsindex, Brechzahl
n̄	[-]	komplexer Brechungsindex, komplexe Brechzahl
N _A	[1/mol]	Avogadro-Konstante
p	[Pa]	Wasserdampfpartialdruck
p _K	[Pa]	Kapillardruck
p _L	[Pa]	Wasserdampfdruck der umgebenden Luft
p _O	[Pa]	Wasserdampfdruck an der Bauteiloberfläche
p _s	[Pa]	Sättigungsdampfdruck
q̇ _i	[W]	Energiezufuhr aus dem Betoninneren
q̇ _j	[W]	Energiezufuhr aus Sonneneinstrahlung
q̇ _{k+s}	[W]	Energieverlust durch Konvektion und Strahlung
q̇ _v	[W]	Energieverlust durch „Verdunstungskälte“
q _r	[-]	Reflexionsverhältnis

¹⁾ für Ca(OH)₂

q_t	[-]	Transmissionsverhältnis
Q	[-]	Wirkungsfaktor
r	[m]	Radius
r^*	[m]	kritischer Radius für Kristallisation
R	[J/(mol·K)]	universelle Gaskonstante
R_D	[J/(kg·K)]	Gaskonstante für Wasserdampf
s	[1/m]	Streukoeffizient
t	[1/m]	Transmissionskoeffizient
T	[K]	absolute Temperatur
u_{gl}	[kg/m ³]	Gleichgewichtsfeuchte
$u_{hygr, max}$	[kg/m ³]	maximaler hygroskopischer Feuchtigkeitsgehalt
v	[km/h],[m/s]	Windgeschwindigkeit
V	[m ³]	Volumen
$V_{kap,b}$	[Vol.-%]	Kapillarporosität des Betons
$V_{kap,mö}$	[Vol.-%]	Kapillarporosität des Mörtels
$V_{kap,zs}$	[Vol.-%]	Kapillarporosität des Zementsteins
w	[kg/m ³]	Wassergehalt
X	[-]	Feuchtegehalt
z	[kg/m ³]	Zementgehalt
z_i	[-]	Ladungszahl der Ionenspezies i

Griechische Buchstaben

α	[-]	Absorptionsgrad bzw. Hydratationsgrad ¹⁾
β	[-]	Sättigungsfaktor
β_ϕ	[-]	Reduktionskoeffizient
β'	[kg/(m ² ·h·Pa)]	Wasserdampfübergangskoeffizient
γ	[°]	Randwinkel des Wassers
γ_i	[-]	Aktivitätskoeffizient der Ionenspezies i
γ_{OF}	[J/m ²]	spezifische freie Grenzenergie einer Oberfläche
η	[Pa·s]	dynamische Viskosität
ϑ	[°C]	Temperatur
θ	[°]	Winkel zwischen dem Lichtstrahl und der Flächennormalen
κ	[-] bzw. [m ² /h]	Absorptionsindex bzw. Feuchteleitkoeffizient ¹⁾
λ	[nm]	Wellenlänge des Lichts
μ_κ	[-]	Widerstandsfaktor
Ξ	[-]	Belegungsgrad der Oberfläche
ρ	[-] bzw. [kg/m ³]	Reflexionsgrad bzw. Dichte ¹⁾
σ	[N/m]	Oberflächenenergie bzw. Oberflächenspannung
τ	[-]	Transmissionsgrad
ϕ	[-]	relative Luftfeuchte
Φ	[W]	Strahlungsleistung des Lichts
ω	[-]	Benetzungsgrad der Oberfläche

¹⁾ Einige Formelzeichen werden in den unterschiedlichen Fachgebieten als Standard für die bezeichneten Größen eingesetzt. Hieraus resultierte eine teilweise doppelte Verwendung der Formelzeichen.

1. VERFÄRBUNGEN AN SICHTBETONOBERFLÄCHEN

1.1. EINLEITUNG

Sichtbeton gewann seit der Jahrtausendwende sowohl in der Ortbetonbauweise als auch im Fertigteilterbereich wieder verstärkt an Bedeutung. Insbesondere die Möglichkeit zur Herstellung monolithischer Bauteile in Kombination mit der Freiheit der Form führte den Baustoff Sichtbeton zu einer neuen Beliebtheit. Die Ästhetik der Sichtbetonbauteile bzw. -bauwerke wird in großem Maße von dem Erscheinungsbild der Sichtbetonoberfläche als gestalterisches Element bestimmt. Daher gelten Verfärbungen an Sichtbetonoberflächen als Schönheitsfehler und werden vielfach als Mangel empfunden. Sie beeinträchtigen im Allgemeinen jedoch nicht die Festigkeit bzw. die Dauerhaftigkeit des Bauteils und haben somit keinen Einfluss auf die Gebrauchseigenschaften des Betons.

Verfärbungen werden definiert als Verlust bzw. Veränderung der ursprünglichen Farbe [DUD 10]. Jede Farbe kann durch

- ihren Buntton (z.B. rot, blau, grün),
- ihre Buntheit (rein, schmutzig, unbunt) und
- ihre Helligkeit (hell, dunkel)

eindeutig beschrieben werden [PAL 03]. Verändert sich mindestens eine dieser charakteristischen Eigenschaften, kann dies vom Betrachter als Verfärbung wahrgenommen werden.

Verfärbungen an Sichtbetonoberflächen können bereits unmittelbar nach dem Ausschalen bzw. bei Betonwaren kurz nach der Herstellung auftreten. Ebenso können Verfärbungen z.B. durch Schmutz aus Umwelteinwirkungen während des Gebrauchs eines Bauwerks bzw. durch biologischen Bewuchs erst im höheren Betonalter entstehen [KLO 93]. Im Folgenden werden Verfärbungen betrachtet, welche an jungen Sichtbetonoberflächen auftreten bzw. im höheren Alter durch Ablagerungsvorgänge betoneigener Stoffe entstehen. Verfärbungen, welche durch Differenzen in den Ausgangsstoffen hervorgerufen werden, sowie wolkenartige Verfärbungen und Marmorierungen, welche durch einen geringfügigen Farbgradienten über einen großen Bereich charakterisiert sind und daher keine scharfen Farbgrößen aufweisen, werden im Folgenden nicht näher erläutert.

1.2. WEISSVERFÄRBUNGEN

◇ Definition

Weißverfärbungen sind schleierartige bis fleckige Beläge auf Betonoberflächen und führen lokal zu einer deutlichen Erhöhung des Helligkeitswerts der ursprünglichen Sichtbetonfarbe. Sie werden insbesondere bei pigmentiertem Beton als optischer Mangel empfunden, siehe Abbildung 1, und führen vielfach zu Beanstandungen.

◇ Entstehungsmechanismen

Weißverfärbungen an jungen Betonoberflächen werden in der Literatur vielfach erwähnt [BOL 04, DEI 82, DOW 03, KRE 84, KRE 87, PCA 87, SCHM 87, TRÜ 73, WAL 62]. Die Ursache dieser Verfärbungen ist in der Regel die Ablagerung von in Wasser schwer löslichem Calciumcarbonat auf der Betonoberfläche.

Während viele Autoren bei der Beschreibung dieses Phänomens und dessen Ursachen lediglich auf empirische Erkenntnisse zurückgreifen, entwickelten DOW und GLASSER [DOW 03] ein physiochemisches Modell, mit dem die ursächlichen Mechanismen für das Auftreten weißlicher Kalkablagerungen auf Betonoberflächen beschrieben und die maßgebenden Einflüsse auf deren Entstehung quantifiziert werden konnten.

Grundvoraussetzung für die Entstehung der Weißverfärbungen ist nach DOW und GLASSER die Bildung eines dünnen Wasserfilms auf der Betonoberfläche, z.B. infolge Tau, Nebel oder Regen. In diesen Wasserfilm lösen sich unmittelbar nach dessen Auftreten Alkalien des Zements. Um das chemische Gleichgewicht innerhalb des Was-



Abbildung 1: Ausgeprägte Weißverfärbung an einem schwarz pigmentierten Beton (Foto: Ingenieurbüro Schiessl Gehlen Sodeikat GmbH)

serfilms wieder herzustellen, wird CO_2 aus der Luft gelöst und diffundiert als CO_3^{2-} in Richtung Grenzfläche Beton/Wasser, wo durch Carbonatisierung des Calciumhydroxids Calciumcarbonat (CaCO_3) als festes und schwer lösliches Reaktionsprodukt ausfällt. Der Ort des CaCO_3 -Ausfalls ist bei dieser Reaktion die Grenzfläche Beton/Wasser, was zur Bildung einer weißlichen Schicht auf der ursprünglichen Betonoberfläche führt.

Da durch die Bildung von CaCO_3 das Gleichgewicht innerhalb des Wasserfilms gestört ist, wird sofort weiteres CO_2 aus der Luft nachgelöst und der Vorgang kann solange ungestört stattfinden, bis das Wasser an der Oberfläche verdunstet ist bzw. der Calciumhydroxidnachschieb aus dem Betoninneren unterbunden wird. Bei diesen Vorgängen kommt der Menge der in der Wasserschicht gelösten Alkalien eine bedeutende Rolle zu: Bereits geringe Mengen an Alkali-hydroxiden steigern die Löslichkeit von CO_2 um bis zu drei Größenordnungen gegenüber der Löslichkeit von CO_2 in reinem Wasser bzw. in reinen Calciumhydroxidlösungen. Dieser Zusammenhang macht deutlich, warum die von vielen Autoren beschriebene empirische Korrelation zwischen geringeren Weißausblühungen bei Verwendung von Zementen mit geringen Gehalten an leicht löslichen Alkalien (z.B. in Form von $\text{Na}_2(\text{SO})_4$, $\text{K}_2(\text{SO})_4$) besteht.

Auch TRÜB [TRÜ 73] und KRESSE [KRE 87] beschreiben die Vorgänge bei der Entstehung der Weißverfärbungen, gehen dabei aber nicht auf die Bedeutung der Alkalien ein. TRÜB, KRESSE sowie DOW und GLASSER schreiben die stetige Verlangsamung der Neubildung von Calciumcarbonat der Bildung einer dichten CaCO_3 -Schicht auf der Oberfläche zu, welche den Transport der Ionen mit zunehmender Bildung der Ausfällungsprodukte erschwert und schließlich die Entstehung neuer Ausblühungen verhindert.

Nach DOW und GLASSER ist die höhere Löslichkeit von CO_2 bei einer geringeren Temperatur für die erhöhte Ausblühneigung der Betone im Winter verantwortlich.

1.3. BRAUNVERFÄRBUNGEN

◇ Definition

Unter dem Begriff Braunverfärbungen werden alle Verfärbungen zusammengefasst, welche bräunliche, gelb-bräunliche bzw. rot-bräunliche Schattierungen aufweisen. Braunverfärbungen führen zu einer lokalen Veränderung des Bunttons der ursprünglichen Sichtbetonoberfläche.



Abbildung 2: Braunverfärbungen infolge eines instabilen Phenolharzfilms der Schalung (Foto: H. FIALA)

Für das Phänomen der Braunverfärbungen an jungen Betonoberflächen können sowohl externe Faktoren (Trennmittelrückstände, Rostfahnen, Rückstände aus dem Phenolharzfilm der Schalung) als auch interne Faktoren (Verfärbung durch betoneigene Eisenionen) ursächlich sein.

◇ Braunverfärbungen durch Trennmittelrückstände und Rostfahnen

Anhand von IR-Spektren [MOT 02b] und UV-Spektren [SIM 77] sowie mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie [SIM 77] konnte nachgewiesen werden, dass an geschalteten Sichtbetonoberflächen Trennmittelrückstände ursächlich für bräunliche Verfärbungen sein können.

Verfärbungen durch Trennmittelrückstände [MOT 02, MOT 02b, PÖR 82, SIM 77, SCHM 87] und Rostfahnen [DÖR 04, SCHM 87] sind Verunreinigungen, welche nicht aus dem Beton selbst stammen. Sie können unter anderem mit Hilfe folgender einfacher bautechnischer Maßnahmen erfolgreich verhindert werden: Abnehmen des überschüssigen Trennmittels, Abdecken freiliegender Bewehrung, bei Einbauteilen Verwendung eines Stahls mit hohem Korrosionswiderstand sowie Vermeidung des Ablegens der Bewehrung auf den Schalttafeln.

◇ Braunverfärbungen durch Phenolharzrückstände aus der Schalung

Zeitgleich mit der Forderung nach glatten Betonoberflächen und der daraus resultierenden Verwendung von kunststoffvergüteten, insbesondere phenolharzbeschichteten Schalttafeln traten zum Teil schlierenartige, oval- bis kreisförmige Braunverfärbungen unmittelbar nach dem Entschalen auf [FIA 03, SCHM 87], siehe Abbildung 2.

Laboruntersuchungen zeigten, dass der Phenolharzfilm bei künstlicher Alterung mit Kalilauge und künstlicher Bewitterung (UV-Licht, Starkregen, hohe Temperaturen) angegriffen werden kann, zum Teil chemisch abgebaut wird und infolgedessen braune Verfärbungen auf der Betonoberfläche hinterlassen kann [FIA 03].

◇ Braunverfärbungen durch Ablagerung von durch Eisenionen verfarbten Calcitkristallen

Insbesondere bei der industriellen Herstellung von Betonwaren aus erdfeuchtem Beton treten häufig Braunverfärbungen auf, deren Ursache in der Einbindung von dreiwertigem Eisen (Fe_2O_3) in Calciumcarbonat an der Betonoberfläche liegt [ENG 96, MAN 02, HÄR 02, HÄR 03, HÄR 03b]. Das dreiwertige Eisen entsteht vorwiegend aus im alkalischen Milieu leicht löslichem zweiwertigem Eisen (FeO) infolge Oxidation durch den Sauerstoff der Luft. Als FeO -Lieferanten kommen der Zement, die Gesteinskörnung und Zusatzstoffe in Frage.

Da die Braunverfärbungen aus durch Eisenionen verfarbten Calciumcarbonatablagerungen an der Oberfläche bestehen, gelten die ursächlichen Mechanismen bei der Entstehung der Weißverfärbungen, siehe Kapitel 1.2, analog für die Entstehung der Braunverfärbungen.

1.4. DUNKELVERFÄRBUNGEN

◇ Definition

Unter dem Begriff der Dunkelverfärbungen werden eine Vielzahl von Phänomenen und Erscheinungsformen zusammengefasst. Im Rahmen dieser Arbeit werden Dunkelverfärbungen als lokale, scharf abgegrenzte Bereiche mit verminderter Helligkeitswert der ursprünglichen Sichtbetonoberfläche definiert.

◇ Dunkelverfärbungen infolge lokaler w/z-Wert-Verringerungen

Dunkelverfärbungen an Betonoberflächen im jungen Alter werden in der Literatur vielfach auf lokale Wasserzementwertdifferenzen zurückgeführt [CEM 77, GRE 66, KOS 86, LOH 10, SCHM 87, TRÜ 73]. Als physikalische bzw. mineralogische Ursachen für das dunklere Erscheinungsbild der Bereiche mit einem geringen w/z-Wert geben die Autoren folgende Faktoren an:

- Eine veränderte Lichtreflexion an der Betonoberfläche durch Bildung kleinerer „blockartiger“ Hydratationsprodukte [WIH 04].

- Das Zurückbleiben unhydratisierter dunkler Zementkörner [CEM 77, SCHM 87, TRÜ 73] bzw. einzelner Klinkerphasen [GRE 66].
- Die Verminderung der „natürlichen“ Aufhellung der Betonoberfläche durch Verminderung von Calciumcarbonatablagerungen infolge einer geringeren Porosität und damit geringerem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Transport aus dem Betoninneren [CEM 77, WIH 04, TRÜ 73].

Anmerkung: Die „natürliche“ Aufhellung entsteht dabei nach Auffassung der Autoren durch Bildung von Calciumcarbonat aus der Reaktion von CO_2 mit dem in der Porenlösung gelösten Calciumhydroxid. Da hierbei kein Wassernachschub von außen gegeben ist, ist die Menge an abgelagertem Calciumcarbonat und damit die aufhellende Wirkung im Vergleich zu dem Phänomen der Weißverfärbungen um ein Vielfaches geringer.

Eine lokale w/z-Wert-Verringerung kann gemäß oben genannter Autoren durch undichte Schalungsstöße bzw. Schalungsanker, siehe Abbildung 3, durch ein bereichsweise unterschiedliches Saugverhalten der Schalung und durch örtliche Entmischungerscheinungen hervorgerufen werden. Örtliche Entmischungerscheinungen werden nach TRÜB [TRÜ 73] durch den Einsatz von Außenrüttlern begünstigt und führen vielfach zu einem Abzeichnen der Bewehrung bzw. der Gesteinskörnung auf der Sichtbetonoberfläche [CEM 77, SCHM 87, TRÜ 73].

Die Entstehung von Dunkelverfärbungen infolge einer lokalen w/z-Wert-Verringerung und daraus resultierend einer unvollständigen Hydratation wurde von GREENING und LANDGREN [GRE 66] auch im Zusammenhang mit der Zugabe von Calciumchlorid, z.B. als Betonzusatzmittel mit Hydratationsbeschleunigender Wirkung, bei der Herstellung von waagrechten Betonflächen



Abbildung 3: Dunkelverfärbungen an einem undichten Schalungsanker

erwähnt. Danach sind für die Verfärbungen unhydratisierte Ferritphasen an der Betonoberfläche verantwortlich, die eine dunkle Farbgebung aufweisen.

Die Untersuchungen GREENINGS und LANDGRENS zeigen, dass das Calciumchlorid zwar die Hydratation der Silicate des Zements beschleunigt, gleichzeitig aber die Hydratation der Ferritphasen (C_4AF) verzögert. Spezielle Nachbearbeitungstechniken, wie z.B. das Flügelglätten, können den w/z-Wert an der Betonoberfläche lokal so stark herabsetzen, dass durch den Verbrauch des Zugabewassers bei der Hydratation der Silikatphasen für die verzögerte Hydratation der Ferritphasen kein Wasser mehr zur Verfügung steht. Die Folge davon ist ein Zurückbleiben unhydratisierter Ferritphasen, welche eine Dunkelverfärbung der Betonoberfläche bedingen.

◇ Dunkelverfärbung infolge Nachverdichtung

Dunkelverfärbungen insbesondere im unteren Bereich von Wänden und Stützen, siehe Abbildung 4, werden in der Literatur vielfach einer unsachgemäßen Nachverdichtung zugeschrieben [CEM 77, SCHM 87, TRÜ 73].

Nach TRÜB [TRÜ 73] können am Beton, welcher in der ersten Abbindephase erneut gerüttelt wird, Dunkelverfärbungen auftreten. TRÜB führt dieses Phänomen auf ein „Verschließen“ der Poren infolge der Revibration und auf die Entstehung einer „glasigen“ undurchlässigen Oberfläche zurück. Dadurch werden gemäß TRÜB der Transport von in der Porenlösung gelöstem Calciumhydroxid aus dem Betoninneren und die Ablagerung von natürlich aufhellendem Calciumcarbonat auf der Oberfläche behindert sowie die vollständige Hydratation des Zements verhindert. Eine vergleichbare Erklärung für dieses Phänomen kann im CEMENTBULLETIN Nr. 23 [CEM 77] nachgelesen werden. Diese Erklärungs-



Abbildung 4: Dunkelverfärbung im unteren Bereich einer Wand (Foto: H. FIALA)

ansätze haben ihren Ursprung jedoch in rein empirischen Untersuchungen und konnten bislang wissenschaftlich nicht belegt werden.

Im Rahmen eines kürzlich abgeschlossenen Forschungsvorhabens wurden erstmals erweiterte wissenschaftliche Untersuchungen zu dieser Thematik durchgeführt [STR 11]. Mit Hilfe von Porenwasserdruckmessungen konnte nachgewiesen werden, dass bei langen Betonierpausen zwischen zwei Chargen beim Verdichtungsvorgang der oberen Lagen der Randbereich der bereits erstarrenden unteren Lage derart gestört werden kann, dass sich während des Verdichtungsvorgangs der oberen Lagen ein Mikrosplatt zwischen Schalung und dem bereits erstarrten Beton der unteren Lage bildet. In der Folge kommt es zu einem Transport von Porenwasser des Frischbetons vom oberen in den unteren Schalungsbereich. Das so in den Spalt Schalung/erstarrter Beton verlagerte Porenwasser des Frischbetons weist eine hohe Konzentration an Calciumhydroxid auf. Wird der Porenlösung im Folgenden das Lösungsmittel Wasser z.B. durch Hydratations- oder Trocknungsvorgänge entzogen, fällt festes Calciumhydroxid aus der Porenlösung aus und bildet eine Oberflächenstruktur bzw. ein oberflächennahes Gefüge, welches den Beton dunkel erscheinen lässt.

◇ Dunkelverfärbungen infolge Fließmittelüberdosierung

Neuere Untersuchungen ergaben, dass eine Fließmitteldosierung am Sättigungspunkt bzw. darüber hinaus zu Dunkelverfärbungen an Mörteloberflächen führen kann [RIC 10]. Der Sättigungspunkt ist dadurch definiert, dass auch bei einer weiteren Fließmittelzugabe das Fließvermögen eines Leims nicht weiter zunimmt. Gleichzeitig steigt jedoch bei weiterer Fließmittelzugabe das Sedimentationsrisiko [SPA 95].

Nach RICKERT [RIC 10] können die Mechanismen, welche zu Dunkelverfärbungen infolge Fließmitteldosierungen am bzw. über dem Sättigungspunkt führen, wie folgt beschrieben werden: Am Sättigungspunkt ist ein großer Anteil der Zementpartikel von Fließmittelmolekülen bedeckt. Aufgrund dieser Fließmitteladsorption wird die weitere Hydratation des Zements verzögert. Während bei nicht verzögerter Reaktion die Menge an in der Porenlösung gelösten Calcium- und Sulfationen bereits nach wenigen Stunden deutlich abnimmt, verbleiben die Calcium- und Sulfationenkonzentrationen einer Porenlösung im verzögerten Mörtel bzw. Beton während der gesamten Verzögerungsperiode relativ hoch. Durch einen Porenlösungstransport, z.B. infolge

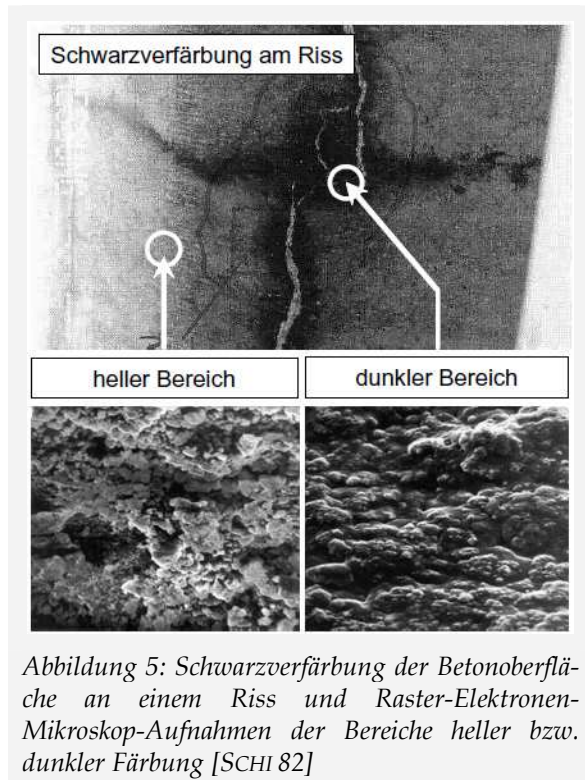


Abbildung 5: Schwarzverfärbung der Betonoberfläche an einem Riss und Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahmen der Bereiche heller bzw. dunkler Färbung [SCHI 82]

des hydrostatischen Drucks bzw. geringer Bewegungen der Schalung, kann sich Porenwasser im Spalt Beton/Schalung ansammeln. Wird bei weiterer Hydratation das freie Wasser aus der Porenlösung verbraucht, fällt amorphes Calciumhydroxid aus der Porenlösung aus und bildet

eine dichte, glasige Schicht, welche die Oberfläche des Mörtels bzw. des Betons dunkel erscheinen lässt.

◇ Dunkelverfärbungen infolge Aussinterungen an Rissen

Dunkelverfärbungen können auch infolge von Aussinterungen an Rissen entstehen. Derartige Dunkelverfärbungen, welche an Schleuderbetonmasten in einer Breite von ein bis zwei Zentimeter neben schmalen Rissen (Rissbreite in der Regel $< 0,1$ mm) auftraten, wurden von SCHIESSL [SCHI 82] untersucht.

Im Raster-Elektronen-Mikroskop wurden im Bereich dunkler Färbung lasurartige Ablagerungen auf der Betonoberfläche detektiert, die zu einer im Vergleich zur Oberfläche heller Färbung deutlich ebeneren Oberflächenstruktur führten, siehe Abbildung 5. Mit Hilfe der Energiedispersiven-Röntgenanalytik (EDX) konnten die Ablagerungen als Schicht aus gelösten Zementbestandteilen (Calcium, Natrium, Kalium) identifiziert werden.

SCHIESSL führte die Dunkelverfärbungen darauf zurück, dass infolge starker Dampfdruckunterschiede zwischen innen und außen Wasserfilme aus den Rissen austraten, welche an der Betonoberfläche abtrockneten und die beobachteten Ablagerungen hinterließen.

2. PROBLEMSTELLUNG, ZIELSETZUNG UND STRATEGIE DER ARBEIT

2.1. DUNKELVERFÄRBUNGEN: OFFENE FRAGESTELLUNGEN UND UNGEKLÄRTE PHÄNOMENE

◇ Offene Fragestellungen

Im vorangegangenen Kapitel wurden die bis dato wissenschaftlich untersuchten bzw. in der Literatur phänomenologisch dokumentierten Dunkelverfärbungen beschrieben. Vereinzelt wurden von den Autoren bereits Erklärungsansätze für die ursächlichen Mechanismen beim Auftreten dieser Dunkelverfärbungen formuliert. Die physikalisch-optischen Ursachen, welche mit dem Helligkeitsempfinden des Betrachters korrelieren, wurden jedoch bislang nur unzureichend erläutert.

Nicht vollständig geklärt wurde bis dato auch, welche Charakteristika Dunkelverfärbungen hinsichtlich ihrer strukturellen und mineralogischen

Eigenschaften aufweisen, Ansatzpunkte dazu gaben RICKERT [RIC 10] und SCHIESSL [SCHI 82], siehe Kapitel 1.4.

Offen blieb bislang ebenfalls, ob diese Charakteristika bei allen dunkel verfärbten Bereichen identisch sind – unabhängig von den differierenden Mechanismen, welche ursächlich für die jeweilige Dunkelverfärbung sind. Einen Hinweis darauf, dass sich die Charakteristika der am Beton auftretenden Dunkelverfärbungen ähneln, gibt ein Vergleich der Untersuchungsergebnisse von RICKERT [RIC 10] und SCHIEßL [SCHI 82]: Bereiche mit Dunkelverfärbungen unterschiedlichster Entstehungshistorie wiesen dabei annähernd identische Oberflächenstrukturen (glasige, lasurartige, ebene Oberfläche) auf, siehe Kapitel 1.4.

◇ Ungeklärte Phänomene

Über die in Kapitel 1.4 genannten Phänomene, deren ursächliche Mechanismen bereits wissenschaftlich erforscht bzw. durch empirische Erkenntnisse allgemein anerkannt sind, hinaus tre-



Abbildung 6: Fleckige Dunkelverfärbungen mit bislang ungeklärter Ursache an Bauwerken in München (links oben), Düsseldorf (links unten) und Buenos Aires (rechts)

ten insbesondere bei Verwendung nicht saugender Schalhäute immer wieder fleckige Dunkelverfärbungen auf, welche bislang weder vorhersehbar noch mit dem Wissensstand in der Beton-technologie, der Schalungs- und Ausführungstechnik zielsicher vermeidbar sind, siehe Abbildung 6.

Aus der Baupraxis ist lediglich bekannt, dass derartige fleckige Dunkelverfärbungen bereits im jungen Alter und verstärkt bei der Herstellung von Sichtbetonoberflächen in den Wintermonaten auftreten, während in den Sommermonaten bei Verwendung einer identischen Betonzusammensetzung und bei gleicher Ausführungstechnik vorwiegend gleichmäßige Oberflächen entstehen.

Phänomenologisch können diese fleckigen Dunkelverfärbungen mit einer Ansammlung lokal begrenzter, dunkler Bereiche in einer Größenordnung von wenigen mm² auf großen Flächenanteilen auf einer ursprünglich gleichmäßig hellen Sichtbetonoberfläche beschrieben werden, siehe Abbildung 6, links.

2.2. ZIELSETZUNG UND STRATEGIE DER ARBEIT

Auf Basis der genannten offenen Frage- und Problemstellungen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit folgende Teilziele 1 bis 4 definiert:

Teilziel 1:

(bearbeitet in Kapitel 3 „Charakterisierung und physikalische Ursachen der Dunkelverfärbungen“)

Charakterisierung der in der Baupraxis auftretenden Dunkelverfärbungen hinsichtlich ihrer mikroskopischen Gefügeausbildung und ihres Mineralbestands sowie Klärung der physikalisch-optischen Ursachen für das dunkle Erscheinungsbild der verfärbten Bereiche.

Teilziel 2:

(bearbeitet in Kapitel 4 „Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen“)

Beschreibung der für die Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen maßgeblichen Transportmechanismen und Kristallisationsvorgänge sowie Ermittlung des klimatischen Einflusses auf die Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen.

Teilziel 3:

(bearbeitet in Kapitel 5 „Vermeidung der fleckigen Dunkelverfärbungen mit Hilfe betontechnologischer Maßnahmen“)

Identifizierung betontechnologischer Maßnahmen zur Vermeidung bzw. Verminderung der fleckigen Dunkelverfärbungen und Quantifizierung der Effektivität der jeweiligen Maßnahme.

Teilziel 4:

(bearbeitet in Kapitel 6 „Baupraktische Empfehlungen“)

Formulierung baupraktischer Empfehlungen zur Vermeidung bzw. Verminderung fleckiger Dunkelverfärbungen und Aufzeigen von Maßnahmen zur Verbesserung des optischen Erscheinungsbilds nach dem Auftreten der fleckigen Dunkelverfärbungen.

Jedes Teilziel wird in der vorliegenden Arbeit in einem separaten Kapitel bearbeitet.

Im jeweils ersten Teil der Kapitel 3 bis 5 (Teilziel 1 bis 3) werden zunächst mit Hilfe von Literaturdaten und weiterführenden eigenen Überlegungen bzw. Berechnungen die theoretischen Grundlagen erarbeitet. Anschließend werden die eigenen Versuche und deren Ergebnisse dargestellt und in Kontext zu den Ergebnissen anderer Autoren gesetzt. Jeweils am Ende der Kapitel 3 bis 5 werden alle theoretisch und versuchstechnisch gewonnenen Erkenntnisse zusammengeführt und abschließend im Hinblick auf das jeweils formulierte Teilziel diskutiert.

In Kapitel 6 (Teilziel 4) werden – basierend auf den Erkenntnissen der vorangegangenen Kapitel – Strategien für die Baupraxis aufgezeigt, welche dazu beitragen, auch bei ungünstigen klimatischen Bedingungen fleckige Dunkelverfärbungen an Sichtbetonoberflächen zielsicher und dauerhaft zu vermeiden bzw. zu vermindern.

3. CHARAKTERISIERUNG UND PHYSIKALISCHE URSACHEN DER DUNKELVERFÄRBUNGEN

3.1. EINLEITUNG

In Kapitel 3.2 werden zunächst die theoretischen Grundlagen aus dem Bereich der Optik dargestellt, die dazu führen, dass ideale sowie reale Oberflächen dem Betrachter dunkel bzw. hell erscheinen. Anhand der Ergebnisse aus mikroskopischen und mineralogischen Untersuchungen an verfärbten Sichtbetonoberflächen (Bauwerksproben) wird anschließend in Kapitel 3.3 aufgezeigt, welche Charakteristika die Flächen unterschiedlicher Farbgebung aufweisen. In Kapitel 3.4 werden die theoretisch und versuchs-technisch erarbeiteten Erkenntnisse zusammengeführt und diskutiert, inwieweit die ermittelten Charakteristika für die dunklere Farbgebung der verfärbten Bereiche verantwortlich sind.

3.2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

3.2.1. Physikalische Grundlagen der Optik

3.2.1.1. Vorbemerkungen

Um verstehen zu können, warum Oberflächen hell bzw. dunkel auf den Betrachter wirken, werden im Kapitel 3.2.1 „Physikalische Grundlagen der Optik“ zunächst die grundlegenden Gesetzmäßigkeiten der Optik und die Wechselwirkungen zwischen Licht und Materie aufgezeigt. Da Licht bei seiner Ausbreitung Wellencharakter, bei seiner Wechselwirkung mit Materie jedoch hauptsächlich Quantencharakter zeigt, werden sowohl Aspekte der elektromagnetischen Lichttheorie als auch der Quantenoptik näher erläutert. Die folgenden Ausführungen beschränken sich auf den sogenannten sichtbaren Spektralbereich, d.h., die Wellenlängen besitzen Werte zwischen 380 nm und 780 nm.

3.2.1.2. Energieerhaltung

Trifft Licht auf die Grenzfläche zweier Medien, so wird ein bestimmter Bruchteil der einfallenden Strahlungsleistung $\Phi_{e,0}$ reflektiert. Der Rest der Strahlung mit der Strahlungsleistung $\Phi_{e,in}$ dringt in das Medium ein. Bleibt die Strahlungsleistung $\Phi_{e,in}$ beim Durchgang konstant, so be-

zeichnet man das Medium als durchsichtig – das Licht wird ohne Verlust transmittiert. Nimmt die Strahlungsleistung $\Phi_{e,in}$ dagegen ab, wird das Licht entweder absorbiert, d.h. es wird durch die Materie in eine andere Energieform z.B. Wärme überführt, oder gestreut, z.B. an Schwebstoffen in Wasser. Beide Ursachen zusammen nennt man Extinktion. Bei den folgenden Betrachtungen wird zunächst vereinfachend die Streuung vernachlässigt und somit die Extinktion mit der Absorption gleichgesetzt.

Nach dem Grundsatz der Energieerhaltung ergibt die Summe der von einem Körper reflektierten ($\Phi_{e\lambda,\rho}$), transmittierten ($\Phi_{e\lambda,\tau}$) und absorbierten ($\Phi_{e\lambda,\alpha}$) Strahlungsleistung die einfallende Strahlungsleistung ($\Phi_{e\lambda,0}$).

$$\Phi_{e\lambda,0} = \Phi_{e\lambda,\rho} + \Phi_{e\lambda,\tau} + \Phi_{e\lambda,\alpha} \quad \text{Gl. 1}$$

Ebenso gilt:

$$\frac{\Phi_{e\lambda,\rho}}{\Phi_{e\lambda,0}} + \frac{\Phi_{e\lambda,\tau}}{\Phi_{e\lambda,0}} + \frac{\Phi_{e\lambda,\alpha}}{\Phi_{e\lambda,0}} = \rho(\lambda) + \tau(\lambda) + \alpha(\lambda) = 1 \quad \text{Gl. 2}$$

mit:

$\rho(\lambda)$ spektraler Reflexionsgrad [-]

$\tau(\lambda)$ spektraler Transmissionsgrad [-]

$\alpha(\lambda)$ spektraler Absorptionsgrad [-]

Während der spektrale Absorptionsgrad $\alpha(\lambda)$ und der spektrale Transmissionsgrad $\tau(\lambda)$ jeweils einen Einfluss der Dicke des durchstrahlten Bereichs enthalten, sind der spektrale Absorptionskoeffizient $a(\lambda)$ und der spektrale Transmissionskoeffizient $t(\lambda)$ unabhängig von der Dicke und nur vom Material selbst sowie der Wellenlänge des Lichts λ abhängig.

3.2.1.3. Brechungsindex, Brechzahl

Der Brechungsindex n beschreibt eine wellenlängenabhängige optische Eigenschaft eines Materials. Werden transparente Medien betrachtet, gibt der absolute Brechungsindex n das Verhältnis der Vakuumlichtgeschwindigkeit c_0 zur Ausbreitungsgeschwindigkeit c_1 des Lichts im Medium 1 an:

$$n = \frac{c_0}{c_1} \quad \text{Gl. 3}$$

mit:

n Brechungsindex [-]

c_0 Vakuumlichtgeschwindigkeit [m/s]

c_1 Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts im Medium 1 [m/s]

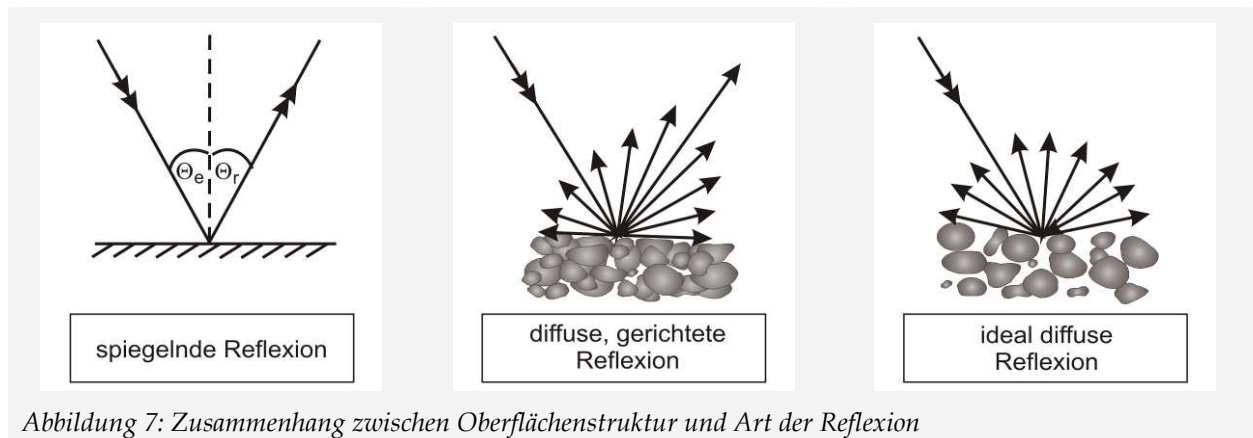


Abbildung 7: Zusammenhang zwischen Oberflächenstruktur und Art der Reflexion

Der absolute Brechungsindex für feste und flüssige transparente Materialien liegt im Allgemeinen zwischen 1 und 2. Ein Medium wird in Bezug auf ein anderes Medium als optisch dichter (bzw. dünner) bezeichnet, wenn sein Brechungsindex größer (bzw. kleiner) ist. Dabei sind die optische und die stoffliche Dichte häufig, jedoch nicht immer zueinander proportional.

In der angewandten Optik wird vereinfachend oftmals nicht Vakuum, sondern Luft als Bezugsgröße verwendet und anstatt dem Begriff Brechungsindex n der Begriff Brechzahl n eingeführt.¹ Die Brechzahl n beschreibt dann das Verhältnis der Ausbreitungsgeschwindigkeit c_L des Lichts in Luft zur Ausbreitungsgeschwindigkeit c_1 im Medium 1.

Diese elementare Definition des Brechungsindex bzw. der Brechzahl als Quotient zweier Ausbreitungsgeschwindigkeiten hat jedoch nur bei transparenten Medien Gültigkeit, bei denen der Absorptionskoeffizient a , siehe Kapitel 3.2.1.6, vernachlässigbar klein ist. Bei Berücksichtigung der Effekte der Absorption wird der Brechungsindex bzw. die Brechzahl mit Hilfe des Absorptionsindex κ komplex angesetzt. Der komplexe Brechungsindex bzw. die komplexe Brechzahl wird im Folgenden mit \bar{n} bezeichnet.

$$\bar{n} = n(1 - i\kappa) = n - i\kappa \quad \text{mit} \quad k = \frac{a\lambda}{4\pi} \quad \text{Gl. 4}$$

mit:

- \bar{n} komplexe Brechzahl [-]
- n Brechzahl [-]
- κ Absorptionsindex [-]
- a Absorptionskoeffizient [1/m]
- λ Wellenlänge des Lichts [m]

Ebenso wie bei transparenten Medien bestimmt der reelle Teil n den Winkel, mit dem ein Lichtstrahl an der Grenzfläche zweier Medien 1 und 2 gebrochen wird, siehe Kapitel 3.2.1.5. Der imagi-

näre Teil $k = \kappa k$ des komplexen Brechungsindex bzw. der komplexen Brechzahl \bar{n} beschreibt die Absorption der Strahlung innerhalb eines Mediums.

3.2.1.4. Reflexion

Treffen Lichtstrahlen auf die Grenzfläche zweier Medien, werden sie zumindest teilweise reflektiert. Die Reflexion kann quantitativ über den Reflexionsgrad und qualitativ über die Richtung, in die die eintreffende Strahlung reflektiert wird, beschrieben werden.

Der *Reflexionsgrad* einer an Luft grenzenden Materie wird bei einem konstanten Einfallswinkel des Lichts vom Brechungsindex bzw. der Brechzahl n und vom Absorptionskoeffizienten a dieser Materie bestimmt. Die quantitative Beschreibung des Reflexionsgrades erfolgt mit Hilfe der FRESNEL'schen Formeln, siehe Kapitel 3.2.1.8.

Die *Art der Reflexion* von Licht (spiegelnd, diffus) wird durch die Struktur bzw. die Rauheit der Grenzfläche bestimmt. Nur an Grenzflächen, deren Strukturen kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts (380 bis 750 nm) sind, wird das Licht ausschließlich spiegelnd (gerichtet) reflektiert, und die Oberfläche erhält dadurch einen Glanz [LAN 93]. Je größer die Rauheit der Grenzfläche jedoch im Vergleich zur Wellenlänge des sichtbaren Lichts ist, desto größer ist bei gleicher Gesamtmenge des reflektierten Lichts, also bei gleichem Reflexionsgrad, der Anteil der diffusen Reflexion im Vergleich zur gerichteten Reflexion, siehe Abbildung 7. Mit zunehmender diffuser Reflektivität erscheint die Oberfläche dem Betrachter matter. Während die Untersuchung der Reflexionseigenschaften rauer Grenzflächen eine überwiegend technische Problemstellung darstellt, sind für die Reflexion an glatten, ebenen Flächen einfache Gesetzmäßigkeiten gültig, welche in der geometrischen Optik im Reflexionsgesetz formuliert werden [KRO 93]:

¹ Der Brechungsindex n von trockener Luft bei 15 °C und 1,01325 · 10⁵ Pa beträgt bei der Messung mit einer Wellenlänge von 546 nm 1,000277 [KRO 93]

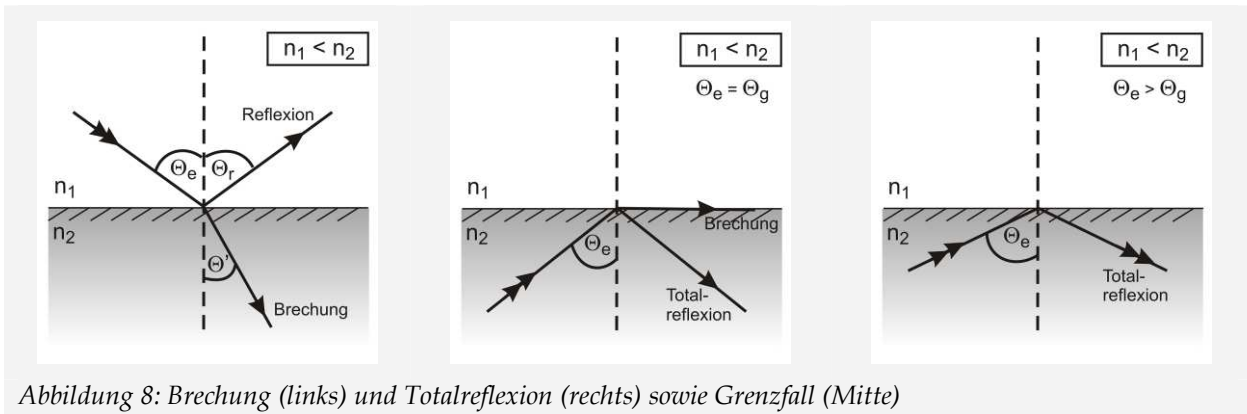


Abbildung 8: Brechung (links) und Totalreflexion (rechts) sowie Grenzfall (Mitte)

Ein Lichtstrahl, welcher unter dem Winkel θ_e gegenüber der Flächen-Normalen auf eine glatte ebene Fläche trifft, wird unter dem Winkel $\theta_r = -\theta_e$ reflektiert. Dabei liegen der einfallende Strahl, der reflektierte Strahl und die Flächennormale in einer Ebene.

Die Grundlage für das Reflexionsgesetz stellt das FERMAT'sche Prinzip dar, welches besagt, dass der optische Weg zwischen zwei Punkten stets extremal (maximal bzw. minimal) ist. Dabei entspricht der optische Weg dem Produkt aus der Brechzahl und der zurückgelegten Strecke. Eine detaillierte Ableitung des Reflexionsgesetzes aus dem FERMAT'schen Prinzip kann u.a. in [ZIN 09] nachgelesen werden.

3.2.1.5. Brechung und Totalreflexion

◇ Brechung

Fallen Lichtstrahlen auf die Grenzfläche zweier Medien, wird ein Teil der Strahlung gemäß der in Kapitel 3.2.1.4 erläuterten Gesetzmäßigkeiten reflektiert und verbleibt im Medium 1. Die übrigen Lichtstrahlen dringen in das Medium 2 ein und erfahren dabei eine Richtungsänderung.² Dieser Vorgang wird als Brechung bezeichnet [KRO 93], siehe Abbildung 8, links.

Analog zur Reflexion tritt bei rauen Grenzflächen eine diffuse Brechung auf, bei welcher die Lichtstrahlen in Abhängigkeit von der Rauheit mehr oder weniger in alle Richtungen gebrochen werden. Wird eine glatte ebene Grenzfläche vorausgesetzt, wird die Brechung durch die Einfallrichtung der Lichtstrahlen sowie durch die optischen Eigenschaften der beiden Medien bestimmt.

Für den Bereich der geometrischen Optik gilt das SNELLIUS'sche Brechungsgesetz:

Das Produkt aus dem Brechungsindex und dem Sinus des Strahlwinkels ist vor und nach der Brechung eines Lichtstrahls an der Grenzfläche zweier Medien gleich. Dabei liegen der einfallende Strahl, der gebrochene Strahl und die Flächennormale in einer Ebene.

$$n_1 \cdot \sin\theta_e = n_2 \cdot \sin\theta' \tag{Gl. 5}$$

Der Winkel eines Lichtstrahls nach der Brechung beträgt gemäß Gleichung Gl. 5

$$\theta' = \arcsin\left(\frac{n_1 \sin\theta_e}{n_2}\right) \tag{Gl. 6}$$

mit:

n_1 Brechzahl des Mediums 1, aus welchem der Lichtstrahl auf die Grenzfläche einfällt [-]

n_2 Brechzahl des Mediums 2, das der Lichtstrahl nach der Ablenkung durchläuft [-]

θ_e Winkel zwischen der Flächennormalen der Grenzfläche und dem einfallenden Strahl [°]

θ' Winkel zwischen der Flächennormalen und dem gebrochenen Strahl [°]

Die Ablenkung $\delta = \theta_e - \theta'$, die ein Lichtstrahl durch Brechung erfährt, nimmt mit steigendem Einfallswinkel θ_e des Lichtstrahls zu.

◇ Totalreflexion

Beim Übergang von einem optisch dünneren Medium 1 zu einem optisch dichteren Medium 2 ($n_1 < n_2$) werden die Lichtstrahlen stets zur Normalen hin gebrochen, siehe Abbildung 8, links. Beim Übergang der Lichtstrahlen von einem optisch dichteren Medium 2 in ein optisch dünneres Medium 1 findet die Brechung dagegen von der Normalen weg statt. Der abgelenkte Strahl kann bezüglich der Flächennormale maximal einen Winkel von $\theta' = 90^\circ$ annehmen, siehe Abbildung 8, Mitte. Dabei tritt der in das dünnere Medium gebrochene Strahl streifend zur Grenzfläche ein, der dazugehörige Einfallswinkel im optisch dichteren Medium 2 wird als Grenzwinkel θ_g bezeichnet und ergibt sich gemäß Gleichung Gl. 6 zu:

² Sonderfall: Entspricht die Einfallrichtung der Lichtstrahlen der Flächennormalen der Grenzfläche, werden die Lichtstrahlen nicht abgelenkt.

$$\theta_g = \arcsin \frac{n_1}{n_2} \quad \text{Gl. 7}$$

mit:

- θ_g Grenzwinkel [°]
- n_1 Brechzahl des optisch dünneren Mediums 1 [-]
- n_2 Brechzahl des optisch dichteren Mediums 2 [-]

Überschreitet der Einfallswinkel θ_e den Grenzwinkel θ_g , kann dem Winkel θ' des gebrochenen Strahls kein reeller Wert zugeordnet werden. Ein Übergang der Lichtstrahlen vom optisch dichteren ins optisch dünnere Medium kann dann nicht mehr stattfinden, an der Grenzfläche der Medien erfolgt eine vollständige Reflexion, die sogenannte Totalreflexion, siehe Abbildung 8, rechts. Für die Totalreflexion gilt somit [KRO 93]:

Trifft Licht aus einem optisch dichteren Medium auf die Grenzfläche zu einem optisch dünneren Medium und übersteigt dabei der Einfallswinkel des Lichts den Grenzwinkel θ_g , tritt Totalreflexion auf.

3.2.1.6. Absorption

Während die Wechselwirkungen zwischen Licht und Materie qualitativ mit Hilfe der elektromagnetischen Lichttheorie beschrieben werden können, ist die quantitative Erfassung der Absorption nur mit Hilfe der Quantenoptik möglich: Treffen Lichtwellen auf ein absorbierendes Medium, führen die Atomelektronen des Mediums erzwungene Schwingungen aus. Dabei kann dem Strahlungsfeld Energie entnommen werden, ein Teil der Atome geht in einen angeregten, höheren Energiezustand über [WEB 93a], siehe Abbildung 9, oben. Die Wahrscheinlichkeit, dass dieser Übergang eines Atoms vom Energiezustand E_1 in den höheren Energiezustand E_2 stattfindet, wird als Absorptionswahrscheinlichkeit bezeichnet. Die Absorptionswahrscheinlichkeit steigt, je mehr die Energie des absorbierten Lichtquants (Photons) der Energiedifferenz $E_2 - E_1$ entspricht, d.h., je mehr sich die Frequenz der induzierten Atomschwingungen f_{12} und die Frequenz der einfallenden Lichtquelle f entsprechen.

Der Absorptionskoeffizient a bezeichnet den Anteil, um den die einfallende Strahlungsleistung des Lichts durch ein Medium infolge Absorption abnimmt. Da der Absorptionskoeffizient von der Wellenlänge λ des eingestrahnten Lichts abhängig ist (s.o.), basieren die folgenden Ausführungen auf der Betrachtung einer monofrequenten Strahlung der Wellenlänge λ , welche auf die Oberfläche eines homogenen, isotropen Mediums trifft. Nach dem Grundsatz der Energieerhaltung wird der Anteil des einfallenden Lichts, welcher weder an der Oberfläche reflektiert wird,

noch durch das Medium transmittiert, absorbiert bzw. gestreut. Im Folgenden wird das Medium zunächst als Kontinuum betrachtet, die Streuung des Lichts kann daher als vernachlässigbar klein angenommen werden. Breitet sich die Strahlung längs des Weges l aus, so nimmt bei einer Absorption mit dem Absorptionskoeffizienten a die vorhandene Strahlleistung Φ mit zunehmendem Weg l ab [EIC 93]:

$$\frac{d\Phi}{dl} = -a \cdot \Phi(l) \quad \text{oder} \quad \frac{d\Phi}{\Phi} = -a \cdot dl \quad (a > 0) \quad \text{Gl. 8}$$

mit:

- Φ Strahlleistung des Lichts [W]
- l Länge des vom Licht zurückgelegten Wegs [m]
- a Absorptionskoeffizient [1/m]

Aus der Integration ergibt sich das BOUGUER-LAMBERT'sche Gesetz, siehe Gleichung Gl. 9, welches besagt, dass in jeder Schicht dl eines Materials der gleiche Anteil der an der Stelle $l = 0$ eindringenden Strahlung mit der Strahlungsleistung Φ_0 absorbiert wird:

$$\Phi = \Phi_0 \cdot e^{-al} \quad \text{Gl. 9}$$

mit:

- Φ_0 Strahlleistung des Lichts an der Stelle $l = 0$ [W]

BEER [Bee 53] ging davon aus, dass die Lichtabsorption längs des Weges l proportional zur Gesamtzahl der im Strahlengang befindlichen absorbierenden Zentren ist. Das LAMBERT-BEER'sche Gesetz, siehe Gleichung Gl. 10, vereint beide Grundsätze. Dabei ist die Gesamtzahl der absorbierenden Zentren proportional dem Produkt aus der Konzentration k der absorbierenden Zentren und dem vom Licht zurückgelegten Weg l .

$$\Phi = \Phi_0 \cdot e^{-a' \cdot k \cdot l} \quad \text{Gl. 10}$$

mit:

- a' molarer Absorptionskoeffizient [m²/mol]
- k Konzentration der absorbierenden Zentren [mol/m³]

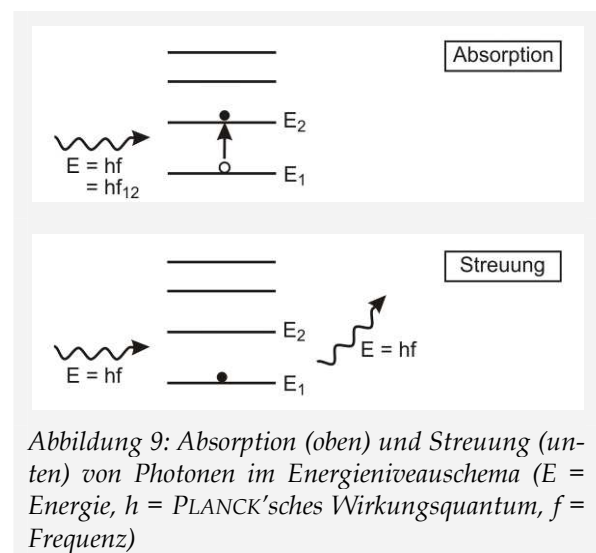


Abbildung 9: Absorption (oben) und Streuung (unten) von Photonen im Energieniveauschema ($E =$ Energie, $h =$ PLANCK'sches Wirkungsquantum, $f =$ Frequenz)

3.2.1.7. Streuung und Remission

◇ Streuung

Bei den bisherigen Ausführungen wurde die Streuung von Licht stets vernachlässigt. Dies ist jedoch nur zulässig, wenn die Materie, in die Licht eindringt, sich fortpflanzt und ausbreitet, als Kontinuum betrachtet wird. Besteht die Materie aus einer Ansammlung von Teilchen differierender optischer Eigenschaften, lässt sich das BOUGUER- LAMBERT'sche Gesetz der Absorption, siehe Gleichung Gl. 9, nicht mehr anwenden.

Äquivalent zu den Vorgängen während der Absorption ist die Beschreibung der Streuprozesse nur mit Hilfe der Quantenoptik möglich: Trifft Licht als elektromagnetische Welle auf ein streuendes Teilchen, beginnen die Elektronen der Atomhülle des Teilchens mit der Frequenz der Welle zu schwingen. Sind bei diesem Vorgang die Voraussetzungen für eine Absorption nicht gegeben, d.h. ist die Absorptionswahrscheinlichkeit gering, siehe Kapitel 3.2.1.6, resultiert daraus eine Ladungsverschiebung und es werden Dipole induziert. Im Gegensatz zur Absorption ändert sich dabei der Energiezustand des Atoms nicht. Bei der elastischen Lichtstreuung strahlt jedes oszillierende Elektron Licht mit der Frequenz des eingestrahnten Lichts ab,³ siehe Abbildung 9, unten. Bei den streuenden Teilchen kann es sich sowohl um Atome, Moleküle, Kolloide, Staubpartikel, Kristallite, aber auch um Dichte- und Konzentrationsschwankungen handeln. Die Abstrahlung der gestreuten Photonen kann bei der Streuung in alle Richtungen (Streuwinkel) erfolgen [WEB 93a].

Streuung tritt nur dann auf, wenn der Brechungsindex des umgebenden Mediums, in das das Licht eindringt, und der Brechungsindex der sich im Medium befindlichen Teilchen nicht identisch sind. Je größer der Unterschied der Brechungsindizes der Teilchen und des umgebenden Mediums bei gleicher Geometrie und Anzahl der Streuzentren ist, desto stärker ist die Streuung des Lichts. Für die Streuung infolge kugelförmiger Einschlüsse in einem transparenten, nicht absorbierenden Medium gilt die der Gleichung Gl. 9 analoge Beziehung [SAL 07].

$$\Phi = \Phi_0 \cdot e^{-sl} \tag{Gl. 11}$$

mit:

Φ Strahlleistung des Lichts [W]

Φ_0 Strahlleistung des Lichts an der Stelle $l = 0$ [W]

s Streukoeffizient [1/m]

l Länge des vom Licht zurückgelegten Wegs [m]

Für den Streukoeffizienten s gilt gemäß SALMANG und SCHOLZE [SAL 07]:

$$s = Q \cdot N \cdot \pi \cdot r^2 = 3Q \cdot V / 4r \tag{Gl. 12}$$

mit:

s Streukoeffizient [1/m]

Q Wirkungsfaktor [-]

N Anzahl der Einschlüsse pro Volumen [1/m³]

r Einschlussradius [m]

V Volumenanteil der Einschlüsse [-]

Der Wirkungsfaktor Q ist vom Verhältnis der Brechungsindizes n beider Medien und vom Verhältnis $\chi = 2\pi r / \lambda$ mit $\lambda =$ Wellenlänge des Lichts abhängig. Bei gegebener Wellenlänge λ findet für $\chi < 1$ die RAYLEIGH-Streuung statt⁴, bei der Q proportional zu $1/\lambda^4$ ansteigt. Für $\chi > 1$ wird Q konstant. Dazwischen wird das Licht gemäß der MIE-Streuung gestreut, bei welcher die Streuung für $2r = \lambda$ maximal wird.

Mit Hilfe der Gleichungen Gl. 11 und Gl. 12 kann bei gegebener Wellenlänge des Lichts und unter Annahme kugeliger Poren der Einfluss der Porosität P (gleichzusetzen mit dem Volumenanteil der Einschlüsse V) auf die Streuung des Lichts berechnet werden: Bei identischem Brechungsindex n des die Poren umgebenden Mediums und identischer Porengröße finden umso weniger Streuprozesse statt, je kleiner die Porosität der Materie ist.

◇ Remission

Der Anteil des Lichts, welcher nicht an der Oberfläche eines opaken Mediums reflektiert wird, tritt gemäß den Grundlagen des Brechungsgesetzes, siehe Kapitel 3.2.1.5, in das Medium ein. Weist das Medium Absorptions- und Streueigenschaften auf, treten die Photonen nach Eintritt in das Medium in eine Wechselwirkung mit den in der oberflächennahen Schicht vorhandenen Teilchen des Mediums. Diese Wechselwirkung besteht aus einer Folge von zufälligen Ereignissen [GÖR 05].

Trifft ein Photon nach dem Eintritt in das Medium erstmals auf ein das Kontinuum störende Teilchen, wird das Photon dort in Abhängigkeit der Absorptionswahrscheinlichkeit, siehe Kapitel 3.2.1.6, absorbiert bzw. gestreut. Wird das Photon gestreut, wobei die Abstrahlung in alle Richtungen erfolgen kann, legt es innerhalb der Schicht wiederum einen Weg zurück, bis es erneut mit

³ Die elastische Streuung des sichtbaren Lichts kann abhängig von der Größe der Streuzentren mit Hilfe der MIE-Streuung und der RAYLEIGH-Streuung beschrieben werden, für weiterführende Erläuterungen siehe u.a. [WEB 93a].

⁴ Beispielsweise wird sichtbares Licht mit einer mittleren Wellenlänge des Lichts von rd. 580 nm in einer Materie an Poren mit einer Porengröße kleiner 92 nm gemäß der RAYLEIGH-Streuung gestreut.

einem Teilchen kollidiert. Dieser Vorgang wiederholt sich so lange, bis das Photon entweder von einem Teilchen absorbiert wird oder die Schicht durch die Grenzfläche wieder verlässt.

Der Anteil des Lichts, welcher das Medium infolge mehrfacher Streuprozesse wieder verlässt, wird als remittiertes Licht, der Vorgang selbst als Remission des Lichts bezeichnet. Aufgrund der mehrfachen Streuung innerhalb der oberflächennahen Schicht erfolgt die Remission diffus in alle Richtungen und verleiht der Oberfläche ein mattes Aussehen.

Da natürliche Lichtstrahlen stets aus Photonen unterschiedlicher Wellenlänge bestehen und die Absorptionswahrscheinlichkeit direkt von der Wellenlänge abhängig ist, werden häufig - abhängig von den optischen Eigenschaften des Mediums - nur Photonen mit bestimmten Wellenlängen absorbiert, während Photonen anderer Wellenlängen lediglich gestreut werden. Remittiert das so gefilterte Licht wieder in die Umgebung, verleiht dieser Vorgang der Oberfläche seine Eigenfarbe. Werden bei einem nicht transparenten Medium mit Absorptions- und Streueigenschaften Photonen aller Wellenlängen absorbiert, erscheint die Oberfläche dem Betrachter grau. Weist ein nicht transparentes Medium keine Absorptionseigenschaften, sondern lediglich Streueigenschaften auf, wird das gesamte Licht, welches in die Materie eindringt, wieder an die Umgebung abgegeben. Die Oberfläche erscheint dadurch weiß [Lan 93].

3.2.1.8. Berechnung des Reflexionsgrads

In Kapitel 3.2.1.4 „Reflexion“ wurden die Grundlagen der Reflexion von Lichtstrahlen an einer Grenzfläche qualitativ aufgezeigt. Bislang wurde jedoch keine Angabe über den Anteil der an einer Grenzfläche reflektierten Strahlung gemacht. Die quantitative Ermittlung erfolgt unter der Voraussetzung, dass Licht mit der Strahlungsleistung Φ_e auf eine Trennfläche zwischen Medium 1 mit dem Brechungsindex n_1 und dem Medium 2 mit dem Brechungsindex n_2 fällt. Der Winkel zwischen der Flächennormalen der Grenzfläche und dem einfallenden Strahl sei θ . Das Licht spaltet sich an der Trennfläche entsprechend dem Reflexions- und Brechungsgesetz, siehe Kapitel 3.2.1.4 und 3.2.1.5, in einen reflektierten Anteil, welcher im Medium 1 verbleibt, und einen gebrochenen Anteil, welcher in das Medium 2 übergeht, auf.

Im Folgenden werden die Lichtstrahlen als elektromagnetische Wellen betrachtet, welche sich als Superposition zweier senkrecht zueinan-

der schwingender, linear polarisierter Wellen darstellen lassen. Eine Lichtwelle setzt sich somit immer aus einer linear senkrecht zur Einfallsebene (Index: \perp) und einer linear parallel zur Einfallsebene (Index: \parallel) polarisierten Komponente zusammen. Der allgemeine Fall, welcher für beliebige Einfallswinkel und Brechungsindizes die vollständige Theorie der Reflexion und Brechung bei isotropen Medien enthält, wurde von FRESNEL in den vier FRESNEL'schen Formeln zusammengefasst, siehe Gleichungen Gl. 13 bis Gl. 16. Die Formeln wurden zunächst nur für Trennflächen zweier transparenter Medien eingeführt, der gebrochene Anteil entspricht somit dem transmittierten Anteil des Lichts. Eine detaillierte Ableitung der FRESNEL'schen Formeln kann u.a. in [WEB 93] nachgelesen werden.

$$q_{r\perp} = \frac{E_{r\perp}}{E_{e\perp}} = -\frac{(\sqrt{n_{\text{rel}}^2 - \sin^2 \theta} - \cos \theta)^2}{n_{\text{rel}}^2 - 1} \quad \text{Gl. 13}$$

$$q_{r\parallel} = \frac{E_{r\parallel}}{E_{e\parallel}} = \frac{n_{\text{rel}}^2 \cos \theta - \sqrt{n_{\text{rel}}^2 - \sin^2 \theta}}{n_{\text{rel}}^2 \cos \theta + \sqrt{n_{\text{rel}}^2 - \sin^2 \theta}} \quad \text{Gl. 14}$$

$$q_{t\perp} = \frac{E_{t\perp}}{E_{e\perp}} = \frac{2 \cos \theta \sqrt{n_{\text{rel}}^2 - \sin^2 \theta} - 2 \cos^2 \theta}{n_{\text{rel}}^2 - 1} \quad \text{Gl. 15}$$

$$q_{t\parallel} = \frac{E_{t\parallel}}{E_{e\parallel}} = \frac{2 n_{\text{rel}} \cos \theta}{n_{\text{rel}}^2 \cos \theta + \sqrt{n_{\text{rel}}^2 - \sin^2 \theta}} \quad \text{Gl. 16}$$

mit:

q_r Reflexionsverhältnis [-]

q_t Transmissionsverhältnis [-]

E_e elektrischer Feldvektor der einfallenden Welle [-]

E_r elektrischer Feldvektor der reflektierten Welle [-]

E_t elektr. Feldvektor der transmittierten Welle [-]

n_{rel} relativer Brechungsindex [-]

θ Winkel zwischen der Flächennormalen der Grenzfläche und dem einfallenden Lichtstrahl [°]

Die elektrischen Feldvektoren werden jeweils in die Komponenten parallel (E_{\parallel}) und senkrecht (E_{\perp}) zur Einfallsebene zerlegt. Der relative Brechungsindex n_{rel} beschreibt das Verhältnis der beiden Brechungsindizes ($n_{\text{rel}} = n_2/n_1$).

Die Quadrate der Beträge der Größen q_r und q_t werden als Reflexionsgrad ρ und als Transmissionsgrad τ definiert:

$$\rho = |q_r|^2 = \left| \frac{E_r}{E_e} \right|^2, \quad \tau = |q_t|^2 = \left| \frac{E_t}{E_e} \right|^2 \quad \text{Gl. 17}$$

Die FRESNEL'schen Formeln wurden ursprünglich für transparente, nicht absorbierende Medien abgeleitet. Ersetzt man jedoch den Brechungsindex n durch den komplexen Brechungsindex \bar{n} , siehe Kapitel 3.2.1.3, behalten die Formeln auch für absorbierende Medien ihre Gültigkeit.

Für den speziellen Fall der senkrechten Inzidenz von Licht ($\theta = 0$) berechnen sich Reflexionsverhältnis q_r bzw. Transmissionsverhältnis q_t gemäß den Gleichungen Gl. 13 bis Gl. 16 zu [EIC 93, WEB 93]:

$$q_{r\perp} = -\frac{n_{rel} - 1}{n_{rel} + 1}, \tag{Gl. 18}$$

$$q_{t\perp} = \frac{2}{n_{rel} + 1},$$

Für $\theta = 0$ ist eine Unterscheidung der beiden Schwingungsrichtungen nicht mehr möglich. Daher folgt bei senkrechter Inzidenz für den Reflexionsgrad ρ :

$$\rho = \left(\frac{n_{rel} - 1}{n_{rel} + 1}\right)^2 \quad \text{für } \theta = 0 \tag{Gl. 19}$$

und für den Transmissionsgrad τ :

$$\tau = \frac{4n_{rel}}{(n_{rel} + 1)^2} \quad \text{für } \theta = 0 \tag{Gl. 20}$$

3.2.2. Helligkeitswahrnehmung realer Oberflächen

3.2.2.1. Einleitung

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Grundlagen der Optik an idealisierten Medien betrachtet: das Reflexions- und Brechungsgesetz sowie die Totalreflexion und die Absorption wurden an ebenen Oberflächen isotroper Medien aufgezeigt. Reale Oberflächen bzw. Medien weichen jedoch häufig von den bislang getroffenen Abstrahierungen ab. Die im Folgenden betrachteten Betonoberflächen weisen eine raue Oberfläche mit einer porösen oberflächennahen Zementsteinschicht auf, siehe Abbildung 10. Für die Be-

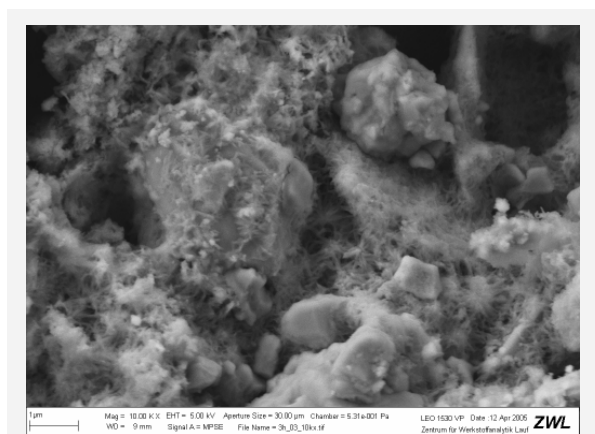


Abbildung 10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer geschalteten Betonoberfläche (10.000-fache Vergrößerung, Bildbreite rd. 11 µm)

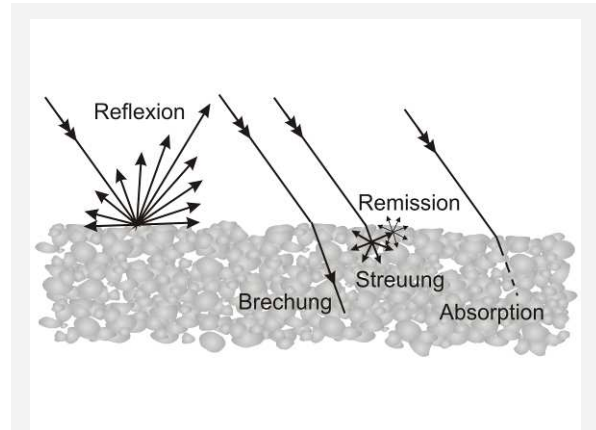


Abbildung 11: Wechselwirkung zwischen Licht, Betonoberfläche und oberflächennaher Zementsteinschicht

urteilung der Helligkeit einer Betonoberfläche sind daher weitere Grenzflächenphänomene wie die Art der Reflexion, Unterschiede in der mineralogischen Zusammensetzung sowie der Porosität der oberflächennahen Zementsteinschicht zu beachten.

In Abbildung 11 wurden zusammenfassend die grundlegenden Wechselwirkungen zwischen dem einfallenden Licht und einer trockenen Betonoberfläche (Reflexion, Brechung) bzw. zwischen dem in die Oberfläche eintretenden Licht und der oberflächennahen Grenzschicht (Absorption, Streuung und Remission) schematisch dargestellt.

3.2.2.2. Die menschliche Helligkeitswahrnehmung

Die menschliche Helligkeitswahrnehmung ist ein subjektiver Eindruck, welcher sich einer direkten physikalischen Messung entzieht. Die Wissenschaft, die sich allgemein mit den Zusammenhängen zwischen der Wahrnehmung und den sie auslösenden Reizen befasst, ist die Psychophysik, siehe [FEC 69].

Bei ansonsten gleichen Bedingungen (z.B. Einfallswinkel des Lichts, Betrachtungswinkel, Beleuchtungssituation) steigt die Helligkeitswahrnehmung eines Menschen mit der Größe des auslösenden Reizes im Auge des Betrachters an. Die Größe des Reizes ist dabei abhängig von

- dem Reflexionsgrad des einfallenden Lichts,
- der Reflexionsart (spiegelnd, diffus) und
- dem Remissionsgrad des in die Materie eingedrungenen Lichts.

Im Folgenden werden diese Aspekte näher erläutert.

◇ *Einfluss der Grenzflächen-Mineralogie auf die Helligkeitswahrnehmung (Reflexionsgrad)*

Je größer der Reflexionsgrad des einfallenden Lichtes bei gleicher Oberflächenrauheit und gleichen Streueigenschaften der bestrahlten Materie ist, desto heller wirkt die Oberfläche auf den Betrachter.

Der Reflexionsgrad einer Oberfläche ist eine mit Hilfe der FRESNEL'schen Formeln exakt berechenbare Größe, welche direkt mit der Helligkeitswahrnehmung des Betrachters korreliert. Der Reflexionsgrad einer an Luft grenzenden Materie wird bei einem konstanten Einfallswinkel des Lichts vom Brechungsindex n dieser Materie bestimmt, siehe Kapitel 3.2.1.8. Der Reflexionsgrad trockener Betonoberflächen kann somit abhängig von der mineralogischen Zusammensetzung der Betonoberfläche differieren.

Für Calciumhydroxid wird in der Literatur ein Brechungsindex n von 1,545 bis 1,574 angegeben [MAL 97]. Angaben für den Brechungsindex der C-S-H-Phasen liegen nicht vor. Brechungsindizes für die Klinkerphasen Tricalciumsilicat, Dicalciumsilicat und Tricalciumaluminat wurden u.a. von RANKIN [RAN 15], DYCKERHOFF [DYC 25], WEYER [WEY 30], SUNDIUS [SUN 33] und BERGER [BER 33] bestimmt. Im Mittel weist unhydratisierter Zement nach [MAL 97] einen Brechungsindex n von 1,68 auf.

Nach LANG [LAN 93] liegt der Reflexionsgrad nichtmetallischer opaker Stoffe mit Brechungsindizes zwischen 1 und 2 bei „wenigen Prozent“. Bei senkrechter Inzidenz von Licht an der Grenzfläche zwischen Luft und einer Materie mit einem mittleren Brechungsindex n von 1,5 berechnet sich beispielsweise gemäß Gleichung Gl. 19 ein Reflexionsgrad von lediglich 4 %. Daher kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass bei gleicher Oberflächenrauheit und gleichen Streueigenschaften der oberflächennahen Zementsteinschicht Abweichungen in der Mineralogie der Betonoberflächen allein keine deutlichen Unterschiede im Reflexionsgrad und damit in der Helligkeitswahrnehmung des Betrachters hervorrufen können.

In der Literatur werden für trockenen Beton auch Reflexionsgrade zwischen 40 % und 50 % [LAA 08] bzw. zwischen 20 % und 40 % [LIE 09] angegeben. Da sich jedoch unter Anwendung der FRESNEL'schen Formeln bei Brechungsindizes von maximal 2 ein maximaler Reflexionsgrad von rund 11 % (senkrechte Inzidenz des Lichts) berechnet, können diese Angaben nicht auf reine Oberflächenreflexion zurückgeführt werden. Die Verfasserin geht daher davon aus, dass es sich

bei der Angabe um die Summe des reflektierten und remittierten Lichts handelt.

◇ *Einfluss der Oberflächenrauheit auf die Helligkeitswahrnehmung (Reflexionsart)*

Je kleiner der Anteil der spiegelnden Reflexion, respektive je größer der Anteil der diffusen Reflexion bei gleichem Reflexionsgrad ist, desto heller wirkt die Oberfläche auf den Betrachter.

Die Art der Reflexion von Licht (spiegelnd, diffus) wird durch die Struktur bzw. die Rauheit der Grenzfläche bestimmt, siehe Kapitel 3.2.1.4 und Abbildung 7, Seite 9.

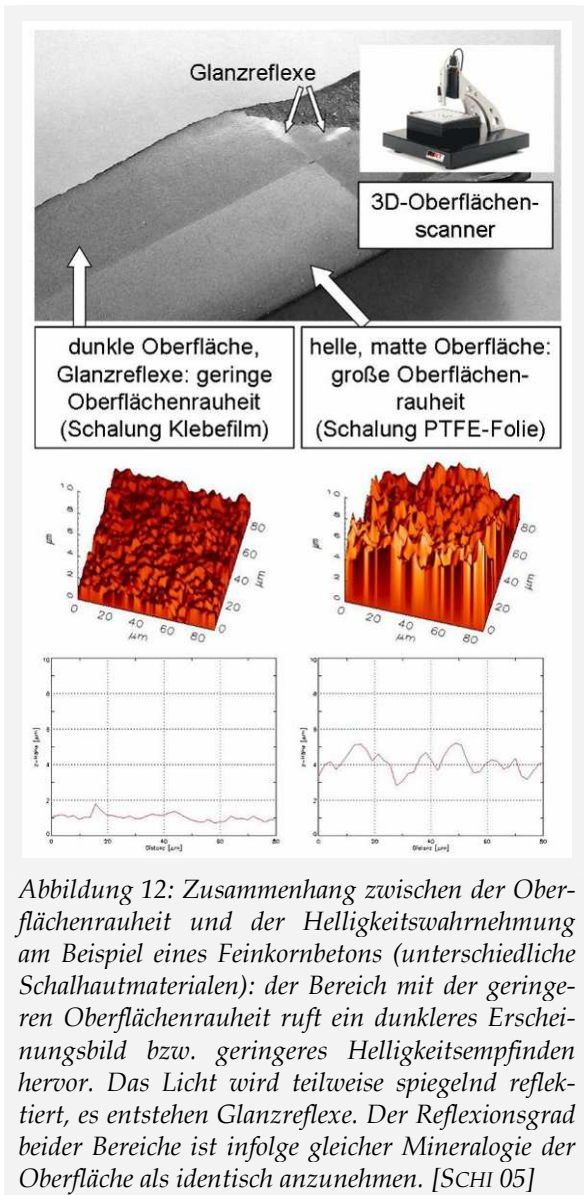
Psychophysische Untersuchungen zeigten, dass die Helligkeitswahrnehmung des Menschen bei konstantem Reflexionsgrad der betrachteten Materie in erster Linie mit der diffusen Reflektivität der Oberflächen korreliert [TOD 04]. Somit wirkt eine Fläche auf den Betrachter umso dunkler, je kleiner der Anteil der diffusen Reflexion ist, d.h. je glatter und ebener die Oberfläche des betrachteten Objekts ist (Voraussetzung: der Betrachter nimmt die Oberfläche nicht direkt aus der Richtung des spiegelnd reflektierten Anteils wahr).

Dieser Zusammenhang wurde durch Untersuchungen an einem Probekörper aus Feinkornbeton bestätigt [SCHI 05]. Bei gleicher Mineralogie, d.h. gleichem Reflexionsgrad, unterschieden sich die untersuchten Bereiche des Probekörpers durch die Verwendung von nichtsaugenden Schalhautmaterialien mit unterschiedlicher Rauheit lediglich in ihrer Oberflächenstruktur. Dabei wies der Bereich mit einer unebeneren Oberflächenstruktur ein im Vergleich zum Bereich mit einer glatteren Oberflächenstruktur helleres und matteres Erscheinungsbild auf, siehe Abbildung 12. Dieser Effekt lässt sich auch in der Natur in vielfacher Weise beobachten: beispielsweise wird glattes Leder dunkel wahrgenommen, während eine aufgeraute Stelle hell erscheint.

◇ *Einfluss der oberflächennahen Porosität auf die Helligkeitswahrnehmung (Remissionsgrad)*

Je größer der Remissionsgrad des in die Materie eingedrungenen Lichts ist, desto heller wirkt die Oberfläche auf den Betrachter.

Tritt Licht in eine Materie mit Absorptions- und Streueigenschaften ein, so finden in der oberflächennahen Schicht Streuprozesse statt, welche zu einer Remission des Lichts führen, siehe Kapitel 3.2.1.7. Je mehr Streuprozesse also innerhalb einer oberflächennahen Schicht stattfinden, desto größer ist der Remissionsgrad des in die Materie



eingedrungenen Lichts und damit der Helligkeitsgrad der Oberfläche (Voraussetzung: gleichbleibende Absorptionseigenschaften der Materie und identische Porengrößenverteilung). Im Folgenden wird die oberflächennahe Zementsteinschicht eines Betons vereinfachend als homogene Materie (Hydratationsprodukte und unhydratisierter Zement) mit kugeligen Einschlüssen (Poren) betrachtet.

Gemäß den Gleichungen Gl. 11 und Gl. 12 finden mit steigender Porosität der oberflächennahen Zementsteinschicht mehr Streuprozesse statt. Diese Beziehung gilt jedoch nur dann, wenn alle Poren eine einheitliche Größe aufweisen. Da jedoch eine Veränderung der Gesamtporosität des Zementsteins im Allgemeinen mit einer Veränderung der Porengrößenverteilung einhergeht und eine Abhängigkeit zwischen dem Streuvermögen und dem Teilchen- bzw. Porendurchmesser be-

steht, gilt dieser Zusammenhang im Zementstein nur eingeschränkt. Zur exakten Berechnung des Streukoeffizienten und zur Abschätzung des daraus resultierenden Helligkeitseindrucks einer Betonoberfläche muss die Porengrößenverteilung der Zementsteinmatrix bekannt sein.

3.2.2.3. Einfluss der Oberflächenfeuchte auf die Helligkeitswahrnehmung realer Oberflächen

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde stets davon ausgegangen, dass der Betrachter die Helligkeit einer trockenen Betonoberfläche beurteilt. Nasse bzw. wassergesättigte Oberflächen poröser Baustoffe wirken auf den Betrachter jedoch stets dunkler als trockene Oberflächen gleicher Mineralogie, Oberflächenstruktur und Oberflächenporosität. Dieses Phänomen kann mit den in den vorangegangenen Kapiteln dargestellten Grundlagen der Optik hinreichend diskutiert und erläutert werden.

In Kapitel 3.2.2.2 wurde dargelegt, dass ein verminderter Reflexionsgrad, eine verminderte diffuse Reflektivität und ein verminderter Remissionsgrad mit einem geringeren Helligkeitsempfinden des Betrachters korrelieren. Durch die Bildung eines dünnen Wasserfilms bzw. durch die Füllung der oberflächennahen Poren mit Wasser werden sowohl die Reflexionseigenschaften der Oberfläche als auch die Streueigenschaften der oberflächennahen Schicht so verändert, dass die Reize, welche das Helligkeitsempfinden beim Betrachter auslösen, herabgesetzt werden. Dabei superponieren sich die im Folgenden beschriebenen Aspekte.

◇ Verringerung des Reflexionsgrads

Der Reflexionsgrad einer an Luft grenzenden Materie wird bei einem konstanten Einfallswinkel des Lichts vom Brechungsindex n dieser Materie bestimmt, siehe Kapitel 3.2.1.8. Bei konstantem Brechungsindex n_1 der Luft ist der Reflexionsgrad gemäß Gleichung Gl. 13 und Gl. 14 umso kleiner, je kleiner der Brechungsindex n_2 des bestrahlten Mediums ist.

Da der Brechungsindex fester, nichtmetallischer Stoffe im Allgemeinen über dem Brechungsindex von Flüssigkeiten und Gasen liegt, ist der Betrag des reflektierten Lichts an Betonoberflächen, die mit einer dünnen Wasserschicht überzogen sind, geringer als an trockenen Betonoberflächen. Für Wasser ergibt sich gemäß Gleichung Gl. 19 im Bereich des sichtbaren Lichts bei senkrechter Inzidenz ein Reflexionsgrad von le-

diglich 2 %.⁵ Der Reflexionsgrad nichtmetallischer Stoffe mit Brechungsindizes zwischen 1 und 2 [LAN 93], wie z.B. Beton, liegt bei senkrechter Inzidenz bei maximal 11 %. Somit ist davon auszugehen, dass der geringere Reflexionsgrad an der Wasserschicht eher einen untergeordneten Aspekt für die verminderte Helligkeit nasser Baustoffe darstellt.

◇ *Verringerung der diffusen Reflektivität*

Durch Bildung eines Wasserfilms auf rauen Oberflächen entsteht eine ebenere Oberflächenstruktur, welche den Anteil des diffus an der Oberfläche reflektierten Lichts verringert und das menschliche Helligkeitsempfinden herabsetzt. Da dieser Aspekt jedoch nur den reflektierten Lichtanteil betrifft und der Reflexionsgrad an der Grenzschicht zu Wasser sehr gering ist, siehe vorhergehender Absatz, ist davon auszugehen, dass auch dieser Aspekt von untergeordneter Bedeutung ist.

◇ *Totalreflexion an der Grenzschicht Wasser/Luft*

Bei Vorhandensein einer dünnen Wasserschicht auf der Oberfläche wird der durch die Wasserschicht transmittierte Anteil des Lichts an der Oberfläche des Betons erneut reflektiert und gebrochen. Der reflektierte Anteil verbleibt in der Wasserschicht und wird anschließend am Übergang des optisch dichteren Mediums Wasser zum optisch dünneren Medium Luft – abhängig vom Einfallswinkel⁶ – totalreflektiert, siehe Abbildung 8 (rechts), Seite 10. Der totalreflektierte Anteil des Lichts kann vom Auge des Betrachters nicht mehr als Reiz wahrgenommen werden, wodurch das Helligkeitsempfinden des Betrachters sinkt.

◇ *Verringerung des Remissionsgrads*

Tritt Licht in ein poröses Medium ein, finden abhängig von der Porosität P im oberflächennahen Bereich Streuprozesse statt, welche zu einer Remission des Lichts führen, siehe Kapitel 3.2.1.7 und 3.2.2.2. Betrachtet man zwei Materien gleicher Porosität, gleicher Porengrößenverteilung und gleicher Porengeometrie, ist die Streuung

des Lichts innerhalb der Materie umso größer, je größer die Differenz der beiden Brechungsindizes des umgebenden Mediums, z.B. Hydratationsprodukte, und der Porenfüllung, z.B. Luft bzw. Wasser, ist.

Der Brechungsindex fester, nichtmetallischer Stoffe liegt im Allgemeinen über dem Brechungsindex von Flüssigkeiten und Gasen. Für den mittleren Brechungsindex der festen Zementsteinphasen liegen keine Literaturdaten vor. Unter Berücksichtigung der in Kapitel 3.2.2.2 angegebenen Brechungsindizes für Calciumhydroxid ($n = 1,545$ bis $1,574$) und unhydratisierten Zement (im Mittel $n = 1,68$) weisen die Brechungsindizes der festen Phasen im oberflächennahen Zementstein und Luft ($n \approx 1,00$) eine größere Differenz auf als die Brechungsindizes der festen Phasen und Wasser ($n \approx 1,33$). Somit nehmen bei gleicher Porosität, jedoch steigendem Wassergehalt bzw. steigendem Porenfüllungsgrad der oberflächennahen Zementsteinschicht die Streuung und die Remission des Lichts sowie daraus folgernd die Helligkeit der Betonoberfläche deutlich ab.

3.2.3. Feuchtehaushalt im Beton

3.2.3.1. Vorbemerkungen

Im vorangegangenen Kapitel wurde aufgezeigt, dass der Wassergehalt des Betons, insbesondere der oberflächennahen Schicht, einen entscheidenden Einfluss auf das Helligkeitsempfinden des Betrachters ausübt. Der Feuchtehaushalt im Beton wird durch verschiedene, meist parallel ablaufende Feuchtespeicherungs- und Transportmechanismen bestimmt. Diese werden in erster Linie von der Feuchtigkeit und der Temperatur der umgebenden Luft und des Betons, von den Eigenschaften der Matrix- und Porenstruktur sowie von der Interaktion zwischen Wasser und Zementsteinmatrix bestimmt.

Der Porengrößenbereich des Zementsteins umfasst mehrere Größenordnungen (10^{-9} m bis 10^{-3} m). Unter der Annahme, dass die Gesteinskörnung ein dichtes, porenfreies Gefüge aufweist, kann die Porosität des Betons mit der Porosität des Zementsteins gleichgesetzt werden. Je nach Literaturquelle werden unterschiedliche Grenzdurchmesser für die jeweiligen Porenarten genannt. Eine tabellarische Zusammenstellung der Porengrößenordnung verschiedener Autoren findet sich u.a. in [GÄT 03] und [BRE 91]. Entsprechend einer häufig zitierten Klassifizierung nach SETZER [SET91] werden die Poren in Grobporen ($r > 2$ mm), Makrokapillaren ($r =$

⁵ Die Brechungsindizes von Luft bzw. Wasser betragen bei 20°C und $\lambda = 546,07$ nm $1,00029317$ bzw. $1,3345$.

⁶ Es wird lediglich der Anteil des Lichts totalreflektiert, welcher in einem Winkel $\theta \geq \theta_g$ auf die Grenzfläche Wasser/Luft trifft (zur Berechnung des Grenzwinkels θ_g siehe Gleichung Gl. 7, Seite 11). Für $\theta < \theta_g$ gilt das SNELLIUS'sche Brechungsgesetz, siehe Kapitel 3.2.1.5. Beim Übergang der Lichtstrahlen von Wasser in Luft beträgt der Grenzwinkel θ_g gemäß Gleichung Gl. 7 $48,6^\circ$.

50 µm bis 2 mm), Kapillaren (r = 2 µm bis 50 µm), Mesokapillaren (r = 2 µm bis 50 µm), Mikrokapillaren (r = 50 nm bis 2 µm), Mesoporen (r = 2 nm bis 50 nm) und Mikroporen (r < 2 nm) eingeteilt.

Im aktuellen Kapitel 3 „Charakterisierung und physikalische Ursachen der Dunkelverfärbungen“ wird für bereits erhärtete Betonoberflächen mit relativ hohen Hydratationsgraden anhand grundlegender Gesetzmäßigkeiten der Optik und der Wechselwirkungen zwischen Licht und Materie aufgezeigt, warum Oberflächen hell bzw. dunkel auf den Betrachter wirken. Diese Oberflächen stehen bereits im thermodynamischen Gleichgewicht mit der wasserdampfhaltigen Luft, so dass vereinfachend angenommen werden kann, dass der Feuchtehaushalt der Randzone bei gegebenen Umgebungsbedingungen lediglich von den Sorptionseigenschaften der oberflächennahen Zementsteinschicht bestimmt wird. Transportmechanismen innerhalb des Betons werden zunächst vernachlässigt. Ebenso werden Niederschlagsereignisse sowie Wasserzufuhr von außen infolge anstehendem oder drückendem Wasser bei den Betrachtungen ausgeschlossen. Bei konstanten Umgebungsbedingungen, d.h. konstanten Temperaturen und Feuchteverhältnissen der umgebenden Luft, ändert sich der Feuchtehaushalt der oberflächennahen Schicht mit gegebenen Porenkennwerten gemäß den getroffenen Annahmen somit nur unwesentlich auf Grund der weiter unten beschriebenen Hysterese der Sorptionsisotherme.

3.2.3.2. Sorptionsverhalten von Beton

Eine freie Betonoberfläche strebt stets ein thermodynamisches Gleichgewicht mit der umgebenden wasserdampfhaltigen Luft an. Das Einstellen des Gleichgewichtszustandes zwischen der relativen Luftfeuchtigkeit und der Materialfeuchtigkeit bei gegebener Temperatur wird als Sorption bezeichnet. Unter dem Sammelbegriff Sorption werden im Beton folgende Mechanismen verstanden:

- Adsorption (Chemi- und Physisorption),
- Kapillarkondensation,
- Füllung der Mikroporen.

◇ Adsorption

Die Adsorption ist definiert durch die Anlagerung von Molekülen aus der Gasphase an die Festkörper- bzw. Porenwandoberfläche. Der umgekehrte Vorgang wird als Desorption bezeichnet. Gehen adsorbierte Moleküle eine quasi chemische Verbindung mit der Oberfläche des Fest-

stoffs ein, spricht man von Chemisorption. Wassermoleküle werden aufgrund ihrer polaren Eigenschaften als monomolekulare Schicht und unter natürlichen Bedingungen irreversibel chemisorbiert. Auf eine chemisorbierte Schicht können sich weitere Moleküllagen infolge Physisorption anlagern. Chemisorption im Beton kann nicht völlig ausgeschlossen werden [ESP 05], messtechnisch ist es jedoch schwierig, zwischen Chemisorption und Physisorption zu trennen. In der vorliegenden Arbeit wird der Begriff Adsorption daher für beide Mechanismen verwendet.

Die Physisorption basiert auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche („Adsorbens“) und den frei beweglichen Wasserdampfmolekülen der Luft („Adsorptiv“), welche zu einer reversiblen Belegung der Oberfläche („Adsorbat“) führen. Das Gleichgewicht zwischen den an der Oberfläche adsorbierten und den in der Luft befindlichen Wassermolekülen kann bei gegebener Temperatur T durch die Beziehung

$$n_a = f(p)_T \tag{Gl. 21}$$

mit:

- n_a an der Oberfläche adsorbierte Menge an Wassermolekülen [-]
- p Wasserdampfpartialdruck [Pa]
- T Temperatur [K]

wiedergegeben werden. Bei konstanter Temperatur nimmt der Belegungsgrad bzw. die Schichtdicke des Adsorbats mit steigendem Wasserdampfpartialdruck der Luft zu.

Bei vollkommen trockenem Beton, d.h. im adsorbatfreien Zustand, erfolgt die Anlagerung der Wassermoleküle zunächst sukzessive in Form einer monomolekularen Belegung der Porenwandoberflächen. Mit Hilfe der LANGMUIR-Isotherme [LAN 32] kann der Zusammenhang zwischen dem Belegungsgrad einer Oberfläche Ξ und dem Wasserdampfpartialdruck p für monomolekulare Schichten beschrieben werden:

$$\Xi = \frac{V}{V_m} = \frac{b_L p}{1 + b_L p} \tag{Gl. 22}$$

mit:

- Ξ Belegungsgrad der Oberfläche [-]
- V Volumen der adsorbierten Moleküle [m³]
- V_m Volumen der adsorbierten Moleküle bei kompletter monomolekularer Belegung der Oberfläche [m³]
- b_L LANGMUIR-Adsorptionskoeffizient [m³/kg]
- p Wasserdampfpartialdruck [Pa]

Da die Gleichung von LANGMUIR nur für eine homogene Adsorbensoberfläche, eine monomolekulare Bedeckung und eine Vernachlässigung der Wechselwirkungen von Adsorbatmolekülen untereinander gültig ist, formulierten BRUNAUER,

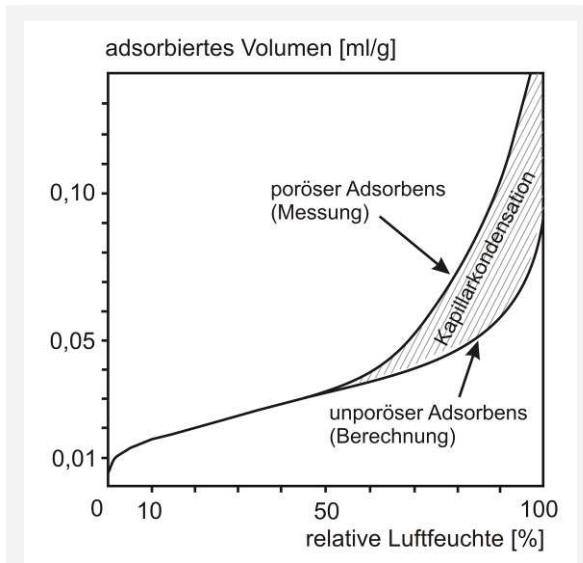


Abbildung 13: Experimentell ermitteltes Adsorptionsvolumen eines porösen Zementsteins (obere Linie) und das mit Hilfe der Gleichung Gl. 24 berechnete Adsorptionsvolumen (untere Linie) nach [BAD 81]. Die Differenz der beiden Linien zeigt den Bereich der Kapillarkondensation oberhalb von relativen Luftfeuchten von 50 %.

EMMETT und TELLER mit der sogenannten BET-Gleichung [BET 38] eine Erweiterung der LANGMUIR-Isotherme für den Aufbau weiterer Molekülschichten (multimolekulare Belegung):

$$\Xi = \frac{V}{V_m} = \frac{bp}{(p_s - p) \left(1 + (b-1) \left(\frac{p}{p_s} \right) \right)} \quad \text{Gl. 23}$$

mit:

b Adsorptionskoeffizient [m³/kg]

p_s Sättigungsdampfdruck [Pa]

Voraussetzung für die Gültigkeit der BET-Gleichung ist, dass ausschließlich Adsorption stattfindet, d.h., die Kapillarkondensation unberücksichtigt bleibt, und die Feststoffoberfläche unverändert bleibt.

Auf Grundlage der Überlegungen von BRADLEY [BRA 36] leiteten BADMANN, STOCKHAUSEN und SETZER [BAD 81] eine Abhängigkeit der adsorbierten Schichtdicke t (in [Å]) von der relativen Luftfeuchte φ (φ = p/p_s) ab.

$$t(\phi) = K_1 + K_2 (\ln(-\ln(\phi))) \quad \begin{matrix} K_1 = 3,85 \\ K_2 = -1,89 \end{matrix} \quad \text{Gl. 24}$$

mit:

t Schichtdicke [Å]

φ relative Luftfeuchte [-]

Gemäß Gleichung Gl. 24 sind alle Porenwandoberflächen in Abhängigkeit des angenommenen Durchmessers eines Wassermoleküls ab einer

relativen Luftfeuchte von 15 %⁷ bis 30 %⁸ mit einer monomolekularen Schicht bedeckt, nach der BET-Theorie erfolgt eine Belegung aller freien Plätze auf den Oberflächen bei rd. 25 % [WIT 77]. Nach HILLEBORG [HIL 79] weist der adsorbierte Wasserfilm bei 90 % r.F. eine Dicke von rd. 1 nm auf, gemäß Gleichung Gl. 24 berechnet sich bei dieser Feuchte die adsorbierte Schichtdicke zu 0,8 nm.

Diese Angaben sind jedoch nur für freie, nicht gekrümmte Oberflächen gültig. Bei porösen Stoffen sind die Gleichungen Gl. 23 und Gl. 24 nur bis zu einer relativen Luftfeuchte von rd. 50 % uneingeschränkt anwendbar, da die Mechanismen der Kapillarkondensation darin vernachlässigt werden, welche oberhalb dieser Luftfeuchte zu einer verstärkten Wasseraufnahme in porösen Stoffen führen, siehe Abbildung 13.

◇ Kapillarkondensation

Bei porösen Baustoffen treten im Porenbereich mit Porenradien zwischen rd. 2 nm und 100 nm ab einer relativen Luftfeuchte von rd. 50 % Kondensationserscheinungen auf, welche mit dem Gesetz von KELVIN-THOMSON, siehe Gleichung Gl. 25, beschrieben werden können und – in Abhängigkeit vom Porenradius – auf eine mehr oder weniger große Verringerung des Sättigungsdampfdrucks über konkav gekrümmten Menisken zurückzuführen sind [GER 72, KLO 74]. Unter Annahme eines sphärischen Meniskus in zylindrischen Poren gibt die KELVIN-THOMSON-Beziehung den Zusammenhang zwischen der relativen Luftfeuchte φ und dem Kapillarradius r an, welcher infolge Kapillarkondensation gerade noch gefüllt ist [KIE 80, KIE 83]:

$$\phi = e^{-\left(\frac{2\sigma \cos\gamma}{r \rho_w R_D T} \right)} \quad \text{Gl. 25}$$

mit:

φ relative Luftfeuchte [-]

σ Oberflächenenergie des Wassers [N/m]

ρ_w Dichte des Wassers [kg/m³]

r Porenradius [m]

γ Randwinkel des Wassers [°]

R_D Gaskonstante für Wasserdampf [J/(kg·K)]

T Temperatur [K]

Nach der KELVIN-THOMSON-Beziehung füllen sich Poren mit einem Radius von 100 nm bei einer relativen Luftfeuchte von 98,9 %. Trotz eines weiteren Anstiegs der relativen Luftfeuchte findet auch in Poren größer 100 nm keine Kapillar-

⁷ Annahme: der Durchmesser eines Wassermoleküls beträgt 0,263 nm = 2,63 Å [WIT 77]

⁸ Annahme: der Durchmesser eines Wassermoleküls beträgt 0,35 nm = 3,5 Å (Angabe in [AHL 72], zitiert in [HIL 85])

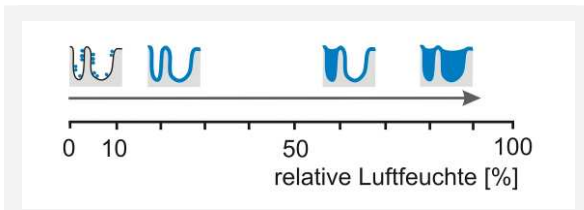


Abbildung 14: Kapillarkondensation an rauen Oberflächen (Abstand der Profilspitzen < 100 nm)

kondensation mehr statt, da sich infolge der großen Porenradien keine gekrümmten Menisken und dadurch bedingt keine Dampfdruckerniedrigung über den Menisken einstellen kann. Poren mit Radien größer 100 nm können daher erst durch kapillare Kräfte bzw. durch drückendes Wasser von außen gefüllt werden.

Nicht nur in den Poren der Zementsteinmatrix, sondern auch in den Vertiefungen mikrorauer Betonoberflächen, bei denen der Abstand der Profilspitzen kleiner 100 nm ist, kann sich durch Anlagerung einer Adsorbatschicht ein konkav gekrümmter Meniskus ausbilden, über welchem sich der Sättigungsdampfdruck gegenüber einer planen Ebene derart erniedrigt, dass Kapillarkondensation eintritt, siehe Abbildung 14.

◇ Füllung der Mikroporen

Die Adsorptionstheorie ist bei Poren mit einem Radius kleiner 2 nm aufgrund der überaus leistungsfähigen Interaktion zwischen dem Feststoff und dem Adsorbat nicht mehr anwendbar. Poren in dieser Größenordnung werden bereits bei einem sehr geringen relativen Druck vollständig wassergefüllt, eine schichtweise Adsorption der Wassermoleküle findet nicht statt. Unter baupraktischen Bedingungen sind Mikroporen stets wassergefüllt.

3.2.3.3. Hygroskopischer Feuchtegehalt und Sorptionsisotherme von Beton

Die Wasseraufnahme von Beton aus der feuchten Luft erfolgt durch eine Kombination aus Adsorption, Kapillarkondensation und Füllung der Mikroporen. Der sich einstellende Wassergehalt in den Poren des Betons wird als hygroskopischer Feuchtegehalt bezeichnet.

Bei konstanter Temperatur besteht ein definierter Zusammenhang zwischen dem hygroskopischen Feuchtegehalt und dem Wasserdampfpartialdruck der Luft. Dieser Zusammenhang wird durch die Sorptionsisotherme wiedergegeben.

◇ Verlauf der Sorptionsisotherme

Die typischen Eigenschaften einer Sorptionsisotherme für Beton mit s-förmigem Verlauf sind in Abbildung 15, oben dargestellt: auf einen Bereich bis zu einer relativen Feuchte von rd. 20 % mit monomolekularer Belegung der Oberflächen folgt bis etwa 50 % r.F. ein Bereich mit multimolekularer Belegung. Der anschließend progressiv ansteigende Feuchtegehalt im Beton im Bereich größer 50 % r.F. wird der Kapillarkondensation zugeschrieben. Bei Beton tritt ein Hystereseffekt zwischen der Adsorption und der Desorption auf [GER 72, KIE 80, KLO 74]. Diese Hysterese wird in der Literatur (a) auf unterschiedliche Benetzungseigenschaften bei der Adsorption und der Desorption, (b) auf Effekte, welche durch die Porenraumgeometrie hervorgerufen werden, (c) auf Trocknungsartefakte während der Untersuchungen sowie (d) auf Effekte infolge fortschreitender Hydratation zurückgeführt [COH 44, DUL 91, MET 92, RAO 41, ESP 06, ESP 06b].

◇ Einfluss der Temperatur

Die Adsorption wird durch eine Absenkung der Temperatur energetisch begünstigt. Daher gilt grundsätzlich der Zusammenhang, dass bei ge-

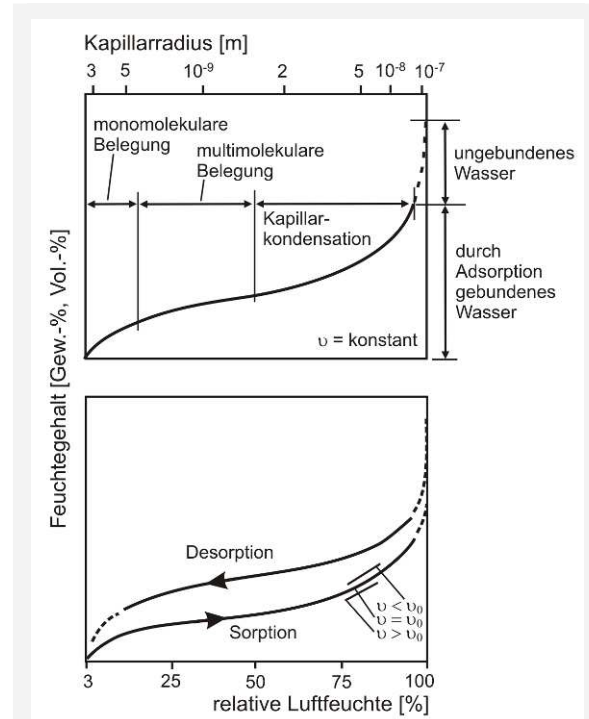


Abbildung 15: Schematische Darstellung einer für hygroskopische poröse Baustoffe typischen Sorptionsisotherme nach [Kie 83]; oben: Bereiche der Feuchteaufnahme mit ungefähren Angaben der Porenradien (Annahme: zylindrische Poren); unten: Temperatureinfluss und Hystereseffekt zwischen Adsorption und Desorption.

ringeren Temperaturen (im Porenraum) eine geringere relative Luftfeuchte für das Erreichen eines bestimmten Wassergehalts des Betons ausreicht. Nach Angabe von KAST und JOKISCH [KAS 72] sowie von KÜNZEL [KÜN 91] kann der Temperatureinfluss auf den Verlauf der Sorptionsisotherme unter baupraktischen Bedingungen vernachlässigt werden. KRISCHER [KRI 92] beschreibt eine annähernd lineare Abhängigkeit, wobei sich die Gleichgewichtsfeuchte abhängig von der relativen Luftfeuchte lediglich in der Größenordnung von 0,1 % bis 1 % (absolut) je Kelvin Temperaturdifferenz ändert. NILSSON präsentiert in [NIL 80] Ergebnisse von PIHLAJA-VAARA [PIH 74], wonach sich der Wassergehalt des Betons bei gegebenem w/z-Wert abhängig von der relativen Luftfeuchte in einem Temperaturbereich zwischen 5 °C und 25 °C um maximal 0,04 M.-% ändert. Eigene Untersuchungen von NILSSON [NIL 80] zeigten ebenfalls einen geringen Einfluss der Temperatur auf die Sorptionseigenschaften von Beton.

◇ Einfluss des Hydratationsgrads

Mit zunehmendem Hydratationsgrad nehmen der Gesamtporenraum und damit der Sättigungsgehalt ab. Gleichzeitig nimmt jedoch das Gelporenvolumen, d.h. die innere Oberfläche des Zementsteins zu. Untersuchungsergebnisse von ESPINOSA [ESP 05, ESP 06b] und AHLGREN [AHL 72] zeigen, dass die Bildung von Gelporen infolge von Hydratationsreaktionen eine Zunahme des hygroskopischen Feuchtegehalts zur Folge hat. Weiterhin fand ESPINOSA für den Gelporenbereich einen proportionalen Zusammenhang zwischen dem Anteil des bereits hydratisierten Zements und dem hygroskopischen Feuchtegehalt und beschrieb mathematisch den Einfluss des Hydratationsgrads auf den hygroskopischen Feuchtegehalt über den Anteil des

hydratisierten Zementsteins. Da der Kapillarporengehalt nicht proportional zum Anteil an hydratisiertem Zement ist, kann dieses Verfahren nicht auf den überhygroskopischen Feuchtegehalt der Kapillarporen angewendet werden.

◇ Berechnung

In der Literatur werden vielfach Approximationsverfahren zur Bestimmung der Sorptionsisotherme auf Basis einfach zu bestimmender Kennwerte vorgestellt. Während einige Ansätze eine Erweiterung der BET-Theorie darstellen, sind andere rein empirischer Natur [u.a. ESP 05, HIL 85, HUS 82, KÜN 94, NIE 07, RIC 89].

3.3. CHARAKTERISTIKA DER DUNKELVERFÄRBUNGEN: UNTERSUCHUNGEN AN BAUWERKSPROBEN

3.3.1. Untersuchte Phänomene, Kenngrößen, Versuchsmatrix

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Betonproben aus dem oberflächennahen Bereich von insgesamt fünf bestehenden Bauwerken (im Folgenden: Bauwerk A bis E) entnommen. Allen Bauwerken gemeinsam war, dass die geschalteten Betonoberflächen zumindest lokal Dunkelverfärbungen aufwiesen. In die Untersuchungen wurden dabei folgende Phänomene einbezogen:

- Dunkelverfärbung am Schalungsstoß (Bauwerke A und B),
- Dunkelverfärbung der unteren Betonierlage (Bauwerk C),
- fleckige Dunkelverfärbungen nach einer Winterbetonage (Bauwerke D und E).

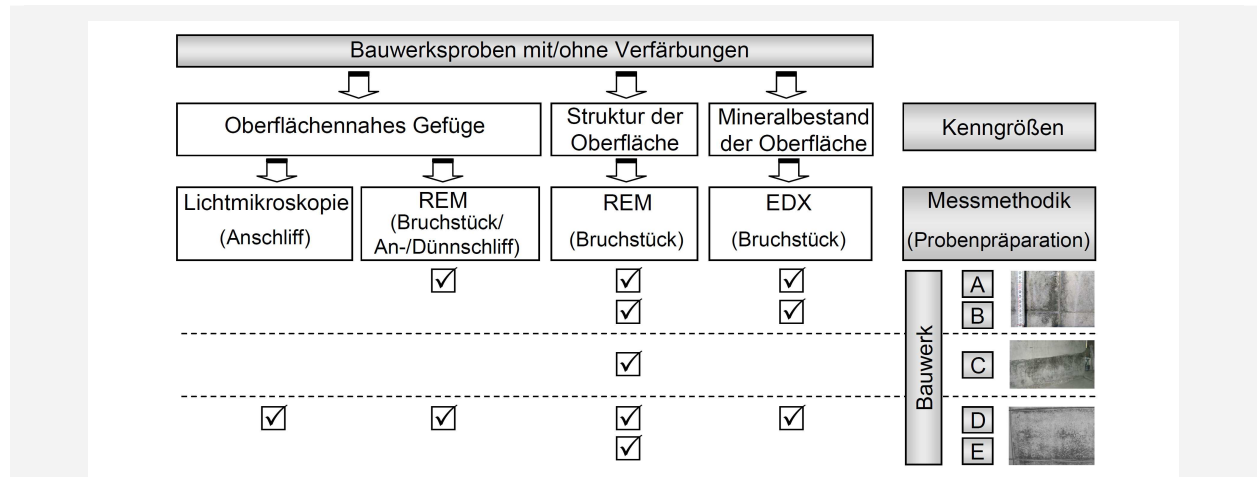


Abbildung 16: Durchgeführte Untersuchungen, erfasste Kenngrößen und angewandte Messmethodiken



a) Dunkelverfärbung am Schalungsstoß (Bauwerk A)

b) Dunkelverfärbung am Schalungsstoß (Bauwerk B)

c) Dunkelverfärbung der unteren Betonierlage (Bauwerk C)

d) Fleckige Dunkelverfärbungen nach einer Winterbetonage (Bauwerk D)



e) Fleckige Dunkelverfärbungen nach einer Winterbetonage (Bauwerk E)

Abbildung 17: Untersuchte Phänomene. Bild a) und b): Dunkelverfärbung am Schalungsstoß, Bauwerk A und B. Bild c): Dunkelverfärbung der unteren Betonierlage, Bauwerk C. Bild d) und e): fleckige Dunkelverfärbungen nach einer Winterbetonage, Bauwerk D und E.

Das Alter der Bauwerke betrug zum Zeitpunkt der Probenahme zwischen vier Monaten und vier Jahren.

Um die Dunkelverfärbungen zu charakterisieren, wurden die drei Kenngrößen

- oberflächennahes Gefüge,
- Oberflächenstruktur sowie
- Mineralbestand der Oberfläche

herangezogen.

Abbildung 16 zeigt eine Übersicht über die durchgeführten Untersuchungen, die dabei erfassten Kenngrößen und die jeweils angewandten Messmethodiken. Die Bauteile bzw. Bereiche, aus denen die Proben entnommen wurden, sind in Abbildung 17 dargestellt.

3.3.2. Probenentnahme

Aus den Bauwerken wurden Bohrkerns jeweils aus Bereichen mit gleichmäßigen, nicht verfärbten Oberflächen und aus dunkel verfärbten Bereichen entnommen.

Um zu überprüfen, ob das bei der Bohrkernentnahme an der Oberfläche ablaufende Wasser die Oberflächenstruktur bzw. Mineralogie an der Oberfläche verändert, wurden aus Bauwerk A und Bauwerk B sowohl Proben entnommen, bei denen die Oberfläche durch Teflonscheiben vor ablaufendem Wasser geschützt war, als auch Proben, bei denen das Wasser ungehindert an der Betonoberfläche ablaufen konnte. Da zwischen den ungeschützten und geschützten Proben weder anhand rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen signifikante Unterschiede

in der Oberflächenstruktur noch anhand der EDX-Analysen signifikante Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung des oberflächennahen Bereichs festgestellt werden konnten, wurde bei den übrigen Probenentnahmen auf den Schutz der Oberfläche vor ablaufendem Wasser verzichtet. Aus den Bohrkernen wurden je nach angewandter Messmethodik Bruchstücke entnommen, respektive Anschliffe angefertigt.

3.3.3. Messmethodik

3.3.3.1. Lichtmikroskopie an Anschliffen

Zur Charakterisierung des oberflächennahen Gefüges wurde die Auflichtmikroskopie an Anschliffen eingesetzt.

◇ Probenpräparation „auf Relief“

Die Anschliffe wurden ohne Kunstharzeinbettung trocken mit Schleifpapier abnehmender Körnung geschliffen. Der letzte Schleifvorgang wurde mit der Körnung F1200 nach FEPA⁹ (entspricht einer Schleifkörnung von $3,0 \pm 0,5 \mu\text{m}$) durchgeführt. Mit Hilfe dieser Methode werden die weichen Bestandteile des Materials schneller abgetragen, so dass auf der Probe eine Topographie entsteht, die den unterschiedlichen Kornverbund der einzelnen Probenbereiche widerspiegelt. Dieses Verfahren wurde mit dem Ziel angewendet, Bereiche mit einem dichteren und somit härterem Gefüge, welche durch den Schleifvorgang nicht abgetragen werden, sichtbar zu machen.

◇ Lichtmikroskopie: Hellfeld- und Dunkelfeld-Verfahren

Im Rahmen der auflichtmikroskopischen Untersuchungen wurden sowohl das Hellfeld- als auch das Dunkelfeld-Verfahren eingesetzt. Die Auflichtmikroskopie beruht auf den Grundlagen der Reflexion.

Bei dem Hellfeld-Verfahren wird das Licht senkrecht durch das Objektiv auf die Probenoberfläche geführt, so dass vom Objektiv lediglich das reflektierte Licht der Flächen, welche parallel zum Probentisch liegen, detektiert wird. Bei der Präparation der Proben auf Relief wird das Licht nur von den dichteren, härteren Bereichen, welche durch den Schleifvorgang nicht abgetragen wurden, in das Objektiv zurückreflektiert.

Dagegen reflektieren die poröseren, weichen und somit bei der Präparation ungleichmäßig ausgebrochenen Bereiche der Probe das Licht diffus in alle Richtungen, wodurch nur ein geringer Anteil in das Objektiv zurückreflektiert wird und die mikroskopische Aufnahme in diesen Bereichen somit dunkler erscheint.

Beim Dunkelfeld-Verfahren wird das Licht allseitig schräg auf die Probe geführt. Bei dieser Methode wird das Licht auch in den bei der Präparation ausgebrochenen Bereichen in das Objektiv reflektiert. An Anschliffen, die auf Relief präpariert wurden, entspricht das Dunkelfeld-Verfahren den normalen menschlichen Sehgewohnheiten.

3.3.3.2. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

◇ Herkömmliche Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden zur Bestimmung des tiefenabhängigen Gefüges sowie zur Visualisierung der Oberflächenstruktur im Mikrobereich verwendet.

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) lassen sich Probenoberflächen von elektrisch leitfähigen sowie nicht leitenden Materialien untersuchen und bildlich mittels Rückstreu- und Sekundär-Elektronen darstellen. Im Gegensatz zum Lichtmikroskop wird anstelle von Licht ein gebündelter, durch Hochspannung beschleunigter Elektronenstrahl mit einem Durchmesser von rd. 10 nm auf die Probenoberfläche gelenkt und zeilenweise über sie hinwegbewegt. Die Probe befindet sich dabei im Vakuum. Die aus der Probenoberfläche herausgelösten Sekundärelektronen werden anschließend mit entsprechenden Detektoren empfangen und verstärkt. Das so erhaltene Signal steuert die Helligkeit auf dem Bildschirm und liefert ein dem Material entsprechendes Bild mit hoher Tiefenschärfe.

Eine notwendige Voraussetzung für diese Methode ist die elektrische Leitfähigkeit. Da nicht leitende Proben durch die Primärelektronen negativ aufgeladen werden, kann der Elektronenstrahl aufgrund der abstoßenden elektrischen Kräfte nicht in die Probe eindringen. Aus diesem Grund werden elektrisch nicht leitende Proben vor der Untersuchung mit Gold, Platin oder Kohlenstoff beschichtet. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben wurden mit einer rd. 7 nm dünnen Kohlenstoffschicht besputtert. Für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen standen zwei Rasterelektronenmikroskope der Firma Zeiss-Leo (LEO 1530 VP,

⁹ FEPA: Fédération Européenne des Fabricants de Produits Abrasifs

LEO 1525), jeweils mit Energy Dispersive X-Ray (EDX)-System, zur Verfügung.

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an Bruchstücken und an Dünnschliffen (Harzeinbettung, Dicke: 25 μm) durchgeführt.

◇ *Kryotransfer-Rasterelektronenmikroskopie*

Neben der herkömmlichen Rasterelektronenmikroskopie wurden vergleichend auch REM-Untersuchungen unter Einsatz der sogenannten Kryotransfer-Methode durchgeführt. Dabei werden die Proben durch den Einsatz von flüssigem Stickstoff innerhalb weniger Millisekunden schockgefroren. Durch den Kryoschock wird ein Augenblickszustand eingefroren, d.h. sämtliche Probenbestandteile, einschließlich Feuchtigkeit, Salze bzw. Salzlösung, werden in ihrer Form und Lage fixiert, ohne dass die Entstehung von Eiskristallen möglich wird. Auf diese Weise kann mit Hilfe der Kryotransfer-Methode auch eventuell an der Oberfläche vorhandenes Wasser abgebildet werden. Da zum Zeitpunkt der Untersuchung alle Proben bereits mehrere Monate alt waren und zudem fast ausschließlich die schnell trocknende Oberfläche des Betons untersucht wurde, wurde diese Methode an einer Probe aus Bauwerk B lediglich vergleichend eingesetzt.

Die mit Hilfe der Kryotransfer-Methode untersuchten Proben wurden zur Herstellung der Leitfähigkeit mit Platin besputtert.

3.3.3.3. Energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX)

Mit Hilfe der Energiedispersiven Röntgenmikroanalyse (EDX) lassen sich die in einer Probe enthaltenen Elemente nachweisen. Dazu werden im Elektronenmikroskop Primärelektronen erzeugt und beschleunigt. Bei einer inelastischen Streuung der Primärelektronen kann die an das Probenatom abgegebene Energie zur Ionisation (= Abgabe eines Elektrons) führen. Den freigewordenen Platz nimmt ein Elektron aus einer energetisch höher gelegenen Schale ein. Die Differenzenergie wird als charakteristische Röntgenstrahlung emittiert, die zur Elementidentifizierung bzw. zur qualitativen oder quantitativen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Probe herangezogen wird. Aufgrund von Wechselwirkungsprozessen kommt es zur Anregung des zu untersuchenden Materials in Form einer sogenannten „Ionisationsbirne“. Daher wird nicht nur die Oberfläche analysiert, sondern auch Material unterhalb der Probenoberfläche

detektiert. Die Größe der Ionisationsbirne ist abhängig vom untersuchten Material und der Anregungsspannung der Elektronen. Bei einer Anregungsspannung von 15 keV ist die Detektion von Teilchen einer Betonprobe unterhalb von 2 μm mit Unsicherheiten behaftet [LAR 05]. Mit der EDX-Analyseneinheit wird die Energie und Intensität der Röntgenstrahlung in einem Spektrum aufgezeichnet und den in der Probe enthaltenen Elementen zugeordnet. Neben Punktanalysen können auch Untersuchungen zur Elementverteilung entlang einer Linie (line-scan) oder innerhalb einer Fläche (mapping) durchgeführt werden.

Mit Ausnahme der Analyse an einer Probe (Anregungsspannung: 38,5 keV) wurde bei allen durchgeführten Mikroanalysen eine Anregungsspannung von 15 keV verwendet.

3.3.4. Ergebnisse: Charakteristika der Dunkelverfärbungen

3.3.4.1. Phänomen „Dunkelverfärbung am Schalungsstoß“

◇ *Optisches Erscheinungsbild*

Bei dem Phänomen „Dunkelverfärbung am Schalungsstoß“ handelt es sich um linienförmige Verfärbungen mit einer Breite von einigen Zentimetern beidseits der ursprünglich vorhandenen Schalhautstöße. Dabei können die Ränder gegenüber der unverfärbten, hellen Oberfläche des umgebenden Betons scharf abgegrenzt (Bauwerk A) oder graduell auslaufend (Bauwerk B) sein. Die untersuchten Dunkelverfärbungen im Bereich der Schalungsstöße wiesen keinen gleichmäßigen Helligkeitsgrad auf, vielmehr waren innerhalb des jeweils verfärbten Bereichs mehrere Dunkelnuancen erkennbar, vgl. Abbildung 17, Bild a) und b). Das optische Erscheinungsbild der Bohrkernoberfläche, insbesondere der Helligkeitsgrad der Verfärbungen veränderte sich über einen Zeitraum von rd. vier Jahren nicht (Lagerung bei Zimmertemperatur).

◇ *Oberflächennahe Gefüge*

Anhand von Bruchstücken aus dem Bereich eines Schalungsstoßes des Bauwerks A wurde das oberflächennahe Gefüge jeweils eines unverfärbten sowie eines neben dem Schalungsstoß dunkel verfärbten Bereichs mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. In Abbildung 18, oben und Mitte, ist jeweils von der Betonoberfläche ausgehend ein für alle untersuchten Proben

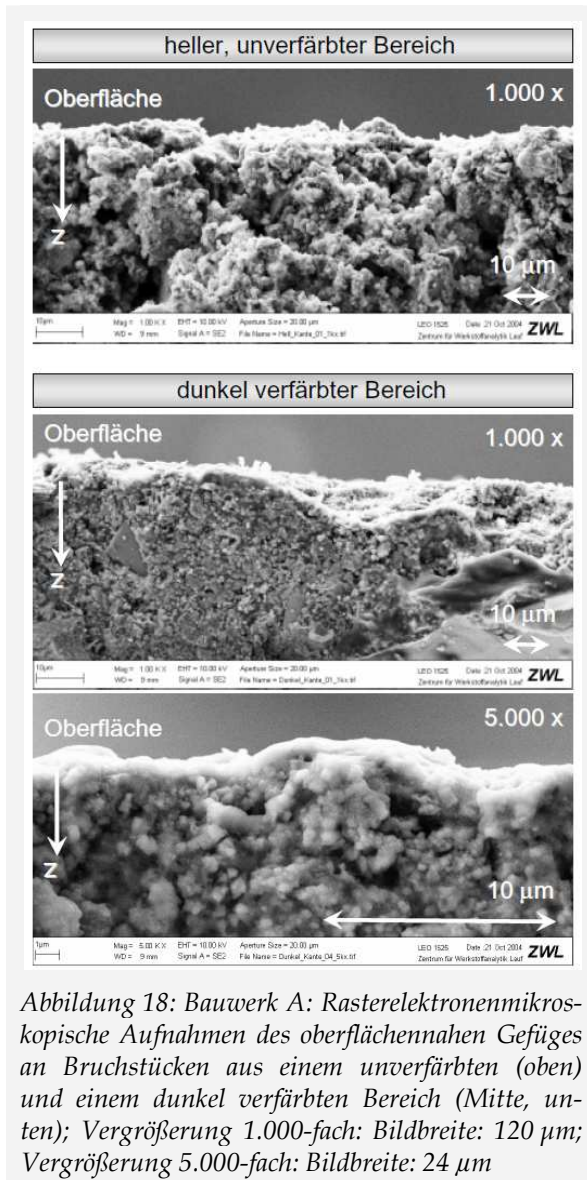


Abbildung 18: Bauwerk A: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des oberflächennahen Gefüges an Bruchstücken aus einem unverfärbten (oben) und einem dunkel verfärbten Bereich (Mitte, unten); Vergrößerung 1.000-fach: Bildbreite: 120 µm; Vergrößerung 5.000-fach: Bildbreite: 24 µm

charakteristischer Ausschnitt zweier Proben aus dem Bauwerk A bis zu einer Tiefe von rd. 30 µm in einer 1.000-fachen Vergrößerung (Bildbreite: 120 µm) dargestellt. Zusätzlich ist der oberflächennahe Bereich der dunkel verfärbten Probe in einer 5.000-fachen Vergrößerung (Bildbreite: 24 µm) abgebildet, siehe Abbildung 18, unten.

Bei allen untersuchten Präparaten wiesen die dunkel verfärbten Bereiche im Vergleich zu den unverfärbten Bereichen stets ein dichteres oberflächennahes Gefüge auf. Während bei den hellen Proben in der porösen Zementsteinmatrix Porenräume deutlich erkennbar waren, ist für die verfärbten Proben im oberflächennahen Bereich eine kompakte Zementsteinmatrix mit deutlich weniger bzw. signifikant kleineren Hohlräumen charakteristisch. Das Gefüge der untersuchten Proben änderte sich über die gesamte Probenhöhe von rd. 1 cm bis 2 cm nicht.

◇ Oberflächenstruktur

Um zu klären, ob sich die Unterschiede im oberflächennahen Gefüge auch an der Oberfläche der verfärbten bzw. unverfärbten Bereiche widerspiegeln, wurde auch die Oberflächenstruktur der Präparate mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht.

In Abbildung 19 sind die jeweils typischen Oberflächenstrukturen eines hellen, unverfärbten (links) und eines dunkel verfärbten Bereichs (rechts) in unterschiedlichen Vergrößerungen dargestellt. Die Bildbreite entspricht dabei rd. 230 µm (500-fache Vergrößerung, oben), rd. 23 µm (5.000-fache Vergrößerung, Mitte) bzw. 8 µm (15.000-fache Vergrößerung, unten).

Die dunkel verfärbten Bereiche wiesen eine im Vergleich zum unverfärbten Bereich deutlich geschlosseneren und ebeneren Oberfläche auf. Zudem konnten in den verfärbten Bereichen stellenweise amorphe Strukturen beobachtet werden, die in Form von lasurartigen, nahezu porenfreien Ablagerungen die Oberfläche überziehen, siehe Abbildung 19, rechts unten. Diese Beobachtungen

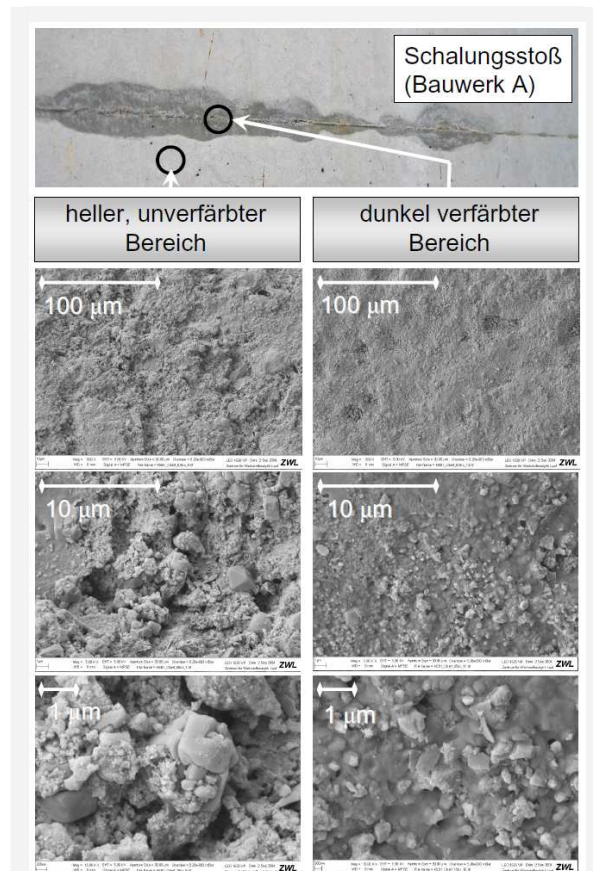


Abbildung 19: Bauwerk A: Foto und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines unverfärbten (links) und eines dunkel verfärbten Bereichs (rechts) an einem Schalungsstoß, jeweils in 500-facher (oben), 5.000-facher (Mitte) und 15.000-facher Vergrößerung (unten)

konnten durch die Untersuchungen an Proben aus dem Bauwerk B bestätigt werden.

Um auszuschließen, dass die lasurartigen Ablagerungen an der Oberfläche ein Präparationsartefakt darstellen, wurden am Bauwerk A vergleichende Untersuchungen mit Hilfe der Kryotransfer-Methode durchgeführt. Da die Ergebnisse zu denen der herkömmlichen Rasterelektronenmikroskopie identisch waren, wurden keine weiteren Untersuchungen mit der Kryotransfer-Methode durchgeführt.

◇ Mineralbestand an der Oberfläche

Wie in Kapitel 3.3.3.3 erläutert, ist bei einer Anregungsspannung von 15 keV die Detektion von Teilchen einer Betonprobe unterhalb von 2 µm mit Unsicherheiten behaftet. Die Ergebnisse zum tiefenabhängigen Gefüge zeigten jedoch, dass sich das oberflächennahe Gefüge sowohl in den hellen als auch in den verfärbten Bereiche über die gesamte Probenhöhe von 1 cm bis 2 cm nicht verändert. Somit stellt die EDX-Analyse eine sichere Methode zur semiquantitativen Bestimmung der Elemente an der Betonoberfläche dar.

Bei der EDX-Analyse ist das sogenannte „mapping“ im Vergleich zur Punktanalyse und zum „line-scan“ das statistisch sicherste Verfahren zur Bestimmung der Elemente. Da das Elementspektrum trotz Anwendung dieses Verfahrens aufgrund des inhomogenen Betongefüges Streuungen aufweist, wurden im Rahmen der Untersuchungen stets mehrere unverfärbte bzw. verfärbte Bereiche untersucht. Das Elementspektrum wurde bei den Proben aus Bauwerk A an jeweils zwei, an den Proben aus Bauwerk B an jeweils drei Bereichen der verfärbten und der hellen, unverfärbten Oberfläche bestimmt.

Abbildung 20 zeigt beispielhaft jeweils ein EDX-Spektrum aus einem hellen, unverfärbten und einem dunkel verfärbten Bereich des Bauwerks B. Die Elemente sind dabei relativ zu dem Element mit dem anteilmäßig größten Vorkommen dargestellt. Obwohl die Analysedaten insbesondere innerhalb der verfärbten Bereiche starken Schwankungen unterliegen, konnten bei Auswertung aller untersuchten Bereiche und unter Berücksichtigung der Größe der Messbereiche deutliche Unterschiede in der Elementverteilung der dunkel verfärbten und der hellen, unverfärbten Oberfläche ermittelt werden. Die Auswertung der Spektren ergab, dass das Molverhältnis von Calciumoxid (CaO) zu Siliziumoxid (SiO₂), im Folgenden als Calcium/Silizium-Verhältnis bzw. Ca/Si-Verhältnis bezeichnet, an der Betonoberfläche einen eindeutigen Indikator für die Verfärbung des Betons darstellt. In Tabelle 1 ist

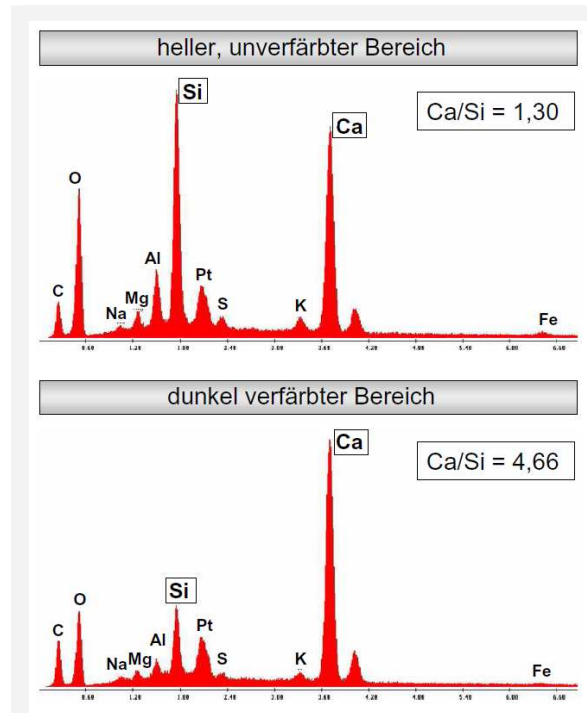


Abbildung 20: Bauwerk B: EDX-Spektren eines hellen, unverfärbten (oben) und eines dunkel verfärbten Bereichs (unten), Größe des analysierten Bereichs: 540 x 440 µm², Besputterung der Proben mit Platin

das Ca/Si-Verhältnis der EDX-Analysen getrennt nach den Bauwerken und den verwendeten Anregungsspannungen dargestellt.

Bei einer identischen Betonzusammensetzung – d.h. unter der Voraussetzung, dass die Proben

Tabelle 1: Ca/Si-Verhältnis an der Oberfläche heller, unverfärbter bzw. dunkel verfärbter Bereiche (Bauwerke A und B)

Bauwerk	Anregungsspannung [keV]	Bereich	Verhältnis Ca/Si [mol/mol]
heller, unverfärbter Bereich			
A	15	h1	1,95
A	15	h2	2,29
B	15	h3	1,30*
B	38,5	h4	0,60
B	38,5	h5	0,61
dunkel verfärbter Bereich			
A	15	v1	3,05
A	15	v2	4,53
B	15	v3	3,22
B	15	v4	4,66*
B	38,5	v5	1,40

* die zu diesen Werten gehörigen Spektren sind in Abbildung 20 dargestellt

aus einem Bauwerk und einem Betonierabschnitt entnommen wurden, liegt in den dunkel verfärbten Bereichen ein im Vergleich zu den hellen, unverfärbten Bereichen höheres Calcium/Silizium-Verhältnis vor. Dieser Effekt konnte auch bei erhöhter Anregungsspannung (38,5 keV) der Primärelektronen verifiziert werden.

3.3.4.2. Phänomen „Dunkelverfärbung der unteren Betonierlage“

◇ *Optisches Erscheinungsbild*

Bei dem Phänomen „Dunkelverfärbung der unteren Betonierlage“ handelt es sich um eine flächige Verfärbung, welche sich in der Regel über die gesamte Höhe und Breite der unteren Betonierlage erstreckt. Wie auch bei der Dunkelverfärbung am Schalungsstoß sind jedoch innerhalb des verfärbten Bereichs mehrere Dunkelnuancen vorhanden, vgl. Abbildung 21, Foto oben.

Das optische Erscheinungsbild der Bohrkerne, insbesondere der Helligkeitsgrad der Verfärbun-

gen, veränderte sich über einen Zeitraum von rd. vier Jahren nicht (Lagerung bei Zimmertemperatur).

◇ *Oberflächenstruktur*

Die Oberflächenstrukturen der Sichtbetonproben wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie an Bruchstücken untersucht. In Abbildung 21 sind die jeweils typischen Oberflächenstrukturen eines hellen, unverfärbten (links) und eines dunkel verfärbten Bereichs (rechts) in unterschiedlichen Vergrößerungen dargestellt. Die Bildbreite entspricht bei der 100-fachen Vergrößerung (oben) 1.200 μm , bei der 1.000-fachen Vergrößerung (Mitte) 120 μm und bei der 10.000-fachen Vergrößerung (unten) 12 μm . Ähnlich wie bei dem Phänomen „Dunkelverfärbung am Schalungsstoß“ wiesen die dunkel verfärbten Bereiche eine im Vergleich zum unverfärbten Bereich geschlossenerere und ebenere Oberfläche auf. Bei den Rissen an der Oberfläche der dunkel verfärbten Bereiche handelt es sich vermutlich um Präparationsartefakte, welche durch das Aufbringen des Hochvakuums im Rasterelektronenmikroskop bedingt sind. Die ebenere Oberflächenstruktur in den verfärbten Bereichen resultiert aus amorphen Strukturen, die in Form von lasurartigen, nahezu porenfreien Ablagerungen die Oberfläche überziehen, siehe Abbildung 21, rechts unten. Dagegen sind im unverfärbten Bereich die Kapillarporenausgänge an der Oberfläche zwischen den kristallinen Hydratationsprodukten deutlich zu erkennen, siehe Abbildung 21, links unten.

3.3.4.3. Phänomen „fleckige Dunkelverfärbungen nach einer Winterbetonage“

◇ *Optisches Erscheinungsbild*

Das Phänomen „fleckige Dunkelverfärbungen nach einer Winterbetonage“ kann als Ansammlung lokal begrenzter, dunkler Bereiche in einer Größenordnung von wenigen Millimetern auf großen Flächenanteilen einer ansonsten gleichmäßig hellen Sichtbetonoberfläche beschrieben werden. Anhand des in Abbildung 22 dargestellten Detailfotos eines fleckig verfärbten Bereichs aus Bauwerk E wird deutlich, dass es sich auch bei diesem Phänomen um keine Verfärbungen mit gleichmäßigem Helligkeitsgrad handelt. Vielmehr lassen sich innerhalb der dunkel verfärbten Bereiche deutliche Dunkelnuancen differenzieren.

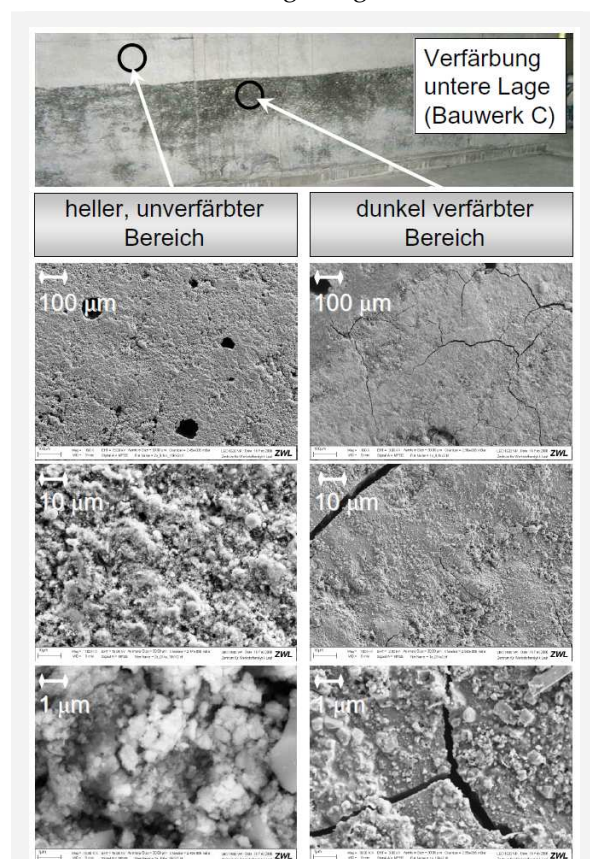
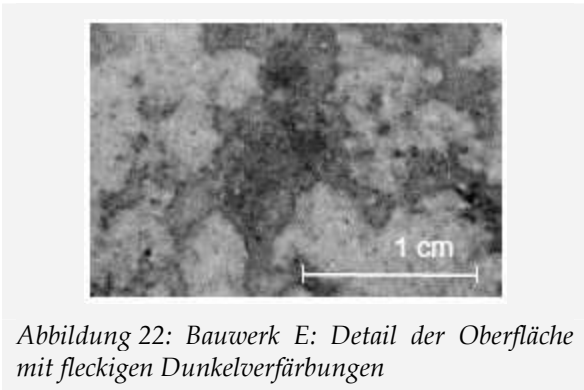


Abbildung 21: Bauwerk C: Foto und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer unverfärbten (links) und einer dunkel verfärbten Betonoberfläche (rechts), jeweils in 100-facher (oben), 1.000-facher (Mitte) und 10.000-facher Vergrößerung (unten). Die Risse stellen vermutlich Präparationsartefakte dar.



Die dunkel verfärbten Bereiche der Bohrkernoberflächen aus Bauwerk E hellten sich über einen Zeitraum von vier Jahren auf (Lagerung bei Zimmertemperatur). Eine vollständige Angleichung an die unverfärbten Bereiche erfolgte jedoch nicht. Bei einem Vergleich der Probekörper aus Bauwerk E, welche konstant bei Zimmertemperatur gelagert wurden, mit der realen, dem natürlichen Umgebungsklima ausgesetzten Bauwerksoberfläche des Bauwerks E zeigte sich, dass die Verfärbungen am Bauwerk zwei Jahre nach der Bohrkernentnahme noch deutlich ausgeprägter vorhanden waren als am Bohrkern.

Um zu klären, ob ein in den dunkel verfärbten Bereichen eventuell vorhandener höherer Feuchtegehalt ursächlich für das charakteristische dunkle Erscheinungsbild ist, wurde an einem fleckig verfärbten Bohrkern aus dem Bauwerk D ein orientierender Versuch durchgeführt. Dazu wurde die Oberfläche eines rd. ein Jahr alten Bohrkerns nach einer Lagerung von rd. sechs

Monaten im Klima 20 °C/85 % r.F. zunächst mit Hilfe eines handelsüblichen Heißluftföns mit heißer, trockener Luft beaufschlagt. Anschließend wurde der Probekörper 24 Stunden im Klima 40 °C/100 % r.F. gelagert. Es zeigte sich, dass die Verfärbungen durch die Behandlung mit Heißluft und der daraus resultierenden oberflächennahen Austrocknung stark zurückgingen, diese Veränderung jedoch durch Lagerung in einer feuchten Umgebung reversibel ist, siehe Abbildung 23.

◇ *Oberflächennahes Gefüge*

Wie in Kapitel 3.3.3.1 beschrieben, wurde für die Lichtmikroskopie das Präparationsverfahren der Proben auf Relief gewählt. Wird beim Hellfeld-Verfahren auf die so präparierten Proben das Licht senkrecht auf die Probenoberfläche eingestrahlt, wird dieses nur von den parallel zum Probentisch angeordneten Strukturen, d.h. von Strukturen, welche beim Trockenschleifen nicht ausbrechen, wieder in das Objektiv reflektiert. Somit werden Bereiche mit gutem Kornverbund, d.h. harte Gesteinskörner, sowie Bereiche mit dichter, „härterer“ Zementsteinmatrix, in der Hellfeld-Auflichtmikroskopie hell dargestellt.

Die weicheren und daher bei der Präparation ungleichmäßig ausgebrochenen Bereiche der Probe reflektieren das Licht diffus und werden daher nicht vom Objektiv erfasst. Diese Bereiche erscheinen in der Aufnahme dunkel. Um die hellen Bereiche Gesteinskörnern bzw. einer dichteren Zementsteinmatrix zuordnen zu können, sind im Folgenden alle Bilder sowohl im Hellfeld- als auch im Dunkelfeld-Modus, welcher den normalen menschlichen Sehgewohnheiten entspricht, dargestellt. Da die Rasterelektronenmikroskopie nicht nur die Möglichkeit sehr hoher Vergrößerungen bietet, sondern zudem im Gegensatz zur Lichtmikroskopie auch bei rauen Oberflächen Bilder mit hoher Tiefenschärfe liefert, wurden die Anschliffe auch mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops untersucht. Dabei entstanden Aufnahmen, welche den Unterschied im Kornverbund bei gleichzeitiger tiefenscharfer Abbildung aller Bereiche visualisieren. Abbildung 24 zeigt die 50-fach vergrößerten Aufnahmen von senkrecht zur Oberfläche ausgeführten Anschliffen aus einem unverfärbten (links) und einem dunkel verfärbten Bereich (rechts) des Bauwerks D. Während an der Oberfläche des hellen, unverfärbten Bereichs zwischen den Gesteinskörnern eine Zementsteinmatrix mit einem gleichmäßig porösen Gefüge vorhanden ist, zeigen die Aufnahmen an der Oberfläche des dunkel verfärbten Bereichs eine rd. 100 µm bis

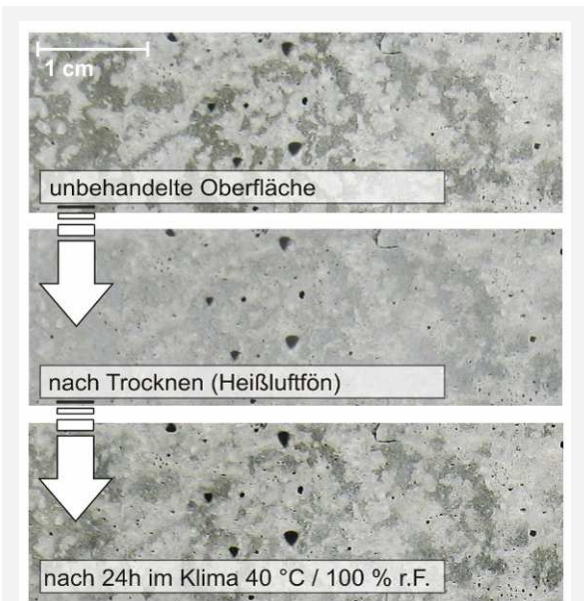


Abbildung 23: Einfluss des hygroskopischen Feuchtegehalts im oberflächennahen Gefüge auf den Helligkeitsgrad der dunkel verfärbten Bereiche (Probe aus Bauwerk D)

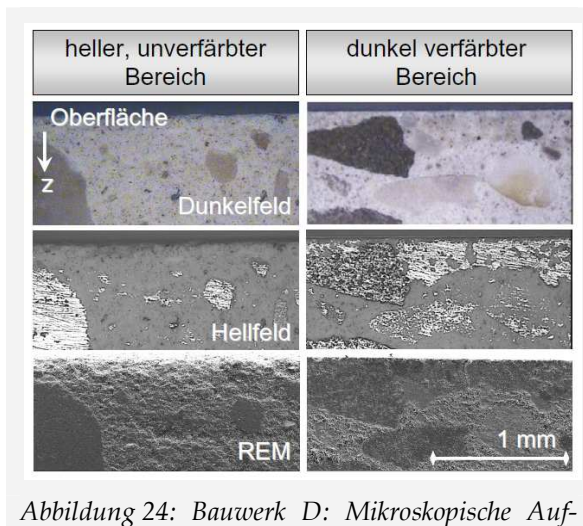


Abbildung 24: Bauwerk D: Mikroskopische Aufnahmen an senkrecht zur Oberfläche ausgeführten Anschliffen aus einem hellen, unverfärbten (links) und einem dunkel verfärbten Bereich (rechts), aufgenommen jeweils mit Auflichtmikroskopie im Dunkelfeld- (oben) bzw. Hellfeld-Modus (Mitte) und mit Rasterelektronenmikroskopie (unten); Vergrößerung: 50-fach, Bildbreite: 2,3 mm

200 μm dicke Schicht mit einem im Vergleich zur darunterliegenden Zementsteinmatrix festeren Kornverbund und damit dichteren Gefüge.

Noch deutlicher als an den Anschliffen konnte das dichtere oberflächennahe Gefüge des dunkel verfärbten Bereichs mit Hilfe von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen an senkrecht zur Oberfläche hergestellten Dünnschliffen (Dicke: 25 μm) visualisiert werden. In Abbildung 25 ist am Beispiel einer Probe aus Bauwerk D jeweils das oberflächennahe Gefüge eines unverfärbten bzw. dunkel verfärbten Bereichs in einer 1.000-fachen Vergrößerung (Bildbreite: 120 μm) bis in eine Tiefe von rd. 40 μm dargestellt. In der Aufnahme erscheinen das Einbettharz und somit die mit Harz gefüllten Poren schwarz, während die Bestandteile der Zementsteinmatrix sowie die Gesteinskörner grau wiedergegeben werden. Aus den Aufnahmen ergibt sich eine deutlich höhere oberflächennahe Porosität des unverfärbten Bereichs.

◇ Oberflächenstruktur

Die Oberflächenstrukturen der gleichmäßig hellen, unverfärbten und der dunkel verfärbten Bereiche unterscheiden sich signifikant voneinander. Bereits anhand der in Abbildung 25 dargestellten REM-Aufnahmen an Dünnschliffen sind deutliche Unterschiede in den Oberflächenstrukturen der unverfärbten bzw. dunkel verfärbten Bereiche erkennbar: während sich die Oberfläche der unverfärbten Bereiche uneben und „krater-

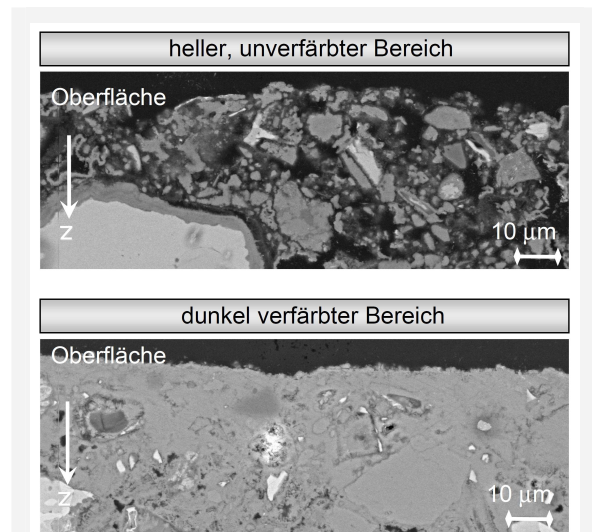


Abbildung 25: Bauwerk D: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen an senkrecht zur Oberfläche ausgeführten Dünnschliffen (Dicke: 25 μm) aus einem hellen, unverfärbten (oben) und einem dunkel verfärbten Bereich (unten), Vergrößerung: 1.000-fach, Bildbreite: 120 μm .

förmig“ darstellt, ist die Oberfläche der dunkel verfärbten Bereiche deutlich ebener und geschlossener.

Da anhand der Dünnschliffe in erster Linie die Porigkeit der Proben beurteilt werden kann, wurden weitere rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an den Oberflächen von Bruchstücken durchgeführt (Aufnahme aus der Richtung der Flächennormalen).

In Abbildung 26 sind die Oberflächenstrukturen eines hellen, unverfärbten Bereichs des gleichmäßig hellen Probekörpers (links) und eines dunklen Bereichs des fleckig verfärbten Probekörpers (rechts) aus Bauwerk D in unterschiedlichen Vergrößerungen dargestellt. Die Bildbreite entspricht bei der 100-fachen Vergrößerung (oben) 1.200 μm , bei der 1.000-fachen Vergrößerung (Mitte) 120 μm und bei der 10.000-fachen Vergrößerung (unten) 12 μm . Wie bereits anhand der Dünnschliff-Aufnahmen erkennbar, weisen die unverfärbten Bereiche eine unebene, mikroraue Oberflächenstruktur auf. Zusätzlich wurden im dunkel verfärbten Bereich an der Oberfläche teilweise kryptokristalline sowie rhomboedrische und prismatische Strukturen sichtbar, welche die deutlich ebenere und geschlosseneren Oberflächenstruktur in diesem Bereich bedingen. Im Gegensatz zum dunkel verfärbten Bereich, in welchem auf dem überwiegenden Flächenanteil Porenausgänge mit Radien kleiner 100 nm bis 200 nm sichtbar sind, sind im hellen, unverfärbten Bereich an der Oberfläche häufig größere Ka-

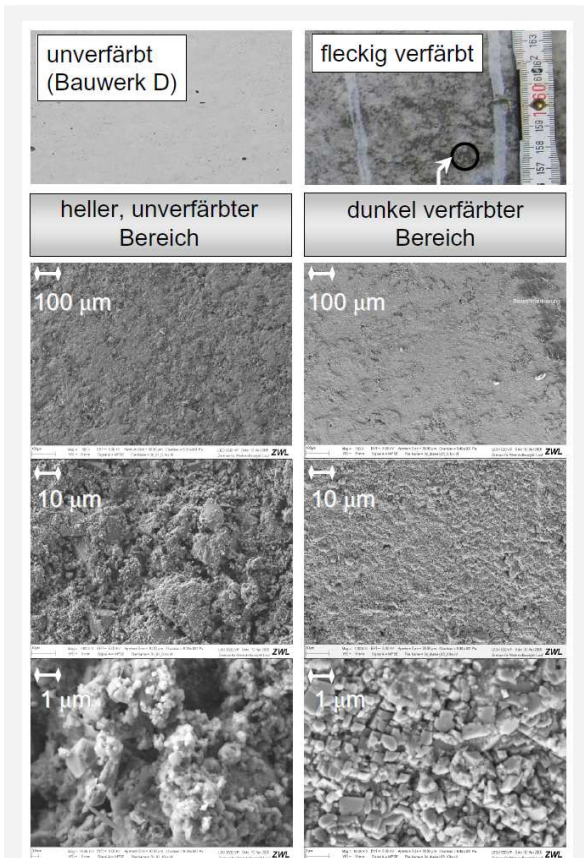


Abbildung 26: Bauwerk D: Fotos und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer unverfärbten (links) und einer dunkel verfärbten Betonoberfläche (rechts), jeweils in 100-facher (oben), 1.000-facher (Mitte) und 10.000-facher Vergrößerung (unten)

pillarporenausgänge im Mikrometer-Bereich erkennbar.

Ein Vergleich der 500-fach vergrößerten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigt, dass die unverfärbten Stellen der fleckig verfärbten Probe in der Ausbildung ihrer Oberflächenstruktur den gleichmäßig hellen Proben entsprechen,

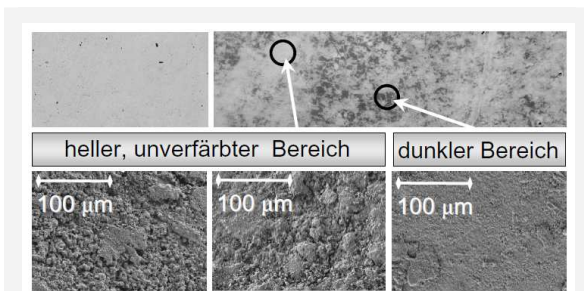


Abbildung 27: Bauwerk D: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer hellen, unverfärbten Betonoberfläche (links) und eines dunklen (rechts) bzw. hellen (Mitte) Bereichs der fleckig verfärbten Betonoberfläche, jeweils in 500-facher Vergrößerung

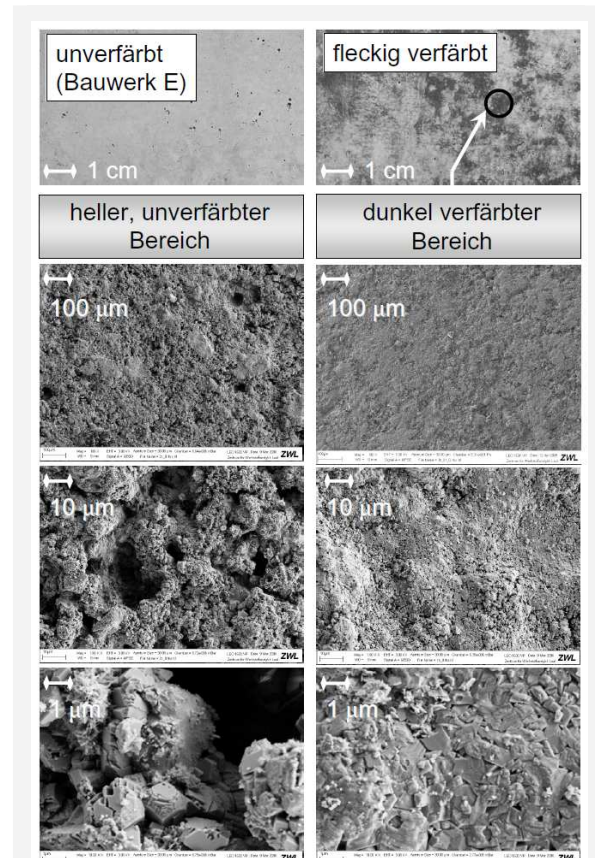


Abbildung 28: Bauwerk E: Fotos und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer unverfärbten (links) und einer dunkel verfärbten Betonoberfläche (rechts), jeweils in 100-facher (oben), 1.000-facher (Mitte) und 10.000-facher Vergrößerung (unten)

chen, siehe Abbildung 27.

Die beschriebenen Ergebnisse und Effekte konnten anhand von Untersuchungen an einem weiteren Sichtbetonbauwerk (Bauwerk E) bestätigt werden. Da die untersuchten Sichtbetonproben des Bauwerks E sowohl eine andere Betonzusammensetzung als auch ein deutlich höheres Betonalter (Betonalter rd. 4 Jahre) als die zuvor untersuchten Proben (Betonalter rd. 4 Monate) aufwiesen, unterscheiden sich die Oberflächenstrukturen sowie die auf der Oberfläche vorhandenen kristallinen Strukturen der beiden untersuchten Sichtbetonoberflächen signifikant voneinander, siehe Abbildung 28. Die Phänomene, die an der verfärbten Betonoberfläche mit dunkler Farbwirkung beobachtet werden, sind jedoch identisch. So konnten auch an Bauwerk E in den dunkel verfärbten Bereichen eine im Vergleich zu den hellen, unverfärbten Bereichen deutlich ebenere und geschlossenerere Oberflächenstruktur und teilweise kryptokristalline sowie rhomboidische und prismatische Strukturen an der Oberfläche beobachtet werden.

◇ Mineralbestand an der Oberfläche

An der Probe aus dem Bauwerk D wurde an insgesamt fünf hellen, unverfärbten und sechs dunkel verfärbten Bereichen das Elementspektrum an der Oberfläche bestimmt.

Analog zu dem Phänomen „Dunkelverfärbung am Schalungsstoß“ unterscheiden sich die Bereiche mit einem hellen und dunklen Erscheinungsbild signifikant im Calcium/Silizium-Verhältnis an der Betonoberfläche. In Tabelle 2 ist dieses Ca/Si-Verhältnis für alle durchgeführten EDX-Analysen dargestellt.

Bei allen Untersuchungen liegt in den dunkel verfärbten Bereichen ein höheres Ca/Si-Verhältnis vor als in den unverfärbten Bereichen.

3.3.4.4. Vergleich der Charakteristika der untersuchten Phänomene

Im Folgenden sind die Unterschiede bzw. Gemeinsamkeiten der Charakteristika der unterschiedlichen Phänomene zusammenfassend erläutert.

◇ Optisches Erscheinungsbild

Mit einem größerem Betrachtungsabstand von mehreren Metern betrachtet, differieren das Erscheinungsbild und insbesondere die lokale Ausdehnung der Verfärbungen bei den untersuchten Phänomenen „Dunkelverfärbung am Schalungsstoß“, „Dunkelverfärbung in der unteren Betonierlage“ und „fleckige Dunkelverfärbungen nach einer Winterbetonage“ deutlich. Dagegen ähneln sich die visuell erfassbaren Kennwerte der Verfärbungen bei einem geringeren Betrachtungsabstand von wenigen Zentimetern. So ist bei keinem Phänomen in den verfärbten Bereichen ein einheitlicher Verfärbungsgrad vorhanden, vielmehr sind bereits innerhalb kleiner Bereiche (mm²) deutliche Dunkelnuancen vorhanden.

◇ Oberflächennahes Gefüge

Bei den hinsichtlich des oberflächennahen Gefüges untersuchten Phänomenen „Dunkelverfärbung am Schalungsstoß“ und „fleckige Dunkelverfärbungen nach einer Winterbetonage“ ist für den dunkel verfärbten Beton unmittelbar an der Oberfläche eine kompaktere Zementsteinmatrix mit deutlich weniger bzw. signifikant kleineren Hohlräumen charakteristisch.

Während sich jedoch das Gefüge der am verfärbten Schalungsstoß entnommenen Proben über die gesamte Probenhöhe von rd. 1 cm bis

Tabelle 2: Verhältnis von Calcium/Silizium an der Oberfläche heller, unverfärbter bzw. dunkel verfärbter Bereiche (Bauwerk D)




Bauwerk	Anregungsspannung [keV]	Bereich	Verhältnis Ca/Si [mol/mol]
heller, unverfärbter Bereich			
D	15	h6	3,17
D	15	h7	2,37
D	15	h8	3,54
D	15	h9	2,91
D	15	h10	3,63
Mittelwert:			3,12
dunkel verfärbter Bereich			
D	15	v6	5,49
D	15	v7	5,89
D	15	v8	8,20
D	15	v9	9,19
D	15	v10	5,60
D	15	v11	6,99
Mittelwert:			6,89

2 cm nicht ändert, ist bei den fleckig verfärbten Proben die Gefügeverdichtung lediglich bis in eine Tiefe von rd. 100 µm bis 200 µm detektierbar. Unterhalb dieses dichten Gefüges schließt eine porösere Zementsteinmatrix an, welche der Struktur der Zementsteinmatrix des unverfärbten Betons über die gesamte Höhe entspricht.

◇ Oberflächenstruktur

Alle untersuchten dunkel verfärbten Oberflächen weisen unabhängig von dem am Bauwerk beobachteten Phänomen eine geschlossenere und ebenere Oberfläche auf als die hellen, unverfärbten Oberflächen. Die in den unverfärbten Bereichen häufig auftretenden größeren Kapillarporenausgänge ($d > 1 \mu\text{m}$ bis $2 \mu\text{m}$) an der Oberfläche sind in den dunkel verfärbten Bereichen nicht vorhanden.

An den dunkel verfärbten Oberflächen der Phänomene „Dunkelverfärbung am Schalungsstoß“ und „Dunkelverfärbung der unteren Betonierlage“ wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie amorphe Strukturen erfasst, die in Form von dichten, lasurartigen Ablagerungen die Oberfläche überziehen und so die Kapillarporenausgänge verschließen. Sogar bei 15.000-facher Vergrößerung einer Probe aus dem Bereich eines dunkel verfärbten Schalungsstoßes sind an Oberflächen kaum Poren sichtbar (Poren $< \text{rd. } 10 \text{ nm}$ können bei dieser Auflösung nicht differenziert werden).

Untersuchtes Phänomen	Optisches Erscheinungsbild	Oberflächennahes Gefüge	Oberflächenstruktur	Mineralbestand
Dunkelverfärbung am Schalungsstoß 	Linienförmige Ausdehnung entlang der Schalungsfuge, Breite mehrere Zentimeter.	Kompaktere Matrix, größerer Anteil kleinerer Poren bis in eine Tiefe von mehreren Zentimetern.	Ebenere Oberfläche, teilw. amorphe Strukturen, Verschließen der größeren Kapillarporen durch eine lasurartige, porenarme Schicht auf der Oberfläche.	Höheres Ca/Si-Verhältnis an der Oberfläche.
Dunkelverfärbung der unteren Betonierlage 	Flächige Ausdehnung über die gesamte Höhe und Breite der unteren Betonierlage.	n.b. ¹⁾	Ebenere Oberfläche, teilw. amorphe Strukturen, Verschließen der größeren Kapillarporen durch eine lasurartige, porenarme Schicht auf der Oberfläche.	n.b. ¹⁾
Fleckige Dunkelverfärbungen nach einer Winterbetonage 	Ansammlung lokal begrenzter dunkler Bereiche in einer Größenordnung von mehreren mm ² .	Kompaktere Matrix, größerer Anteil kleinerer Poren bis in eine Tiefe von 100 µm bis 200 µm.	Ebenere Oberfläche, Verschließen der größeren Kapillarporen durch die Ablagerung kryptokristalliner, teilw. rhomboedrischer Strukturen.	Höheres Ca/Si-Verhältnis an der Oberfläche.

¹⁾ n.b. = nicht bestimmt

Abbildung 29: Überblick über die charakteristischen Kennwerte der untersuchten Phänomene

Dagegen sind beim Phänomen „fleckige Dunkelverfärbungen nach einer Winterbetonage“ in den dunkel verfärbten Bereichen die im unverfärbten Bereich vorhandenen Kapillarporengänge durch die Ablagerung teilweise kryptokristalliner sowie rhomboedrischer und prismatischer Strukturen verschlossen, wodurch sich eine Oberfläche mit sehr feinen Poren (Durchmesser kleiner 100 nm bis 200 nm) bzw. Zwischenräumen und Zwickeln ausbildet.

◇ Mineralbestand an der Oberfläche

Bei allen untersuchten Proben der Phänomene „Dunkelverfärbung am Schalungsstoß“ und „fleckige Dunkelverfärbungen nach einer Winterbe-

tonage“ stellt das Molverhältnis von Calcium/Silizium an der Betonoberfläche einen eindeutigen Indikator für die Verfärbung des Betons dar: Bei einer identischen Betonzusammensetzung liegt in den dunkel verfärbten Bereichen stets ein im Vergleich zu den hellen, unverfärbten Bereichen höheres Calcium/Silizium-Verhältnis vor.

Abbildung 29 zeigt zusammenfassend einen Überblick über die charakteristischen Kennwerte der untersuchten Phänomene.

3.4. ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION: PHYSIKALISCHE URSACHEN FÜR DIE DUNKELVERFÄRBUNGEN AN SICHTBETONOBERFLÄCHEN

In Kapitel 3.2.2 wurde dargelegt, welche Faktoren dafür verantwortlich sind, dass eine Betonoberfläche hell bzw. dunkel erscheint.

Danach ist der Helligkeitsgrad einer Betonoberfläche umso geringer,

- je geringer der Reflexionsgrad an der Oberfläche ist,
- je geringer der Anteil der diffusen Reflexion an der Gesamtreflexion ist und
- je geringer der Remissionsgrad des in die Materie eingetretenen Lichts ist.

Unter Annahme reiner Sorptionsmechanismen - d.h. Transportmechanismen innerhalb des Betons und Wasserzufuhr von außen werden vernachlässigt - wird der Helligkeitsgrad zudem durch den hygroskopischen Feuchtegehalt des Betons bestimmt, siehe Kapitel 3.2.2.3. Abhängig von den Umgebungsbedingungen füllen sich die Poren kleiner 100 nm der oberflächennahen Zementsteinmatrix infolge Kapillarkondensation mit Wasser, siehe Kapitel 3.2.3. Ebenso können sich infolge Kapillarkondensation Wasserinseln in den Zwickeln mikrorauer Oberflächenstrukturen sowie in Porenausgängen kleiner 100 nm bilden. Je größer der Volumenanteil der wassergefüllten Poren in Bezug auf das Gesamtvolumen der Zementsteinmatrix ist bzw. je größer der von einer Wasserschicht bzw. Wasserinseln bedeckte Oberflächenanteil in Bezug auf die Gesamtoberfläche ist, desto geringer ist der Helligkeitsgrad der Oberfläche.

Ursächlich für das dunklere Erscheinungsbild bei höherem hygroskopischem Feuchtegehalt sind dabei

- die Verminderung des Reflexionsgrads bei Vorhandensein einer Wasserschicht bzw. von Wasserinseln auf der Oberfläche,
- die Verringerung der diffusen Reflektivität bei Vorhandensein einer Wasserschicht bzw. von Wasserinseln auf der Oberfläche,
- die am Übergang der Grenzschicht Wasser/Luft teilweise (abhängig vom Einfallswinkel des Lichts) auftretende Totalreflexion des durch die Wasserschicht transmittierten und an der Oberfläche des Betons reflektierten Anteils des Lichts bei Vorhandensein einer Wasserschicht bzw. von Wasserinseln auf der Oberfläche und

- die Verringerung des Remissionsgrades bei Füllung der oberflächennahen Poren mit Wasser.

Die an Bauwerksproben durchgeführten und in Kapitel 3.3 dargestellten Untersuchungen ergaben, dass die dunkel verfärbten Bereiche der Sichtbetonoberflächen unabhängig vom phänomenologischen Erscheinungsbild stets durch

- eine ebenere Oberflächenstruktur,
- ein dichteres oberflächennahes Gefüge sowie
- ein höheres Calcium/Silizium-Verhältnis

charakterisiert sind. Jedes dieser Charakteristika ist direkt bzw. indirekt ursächlich für das dunklere Erscheinungsbild der Sichtbetonoberflächen in diesen Bereichen.

Die folgende Diskussion erfolgt separat für jedes Charakteristikum. Zusätzlich wird bei den Charakteristika „ebenere Oberflächenstruktur“ und „dichteres oberflächennahes Gefüge“ danach differenziert, welcher relativen Feuchte der Beton ausgesetzt ist (kleiner bzw. größer 50 % r.F.), d.h. ob sich enge Zwischenräume bzw. kleine Poren ($r = 2 \text{ nm bis } 100 \text{ nm}$) kapillarkondensativ mit Wasser füllen können. Da sich die durch die unterschiedlichen Charakteristika bzw. Sorptionswassergehalte hervorgerufenen optischen Reize, welche die Helligkeitswahrnehmung beim Menschen auslösen, überlagern, superponieren sich die einzelnen Faktoren.

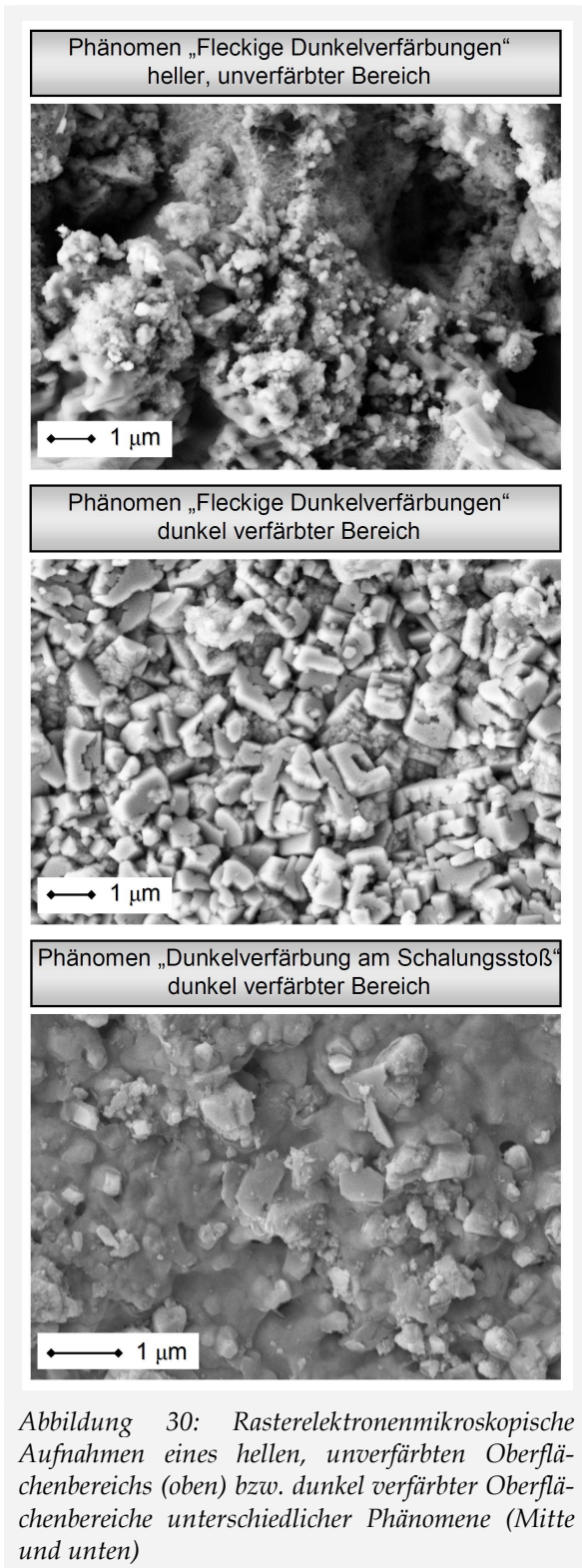
◇ Einfluss der geringeren Oberflächenrauheit auf die Dunkelverfärbung

Umgebungsfeuchte < 50 %:

Die Rauheit der Oberfläche beeinflusst direkt die Art der an der Grenzfläche stattfindenden Reflexion, siehe Kapitel 3.2.2.2. Durch die bei allen dunkel verfärbten Oberflächen abnehmende Oberflächenrauheit verringert sich der Anteil der diffusen Reflexion an der Gesamtreflexion des Lichts. Da die Helligkeitswahrnehmung des Menschen bei konstantem Reflexionsgrad der betrachteten Materie in erster Linie mit der diffusen Reflektivität der Oberflächen korreliert, erscheinen die glatteren und ebeneren Oberflächen der verfärbten Bereiche auf den Betrachter dunkler.

Umgebungsfeuchte > 50%:

Zusätzlich zu den Effekten, welche bei Luftfeuchten unter 50 % wirksam sind, differieren bei relativen Luftfeuchten über 50 % die infolge Kapillarkondensation mit einer Wasserschicht bedeckten Flächenanteile der untersuchten Oberflächen.



Innerhalb der hellen, unverfärbten Bereiche weist ein in Bezug auf die Gesamtoberfläche großer Anteil der Oberfläche Strukturen bzw. Kapillarporenausgänge $> 100 \text{ nm}$ auf, siehe Abbildung 30 (oben), welche sich auch bei hohen Umgebungsfeuchten kapillarkondensativ nicht mit Wasser füllen können.

Dagegen ist die Oberflächenstruktur der dunkel verfärbten Bereiche beim Phänomen „fleckige Dunkelverfärbung nach einer Winterbetonage“ überwiegend durch mikrokristalline Strukturen mit engen Zwischenräumen und kleinen Porenausgängen ($r < 100 \text{ nm}$) charakterisiert, siehe Abbildung 30, Mitte. Abhängig von den Umgebungsbedingungen kann es bei derartigen Oberflächenstrukturen auf großen Bereichen der Oberfläche infolge Kapillarkondensation zur Bildung von Wasserinseln kommen. Im Bereich dieser Wasserinseln wird der Reflexionsgrad der Oberfläche sowie die diffuse Reflektivität durch eine zusätzliche „Vergleichmäßigung“ der Oberflächenstrukturen vermindert, wodurch in Kombination mit dem Mechanismus der Totalreflexion der Beton zusätzlich dunkler erscheint.

Bei den Phänomenen „Dunkelverfärbung am Schalungsstoß“ und „Dunkelverfärbung der unteren Betonierlage“ ist der überwiegende Anteil der Oberfläche sehr glatt und erscheint mit Hilfe der verwendeten Verfahren (Auflösung bis rd. 10 nm) nahezu geschlossen, siehe Abbildung 30, unten, so dass der von Wasserinseln infolge Kapillarkondensation bedeckte Oberflächenanteil in Bezug auf die Gesamtoberfläche sehr gering ist. Die Ausbildung von Wasserinseln spielt damit bei diesen Phänomenen in Bezug auf den verminderten Helligkeitsgrad lediglich eine untergeordnete Rolle.

◇ Einfluss des dichteren oberflächennahen Gefüges auf die Dunkelverfärbung

Das oberflächennahe Gefüge bzw. die Porosität der oberflächennahen Zementsteinmatrix bestimmt die Streu- bzw. Remissionseigenschaften und dadurch bedingt den Helligkeitsgrad der Betonoberfläche, siehe Kapitel 3.2.2.2. Je größer der Streukoeffizient im oberflächennahen Gefüge des Zementsteins ist, desto mehr Licht kann remittiert werden, wodurch die Oberfläche heller erscheint.

Umgebungsfeuchte $< 50 \%$:

Zwischen dem Porenradius im Zementstein und dem Streukoeffizienten gilt der in Abbildung 31 dargestellte Zusammenhang. Unter Annahme eines mittleren Brechungsindex der festen Zementsteinphasen von $1,60^{10}$ ergibt eine Berechnung mit Hilfe der MIE-Theorie [MIE 08], dass zwischen einem Porenradius von 100 nm und 4 µm bei gleicher Porenanzahl pro Volumenein-

¹⁰ siehe dazu auch Ausführungen in Kapitel 3.2.2.2

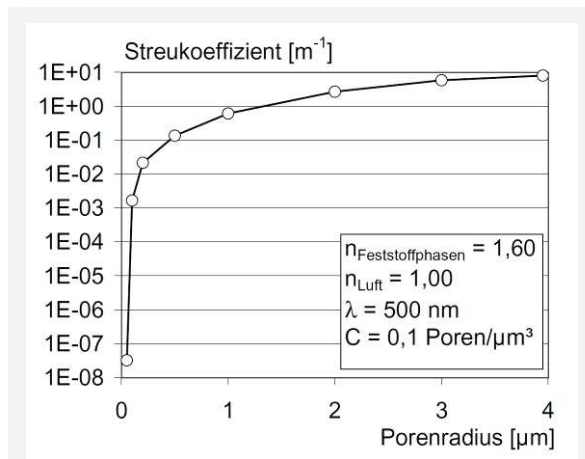


Abbildung 31: Zusammenhang zwischen dem Porenradius im Zementstein und dem Streukoeffizienten bei einer Wellenlänge des Lichts von $\lambda = 500 \text{ nm}$ und einer Porenkonzentration von $0,1 \text{ Poren}/\mu\text{m}^3$. Annahme: Brechungsindex der Feststoffphasen im Zementstein = $1,60$. Die Berechnungen erfolgten mit Hilfe des „Mie scattering Calculators“ des Oregon Medical Laser Centers [PRA 07].

heit der Streukoeffizient mit zunehmendem Porenradius steigt.¹¹

Bei allen untersuchten Phänomenen weist das oberflächennahe Gefüge der hellen, unverfärbten Oberfläche eine poröse Zementsteinmatrix auf. Der detektierte Porengrößenbereich umfasst dabei mehrere Größenordnungen, an denen das Licht gemäß Abbildung 31 unterschiedlich stark gestreut wird.

Beim Phänomen „fleckige Dunkelverfärbungen nach einer Winterbetonage“ sind die im unverfärbten Bereich vorhandenen Kapillarporenausgänge durch Ablagerung teilweise kryptokristalliner sowie rhomboedrischer Strukturen verschlossen, wodurch das oberflächennahe Gefüge mikroporöser ist. Vergleicht man die jeweils 10.000-fache Vergrößerung des hellen, unverfärbten, siehe Abbildung 30, oben, bzw. des dunklen Bereichs der fleckig verfärbten Oberfläche, siehe Abbildung 30, Mitte, so wird das im hellen Bereich durch ein einziges Streuzentrum – hier die Pore im oberen rechten Bildausschnitt mit einem Durchmesser von rd. drei Mikrometern – eingenommene Volumen im dunkel verfärbten Bereich von vielen kleinen kryptokristallinen Strukturen mit Seitenlängen in der Größenordnung von im Mittel rund einem halben bis einem Mikrometer ausgefüllt, zwischen denen sich Streuzentren (Zwischenräume bzw. Poren) mit Radien

zwischen 50 und 100 nm befinden. Eine Berechnung mit Hilfe der MIE-Theorie zeigt, dass bei gleicher Volumeneinheit eine Pore mit einem Durchmesser von $3 \mu\text{m}$ durch rd. 3.500 Poren mit einem Radius von 100 nm bzw. durch rd. 180.000.000 Poren mit einem Radius von 50 nm ersetzt werden müsste, um gleiche Streu- und Remissionseigenschaften der Betonoberfläche zu erreichen.¹² Würde einer im dunklen Bereich vorhandenen rhomboedrischen Struktur jeweils ein Zwischenraum bzw. eine Pore zugeordnet werden, so müsste zum Erreichen gleicher Streueigenschaften das Volumen einer Pore mit einem Durchmesser von $3 \mu\text{m}$ durch mindestens 3.500 kleinere Strukturen eingenommen werden, was physikalisch auch bei dichtester Packung der detektierten Strukturen nicht möglich ist. Somit weist die Zementsteinmatrix im verfärbten Bereich ein charakteristisches Gefüge auf, welches den Streukoeffizienten und damit den Remissionsgrad des Lichts im Vergleich zum unverfärbten Bereich verringert, wodurch der Beton dem Betrachter in diesem Bereich dunkler erscheint.

Bei den Phänomenen „Dunkelverfärbung am Schalungsstoß“ sowie „Dunkelverfärbung der unteren Betonierlage“ ist die Oberfläche von einer dichten, lasurartigen Schicht überzogen. Innerhalb dieser Schicht ist eine sehr geringe Anzahl an Poren (Streuzentren) vorhanden, an denen das Licht gestreut und remittiert werden kann. Das Licht wird somit entweder innerhalb der Schicht absorbiert oder transmittiert durch die Schicht. Unterhalb der Schicht schließt ein sehr fein- und geringporiges Gefüge an, in welchem das transmittierte Licht zwar wiederum streuen, jedoch aufgrund der darüber liegenden absorbierenden, nicht streuenden Schicht unter ungünstigeren Bedingungen remittieren kann. Im Vergleich zu dem deutlich poröseren oberflächennahen Gefüge der unverfärbten Bereiche weist das charakteristische oberflächennahe Gefüge der Dunkelverfärbung am Schalungsstoß bzw. in der unteren Betonierlage somit eine geringere Remission und damit eine dunklere Oberfläche auf.

Umgebungsfeuchte > 50 %:

Bei Umgebungsfeuchten größer 50 % r.F. füllen sich die Poren kleiner 100 nm kapillarkondensativ mit Wasser. Verschiebt sich die Porengrößenverteilung der verfärbten Bereiche im Vergleich zu den unverfärbten Bereichen hin zu kleineren Poren mit Radien überwiegend unter 100 nm, nimmt der Volumenanteil der wassergefüllten

¹¹ Die Berechnungen erfolgten mit Hilfe des „Mie scattering Calculators“ des Oregon Medical Laser Centers [PRA 07].

¹² Annahmen und Berechnung siehe Abbildung 31

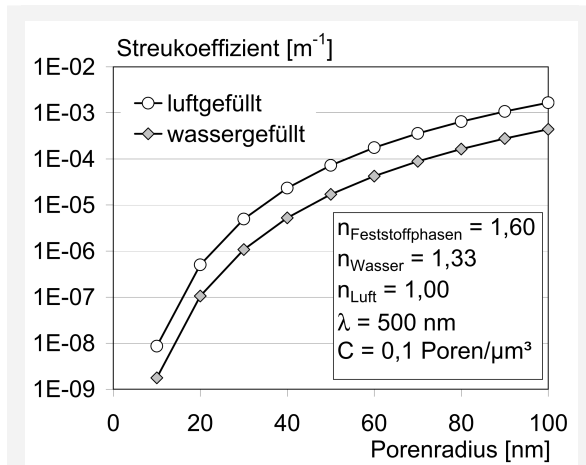


Abbildung 32: Streukoeffizienten von wasser- und luftgefüllten Poren im Zementstein bei einer Wellenlänge des Lichts von $\lambda = 500 \text{ nm}$ und einer Porenkonzentration von $0,1 \text{ Poren}/\mu\text{m}^3$. Annahme: Brechungsindex der Feststoffphasen im Zementstein = $1,60$. Die Berechnungen erfolgten mit Hilfe des „Mie scattering Calculator“ des Oregon Medical Laser Centers [PRA 07].

Poren im Bezug auf das Gesamtvolumen der Zementsteinmatrix bei gegebener Luftfeuchte zu. Daraus resultiert eine Verringerung des Remissionsgrads, wodurch die Oberfläche dunkler erscheint, siehe Kapitel 3.2.2.3 und Abbildung 32.

Die Berechnung des Streukoeffizienten im Zementstein mit Hilfe der MIE-Theorie [MIE 08] ergibt beispielsweise, dass bei einem Porenradius von 100 nm der Streukoeffizient bei luftgefüllten Poren den Streukoeffizienten bei wassergefüllten Poren um das 4,1-fache übersteigt, siehe Abbildung 32.

◇ Einfluss des höheren Calcium/Silizium-Verhältnisses auf die Dunkelverfärbung

Die mineralogische Zusammensetzung der unverfärbten bzw. verfärbten Bereiche unterscheidet sich bei den untersuchten Phänomenen signifikant. Bei identischer Betonzusammensetzung liegt das Ca/Si-Verhältnis in den verfärbten Bereichen deutlich über dem in den unverfärbten Bereichen. Nach RICHARTZ und LOCHER [LOC 00] liegt das Ca/Si-Verhältnis der bei der Hydratation des Zements gebildeten Calciumsilicathydrate (C-S-H-Phasen) in Abhängigkeit der Kristallinität der Phasen zwischen $0,8$ und $2,0$. Da das Ca/Si-Verhältnis der verfärbten Bereiche diesen Wert stets deutlich übersteigt, ist in den dunkel verfärbten Bereichen von einem erhöhten Vorkommen an Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), später durch Carbonatisierung an Calciumcarbonat (CaCO_3) im oberflächennahen Bereich auszuge-

hen. Den Nachweis eines erhöhten Vorkommens an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ über das Ca/Si-Verhältnis führten bereits YUAN und ODLER [YUA 87]. Eine Anreicherung calcitischer Gesteinskörnung im Bereich der Dunkelverfärbungen konnte im Rahmen der eigenen Untersuchungen als Ursache für das erhöhte Vorkommen an Calcium in diesen Bereichen mit Hilfe rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen ausgeschlossen werden.

Ein erhöhtes Vorkommen an Calciumhydroxid bzw. Calciumcarbonat verändert den Brechungsindex und dadurch bedingt den Reflexionsgrad des Betons nur marginal, siehe Kapitel 3.2.2.2. Daher ist nicht davon auszugehen, dass die veränderte Mineralogie ein dunkleres Erscheinungsbild unmittelbar hervorrufen kann. Da jedoch ein kausaler Zusammenhang zwischen den charakteristischen Kenngrößen Mineralbestand und Oberflächenstruktur bzw. oberflächennahes Gefüge besteht, beeinflusst die veränderte Mineralogie indirekt den Helligkeitsgrad der Betonoberfläche: erst durch die vermehrte Ablagerung von Calciumhydroxid in den oberflächennahen Kapillarporen wird die Oberflächenstruktur ebener und das oberflächennahe Gefüge dichter, wodurch letztlich das dunkle Erscheinungsbild der verfärbten Bereiche gemäß den obigen Ausführungen entsteht.

Abbildung 33 zeigt zusammenfassend die in Kapitel 3 „Charakterisierung und physikalische Ursachen der Dunkelverfärbungen“ erarbeiteten Zusammenhänge. Dabei sind für die untersuchten Phänomene die physikalischen Ursachen für das helle bzw. dunkle Erscheinungsbild der unverfärbten bzw. dunkel verfärbten Betonoberflächen mit dem jeweils typischen oberflächennahen Gefüge bzw. der Oberflächenstruktur differenziert für Umgebungsbedingungen mit relativen Feuchten kleiner bzw. größer 50% schematisch dargestellt.

Dabei wird deutlich, warum sich das jahreszeitlich veränderliche Klima zwar beim Phänomen „fleckige Dunkelverfärbungen nach einer Winterbetonage“, nicht jedoch bei den Phänomenen „Dunkelverfärbung am Schalungsstoß“ und „Dunkelverfärbung der unteren Betonierlage“ auf das Erscheinungsbild der Sichtbetonoberflächen auswirkt.

Beim Phänomen „fleckige Dunkelverfärbungen nach einer Winterbetonage“ sind sowohl direkt an der Oberfläche als auch im oberflächennahen Gefüge die strukturellen Voraussetzungen für Kapillarkondensation gegeben. Dadurch erscheinen die fleckigen Dunkelverfärbungen umso dunkler, je höher die relative Feuchte der umge-

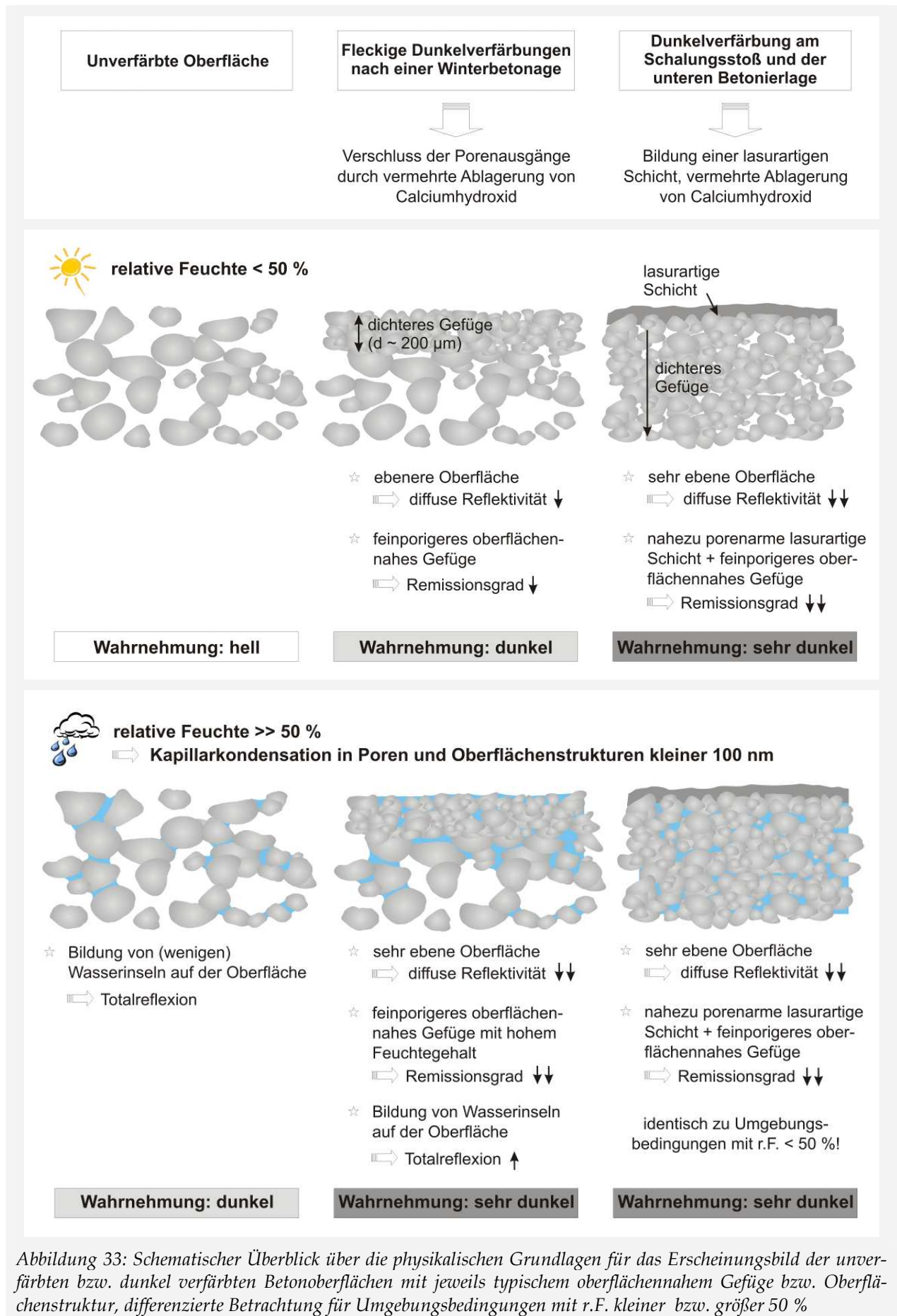


Abbildung 33: Schematischer Überblick über die physikalischen Grundlagen für das Erscheinungsbild der unverfärbten bzw. dunkel verfärbten Betonoberflächen mit jeweils typischem oberflächennahem Gefüge bzw. Oberflächenstruktur, differenzierte Betrachtung für Umgebungsbedingungen mit r.F. kleiner bzw. größer 50 %

benden Luft ist, siehe Abbildung 33, mittlere Bildspalte.

Dieser Aspekt korreliert zum einen mit der im Rahmen der Untersuchungen gewonnenen Erkenntnis, dass die fleckigen Dunkelverfärbungen durch Trocknung der Oberfläche deutlich reduziert werden, siehe Kapitel 3.3.4.3, zum anderen mit baupraktischen Erfahrungen, wonach die fleckigen Dunkelverfärbungen oftmals im Sommer abklingen, im Winter dagegen wieder deutlicher sichtbar werden. Da die Kapillarkondensation infolge der für Zementstein typischen Hysterese zwischen Adsorption und Desorption nur verzögert reversibel ist, siehe Kapitel 3.2.3.3, tritt die optische Aufhellung der Betonoberflächen deutlich langsamer ein als die Verdunklung.

Im Gegensatz zu dem Phänomen „fleckige Dunkelverfärbungen nach einer Winterbetonage“ spielen wechselnde Umgebungsbedingungen

bei den Phänomenen „Dunkelverfärbung am Schalungsstoß“ und „Dunkelverfärbung der unteren Betonierlage“ nur eine untergeordnete Rolle, siehe Abbildung 33, rechte Bildspalte. In den Poren des porösen Gefüges unterhalb der lasurartigen Schicht auf der Oberfläche steigt zwar der Anteil der wassergefüllten Poren mit einem Anstieg der relativen Feuchte der umgebenden Luft im Winter, im Bereich der lasurartigen Schicht selbst verändert sich jedoch der hygroskopische Feuchtegehalt infolge des nahezu unporösen Gefüges und der größtenteils sehr glatten Oberfläche mit wechselnden Umgebungsbedingungen nur unerheblich. Aus diesem Grund bleibt die dunkle Verfärbung bei diesen Phänomenen auch bei Trocknung der Oberfläche bzw. unter sommerlichen Bedingungen erhalten.

4. ENTSTEHUNG DER FLECKIGEN DUNKELVERFÄRBUNGEN

4.1. EINLEITUNG

Im vorangegangenen Kapitel 3 wurden die Phänomene „Dunkelverfärbung am Schalungsstoß“, „Dunkelverfärbung der unteren Betonierlage“ und „fleckige Dunkelverfärbungen nach einer Winterbetonage“ sowohl auf makroskopischer als auch auf mikroskopischer Ebene analysiert und charakterisiert. Aus den Ergebnissen wurden die physikalischen Ursachen für die jeweiligen Dunkelverfärbungen abgeleitet.

Die Ausführungen in den folgenden Abschnitten beschränken sich auf das Phänomen „fleckige Dunkelverfärbungen nach einer Winterbetonage“. Die mikroskopischen Untersuchungen und quantitativen Elementanalysen fleckig verfärbter Bauwerksproben zeigten, dass ursächlich für die fleckigen Dunkelverfärbungen eine vermehrte Ablagerung von Calciumhydroxid im oberflächennahen Porengefüge ist. Durch diese Ablagerungsvorgänge wird die Struktur und das Gefüge im oberflächennahen Bereich des Betons derart verändert, dass infolge einer geringeren diffusen Reflektivität der Oberfläche und eines verminderten Remissionsgrads des Lichts die Sichtbetonoberfläche im Ablagerungsbereich dunkler erscheint. Dieser dunkle Eindruck wird bei relativen Luftfeuchten größer 50 % infolge der teilweisen Totalreflexion des Lichts durch die Bildung von Wasserinseln zusätzlich verstärkt.

Im aktuellen Kapitel werden auf Grundlage dieser Erkenntnisse die maßgebenden Mechanismen geklärt, welche zur vermehrten Ablagerung von Calciumhydroxid und damit zur Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen auf Sichtbetonoberflächen nach Winterbetonagen führen. Darüber hinaus wird aufgezeigt, inwieweit klimatische Bedingungen während und nach der Herstellung von Sichtbetonbauteilen einen Einfluss auf die Entstehung dieses Phänomens ausüben können.

Dazu werden zunächst mit Hilfe von Literaturdaten und weiterführenden eigenen theoretischen Überlegungen im Kapitel 4.2 die Grundlagen für die Ablagerungsvorgänge anhand von physikalischen und chemischen Einzelaspekten und unter Berücksichtigung der im Sommer und Winter differierenden klimatischen Bedingungen erarbeitet.

Im darauffolgenden Kapitel 4.3 werden das Phänomen der fleckigen Dunkelverfärbungen im Labor nachgestellt und die klimatischen Einfluss-

faktoren auf den Verfärbungsgrad der Sichtbetonoberfläche bestimmt. Dazu werden in Kapitel 4.3.1 auf der Grundlage der zuvor theoretisch gewonnenen Erkenntnisse zwei Arbeitshypothesen formuliert, mit Hilfe derer der Verfärbungsgrad der Sichtbetonoberflächen anhand definierter charakteristischer Kennwerte beurteilt werden kann. Diese charakteristischen Kennwerte werden anschließend mit Hilfe der in Kapitel 4.3.5 bis 4.3.12 dargestellten Laborversuche unter Variation der klimatischen Bedingungen bestimmt.

In Kapitel 4.4 werden schließlich alle theoretisch und versuchstechnisch gewonnenen Erkenntnisse zusammengeführt und die für die Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen maßgebenden Transportmechanismen und Kristallisationsvorgänge zusammenfassend beschrieben. Darüber hinaus wird der Einfluss des Klimas auf die Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen anhand der versuchstechnisch ermittelten charakteristischen Kennwerte diskutiert und abschließend aufgezeigt, warum die fleckigen Dunkelverfärbungen ein typisches „Winterphänomen“ darstellen.

4.2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

4.2.1. Struktur und Gefüge des Betons

4.2.1.1. Hydratationsmechanismen und Struktur des Zementsteins

Zement ist ein hydraulisches Bindemittel, welches durch chemisch-mineralogische Reaktionen mit Wasser selbständig erhärtet. Der bei der Hydratation von Portlandzement entstehende Zementstein besteht im Allgemeinen aus

- unhydratisiertem Zementklinker (v.a. C_3S , β - C_2S , C_3A , C_4AF)¹³,
- Hydratationsprodukten (v.a. C-S-H, C-A-H, C-A-F-H, $Ca(OH)_2$, Ettringit, Monosulfat)¹⁴,
- Poren, gefüllt mit Luft bzw. Porenlösung.

Das erste Modell zur Zementhydratation wurde in den 1940er Jahren von POWERS und seinen Mitarbeitern [POW 62] erstellt. Weiterentwickelte, modifizierte bzw. neue Modelle zur Zementhy-

¹³ C = CaO, S = SiO₂, A = Al₂O₃, F = Fe₂O₃

¹⁴ C-S-H = Calciumsilikathydrat, C-A-H = Calciumaluminat-hydrat, C-A-F-H = Calciumaluminatferrithydrat, $Ca(OH)_2$ = Calciumhydroxid (Portlandit)

dratation sowie neue Erkenntnisse zur Morphologie der C-S-H-Phasen bzw. des Ettringits wurden u.a. durch FELDMANN und SEREDA [FEL 68], RICHARTZ und LOCHER [RIC 65, LOC 76a, LOC 80, LOC 82], WITTMANN [WIT 77], TAYLER [TAY 97], MEREDITH ET AL. [MER 95, MER 04], TENNIS [TEN 00] und JENNINGS [JEN 00] publiziert. Einen Überblick über einige Modelle und weiterführende Erkenntnisse zur frühen Zementhydratation wurden von STARK ET AL. in [STA 01] veröffentlicht. Nach STARK ET AL. lässt sich die Hydratation in die fünf Perioden Induktionsperiode (erste Minuten nach Zugabe des Anmachwassers), Ruheperiode (rd. 20 min bis 2 h), Beschleunigungsperiode (2 h bis 11 h), Abklingperiode (11 h bis 24 h) und Finalperiode (ab 24 h) einteilen. Den Zeitangaben liegt dabei die Bedingung zugrunde, dass der Zementleim bei rd. 20 °C hydratisiert.

Ein umfassender Sachstandsbericht über die als gesichert geltenden Grundlagen der Hydratationskinetik wurde kürzlich von BULLARD ET AL. [BUL 10] veröffentlicht.

4.2.1.2. Porosität des Zementsteins

◇ Einteilung der Poren

Eine häufig zitierte Klassifizierung nach SETZER [SET 91] wurde bereits in Kapitel 3.2.3.1 angegeben. Danach werden die Poren in Grobporen, Makrokapillaren, Kapillaren, Mikrokapillaren, Meso(gel)poren und Mikro(gel)poren eingeteilt. In Anlehnung an die Klassifizierung nach SETZER bilden nach STARK ET AL. [STA 01] die Mikrogelporen den kleiner 1 nm großen Raum zwischen den Spitzen der sich verzahnenden C-S-H-Phasen, während die Mesogelporen den 1 nm bis

rd. 30 nm großen Raum zwischen den C-S-H-Phasen bzw. anderen Hydratphasen darstellen.

◇ Zeitliche Entwicklung der Porenstruktur

Bei ungestörtem Kristallwachstum verändert sich der Porenraum des Zementsteins zeitabhängig. Das gegenüber den Klinkermineralen um rd. 11 % größere Volumen der Hydratationsprodukte impliziert bei gleichzeitiger Vergrößerung des Feststoffvolumens eine Abnahme des Gesamtporenvolumens [ROM 78] bzw. des mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie detektierbaren Porenvolumens [COO 99], siehe Abbildung 34.

Das Gesamtporenvolumen wird im Folgenden definiert als die Summe von Gelporenvolumen und Kapillarporenvolumen. Mit zunehmendem Hydratationsgrad wachsen die Hydratationsprodukte in die freien und zu Beginn der Hydratation mit Wasser gefüllten Zwischenräume und vermindern so mit steigendem Hydratationsgrad die Kapillarporosität. Gleichzeitig nimmt die Gelporosität durch die Bildung neuer Hydratationsprodukte zu.

Aufbauend auf Sorptionsmessungen entwickelten POWERS und seine Mitarbeiter [POW 46, POW 62] ein Modell zur Berechnung der Volumenanteile des erhärtenden Zementsteins als Funktion des w/z-Werts der Ausgangsmischung und des Hydratationsgrads. Eine Zusammenfassung des Modells sowie die maßgebenden Grundlagen dazu wurden von HANSEN [HAN 68] und BROUWERS [BRO 04, BRO 05] veröffentlicht. Darüber hinaus gibt HANSEN für Portlandzement im Allgemeinen gültige Koeffizienten an und formuliert die folgenden Zusammenhänge:

$$V_{\text{Zementgel}} = \frac{0,68 \cdot \alpha}{(w_0/z) + 0,32} \quad \text{Gl. 26}$$

$$V_{\text{unhydrat. Zement}} = \frac{(1-\alpha) \cdot 0,32}{(w_0/z) + 0,32} \quad \text{Gl. 27}$$

$$V_{\text{Gelporen}} = \frac{0,19 \cdot \alpha}{(w_0/z) + 0,32} \quad \text{Gl. 28}$$

$$V_{\text{Kapillarporen}} = \frac{(w_0/z) - 0,36 \cdot \alpha}{(w_0/z) + 0,32} \quad \text{Gl. 29}$$

$$V_{\text{Gesamtporen}} = \frac{(w_0/z) - 0,17 \cdot \alpha}{(w_0/z) + 0,32} \quad \text{Gl. 30}$$

mit:

V Volumen [m³]

α Hydratationsgrad [-]

w₀ Wassergehalt der Ausgangsmischung [kg/m³]

z Zementgehalt [kg/m³]

Mit Hilfe der Gleichungen Gl. 26 bis Gl. 30 werden die Volumina bezogen auf das Gesamtvolumen

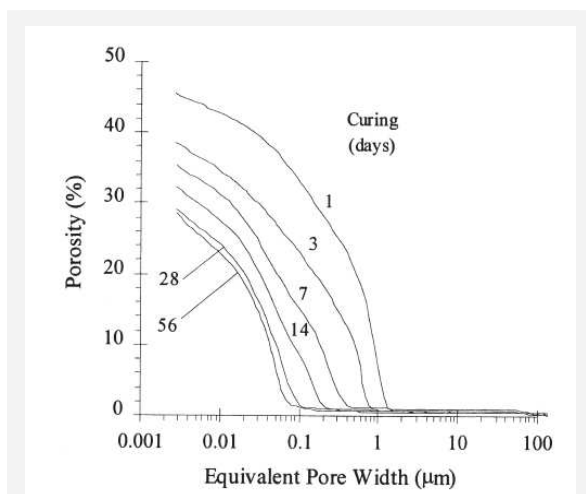


Abbildung 34: Einfluss des Alters auf die Porosität von Zementstein (Quecksilberdruckporosimetrie, w/z-Wert 0,5, konservierende Lagerung) [COO 99]

men des Zementleims/-steins berechnet. Als Eingangswert verwendete HANSEN ein mittleres spezifisches Volumen des Portlandzements von $0,32 \text{ cm}^3/\text{g}$. Die übrigen Koeffizienten wurden gemäß der BET-Theorie [BET 38] sowie unter Verwendung der bei der Kapillarkondensation gültigen Zusammenhänge, siehe hierzu auch Kapitel 3.2.3.2, ermittelt und stellen die Mittelwerte einer großen Anzahl untersuchter Zemente dar. Weiterhin wurde vorausgesetzt, dass die Gelporosität 28 % des Zementsteinvolumens darstellt. Bei konservierender Lagerung, welche für einen Beton in nicht saugender Schalung im Allgemeinen angenommen werden kann, gilt für den maximal erreichbaren Hydratationsgrad α_{\max} nach HANSEN [HAN 68]:

$$\text{für } 0 < \frac{w_0}{z} < 0,42 \quad \alpha_{\max} = \frac{w_0}{0,42} \quad \text{Gl. 31}$$

$$\text{für } \frac{w_0}{z} \geq 0,42 \quad \alpha_{\max} = 1 \quad \text{Gl. 32}$$

Ein weiteres Modell zur Berechnung der Gel- und Kapillarporosität wurde von JENNINGS und TENNIS [JEN 94] veröffentlicht. Die daraus resultierenden Porositäten bieten eine gute Übereinstimmung mit den gemäß dem Modell von POWERS berechneten Porositäten.

◇ Perkolations der Kapillarporen

Während zu Beginn der Hydratation die Kapillarporen noch kontinuierlich miteinander verbunden sind, kann diese Perkolations abhängig von betontechnologischen und umgebungsbedingten Faktoren mit fortschreitender Hydratation durch die Abnahme der Kapillarporosität und die Verschiebung der Porengrößenverteilung hin zu kleineren Poren unterbunden werden [POW 59, BEN 91, BEN 06a]. Nach BENTZ ET AL. [BEN 91, BEN 99] sind die Kapillarporen (abhängig von der Feinheit des Zements, siehe hierzu Kapitel 5.2.1) bei einer Kapillarporosität unterhalb von rund 18 % nicht mehr miteinander verbunden. Die Kontinuität der Kapillarporen ist insbesondere für die Transporteigenschaften der entstehenden Matrix von großer Bedeutung [POW 59].

4.2.1.3. Zementstein versus Mörtel und Beton: Einfluss der Interfacial Transition Zone (ITZ) auf Porosität und Hydratation

Im Vergleich zu reinen Zementsteinen weisen Mörtel und Betone eine größere Gesamtporosität auf [WIN 90, WIN 94]. Quecksilberdruckporosi-

metriemessungen zeigten, dass dieser Unterschied insbesondere aus einer Vergrößerung des Kapillarporenvolumens resultiert. Darüber hinaus weisen Mörtel und Beton im Vergleich zu reinem Zementstein eine breitere Porengrößenverteilung auf. Mit zunehmendem Hydratationsgrad verstärken sich beide Effekte. Ursächlich für die beschriebenen Porositätsunterschiede zwischen reinem Zementstein und Mörtel bzw. Beton ist nach WINSLOW ET AL. [WIN 94] die spezifische Ausbildung der Kontaktzone zwischen der Gesteinskörnung und der Zementsteinmatrix, die sogenannte „Interfacial Transition Zone“ (kurz: ITZ).

Für die Entstehung der ITZ werden in der Literatur zwei unterschiedliche Mechanismen diskutiert: (a) während des Einbringens des Betons verringert sich aufgrund geometrischer Grundsätze die Packungsdichte der Zementkörner in der Nähe der Gesteinskörner bzw. (b) während der Verdichtung und in der Zeitspanne bis zum Erstarren führt ein „Mikrobluten“ zu einer Wasseransammlung unterhalb der Gesteinskörner. Während der erste Mechanismus als Ursache wissenschaftlich allgemein anerkannt ist [OLL 95], wird der zweitgenannte Mechanismus in der Literatur kontrovers diskutiert. Eine heterogene Ausbildung der ITZ oberhalb und unterhalb der Gesteinskörnung, welche aus einer Wasseransammlung unter den Gesteinskörnern resultieren würde, wurde bislang nur in Einzelfällen beobachtet [HOS 88].

Die Dicke der ITZ wird in der Literatur kontrovers diskutiert und wird – abhängig vom w/z -Wert, der Gesteinsart des Zuschlags, der Zementart, der Partikelgrößenverteilung bzw. der Feinheit des Zements sowie der eventuellen Beimischung von Zusatzstoffen – in der Größenordnung zwischen $0 \mu\text{m}$ und $100 \mu\text{m}$ angegeben [MON 85, ZIM 85, DET 88, LAR 90, HAR 00].

Resultierend aus einer geringen Packungsdichte ist für die ITZ ein lokal erhöhter w/z -Wert und infolge dessen eine erhöhte Porosität charakteristisch [SCR 96, SCR 04].

Die von WINSLOW ET AL. [WIN 90] publizierten Untersuchungen zeigen, dass die ITZ die Perkolations des Kapillarporensystems und damit die Transporteigenschaften von Mörtel bzw. Beton maßgeblich beeinflussen kann. Im Rahmen von Mörtelversuchen wurde der Sandgehalt bei ansonsten identischer Zusammensetzung variiert. Mit Überschreiten eines Sandgehalts von 45 % wurde bei Quecksilberdruckporosimetriemessungen ein überdurchschnittlicher Anstieg des Intrusionsvolumens bei Porengrößen zwischen 100 nm und $10 \mu\text{m}$ festgestellt. Diesen Effekt

fürten die Autoren auf eine kontinuierliche Verbindung der sich um die Gesteinskörner ausgebildeten Kontaktzonen zurück. Im Mörtel bzw. Beton kann daher die Perkolation der Kapillarporen durch die Ausbildung eventuell untereinander verbundener Kontaktzonen bereits bei deutlich geringeren Kapillarporositäten gegeben sein als im reinen Zementstein [SCR 96, SHA 00], bei dem die Grenzkapillarporosität für Perkolation bei rund 18 % liegt., siehe Kapitel 4.2.1.2.

Neben der Porosität unterscheiden sich auch die Hydratationsgeschwindigkeit sowie (bei gegebenem Alter) der Hydratationsgrad von Zementleim und Mörtel bzw. Beton. ROTH [ROT 70] publizierte Forschungsergebnisse, wonach der Hydratationsgrad eines Mörtels den Hydratationsgrad eines reinen Zementleims um bis zu 10 % übersteigt. In Übereinstimmung dazu wies LOCHER [LOC 76] bei Mörtel und Beton eine deutlich höhere Hydratationsgeschwindigkeit nach als bei Zementleim. Als möglicher Erklärungsansatz dafür wurde das Vorhandensein der porösen Kontaktzonen zwischen Zuschlag und Zementleim genannt, über welche auch bei voranschreitender Ausbildung des Gefüges ein leistungsfähigerer Wassernachschub für die Hydratation gewährleistet werden kann.

Konträr zu allen bislang dargestellten Quellen kamen DIAMOND und HUANG [DIA 01] durch sehr umfangreiche Analysen an insgesamt über 6.000 Elektronenmikroskopbildern von Anschliffen aus vier verschiedenen Betonen in jeweils zwei unterschiedlichen Altern zu dem Schluss, dass insbesondere die deutlich erhöhte Porosität, welche der ITZ im Vergleich zur ungestörten Zementsteinmatrix von zahlreichen Autoren zugesprochen wird, im Allgemeinen nicht vorhanden ist. Nach DIAMOND und HUANG wird der ursprünglich aus dem „Wandeffekt“ resultierende wassergefüllte interpartikuläre Raum mit fortschreitender Hydratation durch Calciumhydroxidkristalle sowie C-S-H-Phasen ausgefüllt. Von den Autoren wurde lediglich ein marginaler Anstieg der Porosität in der Kontaktzone detektiert.

4.2.1.4. Klimatische Einflüsse auf Hydratation, Gefügeausbildung und Porenstruktur des Betons

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Hydratationsmechanismen sowie die Gefügeausbildung des Zementsteins bzw. Betons stets im Hinblick auf ideale Hydratationsbedingungen dargestellt. Die zitierten Untersuchungen wurden im Allgemeinen bei konstanten und moderaten Temperaturen, in der Regel bei rd. 20 °C

durchgeführt. Des Weiteren konnte die Hydratation unter idealen Nachbehandlungsbedingungen ungehindert voranschreiten.

Ortbetonbauteile werden jedoch im Allgemeinen unter Bedingungen hergestellt, die diesen Annahmen nicht entsprechen. Wird ein Betonbauteil realen klimatischen Bedingungen ausgesetzt, treten abhängig von den gegebenen Randbedingungen Temperatur- und Feuchtegradienten auf, wodurch der Hydratationsgrad, die Gefügestruktur und die Porosität über den Betonquerschnitt differieren können.

Indem die das Bauteil umgebende Luft dem hydratisierenden Beton je nach Temperaturdifferenz Wärme zuführt oder entzieht, beeinflusst die Außentemperatur bereits vor dem Ausschalen die Hydratationsmechanismen sowie die Ausbildung des Gefüges über den gesamten Querschnitt des Bauteils. Durch Sonneneinstrahlung kann dem Beton insbesondere in der oberflächennahen Zone zusätzlich Wärme zugeführt werden. Auch der Zeitpunkt der Betonage kann die Temperatur des erhärtenden Bauteils beeinflussen. Bei morgens bzw. vormittags betonierten Bauteilen, die der Umgebungsluft direkt ausgesetzt sind, liegen die Maxima der Erwärmung durch Strahlung, Lufttemperatur und Hydratation zeitlich dicht beieinander und überlagern sich [SPR 98]. Ein weiterer Aspekt, welcher für die Temperaturentwicklung im Bauteil eine maßgebende Rolle spielt, ist der Wärmedurchlasswiderstand des eingesetzten Schalmaterials (Holz-, Kunststoff oder Stahlschalung). Wegen der guten Wärmeleitung des Stahls überträgt die Stahlschalung einerseits die Temperaturen aus der Luft und die Erwärmung durch Sonneneinstrahlung rascher auf den Beton als eine Holz- bzw. Kunststoffschalung, andererseits fließt die Hydratationswärme aus einem Bauteil in Stahlschalung rascher ab. Neben Temperatur und Sonneneinstrahlung beeinflussen nach dem Entschalen weitere klimatische Bedingungen – relative Luftfeuchte, Wind und Niederschlag – den oberflächennahen Feuchtehaushalt und damit die Gefügeausbildung insbesondere der Betonrandzone.

Im Folgenden werden die maßgebenden Einflussgrößen Temperatur und relative Feuchte bezüglich ihres Effekts auf die Hydratationsmechanismen sowie auf die Gefüge- bzw. Porenausbildung detailliert erläutert.

◇ Temperatur

Die Hydratationsreaktionen hängen wesentlich von der Reaktionstemperatur ab. Hydratationsreaktionen finden erst bei Temperaturen oberhalb von rd. 263 K (-10 °C) statt. Vielfach wurde

anhand kalorimetrischer Messungen bzw. anhand der Bestimmung der spezifischen Oberfläche nachgewiesen, dass höhere Erhärtungstemperaturen die Hydratationsgeschwindigkeit beschleunigen [LER 48, RAK 65, TRE 80, SCR 92, ESC 98, BEN 06a].

Ursächlich dafür sind eine aus beschleunigten Lösungsreaktionen der unhydratisierten Klinker resultierende schnellere Hydratation der vier Hauptklinkerkomponenten sowie eine schnellere Bildung der Hydratationsprodukte [ESC 98, LOT 07]. LOTHENBACH ET AL. [LOT 07] konnten bei einem bei 5 °C erhärtenden Portlandzementleim mit Hilfe thermografischer Analysen erst nach sechs Stunden signifikante Mengen an Ettringit, erst nach einem Tag C-S-H-Phasen und Portlandit nachweisen, während bei der Hydratation bei 50 °C bereits nach drei Stunden Ettringit, C-S-H-Phasen sowie Portlandit detektiert wurden. In der Literatur wird für bei geringeren Temperaturen erhärtende Zementleime trotz der anfänglich geringeren Hydratationsgeschwindigkeit vielfach ein höherer Hydratationsgrad im späteren Alter beschrieben [ESC 98, KJE 92, LOT 07].

Zahlreiche Untersuchungen verschiedener Autoren zeigen außerdem, dass die Temperatur einen Einfluss auf die Ausbildung des Zementsteingefüges ausübt: Zementstein, welcher bei geringen Temperaturen erhärtet, ist bei gleichem Hydratationsgrad durch ein verhältnismäßig feineres Porengefüge mit einem geringeren mittleren Porenradius [KJE 91, ESC 98, ESC 01, BEN 06a] sowie eine homogenere Zementsteinmatrix infolge gleichmäßiger verteilter Hydratationsprodukte [KJE 91, ESC 98, LOT 07] charakterisiert. Ursächlich für die homogenere Zementsteinmatrix ist die langsame Hydratationsgeschwindigkeit, infolge derer sich die Hydratationsprodukte einheitlich im interpartikulären Raum ausbilden können. Dagegen wird durch eine höhere Temperatur die Hydratation beschleunigt. Infolge dessen bilden sich die Hydratationsprodukte überwiegend in der unmittelbaren Umgebung der Zementkörner aus und erzeugen so eine dichte „Schale“ um die noch unhydratisierten Zementkörner, welche als Diffusionsbarriere wirkt und letztlich den maximal erreichbaren Hydratationsgrad im hohen Alter reduziert [KJE 91].

Bezogen auf die Unterbrechung der Perkolation des Porengefüges stellen die beiden Aspekte (a) Entstehung einer feineren Porenstruktur und (b) langsamerer Hydratationsfortschritt bei geringeren Temperaturen gegenläufige Effekte dar. Untersuchungen von BENTZ [BEN 06a] an bei 20 °C bzw. 40 °C erhärtendem Zementleim zeig-

ten, dass der bei 40 °C hydratisierte Zementstein zwar nach einem Tag Hydratation ein geringeres Volumen an zusammenhängenden Poren aufwies, die Perkolation *aller* Kapillarporen jedoch erst zu einem deutlich späteren Zeitpunkt als bei dem bei 20 °C hydratisierten Zementstein unterbrochen wurde.

◇ Relative Feuchte

Da die Bildung von Hydratationsprodukten nur in wassergefüllten Räumen möglich ist, ist für den Ablauf der Hydratation – neben einer Temperatur oberhalb von 263 K und dem Vorhandensein von unhydratisiertem Klinker – auch ein ausreichendes Wasserangebot Voraussetzung. Damit stellt auch die relative Feuchte für den Hydratationsfortschritt einen kritischen Parameter dar. Der Einfluss der relativen Feuchte der umgebenden Luft auf die Hydratation des Zements wurde erstmals von POWERS [POW 47] untersucht und quantifiziert. POWERS setzte unhydratisierten Zement sechs Monate lang verschiedenen relativen Luftfeuchten aus und bestimmte anschließend die Menge des chemisch gebundenen Wassers. Dabei stellte er fest, dass die Wasseraufnahme erst bei einer Lagerung ab 80 % r.F. signifikant anstieg. Aus dieser Beobachtung zog er den Schluss, dass auch innerhalb des Betons die relative Feuchte bei 80 % liegen muss, um das Erreichen eines ausreichenden Hydratationsgrads gewährleisten zu können. Aufbauend auf den Arbeiten von POWERS fasste JONASSON [JON 94] den Effekt der relativen Feuchte ϕ auf die Hydratationsgeschwindigkeit in dem sogenannten Reduktionskoeffizienten β_ϕ zusammen.

$$\beta_{\phi_{\text{Jonasson}}} = \frac{1}{1 + (3,5 \cdot (1 - \phi))^4} \quad \text{Gl. 33}$$

mit:

β_ϕ Reduktionskoeffizient [-]

ϕ relative Luftfeuchte [-]

PARROT ET AL. [PAR 86] geben einen davon abweichenden, empirisch ermittelten Reduktionskoeffizienten an, welcher impliziert, dass unterhalb von 55 % r.F. keine Hydratationsreaktion mehr stattfindet.

$$\beta_{\phi_{\text{Parrot}}} = \begin{cases} \left(\frac{\phi - 0,55}{0,45} \right)^4 & \text{für } \phi > 0,55 \\ 0 & \text{für } \phi \leq 0,55 \end{cases} \quad \text{Gl. 34}$$

In der Literatur sind weitere Modelle und Versuchsergebnisse aufgeführt, die bei gegebener Luftfeuchte teilweise zu deutlich differierenden Reduktionsfaktoren für die Hydratationsgeschwindigkeit führen. Allen Publikationen gemeinsam ist jedoch, dass ausgehend von wasser-

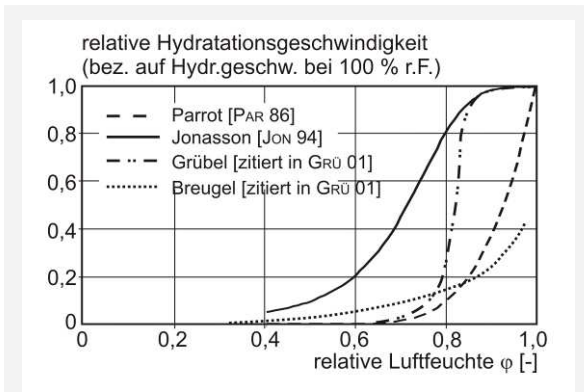


Abbildung 35: Reduktionsfaktoren verschiedener Autoren zur Berücksichtigung der relativen Luftfeuchte auf den Hydratationsverlauf nach [GRÜ 01]

dampfgesättigten Umgebungsbedingungen bereits bei einer geringfügigen Absenkung der relativen Feuchte die Hydratation deutlich verlangsamt und ab einer bestimmten Grenzfeuchte komplett unterbrochen wird. Ein schematischer Überblick über einige von den verschiedenen Autoren vorgeschlagenen Reduktionsfaktoren zur Berücksichtigung der relativen Luftfeuchte auf den Hydratationsverlauf ist in Abbildung 35 dargestellt.

Abweichend von den vorgenannten Autoren untersuchten PATEL ET AL. [PAT 88] und JENSEN ET AL. [JEN 99] das Hydratationsverhalten einzelner Klinkerphasen separat voneinander. Beide Autorenteams kommen zu dem Schluss, dass sich die Sensibilität der Klinkerphasen gegenüber der relativen Feuchte deutlich voneinander unterschei-

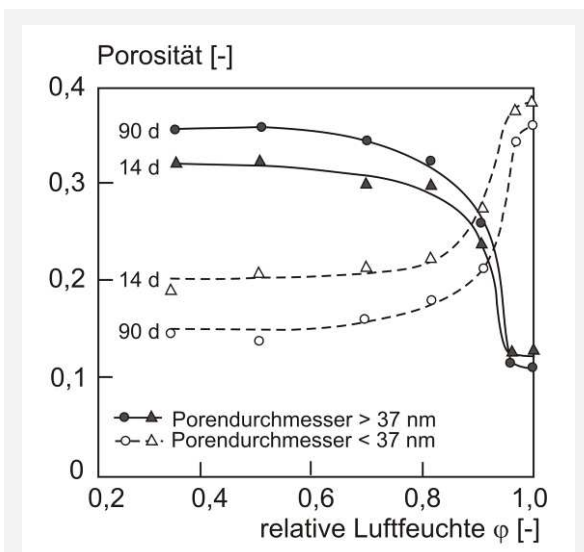


Abbildung 36: Porositäten der Poren mit einem Durchmesser > 37 nm (durchgezogene Linie) bzw. < 37 nm (gestrichelte Linie) bei Portlandzementstein im Alter von 14 Tagen bzw. 90 Tagen, hydratisiert bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten, nach [PAT 88]

det. Dabei wird die Hydratation von C₂S in einem deutlich größeren Maß von einer geringen relativen Luftfeuchte verzögert, als dies bei C₃S und noch weniger bei C₃A der Fall ist. JENSEN ET AL. geben für die einzelnen Klinkerphasen C₃S, C₂S bzw. C₃A Grenzluftfeuchten für die Hydratation von 85 %, 90 % bzw. 60 % an. Die Untersuchungen weisen darauf hin, dass Zemente mit unterschiedlicher Klinkerzusammensetzung auch unterschiedlich sensibel auf eine Veränderung der relativen Feuchte reagieren können.

PATEL ET AL. [PAT 88] untersuchten auch den Einfluss der relativen Feuchte auf die Entwicklung der Porenstruktur. Dabei stellten sie fest, dass bei Luftfeuchten unter 80 % ein deutlich geringeres Volumen der Poren mit einer Porenweite kleiner 37 nm entsteht, während das Volumen der Poren mit einer Porenweite größer 37 nm deutlich erhöht wird, siehe Abbildung 36.

4.2.2. Kristallisation von Portlandit im Zementstein

4.2.2.1. Vorbemerkungen

In Kapitel 3 der vorliegenden Arbeit „Charakterisierung und physikalische Grundlagen der Dunkelverfärbungen“ wurde nachgewiesen, dass für die dunkle Farbgebung der verfärbten Sichtbetonoberflächen eine vermehrte Ablagerung von Calciumhydroxid (Portlandit) im oberflächennahen Gefüge des Betons ursächlich ist. Im Folgenden werden daher die Grundlagen der Kristallisation von Portlandit im Zementstein aufgezeigt.

4.2.2.2. Löslichkeit und Übersättigung

◇ Reale Lösungen und Ionenaktivität

Lösungen, in denen sich alle gelösten Teilchen völlig unabhängig voneinander bewegen, werden als ideale Lösungen bezeichnet. Schwache Elektrolyte unterhalb einer 0,1-molaren Konzentration können näherungsweise als ideale Lösungen behandelt werden. In stärker konzentrierten Lösungen, wie z.B. der Porenlösung von Zementstein, wirken jedoch interionische Kräfte, infolge derer sich die gelösten Teilchen nicht mehr unabhängig voneinander bewegen können und die Gesamtzahl der vorhandenen Ionen nicht vollständig zur Wirkung kommen kann. Dadurch erscheint die Lösung nach außen geringer konzentriert, als dies tatsächlich der Fall ist. Die nach außen wirksame Konzentration, d.h.

der Anteil der Konzentration, welcher sich z.B. an der Kristallisation beteiligt, wird als „Aktivität“ bezeichnet. Die Ionenaktivität a_i jeder chemischen Spezies i ist das Produkt aus dem Aktivitätskoeffizienten γ_i und der in der Lösung vorliegenden Konzentration C_i :

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i \quad \text{Gl. 35}$$

mit:

- a_i Ionenaktivität der Ionenspezies i [mol/l]
- γ_i Aktivitätskoeffizient der Ionenspezies i [-]
- C_i Konzentration der Ionenspezies i [mol/l]

Im Aktivitätskoeffizienten kommen die Abweichungen vom Idealverhalten der Lösung zum Ausdruck. Der Aktivitätskoeffizient γ_i ist selbst abhängig von der Konzentration und kann in Lösungen mit einer Ionenstärke I von bis zu 0,5 mol/l, wie z.B. der Porenlösung, für Ionen aller Ladungszahlen mit Hilfe der DAVIES-Näherung [DAV 38] bestimmt werden.

$$\log \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 \cdot I \right) \quad \text{Gl. 36}$$

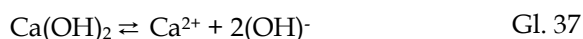
mit: $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i$

mit:

- A temperaturabhängige Konstante [-], bei 25 °C: $A = 0,509$
- z_i Ladungszahl der Ionenspezies i [-]
- I Ionenstärke [mol/l]

◇ *Gesättigte Lösung und Löslichkeitsprodukt*

Die Löslichkeitsgrenze eines Stoffs gibt die maximale Konzentration (Sättigungskonzentration C_s) eines Reinstoffs in einem bestimmten Lösungsmittel an, bei welcher das Gemisch noch einphasig vorliegt. Die Lösung ist dann gegenüber diesem Stoff gesättigt. Das Gleichgewicht zwischen einem Feststoff und seinen Ionen in Lösung wird durch das Löslichkeitsprodukt K_{SP} charakterisiert. Das Löslichkeitsprodukt ist das Produkt der Aktivität der Anionen und Kationen eines Elektrolyten in einer gesättigten Lösung und für eine gegebene Temperatur stets konstant. Für Calciumhydroxid liegt folgendes Gleichgewicht zwischen dem Feststoff Portlandit und den gelösten Ionen zugrunde:



Das Löslichkeitsprodukt K_{SP} von Portlandit ergibt sich durch die Beziehung:

$$K_{SP, \text{Ca(OH)}_2} = a_{s, \text{Ca}^{2+}} \cdot a_{s, \text{OH}^-}^2 = [\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 \quad \text{Gl. 38}$$

mit:

- K_{SP} Löslichkeitsprodukt, für Ca(OH)_2 : [mol³/l³]
- a_s Ionenaktivität an der Sättigungsgrenze [mol/l]

In der Literatur werden die Ionenaktivitäten vielfach mit eckigen Klammern symbolisiert.

◇ *Übersättigte Lösung und Sättigungsfaktor*

Der Sättigungsfaktor β ist ein Ausdruck für den Grad der Über- bzw. Untersättigung einer Lösung. Für $\beta = 1$ befindet sich die Lösung im Gleichgewicht, für $\beta > 1$ bzw. $\beta < 1$ ist die Lösung bezüglich des betrachteten Stoffs über- bzw. untersättigt. Bei der thermodynamischen Modellierung des Sättigungsfaktors wird ein lokales Gleichgewicht in der Lösung vorausgesetzt. Damit gilt, dass der Ionentransport innerhalb der Lösung gegenüber dem Prozess der Lösung bzw. Ausfällung als vernachlässigbar langsam angesehen wird. Der Sättigungsfaktor β kann durch die Beziehung zwischen dem Ionenaktivitätsprodukt und dem Löslichkeitsprodukt beschrieben werden, für Portlandit bedeutet dies:

$$\beta = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2}{K_{SP, \text{Ca(OH)}_2}} \quad \text{Gl. 39}$$

mit:

- β Sättigungsfaktor [-]

In der Porenlösung existiert jedes Element in mehr als einer Ionenspezies. Calciumionen können z.B. als einfache geladene Ionen (Ca^{2+}) oder als Ionenpaare (z.B. CaOH^+) vorliegen. Sind die Konzentrationen der einzelnen Elemente in der Porenlösung bekannt, können die Ionenaktivitäten iterativ bestimmt werden. Die aufwendige iterative Lösung kann beispielsweise mit dem für die Geochemie entwickelten Programm PHREEQC erfolgen, dessen umfangreiche Datenbank thermodynamischer Kennwerte zement-spezifischer Minerale bzw. Spezies laufend erweitert wird [Par 95].

In der Literatur wurde vielfach bereits während der frühen Hydratation eine Übersättigung der Porenlösung in Bezug auf Portlandit angegeben [DIA 75a, YOU 77, ODL 82, LOC 83, WU 84, GAR 85, Uch 85, ROT 02, THO 03, LOT 06, LOT 08]. Der Zeitpunkt des Eintretens der Übersättigung (wenige Minuten bis rd. 10 h) sowie die Zeitspanne bis zum Erreichen bzw. der Betrag des maximalen Sättigungsfaktors β ($\beta_{\text{max}} = 1,4 - 3,0$) differiert abhängig von der Zementart und dem w/z-Wert jedoch deutlich. Untersuchungen von ROTHSTEIN ET AL. [ROT 02] und STARK ET AL. [STA 07] zeigten, dass die Porenlösung noch im Alter von 28 Tagen gegenüber Portlandit übersättigt ist, LOTHENBACH ET AL. [LOT 08] beobachteten noch nach 150 Tagen eine Übersättigung.

4.2.2.3. Keimbildung und Kristallwachstum

Eine notwendige Voraussetzung für die Kristallisation von Portlandit aus der Porenlösung ist das Überschreiten des Löslichkeitsprodukts von Portlandit, d.h. die Übersättigung der Porenlösung bezüglich $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Jede Lösung kann jedoch bis zu einer gewissen Konzentration, der sogenannten „Übersättigungsgrenze“, übersättigt sein, ohne dass sie instabil wird. Die Kristallisation wird im Bereich zwischen der Sättigung und der Übersättigungsgrenze, dem sogenannten „metastabilen Bereich“, initiiert.

Nach der klassischen Modellvorstellung kann der Mechanismus der Kristallisation in zwei Teilprozesse eingeteilt werden, welche simultan bzw. sequentiell ablaufen können: Keimbildung und Kristallwachstum. Die Keimbildung kann dabei homogen in der Lösung oder heterogen an Verunreinigungen oder, im Fall der Kristallisation innerhalb des Zementsteins, an den Porenwänden als Phasengrenzflächen erfolgen. Aus den Keimen können sich unter bestimmten Voraussetzungen wachstumsfähige Kristalle bilden, welche mit einem bestimmten Habitus heranwachsen. Mit fortschreitender Reaktion wird die anfängliche Übersättigung der Lösung bis zum Erreichen des Löslichkeitsprodukts K_{SP} abgebaut [MYE 02], siehe Abbildung 37.

Wird eine Übersättigung nicht langsam, sondern sehr schnell auf einen bestimmten Wert eingestellt, reagiert das System nicht spontan mit Keimbildung. Die Zeit bis zum Einsetzen der Keimbildung wird als Induktionszeit bezeichnet [BEC 04]. In der Literatur wird die Keimbildung als Resultat der Addition einzelner Moleküle zu

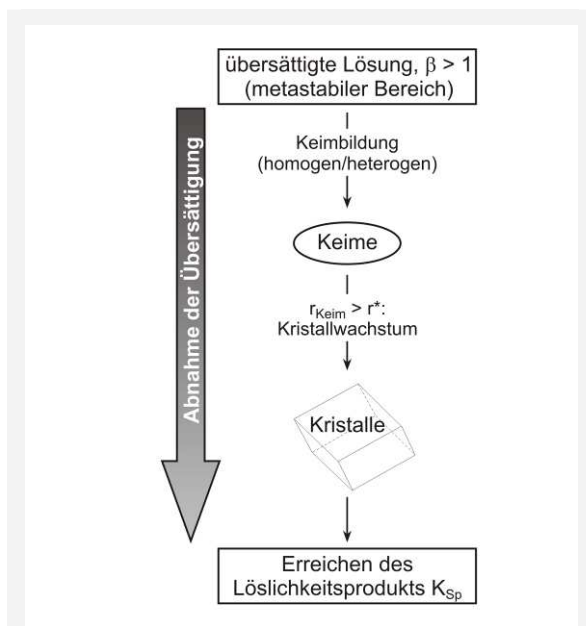


Abbildung 37: Mechanismus der Kristallisation

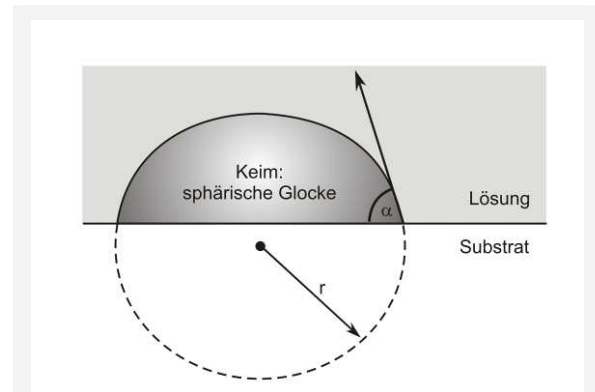


Abbildung 38: Heterogene Keimbildung: glockenförmig geformter Keim an der Phasengrenze zum Substrat

einem sogenannten Cluster beschrieben [VEE 97]. Überschreitet dieses Cluster eine gewisse kritische Größe mit dem Radius r^* , kann sich aus dem Keim mit großer Wahrscheinlichkeit ein Kristall bilden. Der kritische Radius r^* kann mit Hilfe der GIBBS-THOMSON-Gleichung in Abhängigkeit von der spezifischen freien Grenzenergie γ_{OF} des sich bildenden Kristalls, dem Volumen V eines Moleküls des Clusters und dem Sättigungsfaktor β angegeben werden, siehe Gleichung Gl. 40. Vereinfachend wird dabei von einem sphärischen Keim ausgegangen.

$$r^* = \frac{2 \cdot V \cdot \gamma_{\text{OF}}}{k_B \cdot T \cdot \ln \beta} \tag{Gl. 40}$$

mit: $V = \frac{M}{N_A \rho}$

- mit:
- r^* kritischer Radius [m]
- V Volumen eines Moleküls des Clusters [m³]
- γ_{OF} spezifischen freien Grenzenergie des sich bildenden Kristalls [J/m²]
- k_B BOLTZMANN-Konstante [J/K]
- T Temperatur [K]
- β Sättigungsfaktor [-]
- M molare Masse [kg/mol]
- N_A AVOGADRO-Konstante [1/mol]
- ρ Dichte des sich bildenden Kristalls [kg/m³]

Eine detaillierte Herleitung des kritischen Radius r^* ist u.a. in [VEE 97] beschrieben.

Der kritische Radius ist für die homogene und heterogene Keimbildung identisch. Bei der heterogenen Keimbildung gelten die in Abbildung 38 schematisch dargestellten Zusammenhänge an einer Phasengrenze.

Bei der heterogenen Keimbildung wird der Keim in Abhängigkeit vom Kontaktwinkel α auf eine sphärische Glocke reduziert. Der Kontaktwinkel α verringert sich dabei mit zunehmender Affinität zwischen der festen Phase und

dem Keim. Aufgrund der geringeren Anzahl der Moleküle in der sphärischen Glocke im Vergleich zum gesamten Keim verringert sich die kritische freie Aktivierungsenergie für die heterogene Keimbildung. Es ist also davon auszugehen, dass die Keimbildung von Portlandit im Porenraum daher bevorzugt an bereits vorhandenen Kristallen bzw. Porenwänden abläuft.

Da die Kenntnis des kritischen Radius einen Hinweis darauf gibt, in welchen minimalen Porenradien Portlandit kristallisieren kann, wurde mit Hilfe der Gleichung Gl. 40 im Folgenden der kritische Radius für Portlandit r_P^* berechnet:

BRUNAUER ET AL. [BRU 56] bestimmten für Portlandit die mittlere spezifische freie Grenzenergie $\gamma_{OF,P}$ zu $1,19 \pm 0,06 \text{ J/m}^2$. Bei einem Sättigungsfaktor von $\beta \approx 2$, wie er im Zementleim gemessen wurde, siehe Kapitel 4.2.2.2, und einer Temperatur von 293 K (20 °C) ergibt sich ein kritischer Radius r_P^* für Portlandit (molare Masse $M_P = 74,09 \text{ g/mol}$, Dichte $\rho_P = 2,23 \text{ g/cm}^3$) von rd. 47 nm. Der kritische Radius wird dabei umso kleiner, je höher die Temperatur bzw. je größer der Sättigungsfaktor ist. Bei einer Absenkung der Temperatur auf 5 °C erhöht sich der kritische Radius auf lediglich 49 nm, während ein Anstieg des Sättigungsfaktors auf 3 eine Verringerung des kritischen Radius um knapp 40 % auf 29 nm hervorruft.

Modelle, die den Einfluss des Porensystems auf die Kristallisation beschreiben, wurden u. a. von FRANKE [FRA 97] und SNETHLAGE [SNE 84] entwickelt. Nach FRANKE ist in Poren mit einem Durchmesser größer 1 μm die Anzahl der Keime größer als in kleineren Poren und damit die Kristallisation wahrscheinlicher. Der in der großen Pore wachsende Kristall bezieht die Keime für sein Wachstum auch aus den kleineren Poren, in die er jedoch vorerst nicht hineinwächst. Ein Porensystem, bei dem an eine große Pore viele kleine Poren angrenzen, oder eine häufige weit-enge Abfolge von Kapillaren, begünstigt daher das Kristallwachstum in den größeren Poren erheblich. SNETHLAGE [SNE 84] begründet die bevorzugte Kristallisation in den größeren Poren mit Hilfe der Thermodynamik. Da das chemische Potential eines in einer kleineren Pore wachsenden Kristalls höher ist als das Potential eines Kristalls in einer größeren Pore, ist das Kristallwachstum nach SNETHLAGE in den großen Poren eines Porensystems thermodynamisch bevorzugt.

Sowohl die Größe des kritischen Radius von Portlandit von rd. 50 nm als auch die Tatsache, dass die Kristallisation von Portlandit in größeren Poren begünstigt ist, bestätigen die in Kapi-

tel 3.3.4.3 mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie gewonnenen Erkenntnisse, wonach insbesondere die größeren Kapillarporengänge durch die Ablagerung von Portlandit verschlossen werden, während durch die Bildung von Zwischenräumen zwischen den neu gebildeten Kristallen verstärkt Poren mit Radien $< 50 \text{ nm}$ auftreten.

4.2.2.4. Einflüsse auf die Löslichkeit von Portlandit

Das chemische Gleichgewicht in einer Lösung kann prinzipiell durch eine Änderung der Temperatur-, Konzentrations- oder Druckverhältnisse gestört werden. Während in der Porenlösung des Zementsteins eine Druckänderung eine vernachlässigbare Größe darstellt, ist zu klären, inwieweit die Löslichkeit des Portlandits – d.h. die Menge an Portlandit, welche in der Porenlösung gelöst werden kann – durch eine Konzentrationsänderung weiterer in der Porenlösung gelöster Ionen (z.B. während der Hydratationsreaktionen) bzw. durch eine Änderung der Temperatur beeinflusst werden kann.

◇ Änderung der Konzentrationsverhältnisse (bei konstanter Temperatur)

Einen maßgeblichen Einfluss auf die Calciumhydroxidlöslichkeit besitzt der pH-Wert der Lösung [FRA 49, DIA 77, RAM 86, MOR 87, NEW 87, DUC 95]. Der Effekt einer pH-Wert Erhöhung auf die Löslichkeit des Portlandits wird im Folgenden erläutert.

Grundlage für die im Folgenden beschriebenen Mechanismen ist, dass das Löslichkeitsprodukt K_{SP} eines Stoffes für eine gesättigte Lösung bei gegebenen äußeren Bedingungen (Temperatur, Druck) stets eine charakteristische Kenngröße ist, welche sich auch durch Zugabe weiterer Ionen in die Lösung nicht verändert. Das Löslichkeitsprodukt K_{SP} ist das Produkt der Aktivität der Anionen und der Kationen eines Elektrolyten in einer gesättigten Lösung und ist für Portlandit in Gleichung Gl. 38 dargestellt.

Wird der pH-Wert einer gesättigten Calciumhydroxidlösung durch Zugabe weiterer Hydroxide, z.B. in Form von Alkalihydroxiden, erhöht, steigen die Aktivitäten der Hydroxidionen. Dadurch erreicht das Ionenaktivitätsprodukt einen Wert, welcher über dem Löslichkeitsprodukt für Portlandit liegt. Da das Löslichkeitsprodukt K_{SP} jedoch bei gegebener Temperatur einen konstanten Wert besitzt (s.o.), resultiert zum Erhalt des Löslichkeitsprodukts aus einer Erhöhung der

Hydroxidionenaktivität gleichzeitig eine Verringerung der Calciumionenaktivität. Diese kann nur erreicht werden, indem festes Portlandit aus der Lösung ausfällt. Wird die Hydroxidionenkonzentration, d.h. der pH-Wert der Porenlösung also erhöht, sinkt die Löslichkeit von Portlandit, was sich in einer verringerten Calciumionenkonzentration in der Porenlösung widerspiegelt.

◇ *Änderung der Temperaturverhältnisse (bei konstantem Hydratationsgrad)*

Das Löslichkeitsprodukt K_{SP} jedes Stoffes ist mehr oder weniger temperaturabhängig. Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit resultiert aus den energetischen Verhältnissen beim Lösungsvorgang. Das Lösen von Portlandit stellt eine exotherme Reaktion dar. Stoffe, die sich exotherm lösen, sind bei höherer Temperatur schlechter löslich, das heißt, ihr Löslichkeitsprodukt K_{SP} sinkt mit steigender Lösungstemperatur T , d.h. für $dT > 0$ gilt $dK_{SP} < 0$. Dagegen zeigen endotherm lösliche Stoffe mit steigender Temperatur eine höhere Löslichkeit.

Die Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitsprodukts K_{SP} kann nach THOMAS ET AL. [THO 03] in Abhängigkeit der Reaktionsenthalpie ΔH_r mit Hilfe der VAN-T'-HOFF-Gleichung beschrieben werden:

$$\ln(K_{SP}) = \ln(K_{SP(25^\circ\text{C})}) + \frac{\Delta H_r}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \quad \text{Gl. 41}$$

mit:

K_{SP} Löslichkeitsprodukt, für $\text{Ca}(\text{OH})_2$: $[\text{mol}^3/\text{l}^3]$

ΔH_r Reaktionsenthalpie $[\text{J}/\text{mol}]$

R universelle Gaskonstante $[\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$

T Temperatur $[\text{K}]$

Bei der Berechnung der Temperaturabhängigkeit des Lösungsprodukts von Calciumhydroxid ist gemäß PARKHURST [PAR 95] für $\log(K_{SP(25^\circ\text{C})})$ -5,18 und für ΔH_r -17,88 kJ/mol anzusetzen. Wird die Porenlösung von 25 °C auf 5 ° abgekühlt, steigt das Löslichkeitsprodukt K_{SP} von Portlandit gemäß Gleichung Gl. 41 von $K_{SP(25^\circ\text{C})} = 6,61 \cdot 10^{-6}$ auf $K_{SP(5^\circ\text{C})} = 1,11 \cdot 10^{-5}$ ($\log(K_{SP(5^\circ\text{C})}) = -4,95$).

Das höhere Löslichkeitsprodukt von Portlandit bei geringeren Temperaturen bedingt, dass mit fallender Temperatur die Löslichkeit von Calciumhydroxid in reinem Wasser ansteigt. Die Porenlösung stellt jedoch im Gegensatz zur reinen Calciumhydroxidlösung ein komplexes System dar. Aus diesem Grund darf bei einer Temperaturänderung für die Abschätzung der Löslichkeit von Portlandit in der Porenlösung nicht die Veränderung des Löslichkeitsprodukts von Portlandit separat für sich betrachtet werden.

Da nach THOMAS ET AL. [THO 03] in der Porenlösung weitere Verbindungen wie z.B. Gips, Etringit und Monosulfat vorhanden sind, deren Lösungsprodukte ebenfalls temperaturabhängig sind und die zumindest temporär im gesättigten Zustand vorliegen, werden deren Konzentrationen ebenfalls durch eine Temperaturänderung verändert, wodurch wiederum – wie oben beschrieben – die Löslichkeit von Portlandit beeinflusst wird. Eine Beurteilung, wie sich diese komplexen Zusammenhänge auf die Löslichkeit von Calciumhydroxid in der Porenlösung bei einer Temperaturveränderung auswirken, kann nur mit Hilfe einer iterativen Berechnung z.B. mit dem Programm PHREEQC oder anhand experimenteller Untersuchungen erfolgen.

LOTHENBACH ET AL. [LOT 07, LOT 08] und THOMAS ET AL. [THO 03] analysierten Porenlösungen von Zementleimen, welche zwischen 5 °C bzw. 10 °C und 50 °C erhärteten und konnten dabei, anders als im reinen Wasser, keinen messbaren Einfluss der Temperatur auf die Calciumionenkonzentration detektieren (Voraussetzung: gleicher Hydratationsgrad der Leime).

4.2.2.5. Zusammenfassung: mögliche Ursachen für die Kristallisation von Portlandit im Zementstein und Konsequenzen für die weiteren Fragestellungen

Wird der Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit von Calciumhydroxid in der Porenlösung als vernachlässigbar klein angesehen, kann in einer Porenlösung, welche sich bezüglich $\text{Ca}(\text{OH})_2$ im Gleichgewicht befindet, eine Übersättigung und daraus resultierend die Kristallisation von Portlandit immer dann stattfinden,

- wenn die Hydroxidionenkonzentration bzw. der pH-Wert der Porenlösung ansteigt,
- wenn sich das Lösungsmittel infolge der Hydratationsreaktionen durch Einbau des Wassers in die Hydratationsprodukte verringert,
- wenn sich das Lösungsmittel infolge von Verdunstungsvorgängen verringert.

Aus dem ersten und zweiten Aspekt – dem Anstieg des pH-Werts und der Verringerung des Lösemittels – resultiert mit zunehmender Hydratation die Abnahme der Calciumhydroxidkonzentration in der Porenlösung bei gleichzeitiger Zunahme des festen Portlandits im Zementstein. Die komplexen Zusammenhänge zwischen den einzelnen Ionen der Porenlösung während der

Hydratation und deren gegenseitige Beeinflussung werden im folgenden Kapitel aufgezeigt.

Da sich die Porenlösung im Allgemeinen bis zu einem hohen Hydratationsgrad im gesättigten bzw. übersättigten Zustand befindet [DIA 75a, ROT 02, STA 07, LOT 08], folgt aus dem letzten Aspekt, dass bei einer Verdunstung des Porenwassers stets ein Ausfall von Portlandit im Bereich der Trocknungsfront an der Betonoberfläche bzw. im freien Raum des Zementsteins eintritt. Die Vorgänge während der Trocknung sowie die Einflüsse auf die Verdunstungsgeschwindigkeit und damit das Voranschreiten der Trocknungsfront werden detailliert in Kapitel 4.2.4 beschrieben.

4.2.3. Zusammensetzung der Porenlösung im Zementstein aus Portlandzement

4.2.3.1. Vorbemerkungen

In der Zusammensetzung der Porenlösung spiegeln sich alle Reaktionsabläufe im Beton während des Erstarrens und Erhärtens wider. Unmittelbar nach der Wasserzugabe ist die Zusammensetzung der Porenlösung jedoch noch von ständigen Lösungs- und Fällungsvorgängen geprägt, wodurch sich gerade in der Anfangsphase der Hydratation kein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen kann [MOR 87]. Bei höheren Hydratationsgraden stellt die Porenlösung dagegen eine Gleichgewichtslösung über der Vielzahl fester Phasen sowohl des noch nicht hydratisierten Zements als auch der neu gebildeten Hydratationsprodukte dar. Da die Konzentration aller Ionen - und damit auch der Calciumionen - stets

auch durch die Konzentration der übrigen in der Porenlösung vorhandenen Ionen beeinflusst wird, müssen alle in der Porenlösung vorhandenen Ionen und deren mögliche Interaktionen kombiniert betrachtet werden.

4.2.3.2. Zeitliche Entwicklung der in der Porenlösung enthaltenen Ionenkonzentrationen

Abbildung 39 zeigt einen Überblick über die zeitliche Entwicklung der Porenlösungszusammensetzung bei 20 °C am Beispiel eines Portlandzements. Im Folgenden wird die Entwicklung der Ionenkonzentrationen separat für die einzelnen Ionen und im Kontext mit den Hydratationsreaktionen beschrieben.

◇ Entwicklung der Natrium (Na⁺)- und Kalium (K⁺)-Ionenkonzentration

Im Portlandzementklinker liegen - abhängig vom Sulfatisierungsgrad - in der Regel zwischen 60 % und 80 % der Alkalien in Form von Alkalisulfaten vor [VDZ 02]. Die restlichen Alkalien sind in den Klinkerphasen eingebaut. Unmittelbar nach der Wasserzugabe gehen die leicht löslichen Alkalisulfate in Lösung.

Die Porenlösung enthält daher bereits nach wenigen Minuten relativ hohe Konzentrationen an Natrium- und Kaliumionen. Bei gleichem Gesamtalkaligehalt des Zements ist die Anfangskonzentration der Alkalien dabei umso höher, je höher der Sulfatisierungsgrad des Zements ist [SPR 76]. Zusätzlich können bereits in der Induktionsperiode geringe Mengen der in den Klinkerphasen Tricalciumsilicat (C₃S) und Tricalciumaluminat (C₃A) gebundenen Alkalien in Lösung gehen. Bis zum Ende der Ruheperiode bleibt die Natrium- und Kaliumionenkonzentration nahezu konstant. Erst nach der Ruheperiode gehen mit fortschreitender Hydratation weitere, ursprünglich in den Klinkermineralien gebundene Alkaliionen in Lösung. Der weitere Anstieg der Alkaliionenkonzentration ist nicht nur auf die Freisetzung weiterer Alkaliionen, sondern auch auf die Verringerung der absoluten Lösungsmittelmenge infolge Bildung wasserhaltiger Reaktionsprodukte zurückzuführen.

Bei der Hydratation werden jedoch nicht nur Alkalien freigesetzt, vielmehr wird ein geringer Teil der Alkalien wieder in die neu gebildeten Hydratationsprodukte eingebaut [TAY 87, HON 99, HON 02, SCHÄ 02, BRO 03, CHE 10], wodurch der Alkaligehalt der Porenlösung geringfügig vermindert wird. Die Neigung der C-S-H-

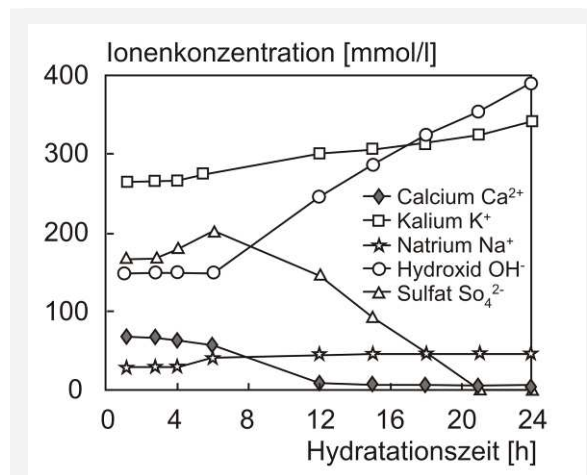


Abbildung 39: Zeitliche Entwicklung der Porenlösungszusammensetzung am Beispiel eines Portlandzements nach [PEN 83]

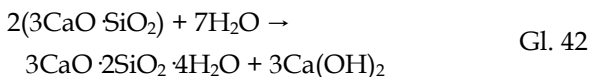
Phasen, Alkalien zu binden, variiert mit ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung, insbesondere mit dem Ca/Si-Verhältnis der C-S-H-Phasen [SCHÄ 02].

◇ *Entwicklung der Sulfat (SO₄²⁻)-Ionenkonzentration*

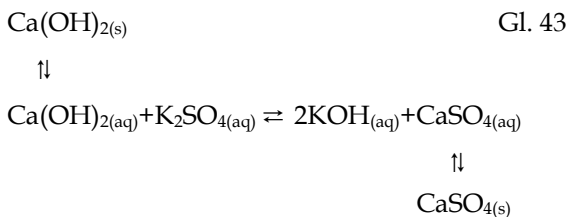
Während die leicht löslichen Alkalisulfate unmittelbar nach der Wasserzugabe in Lösung gehen, erfolgt die Lösung der Calciumsulfate langsamer. In den ersten Stunden der Hydratation verändert sich die Sulfationenkonzentration der Porenlösung nur unwesentlich, da das bei der Bildung der Calciumaluminatsulfathydrate (Ettringit bzw. Monosulfat) verbrauchte Sulfat durch das beim Abbau des Sulfatträgers gleichzeitig freigesetzte Sulfat ersetzt wird. Erst ab dem Zeitpunkt, zu dem der Sulfatträger vollständig abgebaut ist, verringert sich die Sulfationenkonzentration kontinuierlich bis auf wenige Millimol pro Liter [ODL 98].

◇ *Entwicklung der Hydroxid (OH⁻)-Ionenkonzentration*

Unmittelbar nach der Wasserzugabe wird die Porenlösung durch die sofort einsetzende Hydratation des Tricalciumsilicats mit Calcium- und Hydroxidionen angereichert [ODL 98]:



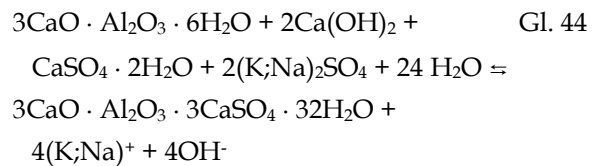
Zwischen dem so entstandenen Calciumhydroxid und den unmittelbar nach der Wasserzugabe in Lösung gegangenen Alkalisulfaten (s.o.) kommt es zu einer Reaktion. In deren Konsequenz liegen die Alkalien und die freigesetzten Hydroxidionen in der Porenlösung gelöst vor, während die Sulfat- und Calciumionen bei gleichzeitiger Entstehung schwer löslicher Hydratationsprodukte bis unter die Sättigungsgrenze dieser Produkte aus der Lösung ausfallen. Im vereinfachten System mit OH⁻, SO₄²⁻, Ca²⁺- und K⁺-Ionen kann dieser Vorgang nach LONGUET ET AL. [LON 73] wie folgt beschrieben werden:



Da Calciumhydroxid durch das rasche Überschreiten des Löslichkeitsprodukts bereits von Beginn der Hydratation an auch als Feststoff im Porenraum vorliegt, kann es jederzeit beliebig

nachgelöst werden. Gleichung Gl. 43 verdeutlicht, dass sich aus diesem Grund bereits wenige Minuten nach der Wasserzugabe in der Porenlösung umso mehr Hydroxidionen befinden, je mehr Alkaliionen zu diesem Zeitpunkt als „Partner“ zur Verfügung stehen, d.h. insbesondere je mehr leichtlösliche Alkalisulfate im Zement vorhanden sind, siehe Abschnitt „Entwicklung der Natrium (Na⁺)- und Kalium (K⁺)-Ionenkonzentration“. Dieser Zusammenhang erklärt auch, weshalb die Hydroxidionenkonzentration und damit der pH-Wert der Porenlösung von Portlandzementstein deutlich höher sind als in reinen gesättigten Calciumhydroxidlösungen, in welchen sich ein pH-Wert von rund 12,5 einstellt [DIA 75].

Im realen System Portlandzementporenlösung gilt die vereinfachte Gleichung Gl. 43 nur bedingt. Vielmehr stellen sich die Vorgänge durch die Bildung von Hydratationsprodukten, z.B. Syngenit (K₂SO₄ · CaSO₄ · H₂O) und Ettringit (3CaO · Al₂O₃ · 3CaSO₄ · 32H₂O) bzw. Monosulfat (3CaO · Al₂O₃ · CaSO₄ · 12H₂O), in modifizierter Form dar [LON 73]. Für die Entstehung von Ettringit lautet die Reaktionsgleichung z.B.:



Nach dem vollständigen Abbau des Sulfatträgers, siehe Abschnitt „Entwicklung der Sulfat (SO₄²⁻)-Ionenkonzentration“, steigt die Hydroxidionenkonzentration stetig an. Ein weiterer Anstieg der Hydroxidionenkonzentration bei fortschreitender Hydratation erfolgt, wenn die in den Klinkermineralien eingebauten Alkalioxide unter Bildung von OH⁻-Ionen in Lösung gehen [ODL 98] und zusätzlich die Lösungsmittelmenge bei der Hydratation verringert wird.

◇ *Entwicklung der Calcium (Ca²⁺)-Ionenkonzentration*

Als Quelle für die in der Porenlösung gelösten Calciumionen gelten in erster Linie das Tricalciumsilicat (C₃S), das Dicalciumsilicat (C₂S), der Erstarrungsregler (CaSO₄) sowie der im Zement enthaltene Freikalk (CaO). Die Porenlösung ist bereits ab einem Zeitpunkt von wenigen Minuten nach Wasserzugabe gegenüber Calciumhydroxid gesättigt bzw. übersättigt [DIA 75a, YOU 77, ODL 82, LOC 83, WU 84, GAR 85, Uch 85, ROT 02, THO 03, LOT 08].

Die anfängliche Konzentration der Calciumionen und deren zeitliche Entwicklung werden in

erster Linie durch die Gleichgewichtskonzentrationen der Calcium-, Hydroxid- und Sulfationen bestimmt:

- Mit zunehmender OH-Konzentration sinkt die Calciumionenkonzentration in der Porenlösung, da die Löslichkeit von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit steigendem pH-Wert abnimmt [FRA 49, DIA 77, RAM 86, MOR 87, NEW 87, DUC 95], siehe Kapitel 4.2.2.4.
- Die Calciumionenkonzentration wird in Gegenwart von SO_3^{2-} -Ionen in der Porenlösung geringfügig erhöht, da CaSO_4 eine etwas höhere Löslichkeit aufweist als $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [LOC 83, REC 83, GAR 85]. Dieser Aspekt kann jedoch im Vergleich zum Einfluss der OH-Konzentration auf die Ca^+ -Konzentration als vernachlässigbar klein angesehen werden.

Resultierend aus den genannten Zusammenhängen ist in den ersten Stunden der Hydratation infolge der relativ geringen Hydroxid- und gleichzeitig relativ hohen Sulfationenkonzentrationen die Konzentration der Calciumionen relativ hoch. Bei voranschreitender Hydratation nimmt die Konzentration der Calciumionen mit dem Abfall der Sulfationenkonzentration, siehe Abschnitt „Entwicklung der Sulfat (SO_4^{2-})-Ionenkonzentration“, und dem Anstieg der Hydroxidionenkonzentration, siehe Abschnitt „Entwicklung der Hydroxid (OH^-)-Ionenkonzentration“, durch den Ausfall von Portlandit infolge geringerer Sättigungskonzentration, siehe Kapitel 4.2.2, deutlich ab.

◇ Entwicklung der übrigen Ionenkonzentrationen

Die Porenlösung eines Portlandzements weist im gesamten Verlauf der Hydratation sehr geringe Silicat- und Aluminationenkonzentrationen auf.

4.2.3.3. Einfluss der Temperatur auf die Zusammensetzung der Porenlösung

Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur auf die Zusammensetzung der Porenlösung wurden bislang in der Literatur nur selten erwähnt. WIEKER und HERR [WIE 92] beobachteten an Zementsteinproben, die während der Hydratation zwischen 20 °C und 60 °C gelagert wurden, bei gegebenem Hydratationsgrad mit steigender Lagerungstemperatur einen Abfall der Hydroxidionenkonzentration bei gleichzeitigem Anstieg der Sulfationenkonzentration. Neben einer erhöhten Löslichkeit von Ettringit bei steigender Temperatur wird dieser Effekt von WIEKER und HERR auch auf eine Änderung des

Gleichgewichts zwischen den Alkalihydroxiden, Calciumsulfatphasen, Alkalisulfaten und Calciumhydroxiden zurückgeführt.

LOTHENBACH ET AL. [LOT 07, LOT 08] analysierten und berechneten mit Hilfe einer thermodynamischen Modellierung die Porenlösungen von Zementleimen ($w/z = 0,58$), welche zwischen 5 °C und 50 °C erhärteten, im Alter von 1 bis 150 Tagen. Bei allen Temperaturen konnten ähnliche prinzipielle Konzentrationsverläufe der Calcium-, Natrium-, Kalium- und Hydroxidionen beobachtet werden, d.h. die Anfangs- und Endwerte der Ionenkonzentrationen unterschieden sich nur marginal, während sich die zeitlichen Verläufe der jeweiligen Ionenkonzentrationen abhängig von der Temperatur darstellten. Resultierend aus anfänglich schnelleren Hydratationsreaktionen wurde von den Autoren mit steigender Temperatur eine schnellere Veränderung der Porenlösungszusammensetzung beobachtet. Bereits ab einem Alter von 28 Tagen wiesen die Porenlösungen annähernd identische Calcium-, Natrium-, Kalium- und Hydroxidionenkonzentrationen im gesamten untersuchten Temperaturspektrum auf. Ausnahmen bildeten lediglich die Sulfat- und Aluminationen, deren Konzentrationen mit zunehmender Temperatur merklich anstiegen. Die Autoren führten dies auf die deutlich erhöhte Löslichkeit von Ettringit bei steigenden Temperaturen zurück und bezogen sich dabei auch auf Messergebnisse von PERKINS und PALMER [PER 99]. Die von LOTHENBACH ET AL. beschriebenen Zusammenhänge wurden im Rahmen von Untersuchungen von THOMAS ET AL. [THO 03] bei Hydratationstemperaturen zwischen 10 °C und 50 °C bestätigt.

4.2.4. Trocknungsvorgänge nach dem Ausschalen

4.2.4.1. Beschreibung des Trocknungsverlaufs

Hygroskopische Stoffe wie z.B. Beton haben die Eigenschaft, dass sie unter natürlichen Umgebungsbedingungen nicht auf den Feuchtigkeitsgehalt Null getrocknet werden können, sondern nur auf die Gleichgewichtsfeuchte u_{gl} , die entsprechend den Desorptionsisothermen des Materials der relativen Feuchte der umgebenden Luft zugeordnet ist, siehe Kapitel 3.2.3.

Der Trocknungsverlauf hygroskopischer, kapillaraktiver Stoffe mit hohem Anfangsfeuchtegehalt – wie z.B. Beton unmittelbar nach dem Ausschalen – kann nach KRISCHER [KRI 92] in drei

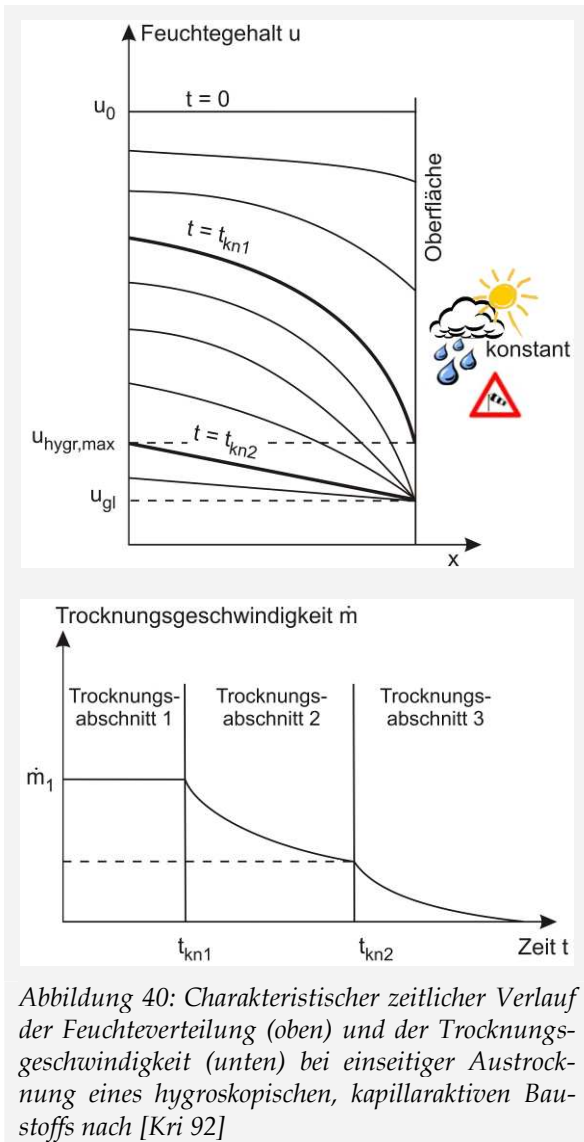


Abbildung 40: Charakteristischer zeitlicher Verlauf der Feuchteverteilung (oben) und der Trocknungsgeschwindigkeit (unten) bei einseitiger Austrocknung eines hygroskopischen, kapillaraktiven Baustoffs nach [Kri 92]

Trocknungsabschnitte eingeteilt werden. Bei der folgenden Beschreibung der Trocknungsvorgänge werden konstante äußere Bedingungen (Temperatur, Luftfeuchte, Windgeschwindigkeit) vorausgesetzt.

Im *ersten Trocknungsabschnitt* ist die kapillare Leitfähigkeit des feuchten Stoffes ausreichend groß, so dass die an der Oberfläche verdunstete Wassermenge kontinuierlich aus dem Stoffinneren nachtransportiert werden kann. Innerhalb dieses Trocknungsabschnitts ist die Verdunstung in die umgebende Luft nur abhängig von den äußeren Bedingungen und die Trocknungsgeschwindigkeit \dot{m}_1 ist damit bei gleichbleibenden Umgebungsbedingungen konstant. Abhängig von der Größe der anfänglichen Trocknungsgeschwindigkeit \dot{m}_1 und der kapillaren Leitfähigkeit des Stoffes unterschreitet der Feuchtegehalt an der Oberfläche zum Zeitpunkt t_{kn1} , dem „Knickpunkt“ im Trocknungsverlauf, mit fortschreitender Trocknung den maximalen hy-

groskopischen Feuchtegehalt $u_{hygr,max}$, häufig auch als kritischer Feuchtegehalt bezeichnet, siehe Abbildung 40.

Zum Zeitpunkt t_{kn1} beginnt der *zweite Trocknungsabschnitt*, bei dem ein ausreichender Feuchtenachschub aus dem Inneren nicht mehr gewährleistet ist. Die Verdunstung erfolgt dabei nicht mehr an der Oberfläche, sondern im Inneren des Stoffes, d.h. die „Trocknungsfrent“ wandert ins Innere. Während hinter der Trocknungsfrent (überhygroskopischer Bereich) weiterhin ein kapillarer Transport vorliegt, erfolgt der Feuchtetransport von der Trocknungsfrent an die Oberfläche (hygroskopischer Bereich) je nach Werkstoff infolge Dampfdiffusion, Effusion oder Oberflächendiffusion. Da die Trocknungsgeschwindigkeit \dot{m}_2 somit durch das Wasserdampfpartialdruckgefälle zwischen der Trocknungsfrent und der Stoffoberfläche und den zunehmenden Abstand der Trocknungsfrent von der Oberfläche bestimmt wird, ist sie im Vergleich zu der Trocknungsgeschwindigkeit \dot{m}_1 des ersten Trocknungsabschnitts deutlich geringer und nimmt zeitabhängig ab.

Weist das Material im gesamten Querschnitt hygroskopisches Verhalten auf, d.h., ist an jedem Ort die maximale hygroskopische Feuchte unterschritten, beginnt der *dritte Trocknungsabschnitt* (zweiter Knickpunkt in der Trocknungskurve zum Zeitpunkt t_{kn2}). Dabei sinkt die Trocknungsgeschwindigkeit \dot{m}_3 asymptotisch auf den Wert Null, bis die Ausgleichsfeuchte u_{gl} erreicht ist, siehe Abbildung 40.

4.2.4.2. Relevanz des ersten Trocknungsabschnitts für die Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen

In Kapitel 3 wurde aufgezeigt, dass für das Auftreten der fleckigen Dunkelverfärbungen eine vermehrte Ablagerung von Portlandit im oberflächennahen Gefüge des Betons bis zu einer Tiefe von 100 μm bis 200 μm ursächlich ist. Eine Kristallisation von Portlandit im Porenraum kann gemäß den Ausführungen in Kapitel 4.2.2.5 zum einen infolge voranschreitender Hydratation, zum anderen infolge eines Lösungsmittelentzugs bei Trocknung stattfinden.

Unter der Annahme, dass der Hydratationsfortschritt zumindest bis in eine Tiefe von wenigen Millimetern aufgrund ähnlicher Temperaturbedingungen annähernd gleich verläuft, kann ein differierender Hydratationsgrad im unmittelbaren Randbereich des Betons als Ursache für die vermehrte Ansammlung von Portlandit bis in eine Tiefe von wenigen hundert Mikrometern

weitestgehend ausgeschlossen werden. Die vermehrte Kristallisation im oberflächennahen Gefüge ist folglich ein Produkt von Trocknungsvorgängen, welche über einen gewissen Zeitraum unmittelbar an der Oberfläche des Betons stattfinden. Wie bereits im vorangegangenen Kapitel erläutert, finden die Trocknungsvorgänge nur während des ersten Trocknungsabschnitts und nur solange direkt an der Oberfläche des Betons statt, so lange sich die Trocknungsfrent an der Oberfläche befindet.

Auf Grundlage dieser Überlegungen sind für die vermehrte Ablagerung von Portlandit im oberflächennahen Gefüge und damit für die Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen nur die Vorgänge während des ersten Trocknungsabschnitts maßgebend. Die folgenden Ausführungen beschränken sich daher auf den ersten Trocknungsabschnitt.

Für die am Ende des ersten Trocknungsabschnitts abgelagerte Portlandit-Menge ist die Dauer des ersten Trocknungsabschnitts von entscheidender Bedeutung. Das Ende des ersten Trocknungsabschnitts geht mit dem Zeitpunkt einher, bei dem der Flüssigkeitstransport aus dem Betoninneren die an der Oberfläche verdunstete Wassermenge nicht mehr hinreichend ersetzen kann. Die Dauer des ersten Trocknungsabschnitts wird somit

- durch die Verdunstungsrate und
- durch die Leistungsfähigkeit des Flüssigkeitstransports aus dem Betoninneren

zum Ausschaltzeitpunkt und in den ersten Stunden danach bestimmt.

In Kapitel 4.2.4.3 werden daher die Einflüsse auf die Verdunstungsrate an einer Baustoffoberfläche im Allgemeinen und am konkreten Fall eines Sichtbetonbauwerks unmittelbar nach dem Ausschalen aufgezeigt sowie empirische Berechnungsverfahren für die Verdunstungsrate angegeben. Im anschließenden Kapitel 4.2.4.4 werden die theoretischen Grundlagen für den Nachtransport der Porenlösung an die Betonoberfläche während des ersten Trocknungsabschnitts aufgezeigt. Abschließend werden in Kapitel 4.2.4.5 einige in der Fachliteratur publizierte Ergebnisse von Verdunstungsversuchen dargestellt, aus denen der Einfluss des Hydratationsgrads auf die Dauer des ersten Trocknungsabschnitts abgeleitet werden kann.

4.2.4.3. Verdunstungsrate im ersten Trocknungsabschnitt

Im ersten Trocknungsabschnitt wird die Verdunstungsrate nur von den äußeren Bedingungen bestimmt, da stets ausreichend Porenlösung aus dem Inneren des Betons an die Oberfläche nachtransportiert werden kann.

◇ Hygrische Grenzschicht und Wasserdampfübergangskoeffizient

Die Verdunstung des Wassers aus dem Bauteil erfolgt an der Phasengrenzfläche zur umgebenden Luft. Zwischen der Bauteiloberfläche und Luft bildet sich eine Grenzschicht in einer Größenordnung von wenigen Millimetern Dicke aus, durch welche der Wasserdampf gemäß den Mechanismen der Diffusion transportiert wird, siehe Abbildung 41. Der Antrieb für diesen Transport ist dabei die Wasserdampfdruckdifferenz $\Delta p = p_O - p_L$ zwischen der Bauteiloberfläche (Index O) und der umgebenden Luft (Index L).

Ist die effektive Dicke s der Grenzschicht bekannt, kann der Diffusionsstrom durch die Grenzschicht mit Hilfe der Diffusionsgesetze berechnet werden. Die Dicke der Grenzschicht wird bei gegebener Bauteilgeometrie durch die Strömungsgeschwindigkeit und Strömungsart (laminar bzw. turbulent) der umgebenden Luft bestimmt [LUT 02]. Der sich bei der Trocknung ausbildende Diffusionsstrom wird in der Literatur oftmals auch mit Hilfe eines Stoffübergangskoeffizienten, dem Wasserdampfübergangskoeffizienten β' , beschrieben, welcher mit steigender Windgeschwindigkeit zunimmt.

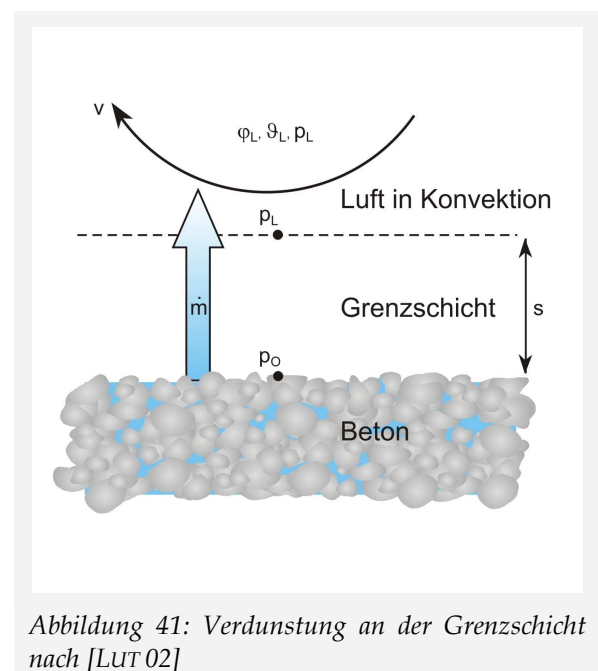


Abbildung 41: Verdunstung an der Grenzschicht nach [LUT 02]

$$\dot{m}_1 = \beta' \cdot \Delta p \tag{Gl. 45}$$

mit: $\Delta p = \varphi_O \cdot p_{s,O}(\vartheta_O) - \varphi_L \cdot p_{s,L}(\vartheta_L)$

mit:

- \dot{m}_1 Verdunstungsgeschwindigkeit während des ersten Trocknungsabschnitts [kg/(m²·h)]
- β' Wasserdampfübergangskoeffizient [kg/(m²·h·Pa)]
- Δp Wasserdampfdruckdifferenz zwischen der Bauteiloberfläche (Index O) und der umgebenden Luft (Index L) [Pa]
- φ relative Luftfeuchte [-]
- p_s Sättigungsdampfdruck [Pa]
- ϑ Temperatur [°C]

◇ Kritischer Benetzungsgrad

Mit fortschreitender Trocknung nimmt die Stofffeuchte zunehmend ab, wodurch nicht mehr von einer vollkommen benetzten Oberfläche ausgegangen werden darf. SCHLÜNDER [SCHL 88] konnte jedoch rechnerisch nachweisen, dass im ersten Trocknungsabschnitt auch dann keine nennenswerte Minderung der Verdunstungsrate eintritt, wenn bereits ein Teil der Oberfläche trocken ist, und damit nicht an den Trocknungsvorgängen teilnimmt. Dies bedeutet, dass bei kapillarporösen Stoffen wie Beton zu Beginn der Trocknung die Verdunstungsgeschwindigkeit der vollkommen benetzten Oberfläche der Verdunstungsgeschwindigkeit der nur teilweise benetzten Oberfläche entspricht. Erst wenn ein kritischer Benetzungsgrad unterschritten wird, sinkt die Verdunstungsgeschwindigkeit und der zweite Trocknungsabschnitt beginnt. Abbildung 42 zeigt die relative Verdunstungsgeschwindigkeit (Verdunstungsgeschwindigkeit der teilweise benetzten Oberfläche \dot{m}_ω bezogen auf die Verdunstungsgeschwindigkeit der vollständig benetzten Oberfläche \dot{m}_1) in Abhängigkeit vom Benetzungsgrad ω bei Variation der relativen Größe der sogenannten benetzenden Flecken mit dem Radius r .

Bei einer Grenzschicht s von 1 mm Dicke ergibt sich gemäß Abbildung 42, dass sich bei einer Oberfläche mit einer einheitlichen Größe der benetzenden Flecken mit einem Radius $r = 1 \mu\text{m}$ (z.B. wassergefüllte Poren mit einem Radius von $1 \mu\text{m}$) die Verdunstungsrate erst dann verringert, wenn ein kritischer Benetzungsgrad der Oberfläche von zehn Prozent unterschritten wird bzw. die Verdunstungsrate an der Oberfläche auch dann noch gleich ist, wenn 90 % der Oberfläche bereits trocken sind. Verkleinert sich der Radius der benetzenden Flächen von $1 \mu\text{m}$ auf 100 nm , verringert sich die Verdunstungsrate an der Oberfläche sogar erst dann, wenn mehr als 99 % der Oberfläche abgetrocknet sind.

◇ Verdunstung im konkreten Fall eines Sichtbetonbauteils nach dem Ausschalen: Einfluss des Klimas

Aus Gleichung Gl. 45 ergibt sich, dass die Verdunstungsrate im ersten Trocknungsabschnitt zum einen durch den Wasserdampfübergangskoeffizienten β' und zum anderen durch die Wasserdampfdruckdifferenz Δp zwischen der Bauteiloberfläche und der umgebenden Luft bestimmt wird. Im Folgenden wird am konkreten Fall eines Sichtbetonbauteils unmittelbar nach dem Ausschalen aufgezeigt, wie sich klimatische Veränderungen auf beide Größen auswirken und so die Verdunstungsrate im ersten Trocknungsabschnitt beeinflussen.

Da der Wasserdampfübergangskoeffizient β' direkt mit der Windgeschwindigkeit korreliert, wird auch die Verdunstungsrate bei Sichtbetonbauteilen unmittelbar nach dem Ausschalen in großem Maß von den am betrachteten Bauteil vorherrschenden Windverhältnissen bestimmt. Diese können, abhängig davon, ob sich eine Fläche in einer der Wind zugewandten oder abgewandten bzw. in einer zum Wind parallelen Ausrichtung befindet, variieren. Über die Bauteilhöhe und an Diskontinuitäten der Bauteilgeometrie bilden sich darüber hinaus Strömungsgradienten aus, welche zu lokal unterschiedlichen Verdunstungsgeschwindigkeiten am Bauteil führen. An einer freistehenden Wand sinkt beispielsweise die Windgeschwindigkeit mit zunehmender Nähe zum Boden [BAC 03, KIE 03], bei zwei aufeinanderstoßenden Wänden werden die (innenliegenden) Ecken durch die zirkulierende Luft umrundend ausgelassen [BLE 97].

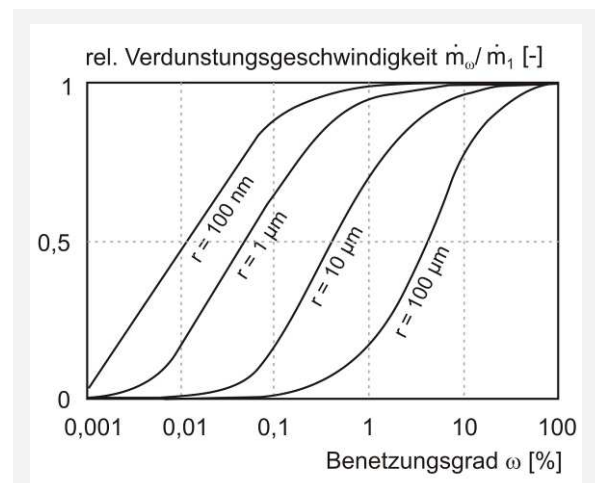


Abbildung 42: Relative Verdunstungsgeschwindigkeit \dot{m}_ω/\dot{m}_1 in Abhängigkeit vom Benetzungsgrad ω bei Variation der relativen Größe der benetzenden Flecken mit dem Radius r , Annahme: Dicke der Grenzschicht $s = 1 \text{ mm}$ nach [SCHL 88]

Tabelle 3: Mittlere Temperaturen, relative Feuchten und Sonnenscheindauer in München/Riem der Monate Juni und Dezember in den Jahren 1996 bis 2006, Klimadaten: [DWD 06]

Monat	Temperatur [°C]	rel. Feuchte [%]	Sonnenscheindauer [h]
Juni	17,4	68,9	8,5
Dezember	0,0	87,4	2,1

Bei der Berechnung der Wasserdampfdruckdifferenz zwischen der Betonoberfläche und der umgebenden Luft ist zu beachten, dass sich der Sättigungsdampfdruck über der Porenlösung im Vergleich zu reinem Wasser erniedrigt. Die Dampfdruckerniedrigung ist von der Teilchenanzahl der gelösten Stoffe abhängig und kann durch das RAOULT'sche Gesetz beschrieben werden. Nach SNYDER und BENTZ [SNY 04] steht die Porenlösung bei einer relativen Luftfeuchte von 95 % bis 97 % im Gleichgewicht mit der umgebenden Luft. Eine Trocknung des Betons findet somit erst unterhalb dieser Luftfeuchte statt. Die Wasserdampfdruckdifferenz Δp - und damit auch die Verdunstungsrate - hängt zudem entscheidend von der Oberflächentemperatur ab, siehe Gleichung Gl. 45. Daher kann eine Berechnung der Verdunstungsrate im konkreten Fall nur dann erfolgen, wenn neben dem Stoffübergangskoeffizienten auch alle thermischen Einwirkungen auf das Bauteil bekannt sind. Maßgebend für Sichtbetonbauteile, die nach dem Ausschalen in direktem Kontakt mit der umgebenden Luft stehen, ist die Sonneneinstrahlung \dot{q}_j , die Wärmeabgabe an die Atmosphäre durch den Beton selbst infolge Konvektion und Strahlung \dot{q}_{k+s} , die Wärmezufuhr aus dem Betoninneren \dot{q}_i (z.B. Hydratationswärme) sowie die bei der Verdunstung entstehende „Verdunstungskälte“ mit dem resultierenden Energieverbrauch \dot{q}_v [LUT 02]. Damit lautet die Energiebilanz an der Oberfläche:

$$\dot{q}_j + \dot{q}_i - \dot{q}_{k+s} - \dot{q}_v = 0 \tag{Gl. 46}$$

mit:

- \dot{q}_j Energiezufuhr aus Sonneneinstrahlung [W]
- \dot{q}_i Energiezufuhr aus dem Betoninneren [W]
- \dot{q}_{k+s} Energieverlust durch Konvektion und Strahlung [W]
- \dot{q}_v Energieverlust durch „Verdunstungskälte“ [W]

Mit Hilfe der Gleichung Gl. 46 kann die an der Betonoberfläche vorhandene Temperatur iterativ bestimmt werden. Lösungsansätze für die einzelnen Komponenten der Bilanzgleichung finden sich in [LUT 02]. WERNER und GERTIS [WER 76] führten eine umfangreiche Parameterstudie zum

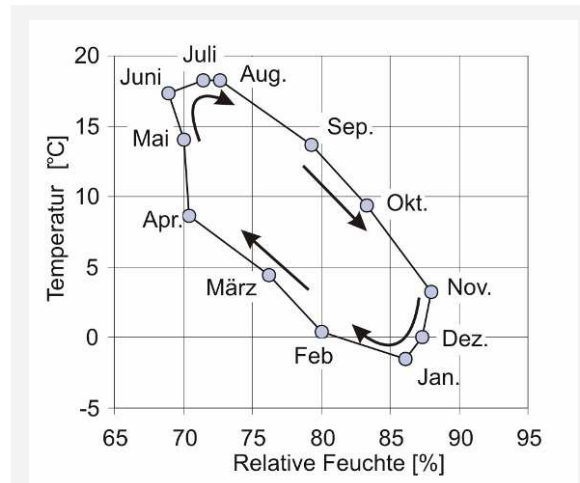


Abbildung 43: Monatsmittelwerte der Temperaturen und der relativen Feuchte der Außenluft im Raum München zwischen 1996 und 2006, Klimadaten: Deutscher Wetterdienst [DWD 06]

Einfluss der Einzelkomponenten auf die Verdunstungsrate an feuchten Fassaden durch. Danach liegen die Verdunstungsraten im Sommer durch höhere Außenlufttemperaturen, eine durchschnittlich geringere relative Feuchte der Luft und eine durchschnittlich höhere Strahlleistung der Sonne deutlich über den Verdunstungsraten im Winter.

Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse einer Auswertung der Wetterdaten des Deutschen Wetterdienstes für die Wetterstation München/Riem in den Jahren 1996 bis 2006 [DWD 06] bezüglich der mittleren Temperaturen, der mittleren relativen Luftfeuchten und der mittleren Sonnenscheindauern für die Monate Juni und Dezember. In Abbildung 43 ist der Jahresverlauf der Monatsmittelwerte der Temperaturen und relativen Feuchten der Außenluft im Raum München zwischen 1996 und 2006 dargestellt.

Zusammenfassend ist die Verdunstungsrate an einem senkrechten Sichtbetonbauteil im Winter infolge geringerer Temperaturen, höherer relativer Luftfeuchten und einer geringeren Energie der Sonneneinstrahlung deutlich geringer als im Sommer. Zudem können die Verdunstungsraten eines Sichtbetonbauteils lokal durch geometrische Randbedingungen, wie z.B. Bodennähe bzw. Ecksituationen, aufgrund geringerer Windgeschwindigkeiten weiter absinken.

◇ Empirische Berechnungsverfahren für die Verdunstungsrate

Sind nicht alle oben genannten und zur Berechnung der Verdunstungsrate erforderlichen Variablen bekannt, kann die Verdunstungsrate vereinfachend über empirische Berechnungsansätze

abgeschätzt werden. Bereits 1960 wurde von BLOEM [BLO 60] ein Nomogramm entwickelt, mit welchem die Verdunstungsrate unter Kenntnis der Lufttemperatur, der Betontemperatur und der Windgeschwindigkeit ermittelt werden kann. Dieses Nomogramm wurde vom AMERICAN CONCRETE INSTITUT [ACI 96] publiziert und wird in der Baupraxis vielfach als sogenanntes „ACI-Nomogramm“ verwendet, siehe Abbildung 44.

Die Grundlage für dieses Diagramm stellt eine von MENZEL [MEN 54] formulierte Beziehung dar, welche auf umfangreichen Verdunstungsversuchen an der freien Wasseroberfläche des Lake Hefner, USA beruht. Auf der Grundlage der im Abschnitt „kritischer Benetzungsgrad“ beschriebenen Zusammenhänge wird im Rahmen dieser Arbeit davon ausgegangen, dass die für freie Wasseroberflächen entwickelten Formeln bis zum Erreichen des kritischen Benetzungsgrads und somit während des gesamten ersten Trocknungsabschnitts auch für Betonoberflächen volle Gültigkeit haben. Da die Messungen an realen, frei bestrahlten, waagrechten Flächen durchgeführt wurden, ist die mittlere Strahlungsenergie der Sonneneinstrahlung in MENZELS Beziehung und damit im ACI-Nomogramm enthalten, Einschränkungen ergeben sich jedoch für senkrechte Flächen. Aufbauend auf den Messungen und der

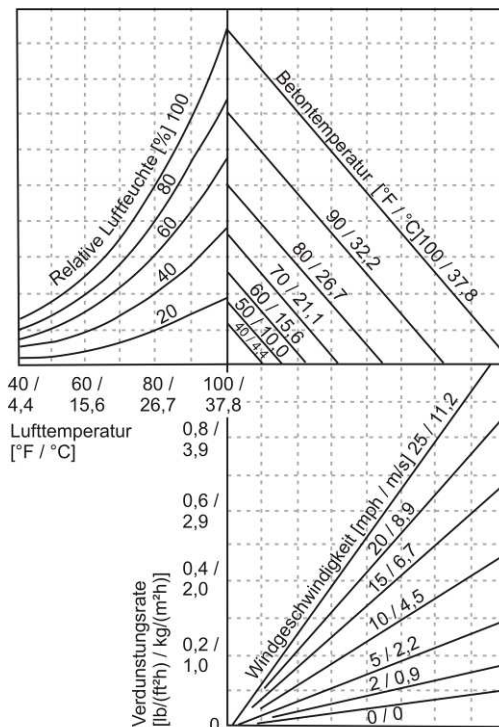


Abbildung 44: „ACI-Nomogramm“ zur Abschätzung der Verdunstung an Betonoberflächen nach [ACI 96]

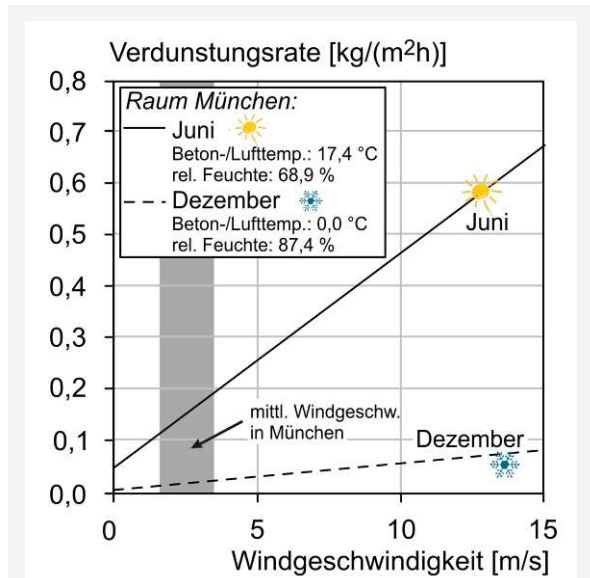


Abbildung 45: Gemäß Gleichung Gl. 47 abgeschätzte Verdunstungsraten an Betonoberflächen unmittelbar nach dem Ausschalen für durchschnittliche klimatische Bedingungen der Monate Juni und Dezember im Raum München, siehe Tabelle 3

von MENZEL veröffentlichten Beziehung publizierte UNO [UNO 98] eine vereinfachte empirische Formel zur Berechnung der Verdunstungsrate, bei welcher die Ermittlung der Dampfdrücke über eine Näherungsgleichung erfolgt:

$$\dot{m}_1 = 0,313 \cdot (p_{s,O} - \phi \cdot p_{s,L}) \cdot (0,253 + 0,06 \cdot v) \quad \text{Gl. 47}$$

$$\text{mit: } p_s = 0,61 \cdot \exp\left(\frac{17,3 \cdot \vartheta}{237,3 + \vartheta}\right)$$

mit:

\dot{m}_1 Verdunstungsgeschwindigkeit während des ersten Trocknungsabschnitts [$\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]

p_s Sättigungsdampfdruck an der Oberfläche (Index O) bzw. der umgebenden Luft (Index L) [kPa]

ϕ relative Luftfeuchte [-]

v Windgeschwindigkeit in 50 cm Höhe [km/h]

ϑ Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]

Abbildung 45 visualisiert (mit den oben genannten Einschränkungen) die nach Gleichung Gl. 47 berechneten Verdunstungsraten an Betonoberflächen unmittelbar nach dem Ausschalen (erster Trocknungsabschnitt) unter typischen Sommer- bzw. Winterbedingungen im Raum München gemäß Tabelle 3. Als Oberflächenbetontemperatur wurde vereinfachend die jeweilige Temperatur der umgebenden Luft angenommen.

Erwartungsgemäß liegt die mittlere Verdunstungsrate im Juni unabhängig von der Windgeschwindigkeit deutlich über der mittleren Verdunstungsrate im Dezember, siehe Abbildung 45. Weiterhin zeigte sich, dass die absoluten Ver-

dunstungsraten im Sommer die Verdunstungsraten im Winter umso mehr übertreffen, je größer die Windgeschwindigkeit der umgebenden Luft ist.

Gemäß dem Bayerischen Windatlas des BAYERISCHEN STAATSMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT, INFRASTRUKTUR, VERKEHR UND TECHNOLOGIE [BAY 10] liegen die auftretenden Windgeschwindigkeiten im Raum Bayern in zehn Metern Höhe je nach Region im Wesentlichen in einem Bereich zwischen 1,5 m/s und 3,0 m/s. Die Auswertung der Wetterdaten des Deutschen Wetterdienstes für die Wetterstation München/Riem in den Jahren 1996 bis 2006 [DWD 06] für die Monate Juni und Dezember bezüglich der Windstärken zeigte, dass im Sommer und Winter annähernd gleiche Windstärken von im Mittel zwei Beaufort (1,6 m/s bis 3,3 m/s) vorherrschen. Dadurch ergeben sich für den Raum München durchschnittliche Verdunstungsraten von 0,12 kg/(m²h) bis 0,19 kg/(m²h) im Monat Juni und deutlich geringere durchschnittliche Verdunstungsraten von 0,01 kg/(m²h) bis 0,02 kg/(m²h) im Monat Dezember.

4.2.4.4. Nachtransport der Porenlösung an die Betonoberfläche während des ersten Trocknungsabschnitts

Aufgrund des hohen Feuchtegehalts des Betons unmittelbar nach dem Ausschalen finden im ersten Trocknungsabschnitt im Inneren des Betons ausschließlich kapillare Transportvorgänge statt. Im Folgenden werden daher die Grundlagen des kapillaren Transports, der Feuchteleitung und des Feuchteleitkoeffizienten (als Maß für die kapillare Leitfähigkeit eines porösen Stoffes) beschrieben.

◇ *Grundlagen des kapillaren Transports*

Kapillarporöse, hygroskopische Stoffe wie Beton haben die Fähigkeit, Wasser ohne Einwirkung äußerer Kräfte aufzusaugen. Ursächlich für die Saugfähigkeit des Betons sind die Oberflächenspannung der Porenlösung sowie die Benetzbarkeit der Porenwände. In der Literatur wird der Kapillareffekt häufig am Modell einer Zylinderkapillare beschrieben [KRI 92]. Abhängig von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und der Grenzflächenspannung zwischen der Kapillarporenwand und der Flüssigkeit bildet sich ein Randwinkel und dadurch bedingt ein Meniskus aus. Der aus der gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche resultierende, zum Krümmungszentrum hin gerichtete Druck p_k kann im Fall einer zy-

lindrischen Kapillare wie folgt beschrieben werden:

$$p_k = \frac{2\sigma\cos\theta}{r} \tag{Gl. 48}$$

mit:

- p_k Kapillardruck [Pa]
- σ Oberflächenspannung des Wassers [N/m]
- γ Randwinkel [°]
- r Krümmungsradius [m]

Überträgt man diesen Zusammenhang auf Beton, führt der aus Gleichung Gl. 48 resultierende Kapillarsog dazu, dass das Porenwasser entgegen der Schwerkraft in den Kapillarporen aufsteigt (Kapillaraszension) und zwar umso höher, je kleiner der Radius der Kapillarpore ist:

$$H = \frac{2\sigma\cos\gamma}{g\rho_{PI}r} \tag{Gl. 49}$$

mit:

- H kapillare Steighöhe [m]
- g Erdbeschleunigung [m/s²]
- ρ_{PI} Dichte der aufsteigenden Porenlösung [kg/m³]

Der Zusammenhang zwischen der Saugzeit, der Steighöhe und dem Kapillarradius ist in Abbildung 46 dargestellt. Die maximale Steighöhe und die Saugspannung verhalten sich umgekehrt proportional zum Radius, die Geschwindigkeit dagegen proportional zum Radius im Quadrat.

Da der Unterdruck gemäß Gleichung Gl. 48 für eine bestimmte Flüssigkeit und gegebenem Randwinkel nur vom Radius abhängt, stellt sich der Unterdruck und damit die Tragkraft des Meniskus unabhängig von der Form der unterhalb des Meniskus liegenden Wassersäule dar [KIE 80,

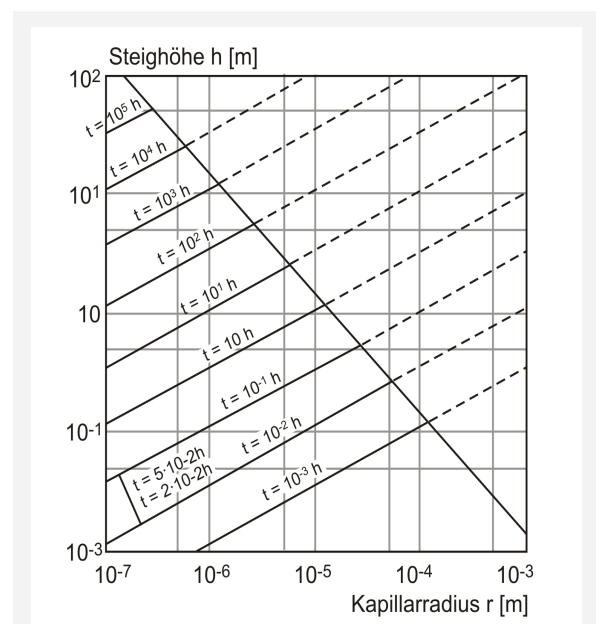


Abbildung 46: Zusammenhang zwischen der Saugzeit, der Steighöhe und dem Kapillarradius [Gar 92]

KRI 92], siehe Abbildung 47. Eine Diskontinuität in der Form der Wassersäule ist jedoch aufgrund sich unterschiedlich einstellender Gleichgewichte für differierende Steighöhen beim Saug- und Trocknungsvorgang verantwortlich.

◇ *Nachtransport der verdunsteten Wassermenge aus dem Innern des Betons: Feuchteleitung und Feuchteleitkoeffizient κ*

Solange der Porenlösungsnachschub \dot{m}_c aus dem Innern des Betons der verdunsteten Wassermenge \dot{m}_1 an der Betonoberfläche entspricht, ist die Verdunstungsrate konstant und der Beton befindet sich im ersten Trocknungsabschnitt. Damit wird die Dauer des ersten Trocknungsabschnitts neben der Verdunstungsrate in großem Maße von der kapillaren Leitfähigkeit des Betons bestimmt. Ursächlich für die Kapillarwasserbewegung sind dabei die kapillaren Druckunterschiede, welche zwischen Kapillaren mit unterschiedlichen Radien entstehen, siehe Gleichung Gl. 48. Die Flüssigkeitsbewegung kann mit dem allgemeinen Ansatz

$$\dot{m}_c = k_p \cdot \rho_{PI} \cdot \frac{dp}{dz} \quad \text{Gl. 50}$$

mit:

- \dot{m}_c Massenstromdichte im Kapillarsystem des Betons [kg/(m²·h)]
- k_p auf den Druck bezogener Transportkoeffizient [m²/(h·Pa)]
- ρ_{PI} Dichte der aufsteigenden Porenlösung [kg/m³]
- p vom Gleichgewichtsdruck abweichender Druck in der Porenlösung [Pa]
- z Koordinate in Bewegungsrichtung [m]

beschrieben werden. Da die Druckverteilung in einer bewegten Flüssigkeit im Allgemeinen nicht bekannt ist, wurde von KRISCHER [KRI 92] der so-

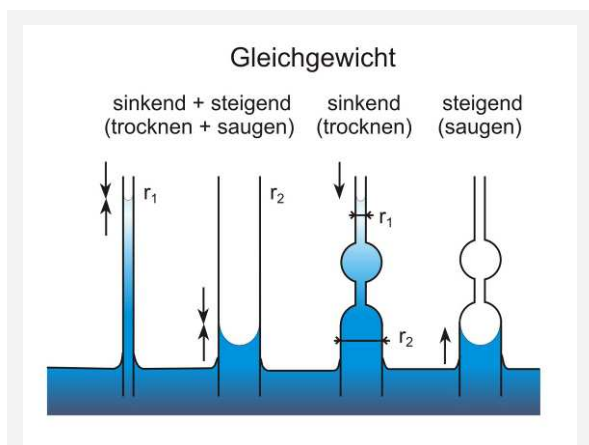


Abbildung 47: Schematische Darstellung der Kapillareffekte anhand von Modell-Zylinderkapillaren nach [KIE 80], Unabhängigkeit des Unterdrucks von der Form der Wassersäule unterhalb des Meniskus nach [KRI 92]

genannte Feuchteleitkoeffizient κ eingeführt, mit dessen Hilfe die Kapillarwasserbewegung über einen Diffusionsansatz beschrieben werden kann. Das treibende Potential ist dabei ein Feuchtegefälle. Für den Transport von Porenlösung im Beton bedeutet dies:

$$\dot{m}_c = \kappa \cdot \rho_{tr} \cdot \frac{dX}{dz} \quad \text{Gl. 51}$$

mit:

- κ Feuchteleitkoeffizient [m²/h]
- ρ_{tr} Dichte des trockenen Betons [kg/m³]
- X Feuchtegehalt (kg Porenlösung je kg trockener Beton) [-]

Der Diffusionsansatz ist in einem kapillarporösen Gefüge mit parallel geschalteten, an jeder Stelle miteinander verbundenen Kapillaren stetig unterschiedlicher Weite zulässig, da bei gegebener Porenradienverteilung jedem Feuchtegehalt ein definierter Kapillarsog zugeordnet werden kann. Dieser Kapillarsog wird von dem Radius der weitesten Kapillarpore, die bei einem bestimmten Feuchtegehalt gerade noch wassergefüllt ist, bestimmt.

Die theoretische Herleitung des Feuchteleitkoeffizienten über den oben beschriebenen Modellansatz der parallel liegenden Kapillaren ist detailliert in [KRI 92] beschrieben. Bei gegebener Porengrößenverteilung $n = f(r)$ gilt für den Feuchteleitkoeffizienten κ :

$$\kappa = \frac{2\sigma \cos \gamma \frac{dr_z}{dz} + g \rho_{PI}}{8\eta \left. \frac{dr_z}{dz} r_z^2 \frac{dn}{dr} \right|_{r_z}} \int_{r_{min}}^{r_z} r^4 \frac{dn}{dr} dr \quad \text{Gl. 52}$$

mit:

- κ Feuchteleitkoeffizient [m²/h]
- σ Oberflächenspannung des Wassers [N/m]
- γ Randwinkel [°]
- g Erdbeschleunigung [m/s²]
- ρ_{PI} Dichte der aufsteigenden Porenlösung [kg/m³]
- r_z Radius derjenigen Kapillare, die bei vorhandener Feuchte gerade noch gefüllt ist [m]
- r_{min} Radius der kleinsten sich am Kapillartransport beteiligenden Kapillare [m]
- n Anzahl der Kapillaren einer Porengröße [-]
- η dynamische Viskosität der Porenlösung [Pa·s]

Erfolgt die Förderung nur waagrecht, wie z.B. bei der Austrocknung einer senkrechten Sichtbetonwand vereinfachend angenommen werden kann, kann die Hebearbeit vernachlässigt und der Feuchteleitkoeffizient κ vereinfachend wie folgt beschrieben werden:

$$\kappa = \frac{\sigma}{4\eta} \frac{\int_{r_{min}}^{r_z} r^4 \frac{dn}{dr} dr}{\left(r^4 \frac{dn}{dr} \right)_{r_z}} \quad \text{Gl. 53}$$

Da ein Zusammenhang zwischen dem Feuchtegehalt und dem Radius der gerade noch wassergefüllten Kapillaren r_z besteht, folgt aus den Gleichungen Gl. 52 bzw. Gl. 53, dass der Feuchteleitkoeffizient κ keine Konstante ist, sondern selbst in großem Maße vom Feuchtegehalt abhängt. Darüber hinaus resultiert aus der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung und der dynamischen Viskosität auch eine Temperaturabhängigkeit des Feuchteleitkoeffizienten. Untersuchungen von KNEULE [KNE 75] zeigten, dass sich bei ansonsten konstanten (geometrischen und klimatischen) Bedingungen der Feuchteleitkoeffizient proportional zum Quotienten aus der Oberflächenspannung σ und der dynamischen Viskosität η verhält.

Aufgrund der realen Porengeometrien weichen die gemessenen Feuchteleitkoeffizienten häufig deutlich von den berechneten Koeffizienten ab [KRI 92]. Daher führte KRISCHER einen Widerstandsfaktor μ_κ ein, welcher jedoch experimentell und separat für jeden Stoff ermittelt werden muss.

Ein Transport im Innern des Betons während der Trocknung findet gemäß den beschriebenen Zusammenhängen nicht in abgeschlossenen, einzelnen Kapillaren, sondern erst durch die Verbindung von Poren unterschiedlicher Weite und der daraus resultierenden kapillaren Druckunterschiede statt.

4.2.4.5. Einfluss des Hydratationsgrads auf die Dauer des ersten Trocknungsabschnitts

Sind sowohl der während des Trocknungsvorgangs zeitlich veränderliche Feuchteleitkoeffizient κ als auch die exakten klimatischen Bedingungen zum Ausschaltzeitpunkt bekannt, kann die Dauer des ersten Trocknungsabschnitts rechnerisch bestimmt werden. Dabei endet der erste Trocknungsabschnitt, wenn der Feuchtetransport aus dem Betoninneren \dot{m}_c (gemäß Gleichung Gl. 51) die Verdunstungsrate \dot{m}_1 (gemäß Gleichung Gl. 45) unterschreitet. Für Beton im jungen Alter wurden bislang in der Literatur keine Feuchteleitkoeffizienten angegeben. Eine Berechnung des Feuchteleitkoeffizienten für Beton im jungen Alter gemäß Gleichung Gl. 52 bzw. Gl. 53 ist aufgrund der stetigen Änderung der Porengrößenverteilung mit steigendem Hydratationsgrad praktisch nicht möglich.

Es wurden jedoch vereinzelt Daten veröffentlicht, aus denen die Dauer des ersten Trocknungsabschnitts für Beton im jungen Alter abge-

leitet werden kann. NILSSON [NIL 80] publizierte Untersuchungsergebnisse zu Verdunstungsraten an Zementsteinen mit einem w/z -Wert von 0,5 bei differierender Dauer der Nachbehandlung (konservierende Lagerung). Die Ergebnisse sind in Abbildung 48 dargestellt.

Alle Probekörper wiesen zu Beginn der Trocknung eine Verdunstungsrate von $8 \cdot 10^{-3}$ g/h auf. Bei den Probekörpern, welche in einem Alter von ein, zwei bzw. vier Tagen einem Trocknungsklima von 20°C und 50 % r.F. ausgesetzt wurden, war diese Verdunstungsrate bis zu einem von der Nachbehandlungsdauer abhängigen Feuchteverlust zunächst konstant. Ein Abfall der Verdunstungsrate, der mit dem Beginn des zweiten Trocknungsabschnitts einhergeht, wurde bei umso geringeren Feuchtegehalten, d.h. bei konstanter Verdunstungsrate umso später, bestimmt, je geringer der Hydratationsgrad des Zements zu Beginn der Trocknung war. Im Gegensatz dazu verringerte sich die Verdunstungsrate des sieben Tage alten Zementsteins unmittelbar nach Beginn der Trocknung, der erste Trocknungsabschnitt mit konstanter Verdunstungsrate fand bei diesem Probekörper praktisch nicht statt.

Diese Zusammenhänge wurden durch Verdunstungsuntersuchungen von ADAM [ADA 06] am Mörtel und HUBER [HUB 08] am Beton bestätigt. HUBER bestimmte die zeitliche Entwicklung des Wasserverlusts während der Trocknung im Klima $30^\circ\text{C}/40\%$ r.F. an Betonprobekörpern (w/z -Wert: 0,45), welche bis zum Beginn der Trocknung zwischen 0 und 24 Stunden konservierend gelagert waren. Auch im Rahmen dieser Versuche war die Zeitspanne konstanter Verdunstungsrate umso länger, je geringer das Alter der Betone zu Beginn der Trocknung war.

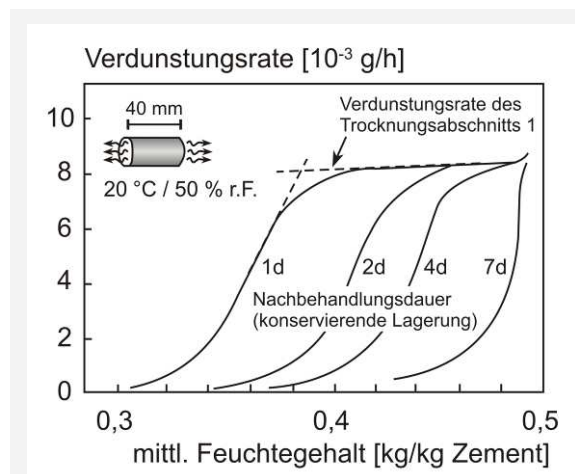


Abbildung 48: Verdunstungsrate an Zementstein-Probekörpern mit unterschiedlichen Nachbehandlungsdauern, Trocknungsklima: $20^\circ\text{C}/50\%$ r.F. nach [NIL 80]

Die von NILSSON, ADAM und HUBER publizierten Untersuchungsergebnisse zeigen, dass sich bei gegebenen Umgebungsbedingungen die Dauer des ersten Trocknungsabschnitts mit der Verringerung des Hydratationsgrads bei Trocknungsbeginn verlängert. Mit anderen Worten wandern die Trocknungsfront und damit auch der Ort der Portlandit-Ausfällung umso schneller ins Betoninnere, je größer der Hydratationsgrad des Zementsteins zu Beginn der Trocknung ist. Es ist davon auszugehen, dass ursächlich dafür eine höhere kapillare Leitfähigkeit der jüngeren Zementsteine, Mörtel bzw. Betone, resultierend aus einer größeren Kapillarporosität ist.

4.3. VERSUCHSTECHNISCHE ERFASSUNG DES PHÄNOMENS „FLECKIGE DUNKELVERFÄRBUNGEN NACH EINER WINTERBETONAGE“

4.3.1. Ziel, Arbeitshypothesen, Lösungsweg

Ziel der im Folgenden beschriebenen Untersuchungen war es, die maßgebenden Mechanismen, welche zur Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen auf Sichtbetonoberflächen führen, unter Berücksichtigung der klimatischen Bedingungen zu klären.

Aus der Baupraxis ist bekannt, dass fleckige Dunkelverfärbungen insbesondere bei Betonagen in den kalten und feuchten Herbst- und Wintermonaten auftreten. Um diese Beobachtung quantitativ zu erfassen, wurden in einem ersten Schritt Betonprobekörper bei variierenden Frischbetontemperaturen und Umgebungsbedingungen hergestellt und der jeweils resultierende Verfärbungsgrad der geschalteten Oberflächen bestimmt, siehe Kapitel 4.3.2.

In Kapitel 3 wurde aufgezeigt, dass ursächlich für das Auftreten der fleckigen Dunkelverfärbungen eine vermehrte Ablagerung von Calciumhydroxid im oberflächennahen Gefüge des Betons ist. Auf dieser Grundlage wird die Arbeitshypothese 1 formuliert:

Der Verfärbungsgrad einer Sichtbetonoberfläche ist umso größer, je größer die im oberflächennahen Gefüge während des ersten Trocknungsabschnitts abgelagerte Menge an Portlandit ist.

Das bei der Hydratation des Zements entstehende Calciumhydroxid liegt bereits ab einem Zeit-

punkt von wenigen Minuten nach Wasserzugabe in der Porenlösung in der Sättigungskonzentration vor, siehe Kapitel 4.2.3.2. Durch Überschreitung der Sättigungskonzentration fällt festes Calciumhydroxid (Portlandit) aus der Porenlösung aus und lagert sich im freien Raum des Zementsteins (im Folgenden: Portlandit-Ablagerungsraum) ab, siehe Kapitel 4.2.2.3. Die Überschreitung der Sättigungskonzentration findet stetig im Bereich der Trocknungsfront statt, siehe Kapitel 4.2.2.5. Da sich nur während des ersten Trocknungsabschnitts die Trocknungsfront an der Oberfläche des Betons befindet, sind für die vermehrte Ablagerung von Portlandit im oberflächennahen Gefüge nur die Trocknungsvorgänge während des ersten Trocknungsabschnitts maßgebend, siehe Kapitel 4.2.4.2. Die am Ende des ersten Trocknungsabschnitts im oberflächennahen Gefüge vorhandene Menge an kristallisiertem Portlandit steigt dabei

- mit zunehmender Dauer des ersten Trocknungsabschnitts und
- mit zunehmender Calciumhydroxidkonzentration in der Porenlösung.

Die Dauer des ersten Trocknungsabschnitts wird wiederum entscheidend

- durch die Verdunstungsrate sowie
- durch die kapillare Leitfähigkeit des Betons zum Ausschaltzeitpunkt und in den ersten Stunden danach bestimmt, siehe Kapitel 4.2.4.3. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen wurde daher die zum Ausschaltzeitpunkt vorhandene Verdunstungsrate für variierende Umgebungsbedingungen mit Hilfe der in Kapitel 4.2.4.3 beschriebenen empirischen Gleichung Gl. 47 abgeschätzt, siehe Kapitel 4.3.6. Da die kapillare Leitfähigkeit wiederum mit der Kapillarporosität des Zementsteins korreliert, siehe Kapitel 4.2.4.4, wurde in Kapitel 4.3.9 die Kapillarporosität der Betone zum Ausschaltzeitpunkt im Kernbereich in einer Tiefe von 0,5 cm bis 7,5 cm (im Folgenden: Transportraum) bei typischen Sommer- und Winterbedingungen bestimmt.

Gemäß den Erläuterungen in Kapitel 4.2.2.4 und 4.2.3.2 besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Calciumionenkonzentration und der Calciumhydroxidkonzentration in der Porenlösung. Daher wurde im Rahmen der Versuche auch die Entwicklung der Porenlösungszusammensetzung bei variierenden Umgebungsbedingungen untersucht, siehe Kapitel 4.3.8.

Der Verfärbungsgrad einer Sichtbetonoberfläche ist umso größer, je kleiner das Volumen des als Portlandit-Ablagerungsraum zur Verfügung stehenden Porenraums vor Beginn der Ablagerungsvorgänge ist.

Da die geschalte Randzone stets ein anderes Gefüge aufweist als der Kernbeton (Wall-Effekt), wurden erweiterte Untersuchungen hinsichtlich der Gefügeausbildung im Bereich der geschalten Randzone durchgeführt und so der Portlandit-Ablagerungsraum in einer Tiefe von 0 μm bis 1.500 μm vor Beginn der Ablagerungsvorgänge unter Variation der Umgebungsbedingungen charakterisiert, siehe Kapitel 4.3.10. Darüber hinaus wurde das Gefüge des Betons in der geschalten Randzone auch nach dem Auftreten der Verfärbungen, d.h. nach den Ablagerungsvorgängen, anhand rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen an Dünnschliffen untersucht, siehe Kapitel 4.3.11.

Neben den bislang genannten Aspekten ist zur vollständigen Beschreibung der Mechanismen bei der Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen auch die Kenntnis des Transportwegs des in der Porenlösung gelösten Calciumhydroxids während der Austrocknung des Betons unerlässlich. In Kapitel 4.2.4.4 wurde erläutert, dass während des ersten Trocknungsabschnitts ein kapillarer Transport von Porenlösung aus dem Inneren des Betons an die Trocknungsfront stattfindet. Ein Wassertransport kann dabei nur in den Kapillarporen des Zementsteingefüges stattfinden, während sich die Gesteinskörnung diesbezüglich inert verhält. Daher wurde in einem weiteren Schritt untersucht, ob bzw. inwieweit unmittelbar unter der Betonoberfläche liegende Gesteinskörner den Transportweg der Porenlösung und damit eventuell das endgültige optische Erscheinungsbild der Sichtbetonoberfläche beeinflussen, siehe Kapitel 4.3.12.

In Abbildung 49 sind die auf der Basis der theoretischen Grundlagen in Kapitel 4.2 erarbeiteten möglichen Einflüsse auf den Verfärbungsgrad von Sichtbetonoberflächen und die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Klärung der Mechanismen bei der Entstehung der Dunkelverfärbungen schematisch dargestellt.

4.3.2. Ausgangsstoffe

Als Bindemittel kam ein Portlandzement (Bezeichnung: Zement A) der Festigkeitsklasse 32,5 R zum Einsatz. Die zementspezifischen Kenndaten enthält Tabelle A 1 des Anhangs A.

Als Gesteinskörnung wurde Sand der Korngruppe 0/4 und Kies der Korngruppen 4/8 und 8/16 aus dem Münchner Raum eingesetzt. Die Rohdichte der einzelnen Lieferkörnungen und die Kornzusammensetzung der einzelnen Korngruppen sind in Tabelle A 2 des Anhangs A dargestellt.

4.3.3. Rezepturen, Mischregime

◇ Betonversuche

Die Zusammensetzung des für die Versuche zum Verfärbungsgrad der Sichtbetonoberfläche verwendeten Betons zeigt Tabelle 4. Die verwendete Sieblinie entsprach einer Sieblinie A/B16. Als Zugabewasser wurde Wasser aus dem Leitungsnetz der Stadt München verwendet. Der Beton wurde ohne Zusatzmittel mit einem w/z-Wert von 0,53 hergestellt. Das Mischen erfolgte in einem 150 Liter-Zwangsmischer für insgesamt 120 Sekunden. Der Sand wies durch eine vorhergehende Trocknung keine Eigenfeuchte auf.

Da die Betone zur Simulation von Winterbetonen zum Zeitpunkt der Probekörperherstellung eine Temperatur von rd. 10 °C aufweisen sollten, wurde eine Frischbetontemperatur von 7 °C unmittelbar nach dem Mischen angestrebt. Dies wurde durch den Ersatz von 50 % des Zugabewassers durch Scherbeneis erreicht. Das Scherbeneis wurde während des Mischvorgangs zeitgleich mit der Wasserzugabe direkt zum Mischgut gegeben und war nach Beendigung des Mischvorgangs komplett geschmolzen.

◇ Mörtelversuche

Die Versuche zur Ausbildung des Porengefüges wurden aufgrund kleinerer Prüfkörpergeometrien am Mörtel mit einem Größtkorn von 2 mm durchgeführt. Der Sand der Korngruppe 0/2 wurde dabei durch Absieben der Gesteinskörnung größer 2 mm des bei den Betonversuchen verwendeten Sands der Korngruppe 0/4 gewonnen. Das Verhältnis der Massen Sand 0/2 zu Zement des Mörtels war identisch zu dem des Betons. Als Zugabewasser wurde Wasser aus

Tabelle 4: Zusammensetzung des Betons

Ausgangsstoff [-]	Anteil [kg/m ³]
Zement A (CEM I 32,5 R)	390,0
Wasser	206,7
Sand 0/4	806,4
Kies 4/8	446,4
Kies 8/16	535,2

Tabelle 5: Zusammensetzung des Mörtels

Ausgangsstoff [-]	Anteil [kg/m ³]
Zement A (CEM I 32,5 R)	713,6
Wasser	378,2
Sand 0/2	1.080,4

dem Leitungsnetz der Stadt München verwendet. Der Mörtel wurde ohne Zusatzmittel mit einem w/z-Wert von 0,53 hergestellt. Das Mischen erfolgte für insgesamt 120 Sekunden in einem 30 Liter-Zwangsmischer. Die Zusammensetzung des verwendeten Mörtels zeigt Tabelle 5.

Um im Rahmen der Winterversuche die angestrebte Frischmörteltemperatur von 10 °C unmittelbar nach dem Mischvorgang zu erreichen, wurde - wie bereits bei der Herstellung der Betonprobekörper - 50 % des Zugabewassers durch Scherbeneis ersetzt.

◇ Leimversuche

Die Versuche zum Einfluss des Klimas auf die Entwicklung des Hydratationsgrads sowie die Versuche zur Ausbildung der geschalten Randzone wurden am Zementleim bzw. Zementstein durchgeführt. Im Rahmen der Porenlösungsuntersuchungen wurde als Zugabewasser entionisiertes Wasser, bei den Versuchen zur Ausbildung der geschalten Randzone Leitungswasser der Stadt München verwendet. Die Leime wurden in Anlehnung an die Betonversuche mit einem w/z-Wert von 0,53 hergestellt. Das Mischen der Leime erfolgte in einem 3 Liter-Intensivmischer für insgesamt 120 Sekunden.

Um die im Rahmen der Winterversuche angestrebte Leimtemperatur von 10 °C unmittelbar nach dem Mischvorgang zu erreichen, wurden Zement und Wasser bei 2 °C vorgelagert.

Ausgehend von den genannten Rezepturen mit w/z-Werten von 0,53 wurden im Rahmen der Versuche zur Ausbildung des Porengefüges sowie zur Ausbildung der geschalten Randzone aufgrund versuchstechnischer Rahmenbedingungen auch Mörtel und Leime mit einem abweichenden w/z-Wert von 0,43 hergestellt und untersucht. Diese Variationen sind in Kapitel 4.3.9 und 4.3.10 beschrieben.

4.3.4. Variation der Herstell- und Lagerungsbedingungen, Nomenklatur

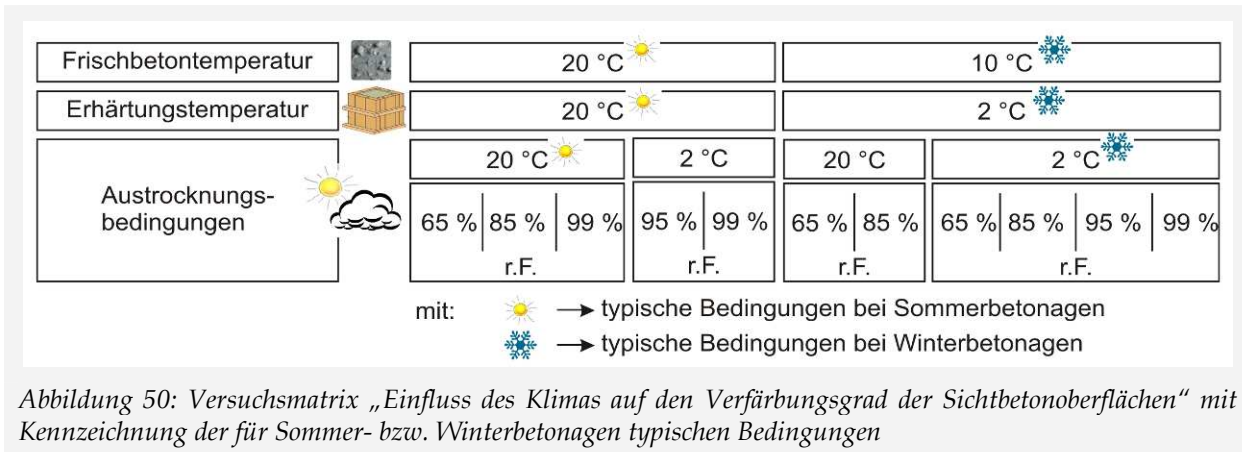
◇ Variation der Herstell- und Lagerungsbedingungen

Im Jahresverlauf ändert sich sowohl die Temperatur als auch die relative Luftfeuchte der Außenluft signifikant. Während im Sommer im Mittel bei gleichzeitig hohen Temperaturen geringe relative Feuchten in der Außenluft auftreten, sind die Wintermonate geprägt von geringen Temperaturen und hohen relativen Umgebungsfeuchten, siehe Abbildung 43, Seite 55. Klimabedingt sind auch die Frischbetontemperaturen jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen. Um diesen veränderlichen Bedingungen Rechnung zu tragen, wurden die Versuche in sogenannte „Sommer-“ und „Winterbetonen“ unterteilt.

Die Bedingungen einer Sommerbetonage wurden im Rahmen der Laborversuche durch einen 20 ± 1 °C warmen Frischbeton, Frischmörtel bzw. Leim und eine Erhärtungstemperatur von 20 °C nachgestellt. Typische Winterbetonagen wurden durch eine geringere Frischbeton-, Frischmörtel- bzw. Leimtemperatur von 10 ± 1 °C sowie eine geringere Erhärtungstemperatur von 2 °C simuliert. Um Temperatureinflüsse aus der Schalung zu vermeiden, wurden die Schalungen vorab jeweils in einer Klimakammer auf die angestrebte Frischbeton-, Frischmörtel- bzw. Leimtemperatur (10 °C bzw. 20 °C) temperiert.

Bei den Versuchen zum Einfluss des Klimas auf den Verfärbungsgrad wurde zudem sowohl bei den Sommer- als auch bei den Winterbetonagen die Temperatur und die relative Feuchte der Umgebungsluft nach dem Ausschalen variiert. Einen Überblick über die durchgeführten Variationen zum Einfluss des Klimas auf den Verfärbungsgrad der Sichtbetonoberflächen zeigt Abbildung 50.

Um die für die Ausbildung der fleckigen Dunkelverfärbungen relevanten Parameter eindeutig bestimmen und deren Einfluss auf das Verfärbungspotential definieren zu können, wurden im Rahmen der Versuche zum Einfluss des Klimas auf den Verfärbungsgrad auch Variationen untersucht, die vordergründig keine Relevanz für die Baupraxis aufweisen. So können die Versuche, bei denen die Umgebungstemperatur während der Schalphase 2 °C, die Temperatur nach dem Entschalen jedoch 20 °C beträgt, keine natürlichen klimatischen Bedingungen nachstellen. Durch geeignete Nachbehandlungsmaßnahmen - z.B. eine vorgehängte Folie mit zirkulierender Warmluft im Spalt Folie/Betonoberfläche - kann



jedoch auch diese Variation baupraktisch relevant sein. Auch eine erhöhte Frischbeton- und Lagerungstemperatur in Schalung von 20 °C in Kombination mit einer geringen Temperatur der Umgebung nach dem Ausschalen (2 °C) kann zwar keine natürlichen Bedingungen, jedoch den Sonderfall einer künstlichen Erwärmung des Betons und der Schalung bis zum Ausschalzeitpunkt bei Winterbetonagen nachstellen.

Der Einfluss unterschiedlicher Windgeschwindigkeiten sowie einer differierenden Energiezufuhr aus Sonneneinstrahlung wurde im Rahmen der Versuche nicht untersucht.

◇ *Nomenklatur*

Die Systematik der Probekörperbezeichnung ist im Folgenden an jeweils einem Beispiel erläutert.

In die Bezeichnung der Betone zur Bestimmung des klimatischen Einflusses auf den Verfärbungsgrad der Sichtbetonoberfläche wurde die Frischbetontemperatur, die Lagerungstemperatur des Betons in Schalung sowie das Lagerungsklima nach dem Ausschalen integriert:

Bezeichnung (Beispiel): F10-S2-L2/85

- F10: Soll-Frischbetontemperatur beim Befüllen der Probekörper in °C, hier: 10 °C,
- S2: Lagerungstemperatur des Probekörpers bis zum Zeitpunkt des Ausschalens in °C, hier: 2 °C,
- L2/85: Lagerungsklima nach dem Ausschalen des Probekörpers in °C/% r.F., hier: 2 °C/85 % r.F.

Ist für die relative Feuchte an Stelle eines Zahlenwerts ein „x“ angegeben, so gilt die getroffene Aussage für alle untersuchten relativen Feuchten.

In Anlehnung an die Betonversuche wurden die für die übrigen Versuche hergestellten Mörtel- bzw. Leimprobekörper wie folgt bezeichnet:

Bezeichnung (Beispiel): F10-L2(w/z0,43)

- F10: Soll-Leim-/Mörteltemperatur beim Befüllen der Probekörper in °C, hier: 10 °C,
- L2: Lagerungstemperatur des Probekörpers bis zum Prüfzeitpunkt in °C, hier: 2 °C,
- (w/z0,43): w/z-Wert, hier: 0,43, optionaler Zusatz bei Versuchen, im Rahmen derer der w/z-Wert variiert wurde.

4.3.5. Einfluss des Klimas auf den Verfärbungsgrad der Sichtbetonoberflächen

4.3.5.1. Versuchsdurchführung

◇ *Herstellung der Probekörper*

Für die Herstellung der Probekörper wurden Stahlschalungen (Würfel, Kantenlänge 25 cm) verwendet, an deren Seitenflächen handelsübliche Furniersperrholzplatten mit einer Phenolharzbeschichtung von 360 g/m² eingestellt waren, siehe Abbildung 51. Die Schalungsstöße und der Stoß Schalung/Fußplatte wurden mit Silikon abgedichtet, um ein Auslaufen von Wasser bzw.

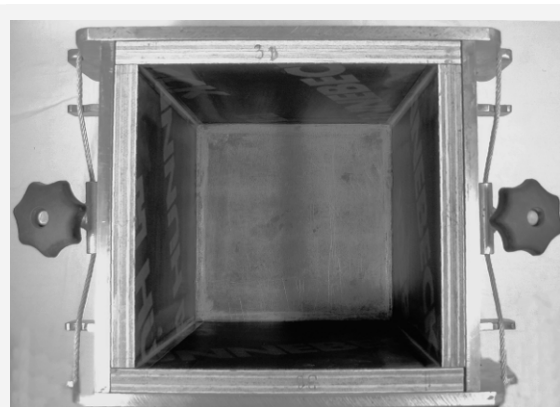


Abbildung 51: Stahlschalung mit eingestellten handelsüblichen Schalhautplatten für die Herstellung der Betonprobekörper

Zementleim zu verhindern. Die Innenabmessungen der Schalung betragen 21 cm x 21 cm x 25 cm (l x b x h). Bei dem verwendeten Trennmittel handelte es sich um ein handelsübliches lösemittelhaltiges Trennmittel auf Mineralölbasis. Der Auftrag erfolgte gleichmäßig mit einem saugenden Papierlappen rd. eine Stunde vor der Betonage.

Der Beton wurde in zwei Schüttaglagen in die Schalung eingefüllt und mit einem Innenrüttler verdichtet. Nach der Betonage wurden die Probekörper mit einer Glasplatte abgedeckt und in einer temperatur- und feuchtegeregelten Klimakammer gelagert. Die Schalungsfrist der Probekörper betrug zwei Tage.

4.3.5.2. Bestimmung des verfärbten Flächenanteils

Für die Dokumentation des optischen Erscheinungsbilds der im Labor hergestellten Sichtbetonoberflächen wurden alle vier Seiten der Probekörper im Alter von 63 Tagen fotografiert. Alle Probekörper wurden 7 Tage vor dem Fototermin in eine Klimakammer mit einer Temperatur von 20 °C und einer relativen Feuchte von 85 % umgelagert. Dadurch konnte auch bei den bei 2 °C gelagerten Probekörpern eine Verfälschung des optischen Eindrucks durch Kondensation auf den Oberflächen der Probekörper während des Fotografierens (Raumtemperatur Fotostand: 20 °C) vermieden werden. Zugleich sollte mit dieser Maßnahme sichergestellt werden, dass sich im Randbereich der Probekörper die jeweilige Gleichgewichtsfeuchte für das Klima 20 °C/85 % r.F. einstellt. Nach dem Fototermin wurden alle Probekörper wiederum im Klima 20 °C/85 % r.F. gelagert und in einem Alter von 180 Tagen nochmals fotografiert. Da sich die Oberflächen zwischen den Aufnahmen optisch nur unwesentlich veränderten, wurden für die Auswertung nur die Fotos im Alter von 63 Tagen herangezogen. Alle Fotos wurden an einem Fotostand angefertigt, wobei eine annähernd identische Beleuchtung (Intensität, Winkel der Einstrahlung) für jedes Foto gewährleistet werden konnte. Zusammen mit dem Probekörper wurde ein Graukeil aufgenommen.

Der verfärbte Flächenanteil wurde mit Hilfe einer digitalen Bildanalyse für alle geschalteten Seitenflächen (4 bis 12 Flächen je Versuchsreihe) ermittelt und anschließend für jede Versuchsreihe gemittelt.

Die Vorgehensweise bei der Bildanalyse ist detailliert im Anhang B erläutert.

4.3.5.3. Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 52 zeigt das optische Erscheinungsbild der Probekörper bei unterschiedlichen Herstellungs- und Lagerungsbedingungen. In Abbildung 53 ist der Anteil der verfärbten Fläche A_d an der Gesamtoberfläche der Probekörper (geschaltete Seitenflächen) bei unterschiedlichen Herstellungs- und Lagerungsbedingungen dargestellt.

Grundsätzlich lassen sich aus den Ergebnissen folgende Zusammenhänge ableiten:

- Der Anteil der verfärbten Fläche an der Gesamtfläche steigt (bei ansonsten identischen Bedingungen) mit höherer relativer Feuchte der Umgebung nach dem Ausschalen an, siehe z.B. Abbildung 52, Probekörper 4. Spalte, 1. bis 4. Zeile.
- Der Anteil der verfärbten Fläche an der Gesamtfläche steigt (bei ansonsten identischen Bedingungen) mit geringerer Umgebungstemperatur nach dem Entschalen der Probekörper an, siehe z.B. Abbildung 52, Probekörper 4. Zeile, 1. und 2. Spalte.
- Je geringer die Frischbeton- und Lagerungstemperatur des Betons in Schalung ist, desto größer ist der verfärbte Flächenanteil der Betonoberfläche (bei identischen klimatischen Bedingungen nach dem Ausschalen), siehe z.B. Abbildung 52, Probekörper 3. Zeile, 2. und 4. Spalte.
- Bei höherer Frischbetontemperatur, Lagerungstemperatur des Betons in Schalung und Austrocknungstemperatur (jeweils 20 °C) traten auch bei einer relativen Luftfeuchte von 85 % keine Verfärbungen auf. Bei einer relativen Feuchte von 99 % konnten jedoch auch durch höhere Temperaturen die Verfärbungen nicht verhindert werden, siehe Abbildung 52, Probekörper 1. Spalte.
- Bei geringer Frischbetontemperatur (10 °C), Lagerungstemperatur des Betons in Schalung und Austrocknungstemperatur (jeweils 2 °C) wurden bereits bei einer relativen Luftfeuchte von 65 % geringfügige Verfärbungen detektiert, siehe Abbildung 52, Probekörper 1. Zeile, 4. Spalte.

Die Laborversuche bilden die baupraktischen Beobachtungen gut ab, wonach insbesondere unter Winterbedingungen (kalte Temperaturen, hohe relative Luftfeuchten) fleckige Dunkelverfärbungen an Sichtbetonoberflächen auftreten. Die Ergebnisse belegen jedoch auch, dass die Dunkelverfärbungen sowohl durch eine Erwärmung des Betons in der Schalung als auch durch eine Nachbehandlung des kalten Betons mit Warmluft nach dem Ausschalen vermindert werden können.

4.3.6. Einfluss des Klimas auf die Verdunstungsrate

4.3.6.1. Vorbemerkungen

In Kapitel 4.2.4.2 bis 4.2.4.5 wurde anhand einer Literaturstudie sowie weiterführender theoretischer Überlegungen dargelegt, dass die Dauer des ersten Trocknungsabschnitts zum einen durch die Verdunstungsrate an der Betonoberfläche und zum anderen durch die kapillare Leitfähigkeit des Betons bestimmt wird. Da gemäß der

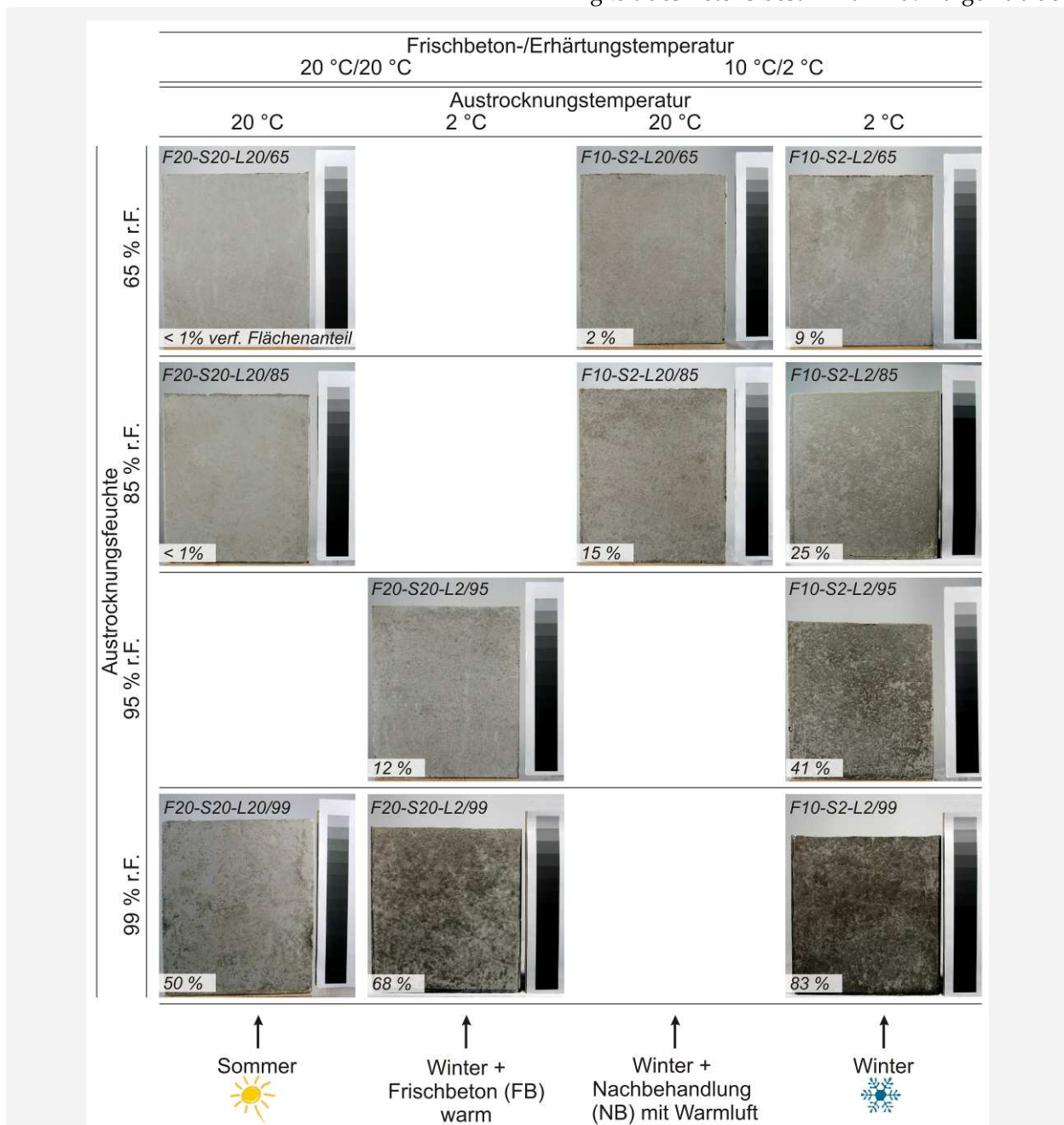


Abbildung 52: Optisches Erscheinungsbild der Probekörper bei unterschiedlichen Herstellungs- und Lagerungsbedingungen. Kennzeichnung der Probekörper, die unter typischen Sommer- (Sonne) bzw. Winterbedingungen (Eiskristall) hergestellt wurden, Angabe des verärbten Flächenanteils (Mittelwert aus jeweils 4 bis 12 geschalteten Seitenflächen).

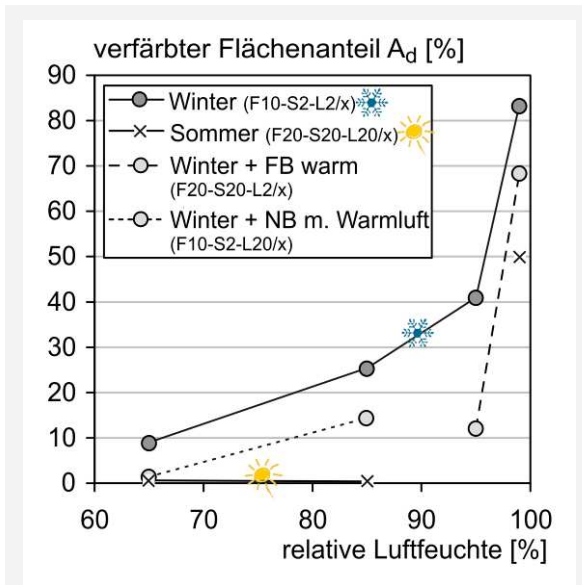


Abbildung 53: Anteil der verfärbten Fläche A_d an der Gesamtoberfläche der Probekörper (geschaltete Seitenflächen) bei unterschiedlichen Herstellungs- und Lagerungsbedingungen.

in Kapitel 4.3 aufgestellten Arbeitshypothese 1 die Menge des im oberflächennahen Bereich abgelagerten Portlandzements und damit das Potential eines Betons, fleckige Dunkelverfärbungen auszubilden, mit zunehmender Dauer des ersten Trocknungsabschnitts steigt, wurde in einem ersten Schritt eine Abschätzung der Verdunstungsrate an der Oberfläche der Laborbetone während des ersten Trocknungsabschnitts vorgenommen.

4.3.6.2. Berechnungsansatz

Für alle im Labor hergestellten und unterschiedlich gelagerten Sichtbetonprobekörper wurden die Verdunstungsraten unmittelbar nach dem Ausschalen auf der Grundlage der von UNO [UNO 98] publizierten Formel, siehe Kapitel 4.2.4.3, Gleichung Gl. 47, Seite 56, berechnet. Als Oberflächenbetontemperatur wurde unter der vereinfachten Annahme, dass die Hydratationswärme zum Ausschalzeitpunkt nach zwei Tagen vernachlässigbar klein ist, die jeweilige Lagerungstemperatur des Betons in Schalung angenommen.

4.3.6.3. Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 54 zeigt die für die Variationen „Sommer“, „Winter“ und „Winter + Frischbeton (FB) warm“ berechneten Verdunstungsraten der Laborprobekörper in Abhängigkeit von der rela-

tiven Feuchte der umgebenden Luft unmittelbar nach dem Ausschalen.

Wie bereits in Kapitel 4.2.4.3 erläutert, ist einschränkend für die nach Gleichung Gl. 47 berechneten Werte zu beachten, dass die verwendete empirische Beziehung anhand von Verdunstungsversuchen an waagrechten, von der Sonne frei bestrahlten Flächen abgeleitet wurde. Da bei den Laborversuchen die tages- und jahreszeitlich differierende Energie der Sonneneinstrahlung nicht nachgestellt wurde, handelt es sich bei den berechneten Werten eher um die in der Baupraxis tatsächlich auftretenden Verdunstungsraten als um die unter Laborbedingungen vorhandenen Verdunstungsraten. Aus diesem Grund werden für die folgende Diskussion nicht die absoluten Werte herangezogen, sondern die Ergebnisse vergleichend dargestellt und erörtert.

Bei allen Variationen sank die Verdunstungsrate mit zunehmender relativer Feuchte der umgebenden Luft. Bei gegebener relativer Feuchte war die Verdunstungsrate unter Sommerbedingungen stets höher als unter Winterbedingungen (ohne zusätzliche Maßnahmen), wobei die jahreszeitliche Differenz der Verdunstungsraten mit sinkender relativer Feuchte der umgebenden Luft stieg.

Die größten Verdunstungsraten unmittelbar nach dem Ausschalen wurden für die Probekörper der Variationen „Winter + Frischbeton (FB) warm“ berechnet, welche bei der Betonage und in Schalung eine hohe Temperatur aufwiesen und nach dem Ausschalen einer geringen Umgebungstemperatur ausgesetzt wurden (Variationen F20-S20-L2/x).

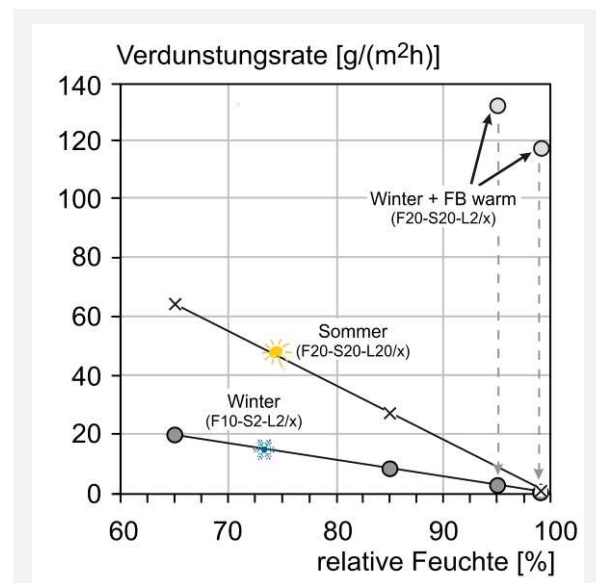


Abbildung 54: Unmittelbar nach dem Ausschalen auftretende Verdunstungsraten der Laborbetonprobekörper, Berechnungsergebnisse

Während die berechneten Verdunstungsraten für die Sommer- und Wintervariationen (ohne zusätzliche Maßnahmen) für die gesamte Dauer des ersten Trocknungsabschnitts konstant gültig sind, stellt das Diagramm für die Variationen „Winter + Frischbeton (FB) warm“ nur eine Momentaufnahme dar. Grund hierfür ist, dass die Verdunstungsrate in großem Maß von den Temperaturverhältnissen an der Grenzfläche abhängig ist. Durch eine rasche Annäherung der Oberflächenbetontemperatur an die Temperatur der umgebenden Luft ist die Verdunstungsrate dieser Variationen zeitlich variabel. Es ist davon auszugehen, dass die Verdunstungsraten bereits nach kurzer Zeit das Niveau der entsprechenden Wintervariationen F10-S2-L2/x erreichen. Die zeitliche Veränderung sowie der theoretische Endwert wurden in Abbildung 54 mit grauen, gestrichelten Pfeilen visualisiert.

4.3.7. Einfluss des Klimas auf die Hydratation

4.3.7.1. Vorbemerkungen

In Abschnitt 4.3 wurden zwei Arbeitshypothesen aufgestellt, wonach das Potential eines Betons, bei identischen klimatischen Bedingungen Dunkelverfärbungen auszubilden, größer wird, wenn

- (a) die Dauer des ersten Trocknungsabschnitts steigt (Arbeitshypothese 1) und/oder
- (b) mehr Calciumhydroxid während des ersten Trocknungsabschnitts in der Porenlösung vorhanden ist (Arbeitshypothese 1) und/oder
- (c) das Gefüge in der Portlandit-Ablagerungszone zum Ausschaltzeitpunkt eine geringe Porosität aufweist (Arbeitshypothese 2).

Die Auswertung der Literatur zeigte, dass alle drei Aspekte in direktem Zusammenhang mit dem Hydratationsgrad stehen:

- (a) mit steigendem Hydratationsgrad verdichtet sich das Gefüge, siehe Kapitel 4.3.9, woraus ein weniger leistungsfähiger Porenlösungs-transport an die Oberfläche und damit ein kürzerer erster Trocknungsabschnitt resultiert,
- (b) mit steigendem Hydratationsgrad sinkt die Calciumionenkonzentration in der Porenlösung bei gegebener Betonzusammensetzung, siehe Kapitel 4.3.8, und
- (c) mit steigendem Hydratationsgrad verdichtet sich das Gefüge im Portlandit-Ablagerungsraum, siehe Kapitel 4.3.10.

Somit kommt bei der Klärung der Ansätze zur Vermeidung der fleckigen Dunkelverfärbungen dem Hydratationsfortschritt, insbesondere dem Hydratationsgrad der untersuchten Klimavariationen zum Ausschaltzeitpunkt eine außerordentliche Bedeutung zu.

Im Rahmen der Versuche zum Einfluss des Klimas auf die Hydratation wurde daher bei variierenden Leim-/Mörtel- und Erhärtungstemperaturen die Entwicklung des Hydratationsgrads bis zu einem Alter von 180 Tagen am Zementleim/-stein untersucht.

4.3.7.2. Versuchsdurchführung

◇ Herstellung der Probekörper, Prüftermine

Für die Versuche zum Einfluss des Klimas auf die Entwicklung des Hydratationsgrads wurde der Zementleim unmittelbar nach dem Mischvorgang in luftdicht verschließbare Polyethylen-Flaschen (Inhalt: 300 ml) gefüllt. Größere Lufteinschlüsse konnten vermieden werden, indem der Zementleim bis unmittelbar unter den Flaschenhals eingefüllt und die Flaschen mit einem gelochten Stopfen so verschlossen wurden, dass Leim aus der Bohrung austrat. Die Bohrung wurde anschließend luftdicht abgedichtet. Um Entmischungen des Zementleims zu vermeiden, wurden die Prüfkörper bis zum Erhärten, bei kürzeren Hydratationszeiten bis zum Erreichen des Prüftermins, bei der jeweils vorgesehenen Lagerungstemperatur von 2 °C (Winterbedingungen) bzw. 20 °C (Sommerbedingungen) langsam in einem Probenwender rotiert. Unmittelbar nach dem Mischvorgang (rd. 10 Minuten nach Wasserzugabe) und in einem Alter von 1 Stunde, 3 Stunden, 6 Stunden, 12 Stunden, 24 Stunden, 2 Tagen, 5 Tagen, 7 Tagen, 28 Tagen, 56 Tagen und 180 Tagen wurde das freie Wasser bestimmt. Alle Proben einer Versuchsreihe, die bis zu einem Alter von 56 Tagen geprüft wurden, wurden einer Mischung entnommen. Für die Untersuchungen nach 180 Tagen wurde eine separate Mischung erstellt.

◇ Bestimmung des freien bzw. des gebundenen Wassers

Für die Berechnung des Hydratationsgrads wurde das freie Wasser versuchs-technisch bestimmt. Die Bestimmung des freien Wassers erfolgte an einem aus dem oberen Bereich des Prüfkörpers abgespaltenen Probenmaterial. Zum Prüfzeitpunkt wurden jeweils rund 20 g des Probenmaterials in Sechsfachbestimmung in kleine Gläschen eingewogen. Proben mit fester Konsistenz wur-

den vorab analysenfein aufgemahlen. Die Hydratation des Zements wurde gestoppt, indem die Proben dreimal mit Propan-2-ol gespült wurden. Nach jedem Spülvorgang wurde das Propan-2-ol abgesaugt. Das Material wurde anschließend bis zur Massekonstanz in einem Klimaschrank bei 40 °C und 10 % r.F. getrocknet. Die relativ geringe Temperatur wurde gewählt, um eine Entwässerung der bereits gebildeten Hydratphasen und des Ettringits zu vermeiden [TAY 87a].

Aus der Gewichts Differenz wurde zum Zeitpunkt t der Gehalt an freiem Wasser $A_{w,fr}(t)$ bezogen auf das Gesamtwasser berechnet.

$$A_{w,fr}(t) = \frac{m_n(t) - m_{tr}(t)}{w_{ges}} \cdot 100$$

$$= \frac{w_{fr}(t)}{w_{ges}} \cdot 100$$

Gl. 54

mit:

- $A_{w,fr}$ Gehalt an freiem Wasser bezogen auf das Gesamtwasser [%]
- m_n Masse des Zementleims bzw. des Zementsteins der Einzelprobe vor dem Spülen mit Propan-2-ol [g]
- m_{tr} Masse des Zementleims/-steins der Einzelprobe nach dem Trocknen bei 40 °C/10 % r.F. [g]
- w_{fr} freies Wasser der Einzelprobe [g]
- w_{ges} Gesamtwasser der Einzelprobe [g]

Das Gesamtwasser der Einzelproben w_{ges} errechnet sich bei einem gegebenen w/z-Wert zu:

$$w_{ges} = m_n \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + w/z}\right)$$

Gl. 55

mit:

w/z Wasserzementwert des Zementleims [-]

Aus den sechs Einzelproben je Prüfzeitpunkt wurde der Mittelwert $A_{w,fr}$ bestimmt und für die weitere Auswertung herangezogen. Für die Menge an gebundenem Wasser w_b zum Zeitpunkt t gilt analog:

$$w_b(t) = w_{ges} - w_{fr}(t)$$

Gl. 56

mit:

w_b gebundenes Wasser [g]

4.3.7.3. Ergebnisse und Diskussion

Nach HANSEN [HAN 68] benötigt ein Zement bei konservierender Lagerung zur vollständigen Hydratation einen Wasserzementwert von 0,42, siehe Kapitel 4.2.1.2. Auf dieser Grundlage wurde für jeden Prüfzeitpunkt aus der versuchstechnisch gewonnenen Menge an gebundenem Wasser $w_b(t)$ der Hydratationsgrad $\alpha(t)$ nach Gleichung Gl. 57 bestimmt. Dieses Vorgehen stellt lediglich eine grobe Näherung dar. Eine exaktere Bestimmung wäre z.B. mit Hilfe einer XRD-Phasenanalyse möglich.

$$\alpha(t) = \frac{w_b(t)}{z \cdot 0,42}$$

Gl. 57

mit:

α Hydratationsgrad des Zementleims bzw. Zementsteins [-]

In Abbildung 55 ist die Entwicklung des Hydratationsgrads α der Leime getrennt für die Versuchsreihen F10-L2 (Winterbedingungen) und F20-L20 (Sommerbedingungen) dargestellt.

Die im Vergleich zur Versuchsreihe F20-L20 geringeren Temperaturen bei der Versuchsreihe F10-L2 bewirkten während der kompletten Versuchsdauer eine signifikante Verringerung des Hydratationsgrads bei gegebenem Alter. Der Hydratationsgrad der bei 2 °C gelagerten Leime lag noch nach 180 Tagen rund 10 % unter dem Hydratationsgrad der bei 20 °C gelagerten Leime.

Unter der vereinfachten Annahme, dass die Entwicklung der Hydratation des Zements im System Beton identisch zu der im reinen Zementleim/-stein ist, betrug der Hydratationsgrad der für die Untersuchung des optischen Erscheinungsbilds hergestellten Sommer-Laborbetonprobekörper zum Ausschaltzeitpunkt nach zwei Tagen 0,37 und überstieg damit den Hydratationsgrad der Winter-Laborbetonprobekörper von 0,13 signifikant um 180 %. Aufgrund der höheren Hydratationsgeschwindigkeit im Beton im Vergleich zur Hydratationsgeschwindigkeit im reinen Zementleim/-stein wird bei dieser vereinfachten Annahme der tatsächliche relative Hydratationsgrad des Betons geringfügig unterschätzt, siehe Kapitel 4.2.1.3.

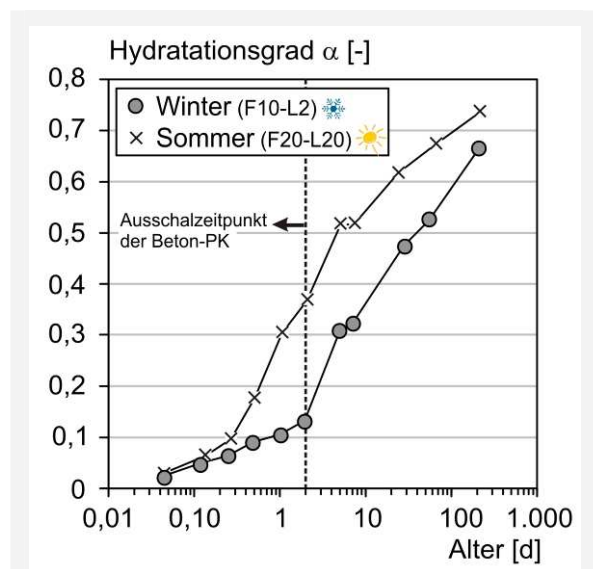


Abbildung 55: Zeitliche Entwicklung des Hydratationsgrads α bei unterschiedlichen Herstell- und Lagerungsbedingungen

4.3.8. Einfluss des Klimas auf die Entwicklung der Porenlösung

4.3.8.1. Vorbemerkungen

In Kapitel 3 wurde aufgezeigt, dass ursächlich für das Auftreten der fleckigen Dunkelverfärbungen eine vermehrte Ablagerung von Portlandit im oberflächennahen Gefüge des Betons ist. Nach der in Kapitel 4.3 formulierten Arbeitshypothese 1 wird umso mehr Portlandit im oberflächennahen Gefüge abgelagert und somit das Potential eines Betons zu fleckigen Dunkelverfärbungen umso größer, je mehr Calciumhydroxid während des ersten Trocknungsabschnitts in der Porenlösung vorhanden ist. Aus diesem Grund kommt der Calciumionenkonzentration in der Porenlösung bei der Auswertung der Porenlösungsanalysen eine besondere Bedeutung zu.

Da die Konzentration aller Ionen - und damit auch der Calciumionen - stets auch durch die Konzentration der übrigen in der Porenlösung vorhandenen Ionen beeinflusst wird, wurden bei der Auswertung der im Folgenden dargestellten Porenlösungsanalysen alle in der Porenlösung vorhandenen Ionen und deren mögliche Interaktionen kombiniert betrachtet.

4.3.8.2. Versuchsdurchführung

◇ Herstellung der Probekörper, Prüftermine

Die zeitliche Entwicklung der Ionenkonzentrationen in der Porenlösung wurde an dem bei der Untersuchung des Hydratationsgrads nicht verwendeten (abgespaltenen) Probenmaterial aus dem unteren Bereich des Prüfkörpers bestimmt.



Abbildung 56: Probekörper (links, in Schalung) und Auspressvorrichtung zur Gewinnung der Porenlösung (rechts, Foto: TU München)

Details zur Herstellung der Probekörper sowie den Prüfterminen können Kapitel 4.3.7.2 entnommen werden.

◇ Gewinnung der Porenlösung/Auspressverfahren

Das Auspressen der Porenlösung erfolgte nach dem von LONGUET ET AL. [LON 73] entwickelten Verfahren. Die verwendete Auspressvorrichtung zeigt Abbildung 56, rechts.

Die Auspressvorrichtung besteht aus einer Bodenplatte mit integriertem Porenwassersammelsystem (ringförmige Vertiefung an der Oberseite mit Ablauf zur Mantelfläche), auf die der Drucktopf aufgesetzt wird. Der Druck wird über einen Stempel auf die Probe aufgebracht.

Probenmaterial mit geringem Hydratationsgrad, das noch keinen festen Zustand aufwies, wurde direkt in die Bohrung des Drucktopfes eingefüllt. Für das Auspressen der festen Proben wurden die PE-Flaschen aufgeschnitten und der untere zylindrische Teil der Prüfkörper verwendet. Der Durchmesser der PE-Flaschen war dabei so gewählt, dass die Zementsteinkörper ohne vorherige Zerkleinerung in die Bohrung des Drucktopfes eingesetzt werden konnten. Mit Hilfe einer Teflonscheibe, die über der Probe in die Bohrung eingesetzt wurde, konnte beim Auspressvorgang ein Austreten der Porenlösung nach oben vermieden werden. Zur Führung des Stempels und zur Druckverteilung wurde über der Teflonscheibe eine Stahlscheibe angeordnet. Das Auspressen erfolgte unter einem dem Hydratationsgrad der Proben angepassten Druck, der maximale Druck betrug 800 N/mm².

Die Porenlösung wurde über einen an der seitlichen Bohrung der Bodenplatte angebrachten Teflonschlauch in ein Auffanggefäß geleitet. In der Porenlösung enthaltene Zementsteinpartikel wurden entfernt, indem die Lösungen unmittelbar nach dem Auspressen über einen Teflon-Membranspritzenfilter (Porengröße 0,45 µm) in eine verschließbare Vorratsflasche filtriert wurden. Um Carbonatisierung zu vermeiden, wurde anschließend Stickstoff in die Flaschen eingeleitet. Bis zur chemischen Analyse wurde der Kontakt mit der Umgebungsluft vermieden.

◇ Analyse der Porenlösung

Die Porenlösungen wurden auf ihre Gehalte an Natrium-, Kalium-, Calcium-, Chlorid-, Sulfat- und Hydroxidionen untersucht.

Dazu wurden die Kationenkonzentrationen an einer 1:50 verdünnten Lösung mittels ICP-OES (optische Emissionsspektroskopie mit gekoppel-

ter Plasmaanregung) bestimmt. Die Messung der Anionenkonzentrationen erfolgte ebenfalls an der verdünnten Lösung mittels Ionenchromatographie. Als Eluent wurde eine Natriumcarbonatlösung verwendet. Die Hydroxidionkonzentration wurde an einer Teilprobe der Originallösung durch Säure-Base-Titration gegen den Farbindikator Neutralrot ermittelt.

4.3.8.3. Ergebnisse und Diskussion

◇ Zeitliche Entwicklung der Ionenkonzentrationen in der Porenlösung

In Abbildung 57 bis Abbildung 60 ist die zeitliche Entwicklung der Calcium-, Alkali-, Hydroxid-, und Sulfationkonzentrationen separat für die Versuchsreihen F10-L2 (Winterbedingungen) und F20-L20 (Sommerbedingungen) dargestellt. Die Skalierung der Diagramme wurde analog zu der Skalierung der in Kapitel 5.3.7 „Einfluss betontechnologischer Parameter auf die Zusammensetzung und zeitliche Entwicklung der Porenlösung“ dargestellten Ergebnisdiagramme der Porenlösungsanalysen gewählt. Damit wurde sichergestellt, dass alle im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Konzentrationen einer Ionenart direkt miteinander vergleichbar sind.

Unter Sommer- und Winterbedingungen konnten ähnliche prinzipielle Verläufe der Alkaliionen-, Hydroxidionen- und Sulfationkonzentrationen beobachtet werden, d.h., die Anfangs- und Endwerte der Ionenkonzentrationen unterschieden sich nur marginal, während sich die

zeitlichen Verläufe der jeweiligen Ionenkonzentrationen abhängig von der Temperatur darstellten, siehe Abbildung 58 bis Abbildung 60. Die schnellere Veränderung der Porenlösungszusammensetzung unter Sommerbedingungen resultiert dabei aus beschleunigten Hydratationsreaktionen mit steigender Temperatur.

Auch die Calciumionkonzentration beider unterschiedlich temperierter Versuchsreihen war zu Beginn der Hydratation und nach 180 Tagen annähernd identisch. Während jedoch bei kalten Temperaturen (F10-L2) die Calciumionkonzentration zunächst bis drei Stunden nach Wasserzugabe anstieg und dann abfiel, begann der Abfall der Calciumionkonzentration bei den unter Sommerbedingungen hergestellten und gelagerten Leimen (F20-S20) bereits eine Stunde nach Wasserzugabe. Zum Ausschaltzeitpunkt der Betonprobekörper war in der Porenlösung der unter Winterbedingungen hergestellten Leime eine über viermal so große Calciumionkonzentration vorhanden wie in der Porenlösung der Leime, welche unter wärmeren Bedingungen hergestellt wurden.

Die vorliegenden Ergebnisse entsprechen im Wesentlichen den bereits im Kapitel 4.2.3.3 zitierten Ergebnissen von LOTHENBACH ET AL. [LOT 07, LOT 08] und THOMAS ET AL. [THO 03]. Beide Autorenteams wiesen nach, dass die Porenlösungen von Zementleimen, welche bei unterschiedlichen Temperaturen erhärteten, ähnliche prinzipielle Konzentrationsverläufe der Calcium-, Natrium-, Kalium- und Hydroxidionen aufweisen. Die Anfangs- und Endwerte der Ionenkonzentrationen

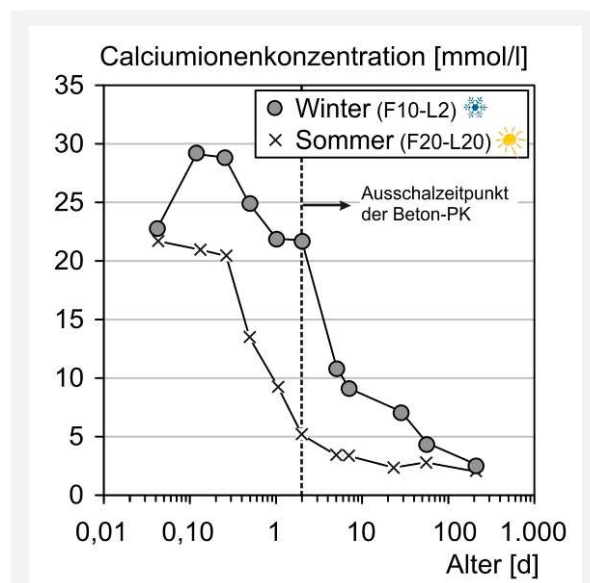


Abbildung 57: Entwicklung der Calciumionkonzentration in der Porenlösung bei typischen Winter- (F10-L2) bzw. Sommerbedingungen (F20-L20)

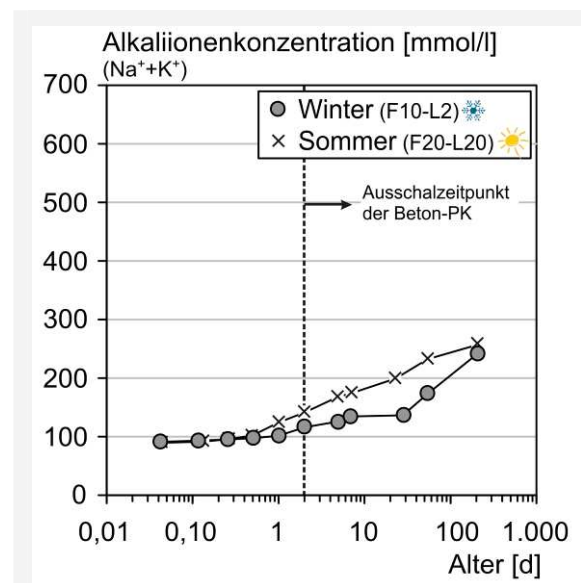


Abbildung 58: Entwicklung der Alkaliionkonzentration (Na⁺+K⁺) in der Porenlösung bei typischen Winter- (F10-L2) bzw. Sommerbedingungen (F20-L20)

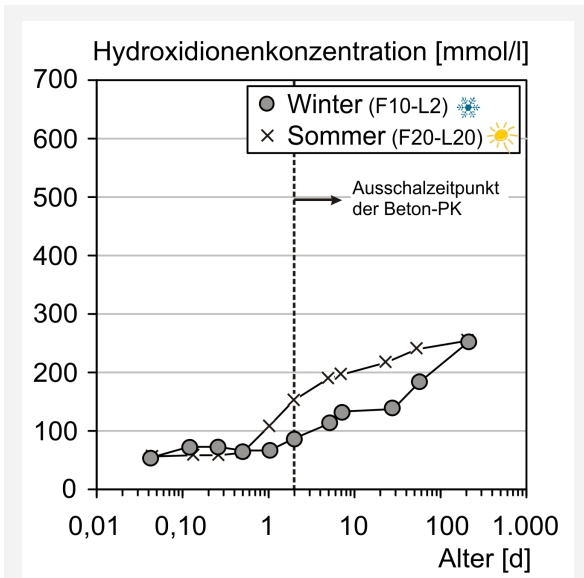


Abbildung 59: Entwicklung der Hydroxidionenkonzentration in der Porenlösung bei typischen Winter- (F10-L2) bzw. Sommerbedingungen (F20-L2)

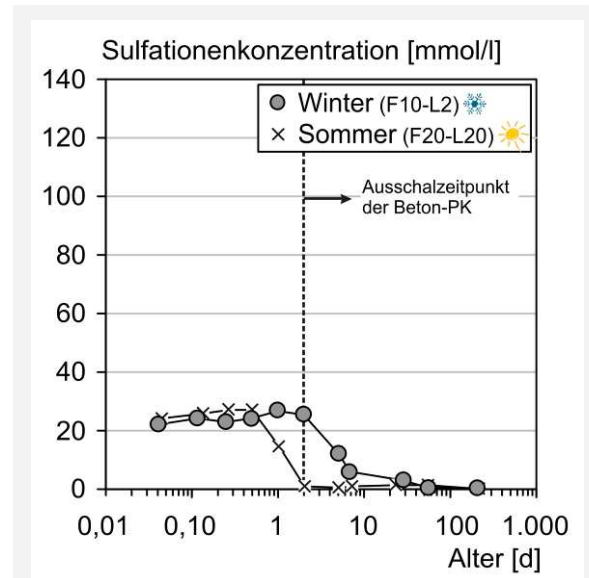


Abbildung 60: Entwicklung der Sulfationenkonzentration in der Porenlösung bei typischen Winter- (F10-L2) bzw. Sommerbedingungen (F20-L2)

unterschieden sich nur marginal, während von den Autoren mit steigender Temperatur eine schnellere Veränderung der Porenlösungszusammensetzung beobachtet wurde. Im Unterschied zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit konnten die Autoren in den Porenlösungen jedoch bereits nach 28 Tagen (und im weiteren Verlauf) annähernd identische Calcium-, Natrium-, Kalium- und Hydroxidionenkonzentrationen im gesamten untersuchten Temperaturspektrum detektieren. Ursächlich hierfür könnte die Verwendung schneller hydratisierender Zemente sein, da identische Ionenkonzentrationen aller Ionenarten theoretisch nur dann auftreten können, wenn sich der Hydratationsgrad der unterschiedlich temperierten Zemente entspricht.

◇ Einfluss der Temperatur auf die Calciumhydroxidkonzentration in der Porenlösung

Im Folgenden wird anhand der eigenen Versuchsergebnisse der Einfluss der Temperatur auf die Calciumhydroxidlöslichkeit in der Porenlösung unter Berücksichtigung der vorhandenen Literatur erörtert. In Kapitel 4.2.2.4 wurden als mögliche Einflussfaktoren auf die Löslichkeit von Calciumhydroxid in der Porenlösung folgende Aspekte diskutiert:

- Bei gegebener Temperatur fällt die Calciumhydroxidlöslichkeit mit steigendem pH-Wert, d.h. mit steigender Hydroxidionenkonzentration der Porenlösung.

- Bei gegebenem Hydratationsgrad fällt die Calciumhydroxidlöslichkeit der Porenlösung mit steigender Temperatur.

Der Einfluss des pH-Werts auf die Calciumhydroxidlöslichkeit wurde bereits vielfach und von unterschiedlichen Autoren versuchstechnisch belegt. Auch im Rahmen der eigenen Versuche konnte eine Korrelation zwischen dem Abfall der Calciumionenkonzentration bei gleichzeitigem Anstieg der Hydroxidionenkonzentration mit zunehmendem Hydratationsgrad beobachtet werden, siehe Abbildung 61.

Dagegen konnte ein Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit von Calciumhydroxid in der Porenlösung – anders als in reinem Wasser – bislang in der Literatur nicht nachgewiesen werden, siehe Kapitel 4.2.2.4. Im Folgenden wird als Kenngröße zur Bewertung der Calciumhydroxidlöslichkeit die Calciumionenkonzentration in der Porenlösung herangezogen.

In der Porenlösung nimmt der pH-Wert, d.h. die Hydroxidionenkonzentration mit steigendem Hydratationsgrad zu, siehe Kapitel 4.2.3.2. Da jedoch der Hydratationsgrad unter der Annahme konservierender Lagerung bei gegebenem Alter und gegebener Leimzusammensetzung von der Frischleim- bzw. Lagerungstemperatur abhängig ist, siehe Abbildung 55, Seite 69, können die beiden möglichen Einflussgrößen auf die Löslichkeit von Calciumhydroxid „pH-Wert“ und „Temperatur“ nur bedingt getrennt voneinander betrachtet werden. Eine Quantifizierung der Einflussgröße „Temperatur“ kann nur dann vorgenom-

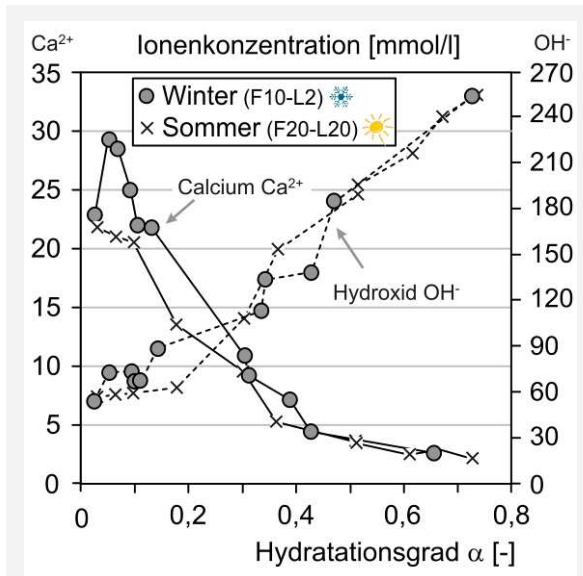


Abbildung 61: Calcium und Hydroxidionenkonzentration der Porenlösung bezogen auf den Hydratationsgrad α bei unterschiedlichen Herstell- und Lagerungsbedingungen

men werden, wenn der temperaturabhängige Hydratationsfortschritt als variabler Parameter eliminiert wird. Dies wurde dadurch erreicht, dass die Calcium- und Hydroxidionenkonzentrationen auf den Hydratationsgrad α bezogen wurden, siehe Abbildung 61.

Bei dieser Darstellung zeigt sich, dass die Hydroxidionenkonzentrationen in der Porenlösung unabhängig von den Herstell- und Lagerungstemperaturen bei gleichem relativem Hydratationsgrad annähernd identisch sind und im Rahmen der versuchsbedingten Messstreuungen liegen. Eine eindeutige Temperaturabhängigkeit der Hydroxidionenkonzentrationen konnte im Rahmen dieser Arbeit somit nicht nachgewiesen werden. Diese Ergebnisse bestätigen im Wesentlichen die Ergebnisse von LOTHENBACH ET AL. [LOT 07, LOT 08] und THOMAS ET AL. [THO 03].

Bei höheren Hydratationsgraden ($\alpha > 0,15$) stellen sich analog zu den Hydroxidionenkonzentrationen auch die Calciumionenkonzentrationen bei gleichem Hydratationsgrad unabhängig von der Temperatur des Probenmaterials dar. Dies weist zunächst darauf hin, dass auch die Calciumionenkonzentrationen in der Porenlösung und damit die Löslichkeit des Calciumhydroxids bei gleichem Hydratationsgrad unabhängig von der Temperatur des Probenmaterials identisch und somit - wie auch schon in den Arbeiten von LOTHENBACH ET AL. [LOT 07, LOT 08] und THOMAS ET AL. [THO 03] beschrieben - der Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit des Calciumhydroxids bei gegebenem Hydratationsgrad ver-

nachlässigbar klein ist. Im Widerspruch hierzu stehen jedoch die bei sehr kleinen Hydratationsgraden ($\alpha < 15\%$) detektierten Calciumionenkonzentrationen. Bei diesen sehr geringen Hydratationsgraden übersteigt die Konzentration der Calciumionen der bei $2\text{ }^\circ\text{C}$ gelagerten Leime die Konzentration der Calciumionen der bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ gelagerten Leime um bis zu 40 %, siehe Abbildung 61.

Einen Erklärungsansatz für diese Diskrepanz könnte die angewendete Versuchsmethodik bieten. Das Auspressen der Porenlösung erfolgte im Labor bei einer Raumtemperatur von $20\text{ }^\circ\text{C}$. Obwohl bei der Versuchsdurchführung stets darauf geachtet wurde, dass das Probenmaterial erst unmittelbar vor dem Versuch dem jeweiligen Lagerungsklima entnommen wurde, kann bei längerer Versuchsdauer und höheren Auspressdrücken, d.h. insbesondere bei den Proben mit höherem Hydratationsgrad, ein Anstieg der Temperatur im Probenmaterial als Versuchsartefakt nicht ausgeschlossen werden. Zudem wird bei den Proben mit höherem Hydratationsgrad beim Auspressen der Porenlösung versuchsbedingt über einen längeren Zeitraum ein hoher Druck aufgebracht, wodurch die Temperatur im Probenmaterial möglicherweise ansteigt. Es ist somit nicht auszuschließen, dass bei der Bewertung der im höheren Zementsteinalter durchgeführten Versuche ein Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit des Calciumhydroxids unterschätzt wird. Einen Hinweis darauf gibt die bei geringen Hydratationsgraden detektierte höhere Calciumionenkonzentration der „Winterversuchsreihe“ F10-L2, siehe Abbildung 61. Bei diesem Versuch lag der Leim noch in flüssiger Form vor. Das Auspressen der Porenlösung erfolgte daher mit geringem Druck in relativ kurzer Zeit, wodurch der Anstieg der Proben temperatur während des Auspressvorgangs minimiert wurde. Es ist also nicht auszuschließen, dass bei der Gegenüberstellung der Calciumionenkonzentrationen der Winter- und Sommersversuchsreihe in Abbildung 57, Seite 71, die realen Differenzen in der Calciumionenkonzentration der bei $2\text{ }^\circ\text{C}$ und $20\text{ }^\circ\text{C}$ gelagerten Proben unterschätzt werden. Zusammenfassend erhöht sich die Calciumhydroxidkonzentration in der Porenlösung des Betons zum Ausschaltzeitpunkt der Betonprobekörper nach 2 Tagen bei geringerer Frischbeton- und/oder Umgebungstemperatur aufgrund folgender Zusammenhänge:

- Die geringeren Temperaturen bedingen einen geringeren Hydratationsgrad, woraus wiederum ein geringerer pH-Wert und in-

- folge dessen eine höhere Calciumhydroxidkonzentration in der Porenlösung resultiert.
- Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse geben einen vorsichtigen Hinweis darauf, dass bei kalten Temperaturen - zusätzlich zu den Differenzen infolge eines geringeren Hydratationsgrads - die Calciumhydroxidlöslichkeit und damit die Calciumhydroxidkonzentration analog zu den bekannten Zusammenhängen im reinen Wasser auch in der Porenlösung ansteigt.

4.3.9. Einfluss des Klimas auf die Ausbildung des Porengefüges zum Ausschalzeitpunkt - Transportraum: 0,5 cm bis 7,5 cm Tiefe

4.3.9.1. Vorbemerkungen

In Kapitel 4.3 wurde die Arbeitshypothese 1 erarbeitet, wonach die für die fleckigen Dunkelverfärbungen an Sichtbetonoberflächen ursächliche vermehrte Ablagerung von Portlandit im oberflächennahen Gefüge mit der Dauer des ersten Trocknungsabschnitts korreliert. In Kapitel 4.2.4.4 wurde anhand theoretischer Grundlagen aufgezeigt, dass der erste Trocknungsabschnitt umso länger andauert, je leistungsfähiger der Kapillartransport der Porenlösung im Inneren des Betons zum Ausschalzeitpunkt ist. Die Leistungsfähigkeit des Kapillartransports steigt wiederum mit zunehmender Kapillarporosität des Betons an. Zudem ist für die Transporteigenschaften der Zementsteinmatrix die Kontinuität der Kapillarporen von großer Bedeutung.

Ziel der im Folgenden beschriebenen Versuche war es daher, den Kapillarporenraum der Betonprobekörper zum Ausschalzeitpunkt in Abhängigkeit der Frischbeton- und Erhärtungstemperatur des Betons in Schalung zu charakterisieren. Dazu wurden zunächst die Kapillarporosität am Mörtel mit einem Größtkorn von 2 mm in unterschiedlichen Tiefenlagen bestimmt und aus den Versuchsergebnissen die Kapillarporositäten der Betone berechnet.

4.3.9.2. Versuchsdurchführung

◇ *Betonage der Probekörper und Separieren der Mörtelschichten*

Unmittelbar nach dem Mischvorgang wurde der Mörtel in Stahlschalungen gefüllt. Die Innenabmessungen der Schalung betragen 21 cm x 15 cm x 25 cm (l x b x h). Sämtliche Schalungsstöße

wurden vor der Betonage mit Silikon abgedichtet, um ein Auslaufen von Wasser bzw. Zementleim zu verhindern. Der Mörtel wurde in zwei Schüttlagen in die Schalung eingefüllt und mit einem Innenrüttler verdichtet.

Um die Porenkennwerte in unterschiedlichem Abstand zur geschalteten Seitenfläche bestimmen zu können, wurden unmittelbar nach der Betonage vertikale Trennscheiben in einem Abstand von 1 cm in den Beton eingebracht. Die Trennscheiben wurden durch in die seitlichen Schalungsplatten eingefräste Nuten geführt und fixiert, Detail siehe Abbildung 62, rechts. Diese relativ aufwendige Methode wurde gewählt, um ein Schneiden der sehr jungen Probekörper geringer Festigkeit zum Ausschalzeitpunkt und damit eine eventuelle Veränderung des Porenraums, z.B. durch Entstehung von Mikrorissen im Gefüge infolge der mechanischen Einwirkung, zu vermeiden. Da der Mörtel mit einem w/z-Wert von 0,53 bei der Herstellung unter Winterbedingungen in Vorversuchen stark zum Wasserabsondern (Bluten) neigte, wurden die Versuche abweichend zu den Betonversuchen an einem Mörtel mit einem Wasserzementwert von 0,43 durchgeführt.

Nach der Betonage wurden die Probekörper mit Folie umwickelt, um ein Austrocknen des Mörtels bis zur Prüfung zu vermeiden.

◇ *Bestimmung der Porenkennwerte zum Ausschalzeitpunkt mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie*

Die Porenkennwerte des Mörtels wurden mittels Quecksilberdruckporosimetrie (Gerät Auto-Pore III der Firma Micromeritics) in einem Druckbereich von 0,004 MPa bis 400 MPa ermittelt. Unter Annahme einer Oberflächenspannung des Quecksilbers von 0,485 N/m und eines Benetzungswinkels zwischen Quecksilber und Mörtel von 130° werden damit im Versuch Porenradialen von 1,6 nm bis 170 µm erfasst. Für die Auf-

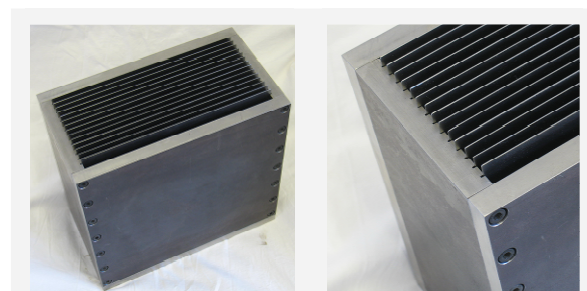


Abbildung 62: Stahlschalung mit eingestellten Trennscheiben zum nachträglichen Separieren der Frischmörtelschichten à 1 cm (links) und Detailansicht (rechts)

nahme der Mörtelproben wurde ein Penetrometer mit einem Volumen von 18,9 ml verwendet.

Zum Ausschalzeitpunkt der Probekörper nach zwei Tagen wurden die erhärteten Mörtelschichten zwischen den Trennlagen gelöst. Aus den so gewonnenen Mörtelplatten mit einer Dicke von 1 cm wurden aus den Tiefen 0 cm bis 1 cm ($x = 0,5$ cm), 1 cm bis 2 cm ($x = 1,5$ cm), 2 cm bis 3 cm ($x = 2,5$ cm) und 4 cm bis 5 cm ($x = 4,5$ cm) Probestücke für die Analyse der Porenkennwerte mittels Quecksilberdruckporosimetrie gebrochen. Dabei wurde darauf geachtet, dass nur Probestücke für die Prüfung verwendet wurden, welche aus dem jeweils mittleren Bereich der separierten Schichten stammten. Die Probestücke wurden mindestens sieben Tage in Propan-2-ol gelagert, anschließend bei 50 °C bis zur Massekonstanz getrocknet und bis zur Prüfung im Exsikkator über Blaugel bei 3 % r.F. gelagert.

Um die Einflüsse aus unterschiedlich großen Anteilen an Gesteinskörnern in den untersuchten Mörtelproben auf die Ergebnisse möglichst gering zu halten, wurden relativ große Probenmengen mit einem Gewicht von rd. 10 g analysiert. In Vorversuchen wurde in einer Dreifachbestimmung eine gute Wiederholbarkeit der Messergebnisse bei Mörtelproben mit einem Größtkorn von 2 mm nachgewiesen.

4.3.9.3. Ergebnisse und Diskussion

◇ Ergebnisse der Quecksilberdruckporosimetrie (QSD-Porosimetrie)

In Abbildung 63 und Abbildung 64 ist das mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie bestimmte kumulative und differenzielle Porenvolumen des Mörtels mit einem w/z-Wert von 0,43 zum Ausschalzeitpunkt nach zwei Tagen in unterschiedlichen Schichttiefen x bei durchschnittlichen Winter- (F10-L2(w/z0,43)) bzw. Sommerbedingungen (F20-L20(w/z0,43)) dargestellt. In den Abbildungen wurde zudem der Mikrokapillar- bis Kapillarporenbereich von $r = 50$ nm bis $r = 50$ μ m gemäß der Klassifizierung nach SETZER [SET 91] gekennzeichnet.

Infolge des deutlich langsameren Hydrationsfortschritts bei geringeren Temperaturen wies der Mörtel, welcher unter Winterbedingungen hergestellt und gelagert wurde, im Alter von zwei Tagen eine geringere Gelporosität, siehe Abbildung 64, bei einer deutlich höheren Gesamt- und Kapillarporosität, siehe Abbildung 63, auf. Die Ergebnisse zeigen weiterhin, dass mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie keine Differenzierung der Ergebnisse in Abhängigkeit vom Abstand der Prüftiefe zur geschalteten Prüfkörperoberfläche möglich ist. Daher wurden für jede Variation die Einzelwerte aus den vier Proben unterschiedlicher Schichttiefe gemittelt und für die weitere Auswertung herangezogen.

Bei der Auswertung der mit Hilfe der Queck-

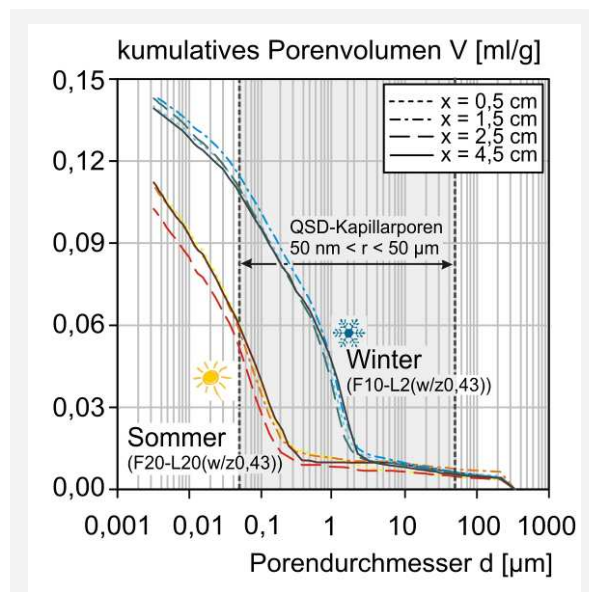


Abbildung 63: Kumulatives Porenvolumen des Mörtels zum Ausschalzeitpunkt nach zwei Tagen in unterschiedlichen Schichttiefen x bei typischen Winter- (F10-L2) bzw. Sommerbedingungen (F20-L20), w/z-Wert: 0,43

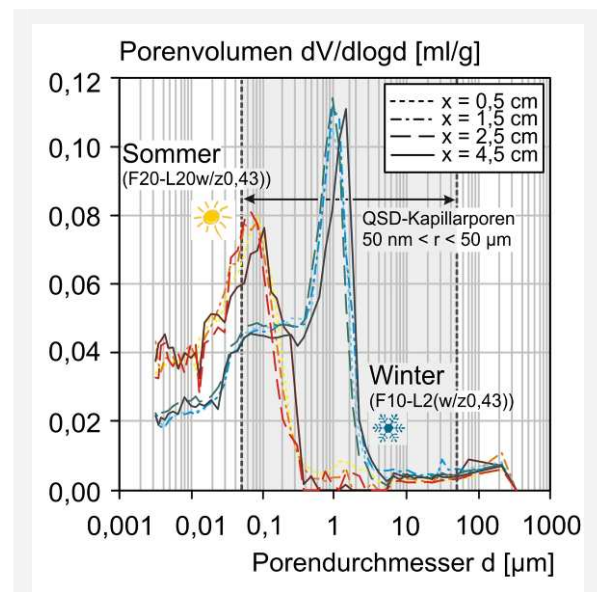


Abbildung 64: Differenzielles Porenvolumen des Mörtels zum Ausschalzeitpunkt nach zwei Tagen in unterschiedlichen Schichttiefen x bei typischen Winter- (F10-L2) bzw. Sommerbedingungen (F20-L20), w/z-Wert: 0,43

silberdruckporosimetrie gewonnenen Absolutwerte sind gewisse Einschränkungen zu beachten. Aufgrund der speziellen Porengeometrien im Zementstein kann mit Hilfe dieser Messmethodik kein reales Abbild der Porengrößenverteilung sowie der Gesamtporosität im Zementstein, Mörtel oder Beton geschaffen werden [DIA 93, COO 99]. Im Folgenden werden die gemessenen Porositäten daher als „QSD-Porositäten“ bezeichnet. Nach COOK und HOVER [COO 99] werden die real im Zementstein vorhandenen Porositäten mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie unterschätzt. Dennoch ist es möglich, einzelne Variationen untereinander zu vergleichen und die gewonnenen Ergebnisse in Relation zueinander zu bewerten.

◇ *Abschätzung der QSD-Kapillarporosität des Betons zum Ausschalzeitpunkt*

Die Quecksilberdruckporosimetrie wurde an Mörteln mit einem w/z-Wert von 0,43 durchgeführt. Abweichend hiervon wurden die Betone, an denen der Verfärbungsgrad bestimmt wurde, mit w/z-Werten von 0,53 hergestellt. Um letztlich eine Aussage über die kapillare Leitfähigkeit der untersuchten Betone zum Ausschalzeitpunkt treffen zu können, wurde die QSD-Kapillarporosität des Zementsteins mit einem w/z-Wert von 0,53 und aufbauend darauf QSD-Kapillarporosität der Betone mit einem w/z-Wert von 0,53 anhand der am Mörtel mit einem w/z-Wert von 0,43 bestimmten QSD-Kapillarporosität berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt.

Die Vorgehensweise bei der Berechnung ist detailliert im Anhang C erläutert.

◇ *Einfluss des Klimas auf die Leistungsfähigkeit des Kapillartransports im Beton zum Ausschalzeitpunkt*

Sind die Kapillarporen kontinuierlich miteinander verbunden, korreliert die kapillare Leitfähigkeit der Zementsteinmatrix mit der Kapillarporosität der Zementsteinmatrix, siehe Kapitel 4.2.4.4. Sobald jedoch mit zunehmender Hydratation die Kontinuität der Kapillarporen untereinander (Perkolation) unterbrochen wird, sinkt die Leistungsfähigkeit des kapillaren Transports signifikant, siehe Kapitel 4.2.1.2. Nach BENTZ ET AL. [BEN 91, BEN 99] sind die Kapillarporen bei einer Kapillarporosität des Zementsteins unterhalb von rund 18 % nicht mehr miteinander verbunden.

Für die unter Sommerbedingungen hergestellten und gelagerten Betonprobekörper (Variationen F20-S20) berechnete sich zum Ausschalzeit-

punkt eine QSD-Kapillarporosität des Zementsteins von 22,2 Vol.-%, welche um 45 % und damit signifikant unter der QSD-Kapillarporosität des Zementsteins von 40,0 Vol.-% der unter Winterbedingungen hergestellten und gelagerten Betonprobekörper (Variationen F10-S2) lag.

Basierend auf den beiden Aspekten, dass (a) bei der Quecksilberdruckporosimetrie die tatsächlich im Zementstein vorhandene Porosität unterschätzt wird und (b) bei der Auswertung der eigenen Versuche Kapillarporen größer 50 µm unberücksichtigt blieben, kann davon ausgegangen werden, dass die Kontinuität des Kapillarporensystems bei den Betonprobekörpern weder unter Sommer- noch unter Winterbedingungen zum Ausschalzeitpunkt unterbrochen war. Da unter Sommerbedingungen bereits beim Ausschalen eine signifikant geringere Kapillarporosität vorhanden war als unter Winterbedingungen und zudem die Hydratation (und resultierend daraus die Verdichtung des Gefüges) nach dem Ausschalen umso schneller voranschreitet, je höher die Lagerungstemperatur der Betonprobekörper ist, ist davon auszugehen, dass die Perkolation des Kapillarporensystems unter Sommerbedingungen nach dem Ausschalen deutlich schneller unterbrochen wird als unter Winterbedingungen.

Neben höheren Temperaturen sind durchschnittliche Sommerbedingungen auch durch vergleichsweise geringe relative Luftfeuchten charakterisiert, siehe Abbildung 43, Seite 55. In Kapitel 4.2.1.4 wurde anhand von Literaturdaten aufgezeigt, dass sich bei relativen Feuchten kleiner 100 % - maßgebend ist der Feuchtegehalt im Innern des Betons - infolge verzögerter bzw. unterbrochener Hydratationsreaktionen eine gröbere Porenstruktur ausbildet. Für die Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen sind gemäß

Tabelle 6: Berechnete Kapillarporosität der Zementsteine im Beton sowie der Betone zum Ausschalzeitpunkt der Betonprobekörper nach zwei Tagen

Betonvariation	w/z-Wert	QSD-Kapillarporosität des Zementsteins	QSD-Kapillarporosität des Betons
		Alter: 2 Tage	Alter: 2 Tage
[-]	[-]	$V_{Kap,zs,w/z1}$ [Vol.-%]	$V_{Kap,b,w/z1}$ [Vol.-%]
<i>Winter</i>			
F10-S2-L2/x	0,53	40,0	13,4
<i>Sommer</i>			
F20-S20-L20/x	0,53	22,2	7,3

den Ausführungen in Kapitel 4.2.4.1 jedoch nur die Vorgänge während des ersten Trocknungsabschnitts maßgebend. Während dieses Abschnitts ist der Feuchtegehalt im Inneren der Zementsteinmatrix (abhängig vom Porengefüge und dem kritischen Benetzungsgrad der Oberfläche, siehe Kapitel 4.2.4.3) relativ hoch. Es wird daher davon ausgegangen, dass die relative Feuchte der Umgebung hinsichtlich der Ausbildung der Kapillarporosität und damit der kapillaren Leitfähigkeit des Betons während des betrachteten ersten Trocknungsabschnitts eine untergeordnete Rolle spielt.

Zusammenfassend ist die Leistungsfähigkeit des Kapillartransports unter typischen Winterbedingungen zum Ausschalzeitpunkt und während des ersten Trocknungsabschnitts stets höher als unter typischen Sommerbedingungen.

4.3.10. Einfluss des Klimas auf die Ausbildung der geschalteten Randzone vor Beginn der Ablagerungsvorgänge – Ablagerungsraum: 0 μm bis 1.500 μm Tiefe

4.3.10.1. Vorbemerkungen

In Kapitel 3.2.2 wurde dargelegt, dass für die Helligkeitswahrnehmung von Betonoberflächen die Ausbildung des oberflächennahen Gefüges sowie die Struktur der Oberfläche entscheidend sind. Finden im oberflächennahen Gefüge nach dem Ausschalen des Betons Portlandit-Ablagerungsvorgänge statt, ist für die endgültige Gefügeausbildung und damit das Erscheinungsbild der Oberfläche neben der Menge an kristallisiertem Portlandit insbesondere die Charakteristik des Gefüges und der Oberflächenstruktur vor Beginn der Ablagerungsvorgänge ausschlaggebend.

Bei der Untersuchung der charakteristischen Kennwerte der fleckigen Dunkelverfärbungen konnte eine vermehrte Ablagerung von Calciumhydroxid bis in eine Tiefe von maximal 100 μm bis 200 μm detektiert werden, siehe Kapitel 3.3.4.3. Die im aktuellen Kapitel dargestellten Versuche dienten dazu, das Gefüge in dieser unmittelbaren Randzone – im Folgenden auch als Portlandit-Ablagerungsraum bezeichnet – vor Beginn der Ablagerungsvorgänge in Abhängigkeit von den klimatischen Bedingungen bei der Herstellung zu charakterisieren.

Der kritische Radius von Portlandit bei der Kristallisation beträgt rund 50 nm, siehe Kapitel

4.2.2.3. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass sich durch die Ablagerungsvorgänge nur der Kapillarporenraum mit Radien größer 50 nm verändert. Da der Kapillarporenraum durch den w/z-Wert hinreichend beschrieben werden kann, wurde bei der Charakterisierung des Ablagerungsraums der w/z-Wert als Kennwert herangezogen. Der w/z-Wert wurde wiederum aus der Vickershärte des Zementsteins durch den Vergleich mit der Vickershärte von Kalibrierkörpern mit definiertem w/z-Wert abgeleitet.

In Vorversuchen wurde festgestellt, dass der Zementleim (im Gegensatz zum untersuchten Beton) bei der verwendeten Probekörpergeometrie zum Bluten neigt. Durch das Ansammeln von Blutwasser an der Prüfkörperoberfläche wird der Wasserzementwert im Inneren der Zementleim- bzw. Zementsteinprobekörper erniedrigt. Um diese Wasserzementwertreduzierung auch quantitativ erfassen zu können, wurde für jede Variation zudem das Blutwasser bestimmt und aus dem Versuchsergebnis der daraus resultierende mittlere Wasserzementwert im Kernbereich des Prüfkörpers abgeleitet.

4.3.10.2. Versuchsdurchführung

◇ Untersuchte Variationen

Da der Leim mit einem w/z-Wert von 0,53 in Vorversuchen stark zum Wasserabsondern (Bluten) neigte, wurden die Versuche abweichend von den Betonversuchen an einem Leim mit einem w/z-Wert von 0,43 durchgeführt.

◇ Herstellung und Lagerung der Prüfkörper

Die prismenförmigen Prüfkörper wurden in Stahlschalungen mit den Innenabmessungen 100 mm x 120 mm x 50 mm hergestellt, siehe Abbildung 66. Unmittelbar nach dem Mischvorgang wurde der Zementleim in die Schalung gefüllt. Ein Auslaufen von Wasser bzw. wässrigem Zementleim wurde verhindert, indem alle Schalungsstöße vorab mit Silikon abgedichtet wurden. Der flüssige Zementleim wurde leicht stohernd verdichtet.

Nach der Herstellung wurde der Zementleim mit einer Folie vor Wasserverlust geschützt und bis zum Ausschalzeitpunkt nach zwei Tagen bei 20 °C (Sommerbedingungen) bzw. bei 2 °C (Winterbedingungen) gelagert. Um zum Prüfzeitpunkt einen annähernd identischen Hydratationsgrad gewährleisten zu können, wurden alle Prüfkörper nach dem Ausschalen nach zwei Tagen bis zum Prüfzeitpunkt in einer auf 20 °C temperierten gesättigten Calciumhydroxidlösung



Abbildung 66: Schalung zur Herstellung der Prüfkörper

gelagert. Durch diese Lagerung konnte sichergestellt werden, dass keine Auslaugung von Calciumhydroxid im Randbereich der Prüfkörper während der Lagerung stattfand.

Aus den „Sommer-„ bzw. „Winterleimen“ wurde jeweils ein weiterer Prüfkörper zur Bestimmung des Blutwassers hergestellt. Die Herstellung und Lagerung erfolgte analog zu den Prüfkörpern, die für die Bestimmung der Vickershärte verwendet wurden.

◇ Herstellung und Lagerung der Kalibrierkörper

Neben den prismenförmigen Prüfkörpern wurden zylinderförmige Kalibrierkörper mit Wasserzementwerten von 0,30, 0,35, 0,40, 0,45 und 0,50 und einer Leimtemperatur von 20 °C hergestellt. Der Zementleim wurde unmittelbar nach dem Mischvorgang unter Vermeidung größerer Lufteinschlüsse in luftdicht verschließbare Polyethylen-Flaschen (Inhalt: 300 ml) gefüllt. Um Entmischungen des Zementleims zu vermeiden und damit sicherzustellen, dass der nominelle w/z-Wert laut Leimrezeptur dem Wasserzementwert im Inneren des Kalibrierprobekörpers

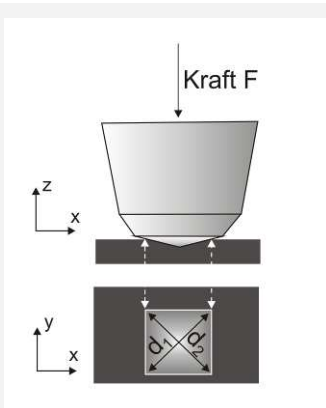


Abbildung 65: Prinzip der Vickershärteprüfung

entspricht, wurden die Prüfkörper bis zum Erhärten langsam in einem Probenwender rotiert. In einem Alter von zwei Tagen wurden die Kalibrierkörper ausgeschalt und analog zu den Prüfkörpern bis zum Prüfzeitpunkt in einer auf 20 °C temperierten gesättigten Calciumhydroxidlösung gelagert.

◇ Bestimmung der Vickershärte

Die Bestimmung der Vickershärte erfolgte in Anlehnung an DIN EN ISO 6507-1:2005. Bei diesem Prüfverfahren wird eine gleichseitige Diamantpyramide mit einem Öffnungswinkel von 136° unter einer festgelegten Prüfkraft F in den Prüfkörper eingedrückt, siehe Abbildung 65.

Mit Hilfe eines Messmikroskops wird die Länge der Diagonalen d_1 und d_2 des bleibenden Eindrucks festgestellt. Aus den beiden Diagonalen wird der Mittelwert $d = (d_1+d_2)/2$ errechnet. Die Vickershärte HV ergibt sich gemäß Gleichung Gl. 58.

$$HV = \frac{0,102 \cdot 2 \cdot F \cdot \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} \tag{Gl. 58}$$

mit:

HV Vickershärte [-]

F Prüfkraft [N]

d Mittelwert der Diagonalen d_1 und d_2 des bleibenden Eindrucks auf der Prüfoberfläche [mm]

Sowohl an den Prüfkörpern als auch an den Kalibrierkörpern wurde die Vickershärte in einem Alter von 65 Tagen bis 70 Tagen bestimmt. Die Prüfkraft betrug bei den Versuchen an den Prüfkörpern zwischen 98 N und 153 N, woraus Prüf-eindrücke mit Diagonalen zwischen 0,66 mm und 1,14 mm resultierten. Bei den Kalibrierkörpern wurde die Vickershärte mit einer Prüfkraft zwischen 20 N und 196 N und daraus resultierenden Eindruckdiagonalen von 0,61 mm bis 1,16 mm bestimmt. Die Einwirkdauer des Prüfstempels betrug bei allen Prüfungen 30 Sekunden.

An den Prüfkörpern wurde die Vickershärte in mehreren Tiefenschritten ausgehend von der geschalteten Oberfläche bis zu einer Tiefe von 1.500 µm bestimmt. Dazu wurde die Oberfläche in mehreren Schleifgängen mit Hilfe einer Präzisionsschleifmaschine auf die gewünschte Tiefe abgearbeitet. Die verwendete Diamant-Schleifscheibe wies die Körnung D15 auf. Nach jedem Schleifgang wurde die Vickershärte mit Hilfe des oben beschriebenen Verfahrens bestimmt. Je Tiefenlage wurden mindestens zehn Messwerte ermittelt. Der Mittelwert dieser Messwerte wurde für die weitere Auswertung herangezogen.

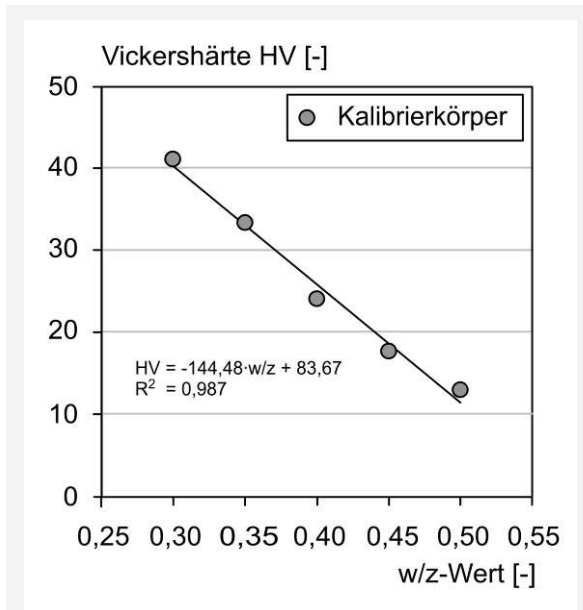


Abbildung 67: Zusammenhang zwischen dem w/z-Wert und der Vickershärte

Zur Bestimmung der Vickershärte der Kalibrierkörper wurden die Kalibrierkörper in zwei Hälften gesägt und die Bruchflächen ebenfalls mit einer Diamant-Schleifscheibe (Körnung D15) geschliffen. Anschließend wurde die Vickershärte mit dem oben beschriebenen Verfahren in Probenmitte bestimmt. Je Kalibrierkörper wurden mindestens zehn Messwerte ermittelt. Der Mittelwert dieser Messwerte wurde für die weitere Auswertung herangezogen.

◇ *Ermittlung des Blutwassers*

An jeweils einem unter Sommer- und Winterbedingungen separat hergestellten Probekörper wurde ab dem Zeitpunkt der Wasserzugabe das Blutwasser in einem Abstand von 20 Minuten (bis zu einem Alter von 3 Stunden) bzw. einer Stunde (zwischen 3 und 6 Stunden) ermittelt. Dazu wurde zum Prüfzeitpunkt das sich an der Probenoberfläche angesammelte klare Blutwasser mit einer Pipette abgezogen und das Gewicht des Blutwassers durch Wägung bestimmt. Das Blutwasser wurde nach der Wägung nicht mehr auf die Probenoberfläche zurückgegeben. Das Gesamtblutwasser ergab sich durch Aufsummierung der Einzelmesswerte.

4.3.10.3. Ergebnisse und Diskussion

◇ *w/z-Wert-Gradient im Portlandit-Ablagerungsraum*

In Abbildung 67 sind die Ergebnisse der Vickershärtemessungen an den Kalibrierkörpern darge-

stellt. Es zeigte sich eine lineare Beziehung zwischen dem w/z-Wert und der Vickershärte. Aus einer einfachen linearen Regression mit der Regressionsgerade $y = a \cdot x + b$ ergaben sich bei einem Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,987$ die Parameter $a = -144,48$ und $b = 83,67$.

Abbildung 68 zeigt den aus den gemessenen Vickershärten mit Hilfe der linearen Regression berechneten tiefenabhängigen w/z-Wert in der unmittelbaren Randzone der Sommer- bzw. Winterprüfkörper.

Sowohl bei dem bei 2 °C als auch bei dem bei 20 °C gelagerten Prüfkörper bildete sich ein deutlicher w/z-Wert-Gradient bis in eine Tiefe von rund 250 µm aus. Der w/z-Wert-Unterschied zwischen 0 µm und 1.500 µm betrug beim Sommerprüfkörper (Variation F20-L20) 0,083, beim Winterprüfkörper (Variation F10-L2) 0,071.

Die gemessenen Blutwassermengen unter Sommer- bzw. Winterbedingungen betragen in Summe 56,1 ml/dm³ bzw. 71,8 ml/dm³. Daraus resultiert ein mittlerer w/z-Wert von 0,388 (Variation F20-L20) bzw. 0,375 (Variation F10-L2). Es ergab sich eine gute Übereinstimmung zwischen den auf Grundlage der Vickershärtemessung ermittelten und den auf Grundlage der Blutwasseruntersuchung bestimmten w/z-Werten im Kernbereich der Prüfkörper (Abstand zur geschalteten Oberfläche: mindestens 250 µm), siehe Abbildung 68. Dieses Ergebnis lässt den Schluss zu, dass für die sich mit zunehmendem Abstand zur geschalteten Oberfläche nur marginal verändern-

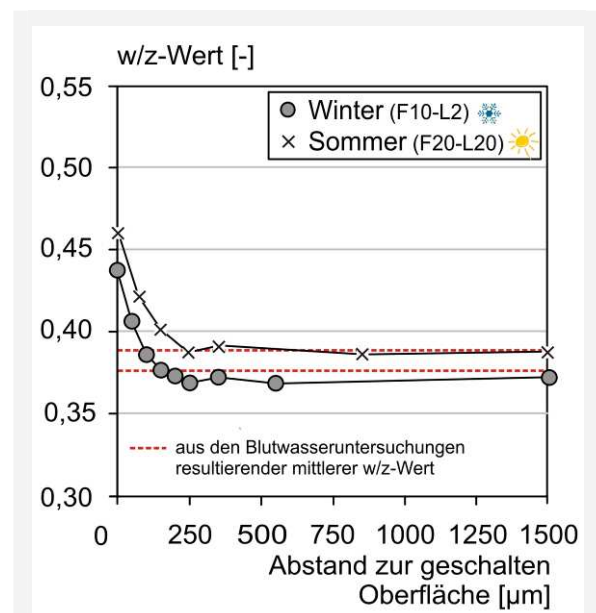


Abbildung 68: Tiefenabhängiger w/z-Wert in der unmittelbaren Randzone des Zementsteins (0 µm bis 1.500 µm Abstand zur geschalteten Oberfläche) der Sommer- bzw. Winterprüfkörper, w/z-Wert der Ausgangsmischung: 0,43

den Differenzen zwischen den w/z -Werten der Sommer- und Winterprüfkörper allein das unterschiedliche Blutverhalten der unterschiedlich temperierten Leime verantwortlich ist und somit keine direkte Beeinflussung des Klimas auf die Ausbildung des tiefenabhängigen w/z -Werts im Portlandit-Ablagerungsraum besteht.

Da die Betone in Vorversuchen im Gegensatz zu den Zementleimen weder unter Sommer noch unter Winterbedingungen zum Bluten neigten, wurde das unterschiedliche Blutverhalten der „Sommer-“ und „Winterleime“ für die weitere Diskussion nicht berücksichtigt.

◇ Einfluss des Klimas auf das Volumen des Portlandit-Ablagerungsraums zum Ausschalzeitpunkt der Betonprobekörper

Aufgrund des für Portlandit bestimmten kritischen Radius $r^* = 50$ nm, siehe Kapitel 4.2.2.3, kann eine Kristallisation von Portlandit erst in Poren mit Porenweiten von minimal 100 nm stattfinden. Zur Charakterisierung des Portlandit-Ablagerungsraums kann also die Kapillarporosität des Betons in der unmittelbaren Randzone zum Ausschalzeitpunkt herangezogen werden.

Nach POWERS korreliert das Kapillarporenvolumen sowohl mit dem w/z -Wert als auch mit dem Hydratationsgrad, siehe Kapitel 4.2.1.2. Da die durchgeführten Versuche zeigten, dass das Klima die Ausbildung des w/z -Wert-Gradienten nicht beeinflusst, unterscheidet sich der Portlandit-Ablagerungsraum der „Sommer-“ und „Winterbetone“ vor Beginn der Ablagerungsvorgänge lediglich aufgrund eines unterschiedlichen Hydratationsgrads der Betone zum Ausschalzeitpunkt. Unter der Annahme, dass der in Kapitel 4.3.9 bestimmte QSD-Kapillarporenraum vollständig als Portlandit-Ablagerungsraum zur Verfügung steht, ist nicht nur das Kapillarporenvolumen des Transportraums, sondern auch das Volumen des Portlandit-Ablagerungsraums unter Sommerbedingungen um 45 % geringer als unter Winterbedingungen.

4.3.11. Einfluss des Klimas auf die Ausbildung der geschalteten Randzone nach den Ablagerungsvorgängen

4.3.11.1. Versuchsdurchführung

Die Untersuchungen wurden an Dünnschliffen aus Beton durchgeführt. Dazu wurden aus den Betonprobekörpern, welche unter Sommer- (Va-

riation F20-L20-L20/65) bzw. Winterbedingungen (Variation F10-L2-L2/95) hergestellt wurden, nach Abschluss der Untersuchungen zum Verfärbungsgrad Prismen mit den Abmessungen von rund 10 cm x 3 cm x 2 cm ($l \times b \times h$) herausgesägt. Das optische Erscheinungsbild der Prismenoberflächen war charakteristisch für den gesamten Betonprobekörper. Die Betonprobekörper waren zum Zeitpunkt der Prismenentnahme zwischen 180 und 250 Tagen alt. Aus den Prismen wurden senkrecht zur Oberfläche Dünnschliffe mit einer Dicke von 25 μ m angefertigt.

An den Dünnschliffen wurden rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zur Visualisierung des tiefenabhängigen Gefüges durchgeführt. Darüber hinaus wurde mit Hilfe der Röntgenmikroanalyse (EDX-Analyse) der Calciumbestand des oberflächennahen Bereichs anhand von mappings ermittelt. Die Methodik beider Verfahren wurde bereits detailliert in Kapitel 3.3.3.2 und Kapitel 3.3.3.3 beschrieben.

Bei allen durchgeführten EDX-Analysen wurde eine Anregungsspannung von 15 keV verwendet. Die Analysedauer betrug bei der Probe aus dem Beton der Variation F10-S2-L2/95 („Winterbeton“) 12 Stunden. Da sich das qualitative Analyseergebnis zwischen einer Analysedauer von 2 und 12 Stunden nicht veränderte, wurde die Analysedauer bei der Probe aus dem Beton der Variation F20-S20-L20/65 („Sommerbeton“) auf 2,5 Stunden verkürzt. Ziel der EDX-Analysen war es, aufzuzeigen, ob zwischen den untersuchten Betonen absolut (im gesamten analysierten Bereich) bzw. lokal (z.B. nur im oberflächennahen Bereich) Unterschiede im Calciumvorkommen bestehen.

4.3.11.2. Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 69 und Abbildung 70 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des oberflächennahen Gefüges der unter Sommer- (Variation F20-L20-L20/65) bzw. Winterbedingungen (Variation F10-L2-L2/95) hergestellten Betone in jeweils 250-facher (linkes Bild, Bildbreite 460 μ m) und 500-facher (rechtes Bild, Bildbreite 230 μ m) dargestellt. Bei beiden Variationen wurden sechs Bereiche des Dünnschliffs rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Von jedem untersuchten Bereich wurden Bilder in den Vergrößerungen 50-fach, 100-fach, 250-fach, 500-fach, 1.000-fach und 2.500-fach angefertigt. Bei den dargestellten Abbildungen handelt es sich jeweils um charakteristische Bilder für den untersuchten Dünnschliff.

Die in Kapitel 3.3.4.3 an Bauwerksproben gefundene Korrelation zwischen einem sehr dichten oberflächennahen Gefüge und dem Auftreten von fleckigen Dunkelverfärbungen konnte anhand der untersuchten Dünnschliffe aus den Laborproben verifiziert werden. Der „Winterbeton“ F10-S2-L2/95 mit einem verfärbten Flächenanteil von 41 % wies ein sehr dichtes oberflächennahes Gefüge auf, während am „Sommerbeton“ F20-L20-S20/65 mit einem verfärbten Flächenanteil von kleiner 1 % ein deutlich poröseres Gefüge beobachtet werden konnte.

In Abbildung 71 und Abbildung 72 sind die Ergebnisse der EDX-Analysen dargestellt. Jeweils im linken Bildteil ist das Calciumvorkommen des analysierten Bereichs dargestellt. Je mehr Calcium während der gesamten Messzeit an einer Stelle detektiert wurde, desto dunkler erscheint diese Stelle. Zum besseren Verständnis wurden zudem im rechten Bildteil die entsprechenden rasterelektronenmikroskopischen Bilder des Analysebereichs dargestellt. Sämtliche mappings wurden bei einer 200-fachen Vergrößerung

durchgeführt, der analysierte Bereich weist eine Breite von rund 580 μm auf.

Die Ergebnisse der EDX-mappings bestätigen die Ergebnisse der EDX-Analysen, die im Rahmen der Untersuchungen an Bauwerksproben durchgeführt wurden, siehe Kapitel 3.3.4.3. An den untersuchten Bauwerksproben wurde in den dunkel verfärbten Bereichen stets ein höheres Ca/Si-Verhältnis als in den unverfärbten Bereichen detektiert. Dieses höhere Ca/Si-Verhältnis konnte in Kapitel 3.4 auf ein erhöhtes Vorkommen an Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), später durch Carbonatisierung an Calciumcarbonat (CaCO_3) im oberflächennahen Bereich der dunkel verfärbten Bereiche zurückgeführt werden. Im Rahmen der Untersuchungen an den Bauwerksproben wurde jedoch lediglich der integrale Calciumgehalt über eine bestimmte Fläche ermittelt. Mit Hilfe der mappings und dem Vergleich mit den jeweils korrespondierenden REM-Aufnahmen konnten anhand der Untersuchungen an den Laborbetonen nun die Bereiche, die lokal ein höheres Calciumvorkommen aufweisen, exakt

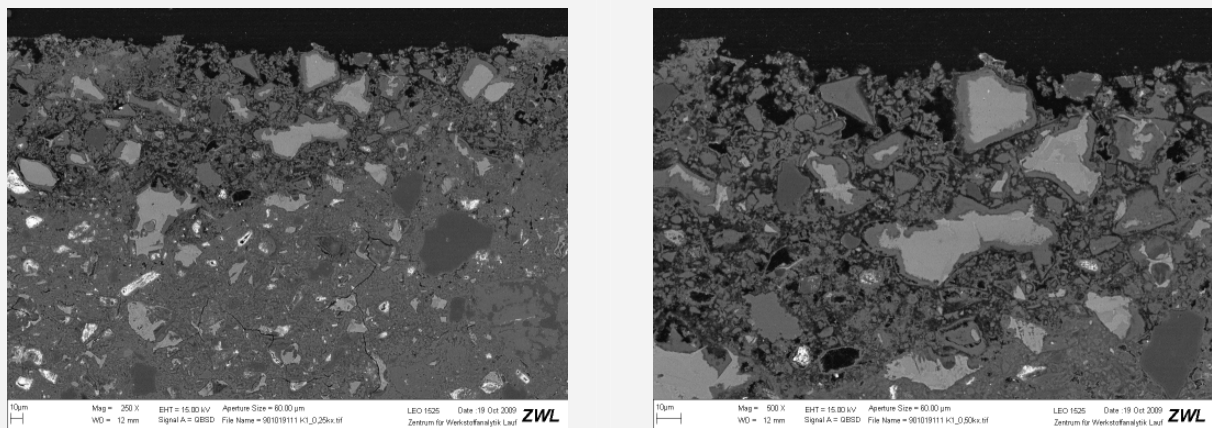


Abbildung 69: „Sommerbeton“ (Variation F20-S20-L20/65): rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des oberflächennahen Gefüges in 250-facher (links, Bildbreite: 460 μm) und 500-facher (rechts, Bildbreite: 230 μm) Vergrößerung, verfärbter Flächenanteil $A_{d,F20-S20-L20/65}$ gemäß Kapitel 4.3.2: < 1 %

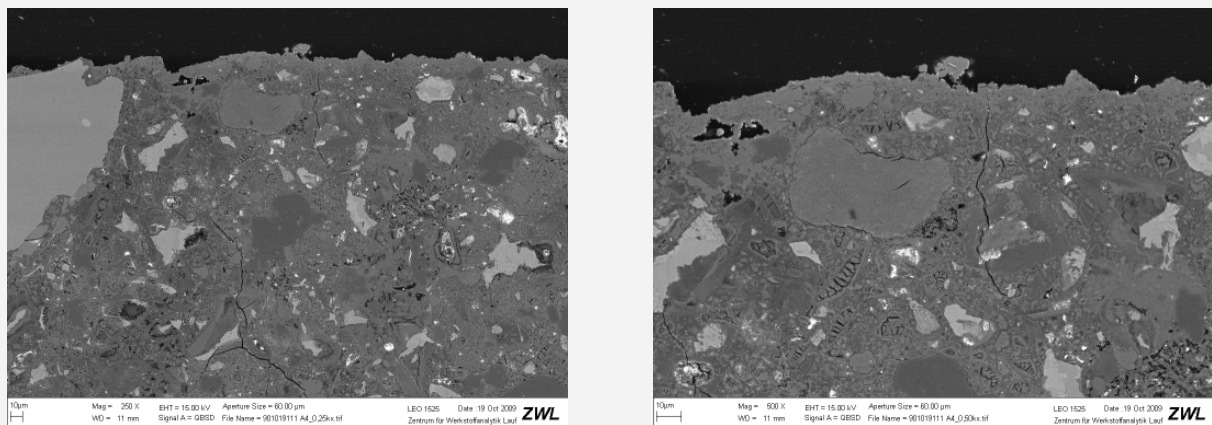


Abbildung 70: „Winterbeton“ (Variation F10-S2-L2/95): rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des oberflächennahen Gefüges in 250-facher (links, Bildbreite: 460 μm) und 500-facher (rechts, Bildbreite: 230 μm) Vergrößerung, verfärbter Flächenanteil $A_{d,F10-S2-L2/95}$ gemäß Kapitel 4.3.2: 41 %

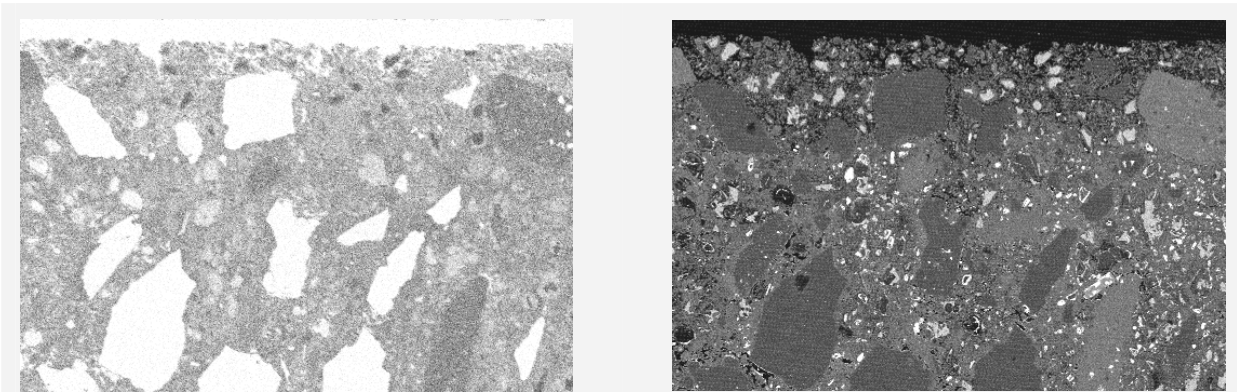


Abbildung 71: „Sommerbeton“ (Variation F20-S20-L20/65): Calciumvorkommen (links) und rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des oberflächennahen Gefüges in 200-facher Vergrößerung (rechts, Bildbreite: 580 µm)

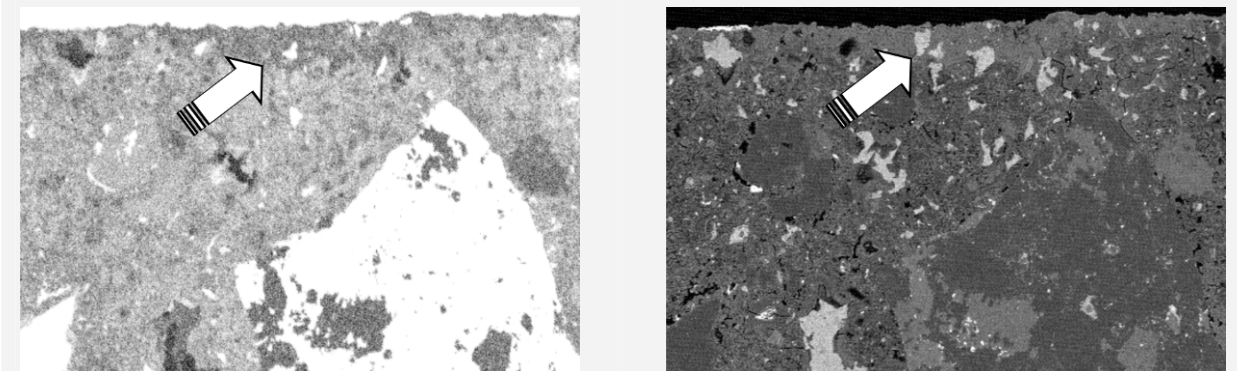


Abbildung 72: „Winterbeton“ (Variation F10-S2-L2/95): Calciumvorkommen (links) und rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des oberflächennahen Gefüges in 200-facher Vergrößerung (rechts, Bildbreite: 580 µm), Kennzeichnung des Bereichs mit erhöhtem Calciumvorkommen durch einen Pfeil

lokalisiert werden.

Es zeigte sich, dass im oberflächennahen Gefüge des „Winterbetons“ F10-S2-L2/95 eine vermehrte Menge an Calciumverbindungen vorhanden ist, siehe Abbildung 72, links, und dieser Bereich exakt mit der Verdichtung des oberflächennahen Gefüges korreliert, siehe Abbildung 72, rechts. Der Bereich mit einem erhöhten Calciumvorkommen wurde in Abbildung 72 mit einem Pfeil gekennzeichnet. Dagegen konnte am „Sommerbeton“ F20-L20-S20/65 mit Hilfe der mappings kein charakteristischer Bereich mit einem erhöhten Vorkommen an Calcium detektiert werden, siehe Abbildung 71, links.

4.3.12. Einfluss der Gesteinskörnung auf die Ausbildung der fleckigen Dunkelverfärbungen

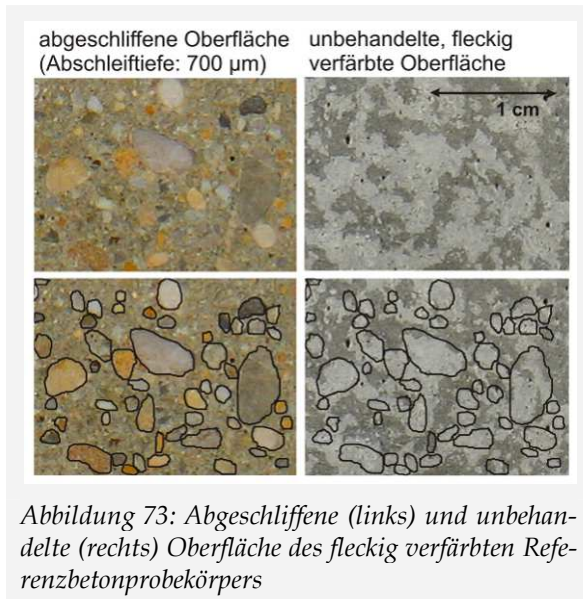
4.3.12.1. Versuchsdurchführung

Um zu klären, ob bzw. inwieweit die unmittelbar unterhalb der Oberfläche liegende Gesteinskörnung die Ausbildung der fleckigen Dunkelver-

färbungen beeinflusst, wurden zwei sondierende Versuche durchgeführt.

In einem ersten sondierenden Versuch wurde ein fleckig verfärbter Betonprobekörper bis auf eine Tiefe von 700 µm mit einer Präzisions-schleifmaschine abgeschliffen. Sowohl vor als auch nach dem Abschleifen des Probekörpers wurde die Oberfläche fotografiert, siehe Abbildung 73, oben. In dem Foto der abgeschliffenen Oberfläche wurden die Gesteinskörner markiert und die Markierungen auf das Foto der ursprünglichen unbehandelten und fleckig verfärbten Oberfläche übertragen, siehe Abbildung 73, unten. Ziel dieser Vorgehensweise war es, eine etwaige Korrelation zwischen der Lage der unmittelbar unterhalb der Oberfläche befindlichen Gesteinskörner und den unverfärbten Bereichen zu finden.

Auch der zweite sondierende Versuch sollte dazu dienen, etwaige Abweichungen im Verfärbungsgrad bzw. in der Ausbildung der fleckigen Dunkelverfärbungen aufgrund eines differierenden Größtkorns bzw. aufgrund fehlender Gesteinskörnung zu dokumentieren und – wenn möglich – Rückschlüsse auf den Transportweg



und die Transportmechanismen während der Entstehung von fleckigen Dunkelverfärbungen zu ziehen.

Dazu wurden jeweils zwei Probekörper aus einem Mörtel 0/2 gemäß Tabelle 5, Seite 63 (Variation: kleineres Größtkorn) sowie aus einem Leim (Variation: ohne Gesteinskörnung) mit jeweils einem w/z -Wert von 0,53 hergestellt. Die Probekörper wurden in Anlehnung an die in Kapitel 4.3.5.1 beschriebene Vorgehensweise identisch zu den Betonprobekörpern unter Winterbedingungen hergestellt und gelagert (Frischmörtel- bzw. Frischleimtemperatur: 10 °C, Lagerungstemperatur in Schalung: 2 °C, Klima nach dem Ausschalen: 2 °C/95 % r.F.). Abweichend zu den Betonprobekörpern wiesen die Mörtel- und Zementsteinprobekörper kleinere Abmessungen auf. Die Dokumentation des optischen Erscheinungsbilds erfolgte gemäß Kapitel 4.3.5.2.

4.3.12.2. Ergebnisse

Abbildung 73 zeigt jeweils einen Ausschnitt der abgeschliffenen Oberfläche (links, Abschleiftiefe: 700 µm) sowie der unbehandelten Oberfläche (rechts) des fleckig verfärbten Betonprobekörpers. Bei den Fotos der abgeschliffenen Oberfläche wurde die Farbsättigung mit einem Bildbearbeitungsprogramm erhöht, um die Gesteinskörner optisch deutlicher von der umgebenden Zementsteinmatrix abzugrenzen. Im jeweils unteren Bildteil wurde die Lage der unmittelbar unterhalb der Oberfläche liegenden größeren Gesteinskörner durch grafisches Hervorheben der Umrisse gekennzeichnet.

Die Darstellung zeigt, dass innerhalb des untersuchten Bildausschnitts eine eindeutige Korrelation zwischen der Lage der unmittelbar unterhalb der Oberfläche befindlichen Gesteinskörner und den unverfärbten Bereichen besteht.

Abbildung 74 zeigt das optische Erscheinungsbild des reinen Zementsteinprobekörpers (links) bzw. des Mörtelprobekörpers mit einem Größtkorn von 2 mm (Mitte). In Abbildung 74, rechts ist zur besseren Beurteilung der Ergebnisse zudem das optische Erscheinungsbild des Betonprobekörpers mit einem Größtkorn von 16 mm dargestellt.

Der reine Zementsteinprobekörper, siehe Abbildung 74, links, war zum Untersuchungszeitpunkt nach 63 Tagen auf annähernd der gesamten Oberfläche gleichmäßig dunkel verfärbt, d.h., die Oberfläche wies nahezu keine hellen, unverfärbten Bereiche auf. Die für die verfärbten Betonprobekörper typische Fleckigkeit mit deutlich lokal abgegrenzten Hell-Dunkel-Kontrasten wurde am Zementsteinprobekörper nicht beobachtet.



Dagegen wies der Mörtelprobekörper, siehe Abbildung 74, Mitte, analog zum Betonprobekörper, siehe Abbildung 74, rechts eine fleckig verfärbte Oberfläche, d.h. eine Ansammlung lokal begrenzter, dunkler Bereiche auf einer ursprünglich hellen Sichtbetonoberfläche auf. Im Vergleich zum Betonprobekörper waren jedoch die lokalen Abmessungen sowohl der dunkel verfärbten als auch der hellen, unverfärbten Bereiche auf der Mörteloberfläche kleiner, so dass sich auf der Oberfläche des Mörtelprobekörpers ein deutlich „feineres Fleckenbild“ ergab.

Die Ergebnisse beider Versuche belegen, dass die Gesteinskörnung einen ausschlaggebenden Einfluss auf das optische Erscheinungsbild der Oberfläche ausübt.

4.4. ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION: URSÄCHLICHE MECHANISMEN UND KLIMA- TISCHER EINFLUSS AUF DIE ENTSTEHUNG FLECKIGER DUNKELVERFÄRBUNGEN

◇ *Transport- und Kristallisationsvorgänge bei der Entstehung der fleckigen Dunkel- verfärbungen*

In Kapitel 4.2 wurden auf der Basis der an Bauwerksproben gewonnenen Erkenntnisse mit Hilfe von Literaturdaten und weiterführenden Überlegungen die theoretischen Grundlagen für die Transport- und Kristallisationsvorgänge im Zementstein bei der Entstehung von fleckigen Dunkelverfärbungen erarbeitet. Dabei wurden die physikalischen und chemischen Vorgänge im Zementstein während der Hydratation und der Trocknung des Betons separat erörtert. Weiterführende Laborversuche konnten einen Einfluss der oberflächennahen Gesteinskörnung auf das entstehende Erscheinungsbild der verfärbten Betonoberfläche nachweisen, siehe Kapitel 4.3.12. Im Folgenden werden alle theoretisch und versuchstechnisch gewonnenen Erkenntnisse zusammengeführt und die für die Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen maßgebenden Transportmechanismen und Kristallisationsvorgänge zusammenfassend aufgezeigt.

Ausgangspunkt der Untersuchungen zur Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen war die an Bauwerksproben gewonnene Erkenntnis, dass für die dunkle Farbgebung der verfärbten Sichtbetonoberflächen eine vermehrte Ablage-

rung von Calciumhydroxid (Portlandit) im oberflächennahen Gefüge des Betons ursächlich ist.

Calciumhydroxid entsteht bei der Hydratation des Zements und liegt zum Teil gelöst in der Porenlösung vor. Ein Transport von Calciumhydroxid aus dem Betoninneren an die Betonoberfläche kann nur in gelöster Form zusammen mit der Porenlösung stattfinden. Da gerade in den ersten Tagen der Hydratation eine Sättigung, teilweise sogar eine Übersättigung der Porenlösung bezüglich Calciumhydroxids vorliegt, fällt infolge eines Wasserentzugs, z.B. infolge der Verdunstung des Lösungsmittels aus der Porenlösung, festes Calciumhydroxid an der Trocknungsfront aus.

Wird der Beton in der Schalung vor Austrocknung geschützt, befindet er sich zum Zeitpunkt des Ausschalens in einem wassergesättigten Zustand. Unmittelbar nach dem Ausschalen setzt abhängig von den Witterungsbedingungen der erste Trocknungsabschnitt ein, welcher eine Verdunstung der Porenlösung und damit auch die Ablagerung von Calciumhydroxid im oberflächennahen Gefüge des Betons bedingt. Resultierend aus den Verdunstungsvorgängen an der Betonoberfläche entsteht im Inneren des Betons ein Feuchtegefälle, welches als treibendes Potential für eine Kapillarwasserbewegung der Porenlösung und des in der Porenlösung gelösten Calciumhydroxids an die Betonoberfläche wirkt.

Dieser Transport kann jedoch nur solange ungestört stattfinden und damit der erste Trocknungsabschnitt nur so lange andauern, solange aufgrund einer ausreichenden kapillaren Leitfähigkeit des Betons die aus dem Betoninneren an die Oberfläche nachtransportierte Porenlösungsmenge der verdunsteten Wassermenge entspricht. Wird weniger Porenlösung aus dem Betoninneren nachtransportiert als an der Oberfläche verdunstet, unterschreitet der Feuchtegehalt an der Oberfläche im weiteren Verlauf den maximalen hygroscopischen Feuchtegehalt des Betons, wodurch sich die Trocknungsfront ins Betoninnere verlagert und der zweite Trocknungsabschnitt beginnt. Da im zweiten Trocknungsabschnitt die Verdunstung nicht mehr an der Oberfläche des Betons und aus den oberflächennahen Kapillarporen, sondern aus den tiefer liegenden Kapillarporen erfolgt und das Calciumhydroxid somit weiter im Betoninneren ausfällt, verlieren ab diesem Zeitpunkt die weiteren Vorgänge ihre Relevanz im Hinblick auf die Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen.

Der Transport des in der Porenlösung gelösten und später an der Betonoberfläche abgelagerten Calciumhydroxids wird durch die Gesteinskör-

ner behindert. Erst durch diese Behinderung entsteht das charakteristische fleckige Erscheinungsbild der Verfärbungen, die geometrische Ausdehnung der Verfärbungen wird durch die Größe der „Transportbarrieren“, d.h. durch die Größe der Gesteinskörnung bestimmt. Wäre keine Gesteinskörnung vorhanden, könnten der Transport der Porenlösung vom Zementsteininneren an die Oberfläche und die anschließenden Ablagerungsvorgänge von Calciumhydroxid im oberflächennahen Gefüge ungehindert über den gesamten Querschnitt stattfinden. Die Folge davon wäre eine gleichmäßige Dunkelverfärbung auf der gesamten Oberfläche.

◇ *Versuchstechnische Erfassung des Phänomens, Arbeitshypothesen*

In den Kapiteln 4.3.5 bis 4.3.11 wurde das Phänomen der fleckigen Dunkelverfärbungen im Labor nachgestellt und die klimatischen Einflussfaktoren auf den Verfärbungsgrad der Sichtbetonoberfläche, die Verdunstungsrate, den Hydratationsfortschritt, die Entwicklung der Porenlösung und die Ausbildung des Porengefüges bestimmt.

Der für die fleckigen Dunkelverfärbungen ursächliche Portlandit-Ablagerungsprozess kann durch zwei Teilprozesse beschrieben werden: (a) Transport des in der Porenlösung gelösten Calciumhydroxids aus dem Inneren an die Betonoberfläche und (b) Kristallisation des Portlandits im oberflächennahen Porenraum durch Entzug des Lösungsmittels infolge Trocknung. Auf Grundlage dieser Erkenntnis wurden in Kapitel 4.3 zwei Arbeitshypothesen formuliert. Danach ist das Potential eines Betons, fleckige Dunkelverfärbungen auszubilden umso größer,

- je größer die im oberflächennahen Gefüge während des ersten Trocknungsabschnitts abgelagerte Menge an Portlandit ist (Arbeitshypothese 1) und
- je kleiner das Volumen des als Portlandit-Ablagerungsraum zur Verfügung stehenden Porenraums vor Beginn der Ablagerungsvorgänge ist (Arbeitshypothese 2).

Die Menge des im oberflächennahen Gefüge abgelagerten Portlandits korreliert dabei sowohl mit der Dauer des ersten Trocknungsabschnitts als auch mit der Calciumhydroxidkonzentration in der Porenlösung. Die abgelagerte Portlanditmenge ist somit umso größer,

- je länger der erste Trocknungsabschnitt andauert und

- je mehr Calciumhydroxid während des ersten Trocknungsabschnitts in der Porenlösung vorhanden ist.

Während das Klima sich bis zum Ausschaltzeitpunkt nur auf die sogenannten „internen Faktoren“ bei der Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen, den Hydratationsfortschritt, die Ausbildung der Porosität und die Entwicklung der Porenlösung, auswirkt, beeinflusst das Klima nach dem Ausschalen auch den sogenannten „externen Faktor“, die Verdunstungsrate an der Oberfläche des Betons.

Im Folgenden werden charakteristische Kennwerte definiert, anhand derer mit Hilfe der Versuchsergebnisse der Einfluss des Klimas auf die internen sowie externen Faktoren erfasst werden kann.

◇ *Definition der charakteristischen Kennwerte*

Die Dauer des ersten Trocknungsabschnitts wird sowohl durch die Verdunstungsrate als auch durch die kapillare Leitfähigkeit des Betons bestimmt, siehe Kapitel 4.2.4.2. Während die Verdunstungsrate als erster charakteristischer Kennwert zur Beurteilung des klimatischen Einflusses auf die Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen mit Hilfe empirischer Berechnungsansätze direkt quantitativ bestimmt werden kann, kann eine exakte Erfassung der kapillaren Leitfähigkeit eines Stoffes nur bei Kenntnis des Feuchteleitkoeffizienten erfolgen. Eine Berechnung des Feuchteleitkoeffizienten für Beton im jungen Alter ist praktisch jedoch nicht möglich, siehe Kapitel 4.2.4.4. Als charakteristischer Kennwert für die kapillare Leitfähigkeit wird daher im Folgenden die Kapillarporosität herangezogen. Als Voraussetzung dabei gilt: je kleiner die Kapillarporosität des Transportraums ist, desto kürzer ist bei identischer Verdunstungsrate die Dauer des ersten Trocknungsabschnitts. Dadurch sinkt die Menge des im oberflächennahen Gefüge kristallisierten Portlandits, wodurch sich gemäß Arbeitshypothese 1 der Verfärbungsgrad der Sichtbetonoberfläche verringert (Voraussetzung: identisches oberflächennahes Gefüge vor Beginn der Ablagerungsvorgänge).

Die Menge des im oberflächennahen Gefüge kristallisierten Portlandits korreliert zudem mit der Calciumhydroxidkonzentration in der Porenlösung zum Ausschaltzeitpunkt. Da wiederum ein direkter Zusammenhang zwischen der Calciumhydroxidkonzentration und der Calciumionenkonzentration in der Porenlösung besteht, stellt die Calciumionenkonzentration in der Porenlösung einen weiteren charakteristischen

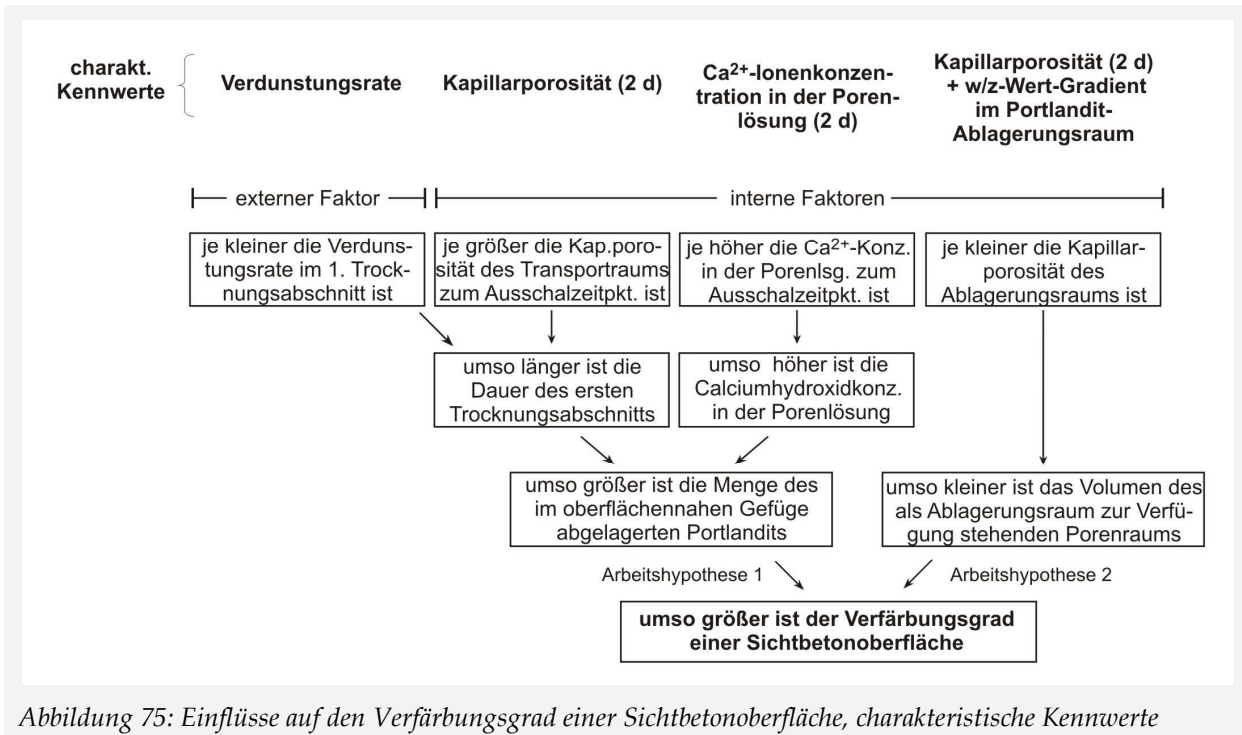


Abbildung 75: Einflüsse auf den Verfärbungsgrad einer Sichtbetonoberfläche, charakteristische Kennwerte

Kennwert dar, wobei steigende Calciumionenkonzentrationen gemäß Arbeitshypothese 1 eine stärker verfärbte Sichtbetonoberfläche hervorrufen (Voraussetzung: identisches oberflächennahes Gefüge vor Beginn der Ablagerungsvorgänge).

Den dritten charakteristischen Kennwert stellt die Kombination der Kapillarporosität zum Ausschaltzeitpunkt mit dem w/z-Wert-Gradienten im Portlandit-Ablagerungsraum dar. Anhand dieses Kennwerts kann eine qualitative Aussage zur tiefenabhängigen Kapillarporosität im oberflächennahen Portlandit-Ablagerungsraum getroffen werden. Dabei gilt gemäß Arbeitshypothese 2: Je geringer das Volumen des als Ablagerungsraum zur Verfügung stehenden Porenraums ist, desto größer ist das Potential eines Betons, fleckige Dunkelverfärbungen auszubilden (Voraussetzung: identische Menge an abgelagertem Portlandit).

Abbildung 75 gibt einen schematischen Überblick über die Einflussgrößen auf den Verfärbungsgrad der Sichtbetonoberfläche sowie über die für die Auswertung der Ergebnisse herangezogenen charakteristischen Kennwerte.

◇ Variation der klimatischen Bedingungen nach dem Ausschalen des Betons

Im Folgenden wird der Einfluss eines nach dem Ausschalen des Betons variierenden Klimas anhand der unter Winterbedingungen hergestellten Betone diskutiert. Randbedingung der Diskus-

sion ist, dass sich die klimatischen Bedingungen bis zum Ausschaltzeitpunkt nicht unterscheiden, und somit sowohl die Frischbetontemperaturen, hier: 10 °C, als auch die Lagerungstemperaturen des Betons in Schalung, hier: 2 °C, jeweils identisch sind. Unter dieser Voraussetzung entsprechen sich zum Ausschaltzeitpunkt die charakteristischen Kennwerte Calciumionenkonzentration in der Porenlösung, Kapillarporenvolumen und Porenvolumen des Ablagerungsraums. Resultierend hieraus stellt die Verdunstungsrate innerhalb der untersuchten Szenarien den einzigen variablen Parameter dar.

In Abbildung 76 ist der verfärbte Flächenanteil der relevanten Betonvariationen der jeweils für den ersten Trocknungsabschnitt berechneten Verdunstungsrate gegenübergestellt. Dabei zeigt sich, dass ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Verdunstungsrate im ersten Trocknungsabschnitt und dem Verfärbungsgrad der Sichtbetonoberfläche besteht: der Anteil der verfärbten Fläche an der Gesamtfläche verringert sich mit steigender Verdunstungsrate während des ersten Trocknungsabschnitts. Diese Korrelation bestätigt die vorab formulierte Arbeitshypothese 1, da mit steigender Verdunstungsrate die Dauer des ersten Trocknungsabschnitts sinkt, wodurch bei identischer Calciumhydroxidkonzentration wiederum die Menge des im oberflächennahen Bereich abgelagerten und für die fleckigen Dunkelverfärbungen ursächlichen Portlandits verringert wird.

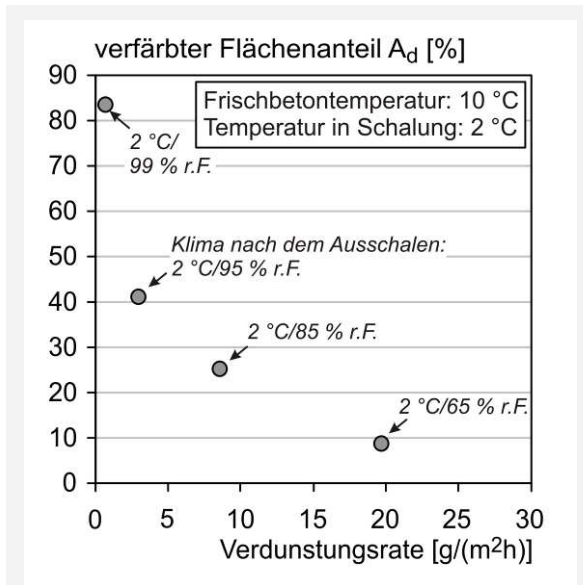


Abbildung 76: Zusammenhang zwischen dem Verfärbungsgrad der Sichtbetonoberflächen und der Verdunstungsrate im ersten Trocknungsabschnitt bei identischen Herstell- und Lagerungsbedingungen bis zum Ausschaltzeitpunkt

Die Ergebnisse belegen, dass die Entstehung von fleckigen Dunkelverfärbungen bei einem Klima, welches eine geringe Verdunstungsrate an der Oberfläche hervorruft, begünstigt ist. In der Baupraxis sollte es daher im Hinblick auf das Erreichen gleichmäßiger, unverfärbter Oberflächen vermieden werden, unter Winterbedingungen hergestellte Sichtbetone bei hohen relativen Luftfeuchten, geringen Temperaturen sowie geringen Windgeschwindigkeiten auszuschalen, siehe auch Kapitel 6 „Baupraktische Empfehlungen“.

◇ Variation der klimatischen Bedingungen während der Herstellung und der Lagerung des Betons bis zum Ausschaltzeitpunkt

Im Folgenden wird der Einfluss des Klimas auf die Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen unter Variation der Frischbeton- und Lagerungstemperaturen bis zum Ausschaltzeitpunkt diskutiert. Randbedingung der Diskussion ist, dass die klimatischen Bedingungen nach dem Ausschalen jeweils identisch sind. Vereinfachend wird als Verdunstungsrate der Betone, deren Lagerungstemperatur in Schalung nicht der Umgebungstemperatur nach dem Ausschalen entspricht, diejenige Verdunstungsrate angenommen, welche sich bei identischer Oberflächen- und Umgebungstemperatur einstellt. Dadurch wird die Verdunstungsrate als möglicher Einflussparameter auf den Verfärbungsgrad der Be-

tone eliminiert, als mögliche Einflussgrößen verbleiben die charakteristischen Kenngrößen Kapillarporosität, Calciumionenkonzentration und Volumen des Portlandit-Ablagerungsraums zum Ausschaltzeitpunkt.

In Abbildung 77 sind jeweils zwei Betone mit variierenden Frischbeton- (10 °C bzw. 20 °C) und Lagerungstemperaturen in Schalung (2 °C bzw. 20 °C) bei drei verschiedenen Verdunstungsraten gegenübergestellt.

Bei identischer Verdunstungsrate nach dem Ausschalen verbesserte sich das optische Erscheinungsbild der Betone hinsichtlich fleckiger Dunkelverfärbungen mit steigender Frischbeton- und Lagerungstemperaturen in Schalung. Dieser optische Effekt ist als Produkt einer geringeren Kapillarporosität, einer geringeren Calciumhydroxidkonzentration und einem geringeren Volumen des Portlandit-Ablagerungsraums zum Ausschaltzeitpunkt zu werten.

Während die ersten beiden Aspekte jedoch gemäß Arbeitshypothese 1 den Verfärbungsgrad der Sichtbetonoberflächen verringern, resultiert aus einer Verringerung des Portlandit-Ablagerungsraums gemäß Arbeitshypothese 2 ein höherer Verfärbungsgrad. Die beiden Arbeitshypothesen stehen sich damit im Hinblick auf den sich ausbildenden Verfärbungsgrad konkurrierend gegenüber. Da bei erhöhten Frischbeton- und Lagerungstemperaturen des Betons jedoch im Rahmen der Betonversuche stets ein geringerer Verfärbungsgrad beobachtet werden konnte, dominieren bei den untersuchten Temperaturvariationen offensichtlich die für die Arbeitshypo-

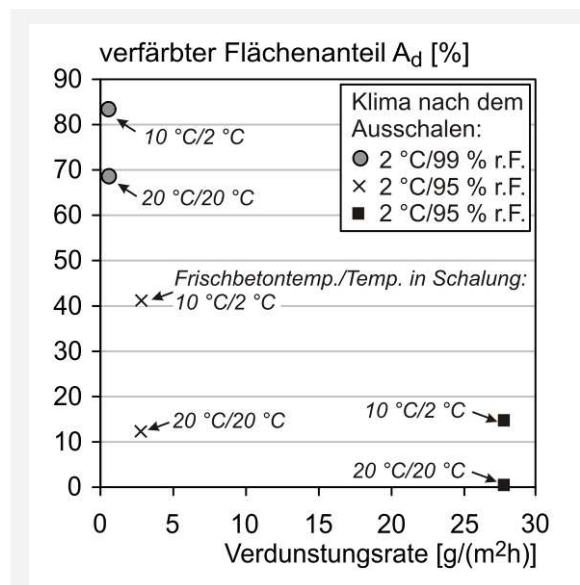


Abbildung 77: Einfluss variierender Frischbeton- und Lagerungstemperaturen bis zum Ausschaltzeitpunkt auf den Verfärbungsgrad der Sichtbetonoberflächen bei jeweils identischen Verdunstungsraten

these 1 (geringerer Verfärbungsgrad infolge einer geringeren Portlandit-Ablagerungsmenge) geltenden Zusammenhänge.

Die Ergebnisse belegen, dass fleckige Dunkelverfärbungen durch höhere Frischbetontemperaturen sowie durch Maßnahmen, welche die Temperatur des Betons bis zum Ausschaltzeitpunkt erhöhen, z.B. durch die Erwärmung der Schalung, verringert werden können, siehe auch Kapitel 6 „Baupraktische Empfehlungen“.

◇ *Fleckige Dunkelverfärbungen: ein „Winterphänomen“*

In den vorangegangenen Abschnitten wurde der Einfluss des Klimas auf die Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen für zwei Anwendungsfälle beschrieben, bei denen entweder (a) bei identischen Frischbetontemperaturen und identischen Lagerungstemperaturen des Betons in Schalung das Klima nach dem Ausschalen variiert wurde oder (b) bei identischem Umgebungsklima nach dem Ausschalen die Frischbetontemperatur und die Lagerungstemperatur des Betons in Schalung variiert wurden.

Während im Anwendungsfall (a) nur der externe Faktor, d.h. die Verdunstungsrate, verän-

dert wurde, differierten im Anwendungsfall (b) lediglich die internen Faktoren, d.h. der Hydrationsfortschritt, die Ausbildung der Porosität und die Entwicklung der Porenlösung. Da die jahreszeitlich bedingten klimatischen Schwankungen auf beide Faktoren einen großen Einfluss ausüben, wird deutlich, warum fleckige Dunkelverfärbungen an Betonoberflächen insbesondere unter winterlichen Bedingungen auftreten.

In Abbildung 78 wurden die versuchstechnisch erfassten charakteristischen Kennwerte sowie deren Auswirkungen auf die den Verfärbungsgrad bestimmenden Aspekte bei typischen Sommer- und Winterbedingungen gegenübergestellt, Abbildung 79 zeigt die daraus resultierenden Transport- und Kristallisationsvorgänge während der Austrocknung.

In den Wintermonaten führen die im Vergleich zum Sommer durchschnittlich höheren relativen Feuchten sowie geringere Temperaturen zu geringeren Verdunstungsraten, siehe auch Kapitel 4.2.4.3. Zusätzlich werden durch die vorherrschenden geringeren Temperaturen die Hydratation und damit die Ausbildung eines dichten Gefüges verlangsamt, wodurch der Transport der Porenlösung von innen nach außen durch eine höhere kapillare Leitfähigkeit des Betons begünstigt

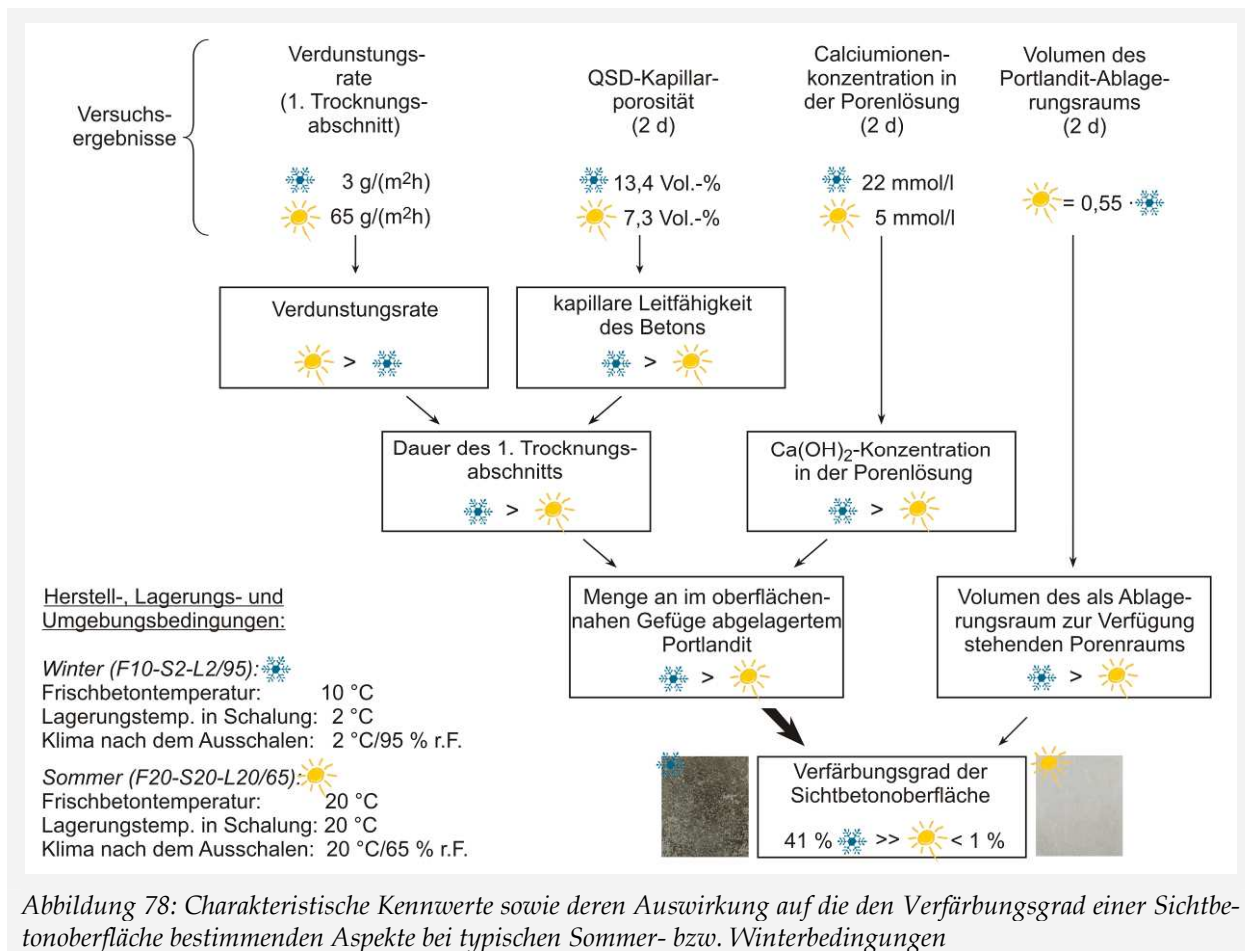
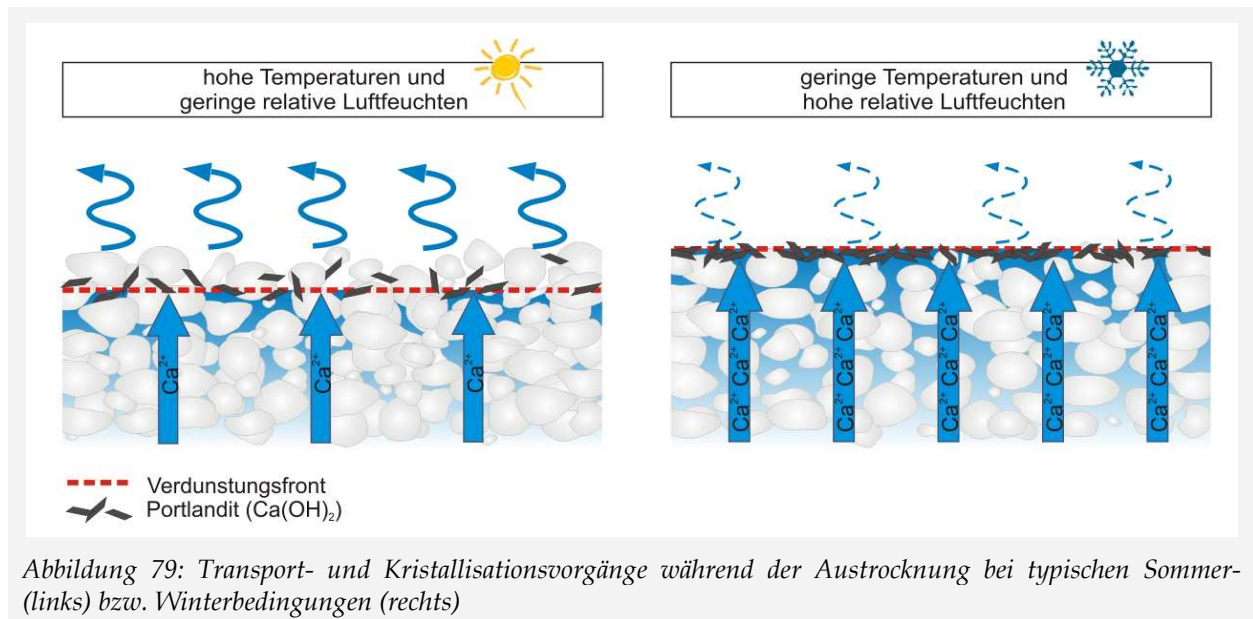


Abbildung 78: Charakteristische Kennwerte sowie deren Auswirkung auf die den Verfärbungsgrad einer Sichtbetonoberfläche bestimmenden Aspekte bei typischen Sommer- bzw. Winterbedingungen



tigt ist. Neben einem daraus resultierenden längeren ersten Trocknungsabschnitt tragen höhere Calciumhydroxidkonzentrationen in der Porenlösung bei geringen Hydratationsgraden zudem dazu bei, dass die Menge des im oberflächennahen Bereich abgelagerten und für das dunkle Erscheinungsbild ursächlichen Portlandits unter durchschnittlichen Winterbedingungen signifikant ansteigt.

Bei durchschnittlichen Sommerbedingungen hingegen wandert die Trocknungsfront aufgrund hoher Verdunstungsraten sowie eines dichteren Gefüges zum Ausschaltzeitpunkt rasch ins Betoninnere, so dass auch der Ort der Calciumhydroxidausscheidung bereits kurz nach dem Ausschaltvorgang im Betoninneren liegt. Darüber hinaus sind auch die im Sommer zum Ausschaltzeitpunkt vorhandenen geringeren Calciumhydroxidkonzentrationen für die Entstehung von

vorwiegend gleichmäßigen, unverfärbten Oberflächen ursächlich, da auch geringe Verdunstungsraten, z.B. an Regentagen, und die daraus resultierende längere Zeitpanne, in der die Ablagerungsvorgänge direkt im oberflächennahen Gefüge stattfinden können, bei relativ geringen Calciumhydroxidkonzentrationen nicht zwangsläufig zu sehr hohen Portlandit-Ablagerungsmengen führen.

Auch wenn nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann, dass, z.B. bei langen Regenperioden mit dauerhaft sehr hohen relativen Luftfeuchten, die fleckigen Dunkelfärbungen unter sommerlich warmem Klima auftreten, konnte im aktuellen Kapitel eindeutig nachgewiesen werden, dass es sich bei dem Phänomen der fleckigen Dunkelfärbungen vorwiegend um ein „Winterphänomen“ handelt.

5. VERMEIDUNG DER FLECKIGEN DUNKELVERFÄRBUNGEN MIT HILFE BETONTECHNOLOGISCHER MASSNAHMEN

5.1. EINLEITUNG

In Kapitel 3 wurde nachgewiesen, dass ursächlich für das Phänomen der fleckigen Dunkelverfärbungen eine vermehrte Ablagerung von Calciumhydroxid im oberflächennahen Porengefüge ist. Im vorangegangenen Kapitel 4 wurden darauf aufbauend die maßgebenden Mechanismen geklärt, welche zu dieser vermehrten Ablagerung von Calciumhydroxid und damit zur Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen auf Sichtbetonoberflächen führen. Darüber hinaus wurde aufgezeigt, inwieweit klimatische Bedingungen während und nach der Herstellung von Sichtbetonbauteilen einen Einfluss auf die Entstehung dieses Phänomens ausüben können.

Es wurde nachgewiesen, dass fleckige Dunkelverfärbungen auf Sichtbetonoberflächen nur dann entstehen können, wenn sich die Trocknungsfront nach dem Ausschalen des Betons infolge geringer Verdunstungsraten, z.B. bei niedrigen Temperaturen und hohen relativen Luftfeuchten, über einen längeren Zeitraum an der Betonoberfläche befindet.

Es zeigte sich jedoch auch, dass der Verfärbungsgrad einer Sichtbetonoberfläche nicht allein durch die Verdunstungsrate an der Oberfläche

bestimmt wird. Neben diesem sogenannten externen Faktor bei der Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen üben auch die sogenannten internen Faktoren, welche gemäß Kapitel 4.4 über die charakteristischen Kennwerte Kapillarporosität des Transportraums, Calciumionenkonzentration in der Porenlösung und Volumen des Portlandit-Ablagerungsraums (jeweils zum Ausschaltzeitpunkt) beschrieben werden können, einen entscheidenden Einfluss auf das spätere optische Erscheinungsbild der Sichtbetonoberfläche aus. Diese internen Faktoren können jedoch nicht nur durch das umgebende Klima (insbesondere die Temperaturverhältnisse), sondern auch durch betontechnologische Faktoren maßgeblich beeinflusst und verändert werden, siehe Abbildung 80.

Schlussfolgernd hieraus ergibt sich die Arbeitshypothese 3:

Der Verfärbungsgrad einer Sichtbetonoberfläche kann durch eine gezielte Variation betontechnologischer Parameter verringert werden.

Die Arbeitshypothese 3 stellt den Ausgangspunkt des aktuellen Kapitels dar, in welchem aufgezeigt wird, mit Hilfe welcher betontechnologischer Maßnahmen auch bei ungünstigen klimatischen Umgebungsbedingungen letztlich eine

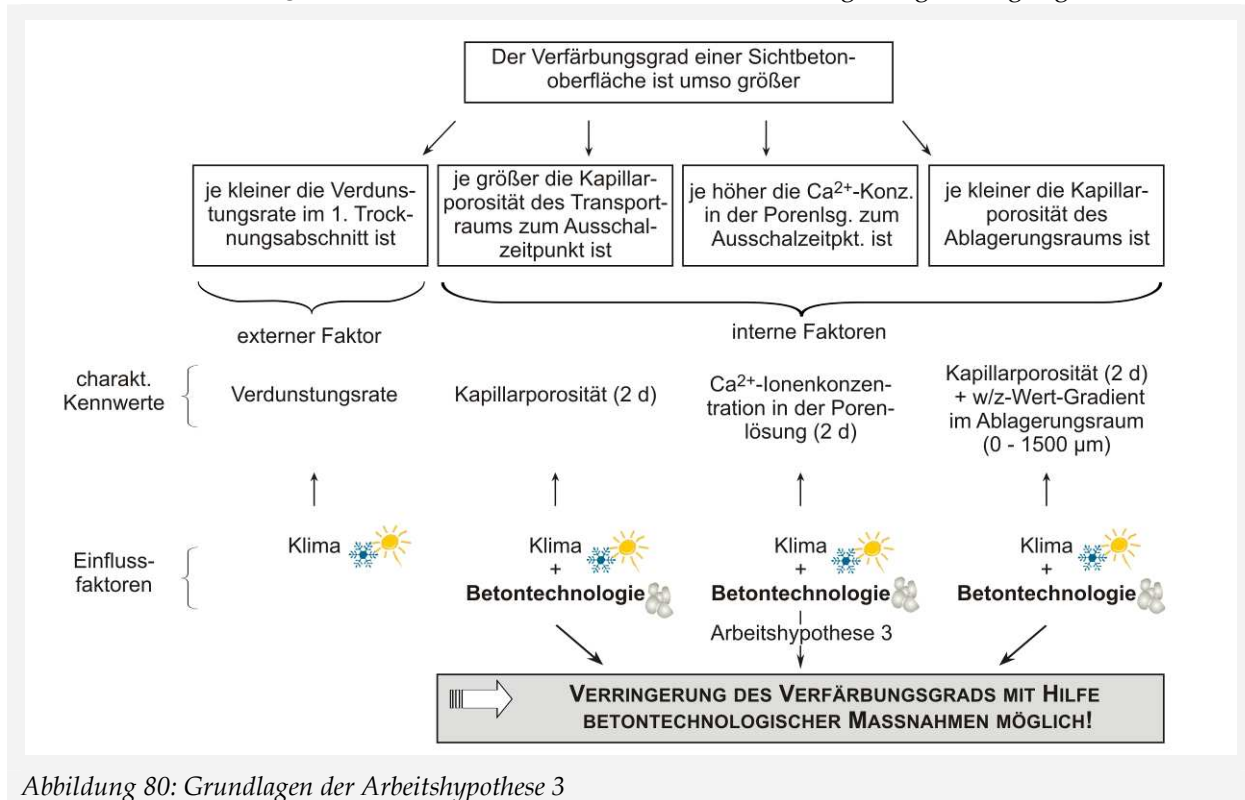


Abbildung 80: Grundlagen der Arbeitshypothese 3

zielsichere Vermeidung bzw. Verringerung fleckiger Dunkelverfärbungen möglich ist. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluss der betontechnologischen Parameter „Mahlfeinheit des Zements“, „w/z-Wert des Betons“, „Austauschrate Zement durch Kalksteinmehl“ sowie „Menge an leicht löslichen Alkalien im Zement“ auf die Vermeidung bzw. Verringerung der fleckigen Dunkelverfärbungen untersucht.

Dazu wird zunächst anhand einer Literaturstudie und weiterführender theoretischer Überlegungen der Einfluss der betontechnologischen Parameter auf die Hydratation, die Gefügeausbildung und Porenstruktur des Zementsteins (Kapitel 5.2.1) sowie auf die Entwicklung der Porenlösung (Kapitel 5.2.2) erarbeitet. Dabei werden auch offene Fragestellungen sowie in der Literatur kontrovers diskutierte Aspekte aufgezeigt.

Im zweiten Teil des aktuellen Kapitels 5, Kapitel 5.3, wird unter Simulation ungünstiger Winterbedingungen der Einfluss der betontechnologischen Parameter auf den Verfärbungsgrad sowie auf die charakteristischen Kennwerte der internen Faktoren bei der Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen im Labor untersucht und quantifiziert.

Abschließend werden in Kapitel 5.4 alle theoretisch und versuchstechnisch gewonnenen Erkenntnisse zusammengeführt und die Relevanz der untersuchten betontechnologischen Parameter für eine gezielte Vermeidung bzw. Verringerung fleckiger Dunkelverfärbungen diskutiert.

5.2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

5.2.1. Betontechnologische Einflüsse auf Hydratation, Gefügeausbildung und Porenstruktur des Zementsteins

5.2.1.1. Einfluss der Mahlfeinheit und der Partikelgrößenverteilung des Zements

◇ Hydratationsgeschwindigkeit

Mit zunehmender Feinheit des Zements erhöht sich die Hydratationsgeschwindigkeit [KEI 76, KNU 84, TAY 97, BEN 99, RES 00, ADA 06]. Berechnungen VAN BREUGELS [BRE 91] mit Hilfe des Programms HYMOSTRUC am Einkornmisch (w/z-Wert: 0,5) zeigen, dass Zementpartikel mit einer Korngröße von 2 µm, 16 µm bzw. 64 µm nach 10 Stunden einen deutlich voneinander dif-

ferierenden theoretischen Hydratationsgrad von 0,95, 0,2 bzw. 0,05 aufweisen, siehe Abbildung 81.

Darüber hinaus wurde vielfach der Zusammenhang zwischen einer breiteren Partikelgrößenverteilung der Zemente und einer größeren anfängliche Hydratationsgeschwindigkeit nachgewiesen [FRI 76, RES 00, BEN 08]. Nach FRIGIONE und MARRA [FRI 76] sowie RESCHKE [RES 00] gilt dieser Zusammenhang jedoch nur im jungen Alter, während im weiteren Verlauf die Reaktion bei Partikelgemischen mit einer schmalen Partikelgrößenverteilung schneller abläuft.

◇ Porosität

Mit größerer Mahlfeinheit verschiebt sich die Porengrößenverteilung hin zu kleineren Poren [TRE 80, MOR 96, RES 00]. Nach MORO [MOR 96] sowie LACH und ROSOVA [LAC 80] nimmt mit zunehmender Feinheit des Zements auch die Gesamtporosität ab. VAN BREUGEL [BRE 91] vermutet, dass im Hinblick auf die Ausbildung der Porosität jedoch die Partikelgrößenverteilung eine größere Rolle spielt als die Feinheit des Zements. Untersuchungen von MORO [MOR 96] bestätigten, dass bis zu einem Alter von 56 Tagen das Gesamtporenvolumen mit einer dichteren Packung der Zementpartikel abnimmt.

Nach BENTZ ET AL. verringert sich sowohl die Dicke [BEN 95] als auch die Porosität [BEN 99] der sich um die Gesteinskörner ausbildenden Interfacial Transition Zone (ITZ) mit Abnahme des mittleren Durchmesser der Zementpartikel.

◇ Kontinuität des Kapillarporensystems

Im Hinblick auf die Unterbrechung der Kontinuität des Kapillarporensystems mit fortschreitender Hydratation schreiben BENTZ ET AL. [BEN 99] der Partikelgrößenverteilung und der Mahlfeinheit

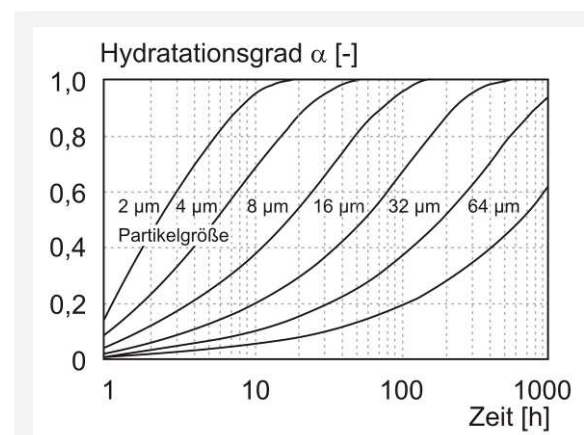


Abbildung 81: Einfluss der Korngröße auf die Hydratationsgeschwindigkeit nach [BRE 91]

des Zements eine größere Bedeutung zu als dem w/z-Wert. Mit abnehmender Feinheit des Zements nimmt der mittlere interpartikuläre Abstand zu und das sich ausbildende Porengefüge verschiebt sich hin zu größeren Poren. Aus diesem Grund ist für die Unterbrechung der Perkolations des Kapillarporensystems bei Verwendung größerer Zemente eine größere Menge an Hydrationsprodukten, d.h. ein höherer Hydrationsgrad des Zements und ein geringeres Kapillarporenvolumen erforderlich. Mit Hilfe des Programms CEMHYD3D berechneten BENTZ ET AL., dass bei einem gröberen Zement ($D_{50} \approx 20 \mu\text{m}$) mit nur geringer Abhängigkeit vom w/z-Wert eine Kapillarporosität von rund 18 %, bei einem feineren Zement ($D_{50} \approx 4 \mu\text{m}$) von rd. 22 % vorhanden sein muss, um die Kontinuität der Kapillarporen zu unterbrechen. Bei einem w/z-Wert von 0,5 konnte mit Hilfe des Modellansatzes beim gröberen Zement zu keinem Zeitpunkt eine Unterbrechung des Kapillarporensystems berechnet werden. Die Kombination der beiden für den feineren Zement gültigen Aspekte einer geringeren erforderlichen Kapillarporosität bei gleichzeitig höherer Hydrationsgeschwindigkeit führt dazu, dass die Perkolations der Kapillarporen bei Verwendung feinerer Zemente deutlich schneller unterbrochen wird als bei Verwendung größerer Zemente [BEN 99].

5.2.1.2. Einfluss des w/z-Werts

◇ Hydrationsgeschwindigkeit

Mit zunehmendem w/z-Wert erhöht sich die Hydrationsgeschwindigkeit [BEN 97, BEN 06, NIL 80, JEN 94, COO 99, ADA 06]. Beispielsweise erreicht nach NILSSON [NIL 80] ein Zementleim mit einem w/z-Wert von 0,6 nach zwei Tagen Hydratation bei 20 °C einen um knapp 10 % höheren Hydrationsgrad als ein Leim mit einem w/z-Wert von 0,4¹⁵. Im Allgemeinen wird dieser Effekt auf den größeren Abstand der Zementkörner untereinander zurückgeführt, welcher einen größeren Raum für Lösungsreaktionen und das Wachstum sowie den Ausfall fester Hydrationsprodukte aus der Porenlösung zur Verfügung stellt.

◇ Porosität

Bei w/z-Werten größer 0,36 (Wassernachschub von außen vorhanden) bzw. 0,42 (konservierende

Lagerung) erhöht sich mit zunehmendem w/z-Wert die Gesamtporosität [LAC 80, COO 99] und insbesondere der Anteil der Kapillarporen mit einem Radius größer 50 nm [GAB 89, JEN 94] sowie der mittlere Porenradius [GAB 89, STA 00]. Abbildung 82 zeigt den Einfluss des w/z-Werts auf die mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie messbare Porosität von Zementleimen in einem Alter von sieben Tagen.

Der w/z-Wert beeinflusst auch die Kontaktzone zwischen Gesteinskorn und Zementsteinmatrix. ELSHARIEF ET AL. [ELS 03] detektierten bei einer Reduktion des w/z-Werts von 0,55 auf 0,40 eine deutlich verringerte Dicke der im Vergleich zum „ungestörten“ Zementstein poröseren ITZ ($5 \mu\text{m}$ statt mind. $35 \mu\text{m}$).

◇ Kontinuität des Kapillarporensystems

Die Unterbrechung der Kontinuität des Kapillarporensystems wird bei kleinerem w/z-Wert in einem früheren Alter erreicht [POW 59, BEN 91, BEN 06a]. POWERS gibt für w/z-Werte von 0,4 bzw. 0,5 approximativ eine Zeitspanne von 3 bzw. 7 Tagen an, nach welcher die Perkolations der Kapillarporen unterbunden wird. Bei w/z-Werten größer 0,7 bleiben gemäß POWERS die Kapillarporen dauerhaft kontinuierlich miteinander verbunden.

5.2.1.3. Einfluss des Kalksteinmehls

◇ Vorbemerkungen

Zemente können neben Portlandzementklinker weitere Hauptbestandteile enthalten. Darüber hinaus können dem Beton zusätzlich oder im teilweisen Austausch mit dem Zement Zusatz-

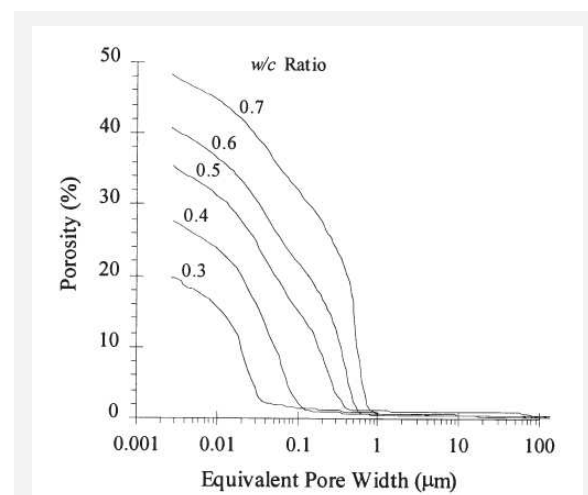


Abbildung 82: Einfluss des w/z-Werts auf die Porosität von Zementstein (Quecksilberdruckporosimetrie, Alter: 7 Tage) [COO 99]

¹⁵ Der Zusammenhang zwischen w/z-Wert und Hydrationsgrad wurde von NILSSON aus in [CZE 64] veröffentlichten Ergebnissen von Schwindmessungen berechnet.

stoffe zugegeben werden. Durch den Einsatz anderer Zementarten bzw. durch die Zugabe von Zusatzstoffen können die Hydratationsmechanismen, die Gefügeausbildung sowie die Porenstruktur des Zementsteins bzw. des Betons verändert werden. Nach DIN EN 206-1:2001-07 in Verbindung mit DIN 1045-2:2008-08 werden die Zusatzstoffe in zwei Gruppen eingeteilt:

- Typ I: nahezu inaktive Zusatzstoffe
- Typ II: puzzolanische oder latent hydraulische Zusatzstoffe

Während Zusatzstoffe des Typs I als chemisch nahezu inert gelten, bilden puzzolanische Zusatzstoffe und latent hydraulische Zusatzstoffe zementsteinähnliche Erhärtungsprodukte. Bei Sichtbeton werden in Deutschland neben dem reinen Portlandzementklinker insbesondere Kalksteinmehl (Typ I), Hüttensand oder Steinkohlenflugasche (Typ II) als weitere Hauptbestandteile des Zements bzw. als Zusatzstoffe im Beton verwendet.

Eine Vielzahl von Publikationen beschreibt den Einfluss von Zusatzstoffen insbesondere auf die frühe Hydratationskinetik des Zements. Dabei werden in Abhängigkeit von der Art des Zusatzstoffes sowohl beschleunigende als auch verzögernde Effekte genannt. Ein Vergleich der in der Literatur veröffentlichten Ergebnisse ist durch die unterschiedlichen Versuchsmethoden der einzelnen Autoren (z.B. unterschiedliche Austauschraten versus zusätzliche Zugabe ohne Verringerung des Portlandzementklinkers) nur schwer möglich. Ein Austausch eines Teils des Portlandzementklinkers durch den jeweiligen Zusatzstoff führt nach LAWRENCE ET AL. [LAW 03] zunächst zu den drei folgenden physikalischen Effekten:

- *Verdünnungseffekt*: Erhöhung des Wasserzementwerts durch Verringerung der Portlandzementklinkermenge bei gleicher Wassermenge. Dadurch nimmt bei gegebenem Hydratationsgrad die Menge der Hydratationsprodukte aus dem Portlandzement mit steigender Austauschrate ab.
- *Veränderung der Partikelgrößenverteilung*: abhängig von der Feinheit des Zusatzstoffes und der Austauschrate. Dies führt zu einer Veränderung der anfänglichen Porosität und einer eventuellen Änderung der Hydratationsmechanismen.
- *Heterogene Keimbildung*: Beschleunigte Kristallisationsrate der C-S-H-Phasen durch die Wirksamkeit der Zusatzstoffe als Substrat für heterogene Keimbildung.

Die Wirksamkeit der Zusatzstoffe des Typs I, zu denen auch Kalksteinmehl gezählt wird, beruht zunächst nur auf den beschriebenen physikalischen Effekten. Dagegen interagieren Flugasche und Hüttensand über die physikalischen Effekte hinaus chemisch mit dem Zementklinker bzw. den bei der Hydratation des Zements entstehenden Hydratationsprodukten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nur der Einfluss von Kalksteinmehl (im Austausch gegen Portlandzementklinker) auf die Entstehung fleckiger Dunkelfärbungen untersucht. Die folgenden Ausführungen beschränken sich daher auf die durch den Einsatz von Kalksteinmehl als Zementhauptbestandteil bzw. als Zusatzstoff hervorgerufenen Effekte auf die Hydratationsmechanismen sowie die Porosität der Matrix.

◇ *Hydratation im jungen Alter (bis zu zwei Tagen bei 20 °C)*

Übereinstimmend wird in der Literatur bei Zugabe von Kalksteinmehl in Abhängigkeit von der Feinheit und der Zugabemenge eine Beschleunigung der frühen Hydratationsreaktionen beschrieben [RAM 86a, PER 99a, HOR 03, LAW 03, FRI 05, STA 07, LOT 08a]. Resultierend hieraus ist die Wärmefreisetzung der Portlandzement-Kalksteinmehl-Gemische bezogen auf den Zementanteil in den ersten Stunden der Hydratation höher als die der reinen Portlandzemente, siehe Abbildung 83. Bezogen auf das Gesamtbindemittel kommt es demzufolge zu einer deutlich höheren Hydratationswärmeentwicklung, als dies bei Berücksichtigung des Verdünnungseffekts zu erwarten wäre. Die Beschleunigung der frühen Hydratationsreaktionen wird auf die Wirkung des Kalksteinmehls als Kristallisationskeim für heterogene Keimbildung zurückgeführt. Darüber hinaus findet die Kristallisation der ersten C-S-H-

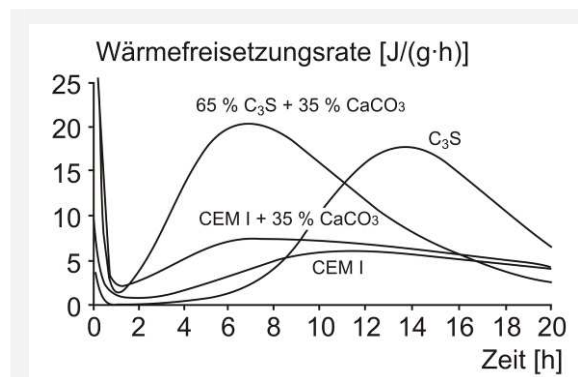


Abbildung 83: Beschleunigung der Hydratation von C_3S bzw. von Portlandzement durch Zugabe von Kalksteinmehl (die Wärmefreisetzung der Reinstoffe bezieht sich auf 65 % C_3S bzw. 65 % Portlandzementklinker) nach [STA 07]

Phasen bevorzugt auf der Oberfläche des Kalksteinmehls statt [STA 07]. STARK ET AL. [STA 07] begründeten dies mit einer hohen chemischen Affinität zwischen den C-S-H-Phasen und dem Kalksteinmehl, wodurch die Kristallisation auf der Oberfläche des Kalksteinmehls gegenüber der Zementklinkeroberfläche begünstigt wird. Daraus resultiert eine dünnere, die Zementkörner umgebende C-S-H-Hülle, wodurch letztlich die Diffusionsvorgänge bei der Hydratation des C₃S ungehinderter voranschreiten können und die Hydratationsgeschwindigkeit erhöht wird. FRIEBERT [FRI 05], STARK ET AL. [STA 07] und LOWKE [LOW 12] wiesen nach, dass die Beschleunigungsperiode umso schneller eintritt, je höher die Feinheit des zugegebenen Kalksteinmehls ist.

Bei Austausch eines reinen C₃S-Klinkers mit 35 % Kalksteinmehl detektierten STARK ET AL. [STA 07] neben der Verkürzung der Induktions- und Ruheperiode von drei auf eine Stunde auch einen Anstieg der integralen Wärmefreisetzung im Alter von 20 Stunden (bezogen auf die Wärmefreisetzung von 65 % reinem C₃S), welche einen erhöhten Hydratationsgrad des Klinkers in diesem Alter impliziert, siehe Abbildung 83.

Untersuchungen von LAWRENCE ET AL. [LAW 03] zeigten, dass im jungen Alter (zwischen ein und zwei Tagen) der aus der „Verdünnung“ des Zements resultierende negative Effekt auf die Menge der gebildeten Hydratationsprodukte bis zu einer optimalen Austauschrate von 25 % bis 35 % durch den positiven Effekt, welcher aus der heterogenen Keimbildung am inerten Zusatzstoff (hier: Quarzmehl) resultiert, mindestens relativiert wird, siehe Abbildung 84. Bei der optimalen

Austauschrate entsprechen sich die Mengen der bei reinem Portlandzement und bei Zement mit inerten Zusatzstoffen gebildeten Hydratationsprodukte zu gegebenem Zeitpunkt (zwischen ein und zwei Tagen).

Auf der Grundlage dieser publizierten Zusammenhänge kann anhand weiterführender Überlegungen auch eine Aussage über den Hydratationsfortschritt eines Betons, bei dem Kalksteinmehl als additiver Zusatzstoff bei identischem Gehalt an Portlandzement eingesetzt wird, getroffen werden: wird einem Beton ohne Verminderung des Zementgehalts zusätzlich Kalksteinmehl zugegeben, kommen lediglich die aus der heterogenen Keimbildung am Kalksteinmehl resultierenden Effekte, jedoch nicht der „Verdünnungseffekt“ zum Tragen. Der in Abbildung 84 dargestellte Verdünnungseffekt würde demnach eliminiert werden, wodurch bei einer zusätzlichen Kalksteinmehlzugabe stets eine beschleunigte Anfangsreaktion und bei gegebenem Alter (≤ 2 Tage) ein höherer Hydratationsgrad des Zements zu erwarten wäre.

Zusammenfassend lassen sich für die Baupraxis folgende theoretische Schlussfolgerungen ziehen: (a) Betone mit Kalksteinmehl (sowohl als separater Zusatz als auch im Austausch mit Portlandzement) weisen bei identischer Schalldauer (≤ 2 Tage) stets einen höheren Hydratationsgrad des Portlandzementklinkers zum Ausschaltzeitpunkt auf als Betone aus reinem Portlandzement und (b) wird das Kalksteinmehl als zusätzlicher Zusatzstoff zugegeben bzw. sind die Austauschraten kleiner 25 %, steigt auch die bis zum Ausschaltzeitpunkt gebildete Menge an Hydratationsprodukten.

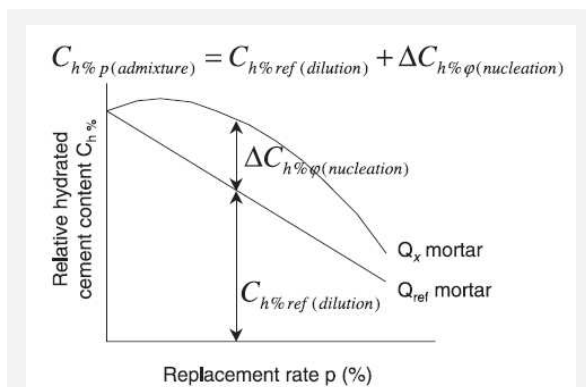


Abbildung 84: Relative Menge der Hydratationsprodukte eines Zements mit Zusatzstoffen bezogen auf die im reinen Portlandzement entstehende Menge an Hydratationsprodukten in Abhängigkeit der Austauschrate p (in % von z). Darstellung der aus der „Verdünnung“ des Zements ($C_{h\%ref(dilution)}$) und aus der heterogenen Keimbildung am inerten Zusatzstoff ($\Delta C_{h\% \phi(nucleation)}$) resultierenden Effekte [LAW 03].

◇ Hydratation im späteren Alter (ab zwei Tagen bei 20 °C)

Im fortgeschrittenen Alter verringert sich die Hydratationsgeschwindigkeit der Zemente mit Kalksteinmehl im Vergleich zu den reinen Portlandzementen [STA 07, LOW 12].

Betrachtet man Kalksteinmehl als rein inerten Zusatzstoff, so wird die Menge und Art der Hydratationsprodukte bei gegebenem Hydratationsgrad allein von der Menge des Portlandzementklinkers bestimmt. Theoretisch bedeutet dies, dass bei hohen Hydratationsgraden und gleichem w/z -Wert die integrale Hydrationswärme des Betons bei einer zusätzlichen Zugabe von Kalksteinmehl (ohne Verringerung der Zementmenge) der des Referenzbetons ohne Kalksteinmehl annähernd entsprechen müsste. Dagegen müsste ein Austausch eines Teils des Portlandzementklinkers mit einem vollständig iner-

ten Kalksteinmehl stets zu einer Verringerung der integralen Hydratationswärme entsprechend der Austauschrate führen.

VUK ET AL. [VUK 01] beobachteten jedoch in einem Alter von 14 Tagen bei einer Austauschrate von 5 %, dass die Hydratationswärme um ein geringeres Maß verringert wurde, als dies entsprechend des Verdünnungseffekts zu erwarten gewesen wäre und zogen daraus den Schluss, dass sich Kalksteinmehl nicht ausschließlich inert verhält. Dies wurde in weiteren Forschungsarbeiten vielfach bestätigt [PER 99a, KUZ 91, MAT 07, LOT 08a].

◇ Porosität

Der teilweise Ersatz des Zements durch Kalksteinmehl verändert die Porenstruktur des Zementsteins. Mit Hilfe eines Modellansatzes, welcher die beschleunigte Kristallisationsrate der C-S-H-Phasen infolge der heterogenen Keimbildung berücksichtigt, beschrieben BISHNOI und SCRIVENER [BIS 07] den Effekt des Kalksteinmehls auf die Porosität im jungen Alter. Nach 24 Stunden wiesen die untersuchten Zementsteine mit Kalksteinmehl und die reinen Portlandzementsteine eine annähernd identische Gesamtporosität auf. Im Zementstein mit Kalksteinmehl verschob sich jedoch der mittlere Porenradius mit steigender Austauschrate (0 %, 5 % bzw. 10 %) in Richtung der kleineren Poren, wobei mit zunehmender Feinheit des Kalksteinmehls eine feinere Porenstruktur berechnet wurde. Der erhöhte Anteil feiner Poren spiegelt den höheren Hydratationsgrad der kalksteinmehlhaltigen Zemente im Alter von 24 Stunden wider.

Im Alter von 28 Tagen wurde von TSIVILIS ET AL. [TSI 03] bis zu einer Austauschrate von 15 % eine annähernd identische Gesamtporosität der Zementsteine mit und ohne Kalksteinmehl beobachtet. Bei Austauschraten von lediglich 5 % wies LOTHENBACH ET AL. [LOT 08a] sogar eine geringfügig kleinere Gesamtporosität nach. Bei Austauschraten größer 15 % erhöht sich die Gesamtporosität der kalksteinmehlhaltigen Zementsteine im Vergleich zu den reinen Portlandzementsteinen proportional zum Anteil des Kalksteinmehls, so dass die Gesamtporosität in erster Linie aus dem Wasserzementwert und dem Hydratationsgrad des Klinkers resultiert [RES 00, TSI 03]. Untersuchungen von RESCHKE [RES 00] zeigten, dass mit zunehmender Feinheit des Kalksteinmehls bei gegebenem Hydratationsgrad zwar nicht die Gesamtporosität beeinflusst wird, die Porenstruktur jedoch geringfügig feiner wird. Diese Gefügeverdichtung, welche auch die Kontinuität des Kapillarporensystems

beeinflussen kann, führt RESCHKE auf die entsprechend höhere Dichte des Ausgangsgefüges vor Beginn der Hydratation zurück.

Nach RESCHKE [RES 00] kann die Zugabe von Zusatzstoffen auch die porösere Kontaktzone zwischen Gesteinskorn und Zementsteinmatrix positiv beeinflussen: die infolge des Wandeffekts auftretenden Inhomogenitäten werden durch eine dichtere Packung der Partikel an der Zuschlagoberfläche und durch die Bindung einer gewissen Wassermenge an der hohen Oberfläche des Kalksteinmehls vermindert.

5.2.1.4. Einfluss der Alkalien im Zement

◇ Vorbemerkungen

Primär abhängig von den Ausgangsstoffen des Rohmehls enthält jeder handelsübliche Zement mehr oder weniger Alkalien. Nach Berichten des Forschungsinstituts der Zementindustrie [VDZ 97] betragen die Alkaliäquivalente¹⁶ der CEM I 32,5 R-Zemente in den Jahren 1993 bis 1996 zwischen 0,34 M.-% und 1,58 M.-% bzw. durchschnittlich 0,85 M.-%. Die Alkalien liegen im Zementklinker im Wesentlichen als

- Alkalisulfate oder als
- Alkalien, die als Fremdionen in Klinkermineralien eingebaut sind,

vor [JAW 77]. Seltener treten auch Alkalicarbonate und Alkalichloride auf. Im Portlandzementklinker ist der größte Anteil der im Zement vorhandenen Alkalien in Form von Alkalisulfaten gebunden. Die Menge der Alkalisulfate ist dabei abhängig vom Sulfatisierungsgrad und schwankt in der Regel zwischen 60 % und 80 % der Gesamtalkalien [VDZ 02]. Vorzugsweise treten die Alkalisulfate in folgenden Formen auf [JAW 77]:

- Kaliumsulfat (Arkanit, K_2SO_4),
- Natriumkaliumsulfat (Aphthitalit, $Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$ oder ähnlich) bzw.
- Calciumkaliumsulfat (Calcium-Langbeinit, $2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$ oder ähnlich).

SKALNY und MAYCOCK [SKA 74] beobachteten mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie und der Energiedispersiven Röntgenmikroanalyse (EDX), dass die Alkalisulfate die Klinkeroberflächen partiell bedecken. Alkalisulfate sind somit leicht zugänglich für Wasser und gehen infolge dessen unmittelbar nach der Wasserzugabe in Lösung [JAW 77]. Die in den Klinkerphasen eingebauten Alkalien können sich dagegen erst mit fortschrei-

¹⁶ Na_2O -Äquivalent [M.-%] = $Na_2O + 0,658 \cdot K_2O$

tender Hydratation der Klinkerphasen in die Porenlösung lösen.

◇ *Wasserzugabe bis Erstarrung*

Bereits unmittelbar nach der Wasserzugabe beeinflusst der Alkaligehalt des Zements die Eigenschaften des Zementleims und des Betons. RÖSSLER [RÖS 06] wies nach, dass eine Erhöhung des Kaliumsulfatgehalts stets eine verminderte Fließfähigkeit der Leime und eine kleineres Setzfließmaß der Betone bedingt. Dieser Zusammenhang wurde von RÖSSLER auf die Bildung neuer Hydratphasen, insbesondere Syngenit, unmittelbar nach der Wasserzugabe zurückgeführt. Bei einer Verdoppelung der Zugabemenge an Kaliumsulfat wurde eine Verdoppelung der im Zementstein vorhandenen Syngenitmenge detektiert. Dagegen wurde bei einer Erhöhung des Natriumsulfatgehalts die Fließfähigkeit in einem deutlich geringeren Maße beeinflusst. RÖSSLER begründete dies damit, dass in Gegenwart von Natriumsulfat keine signifikante Menge an zusätzlichen Hydratationsprodukten gebildet wird.

Das Erstarren wird sowohl durch die in den Klinkerphasen eingebauten Alkalien als auch durch die Alkalisulfate beeinflusst. LOCHER ET AL. [LOC 82] stellten fest, dass durch eine größere Menge an in den Klinkern eingebauten Alkalien die Reaktivität des C_3A erhöht und das Erstarren beschleunigt wird. KNÖFEL [KNÖ 71] sowie ODLER und WONNEMANN [ODL 83a] publizierten Ergebnisse, wonach der Erstarrungsbeginn auch mit steigendem Alkaligehalt in Form von Alkalisulfaten oder Alkalicarbonaten verkürzt wurde.

◇ *Hydratationsgeschwindigkeit*

Der Einfluss der Alkalien auf die Hydratation des Zements bzw. einzelner Klinkerphasen wurde vielfach und umfassend erforscht. JAWED und SKALNY stellten in [JAW 78] die bis zum Erscheinungsjahr der Quelle 1978 durchgeführten Forschungsarbeiten sehr detailliert dar. Ein Überblick über spätere Arbeiten auf diesem Gebiet findet sich in [TAY 97]. Zusammenfassend erhöht sich die Hydratationsgeschwindigkeit in den ersten Tagen der Hydratation mit Zunahme der Alkalimenge im Zement bzw. in der Porenlösung, unabhängig davon, in welcher Form die Alkalien vorliegen. Durch Forschungsarbeiten von ODLER und WONNEMANN [ODL 83] konnten die Zusammenhänge differenzierter dargestellt werden. Es zeigte sich, dass nur die Einbindung von Kaliumoxid in die Klinkerphasen des Zements die frühe Hydratation deutlich beschleunigt, während die Einbindung von Natriumoxid die Hy-

dratation geringfügig verzögert. Bei Zugabe von Alkalien in Form von Sulfaten bzw. Hydroxiden zum Zugabewasser stellte BENTZ [BEN 06b] bis zu einem Alter von 7 Tagen einen höheren Hydratationsgrad, ab einem Alter von 28 Tagen einen geringeren Hydratationsgrad der mit Alkalien dotierten Zementleime/-steine fest. Im Alter von 8 Tagen wiesen die Referenzproben ohne zusätzliche Alkalien (Alkaligehalt: 0,093 % Na_2O bzw. 0,186 % K_2O , Na_2O -Äquivalent: 0,21) und die mit Alkalisulfaten bzw. Alkalihydroxiden dotierten Proben (resultierender Gesamtalkaligehalt: 0,42 % Na_2O bzw. 0,69 % K_2O , Na_2O -Äquivalent: 0,87) annähernd identische Mengen an in Hydratationsprodukten gebundenem Wasser und damit einen identischen Hydratationsgrad auf.

Vielfach wurde in der Literatur auch von einer verminderten Festigkeit alkalireicher Zemente im höheren Alter berichtet, welche zum einen auf die Bildung einer heterogeneren Mikrostruktur der C-S-H-Phasen [MOR 74, OSB 80], zum anderen auf einen geringeren Hydratationsgrad im höheren Alter zurückgeführt wird [OSB 80].

◇ *Porenstruktur und Kontinuität des Kapillarporensystems*

Bislang wurden nur wenige Untersuchungen zum Einfluss des Alkaligehalts auf die Porenstruktur des Zementsteins veröffentlicht. Es ist jedoch davon auszugehen, dass bei den alkalireichen Zementen aus den oben beschriebenen veränderten Hydratationsmechanismen eine verminderte Kapillarporosität im jungen Alter (< 7 Tage) bzw. eine erhöhte Kapillarporosität im höheren Alter (> 28 Tage) resultiert.

BENTZ [BEN 06b] führte an Zementsteinen mit und ohne Dotierung von Alkalien zum Zugabewasser im Alter von acht Tagen Untersuchungen zur Kontinuität des Kapillarporensystems durch. In diesem Alter wiesen alle Proben unabhängig vom Alkaligehalt einen annähernd identischen Hydratationsgrad auf, siehe oben. Während die Proben aus Zement mit niedrigem Alkaliäquivalent in diesem Alter noch ein kontinuierlich miteinander verbundenes Kapillarporensystem aufwiesen, war die Perkolationsfähigkeit des Kapillarporensystems bei der Probe aus dem alkalireicheren Zement bereits unterbrochen. BENTZ führte dies auf die Bildung plattiger Hydratationsprodukte zurück und stützte seine These auf Beobachtungen anderer Autoren [MOR 74] sowie auf eigene Modellansätze.

Werden Betone – wie als Referenz im Rahmen dieser Arbeit vorgenommen – nach zwei Tagen ausgeschalt, berechnet sich anhand der von

BENTZ [BEN 06b] bestimmten Hydratationsgrade bei einem w/z -Wert von 0,4 für Zementsteine mit Alkaliäquivalenten von 0,21 bzw. 0,87 eine Kapillarporosität von 35 % bzw. 31 %.¹⁷ Da nach BENTZ die Perkolation des Kapillarporensystems erst bei Kapillarporositäten von 18 % bis 25 % [BEN 91, BEN 99, BEN 06b] unterbrochen wird, ist davon auszugehen, dass die Kapillarporen nach zwei Tagen unabhängig vom Alkaligehalt des Zements bei w/z -Werten $> 0,40$ noch kontinuierlich miteinander verbunden sind.

5.2.2. Betontechnologische Einflussfaktoren auf die Entwicklung der Porenlösung

5.2.2.1. Einfluss der Mahlfeinheit und der Partikelgrößenverteilung des Zements

Untersuchungen zum Einfluss der Mahlfeinheit auf die Zusammensetzung der Porenlösung sind trotz umfangreicher Literaturrecherche nicht bekannt. Es ist jedoch davon auszugehen, dass infolge einer veränderten Hydratationsgeschwindigkeit, siehe Kapitel 5.2.1.1, auch der zeitliche Verlauf der Porenlösungszusammensetzung differiert.

5.2.2.2. Einfluss des w/z -Werts

Bei gegebener Menge an Zugabewasser und gegebenem Hydratationsgrad wird die Lösungsmittelmenge im Zementstein durch den w/z -Wert bestimmt.

Die Porenlösung ist zu keinem Zeitpunkt der Hydratation bezüglich Alkalisulfate oder Alkalihydroxide gesättigt. Daher bewirkt ein geringerer Wasserzementwert bei gleicher chemischer Zusammensetzung des Zements und damit gleichem Gehalt an löslichen Alkalien eine höhere Konzentration an Alkali-, Hydroxid- und Sulfationen sowie einen höheren pH-Wert der Porenlösung. Dieser Zusammenhang wurde durch Untersuchungen von ODLER und STASSINOPOULOS [ODL 82], BOLLMANN [BOL 00] und SCHMIDT [SCHM 10] bestätigt. Für Portlandzementsteine hoher Hydratationsgrade kann nach SCHMIDT [SCHM 10] bei Kenntnis der Alkaliionenkonzent-

ration $C_{(Na+K),Ref}$ der Porenlösung bei einem Referenz- w/z -Wert $w/z_{Ref} \geq 0,4$ die Alkaliionenkonzentration $C_{(Na+K)}$ bei jedem beliebigen w/z -Wert $\geq 0,4$ über folgende Formel abgeschätzt werden:

$$C_{(Na+K)} = \frac{C_{(Na+K),Ref}}{(z/w)_{Ref}} \cdot (z/w) \quad \text{Gl. 59}$$

mit:

$C_{(Na+K)}$, Alkaliionenkonzentration in der Porenlösung [mol/l],

z Zementgehalt [kg/m³]

w Wassergehalt [kg/m³]

Index_{Ref} Referenz-Zementleim/-stein mit $w/z \geq 0,4$

Die Gültigkeit der Gleichung Gl. 59 beschränkt sich auf Zementleime bzw. -steine aus dem gleichen Zement, welche zwar einen unterschiedlichen w/z -Wert, jedoch einen identischen Hydratationsgrad aufweisen. Nur unter diesen Voraussetzungen kann näherungsweise angenommen werden, dass neben den von Beginn der Hydratation an bei allen w/z -Werten in der gleichen Menge vorhandenen leicht löslichen Alkalien auch die Menge der sich hydrationsabhängig aus den Klinkern lösenden Alkalien sowie das freie Wasser vergleichbare Werte aufweisen. Auch nach FELDRAPPE [FEL 89] und BOLLMANN [BOL 00] wird die absolute Menge der in der Porenlösung gelösten Alkalien nur geringfügig durch den w/z -Wert beeinflusst. So wurde von BOLLMANN für Kaliumionen bei einem Vergleich der w/z -Werte 1,0 (x -Werte) und 0,5 (y -Werte) mit Hilfe einer Regressionsanalyse ein linearer Zusammenhang mit $y = 2,0864x$ und einem Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,9298$ ermittelt.

Im Gegensatz zu den Alkaliverbindungen ist die Porenlösung des Zementsteins bereits kurz nach der Wasserzugabe gegenüber Calciumhydroxid gesättigt, siehe Kapitel 4.2.2.2 und 4.2.3.2. Nach ODLER [ODL 82] stellt sich die Calciumionenkonzentration bei w/z -Werten zwischen 0,5 bis 0,75 im Wesentlichen unabhängig vom w/z -Wert dar. KELZENBERG ET AL. [KEL 98] dagegen beobachteten einen Anstieg der Calciumionenkonzentration in der Porenlösung bei einem von 0,4 auf 0,7 zunehmenden w/z -Wert. Ein möglicher Erklärungsansatz für die Ergebnisse von KELZENBERG ET AL. ist, dass ein höherer w/z -Wert, wie oben dargelegt, den pH-Wert der Porenlösung verringert und dadurch die Calciumionenkonzentration steigt, siehe Kapitel 4.2.2.4. Darüber hinaus muss jedoch auch beachtet werden, dass mit einer steigenden Übersättigung eine höhere Calciumionenkonzentration in der Porenlösung vorliegt. Bei einem Vergleich der in der Literatur für Portlandit im höheren Alter angegebenen Sättigungsfaktoren β , stellten LOTHENBACH ET AL. [LOT 08] fest, dass die Verwen-

¹⁷ Die Berechnung erfolgte mit Hilfe der Gleichung Gl. 29, Seite 40, gemäß den Ansätzen von POWERS [POW 46, POW 62]. Der Hydratationsgrad des alkaliarmen Zements wurde durch Interpolation der im Alter von einem und drei Tagen ermittelten Werte ermittelt.

dung höherer Wasserzementwerte zu kleineren Sättigungsfaktoren ($\beta \approx 1$) führt als die Verwendung kleinerer Wasserzementwerte ($\beta > 1$). Bei höheren w/z-Werten wurde die Porenlösung dabei durch Filtration, bei kleineren durch Auspressen mit hohen Drücken gewonnen. Bis dato konnte nicht geklärt werden, ob eine höhere Übersättigung bei kleineren w/z-Werten durch die Veränderung der Porenlösung infolge der hohen Drücke oder durch eine Art „kinetische Barriere“, z.B. aufgrund hoher Ionenstärken, hervorgerufen wird. Werden diese Unterschiede nicht durch die Messmethodik hervorgerufen, könnten die Calciumionenkonzentrationen auch bei unterschiedlichen w/z-Werten infolge der unterschiedlichen Sättigungsfaktoren konstant sein. Dies würde die o.g. Ergebnisse von ODLER [ODL. 82] plausibilisieren. Da eine eindeutige Tendenz, wie sich ein veränderter w/z-Wert auf die Calciumionenkonzentration in der Porenlösung auswirkt, weder durch publizierte Messergebnisse noch durch theoretische Überlegungen abgeleitet werden kann, besteht somit weiterer Forschungsbedarf.

5.2.2.3. Einfluss des Kalksteinmehls

SCHMIDT [SCHM 10] wies experimentell nach, dass der in Gleichung Gl. 59 dargestellte Zusammenhang auch für kalksteinmehlhaltige Zementsteine gültig ist, wenn der Wasserzementwert auf den reinen Portlandzementklinker bezogen wird. Damit verhält sich Kalksteinmehl in Bezug auf die Porenlösung als inerter Zusatzstoff. Infolge des „Verdünnungseffekts“ von Kalksteinmehl erhöht sich jedoch der Wasserzementwert, wodurch bei gegebenem Hydratationsgrad die Alkali- und Hydroxidionenkonzentration in der Porenlösung verringert werden [LOT 08a]. Wie im vorangegangenen Kapitel 5.2.2.2 diskutiert, konnte bislang nicht geklärt werden, ob daraus auch eine höhere Calciumionenkonzentration resultiert. LOTHENBACH ET AL. [LOT 08a] stellten bei einer geringen Austauschrate von 5 % keinen messbaren Einfluss auf die Anfangs- und Endwerte der Calciumionenkonzentration fest, lediglich im Alter von vier bzw. sechs Stunden detektierten die Autoren bei der kalksteinhaltigen Mischung etwas geringere Calciumionenkonzentrationen bei gleichzeitig erhöhten bzw. identischen Alkaliionenkonzentrationen. Eine Begründung für den schnelleren Abfall könnte sein, dass bei einer Zugabe von Kalksteinmehl die anfängliche Hydratation beschleunigt wird, siehe Kapitel 5.2.1.3, und somit eine schnellere Veränderung der Porenlösungszusammensetzung eintritt.

Untersuchungen zur zeitlichen Entwicklung der Porenlösungszusammensetzung – insbesondere der Calciumionenkonzentrationen – bei höheren Austauschraten sind nicht bekannt.

5.2.2.4. Einfluss der Alkalien im Zement

Die Hydroxidionenkonzentration bzw. der pH-Wert der Porenlösung wird im Wesentlichen durch die in der Porenlösung gelösten Alkalien bestimmt, siehe Kapitel 4.2.3.2 und Gleichung Gl. 43. Da der pH-Wert wiederum die Calciumhydroxidkonzentration, siehe Kapitel 4.2.2.4, und damit auch direkt die Menge des bei gegebenem Hydratationsgrad z.B. infolge Verdunstung potentiell aus der Porenlösung ausfallenden Portlandits bestimmt, kommt der in der Porenlösung vorhandenen Alkaliionenkonzentration im Hinblick auf die Entstehung von fleckigen Dunkelverfärbungen eine besondere Rolle zu.

HUMMEL ET AL. [HUM 03] stellten den Zusammenhang zwischen der Alkalihydroxidkonzentration und der Calciumionenkonzentration in der Porenlösung anhand einiger von verschiedenen Autoren innerhalb der letzten 110 Jahre publizierten Werte dar, siehe Abbildung 85. Übereinstimmend wurde von allen Autoren eine geringere Calciumionenkonzentration bei steigender Alkalihydroxidkonzentration detektiert.

Die Porenlösung ist zu keinem Zeitpunkt der Hydratation gegenüber Alkaliverbindungen gesättigt [BOL 00]. Somit ist bei gegebenem Wasserzementwert die Alkaliionenkonzentration und folglich der pH-Wert umso größer, je größer die Menge der bis zum jeweiligen Hydratationsgrad aus dem Zement verfügbaren Alkalien ist. In Abbildung 86 ist die zeitliche Entwicklung der Alkali- und Hydroxidionenkonzentrationen von zwei

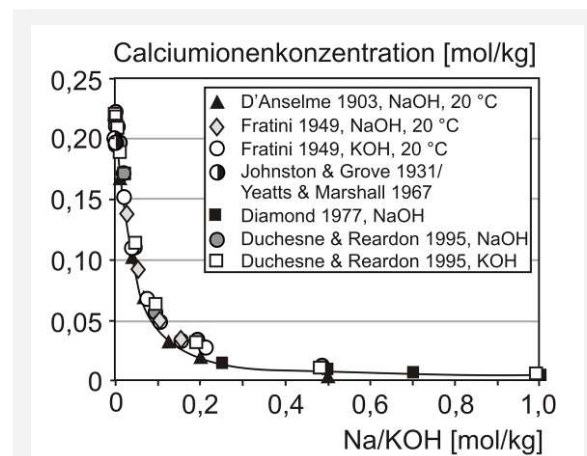


Abbildung 85: Zusammenhang zwischen der Alkalihydroxidkonzentration und der Calciumionenkonzentration in der Porenlösung nach [HUM 03]

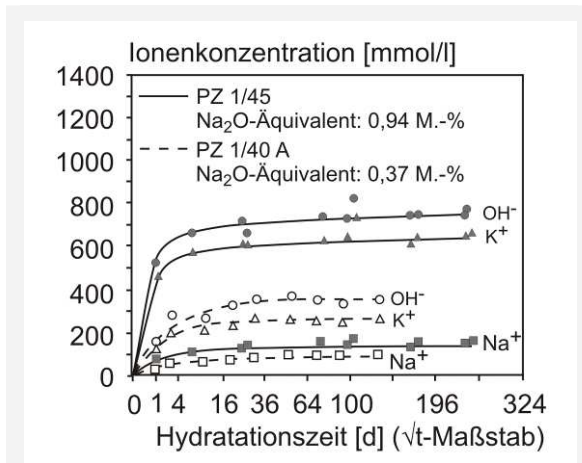


Abbildung 86: Zeitliche Entwicklung der Alkali- und Hydroxidionenkonzentrationen von zwei Zementen mit unterschiedlichen Alkaliäquivalenten ($w/z = 0,5$) nach [HER 88]

Zementen mit unterschiedlichen Alkaliäquivalenten dargestellt.

Die Alkaliionenkonzentration in der Porenlösung des Portlandzementsteins erreicht nach rund 28 Tagen ein stabiles Niveau [DIA 89, SCHÄ 01]. In diesem Alter sind näherungsweise nur 75 % der Gesamtalkalien im Zement gelöst [DIA 83, SCHÄ 01], so dass bei Zement generell nicht von einer hundertprozentigen Verfügbarkeit der im Zement vorhandenen Alkalien in der Porenlösung ausgegangen werden kann, siehe Abbildung 87. Vielmehr wird ein Teil der Alkalien in die Reaktionsprodukte des Portlandzementsteins gebunden [HON 99, HON 02, SCHÄ 02, SCHÄ 04, BRO 03, CHE 10].

Untersuchungen von SCHÄFER und MENG [SCHÄ 01] zeigten, dass bei Portlandzementsteinen ab einem Alter von 28 Tagen die Menge der in der Porenlösung gelösten Alkaliionen bei gegebenem w/z -Wert umso größer ist, je höher das

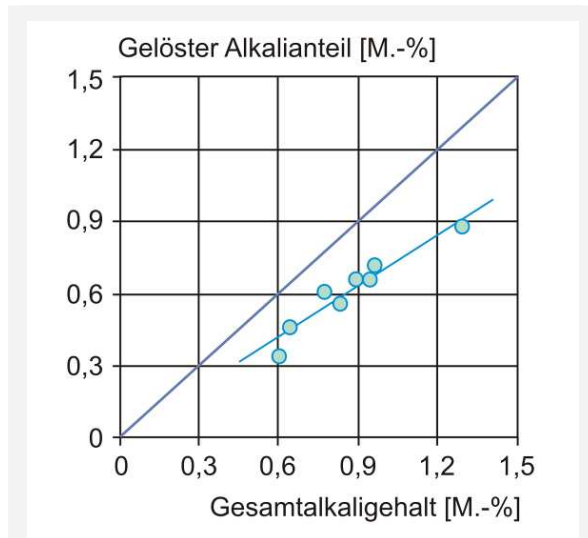


Abbildung 87: Zusammenhang zwischen dem in der Porenlösung gelösten Alkaligehalt und dem Gesamtalkaligehalt der Zemente im Alter von 28 Tagen ($w/z = 0,5$) nach [SCHÄ 01]

Alkaliäquivalent des Zements ist, siehe Abbildung 87. Dieser Zusammenhang gilt uneingeschränkt jedoch nur für höhere Hydratationsgrade. Bei geringeren Hydratationsgraden sind zwar bereits alle Alkalisulfate in Lösung gegangen, die im Klinker eingebauten Alkalioxide sind jedoch lediglich abhängig vom Hydratationsgrad gelöst. Bei sehr kleinen Hydratationsgraden, d.h. wenn die Umsatzraten des Klinkers noch vernachlässigbar klein sind, wird die Alkaliionenkonzentration bei gegebenem w/z -Wert allein durch die Menge der im Zement enthaltenen, leicht löslichen Alkalisulfate bestimmt.

Nach Untersuchungen von WIEKER und HERR [WIE 92], BOLLMANN [BOL 00] und STARK ET AL. [STA 07] steigt mit zunehmendem Alkaligehalt des Zements auch die Konzentration der Sulfationen in der Porenlösung.

5.3. VERSUCHSTECHNISCHE ERFASSUNG

5.3.1. Ziel, Lösungsweg

Ziel der im Folgenden beschriebenen Untersuchungen war es, betontechnologische Parameter bei der Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen zu identifizieren und deren Einfluss auf die Sichtbetonqualität hinsichtlich dieser uner-

wünschten Farberscheinungen zu quantifizieren. Auf Grundlage dieser Ergebnisse sollen letztlich in Kapitel 6 baupraktische Empfehlungen zur Vermeidung dieser Verfärbungen bei ungünstigen klimatischen Bedingungen, z.B. bei Winterbetonagen, gegeben werden.

Als Grundlage für die Untersuchungen sowie für die anschließende Diskussion gelten weiterhin uneingeschränkt die im Kapitel 4.3.1 formulierten Arbeitshypothesen 1 und 2. Danach ist der Verfärbungsgrad einer Sichtbetonoberfläche um-

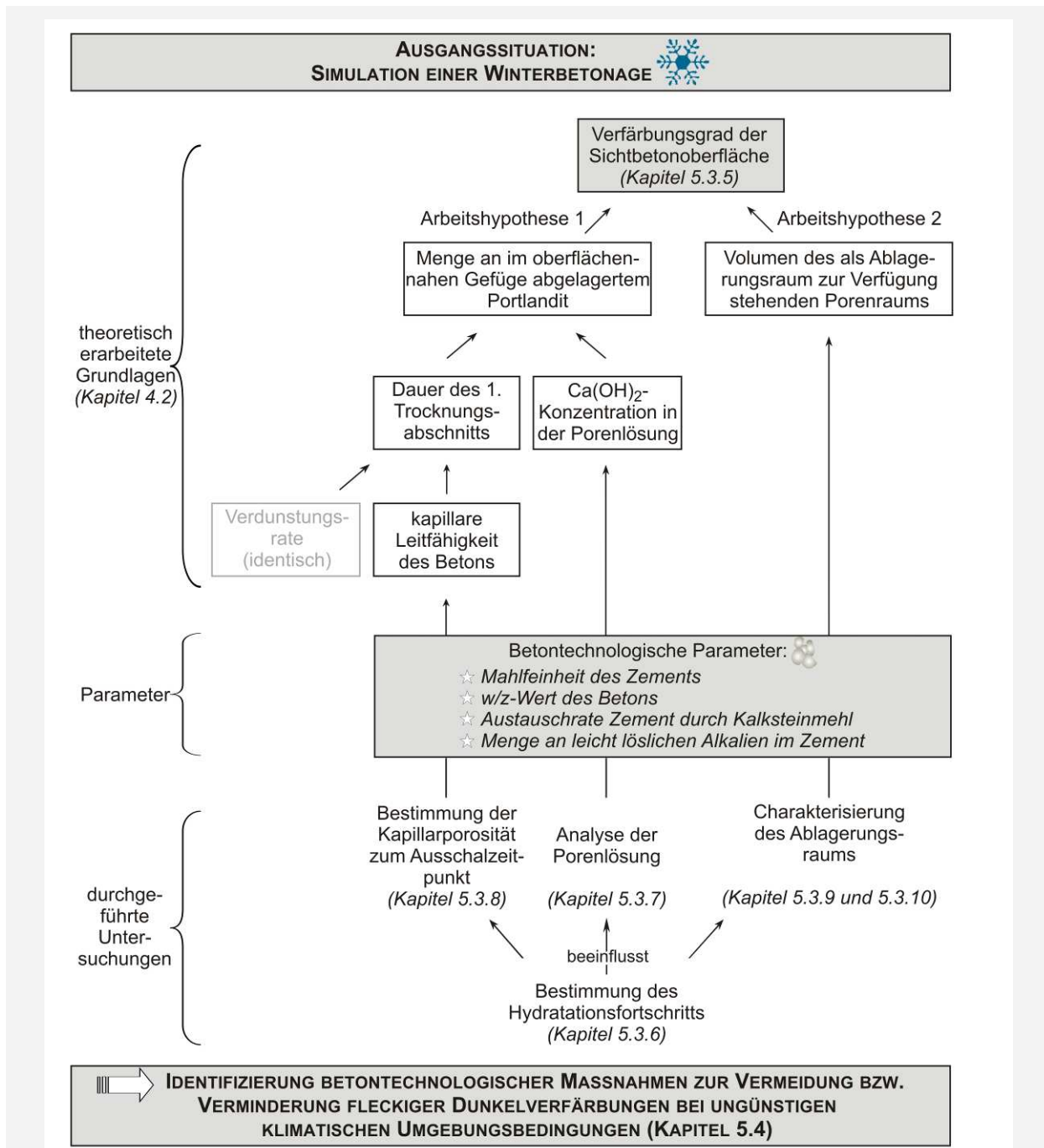


Abbildung 88: Mögliche Einflüsse auf den Verfärbungsgrad von Sichtbetonoberflächen und durchgeführte Untersuchungen zur Identifizierung betontechnologischer Maßnahmen zur Vermeidung bzw. Verminderung fleckiger Dunkelverfärbungen bei ungünstigen klimatischen Umgebungsbedingungen

so größer,

- je größer die im oberflächennahen Gefüge während des ersten Trocknungsabschnitts abgelagerte Menge an Portlandit ist und
- je kleiner das Volumen des als Portlandit-Ablagerungsraum zur Verfügung stehenden Porenraums vor Beginn der Ablagerungsvorgänge ist.

Bei allen im Rahmen dieses Kapitels beschriebenen Versuchen wurden identische und - gemäß den Erkenntnissen aus dem vorangegangenen Kapitel 4 - für die Entstehung gleichmäßiger Sichtbetonoberflächen ungünstige klimatische Bedingungen simuliert, wodurch der Einfluss unterschiedlicher Verdunstungsraten auf den Verfärbungsgrad der Sichtbetonoberflächen eliminiert wurde.

Der Verfärbungsgrad der Sichtbetonoberfläche selbst sowie die verbleibenden Einflussgrößen auf den Verfärbungsgrad (Kapillarporosität, Porenlösungszusammensetzung, Volumen des Portlandit-Ablagerungsraums) wurden mit Hilfe der bereits in Kapitel 4.3 beschriebenen Versuche unter Variation der betontechnologischen Parameter Mahlfeinheit des Zements, w/z -Wert, Austauschrate Zement durch Kalksteinmehl und Menge an leicht löslichen Alkalien im Zement untersucht.

In Abbildung 88 sind die möglichen Einflüsse auf den Verfärbungsgrad von Sichtbetonoberflächen bei identischen Verdunstungsraten sowie die im Rahmen des aktuellen Kapitels durchgeführten Untersuchungen zur Identifizierung betontechnologischer Maßnahmen zur Vermeidung bzw. Verminderung der fleckigen Dunkelverfärbungen unter ungünstigen klimatischen Bedingungen dargestellt.

5.3.2. Ausgangsstoffe

Die Ausgangsstoffe entsprachen den Ausgangsstoffen, welche bereits im Rahmen der Versuche zum Einfluss des Klimas auf die Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen verwendet wurden, siehe Kapitel 4.3.2. Zusätzlich kamen weitere vier Portlandzemente (Bezeichnung: Zement B bis Zement D) der Festigkeitsklassen 32,5 R, 42,5 R bzw. 52,5 R zum Einsatz. Die zementspezifischen Kenndaten enthält Tabelle A 1 des Anhangs.

5.3.3. Referenzrezepturen

Als Referenzbeton wurde der Beton verwendet, welcher bereits für die in Kapitel 4 beschriebenen Versuche eingesetzt wurde und dort bei ungünstigen klimatischen Umgebungsbedingungen (geringe Temperaturen, hohe relative Luftfeuchten) einen hohen Verfärbungsgrad aufwies. Auch der Referenzmörtel sowie der Referenzleim entsprechen den im vorangegangenen Kapitel 4 verwendeten Mörteln bzw. Leimen.

Die Zusammensetzung sowie die Herstellung des Referenzbetons, Referenzmörtels und Referenzleims können Kapitel 4.3.3 entnommen werden.

5.3.4. Untersuchungsparameter, Nomenklatur

Ausgehend von den Referenzrezepturen wurde jeweils einer der im Folgenden beschriebenen betontechnologischen Parameter variiert. Eine Zusammenfassung der durchgeführten Variationen und deren Bezeichnungen zeigt Tabelle 7.

Die Feinheit des Zements beeinflusst die Hydratationsgeschwindigkeit sowie die Porosität des Zementsteins zum Ausschalzeitpunkt, siehe Kapitel 5.2.1.1. Publikationen zum Einfluss der Mahlfeinheit auf die Zusammensetzung der Porenlösung sind nicht bekannt. Im Rahmen der Versuche wurde die Feinheit des Zements bei gleichzeitig annähernd identischer chemischer Zusammensetzung des Zements (identischer Klinker) variiert.

Zum Ausschalzeitpunkt werden insbesondere die Kapillarporosität, siehe Kapitel 5.2.1.2, und daraus resultierend alle Transportvorgänge im Beton maßgeblich vom w/z -Wert beeinflusst. Inwieweit sich der w/z -Wert auf die Calciumionenkonzentration in der Porenlösung auswirkt, wird in der Literatur kontrovers diskutiert, siehe Kapitel 5.2.2.2. Die eigenen Versuche wurden mit variierendem w/z -Wert bei gleichem Zementgehalt durchgeführt.

Gemäß den Ausführungen in Kapitel 5.2.1.3 verändert ein teilweiser Austausch des Zements durch Kalksteinmehl die Hydratationsgeschwindigkeit sowie die Porosität des Zementsteins zum Ausschalzeitpunkt. Untersuchungen zur zeitlichen Entwicklung der Calciumionenkonzentrationen bei Austauschraten größer 5 % sind nicht bekannt. Im Rahmen der eigenen Versuche wurde der Zementgehalt bei gleich bleibend hohem Mehlkorngehalt reduziert, indem ein Teil des Zements durch Kalksteinmehl ersetzt wurde.

Tabelle 7: Nomenklatur der durchgeführten betontechnologischen Variationen, Untersuchungsparameter

variabler Parameter	Bezeichnung	Zement	Blaine-Wert	w/z-Wert	Austauschrate KSM	Alkaliäquivalent des Zements	anfängliche Alkaliionenkonzentrationen in der Porenlösung ¹⁾ (Na ⁺ +K ⁺)
[-]	[-]	[-]	[cm ² /g]	[-]	[M.-% von z]	[-]	[mmol/l]
-	Referenz	A	2770	0,53	0	0,35	91
Mahlfeinheit Zement	42,4R	B ²⁾	3175	0,53	0	0,38	116
	52,5R	C ²⁾	5796	0,53	0	0,37	112
w/z-Wert	w/z0,48	A	2770	0,48	0	0,35	105
	w/z0,43	A	2770	0,43	0	0,35	120
Austauschrate KSM	KSM10	A	2770	0,59	10	0,35	93
	KSM20	A	2770	0,66	20	0,35	73
	KSM50	A	2770	1,06	50	0,35	n.b.
leicht lösliche Alkalien im Zement	Ref+Na/K ³⁾	A	2770	0,53	0	n.b.	290
	Na2O0,82	D	2700	0,53	0	0,82	326
	Na2O1,20	E	3457	0,53	0	1,20	327

¹⁾ Die Konzentration der leicht löslichen Alkalien in der Porenlösung nach einer Stunde Hydratationsdauer wurde in Vorversuchen anhand von Porenlösungsanalysen bestimmt.

²⁾ Die Zemente B und C stammen aus dem gleichen Werk wie Zement A und wurden nach Angabe des Zementwerks aus dem gleichen Klinker gefertigt.

³⁾ Verwendung des Referenzzements. Die erhöhte anfängliche Alkaliionenkonzentration in der Porenlösung wurde durch eine Aufdotierung des Zugabewassers mit Natrium- und Kaliumsulfat simuliert.

n.b. nicht bestimmt/bekannt

Einen weiteren Untersuchungsparameter stellte die Menge an leicht löslichen Alkalien im Zement dar. In den vorangegangenen Untersuchungen konnte stets in den verfärbten Bereichen ein höherer Calciumgehalt festgestellt werden. Da ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Alkaliionenkonzentration und der Calciumionenkonzentration in der Porenlösung besteht, siehe Kapitel 5.2.2.4, wurden die Versuche an Zementen mit unterschiedlichen Gehalten an leicht löslichen Alkalien im Zement durchgeführt. Bei Variation von Zementen differieren stets auch andere Parameter wie z.B. die Feinheit des Zements. Um den Untersuchungsparameter Menge an

leicht löslichen Alkalien im Zement singular und separat untersuchen zu können, wurde in einer zusätzlichen Versuchsreihe das Zugabewasser der Referenzmischung mit Alkalisulfaten aufdotiert.

Ausgehend von den in Tabelle 7 genannten Variationen wurden im Rahmen der Versuche zur Ausbildung des Porengefüges aufgrund versuchstechnischer Rahmenbedingungen weitere Untervariationen mit einem abweichenden w/z-Wert hergestellt und untersucht. Diese zusätzlichen Variationen sind in Kapitel 5.3.8 und 5.3.9 detailliert beschrieben.

5.3.5. Einfluss betontechnologischer Parameter auf den Verfärbungsgrad der Sichtbetonoberflächen

Die Untersuchungen zum Verfärbungsgrad der Sichtbetonoberflächen wurden am Referenzbeton gemäß Tabelle 4, Seite 62, sowie an den Variationen 42,5R, 52,5R, w/z0,43, KSM10, KSM20, KSM50, Ref+Na/K, Na2O0,82 und Na2O1,20 gemäß Tabelle 7 durchgeführt.

Die Versuchsdurchführung sowie die digitale Auswertung der Fotos hinsichtlich des Verfärbungsgrads der Betonoberflächen erfolgten analog zu den Ausführungen in Kapitel 4.3.5.1 und 4.3.5.2. Alle Probekörper wurden mit einer

Frischbetontemperatur von 10 °C hergestellt, anschließend bei 2 °C gelagert und nach dem Ausschalen im Alter von zwei Tagen einem (windstillen) Klima von 2 °C/95 % r.F. ausgesetzt.

In Abbildung 89 ist das optische Erscheinungsbild der untersuchten Probekörper jeweils beispielhaft an einer geschalteten Seitenfläche dargestellt. Der Referenzprobekörper entspricht dem Probekörper F10-S2-L2/95 aus Kapitel 4.3.5. Da der Probekörper KSM50 bei der optischen Bildanalyse den geringsten Kontrastumfang aufwies, wurde er für die Bestimmung des verfärbten Flächenanteils A_d der übrigen Probekörper als sogenannter „Null-Probekörper“ herangezogen.

Abbildung 90 zeigt schematisch den Einfluss

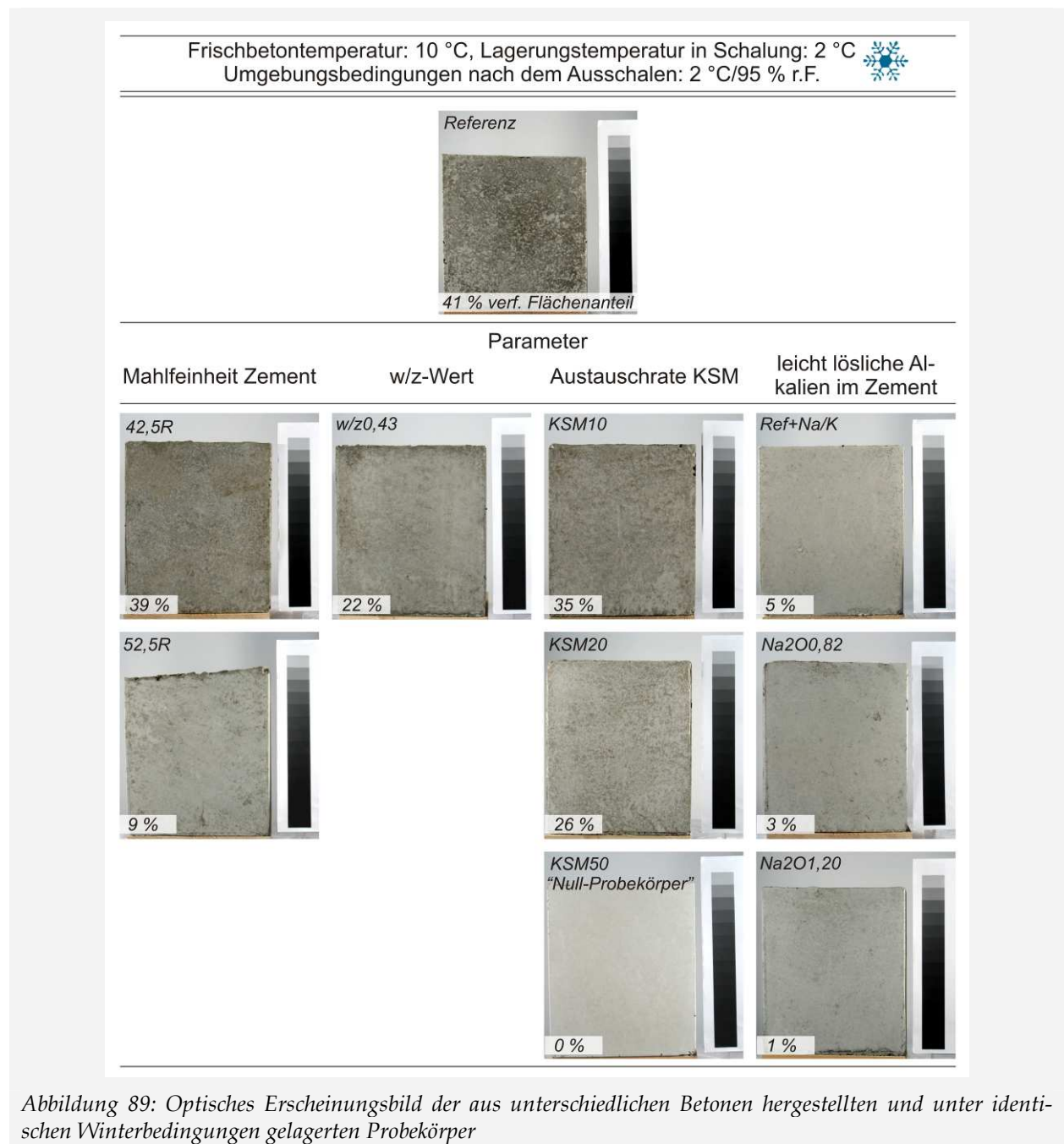


Abbildung 89: Optisches Erscheinungsbild der aus unterschiedlichen Betonen hergestellten und unter identischen Winterbedingungen gelagerten Probekörper

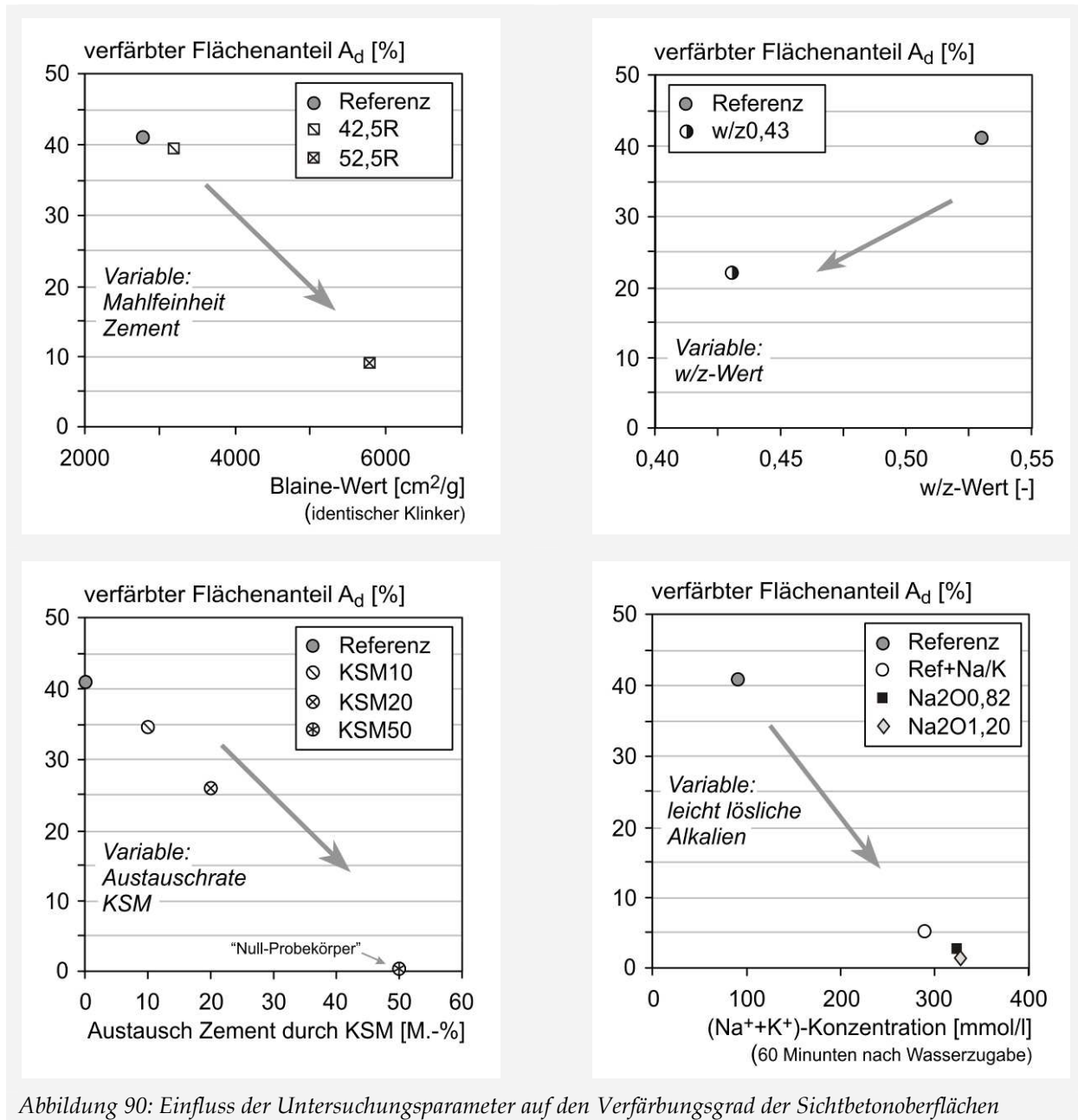


Abbildung 90: Einfluss der Untersuchungsparameter auf den Verfärbungsgrad der Sichtbetonoberflächen

der Untersuchungsparameter auf den Anteil der verfärbten Fläche an der Gesamtoberfläche der Probekörper A_d . Jeder im Diagramm abgebildete Wert stellt den Mittelwert aus vier bis zwölf geschalteten Seitenflächen einer Variation dar.

5.3.6. Einfluss betontechnologischer Parameter auf die Hydratation

Die zeitliche Entwicklung des Hydratationsgrads wurde am Referenzleim sowie an den Variationen 42,5R, 52,5R, w/z0,48, w/z0,43, KSM10, KSM20, Ref+Na/K und $\text{Na}_2\text{O}0,82$ gemäß Tabelle 7, Seite 102, untersucht. Die Versuchsdurchführung sowie die Berechnung des Hydratationsgrads auf Grundlage der Versuchsergebnisse er-

folgte analog zu den Ausführungen in Kapitel 4.3.7.2 und 4.3.7.3. Alle Proben wurden mit einer Frischleimtemperatur von $10 \pm 1^\circ\text{C}$ hergestellt und anschließend bis zur Prüfung bei 2°C gelagert.

Im Folgenden werden die Ergebnisse getrennt für die einzelnen Parameter erörtert und mit den in der Literatur publizierten und in Kapitel 5.2.1 detailliert dargestellten Ergebnissen anderer Autoren verglichen. Der Referenzleim entspricht dabei jeweils dem „Winterleim“ F10-L2 aus Kapitel 4.3.7.

◇ Einfluss der Mahlfineinheit des Zements auf die zeitliche Entwicklung des Hydratationsgrads

In Abbildung 91 ist die zeitliche Entwicklung des Hydratationsgrads des Referenzleims sowie der Leimvariationen 42,5R und 52,5R unter Winterbedingungen dargestellt.

Mit zunehmender Mahlfineinheit des Zements (identischer Klinker) stieg die Hydratationsgeschwindigkeit mit Beginn der Beschleunigungsperiode (ab rund 12 h) signifikant, siehe Abbildung 91. Zum Ausschaltzeitpunkt der Betonprobekörper nach zwei Tagen wies der Referenzleim einen Hydratationsgrad von 0,13 auf, während zum gleichen Zeitpunkt bei der Variation 42,5 R ein Hydratationsgrad von 0,24, bei der Variation 52,5 R ein Hydratationsgrad von 0,41 bestimmt wurde.

Die Ergebnisse bestätigten damit die bereits von diversen Autoren in der Vergangenheit publizierte Korrelation zwischen der Hydratationsgeschwindigkeit und der Mahlfineinheit des Zements, siehe Kapitel 5.2.1.1.

◇ Einfluss des w/z-Werts auf die zeitliche Entwicklung des Hydratationsgrads

In Abbildung 92 ist die zeitliche Entwicklung des Hydratationsgrads des Referenzleims sowie der Leimvariationen w/z0,48 und w/z0,43 unter Winterbedingungen dargestellt.

Im Rahmen der Untersuchungen konnte kein signifikanter Einfluss des w/z-Werts auf die Hydratationsgeschwindigkeit nachgewiesen werden, siehe Abbildung 92. Zum Ausschaltzeitpunkt der Betonprobekörper nach zwei Tagen betrug

der Hydratationsgrad der Referenzmischung 0,13, der Hydratationsgrad der Variation w/z0,48 0,17 und der Hydratationsgrad der Variation w/z0,43 0,15. Eine eindeutige Tendenz ist auch bei den Ergebnissen der übrigen Prüfzeitpunkte nicht erkennbar. Bei der gewählten Versuchsmethodik wiesen die jeweils sechs Einzelergebnisse pro Variation Variationskoeffizienten von bis zu 10 % auf. Daher kann eine Aussage über geringfügige Veränderungen der Hydratationsgeschwindigkeit, wie sie in früheren Publikationen nachgewiesen wurden, siehe Kapitel 5.2.1.2, anhand der eigenen Versuchsergebnisse nicht getroffen werden.

◇ Einfluss der Austauschrate Zement durch Kalksteinmehl (KSM) auf die zeitliche Entwicklung des Hydratationsgrads

In Abbildung 93 ist die zeitliche Entwicklung des Hydratationsgrads des Referenzleims sowie der Leimvariationen KSM10 und KSM20 unter Winterbedingungen dargestellt.

Da das Kalksteinmehl im mengengleichen Austausch mit dem Zement zugegeben wurde und resultierend daraus die Portlandzementmenge verringert wurde, ist bei der Diskussion der Ergebnisse zu beachten, dass ein identischer Hydratationsgrad unterschiedlicher Variationen nicht gleichbedeutend mit einer identischen Menge an gebildeten Hydratationsprodukten ist, respektive ein Anstieg des Hydratationsgrads nicht zwangsläufig eine größere Menge an gebildeten Hydratationsprodukten bedeutet. Der Austausch eines Teils des Zements mit Kalksteinmehl bewirkte bis zu einem Alter von einem Tag

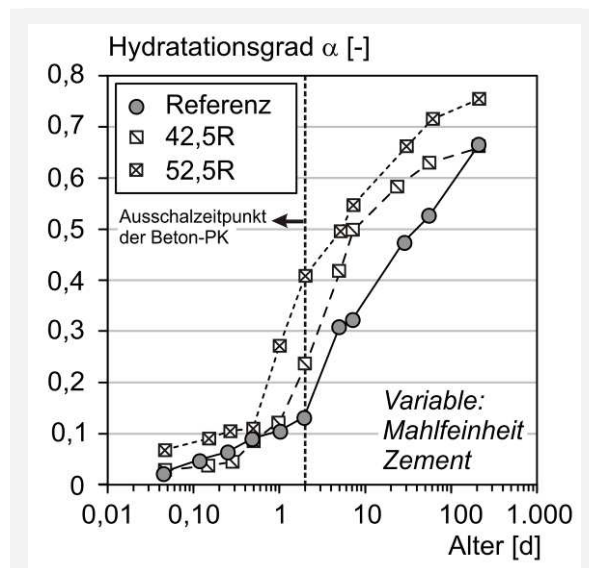


Abbildung 91: Einfluss der Mahlfineinheit des Zements auf die zeitliche Entwicklung des Hydratationsgrads

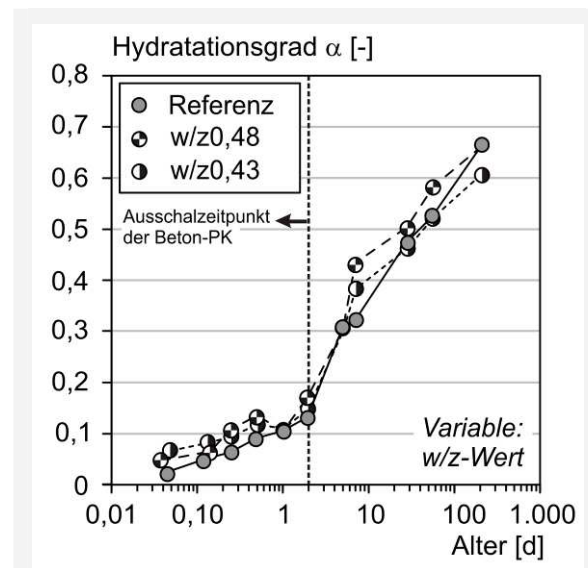


Abbildung 92: Einfluss des w/z-Werts auf die zeitliche Entwicklung des Hydratationsgrads

eine Verringerung und ab einem Alter von einem Tag und bis zu einem Alter von 56 Tagen einen Anstieg des Hydratationsgrads bei gegebenem Alter, siehe Abbildung 93. Im Alter von einem Tag entsprachen sich die Hydratationsgrade der Referenzprobe sowie der Proben der Variationen KSM10 und KSM20 annähernd. Zum Ausschaltzeitpunkt der Betonprobekörper nach zwei Tagen wurde bei einer Austauschrate von 10 % (Variation KSM10) ein Hydratationsgrad von 0,17 (+ 32 % bezogen auf den Referenzleim), bei einer Austauschrate von 20 % (Variation KSM20) ein Hydratationsgrad von 0,20 (+ 53 % bezogen auf den Referenzleim) ermittelt.

Bezieht man den ermittelten Hydratationsgrad auf die unterschiedlichen Portlandzementmengen, ergibt sich für die Leimmischungen mit Kalksteinmehl zum Ausschaltzeitpunkt nicht nur ein höherer Hydratationsgrad, sondern auch eine im Vergleich zum Referenzleim um 18 % (Variation KSM10) bzw. 23 % (Variation KSM20) größere absolute Menge an bereits hydratisiertem Zement und damit eine größere Menge an bereits gebildeten Hydratationsprodukten.

Damit werden nicht nur die Ergebnisse diverser Autoren bestätigt, wonach die frühen Hydratationsreaktionen durch eine Zugabe von Kalksteinmehl beschleunigt werden, sondern auch die von LAWRENCE ET AL. [LAW 03] veröffentlichten Zusammenhänge verifiziert, wonach bei einem teilweisen Austausch des Zements durch Kalksteinmehl im jungen Alter (zwischen ein und zwei Tagen bei 20 °C) der aus der „Verdünnung“ des Zements resultierende negative Effekt auf die Menge der gebildeten Hydratationsprodukte bis zu einer optimalen Austauschrate von 25 % bis

35 % durch den positiven Effekt, welcher aus der heterogenen Keimbildung am inerten Zusatzstoff resultiert, mindestens relativiert wird, siehe Kapitel 5.2.1.3.

Nach 180 Tagen waren bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen die Hydratationsgrade des Referenzleims und der Variationen KSM10 und KSM20 annähernd identisch. Zwischen 56 und 180 Tagen war die Hydratationsgeschwindigkeit der Leime mit Kalksteinmehl im Vergleich zur Hydratationsgeschwindigkeit des Referenzleims geringer, wodurch die Ergebnisse von STARK ET AL. [STA 07] und LOWKE [LOW 12] bestätigt werden, siehe Kapitel 5.2.1.3.

Der in Abbildung 93 dargestellte stetig gleich ansteigende (Referenz) bzw. geringfügig abflachende (KSM10 und KSM20) Verlauf des Hydratationsfortschritts zwischen 28 und 180 Tagen deutet darauf hin, dass die Hydratation des Zements auch nach 180 Tagen noch weiter voranschreitet. Daher kann mit Hilfe der eigenen Untersuchungen kein Beitrag zu der in der Literatur geführten Diskussion geleistet werden, ob sich Kalksteinmehl im Zementsteinsystem ausschließlich inert verhält.

◇ Einfluss der Menge an leicht löslichen Alkalien im Zement auf die zeitliche Entwicklung des Hydratationsgrads

In Abbildung 94 ist die zeitliche Entwicklung des Hydratationsgrads des Referenzleims sowie der Leimvariationen Ref+Na/K und Na₂O_{0,82} unter Winterbedingungen dargestellt.

Durch Aufdotierung des Zugabewassers mit

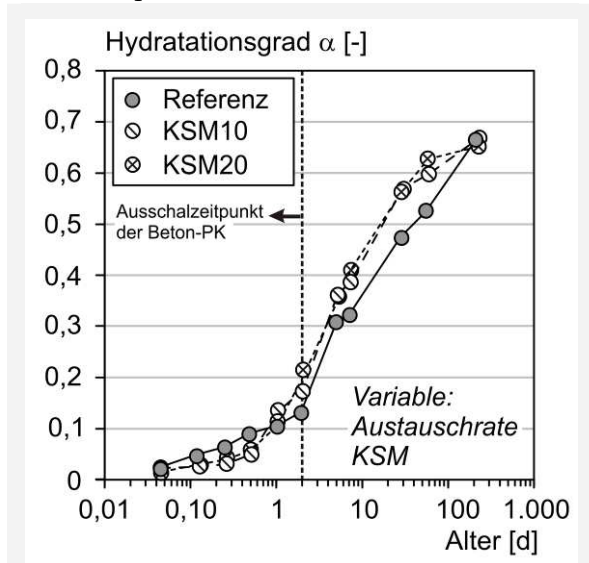


Abbildung 93: Einfluss der Austauschrate Zement durch Kalksteinmehl auf die zeitliche Entwicklung des Hydratationsgrads

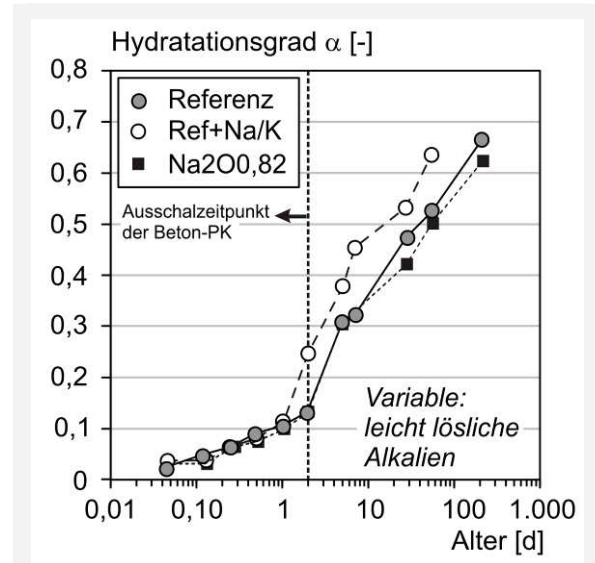


Abbildung 94: Einfluss der Menge an leicht löslichen Alkalien im Zement auf die zeitliche Entwicklung des Hydratationsgrads

Natrium- und Kaliumsulfaten (Variation Ref+Na/K) stieg ab einem Alter von rund 24 Stunden der Hydratationsgrad bei gegebenem Prüfzeitpunkt im Vergleich zur Referenzmischung an, siehe Abbildung 94. Zum Ausschaltzeitpunkt der Betonprobekörper nach zwei Tagen wies der Zement bei der Mischung Ref+Na/K einen um 88 % höheren Hydratationsgrad ($\alpha_{\text{Ref+Na/K}} = 0,25$) auf als der Zement des Referenzleims ($\alpha_{\text{Referenz}} = 0,13$).

Dieses Ergebnis bestätigt die allgemein in der Literatur gültige Meinung, die besagt, dass sich die Hydratationsgeschwindigkeit in den ersten Tagen der Hydratation mit Zunahme der Alkalimenge im Zement bzw. in der Porenlösung erhöht, siehe Kapitel 5.2.1.4.

Ein Vergleich der Ergebnisse am Referenzleim und an der Variation Na₂O_{0,82} zeigt jedoch, dass diese Zusammenhänge im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen nur dann gelten, wenn sich der Anteil der Alkalien bei ansonsten gleichen chemischen und physikalischen Eigenschaften des Zements erhöht. Bei Verwendung eines anderen Zements (Zement D) wurde zwar in Vorversuchen ein erhöhter Anteil leicht löslicher Alkalien in der Porenlösung gemessen, der Hydratationsfortschritt war jedoch zu dem des Referenzzements annähernd identisch.

In der Literatur wurde zudem von einer verminderten Festigkeit alkalireicher Zemente im höheren Alter berichtet, welche unter anderem auf einen geringeren Hydratationsgrad im höheren Alter zurückgeführt wird [OSB 80], siehe Kapitel 5.2.1.4. Ein geringerer Hydratationsgrad bei Erhöhung der Alkalien im Zement bzw. Zugabewasser im höheren Alter konnte bei keiner der beiden untersuchten Varianten beobachtet werden. Da die Hydratation durch die geringe Lagerungstemperatur von 2 °C jedoch stark verzögert wurde und dadurch die Hydratation des Zements zum Zeitpunkt nach 180 Tagen noch weiter voranschreitet, kann eine endgültige Aussage hierzu anhand der eigenen Ergebnisse nicht getroffen werden.

5.3.7. Einfluss betontechnologischer Parameter auf die Zusammensetzung und zeitliche Entwicklung der Porenlösung

5.3.7.1. Ergebnisse und Diskussion

Die Zusammensetzung und zeitliche Entwicklung der Porenlösung wurde am Referenzleim sowie an den Variationen 42,5R, 52,5R, w/z_{0,48}, w/z_{0,43}, KSM10, KSM20, Ref+Na/K, Na₂O_{0,82}, und Na₂O_{1,20} gemäß Tabelle 7, Seite 102, untersucht. Die Versuchsdurchführung erfolgte analog zu den Ausführungen in Kapitel 4.3.8.2. Alle Proben wurden mit einer Frischleimtemperatur von $10 \pm 1^\circ\text{C}$ hergestellt und anschließend bis zur Prüfung bei 2 °C gelagert.

Im Folgenden werden die Ergebnisse getrennt für die einzelnen betontechnologischen Parameter erörtert und mit den in der Literatur publizierten und in Kapitel 5.2.1 detailliert dargestellten Ergebnissen anderer Autoren verglichen. Anschließend werden die betontechnologischen Einflüsse auf die Calciumionenkonzentration zum Ausschaltzeitpunkt der Betonprobekörper nach zwei Tagen detailliert diskutiert. Der Referenzleim entspricht im Folgenden jeweils dem „Winter-Leim“ F10-L2 aus Kapitel 4.3.7.

◇ Einfluss der Mahlfeinheit des Zements auf die Zusammensetzung und zeitliche Entwicklung der Porenlösung

In Abbildung 95 ist die zeitliche Entwicklung der Alkali-, Hydroxid-, Calcium- und Sulfationenkonzentration des Referenzleims sowie der Leimvariationen 42,5R und 52,5R unter Winterbedingungen dargestellt.

Anhand der dargestellten Diagramme wird deutlich, dass bei einer Änderung der Mahlfeinheit bzw. der Partikelgrößenverteilung eines Zements mit gleicher chemischer Zusammensetzung die anfängliche chemische Zusammensetzung der Porenlösung zunächst nicht beeinflusst wird. Infolge einer veränderten Hydratationsgeschwindigkeit differierte jedoch der zeitliche Verlauf der Porenlösungszusammensetzung. Die Ergebnisse der Porenlösungsanalysen belegen, dass aus einer höheren Reaktivität des feineren Zements eine schnellere Veränderung der Porenlösungszusammensetzung resultiert.

Stellt man die Alkaliionen- und Hydroxidionenkonzentration dem Hydratationsgrad gegenüber, zeigt sich, dass die Alkali- und Hydroxidionenkonzentrationen der Mischungen mit variierender Feinheit des Zements und annä-

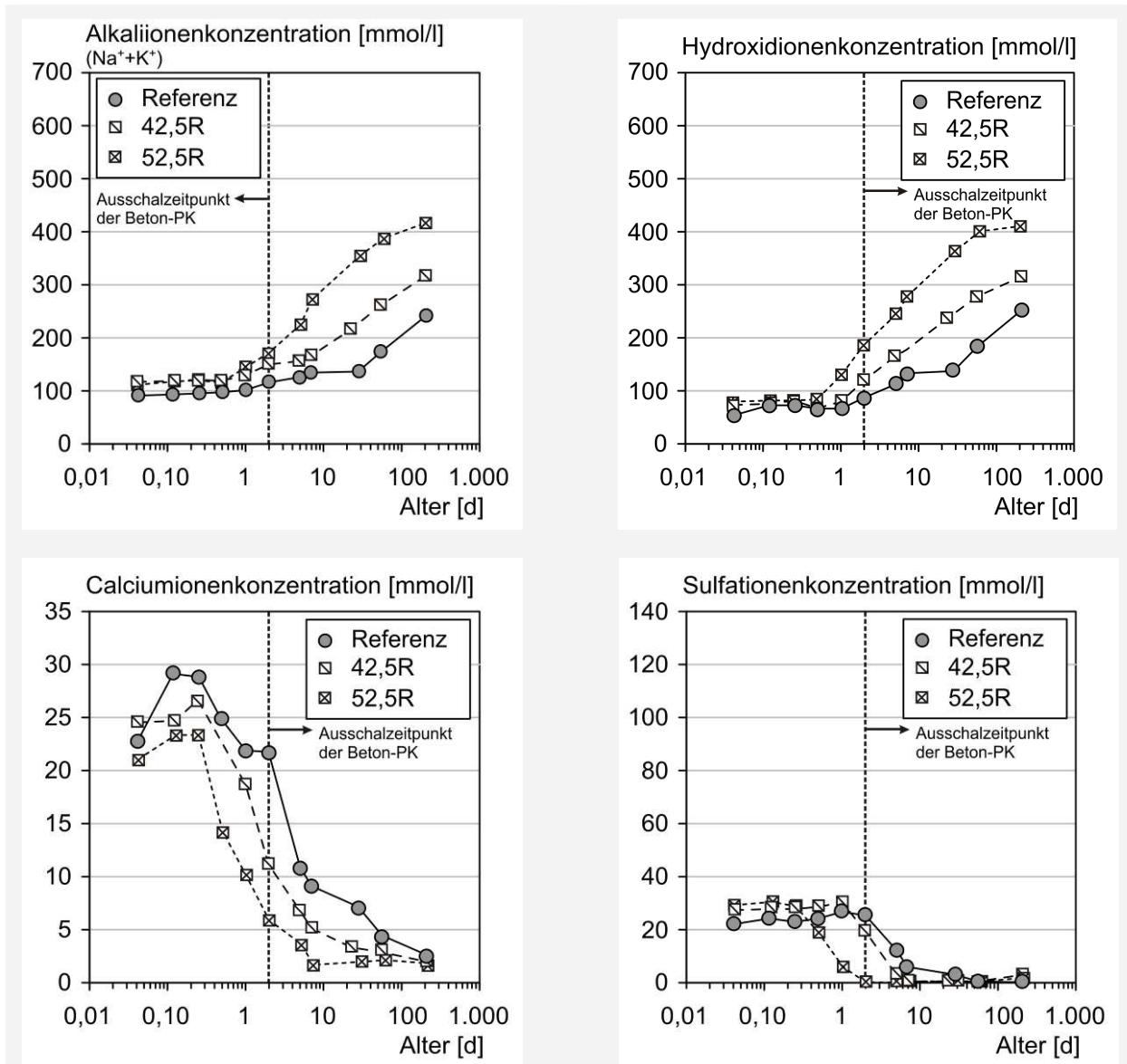


Abbildung 95: Einfluss der Mahlfeinheit des Zements auf die zeitliche Entwicklung der Alkali- ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$, oben links), Hydroxid- (oben rechts), Calcium- (unten links) und Sulfationenkonzentration (unten rechts)

hernd gleicher chemischer Zusammensetzung des Zements zu Beginn der Hydratation, unabhängig vom Hydratationsgrad, beinahe identische Werte aufweisen, siehe Abbildung 96.

Ab einem Hydratationsgrad von rund 0,3 nimmt sowohl die Alkaliionen- als auch die Hydroxidionenkonzentration umso schneller zu, je feiner, d.h. je reaktiver der Zement ist. Da bei gegebenem Hydratationsgrad die gleiche Menge an Zement hydratisiert ist und somit sowohl die gleiche Menge an Lösungsmittel vorhanden ist, als auch die gleiche Menge an Alkalien durch Hydratationsreaktionen freigesetzt wurden, kann dieses Ergebnis theoretisch nicht begründet werden. Ein möglicher Erklärungsansatz ist, dass bei einem langsameren Hydratationsfortschritt der größeren Zemente der Anteil der in die neu ge-

bildeten Hydratationsprodukte eingebauten Alkalien steigt (siehe auch Kapitel 4.2.3.2, Abschnitt „Entwicklung der Natrium (Na^+)- und Kalium (K^+)-Ionenkonzentration“) und somit die Alkaliionenkonzentration und in Folge dessen die Hydroxidionenkonzentration in der Porenlösung des Referenzleims im Vergleich zu den Konzentrationen der Variationen 42,5R und 52,5R geringer ist.

Die gemessene Calciumionenkonzentration in der Porenlösung war ab einem Alter von drei Stunden bei gegebenem Alter umso geringer, je feiner der verwendete Zement (identischer Klinker) war, siehe Abbildung 95, unten links. Zum Ausschalzeitpunkt der Betonprobekörper wiesen die Variationen 42,5 R bzw. 52,5R mit 11,2 mmol/l bzw. 5,9 mmol/l eine um 49 % bzw.

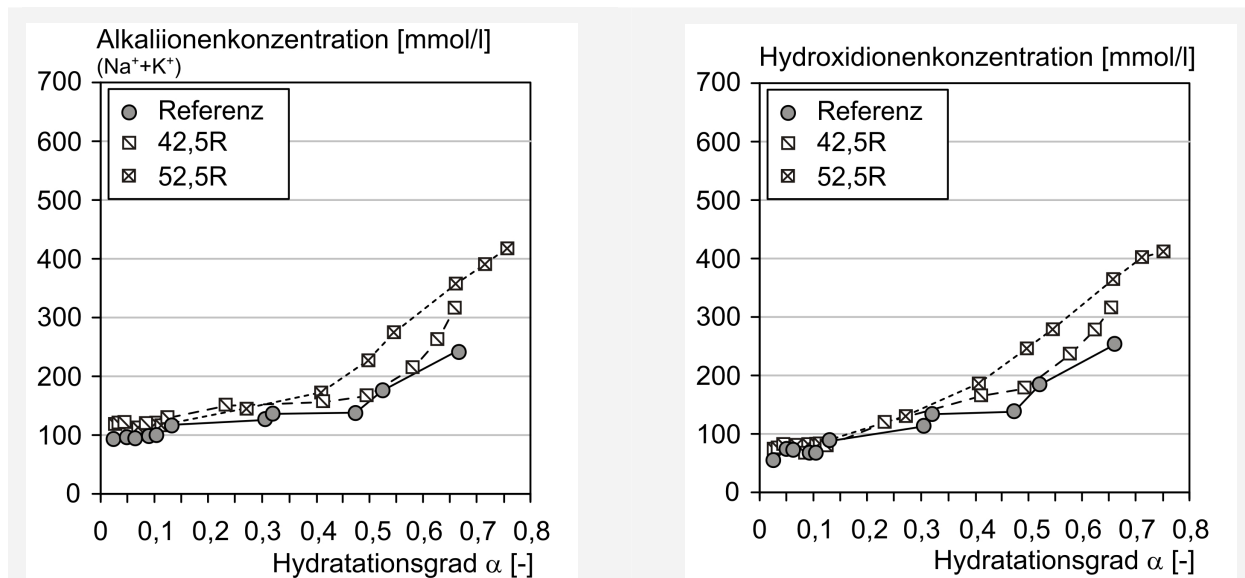


Abbildung 96: Zusammenhang zwischen der Alkali- (links) bzw. der Hydroxidionenkonzentration (rechts) und dem Hydratationsgrad

um 73 % geringere Calciumionenkonzentration auf als der Referenzleim (21,7 mmol/l).

◇ Einfluss des w/z -Werts auf die Zusammensetzung und zeitliche Entwicklung der Porenlösung

In Abbildung 97 ist die zeitliche Entwicklung der Alkali-, Hydroxid-, Calcium- und Sulfationenkonzentration des Referenzleims sowie der Leimvariationen $w/z_{0,48}$ und $w/z_{0,43}$ unter Winterbedingungen dargestellt.

Bei gleichem Zementgehalt und gegebenem Hydratationsgrad wird die Lösungsmittelmenge im Zementstein durch den w/z -Wert bestimmt. Im Rahmen der in Kapitel 5.3.6 dargestellten Versuche änderte sich die zeitliche Entwicklung des Hydratationsgrads durch ein Absenken des Wasserzementwerts von 0,53 auf 0,48 bzw. 0,43 nur unwesentlich. Damit war im Rahmen der Untersuchungen die Lösemittelmenge im Zementstein bei gegebenem Alter umso geringer, je geringer der w/z -Wert des Leims war.

Da die Porenlösung zu keinem Zeitpunkt der Hydratation bezüglich Alkalisulfate oder Alkalihydroxide gesättigt ist, siehe Kapitel 5.2.2.4, ist während der gesamten Hydratation ein Nachlösen von Alkaliionen in die Porenlösung möglich, ohne dass infolge Kristallisation Alkaliverbindungen aus der Porenlösung ausfallen. Ein geringerer Wasserzementwert bewirkte somit durch die verminderte Lösemittelmenge bei gleicher chemischer Zusammensetzung des Zements und damit gleichem Gehalt an löslichen Alkalien bei gegebenem Alter eine höhere Konzentration an Alkaliionen, siehe Abbildung 97, oben links.

Dieser Zusammenhang wurde bereits durch Untersuchungen von ODLER und STASSINOPOULOS [ODL 82], BOLLMANN [BOL 00] und SCHMIDT [SCHM 10] veröffentlicht, siehe Kapitel 5.2.2.2. Für Portlandzemente hoher Hydratationsgrade kann nach SCHMIDT [SCHM 10] bei Kenntnis der Alkaliionenkonzentration $C_{(Na+K),Ref}$ der Porenlösung bei einem Referenz- w/z -Wert $w/z_{Ref} \geq 0,4$ die Alkaliionenkonzentration bei jedem beliebigen w/z -Wert $\geq 0,4$ über Gleichung Gl. 59, Seite 97, abgeschätzt werden. Im Alter von 180 Tagen weichen die gemäß Gleichung Gl. 59 berechneten Alkaliionenkonzentrationen von den im Rahmen dieser Versuchsreihe gewonnenen Ergebnisse um lediglich 7 % (Variation $w/z_{0,48}$) bzw. um 5 % (Variation $w/z_{0,43}$) ab. Die Gültigkeit der Gleichung konnte jedoch nicht nur bei hohen Hydratationsgraden nachgewiesen werden. Auch zum Ausschaltzeitpunkt der Betonprobekörper nach zwei Tagen überstieg der gemessene Wert der Variation $w/z_{0,48}$ den berechneten um lediglich 4 % und der berechnete Wert der Variation $w/z_{0,43}$ den gemessenen um 6 %.

Aufgrund der verringerten Lösemittelmenge war auch die Konzentration der Sulfationen in der Porenlösung bei gegebenem Alter bzw. Hydratationsgrad umso größer, je geringer der w/z -Wert der Ausgangsmischung war, siehe Abbildung 97, unten rechts.

Dagegen unterschieden sich die Hydroxidionenkonzentrationen bis zu einem Alter von zwei Tagen nur marginal, siehe Abbildung 97, oben rechts. Erst nach dem Ausschaltzeitpunkt der Betonprobekörper nach zwei Tagen und mit Absinken der Sulfationenkonzentration stieg

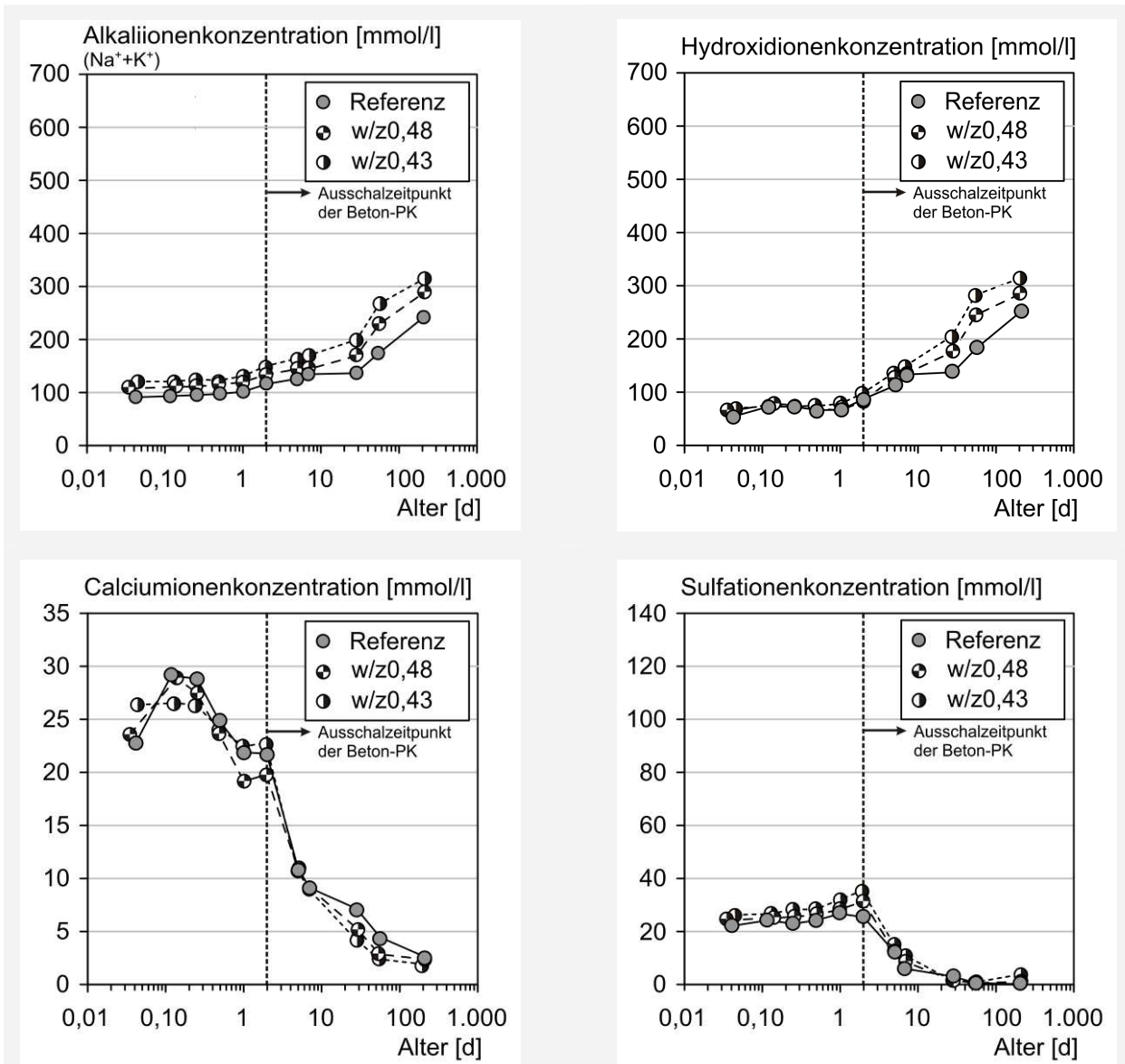


Abbildung 97: Einfluss des w/z-Werts auf die zeitliche Entwicklung der Alkali- (Na⁺+ K⁺, oben links), Hydroxid- (oben rechts), Calcium- (unten links) und Sulfationenkonzentration (unten rechts)

auch die Hydroxidionenkonzentration bei gegebenem Alter bzw. Hydratationsgrad mit sinkendem w/z-Wert der Ausgangsmischung. Dieser Zusammenhang wurde detailliert in Kapitel 4.2.3.2 erörtert.

Im Gegensatz zu den Alkaliverbindungen ist die Porenlösung des Zementsteins bereits kurz nach der Wasserzugabe gegenüber Calciumhydroxid gesättigt, siehe Kapitel 4.2.3.2. Befindet sich die Lösung also an der Sättigungsgrenze, bedeutet dies, dass die durch einen unterschiedlichen w/z-Wert hervorgerufene veränderte Lösemittelmenge zwar die absolute Menge der in der Porenlösung gelösten Calciumionen, nicht jedoch die Konzentration der Calciumionen beeinflusst. Die Sättigungsgrenze von Calciumhydroxid wird wiederum mit steigender Hydro-

xidionenkonzentration, siehe Kapitel 4.2.2.4, d.h. gemäß den oben beschriebenen Zusammenhängen mit sinkendem w/z-Wert verringert, wodurch theoretisch stets eine höhere Calciumionenkonzentration in der Porenlösung bei geringerem w/z-Wert detektiert werden müsste.

Im Rahmen der durchgeführten Versuche stellte sich die Calciumionenkonzentration jedoch im Wesentlichen unabhängig vom w/z-Wert dar, siehe Abbildung 97, unten links. Auch ODLER [ODL 82] konnte bei w/z-Werten zwischen 0,5 bis 0,75 keine Unterschiede in der Calciumionenkonzentration der Porenlösung detektieren.

Einen Erklärungsansatz für die eigenen sowie für die Ergebnisse von ODLER bieten die von LOTHENBACH ET AL. [LOT 08] beschriebenen Erkenntnisse, wonach die Verwendung höherer

Wassercementwerte zu kleineren Sättigungsfaktoren ($\beta \approx 1$) führt als die Verwendung kleinerer Wassercementwerte ($\beta > 1$). Die hierfür maßgeblichen Zusammenhänge wurden bereits in Kapitel 5.2.2.2 detailliert erläutert.

◇ Einfluss der Austauschrate Zement durch Kalksteinmehl (KSM) auf die Zusammensetzung und zeitliche Entwicklung der Porenlösung

In Abbildung 98 ist die zeitliche Entwicklung der Alkali-, Hydroxid-, Calcium- und Sulfationenkonzentration des Referenzleims sowie der Leimvariationen KSM10 und KSM20 unter Winterbedingungen dargestellt.

Bei einer Austauschrate Zement durch Kalk-

steinmehl von 10 % (Variation KSM10) entsprechen die Alkaliionenkonzentrationen bis zu einem Alter von sieben Tagen annähernd den Alkaliionenkonzentrationen des Referenzleims, siehe Abbildung 98, oben links. Dagegen resultierten aus einer Austauschrate von 20 % (Variation KSM20) bis zu einem Alter von sieben Tagen um rund 20 % geringere Alkaliionenkonzentrationen. Ein Einfluss der Austauschrate auf die Hydroxidionenkonzentration konnte bis zu einem Alter von sieben Tagen nicht beobachtet werden, siehe Abbildung 98, oben rechts. Im Alter von 180 Tagen und bei einem Hydratationsgrad der Leime gemäß Kapitel 5.3.6 zwischen 0,62 und 0,67 war die Alkaliionen- und die Hydroxidionenkonzentration sowohl der Variation KSM10 als auch der Variation KSM20 geringer als die

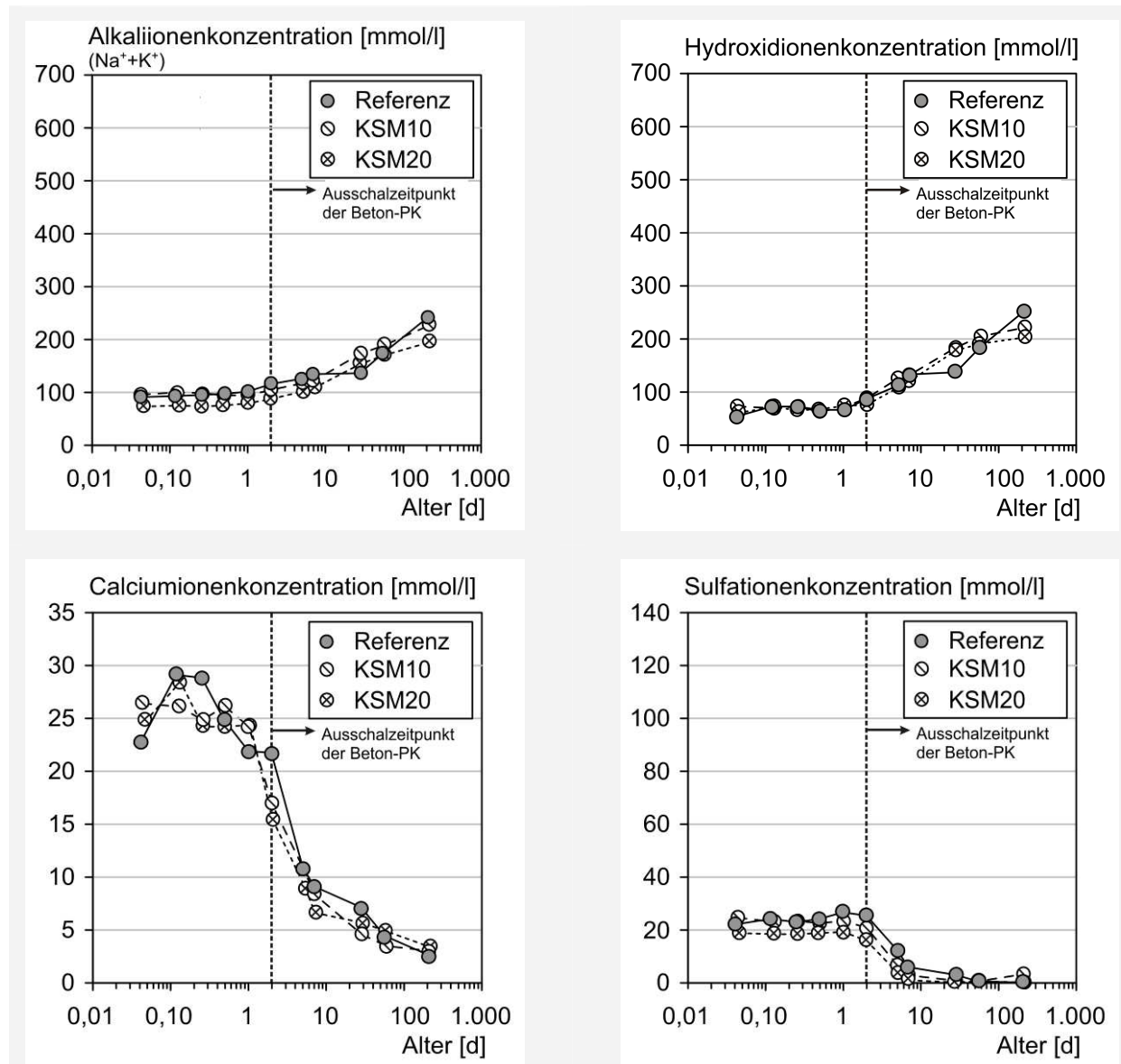


Abbildung 98: Einfluss der Austauschrate Zement durch Kalksteinmehl auf die zeitliche Entwicklung der Alkali- (Na⁺+ K⁺, oben links), Hydroxid- (oben rechts), Calcium- (unten links) und Sulfationenkonzentration (unten rechts)

des Referenzleims. SCHMIDT [SCHM 10] wies experimentell nach, dass der in Gleichung Gl. 59, Seite 97, dargestellte Zusammenhang auch für kalksteinmehlhaltige Zementsteine hoher Hydratationsgrade gültig ist, wenn der Wasserzementwert auf den reinen Portlandzementklinker bezogen wird, siehe Kapitel 5.2.2.3. Die im Rahmen dieser Versuchsreihe im Alter von 180 Tagen detektierten Alkaliionenkonzentrationen der Leime mit Kalksteinmehl weichen um weniger als 3 % von den gemäß Gleichung Gl. 59 berechneten Alkaliionenkonzentrationen ab.

Anhand der im Rahmen dieser Versuchsreihe gewonnenen Ergebnisse konnte kein eindeutiger Einfluss auf die Calciumionenkonzentration in der Porenlösung bei einem Austausch des Zements durch 10 bzw. 20 % Kalksteinmehl festgestellt werden, siehe Abbildung 98, unten links. Zwar wurde zum Ausschaltzeitpunkt der Betonprobekörper nach zwei Tagen bei den kalksteinmehlhaltigen Zementsteinen eine geringere Calciumionenkonzentration detektiert als bei der Referenzmischung, da es sich dabei aber um keine systematische Abweichung handelte und diese Tendenz zu den übrigen Prüfzeitpunkten nicht bestätigt werden konnte, werden die geringeren Calciumionenkonzentrationen im Alter von zwei Tagen als Messschwankung eingeordnet. Ein weiterer Hinweis dahingehend ist, dass die Hydroxidionenkonzentrationen, welche die Calciumionenkonzentrationen direkt beeinflussen, sich durch einen Austausch eines Teils des Zements mit Kalksteinmehl im Alter von zwei Tagen nicht veränderten. Auch LOTHENBACH ET AL. [LOT 08a] stellten bei einer geringen Austauschrate von 5 % keinen messbaren Einfluss auf die Anfangs- und Endwerte der Calciumionenkonzentration fest, siehe Kapitel 5.2.2.3.

Die Sulfationenkonzentrationen waren bis zu einem Alter von sieben Tagen tendenziell umso geringer je größer die Austauschrate Zement durch Kalksteinmehl war, siehe Abbildung 98, unten rechts. Ab einem Alter von 28 Tagen konnten bei allen Leimen dieser Versuchsreihe nur noch Werte nahe Null detektiert werden.

◇ *Einfluss der Menge an leicht löslichen Alkalien im Zement auf die Zusammensetzung und zeitliche Entwicklung der Porenlösung*

In Abbildung 99 ist die zeitliche Entwicklung der Alkali-, Hydroxid-, Calcium- und Sulfationenkonzentration des Referenzleims sowie der Leimvariationen Ref+Na/K, Na₂O_{0,82} und Na₂O_{1,20} unter Winterbedingungen dargestellt.

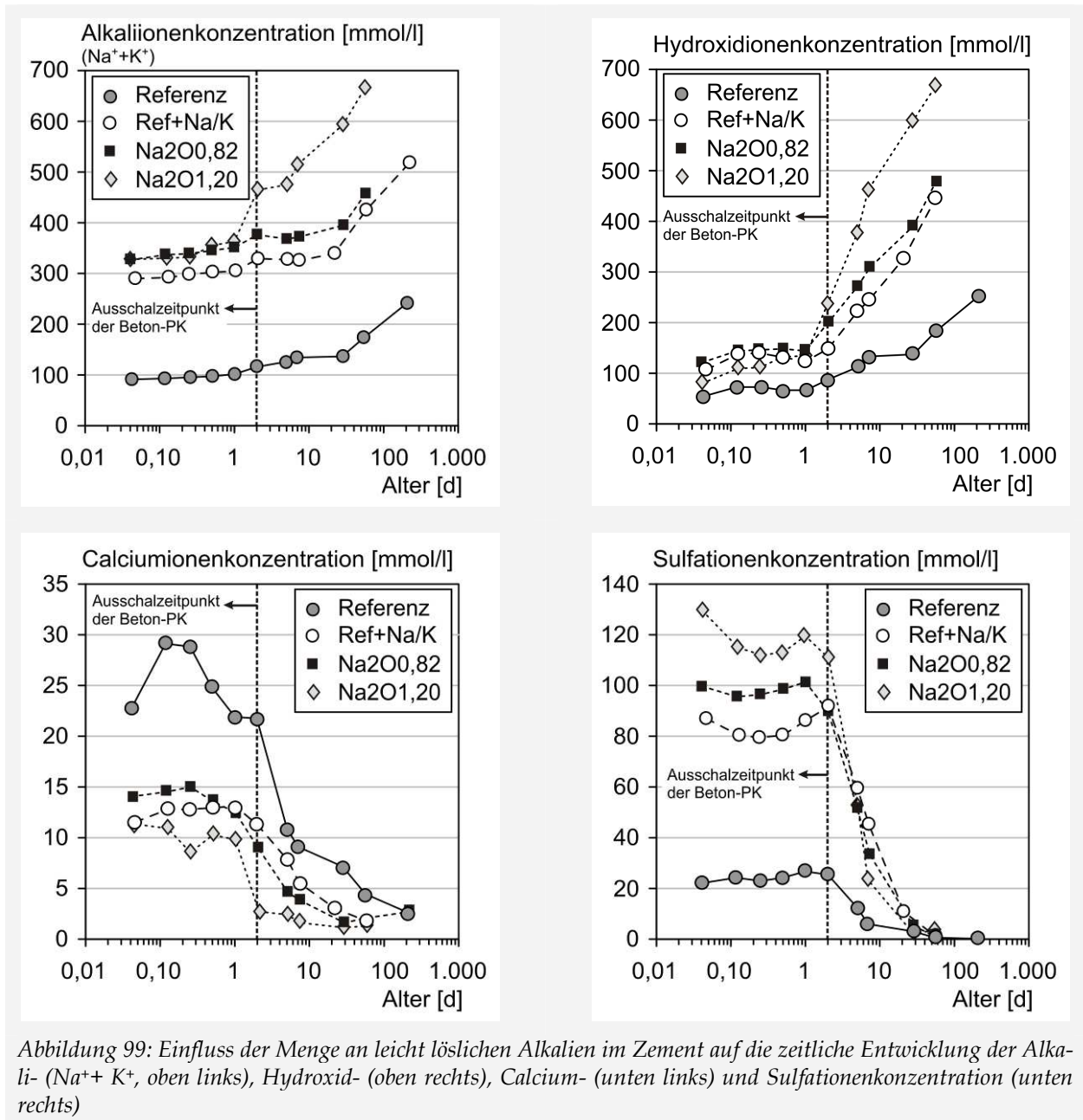
Die Porenlösung ist zu keinem Zeitpunkt der Hydratation gegenüber Alkaliverbindungen ge-

sättigt, siehe Kapitel 5.2.2.4. Somit ist bei gegebenem Wasserzementwert die Alkaliionenkonzentration und folglich die Hydroxidionenkonzentration umso größer, je größer die Menge der bis zum jeweiligen Hydratationsgrad aus dem Zement verfügbaren Alkalien ist.

Bei sehr kleinen Hydratationsgraden, d.h. wenn die Umsatzraten des Klinkers noch vernachlässigbar klein sind, wird die Alkaliionenkonzentration bei gegebenem w/z-Wert allein durch die Menge der im Zement enthaltenen leicht löslichen Alkalisulfate bestimmt, siehe Kapitel 4.2.3.2. Im Rahmen dieser Versuchsreihe wurden bei den Variationen Ref+Na/K, Na₂O_{0,82} und Na₂O_{1,20} bereits nach einer Stunde Hydratation (und im weiteren Verlauf der Hydratation) deutlich höhere Alkaliionenkonzentrationen gemessen als beim Referenzleim, siehe Abbildung 99 (oben links). Ursächlich hierfür ist bei der Variation Ref+Na/K die Zugabe von Alkalisulfaten zum Zugabewasser. Die Ergebnisse der Variationen Na₂O_{0,82} und Na₂O_{1,20} lassen den Schluss zu, dass die Zemente D (Variation Na₂O_{0,82}) und E (Variation Na₂O_{1,20}) einen deutlich höheren Alkalisulfatgehalt aufweisen als der beim Referenzleim verwendete Zement A.

Untersuchungen von SCHÄFER und MENG [SCHÄ 01] zeigten, dass bei Portlandzementsteinen ab einem Alter von 28 Tagen (Lagerung bei 20 °C) die Menge der in der Porenlösung gelösten Alkaliionen bei gegebenem w/z-Wert umso größer ist, je höher das Alkaliäquivalent des Zements ist, siehe Kapitel 5.2.2.4. Dieser Zusammenhang gilt uneingeschränkt jedoch nur für höhere Hydratationsgrade und konnte anhand der im Rahmen dieses Projekts durchgeführten Versuche durch einen Vergleich der Alkaliionenkonzentrationen der untersuchten Leime im Alter von 56 Tagen bestätigt werden: Die Alkaliionenkonzentration des Referenzleims (Zement A: Na₂O-Äquivalent 0,35) lag in diesem Alter mit 175 mmol/l deutlich unter den Alkaliionenkonzentrationen der Variation Na₂O_{0,82} (455 mmol/l, Zement D: Na₂O-Äquiv. 0,82) und Na₂O_{1,20} (665 mmol/l, Zement E: Na₂O-Äquiv. 1,20), siehe Abbildung 99, oben links.

Im Gegensatz zu den Alkaliionen- und Hydroxidionenkonzentrationen verringerte sich im Vergleich zum Referenzleim die Calciumionenkonzentrationen bei gegebenem Alter bei den Variationen, bei denen natürlich oder resultierend aus einer manuellen Aufdotierung zum Zugabewasser die Alkaliionenkonzentration der Porenlösung die des Referenzleims überstieg, siehe Abbildung 99, unten links. Ursächlich hier-



für ist der Zusammenhang zwischen geringeren Calciumionenkonzentrationen bei höheren Hydroxidionenkonzentrationen, siehe Kapitel 4.2.3.2. Zieht man die weiter oben erläuterten Zusammenhänge zwischen höheren anfänglichen Alkaliionenkonzentrationen in der Porenlösung bei größerem Alkalisulfatgehalt des Zements hinzu, resultiert die bei den Variationen Na₂O_{0,82} und Na₂O_{1,20} detektierte geringere Calciumionenkonzentration aus den höheren Alkalisulfatgehalten des Zements. Zum Ausschalzeitpunkt der Betonprobekörper wiesen die Variationen Ref+Na/K, Na₂O_{0,82} bzw. Na₂O_{1,20} eine um 48 % ($C_{Ca^{2+},Ref+Na/K} = 11,2 \text{ mmol/l}$), um 59 % ($C_{Ca^{2+},Na_2O_{0,82}} = 9,0 \text{ mmol/l}$) bzw. um 88 % ($C_{Ca^{2+},Na_2O_{1,20}} = 2,7 \text{ mmol/l}$) geringere Calcium-

ionenkonzentration auf als der Referenzleim ($C_{Ca^{2+},Ref} = 21,7 \text{ mmol/l}$).

Die erhöhten anfänglichen Sulfationenkonzentrationen bei den untersuchten Variationen sind ebenfalls den erhöhten Alkalisulfatgehalten des Zements bzw. der Aufdotierung von Alkalisulfaten zum Zugabewasser geschuldet, siehe Abbildung 99, unten rechts.

5.3.7.2. Zusammenhang zwischen der Calciumionen- und der Alkaliionenkonzentration in der Porenlösung

Da die Löslichkeit von Calciumhydroxid mit steigendem pH-Wert abnimmt, korreliert die Calciumionenkonzentration in der Porenlösung

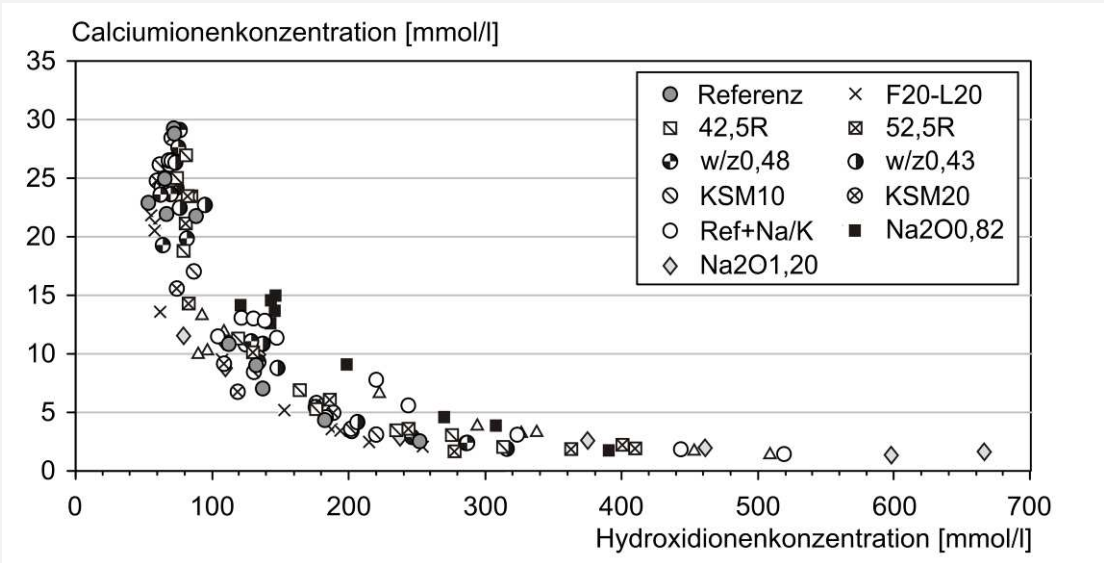


Abbildung 100: Zusammenhang zwischen der Hydroxidionenkonzentration und der Calciumionenkonzentration in der Porenlösung (Referenzleim und alle untersuchten Variationen, alle Prüfzeitpunkte)

in erster Linie mit der Hydroxidionenkonzentration in der Porenlösung, siehe Kapitel 4.2.3.2, d.h., mit zunehmender Hydroxidionenkonzentration sinkt die Calciumionenkonzentration. Dieser Zusammenhang konnte anhand der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Porenlösungsanalysen quantifiziert werden. Abbildung 100 zeigt eine Gegenüberstellung der Calciumionen- und Hydroxidionenkonzentrationen aller im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Leimmischungen zu allen Prüfzeitpunkten.

Gemäß den Ausführungen in Kapitel 4.2.3.2, ist bei gegebenem Hydratationsgrad die Hydroxidionenkonzentration in der Porenlösung umso

größer, je größer die Alkaliionenkonzentration in der Porenlösung ist. Unter Berücksichtigung der Ionenbilanz ist die Größenordnung der Zunahme der Hydroxidionenkonzentration infolge steigender Alkaliionenkonzentration jedoch umso kleiner, je größer die Sulfationenkonzentration in der Porenlösung ist. Diesen Zusammenhang zwischen den Alkali-, Hydroxid-, Sulfationenkonzentrationen aller untersuchten Zementleime zum Ausschaltzeitpunkt der Betonprobekörper nach zwei Tagen zeigt Abbildung 101.

Aufgrund der Korrelation zwischen der Calcium- und der Hydroxidionenkonzentration einerseits sowie der Hydroxid- und der Alkaliio-

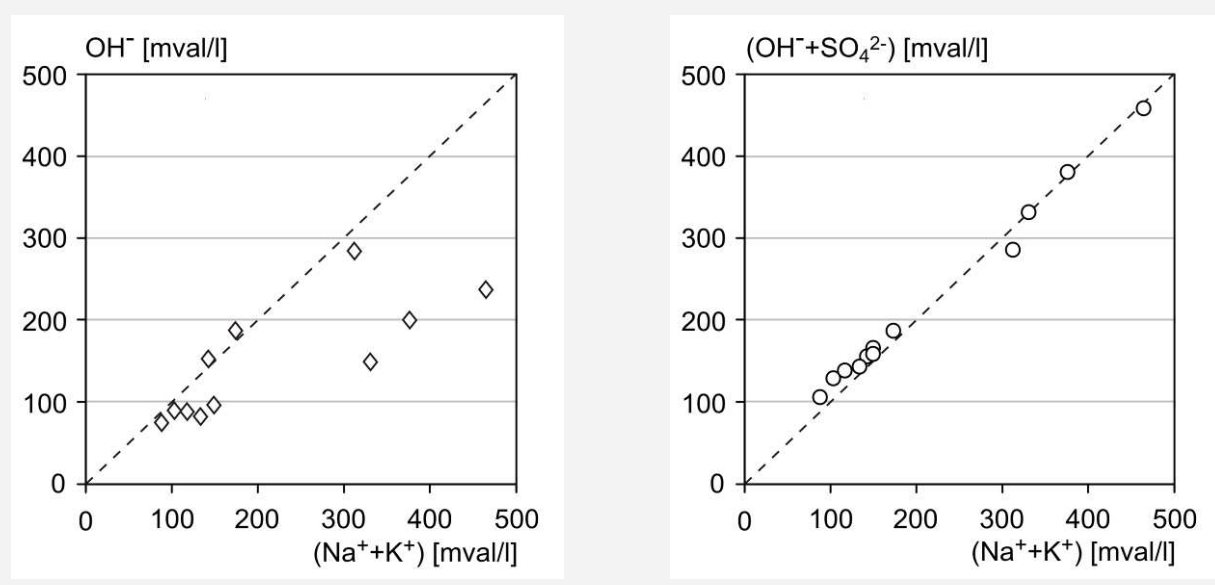


Abbildung 101: Zusammenhang zwischen den Äquivalentkonzentrationen der Alkali-Kationen und der Hydroxid-Anionen (links) sowie der Alkali-Kationen und der (Hydroxid- + Sulfat)-Anionen (rechts) zum Ausschaltzeitpunkt der Betonprobekörper nach zwei Tagen

nenkonzentration andererseits ist somit auch von einer indirekten Abhängigkeit zwischen der Alkaliionenkonzentration und der Calciumionenkonzentration in der Porenlösung auszugehen.

Die Alkaliionenkonzentration zum Ausschalzeitpunkt ist gemäß Kapitel 4.2.3.2 umso größer,

- je größer die Menge an leicht löslichen Alkalisulfaten im Zement ist (Parameter: Zementgehalt, chemische Zusammensetzung des Zements),
- je mehr Alkalien sich bereits aus dem Klinker in die Porenlösung gelöst haben (Parameter: Hydratationsgrad, Zementgehalt, chemische Zusammensetzung des Zements),
- je geringer die Lösemittelmenge ist (Parameter: w/z-Wert der Ausgangsmischung, Hydratationsgrad),
- je weniger Alkalien in die neu gebildeten Hydratationsprodukte eingebaut werden (Parameter: stöchiometrische Zusammensetzung der C-S-H-Phasen).

5.3.7.3. Effizienz der untersuchten beton-technologischen Maßnahmen im Hinblick auf die Verringerung der Calciumionenkonzentration in der Porenlösung

Neben der Dauer des ersten Trocknungsabschnitts und der Charakteristik des Ablagerungsraums zum Ausschalzeitpunkt ist das Potential eines Betons für Dunkelverfärbungen umso größer, je mehr Calciumhydroxid während des ersten Trocknungsabschnitts in der Porenlösung vorhanden ist, siehe Kapitel 5.3.1. Einen ersten Ansatzpunkt zur Vermeidung bzw. Verringerung der Dunkelverfärbungen an Sichtbetonoberflächen stellen somit Maßnahmen dar, die die Calciumionenkonzentration in der Porenlösung zum Ausschalzeitpunkt und während des ersten Trocknungsabschnitts absenken.

Mit Hilfe der durchgeführten Porenlösungsanalysen konnte nachgewiesen werden, dass die chemische Zusammensetzung des Zements – insbesondere der Alkalisulfatgehalt des Zements – und der Hydratationsgrad des Zements aufgrund der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Zusammenhänge zwischen der Alkali-, Hydroxid- und Calciumionenkonzentration einen maßgeblichen Einfluss auf die Calciumionenkonzentration ausüben. So wurde die Calciumionenkonzentration zum Ausschalzeitpunkt der Betonprobekörper nach zwei Tagen durch folgende betontechnologische Maßnahmen deutlich reduziert:

- Verwendung von Zementen mit einem hohen Gehalt an leicht löslichen Alkalien ($\text{Na}_2\text{O}_{0,82}$, $\text{Na}_2\text{O}_{1,20}$)
- Aufdotierung von Alkalisulfaten zum Zugabewasser (Ref+Na/K),
- Erhöhung der Hydratationsgeschwindigkeit durch Verwendung feinerer Zemente (42,5R, 52,5R).

Dagegen veränderte sich durch die Verringerung des w/z-Werts ($w/z_{0,48}$, $w/z_{0,43}$) die Calciumionenkonzentration zum Ausschalzeitpunkt nicht signifikant, obwohl durch diese Maßnahme die Lösemittelmenge reduziert und resultierend daraus die Alkaliionenkonzentration erhöht wurde. Da zum Ausschalzeitpunkt nicht nur die Alkali-, sondern auch die Sulfationenkonzentrationen umso höher waren, je kleiner der w/z-Wert der Ausgangsmischung war, wurden unabhängig vom w/z-Wert annähernd identische Hydroxidionenkonzentrationen, siehe Abbildung 97 (oben rechts), und dadurch bedingt auch annähernd identische Calciumionenkonzentrationen detektiert.

Auch der Austausch eines Teils des Zements mit Kalksteinmehl (KSM10, KSM20) beeinflusste die Calciumionenkonzentration nach zwei Tagen kaum. Durch den Austausch eines Teils des Zements mit Kalksteinmehl wurde der w/z-Wert erhöht bzw. die Zementmenge verringert, wodurch nach zwei Tagen im Vergleich zum Referenzleim eine geringere Alkali- und Sulfationenkonzentration in der Porenlösung ermittelt werden konnte. Wie bereits für die w/z-Wert-Variationen im letzten Absatz diskutiert, resultierten aus den geringeren Sulfationenkonzentrationen bei gleichzeitig geringeren Alkaliionenkonzentrationen bis zum Ausschalzeitpunkt nach zwei Tagen annähernd identische Hydroxidionenkonzentrationen und dadurch bedingt auch lediglich geringfügig unterschiedliche Calciumionenkonzentrationen.

5.3.8. Einfluss betontechnologischer Parameter auf die Ausbildung des Porengefüges zum Ausschalzeitpunkt – Transportraum: 0,5 cm bis 7,5 cm Tiefe

Die Versuche wurden am Mörtel mit einem Größtkorn von 2 mm durchgeführt. Da der Mörtel mit einem w/z-Wert von 0,53 und einer Frischmörteltemperatur von 10 °C in Vorversuchen stark zum Wasserabsondern (Bluten) neigte, wurden die Versuche an einem Mörtel mit einem Wasserzementwert von 0,43 durchgeführt. Zu-

sammenfassend wurden folgende Variationen in Anlehnung an Tabelle 7, Seite 102, hergestellt und untersucht:

- Referenz(w/z0,43), entspricht Variation w/z0,43 gemäß Tabelle 7,
- Ref+Na/K(w/z0,43), abweichend zu Variation Ref+Na/K gemäß Tabelle 7: w/z-Wert: 0,43,
- Na₂O_{0,82}(w/z0,43), abweichend zu Variation Na₂O_{0,82} gemäß Tabelle 7: w/z-Wert: 0,43,
- 52,5R(w/z0,43), abweichend zu Variation 52,5R gemäß Tabelle 7: w/z-Wert: 0,43.

Die Versuchsdurchführung erfolgte analog zu den Ausführungen in Kapitel 4.3.9.2. Alle Proben wurden mit einer Frischmörteltemperatur von 10 ± 1°C hergestellt und anschließend bis zur Prüfung nach zwei Tagen bei 2 °C gelagert.

Der Einfluss eines differierenden Wasserzementwerts wird im Folgenden anhand der bereits im Rahmen der Versuche zum Einfluss des Klimas auf das Porengefüge hergestellten „Sommermörtelproben“ F20-L20 (im Folgenden: F20-L20(w/z0,53)) und F20/L20(w/z0,43), siehe Kapitel 4.3.9.2, diskutiert.

◇ Ergebnisse der Quecksilberdruckporosimetrie

In Abbildung 102 bis Abbildung 104 ist jeweils das mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie bestimmte differenzielle und kumulative Porenvolumen der untersuchten Mörtel zum Ausschalzeitpunkt nach zwei Tagen dargestellt. Die Darstellung erfolgte differenziert nach den untersuchten Parametern. In den Abbildungen wurde zudem der Mikrokapillar- bis Kapillarporenbereich

reich von r = 50 nm bis r = 50 µm gemäß der Klassifizierung nach SETZER [SET 91] gekennzeichnet. Der Referenzprobekörper Referenz(w/z0,43) entspricht dabei jeweils dem „Winterprobekörper“ F10-L2 aus Kapitel 4.3.10.

◇ Abschätzung der QSD-Kapillarporosität des Betons zum Ausschalzeitpunkt

Die Quecksilberdruckporosimetrie wurde überwiegend an Mörteln mit einem w/z-Wert von 0,43 durchgeführt. Abweichend davon wurden die Betone, an denen der Verfärbungsgrad bestimmt wurde, auch mit w/z-Werten von 0,48 (Variation w/z0,48), 0,53 (Referenz und Variationen 42,5R, 52,5R, Ref+Na/K, Na₂O_{0,82}, Na₂O_{1,20}), 0,59 (Variation KSM10) und 0,66 (Variation KSM20) hergestellt. Um letztlich eine Aussage über die kapillare Leitfähigkeit der untersuchten Betone zum Ausschalzeitpunkt treffen zu können, wurde analog zu den Versuchen zum Einfluss des Klimas auf das Porengefüge des Transportraums aus der versuchstechnisch gewonnenen QSD-Kapillarporosität der Mörtel die QSD-Kapillarporosität der Zementsteine im Beton und darauf aufbauend die QSD-Kapillarporosität der Betone unter Berücksichtigung der abweichenden w/z-Werte berechnet.

Die daraus resultierenden Kapillarporositäten des Referenzbetons sowie der Betonvariationen zum Ausschalzeitpunkt sind in Tabelle 8, letzte Spalte, dargestellt. Die Vorgehensweise bei der Berechnung ist detailliert im Anhang C erläutert.

Im Folgenden werden die Ergebnisse getrennt für die einzelnen Parameter erörtert und mit den in der Literatur publizierten Ergebnissen anderer

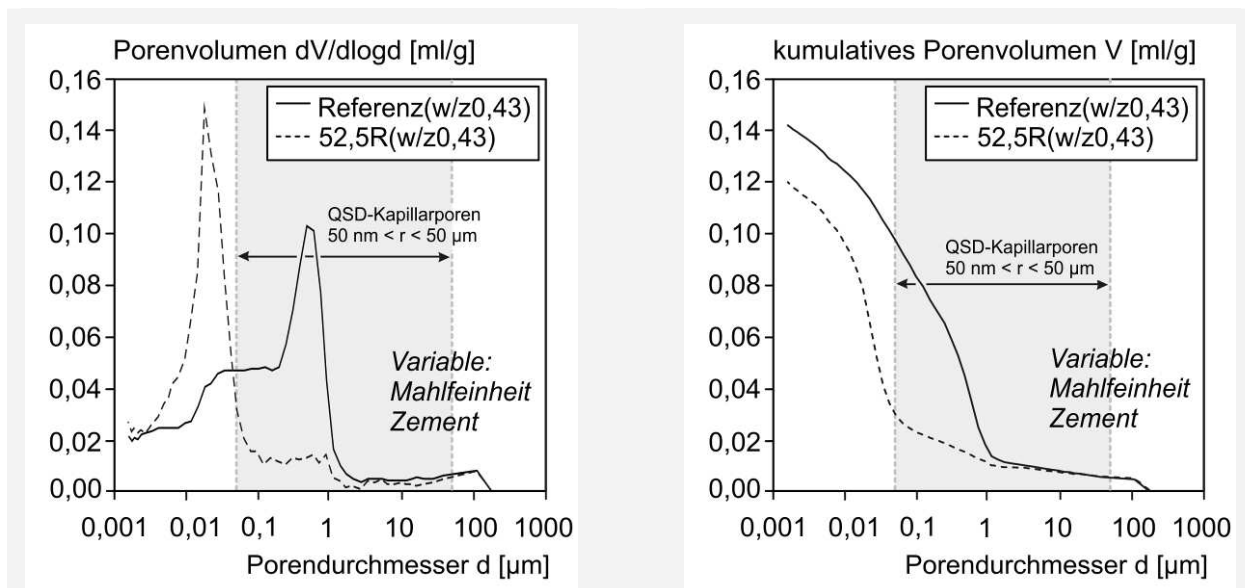


Abbildung 102: Einfluss der Mahlfeinheit des Zements auf das differenzielle (links) und kumulative (rechts) Porenvolumen des Mörtels zum Ausschalzeitpunkt nach 2 Tagen, w/z-Wert: 0,43

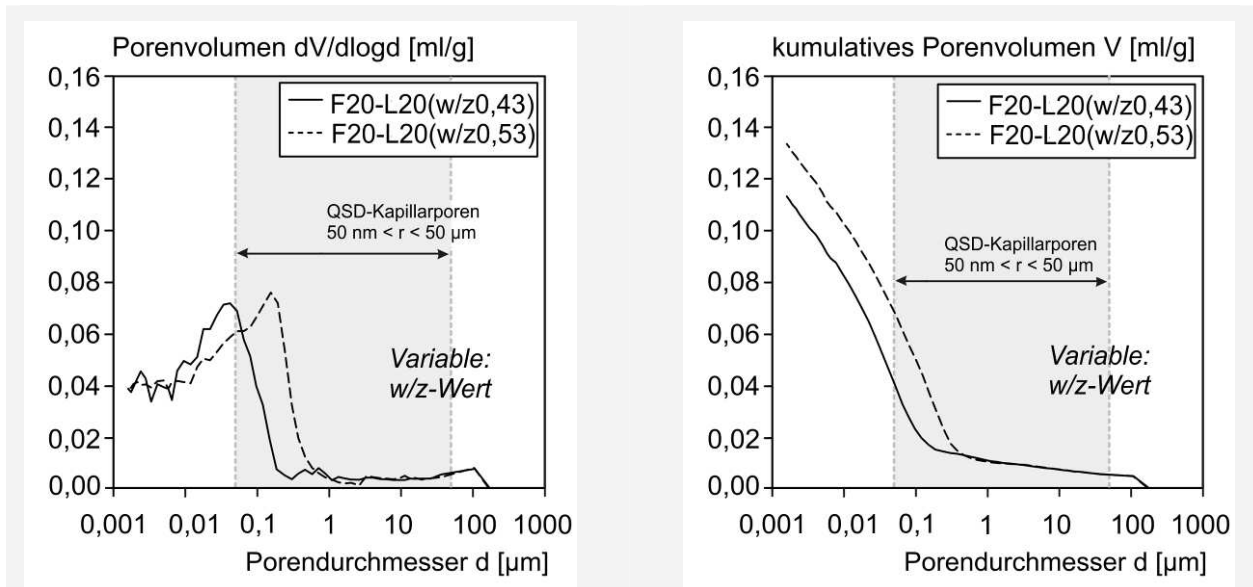


Abbildung 103: Einfluss des w/z-Werts auf das differenzielle (links) und kumulative (rechts) Porenvolumen des Mörtels zum Ausschaltzeitpunkt nach 2 Tagen, Frischmörtel- und Lagerungstemperatur: 20 °C

Autoren verglichen.

◇ Einfluss der Mahlfeinheit des Zements auf die Porosität des Betons zum Ausschaltzeitpunkt nach zwei Tagen

Im Vergleich zu den übrigen untersuchten Variationen hatte der Austausch des Referenzzements A durch den deutlich feineren Zement C den größten Einfluss auf die Porosität zum Ausschaltzeitpunkt.

Mit steigender Mahlfeinheit des Zements (identischer Klinker) verschob sich die Porengrößenverteilung hin zu kleineren Poren und die Gesamtporosität nahm deutlich ab, siehe Abbil-

dung 102. Die Kapillarporosität des Betons 52,5R verringerte sich gegenüber der Kapillarporosität des Referenzbetons von 13,4 Vol.-% auf 6,4 Vol.-% signifikant um 52 %. Diese Ergebnisse können auf den deutlich schnelleren Hydrationsfortschritt und den daraus resultierenden höheren Hydrationsgrad des feineren Zements zum Ausschaltzeitpunkt zurückgeführt werden.

Für den Zementstein des Betons berechnete sich zum Ausschaltzeitpunkt eine Kapillarporosität von lediglich 19,3 Vol.-%. Da nach BENTZ ET AL. [BEN 91, BEN 99] die Kapillarporen bei einer Kapillarporosität des Zementsteins unterhalb von rund 18 % nicht mehr miteinander verbunden sind, ist davon auszugehen, dass die Leis-

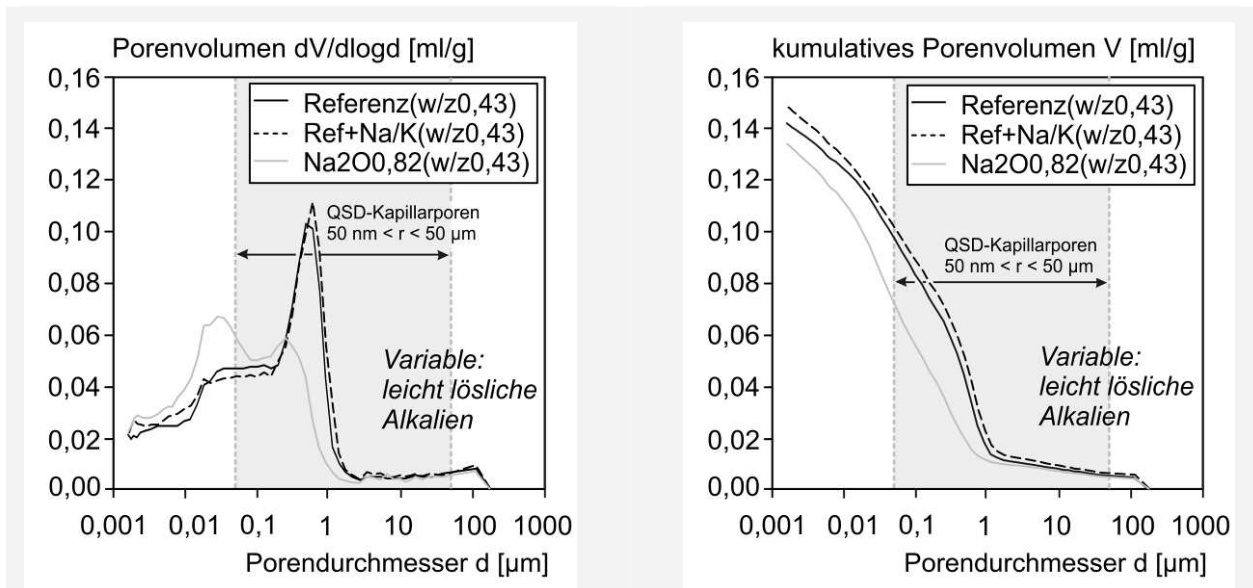


Abbildung 104: Einfluss der Menge an leicht löslichen Alkalien im Zement auf das differenzielle (links) und kumulative (rechts) Porenvolumen des Mörtels zum Ausschaltzeitpunkt nach 2 Tagen, w/z-Wert: 0,43

Tabelle 8: Berechnete Kapillarporosität der Zementsteine im Beton sowie der Betone zum Ausschalzeitpunkt der Betonprobekörper nach zwei Tagen

Parameter	Bezeichnung der Betone	w/z-Wert	QSD-Kapillarporosität des Zementsteins, Alter: 2 Tage $V_{\text{Kap,zs,w/z1}}$ [Vol.-%]	QSD-Kapillarporosität des Betons, Alter: 2 Tage $V_{\text{Kap,b,w/z1}}$ [Vol.-%]
[-]	[-]	[-]		
-	Referenz	0,53	40,0	13,4
Mahlfeinheit Zement	52,5R	0,53	19,3	6,4
w/z-Wert	w/z0,48	0,48	36,7	11,4
	w/z0,43	0,43	32,5	9,5
Austauschrate KSM	KSM10	0,59	43,0	14,3
	KSM20	0,66	46,2	15,5
leicht lösliche Alkalien im Zement	Ref+Na/K	0,53	40,9	13,6
	Na ₂ O _{0,82}	0,53	32,9	10,9

tungsfähigkeit des Kapillartransports beim Beton 52,5R bereits kurz nach dem Ausschalen deutlich absinkt und sich somit die Dauer des ersten Trocknungsabschnitts im Vergleich zum Referenzbeton deutlich verringert.

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit den bereits von anderen Autoren veröffentlichten Ergebnissen, wonach sich mit größerer Mahlfeinheit des Zements die Porengrößenverteilung hin zu kleineren Poren verschiebt und die Gesamtporosität abnimmt, siehe Kapitel 5.2.1.1.

◇ Einfluss des w/z-Werts auf die Porosität des Betons zum Ausschalzeitpunkt nach zwei Tagen

Mit steigendem w/z-Wert wurde mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie eine Erhöhung der Gesamtporosität detektiert, siehe Abbildung 103, rechts. Diese Erhöhung der Gesamtporosität kann dabei in erster Linie auf eine Erhöhung der Kapillarporosität zurückgeführt werden, siehe Abbildung 103, links. Für die Betonprobekörper berechnete sich zum Ausschalzeitpunkt eine Kapillarporosität von 9,5 Vol.-% für den Beton w/z0,43, von 11,4 Vol.-% für den Beton w/z0,48 und eine Kapillarporosität von 13,4 Vol.-% für den Referenzbeton mit einem w/z-Wert von 0,53.

Diese Zusammenhänge wurden übereinstimmend auch von diversen Autoren in der Vergangenheit bestätigt, siehe Kapitel 5.2.1.2.

◇ Einfluss der Austauschrate Zement durch Kalksteinmehl (KSM) auf die Porosität des Betons zum Ausschalzeitpunkt nach zwei Tagen

Bis zu einer Austauschrate von 15 % wurde von TSIVILIS ET AL. [TSI 03] eine annähernd identische Gesamtporosität der Zementsteine mit und ohne Kalksteinmehl im Alter von 28 Tagen beschrieben. Bei Austauschraten größer 15 % erhöht sich jedoch nach Literaturangaben die Gesamtporosität der kalksteinmehlhaltigen Zementsteine im Vergleich zu den reinen Portlandzementsteinen proportional zum Anteil des Kalksteinmehls, so dass die Gesamtporosität in erster Linie aus dem Wasserzementwert und dem Hydratationsgrad des Klinkers resultiert, siehe Kapitel 5.2.1.3.

Bei den eigenen Berechnungen wurde vorausgesetzt, dass sowohl bei einer Austauschrate von 10 % als auch bei einer Austauschrate von 20 % die Gesamtporosität allein mit dem Wasserzementwert und dem Hydratationsgrad korreliert. Unter dieser Annahme ergab sich eine Erhöhung der Kapillarporosität der kalksteinmehlhaltigen Zementsteine zum Ausschalzeitpunkt nach zwei Tagen von 7 % (absolut: 0,9 Vol.-%) beim Beton KSM10 bzw. 16 % (absolut: 2,1 Vol.-%) beim Beton KSM20 gegenüber dem Referenzbeton mit reinem Portlandzementstein. Die Tatsache, dass die Erhöhung der Kapillarporosität sich nicht proportional zur Austauschrate entwickelt, resultiert aus den höheren Hydratationsgraden der kalksteinmehlhaltigen Betone zum Ausschalzeitpunkt nach zwei Tagen.

◇ Einfluss der Menge an leicht löslichen Alkalien im Zement auf die Porosität des Betons zum Ausschalzeitpunkt nach zwei Tagen

Eine Aufdotierung des Zugabewassers mit Alkalisulfaten (Variation Ref+Na/K) veränderte sowohl die Porengrößenverteilung als auch die Gesamt- und Kapillarporosität nur marginal, siehe Abbildung 104.

Bei Verwendung des Zements D mit einem natürlich hohen Gehalt an leicht löslichen Alkalien im Zement (Variation Na₂O_{0,82}) wurde zum Ausschalzeitpunkt der Betonprobekörper nach zwei Tagen eine signifikant unterschiedliche Porengrößenverteilung mit einer höheren Gelporosität und einer geringeren Kapillar- und Gesamtporosität beobachtet, siehe Abbildung 104. Am Beton Na₂O_{0,82} wurde mit 10,9 Vol.-% eine um 19 % geringere Kapillarporosität als beim Referenzbeton ermittelt.

Publikationen, die den Einfluss des Alkaligehalts auf das Porenvolumen des Zementsteins beschreiben, sind nicht bekannt.

5.3.9. Einfluss betontechnologischer Parameter auf die Ausbildung der geschalten Randzone vor Beginn der Ablagerungsvorgänge – Ablagerungsraum: 0 µm bis 1.500 µm Tiefe

Die Versuche wurden am Zementstein durchgeführt. Da der Referenzleim mit einem w/z-Wert von 0,53 in Vorversuchen stark zum Wasserabsondern (Bluten) neigte, wurde der überwiegende Teil der Versuche an einem Leim mit einem Wasserzementwert von 0,43 durchgeführt. Um dennoch den Einfluss eines differierenden Wasserzementwerts erfassen zu können, wurde die Variation 52,5R, die in Vorversuchen auch bei einem Wasserzementwert von 0,53 eine signifikant geringere Blutneigung aufwies, sowohl mit einem w/z-Wert von 0,43 als auch mit einem w/z-Wert von 0,53 hergestellt. Zusammenfassend wurden folgende Variationen in Anlehnung an Tabelle 7, Seite 102, hergestellt und untersucht:

- Referenz(w/z0,43), entspricht Variation w/z0,43 gemäß Tabelle 7,
- Ref+Na/K(w/z0,43), abweichend zu Variation Ref+Na/K gemäß Tabelle 7: w/z-Wert: 0,43,
- Na₂O_{0,82}(w/z0,43), abweichend zu Variation Na₂O_{0,82} gemäß Tabelle 7: w/z-Wert: 0,43,

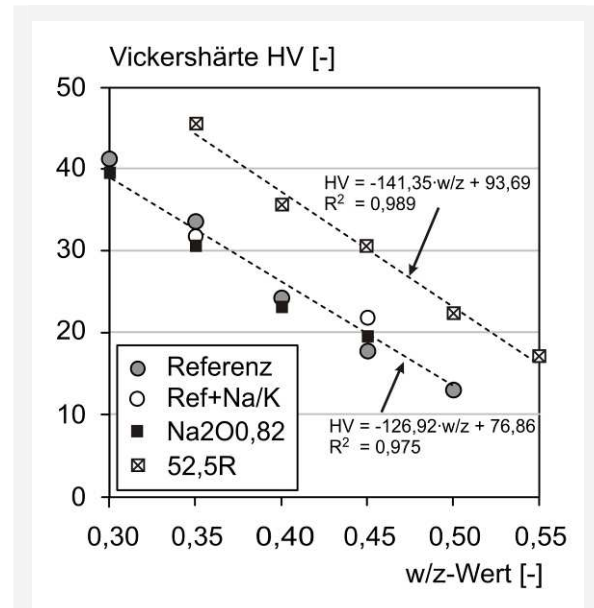


Abbildung 105: Zusammenhang zwischen dem w/z-Wert und der Vickershärte

- 52,5R(w/z0,43), abweichend zu Variation 52,5R gemäß Tabelle 7: w/z-Wert: 0,43,
- 52,5R(w/z0,53), entspricht Variation 52,5R gemäß Tabelle 7.

Die Versuchsdurchführung erfolgte analog zu den Ausführungen in Kapitel 4.3.10.2. Alle Proben wurden mit einer Frischleimtemperatur von $10 \pm 1^\circ\text{C}$ hergestellt und anschließend bis zur Prüfung nach zwei Tagen bei 2°C gelagert.

◇ w/z-Wert-Gradient im Portlandit-Ablagerungsraum

In Abbildung 105 sind die Ergebnisse der Vickershärtemessungen an den Kalibrierkörpern dargestellt. Innerhalb einer Zementfestigkeitsklasse zeigte sich jeweils eine lineare Beziehung zwischen dem w/z-Wert und der Vickershärte. Aufgrund der guten Übereinstimmung der Einzelwerte wurde aus den Einzelwerten aller Zementsteine, die mit einem Zement der Festigkeitsklasse 32,5R hergestellt wurden (Referenz, Ref+Na/K, Na₂O_{0,82}), die Mittelwerte gebildet und für die weitere Auswertung herangezogen.

Abbildung 106 bis Abbildung 108 zeigen jeweils den aus den gemessenen Vickershärten mit Hilfe der linearen Regression berechneten tiefenabhängigen w/z-Wert in der unmittelbaren Randzone des Referenzprobekörpers sowie der untersuchten Leimvariationen. Die Darstellung erfolgte jeweils differenziert nach den untersuchten Parametern. Der Referenzprobekörper Referenz(w/z0,43) entspricht dem „Winterprobekörper“ F10-L2 aus Kapitel 4.3.10.

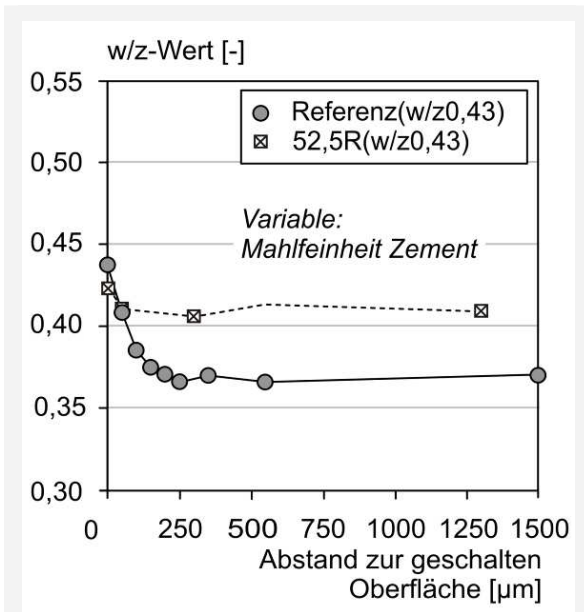


Abbildung 106: Einfluss der Mahlfeinheit des Zements auf die Ausbildung des tiefenabhängigen w/z-Werts in der unmittelbaren Randzone des Zementsteins (0 µm bis 1.500 µm Abstand zur geschalteten Oberfläche)

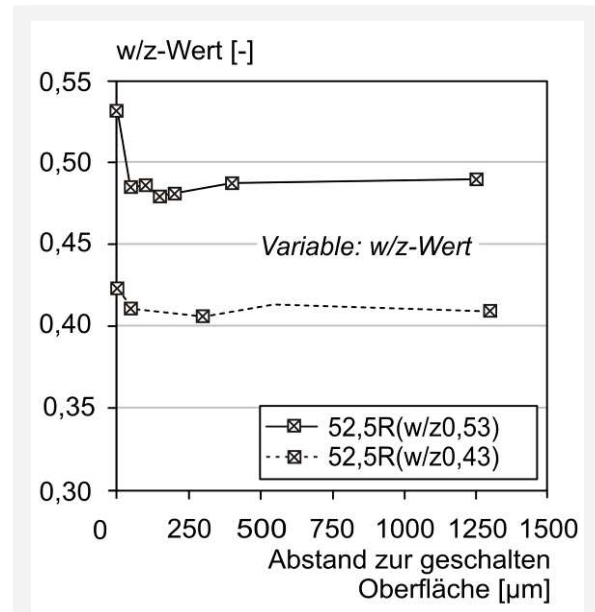


Abbildung 107: Einfluss des w/z-Werts auf die Ausbildung des tiefenabhängigen w/z-Werts in der unmittelbaren Randzone des Zementsteins (0 µm bis 1.500 µm Abstand zur geschalteten Oberfläche)

In Kapitel 4.3.10.3 ergab sich eine gute Übereinstimmung zwischen den auf Grundlage der Vickershärtemessung ermittelten und den auf Grundlage der Blutwasseruntersuchung bestimmten w/z-Werten im Kernbereich der Prüfkörper (Abstand zur geschalteten Oberfläche: mindestens 250 µm). Aus diesem Grund wurden in der folgenden Diskussion die unterschiedlichen Absolutwerte der tieferliegenden Messstellen bei gleichem w/z-Wert der Ausgangsmischung ebenfalls auf unterschiedliches Blutverhalten der Leime zurückgeführt. Im Folgenden werden daher nur die bei der Herstellung der Probekörper entstandenen w/z-Wert-Gradienten diskutiert.

Die Verwendung eines Zements mit einer höheren Mahlfeinheit (identischer Klinker) beeinflusste den tiefenabhängigen w/z-Wert im oberflächennahen Portlandit-Ablagerungsraum signifikant, siehe Abbildung 106. Während am Referenz-Prüfkörper Referenz(w/z0,43) ein w/z-Wert-Gradient von 0,071 zwischen der unmittelbaren Oberfläche und einer Tiefe von 250 µm ermittelt werden konnte, stieg der w/z-Wert der Variation 52,5R(w/z0,43) erst in den äußersten 50 µm und um einen Betrag von lediglich 0,012 an.

Auch bei der Variation 52,5R(w/z0,53) stieg der w/z-Wert erst ab einer Tiefe von 50 µm zur Oberfläche hin an, siehe Abbildung 107. Zwischen 0 µm und 50 µm wurde dabei ein w/z-Wert-Gradient von 0,046 ermittelt. Durch Erhöhung des w/z-Werts von 0,43 auf 0,53 veränderte

sich somit die Tiefe des beeinflussten Randbereichs nicht, die Messergebnisse weisen jedoch darauf hin, dass aus einem erhöhten w/z-Wert der Ausgangsmischung ein größerer Gradient innerhalb der beeinflussten Randzone resultiert.

Durch Aufdotierung des Zugabewassers mit Alkalisulfaten wurde der w/z-Wert-Gradient weder im Absolutwert noch in der Ausdehnung

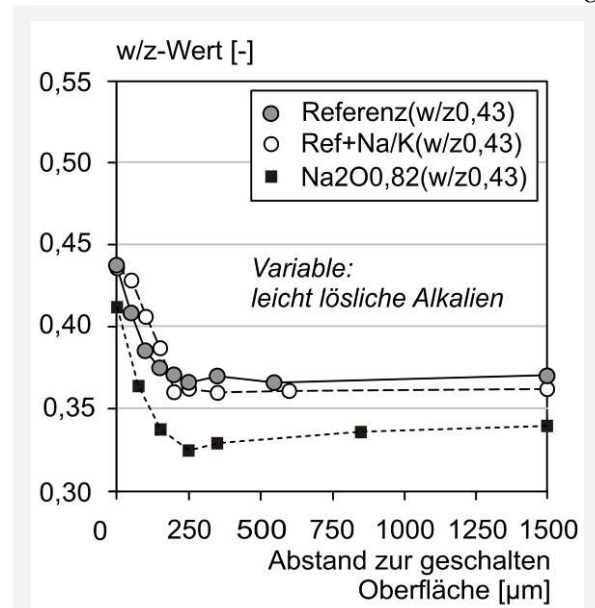


Abbildung 108: Einfluss der Menge an leicht löslichen Alkali in Zement auf die Ausbildung des tiefenabhängigen w/z-Werts in der unmittelbaren Randzone des Zementsteins (0 µm bis 1.500 µm Abstand zur geschalteten Oberfläche)

maßgeblich beeinflusst, siehe Abbildung 108.

Durch Austausch des Zements A durch den Zement D bei der Variation $\text{Na}_2\text{O}_{0,82}(\text{w}/\text{z}_{0,53})$ erhöhte sich der w/z -Wert-Gradient von 0,071 auf 0,087, die Ausdehnung des w/z -Wert-Gradienten bis in eine Tiefe von 250 μm veränderte sich jedoch nicht.

Zusammenfassend ergaben die Untersuchungen, dass der w/z -Wert zwischen der Oberfläche und einer Tiefe von 1.500 μm bei der Variation $52,5\text{R}(\text{w}/\text{z}_{0,43})$ lediglich marginal und erst in den äußeren 50 μm anstieg. Im Gegensatz dazu stieg der w/z -Wert des Referenz-Zementsteins und der übrigen untersuchten Variationen in den äußeren rund 250 μm des Zementsteins zur geschalteten Oberfläche hin signifikant an. Schlussfolgernd daraus sammelte sich bei Verwendung des Zements mit der höheren Mahlfeinheit bei gleichem nominellen w/z -Wert der Ausgangsmischung im unmittelbaren Randbereich mit einem Abstand von maximal 250 μm von der geschalteten Oberfläche weniger Wasser bzw. Porenlösung an als bei der Referenzmischung sowie den übrigen Mischungen.

Da ein höherer Wassergehalt bei gegebenem Hydratationsgrad stets mit einer höheren Kapillarporosität einhergeht, wies der Zementleim $52,5\text{R}(\text{w}/\text{z}_{0,43})$ im unmittelbaren Randbereich der geschalteten Seitenfläche bei gleichem Hydratationsgrad dadurch stets eine geringere Kapillarporosität auf als die übrigen untersuchten Zementleime.

◇ Einfluss betontechnologischer Parameter auf das Volumen des Portlandit-Ablagerungsraums zum Ausschalzeitpunkt der Betonprobekörper

Der Portlandit-Ablagerungsraum wurde definiert als Kapillarporosität des oberflächennahen Bereichs bis in eine Tiefe von wenigen 100 μm zum Ausschalzeitpunkt der Betonprobekörper. Diese oberflächennahe Kapillarporosität wird zum einen durch den Hydratationsgrad zum Ausschalzeitpunkt, zum anderen durch den w/z -Wert-Gradienten nach der Herstellung, d.h. durch die Wasseransammlung in unmittelbarer Nähe der Schalung, bestimmt.

Die Ausbildung des Portlandit-Ablagerungsraums kann somit durch die Kombination des Kapillarporenvolumens im Transportraum zum Ausschalzeitpunkt (abhängig von der Leimzusammensetzung und vom Hydratationsgrad, siehe Kapitel 5.3.8) mit dem w/z -Wert-Gradienten im Portlandit-Ablagerungsraum (abhängig von der Leimzusammensetzung) beschrieben werden. Das Volumen des Portlandit-Ablagerungsraums ist dabei umso größer, je grö-

ßer die Kapillarporosität des Transportraums zum Zeitpunkt des Ausschalens ist und je größer der w/z -Wert-Anstieg innerhalb der unmittelbaren Randzone im Vergleich zur „ungestörten“ Zementsteinmatrix ist.

Bei Verwendung eines Zements mit einer höheren Mahlfeinheit sowie bei Verwendung eines geringeren w/z -Werts verringert sich das Volumen des Portlandit-Ablagerungsraums des Betons 52,5R bzw. des Betons $\text{w}/\text{z}_{0,43}$ gegenüber dem Referenzbeton zum Ausschalzeitpunkt daher nicht nur aufgrund einer geringeren Kapillarporosität des Transportraums zum Ausschalzeitpunkt, sondern auch durch eine verringerte Wasseransammlung im Ablagerungsraum.

Dagegen unterscheidet sich die Betonvariation $\text{Na}_2\text{O}_{0,82}$ lediglich in der Kapillarporosität des Transportraums zum Ausschalzeitpunkt vom Referenzbeton, nicht jedoch in der Ausbildung des w/z -Wert-Gradienten in der unmittelbaren Randzone. Die Kapillarporosität des Portlandit-Ablagerungsraums der Variation $\text{Na}_2\text{O}_{0,82}$ verringert sich somit analog zur Kapillarporosität des Transportraums im Vergleich zum Referenzbeton um 19 %.

Eine Zugabe von Alkalisulfaten zum Zugabewasser des Betons beeinflusste gemäß den durchgeführten Untersuchungen sowohl die Ausbildung der Kapillarporosität des Transportraums als auch den w/z -Wert-Gradienten in der unmittelbaren Randzone nur marginal. Resultierend hieraus sind die für Portlandit-Ablagerungsvorgänge zur Verfügung stehende Porenvolumina des Referenzbetons und des Betons Ref+Na/K annähernd identisch.

Der Einfluss der untersuchten betontechnologischen Parameter auf das Volumen des Portlandit-Ablagerungsraums zum Ausschalzeitpunkt der Betonprobekörper kann bezogen auf den Referenzbeton wie folgt zusammengefasst werden:

- Beim Einsatz eines feineren Zements (Variation 52,5R) sowie bei der Absenkung des w/z -Werts (Variation $\text{w}/\text{z}_{0,43}$) verringerte sich das Volumen des Portlandit-Ablagerungsraums signifikant.
- Bei Verwendung des Zements D (Variation $\text{Na}_2\text{O}_{0,82}$) verringerte sich das Volumen des Portlandit-Ablagerungsraums.
- Bei Zugabe von Alkalien zum Zugabewasser blieb das Volumen des Portlandit-Ablagerungsraums unverändert.
- Beim Austausch von Zement durch Kalksteinmehl erhöhte sich durch den Verdünnungseffekt das Volumen des Portlandit-Ablagerungsraums.

5.3.10. Einfluss betontechnologischer Parameter auf die Ausbildung der geschalten Randzone nach den Ablagerungsvorgängen

Um den Einfluss betontechnologischer Parameter auf die Ausbildung der geschalten Randzone nach den Portlandit-Ablagerungsvorgängen erfassen zu können, wurden an Dünnschliffen aus dem Referenzbeton und aus den Betonvariationen 52,5R, w/z0,43, KSM50, Ref+Na/K und Na₂O_{0,82} rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen sowie EDX-mappings durchgeführt. Die Versuchsdurchführung erfolgte analog dem in Kapitel 4.3.11.1 beschriebenen Vorgehen. Die Analysedauer des EDX-mappings betrug bei der Probe aus dem Referenzbeton 12 Stunden, bei allen übrigen Proben 2,5 Stunden.

Die Probe aus dem Referenzbeton entspricht der bereits in Kapitel 4.3.11 beschriebenen „Winterprobe“ F10-S2-L2/95.

◇ Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie

In Abbildung 109 bis Abbildung 114 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des oberflächennahen Gefüges des Referenzbetons sowie

der Variationen 52,5R, w/z0,43, KSM50, Ref+Na/K und Na₂O_{0,82} in jeweils 250-facher (jeweils linkes Bild, Bildbreite 460 µm) und 500-facher (jeweils rechtes Bild, Bildbreite 230 µm) dargestellt. Bei jeder Variation wurden drei bis sechs Bereiche des Dünnschliffs rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Von jedem untersuchten Bereich wurden Bilder in den Vergrößerungen 50-fach, 100-fach, 250-fach, 500-fach, 1.000-fach und 2.500-fach angefertigt. Bei den dargestellten Abbildungen handelt es sich für den untersuchten Dünnschliff jeweils um charakteristische Bereiche.

Die bereits anhand von Baustellenproben in Kapitel 3.3.4.3 gefundene Korrelation zwischen einem sehr dichten oberflächennahen Gefüge und dem Auftreten von fleckigen Dunkelverfärbungen konnte für alle Betone verifiziert werden.

Der Referenzbeton sowie die Betonvariation w/z0,43 mit Verfärbungsgraden von 41 % bzw. 22 % wiesen ein sehr dichtes oberflächennahes Gefüge auf, siehe Abbildung 109 bzw. Abbildung 111, während an allen Betonen mit Verfärbungsgraden kleiner 10 % ein deutlich poröseres Gefüge festgestellt wurde.

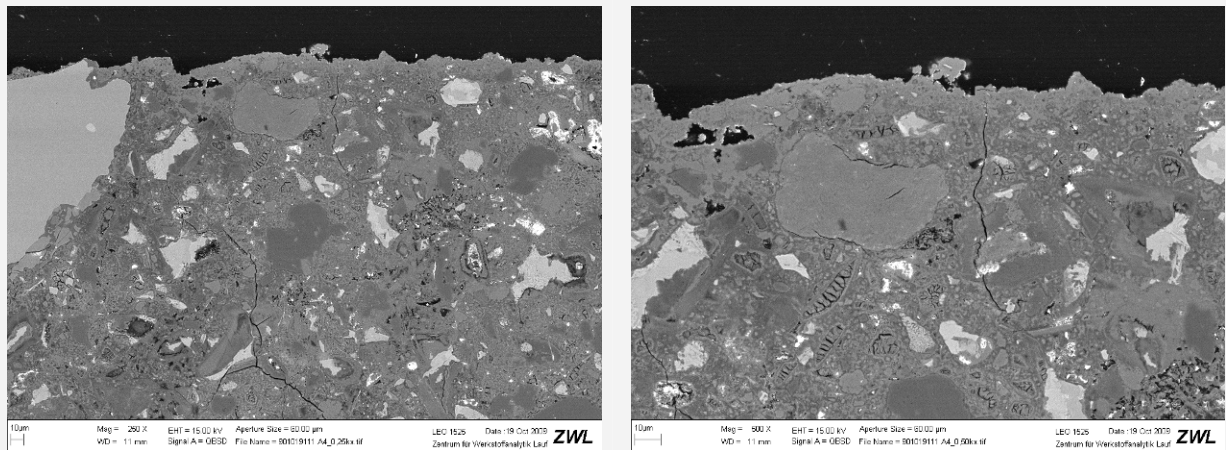


Abbildung 109: Referenzbeton: rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des oberflächennahen Gefüges in 250-facher (links, Bildbreite: 460 μm) und 500-facher (rechts, Bildbreite: 230 μm) Vergrößerung verfärbter Flächenanteil $A_{d,Referenz}$ gemäß Kapitel 5.3.5: 41 %

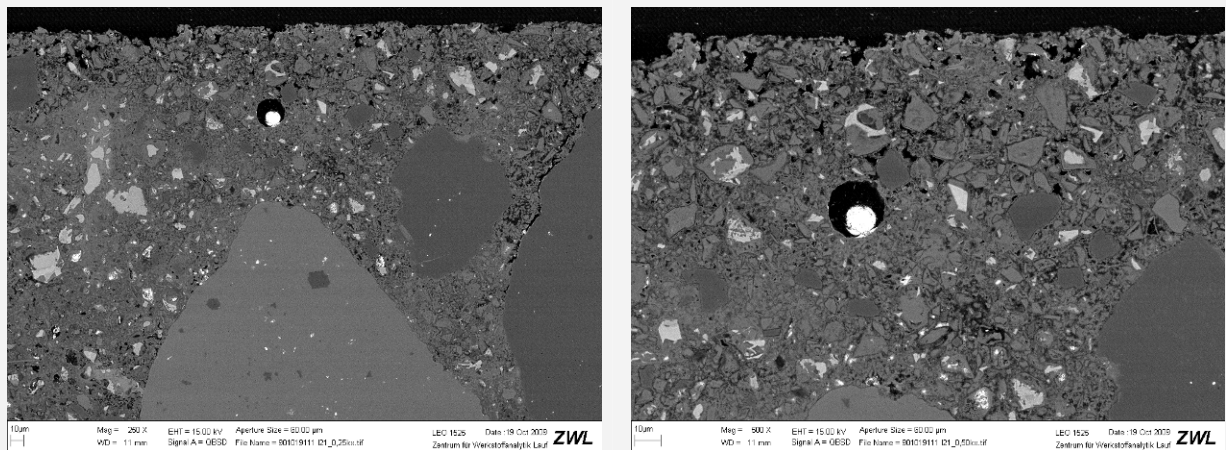


Abbildung 110: Variation 52,5R: rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des oberflächennahen Gefüges in 250-facher (links, Bildbreite: 460 μm) und 500-facher (rechts, Bildbreite: 230 μm) Vergrößerung verfärbter Flächenanteil $A_{d,52,5R}$ gemäß Kapitel 5.3.5: 9 %

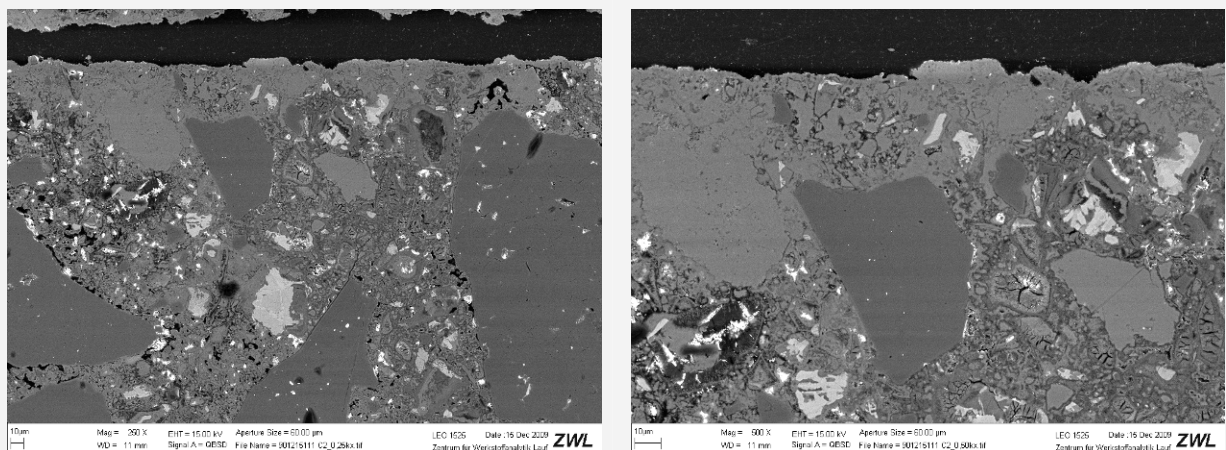


Abbildung 111: Variation $w/z_{0,43}$: rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des oberflächennahen Gefüges in 250-facher (links, Bildbreite: 460 μm) und 500-facher (rechts, Bildbreite: 230 μm) Vergrößerung verfärbter Flächenanteil $A_{d,w/z_{0,43}}$ gemäß Kapitel 5.3.5: 22 %

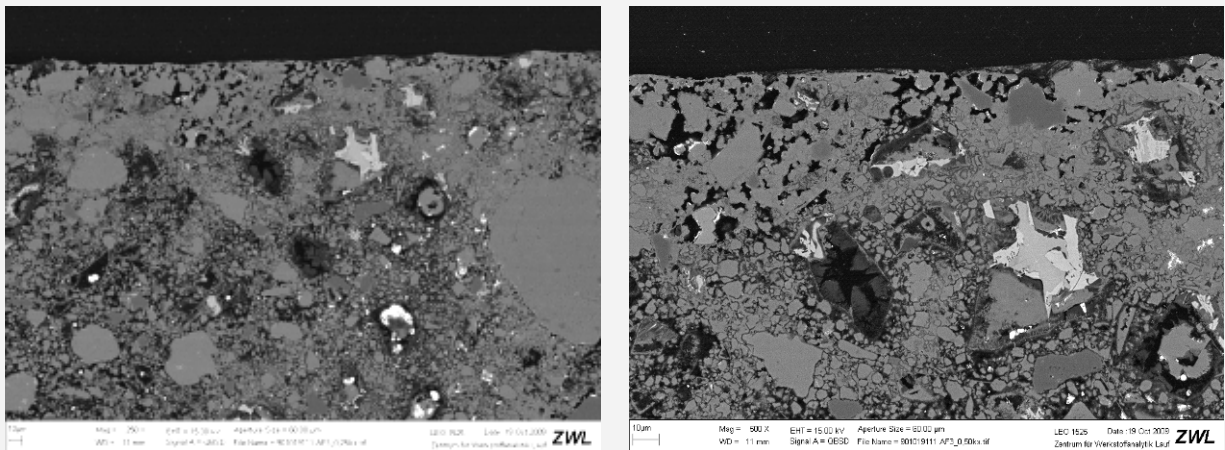


Abbildung 112: Variation KSM50: rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des oberflächennahen Gefüges in 250-facher (links, Bildbreite: 460 μm) und 500-facher (rechts, Bildbreite: 230 μm) Vergrößerung verfarbter Flächenanteil $A_{d,KSM50}$ gemäß Kapitel 5.3.5: 0 % („Null-Probekörper“)

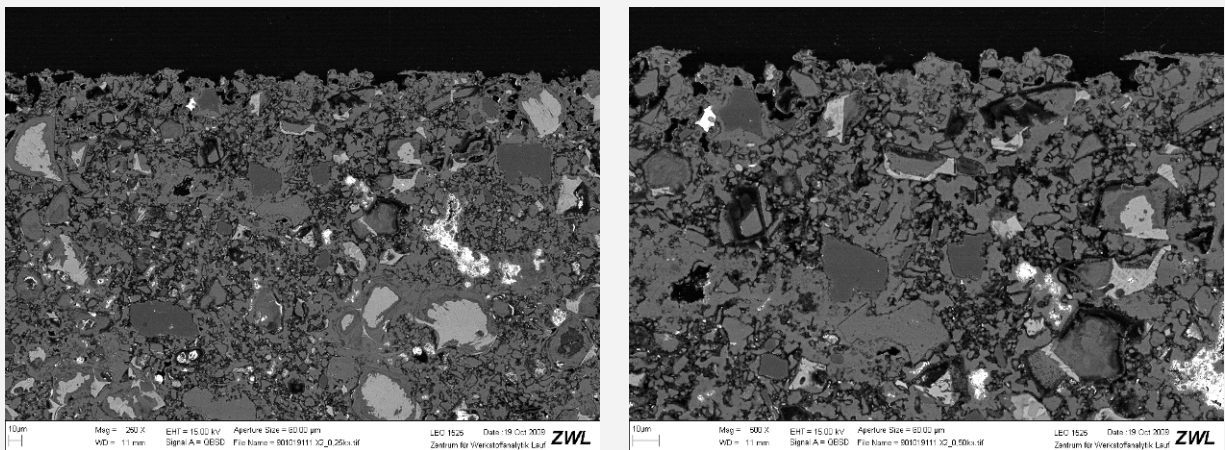


Abbildung 113: Variation Ref+Na/K: rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des oberflächennahen Gefüges in 250-facher (links, Bildbreite: 460 μm) und 500-facher (rechts, Bildbreite: 230 μm) Vergrößerung verfarbter Flächenanteil $A_{d,Ref+Na/K}$ gemäß Kapitel 5.3.5: 5 %

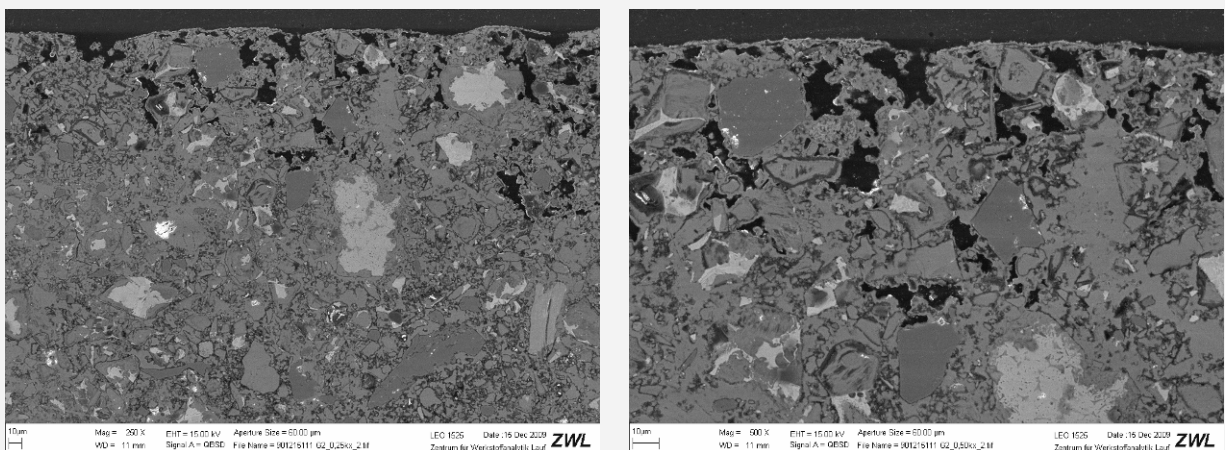


Abbildung 114: Variation Na₂O_{0,82}: rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des oberflächennahen Gefüges in 250-facher (links, Bildbreite: 460 μm) und 500-facher (rechts, Bildbreite: 230 μm) Vergrößerung verfarbter Flächenanteil $A_{d,Na_2O_{0,82}}$ gemäß Kapitel 5.3.5: 3 %

◇ Ergebnisse der EDX-Analysen

In Abbildung 115 bis Abbildung 120 sind die Ergebnisse der EDX-Analysen dargestellt. Jeweils im linken Bildteil ist das Calciumvorkommen des analysierten Bereichs dargestellt. Je mehr Calcium während der gesamten Messzeit an einer Stelle detektiert wurde, desto dunkler erscheint diese Stelle. Zum besseren Verständnis wurden zudem im rechten Bildteil die entsprechenden rasterelektronenmikroskopischen Bilder des Analysebereichs dargestellt. Bereiche mit einem erhöhten Calciumvorkommen wurden mit einem Pfeil gekennzeichnet. Sämtliche mappings wurden bei einer 200-fachen Vergrößerung durchgeführt, der analysierte Bereich weist eine Breite von rund 580 μm auf.

Die Ergebnisse der EDX-mappings bestätigen die Ergebnisse der EDX-Flächenanalysen an Bauwerksproben, siehe Kapitel 3.3.4.3, wonach in den dunkel verfärbten Bereichen ein erhöhtes Vorkommen an Calciumverbindungen im oberflächennahen Bereich vorhanden ist. An den Bauwerksproben wurde mit Hilfe der Flächenanalysen jedoch lediglich der integrale Calciumgehalt über eine bestimmte Fläche ermittelt. Mit Hilfe der mappings und dem Vergleich mit den jeweils korrespondierenden REM-Aufnahmen konnten nun die Bereiche, die lokal ein höheres Calciumvorkommen aufweisen, exakt lokalisiert werden.

Insbesondere im oberflächennahen Gefüge des Referenzbetons konnte eine vermehrte Menge an Calciumverbindungen detektiert werden, siehe Abbildung 115.

Auch das oberflächennahe Gefüge des Betons w/z0,43 wies eine geringfügig erhöhte Menge an

Calcium auf, siehe Abbildung 117. Auffallend bei diesem mapping ist zudem, dass an mehreren Stellen vermehrt unterhalb von unporösen Bereichen (z.B. nicht hydratisierter Zement, Gesteinskörner) Calciumverbindungen vorhanden sind. Die Ursache für dieses Phänomen wurde bereits in Kapitel 4.4 beschrieben. Demnach wird der Transport des in der Porenlösung gelösten und später im oberflächennahen Gefüge abgelagerten Calciumhydroxids aus dem Betoninneren an die Betonoberfläche durch die Gesteinskörner behindert, so dass sich unterhalb dieser „Transportbarrieren“ ebenfalls Bereiche mit einem erhöhten Vorkommen an Calcium ausbilden können.

Am Beton KSM50, auf dessen Oberfläche keine fleckigen Dunkelverfärbungen entstanden (Verfärbungsgrad: 0 %), wurde eine deutliche Anreicherung von Calciumverbindungen bis in eine Tiefe von rund 200 μm beobachtet, siehe Abbildung 118. Das oberflächennahe Gefüge wies jedoch trotz eines - im Vergleich zu dem darunterliegenden Gefüge - dichteren oberflächennahen Gefüges eine deutlich höhere Porosität auf als beispielsweise das oberflächennahe Gefüge des Referenzbetons sowie der Betonvariation w/z0,43.

Der Beton 52,5R wies in einer Tiefe von rund 200 μm bis 250 μm ein geringfügig erhöhtes Vorkommen an Calcium auf, siehe Abbildung 116. Bei den Betonen Ref+Na/K und Na2O0,82 konnte mit Hilfe der mappings kein charakteristischer Bereich mit einem erhöhten Vorkommen an Calcium detektiert werden, siehe Abbildung 119 und Abbildung 120.

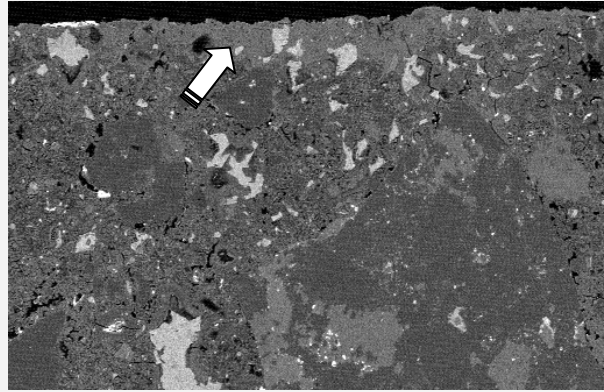
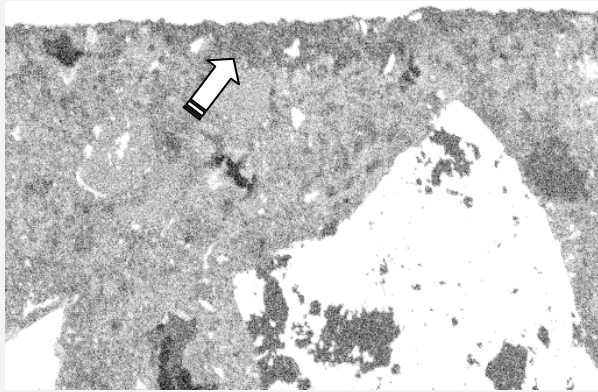


Abbildung 115: Referenzbeton: Calciumvorkommen (links) und rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des oberflächennahen Gefüges in 200-facher Vergrößerung (rechts, Bildbreite: 580 μm), verfärbter Flächenanteil $A_{d,Referenz}$ gemäß Kapitel 5.3.5: 41 %

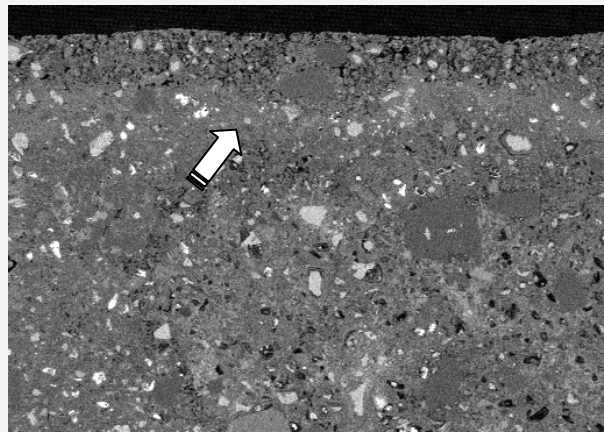
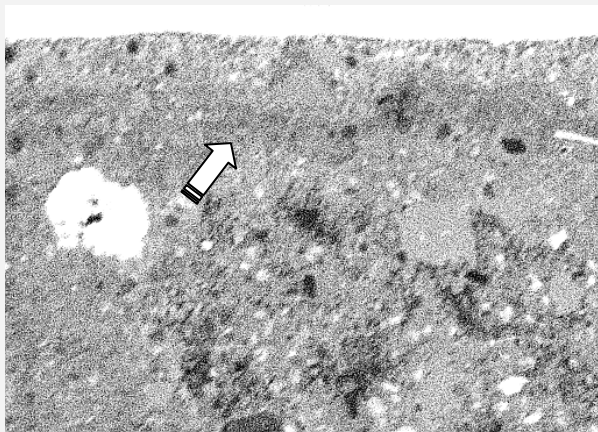


Abbildung 116: Variation 52,5R: Calciumvorkommen (links) und rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des oberflächennahen Gefüges in 200-facher Vergrößerung (rechts, Bildbreite: 580 μm), verfärbter Flächenanteil $A_{d,52,5R}$ gemäß Kapitel 5.3.5: 9 %

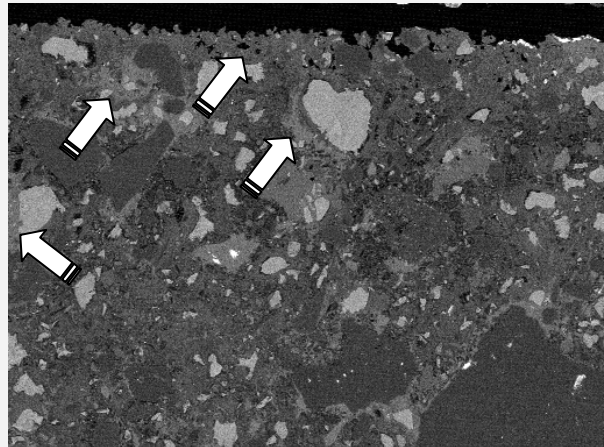
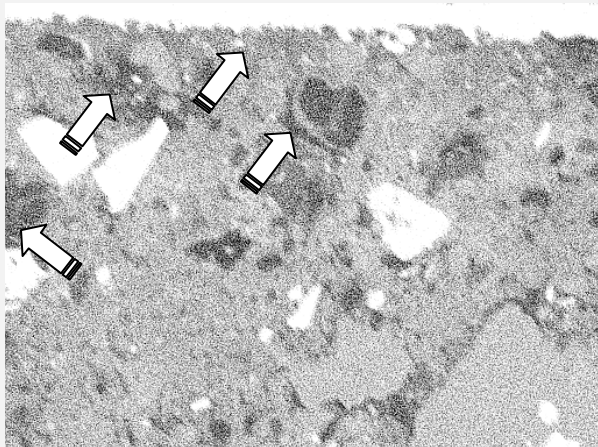


Abbildung 117: Variation w/z0,43: Calciumvorkommen (links) und rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des oberflächennahen Gefüges in 200-facher Vergrößerung (rechts, Bildbreite: 580 μm), verfärbter Flächenanteil $A_{d,w/z0,43}$ gemäß Kapitel 5.3.5: 22 %

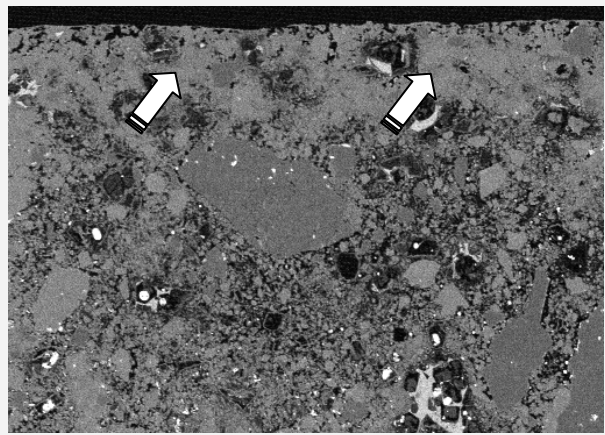
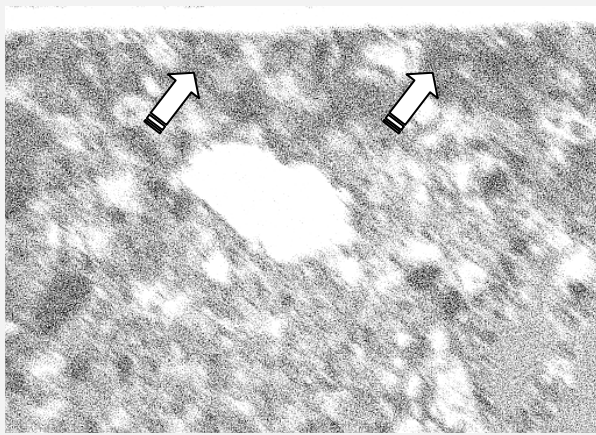


Abbildung 118: Variation KSM50: Calciumvorkommen (links) und rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des oberflächennahen Gefüges in 200-facher Vergrößerung (rechts, Bildbreite: 580 μm), verfärbter Flächenanteil $A_{d,KSM50}$ gemäß Kapitel 5.3.5: 0 % („Null-Probekörper“)

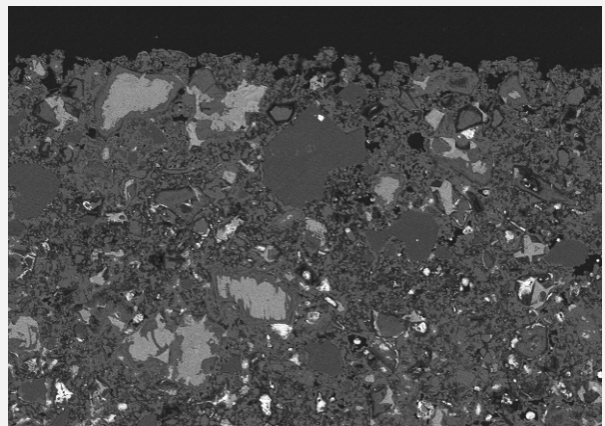
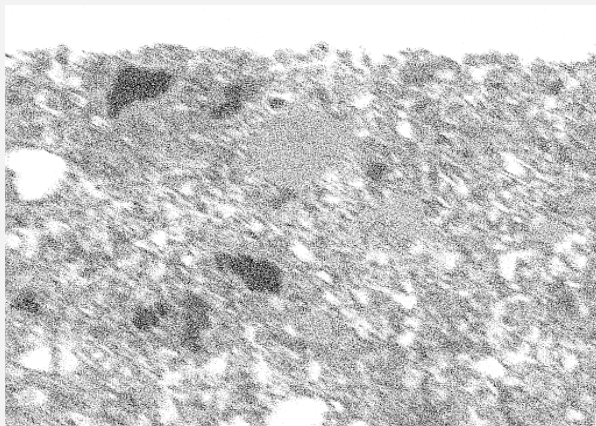


Abbildung 119: Variation Ref+Na/K: Calciumvorkommen (links) und rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des oberflächennahen Gefüges in 200-facher Vergrößerung (rechts, Bildbreite: 580 μm), verfärbter Flächenanteil $A_{d,Ref+Na/K}$ gemäß Kapitel 5.3.5: 5 %

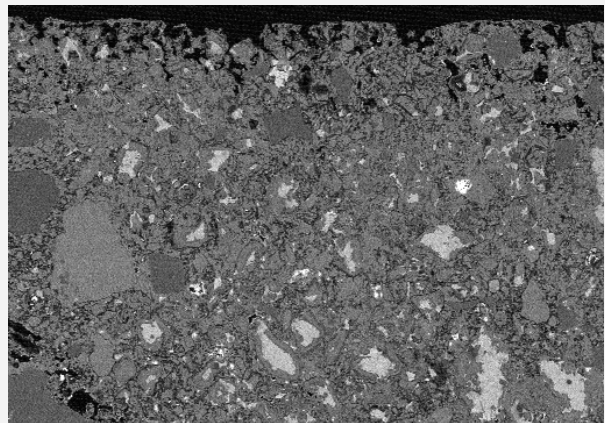
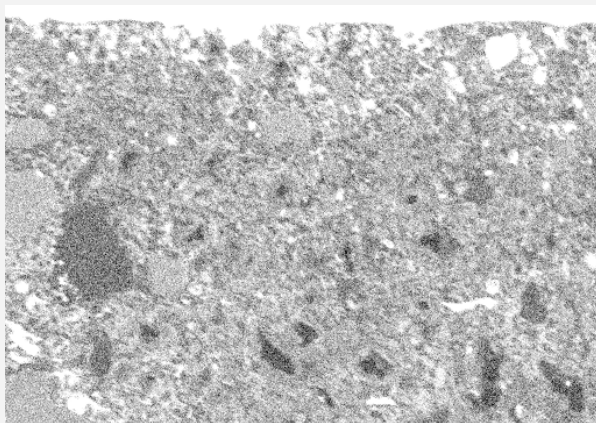


Abbildung 120: Variation Na₂O_{0,82}: Calciumvorkommen (links) und rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des oberflächennahen Gefüges in 200-facher Vergrößerung (rechts, Bildbreite: 580 μm), verfärbter Flächenanteil $A_{d,Na_2O_{0,82}}$ gemäß Kapitel 5.3.5: 3 %

5.4. ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION: RELEVANZ BETONTECHNOLOGISCHER PARAMETER FÜR DIE VERMEIDUNG FLECKIGER DUNKELVERFÄRBUNGEN

Auf der Basis der an Bauwerksproben gewonnenen Erkenntnisse wurden in Kapitel 4.3.1 mit Hilfe von Literaturdaten und weiterführenden Überlegungen zwei Arbeitshypothesen erarbeitet, aus denen sich bei Kenntnis bestimmter charakteristischer Kennwerte zum Ausschalzeitpunkt der Betonprobekörper der Verfärbungsgrad der Sichtbetonoberflächen qualitativ abschätzen lässt.

Arbeitshypothese 1:

Der Verfärbungsgrad einer Sichtbetonoberfläche ist umso größer, je größer die im oberflächennahen Gefüge während des ersten Trocknungsabschnitts abgelagerte Menge an Portlandit ist (Voraussetzung: identisches Volumen des Portlandit-Ablagerungsraums).

Arbeitshypothese 2:

Der Verfärbungsgrad einer Sichtbetonoberfläche ist umso größer, je kleiner das Volumen des als Portlandit-Ablagerungsraum zur Verfügung stehenden Porenraums vor Beginn der Ablagerungsvorgänge ist (Voraussetzung: identische abgelagerte Portlanditmenge).

Zur Verifizierung der Arbeitshypothesen 1 und 2 wurden in Kapitel 4.4 die im Folgenden genannten charakteristischen Kennwerte definiert:

- Verdunstungsrate an der Betonoberfläche während des ersten Trocknungsabschnitts,
- Kapillarporosität des Transportraums zum Ausschalzeitpunkt,
- Calciumionenkonzentration in der Porenlösung zum Ausschalzeitpunkt und
- Kapillarporosität des Portlandit-Ablagerungsraums zum Ausschalzeitpunkt, welche über die Kombination der Kapillarporosität des Transportraums und dem w/z-Wert-Gradienten im Ablagerungsraum beschrieben werden kann.

Mit Ausnahme der Verdunstungsrate, welche allein durch die Umgebungsbedingungen bestimmt wird, können die charakteristischen Kennwerte nicht nur durch klimatische Bedingungen, sondern auch durch betontechnologi-

sche Maßnahmen beeinflusst werden. Auf dieser Grundlage wurde zu Beginn des aktuellen Kapitels 5 eine weitere Arbeitshypothese formuliert:

Arbeitshypothese 3:

Der Verfärbungsgrad einer Sichtbetonoberfläche kann durch eine gezielte Variation betontechnologischer Parameter verringert werden.

Die Gültigkeit der Arbeitshypothese 3 wurde an Betonen variierender Zusammensetzung durch die Ermittlung des unter ungünstigen Winterbedingungen entstehenden Verfärbungsgrads in Kapitel 5.3.5 nachgewiesen.

Im Folgenden werden die Arbeitshypothesen 1 und 2 anhand der in Kapitel 5.3.6 bis 5.3.9 bestimmten charakteristischen Kennwerte differenziert für die untersuchten betontechnologischen Maßnahmen diskutiert. Ausgangspunkt der Diskussion ist dabei stets der Referenzbeton, welcher im Rahmen der Versuche den höchsten Verfärbungsgrad aufwies.

In Tabelle 9 sind der Verfärbungsgrad sowie die charakteristischen Kennwerte Calciumionenkonzentration, Kapillarporenvolumen und Porenvolumen des Ablagerungsraums (jeweils zum Ausschalzeitpunkt) zusammenfassend für den Referenzbeton und die Variationen 52,5R, w/z0,43, KSM20, Ref+Na/K und Na₂O_{0,82} dargestellt. Dabei sind die Werte, die sich gemäß den Arbeitshypothesen 1 und 2 im Vergleich zum Referenzbeton positiv auf die Entstehung unverfärbter Sichtbetonoberflächen auswirken, grün, respektive Werte, die sich im Vergleich zum Referenzbeton negativ auswirken, rot hinterlegt. In der letzten Spalte der Tabelle ist zudem die Effizienz der Maßnahme im Hinblick auf die Verringerung bzw. Vermeidung der fleckigen Dunkelverfärbungen an Sichtbetonoberflächen angegeben.

◇ Maßnahme „Austausch eines Teils des Zements mit Kalksteinmehl“

Ein geringer optischer Erfolg hinsichtlich der Verminderung der fleckigen Dunkelverfärbungen konnte bei Austausch eines Teils des Zements mit Kalksteinmehl (bis max. 20 M.-%) erreicht werden. Der Verfärbungsgrad der Sichtbetonoberflächen konnte dabei zwar im Vergleich zum Referenzbeton reduziert werden, die Oberflächen wiesen jedoch nach wie vor einen so hohen Verfärbungsgrad auf, dass das optische Erscheinungsbild der Sichtbetonoberfläche stark beeinträchtigt wurde.

Tabelle 9: Gegenüberstellung des Verfärbungsgrads sowie der charakteristischen Kennwerte Calciumionenkonzentration, Kapillarporenvolumen und Porenvolumen des Ablagerungsraums

variabler Parameter [-]	Bezeichnung [-]	Verfärbungsgrad		charakteristische Kennwerte					Verminderung der Dunkelverfärbungen qualitativ in Bezug auf „Referenz“ ³⁾
				Calciumionen- konzentration in der Porenlösung (2 d)		Kapillarporenvo- lumen des Transportraums (2 d)		Volumen des Ablage- rungs- raums (2d)	
				absolut [Flächen- %]	rel. zu Referenz	absolut [mmol/l]	rel. zu Referenz	absolut [Vol- %]	
-	Referenz	41	-	22	-	13,4	-	-	-
Mahlfeinheit Zement	52,5R	9	-78 %	6	-73 %	6,4	-52 %	-(52+x) % ²⁾	☆☆
w/z-Wert	w/z _{0,43}	22	-46 %	23	+4 %	9,5	-29 %	-(29+x) % ²⁾	☆
Austauschrate KSM	KSM20	26	-37 %	(16) ¹⁾	(-27 %) ¹⁾	15,5	+16 %	+16 %	☆
leicht lösliche Alkalien im Zement	Ref+Na/K	5	-88 %	11	-50 %	13,6	+1 %	+1 %	☆☆☆
	Na ₂ O _{0,82}	3	-93 %	9	-59 %	10,9	-19 %	-19 %	☆☆☆

¹⁾ Diese im Alter von 2 d detektierte Abweichung zum Referenzbeton ist nicht charakteristisch für die übrigen Prüfzeitpunkte. Ein eindeutiger Einfluss auf die Calciumionenkonzentration durch den Austausch eines Teils des Zements mit Kalksteinmehl konnte nicht festgestellt werden, siehe Kapitel 5.3.7.

²⁾ Bezogen auf das Volumen des Portlandit-Ablagerungsraums im Referenzbeton verringert sich das Volumen des Ablagerungsraums bei diesen Variationen zusätzlich zur geringeren Kapillarporosität im Kernbeton aufgrund eines geringeren w/z-Wert-Gradienten im Randbereich 0 bis 1.500 µm, siehe Abschnitt 5.3.9.

³⁾ ☆ geringe Verbesserung, ☆☆ mäßige Verbesserung, ☆☆☆ große Verbesserung des optischen Erscheinungsbilds hinsichtlich fleckiger Dunkelverfärbungen

Bei der Variation KSM20 wurde im Alter von zwei Tagen eine geringere Calciumkonzentration detektiert als beim Referenzbeton. Diese Abweichung war jedoch nicht charakteristisch für die übrigen Prüfzeitpunkte. Auf Grund dessen wurde diese Abweichung in Kapitel 5.3.7 als Messschwankung gewertet. Somit wird im Folgenden davon ausgegangen, dass sich die Calciumionenkonzentration in der Porenlösung der Variation KSM20 zum Ausschaltzeitpunkt der Betonprobe gegenüber dem Referenzbeton nur marginal veränderte.

Für die Betonvariation KSM20 berechnete sich eine gegenüber dem Referenzbeton höhere Kapillarporosität, wodurch sich der erste Trocknungsabschnitts verlängert und sich bei unveränderter Calciumionenkonzentration zum Ausschaltzeitpunkt theoretisch eine Verschlechterung des optischen Erscheinungsbilds mit einem erhöhten Verfärbungsgrad der Sichtbetonoberflächen ergibt.

Da jedoch auch die Porosität des Ablagerungsraums der Variation KSM20 die Porosität des Ablagerungsraums des Referenzbetons deutlich überschreitet und somit eine signifikant größere Menge an Portlandit notwendig wäre, um einen dem Referenzbeton entsprechenden Verfärbungsgrad zu erreichen (Arbeitshypothese 2), wurde mit Hilfe der Maßnahme „Austausch eines Teils des Zements mit Kalksteinmehl“ ein etwas geringerer Verfärbungsgrad an den Betonoberflächen erzielt.

Dieser Zusammenhang konnte anhand der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und des entsprechenden EDX-mappings am Dünnschliff aus dem Beton „KSM50“ nachgewiesen werden, siehe Abbildung 112 und Abbildung 118: Trotz einer erhöhten Menge an detektierten Calciumverbindungen im oberflächennahen Bereich bis in eine Tiefe von rund 200 µm wies das oberflächennahe Gefüge eine hohe Porosität auf, so dass die beiden Charakteristika für eine Dunkelverfärbung – „ebene Oberflächenstruktur“

und „vermehrt Poren mit Radien kleiner 100 nm“ – auch nach den Ablagerungsvorgängen nicht gegeben war. Die Verringerung des Verfärbungsgrads war im Rahmen der Betonversuche umso höher, je höher die Austauschrate war.

◇ *Maßnahme „Verringerung des w/z-Werts“*

Auch bei Verringerung des w/z-Werts wurde nur ein geringer Erfolg hinsichtlich der Verminderung der fleckigen Dunkelverfärbungen erzielt.

Die bei der Variation w/z_{0,43} (trotz annähernd identischer Calciumionenkonzentrationen in der Porenlösung zum Ausschalzeitpunkt) beobachtete geringfügige Verminderung des Verfärbungsgrads kann dabei auf eine Verkürzung des ersten Trocknungsabschnitts aufgrund geringerer Kapillarporositäten zurückgeführt werden. Der daraus entstehende positive Effekt auf das optische Erscheinungsbild konnte offensichtlich auch durch das gleichzeitig verringerte Volumen des als Portlandit-Ablagerungsraum zur Verfügung stehenden Porenvolumens nicht relativiert werden.

◇ *Maßnahme „Verwendung eines Zements mit höherer Mahlfeinheit“*

Eine mäßige Verbesserung des optischen Erscheinungsbilds hinsichtlich fleckiger Dunkelverfärbungen trat durch die Maßnahme „Verwendung eines Zements mit höherer Mahlfeinheit“ ein.

Im Gegensatz zu den beiden vorgenannten Maßnahmen verringerte sich bei der Variation 52,5R die Calciumionenkonzentration in der Porenlösung signifikant. Zudem wurde eine deutliche Verringerung des Kapillarporengefüges zum Ausschalzeitpunkt bezogen auf den Referenzbeton ermittelt. Aus der geringeren Calciumionenkonzentration in der Porenlösung und der deutlich reduzierten kapillaren Leitfähigkeit des Betons resultierte eine deutlich geringere Menge an im oberflächennahen Gefüge abgelagerten Portlandit.

Da jedoch der Portlandit-Ablagerungsraum zum Ausschalzeitpunkt mit Hilfe dieser Maßnahme signifikant verringert wurde, war offensichtlich lediglich eine sehr geringe, während des ersten Trocknungsabschnitts abgelagerte Menge an Portlandit ausreichend, damit die Voraussetzungen für fleckige Dunkelverfärbungen – wenn auch in einem geringeren Maß als beim Referenzbeton – gegeben waren.

Die Verringerung des Verfärbungsgrads war im Rahmen der Betonversuche umso höher, je größer die Mahlfeinheit des Zements bei identischer Klinkerzusammensetzung war.

◇ *Maßnahme „Erhöhung der Menge an leicht löslichen Alkalien im Beton“*

Sichtbetonoberflächen mit einem sehr geringen Verfärbungsgrad und damit der größte Erfolg im Hinblick auf die Verminderung der fleckigen Dunkelverfärbungen bei ungünstigen klimatischen Bedingungen konnten durch die Erhöhung der Alkaliionenkonzentration in der Porenlösung zum Ausschalzeitpunkt erzielt werden. Unerheblich dabei war, ob die Erhöhung der Alkaliionenkonzentration durch die künstliche Zugabe von Alkalisulfaten (Variation Ref+Na/K) oder durch die Verwendung von Zementen mit einem hohen Gehalt an leicht löslichen Alkalien (Variationen Na₂O_{0,82} und Na₂O_{1,20}) erreicht wurde.

Bei der Variation Ref+Na/K wurde durch Aufdotierung des Zugabewassers mit Alkalisulfaten zwar die Calciumionenkonzentration in der Porenlösung zum Ausschalzeitpunkt gegenüber dem Referenzbeton reduziert, die Kennwerte „Kapillarporosität zum Ausschalzeitpunkt“ und „Volumen des Portlandit-Ablagerungsraums“ waren jedoch im Vergleich zum Referenzbeton annähernd identisch. Damit blieb die Zeitspanne, in der die Ablagerungsvorgänge stattfanden, zwar unverändert, durch die geringere Calciumionenkonzentration in der Porenlösung verringerte sich jedoch die Menge des abgelagerten Portlandits und folglich auch der Verfärbungsgrad der Sichtbetonoberfläche. Diese Tatsache zeigt, dass die Erhöhung der Alkaliionenkonzentration zum Ausschalzeitpunkt eine singulär wirksame Maßnahme bei der Vermeidung von fleckigen Dunkelverfärbungen darstellt.

Die Untersuchungen an der Variation Na₂O_{0,82} ergaben neben einer deutlich geringeren Calciumionenkonzentration auch eine geringere Kapillarporosität sowie ein verringertes Volumen der als Portlandit-Ablagerungsraum zur Verfügung stehenden Poren bis in eine Tiefe von 1.500 µm. Obwohl somit als Ablagerungsraum für Portlandit im oberflächennahen Gefüge ein geringeres Porenvolumen zur Verfügung stand als beim Referenzbeton, reichte bei dieser Variation die aus der geringeren Calciumionenkonzentration und des verkürzten ersten Trocknungsabschnitts resultierende geringere Portlanditmenge im Ablagerungsraum offensichtlich nicht aus, die physikalischen Voraussetzungen

dafür zu schaffen, dass die Oberfläche vom Betrachter dunkel wahrgenommen wird.

Unter Berücksichtigung aller gewonnenen Daten konnten die vorab formulierten Arbeitshypothesen 1 bis 3 uneingeschränkt verifiziert werden. Resultierend daraus kann eine Verringerung des Verfärbungsgrads an Sichtbetonoberflächen durch alle betontechnologischen Maßnahmen erreicht werden, welche folgenden Konsequenzen nach sich ziehen:

- Verringerung der Dauer des ersten Trocknungsabschnitts durch Verringerung des Kapillarporenvolumens zum Ausschalzeitpunkt,
- Verringerung der Calciumhydroxidkonzentration in der Porenlösung zum Ausschalzeitpunkt,
- Erhöhung des als Portlandit-Ablagerungsraum in der Betonrandzone zur Verfügung stehenden Porenvolumens.

6. BAUPRAKTISCHE EMPFEHLUNGEN

6.1. EMPFEHLUNGEN ZUR VERMEIDUNG FLECKIGER DUNKELVERFÄRBUNGEN

6.1.1. Ausführungstechnische Maßnahmen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte eindeutig und begründet nachgewiesen werden, dass es sich bei dem Phänomen der fleckigen Dunkelverfärbungen vorwiegend um ein „Winterphänomen“ handelt. Durch eine adäquate Bauzeitenplanung mit dem gänzlichen Verzicht auf Winterbetonagen kann somit die Entstehung fleckiger Dunkelverfärbungen nahezu ausgeschlossen werden.

Sind Winterbetonagen aufgrund des Bauablaufs nicht vermeidbar, können ausführungstechnische Maßnahmen ergriffen werden, welche zur Vermeidung bzw. Verringerung der fleckigen Dunkelverfärbungen führen. Dabei sind alle Maßnahmen zielführend, welche

- (a) die Verdunstungsrate an der Betonoberfläche unmittelbar nach dem Ausschalen erhöhen und/oder
- (b) zu einem höheren Hydratationsgrad des Betons zum Ausschalzeitpunkt führen.

Im Folgenden sind einige ausführungstechnische Maßnahmen genannt, anhand derer auch unter ungünstigen klimatischen Bedingungen unverfärbte Sichtbetonoberflächen erreicht werden können bzw. der Verfärbungsgrad der Sichtbetonoberflächen reduziert werden kann:

- Wahl eines geeigneten Ausschalzeitpunkts mit einer vergleichsweise hohen zu erwartenden Verdunstungsrate an der Betonoberfläche, z.B. Abwarten der maximalen Tagestemperatur, Vermeidung des Ausschalens während Niederschlag bzw. Nebel,
- Entfernen der Schalung unmittelbar nach dem Lösen der Schalungsanker,
- Erhöhung der Verdunstungsrate an der Betonoberfläche durch spezielle Nachbehandlungsmaßnahmen, z.B. durch Anbringen einer vorgehängten Folie mit zirkulierender Warmluft im Spalt Folie/Betonoberfläche (Hinweis: auf die Verträglichkeit dieser Maßnahme mit den normativen Vorgaben hinsichtlich einer adäquaten Feuchtenachbehandlung ist zu achten),

- Vermeidung einer Foliennachbehandlung ohne zusätzliche Maßnahmen,
- Erhöhung des Hydratationsgrads zum Ausschalzeitpunkt, z.B. durch Erhöhung der Frischbetontemperatur, Erwärmen der Schalung, Verlängerung der Schalzeiten.

Bei der letztgenannten Maßnahme, der Erhöhung des Hydratationsgrads zum Ausschalzeitpunkt unter Winterbedingungen durch eine Verlängerung der Schalfristen, ist zu beachten, dass die für Sommerbedingungen zum Ausschalzeitpunkt üblichen Hydratationsgrade nicht überschritten werden dürfen, da sehr hohe Hydratationsgrade zum Ausschalzeitpunkt aufgrund der Entstehung eines dichten oberflächennahen Gefüges wiederum einen negativen Aspekt bei der Vermeidung der fleckigen Dunkelverfärbungen darstellen können.

Die Verringerung fleckiger Dunkelverfärbungen durch eine Erhöhung der Frischbetontemperatur wurde in der Baupraxis bereits erfolgreich eingesetzt. Abbildung 121 zeigt das optische Ergebnis zweier Winterbetonagen (Lufttemperatur: $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$). Während der Beton bei der Betonage der rechten Wandseite eine Frischbetontemperatur von rund $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufwies, wurde die linke Wandseite mit einem identisch zusammengesetzten, jedoch auf rund $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ künstlich erwärmten Beton hergestellt.



Abbildung 121: Einfluss der Frischbetontemperatur auf das optische Erscheinungsbild der Sichtbetonoberflächen bei einer Winterbetonage (Lufttemperatur: $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$), Frischbetontemperatur rechter Wandteil: rd. $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, linker Wandteil: rd. $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Foto: H. FIALA)

Das Erscheinungsbild der Sichtbetonoberflächen kann durch die oben genannten Maßnahmen positiv beeinflusst werden. Die Veränderung des zum Ausschalzeitpunkt an der Betonoberfläche vorherrschenden Klimas durch technisch und finanziell aufwendige Nachbehandlungsmaßnahmen sowie die Erhöhung des Hydratationsgrads zum Ausschalzeitpunkt durch äußere Maßnahmen ist aus baupraktischer und ökonomischer Sicht jedoch sicherlich nur in Ausnahmefällen sinnvoll.

Damit wird deutlich, dass unter der Vorgabe, finanziell aufwendige und den Bauablauf beeinflussende Maßnahmen zu vermeiden, auch auf betontechnologische Ansatzpunkte zur Verbesserung des optischen Eindrucks bzw. zur Vermeidung fleckiger Dunkelverfärbungen an Sichtbetonoberflächen zurückgegriffen werden muss.

6.1.2. Betontechnologische Maßnahmen

Insbesondere unter ungünstigen klimatischen Umgebungsbedingungen können betontechnologische Maßnahmen ergriffen werden, welche zielführend im Hinblick auf die Vermeidung bzw. Verringerung fleckiger Dunkelverfärbungen sind.

Eine geringfügige Verbesserung des optischen Erscheinungsbilds hinsichtlich fleckiger Dunkelverfärbungen kann durch die Verringerung des w/z-Werts und durch den Austausch von bis zu 20 M.-% des Zements durch Kalksteinmehl erreicht werden. Diese beiden Maßnahmen reichen jedoch bei ungünstigen klimatischen Bedingungen alleine nicht aus, in jedem Fall unverfärbte Sichtbetonoberflächen herzustellen.

Auch die Erhöhung des Hydratationsgrads zum Ausschalzeitpunkt, z.B. durch Verwendung eines sehr feinen Zements (in der Regel hohe Festigkeitsklassen) kann zwar den Verfärbungsgrad einer Sichtbetonoberfläche verringern, eine zielichere Vermeidung der fleckigen Dunkelverfärbungen ist durch die Anwendung dieser Maßnahme jedoch nicht möglich.

Der größte Erfolg im Hinblick auf eine Verminderung bzw. Vermeidung der fleckigen Dunkelverfärbungen kann durch die Verwendung eines Zements mit geeigneter chemischer Zusammensetzung erzielt werden. Geeignet sind alle Zemente, die einen hohen Gehalt an leicht löslichen Alkalien, in der Regel Alkalisulfate, aufweisen. Die Menge der leicht löslichen Alkalien im Zement kann entweder mit Hilfe von Porenlösungsanalysen bestimmt oder bei Kenntnis

der chemischen Zusammensetzung des Zements berechnet werden. Bei reinem Portlandzement kann eine erste vorsichtige Abschätzung der im Zement enthaltenen Menge an leicht löslichen Alkalien anhand der Höhe des Alkaliäquivalents (Na_2O -Äquivalent) getroffen werden, welches dem Anwender oftmals bekannt ist. Weist ein reiner Portlandzement ein hohes Alkaliäquivalent auf, ist dies ein erster Hinweis darauf, dass dieser Zement auch einen hohen Gehalt an leicht löslichen Alkalien aufweist. Begründet ist dies dadurch, dass der Sulfatisierungsgrad eines Portlandzements, d.h. der prozentuale Anteil der Gesamtalkalien, der als Alkalisulfat vorliegt, in der Regel zwischen 60 und 80 % der Gesamtalkalien beträgt [VDZ 02]. Da aus einem geringen Alkaliäquivalent stets eine geringe Menge an im Zement enthaltenen leicht löslichen Alkalien resultiert, sollten Zemente mit einem sehr niedrigen Alkaliäquivalent bei der Herstellung von Sichtbetonbauteilen unter ungünstigen klimatischen Bedingungen, z.B. bei Winterbetonagen, grundsätzlich vermieden werden.

Ist der Einsatz von Zementen mit sehr geringen Alkaliäquivalenten bei gleichzeitig ungünstigen Witterungsbedingungen in der Baupraxis aufgrund unveränderlicher Rahmenbedingungen nicht vermeidbar, kann die Zugabe von Alkalisulfaten bzw. Alkalihydroxiden zum Zugabewasser die Entstehung fleckiger Dunkelverfärbungen verhindern bzw. vermindern. Da Alkalien in Abhängigkeit von der Zugabemenge sowohl die Frischbeton- als auch die Festbetoneigenschaften beeinflussen können, sollte die Unschädlichkeit einer Alkalienzugabe im Hinblick auf die angestrebten Betoneigenschaften in jedem Fall vorab unter Laborbedingungen überprüft werden. Da aus der Literatur bekannt ist, dass eine Zugabe von Kaliumsulfat die Fließeigenschaften der Zementleime deutlich mehr beeinflusst als eine Zugabe von Natriumsulfat, ist nach dem jetzigen Kenntnisstand eine Zugabe von Natriumsulfat im Vergleich zu einer Zugabe von Kaliumsulfat zu präferieren. Bei Einsatz alkaliempfindlicher Gesteinskörnung sollte ohne vorherigen Nachweis der Unschädlichkeit auf die Verwendung dieser Maßnahme gänzlich verzichtet werden.

Zusammenfassend können auch bei ungünstigen klimatischen Bedingungen, z.B. bei Winterbetonagen, durch Anwendung folgender Maßnahmen fleckige Dunkelverfärbungen an Sichtbetonoberflächen vermieden bzw. vermindert werden:

- ☆☆☆ Verwendung eines Zements mit einem hohen Gehalt an Alkalisulfaten,
- ☆☆☆ Zugabe von Alkalisulfaten bzw. Alkalihydroxiden zum Zugabewasser (nur bei vorherigem Nachweis der Unschädlichkeit im Hinblick auf die angestrebten Frisch- und Festbetoneigenschaften sowie Nachweis der Unschädlichkeit bzw. Verzicht dieser Maßnahme bei Verwendung alkaliempfindlicher Gesteinskörnung!)
- ☆☆ Verwendung eines Zements mit einer hohen Mahlfinheit,
- ☆ Verwendung niedriger w/z-Werte,
- ☆ Austausch des Portlandzements durch bis zu 20 M.-% Kalksteinmehl, Verwendung eines Zements CEM II A-LL.

Die Anzahl der Sterne gibt die Effizienz der jeweiligen Maßnahme im Hinblick auf den zu erwartenden Erfolg bei der Vermeidung von fleckigen Dunkelverfärbungen auf Sichtbetonoberflächen an. Es wird davon ausgegangen, dass eine Kombination mehrerer Maßnahmen in der Baupraxis den optischen Erfolg der jeweiligen Einzelmaßnahmen übertrifft.

6.2. EMPFEHLUNGEN ZUR VERRINGERUNG DER FLECKIGEN DUNKELVERFÄRBUNGEN NACH DEM AUFTRETEN

Nach dem Auftreten von fleckigen Dunkelverfärbungen können folgende Maßnahmen getroffen werden, um das optische Erscheinungsbild der Sichtbetonoberflächen zu verbessern:

(a) Abschleifen der Oberfläche

Die fleckigen Dunkelverfärbungen werden durch eine Veränderung des oberflächennahen Gefüges bis in eine Tiefe von wenigen Zehntel Millimetern hervorgerufen. Durch Abschleifen des oberflächennahen Zementsteins können die fleckigen Dunkelverfärbungen entfernt werden, siehe Abbildung 122.

Es ist jedoch zu beachten, dass mit Hilfe dieser Maßnahme die Oberflächenstruktur verändert wird, die Porigkeit der Oberfläche eventuell ansteigt und die oberflächennahen Gesteinskörner sichtbar werden, wodurch das planmäßige Erscheinungsbild der Sichtbetonoberfläche möglicherweise deutlich verändert wird.

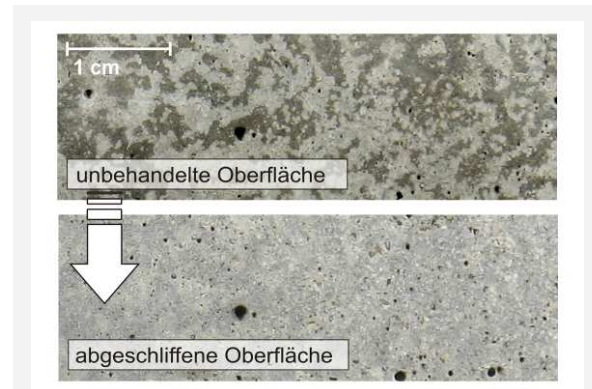


Abbildung 122: Fotos einer fleckig verfärbten Betonoberfläche vor (oben) bzw. nach (unten) dem Abschleifen, Abschleiftiefe: 200 µm

(b) Dauerhafte Trocknung der Oberfläche

Der dunklere Farbton wird unter anderem durch einen erhöhten Wassergehalt in den verfärbten Bereichen hervorgerufen.

Bei Bauteilen, welche während der gesamten Nutzungsphase geringen relativen Umgebungsfeuchten ausgesetzt sind (z.B. Innenwände eines Wohnhauses), können die fleckigen Dunkelverfärbungen durch ein einmaliges intensives Trocknen der Betonoberfläche, z.B. mit Hilfe eines Heißluftgebläses, dauerhaft vermindert werden, siehe Abbildung 123.

Bei Oberflächen, die im Laufe der Nutzung – z.B. infolge jahreszeitlicher Schwankungen der klimatischen Bedingungen – wechselnden relativen Luftfeuchten ausgesetzt sind (z.B. Außenbauteile) wird mit Hilfe dieser Maßnahme lediglich eine temporäre Verbesserung des optischen Erscheinungsbilds erreicht.

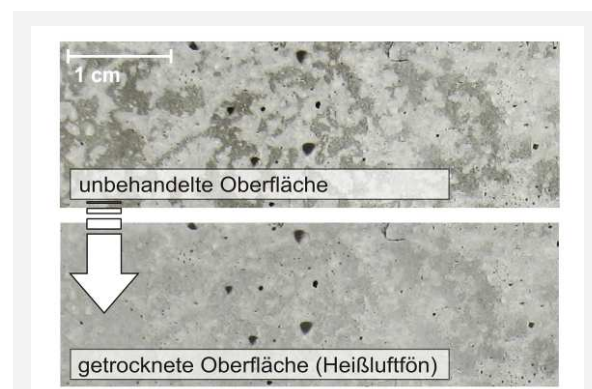


Abbildung 123: Fotos einer fleckig verfärbten Betonoberfläche vor (oben) bzw. nach (unten) dem Trocknen

7. ZUSAMMENFASSUNG

Sichtbeton gewann seit der Jahrtausendwende sowohl in der Ort betonbauweise als auch im Fertigteilbereich wieder verstärkt an Bedeutung. Die Ästhetik der Sichtbetonbauteile bzw. -bauwerke wird in großem Maße von dem Erscheinungsbild der Sichtbetonoberfläche als gestalterisches Element bestimmt. Daher gelten Verfärbungen an Sichtbetonoberflächen als Schönheitsfehler und werden vielfach als Mangel empfunden.

Der Fokus der vorliegenden Arbeit richtet sich auf die Charakterisierung von Dunkelverfärbungen auf Sichtbetonoberflächen und auf die Erforschung des Phänomens der fleckigen Dunkelverfärbungen, welche insbesondere bei Verwendung nicht saugender Schalhäute und verstärkt bei der Herstellung von Sichtbetonoberflächen in den Wintermonaten auftreten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Teilziele definiert:

- Charakterisierung der in der Baupraxis auftretenden Dunkelverfärbungen hinsichtlich ihrer mikroskopischen Gefügeausbildung und ihres Mineralbestands sowie Klärung der physikalisch-optischen Ursachen für das dunkle Erscheinungsbild der verfärbten Bereiche,
- Beschreibung der für die Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen maßgeblichen Transportmechanismen und Kristallisationsvorgänge sowie Ermittlung des klimatischen Einflusses auf die Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen,
- Identifizierung betontechnologischer Maßnahmen zur Vermeidung bzw. Verminderung der fleckigen Dunkelverfärbungen und Quantifizierung der Effektivität der jeweiligen Maßnahme,
- Formulierung baupraktischer Empfehlungen zur Vermeidung bzw. Verminderung fleckiger Dunkelverfärbungen und Aufzeigen von Maßnahmen zur Verbesserung des optischen Erscheinungsbilds nach dem Auftreten der fleckigen Dunkelverfärbungen.

◇ *Charakterisierung und physikalische Ursachen der Dunkelverfärbungen*

Anhand einer umfangreichen Literaturstudie sowie weiterführender eigener Überlegungen und Berechnungen wurden die theoretischen Grundlagen erarbeitet, welche dafür verantwortlich sind, dass eine Betonoberfläche dem Betrachter dunkel bzw. hell erscheint.

Der Helligkeitsgrad einer (trockenen) Betonoberfläche ist demnach umso geringer,

- je geringer der Reflexionsgrad an der Oberfläche ist,
- je geringer der Anteil der diffusen Reflexion an der Gesamtreflexion ist und
- je geringer der Remissionsgrad des in die Materie eingetretenen Lichts ist.

Über diese drei Aspekte hinaus wird bei einer relativen Feuchte des umgebenden Klimas von größer 50 % der Helligkeitsgrad der Betonoberflächen zusätzlich durch den hygroskopischen Feuchtegehalt des Betons bestimmt. Mit steigender relativer Feuchte nimmt infolge Kapillarkondensation der Anteil der wassergefüllten oberflächennahen Poren sowie der Anteil der Wasserinseln, welche sich in den Zwickeln mikrorauer Oberflächenstrukturen und in Porenausgängen ausbilden, zu. Je größer der Volumenanteil der wassergefüllten Poren in Bezug auf das Gesamtvolumen der Zementsteinmatrix ist bzw. je größer der von einer Wassersicht bzw. Wasserinseln bedeckte Oberflächenanteil in Bezug auf die Gesamtoberfläche ist, desto geringer ist der Helligkeitsgrad einer Oberfläche im Vergleich zur trockenen Oberfläche.

Die Charakterisierung der Dunkelverfärbungen hinsichtlich ihrer mikroskopischen Gefüge- bzw. Strukturausbildung und ihres Mineralbestands erfolgte an Bauwerksproben mit Hilfe der Licht- und Rasterelektronenmikroskopie sowie der Energiedispersiven Röntgenmikroanalyse (EDX). In die Untersuchungen wurden die Phänomene

- Dunkelverfärbung am Schalungsstoß,
- Dunkelverfärbung der unteren Betonierlage sowie
- fleckige Dunkelverfärbungen nach einer Winterbetonage

einbezogen. Die Untersuchungen ergaben, dass die dunkel verfärbten Bereiche der Sichtbetonoberflächen unabhängig vom phänomenologischen Erscheinungsbild sowie von der Entstehungshistorie der Verfärbungen stets durch

- (a) eine ebenere Oberflächenstruktur,
- (b) ein dichteres oberflächennahes Gefüge sowie
- (c) ein höheres Calcium/Silizium-Verhältnis

charakterisiert sind. Unter Anwendung der theoretisch erarbeiteten physikalisch-optischen Grundlagen auf die erzielten Untersuchungsergebnisse zeigte sich, dass jedes dieser Charakteristika direkt bzw. indirekt ursächlich für das dunklere Erscheinungsbild ist.

nungsbild der Sichtbetonoberfläche in diesen Bereichen ist:

(a) ebenere Oberflächenstruktur: Die Rauheit einer Oberfläche beeinflusst die Art der an der Grenzfläche stattfindenden Reflexion. Durch die ebenere Oberflächenstruktur der verfärbten Bereiche verringert sich der Anteil der diffusen Reflexion an der Gesamtreflexion des Lichts. Da die Helligkeitswahrnehmung des Menschen bei konstantem Reflexionsgrad der betrachteten Materie in erster Linie mit der diffusen Reflektivität der Oberflächen korreliert, erscheinen die glatteren und ebenen Oberflächen der verfärbten Bereiche auf den Betrachter dunkler.

Darüber hinaus bilden sich beim Phänomen „fleckige Dunkelverfärbungen nach einer Winterbetonage“ mit charakteristischer mikrokristalliner Struktur, kleinen Zwischenräumen und Kapillarporenausgängen geringen Durchmessers bei Umgebungsfeuchten größer 50 % Wasserinseln aus. Im Bereich dieser Wasserinseln wird der Reflexionsgrad der Oberfläche durch eine zusätzliche „Vergleichmäßigung“ der Oberflächenstrukturen vermindert, wodurch in Kombination mit dem Mechanismus der Totalreflexion der Beton zusätzlich dunkler erscheint.

(b) dichteres oberflächennahes Gefüge: Das oberflächennahe Gefüge bzw. die Porosität der oberflächennahen Zementsteinmatrix bestimmt die Streu- bzw. Remissionseigenschaften der Betonoberfläche. Je geringer der Streukoeffizient im oberflächennahen Gefüge ist, desto weniger Licht kann remittiert werden, wodurch die Oberfläche dunkler erscheint. Bei den untersuchten Phänomenen wurde ein im Vergleich zum unverfärbten Beton deutlich mikroporöseres bzw. nahezu unporöses oberflächennahes Gefüge detektiert. Die Folge davon ist eine Verringerung des Streukoeffizienten und des Remissionsgrads des Lichts im Vergleich zum unverfärbten Beton, wodurch der Beton dunkler erscheint.

Darüber hinaus füllen sich bei Umgebungsfeuchten größer 50 % r.F. die Poren kleiner 100 nm kapillarkondensativ mit Wasser. Bei allen untersuchten Phänomenen verschiebt sich die Porengrößenverteilung der verfärbten Bereiche im Vergleich zu den unverfärbten Bereichen hin zu kleineren Poren mit Radien überwiegend unter 100 nm. Dadurch nimmt der Volumenanteil der wassergefüllten Poren in Bezug auf das Gesamtvolumen der Zementsteinmatrix bei gegebener Luftfeuchte zu. Da der Streukoeffizient bei luftgefüllten Poren den Streukoeffizienten bei wassergefüllten Poren um das Vielfache übersteigt, nimmt der Helligkeitsgrad

der verfärbten Oberflächen bei relativen Feuchten der Außenluft größer 50 % zusätzlich ab.

(c) höheres Calcium/Silizium-Verhältnis: Bei identischer Betonzusammensetzung lag das detektierte Ca/Si-Verhältnis in den verfärbten Bereichen deutlich über dem in den unverfärbten Bereichen. Daraus resultierend ist im oberflächennahen Bereich der dunkel verfärbten Bereiche von einem erhöhten Vorkommen an Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), später durch Carbonatisierung an Calciumcarbonat (CaCO_3) auszugehen. Die Auswertung der Literaturdaten zeigte, dass ein erhöhtes Vorkommen an Calciumhydroxid bzw. Calciumcarbonat den Brechungsindex und dadurch bedingt den Reflexionsgrad des Betons nur marginal verändert. Es ist daher nicht davon auszugehen, dass die veränderte Mineralogie ein dunkleres Erscheinungsbild unmittelbar hervorrufen kann. Da jedoch ein kausaler Zusammenhang zwischen den charakteristischen Kenngrößen Mineralbestand und Oberflächenstruktur bzw. oberflächennahes Gefüge besteht, beeinflusst die veränderte Mineralogie indirekt den Helligkeitsgrad der Betonoberfläche: erst durch die vermehrte Ablagerung von Calciumhydroxid in den oberflächennahen Kapillarporen wird die Oberflächenstruktur ebener und das oberflächennahe Gefüge dichter, wodurch letztlich das dunkle Erscheinungsbild der verfärbten Bereiche gemäß den in den Punkten (a) und (b) beschriebenen Aspekten entsteht.

Die Kapillarkondensation in den oberflächennahen Poren bzw. in den engen Vertiefungen der mikrorauen Oberflächen ist bei gegebener Oberflächengeometrie direkt an die klimatischen Bedingungen gekoppelt. Mit zunehmender relativer Luftfeuchte steigt somit der Anteil der wassergefüllten Poren, bzw. der mit einer Wasserschicht bedeckte Flächenanteil der Oberfläche, wodurch die Oberfläche dem Betrachter zunehmend dunkler erscheint.

Da bei dem Phänomen „fleckige Dunkelverfärbungen nach einer Winterbetonage“ die strukturellen Voraussetzungen für Kapillarkondensation gegeben sind, erscheinen auch die fleckigen Dunkelverfärbungen umso dunkler, je höher die relative Feuchte der umgebenden Luft ist. Dieser Aspekt korreliert mit baupraktischen Erfahrungen, wonach die fleckigen Dunkelverfärbungen oftmals im Sommer mit geringen relativen Feuchten der Außenluft abklingen, im Winter mit durchschnittlich signifikant höheren relativen Feuchten dagegen wieder deutlicher sichtbar werden. Da die Kapillarkondensation infolge der für Zementstein typischen Hysterese zwischen Adsorption und Desorption nur verzögert reversibel ist, tritt die

optische Aufhellung der Betonoberflächen deutlich langsamer ein als die Verdunklung.

◇ *Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen unter Berücksichtigung des klimatischen Einflusses*

Ausgangspunkt der Untersuchungen zur Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen war die an den Bauwerksproben gewonnene Erkenntnis, dass für die dunkle Farbgebung der verfärbten Sichtbetonoberflächen eine vermehrte Ablagerung von Calciumhydroxid (Portlandit) im oberflächennahen Gefüge des Betons ursächlich ist. Darauf aufbauend wurden mit Hilfe von Literaturdaten und weiterführenden Überlegungen zunächst die theoretischen Grundlagen für die Transport- und Kristallisationsvorgänge im Zementstein bei der Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen erarbeitet.

Calciumhydroxid entsteht bei der Hydratation des Zements und liegt zum Teil gelöst in der Porenlösung vor. Ein Transport von Calciumhydroxid aus dem Betoninneren an die Betonoberfläche kann nur in gelöster Form zusammen mit der Porenlösung stattfinden. Da gerade in den ersten Tagen der Hydratation eine Sättigung, teilweise sogar eine Übersättigung der Porenlösung bezüglich Calciumhydroxids vorliegt, fällt infolge eines Wasserentzugs, z.B. infolge der Verdunstung des Lösungsmittels aus der Porenlösung, festes Calciumhydroxid an der Trocknungsfront aus.

Wird der Beton in der Schalung vor Austrocknung geschützt, befindet er sich zum Zeitpunkt des Ausschalens in einem wassergesättigten Zustand. Unmittelbar nach dem Ausschalen setzt abhängig von den Witterungsbedingungen der erste Trocknungsabschnitt ein, welcher eine Verdunstung der Porenlösung und damit auch die Ablagerung von Calciumhydroxid im oberflächennahen Gefüge des Betons bedingt. Resultierend aus den Verdunstungsvorgängen an der Betonoberfläche entsteht im Inneren des Betons ein Feuchtegefälle, welches als treibendes Potential für eine Kapillarwasserbewegung der Porenlösung und des in der Porenlösung gelösten Calciumhydroxids an die Betonoberfläche wirkt.

Dieser Transport kann jedoch nur solange ungestört stattfinden und damit der erste Trocknungsabschnitt nur so lange andauern, solange aufgrund einer ausreichenden kapillaren Leitfähigkeit des Betons die aus dem Betoninneren an die Oberfläche nachtransportierte Porenlösungsmenge der verdunsteten Wassermenge entspricht. Wird weniger Porenlösung aus dem Betoninneren nachtransportiert als an der Oberfläche verdunstet, unterschreitet der Feuchtegehalt an der Oberfläche

im weiteren Verlauf den maximalen hygroscopischen Feuchtegehalt des Betons, wodurch sich die Trocknungsfront ins Betoninnere verlagert und der zweite Trocknungsabschnitt beginnt. Da im zweiten Trocknungsabschnitt die Verdunstung nicht mehr an der Oberfläche des Betons und aus den oberflächennahen Kapillarporen, sondern aus den tiefer liegenden Kapillarporen erfolgt und das Calciumhydroxid somit weiter im Betoninneren ausfällt, verlieren ab diesem Zeitpunkt die weiteren Vorgänge ihre Relevanz im Hinblick auf die Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen. Die Menge des am Ende des ersten Trocknungsabschnitts im oberflächennahen Gefüge abgelagerten Portlandits korreliert sowohl mit der Dauer des ersten Trocknungsabschnitts als auch mit der Calciumhydroxidkonzentration in der Porenlösung. Die abgelagerte Portlanditmenge ist somit umso größer,

- je länger der erste Trocknungsabschnitt andauert und
- je mehr Calciumhydroxid während des ersten Trocknungsabschnitts in der Porenlösung vorhanden ist.

Um den Einfluss des Klimas auf die Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen quantifizieren zu können, wurde das Phänomen der fleckigen Dunkelverfärbungen im Labor nachgestellt. Dabei wurden in umfangreichen Laboruntersuchungen typische Sommer- und Winterbedingungen simuliert und deren Einfluss auf den Verfärbungsgrad der Sichtbetonoberfläche, die Verdunstungsrate, den Hydratationsfortschritt, die Entwicklung der Porenlösung und die Ausbildung des Porengefüges bestimmt.

Die Auswertung der Versuchsergebnisse zeigte, dass im Winter die im Vergleich zum Sommer durchschnittlich höheren relativen Feuchten sowie geringeren Temperaturen zu geringeren Verdunstungsraten an der Betonoberfläche führen. Darüber hinaus werden durch die vorherrschende geringere Temperatur in den Wintermonaten die Hydratation und damit die Ausbildung eines dichten Gefüges verlangsamt, wodurch der Transport der Porenlösung und des darin gelösten Calciumhydroxids von innen nach außen durch eine höhere kapillare Leitfähigkeit des Betons begünstigt ist. Neben einem daraus resultierenden längeren ersten Trocknungsabschnitt tragen höhere Calciumhydroxidkonzentrationen in der Porenlösung bei geringerem Hydratationsgrad zudem dazu bei, dass die Menge des im oberflächennahen Bereich abgelagerten und für das dunkle Erscheinungsbild ursächlichen Portlandits unter durchschnittlichen Winterbedingungen signifikant ansteigt.

Bei durchschnittlichen Sommerbedingungen mit hohen Temperaturen und geringen relativen Feuchten wandert die Trocknungsfront hingegen aufgrund hoher Verdunstungsraten sowie eines dichteren Gefüges zum Ausschaltzeitpunkt rasch ins Betoninnere, so dass auch der Ort der Calciumhydroxidausscheidung bereits kurz nach dem Ausschaltvorgang im Betoninneren liegt. Darüber hinaus sind auch die im Sommer zum Ausschaltzeitpunkt vorhandenen geringeren Calciumhydroxidkonzentrationen für die Entstehung von vorwiegend gleichmäßigen, unverfärbten Oberflächen ursächlich, da auch geringe Verdunstungsraten, z.B. an Regentagen, und die daraus resultierende längere Zeitpanne, in der die Ablagerungsvorgänge direkt im oberflächennahen Gefüge stattfinden können, bei relativ geringen Calciumhydroxidkonzentrationen nicht zwangsläufig zu sehr hohen Portlandit-Ablagerungsmengen führen.

Auch wenn nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann, dass, z.B. bei langen Regenperioden mit dauerhaft sehr hohen relativen Luftfeuchten, die fleckigen Dunkelverfärbungen unter sommerlich warmem Klima auftreten, konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit eindeutig nachgewiesen werden, dass es sich bei dem Phänomen der fleckigen Dunkelverfärbungen vorwiegend um ein „Winterphänomen“ handelt.

◇ Vermeidung der fleckigen Dunkelverfärbungen mit Hilfe betontechnologischer Maßnahmen

Die Versuche zum Einfluss des Klimas auf die Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen zeigten, dass der Verfärbungsgrad einer Sichtbetonoberfläche nicht allein durch die Verdunstungsrate an der Oberfläche bestimmt wird. Neben diesem sogenannten externen Faktor bei der Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen üben auch die sogenannten internen Faktoren, d.h. die Kapillarporosität des Transportraums, die Calciumhydroxidkonzentration in der Porenlösung und das Volumen des Portlandit-Ablagerungsraums (jeweils zum Ausschaltzeitpunkt) einen entscheidenden Einfluss auf das spätere optische Erscheinungsbild der Sichtbetonoberfläche aus. Diese internen Faktoren können jedoch nicht nur durch das umgebende Klima (insbesondere die Temperaturverhältnisse), sondern auch durch betontechnologische Faktoren maßgeblich beeinflusst und verändert werden. Ein Teilziel der vorliegenden Arbeit war es daher, betontechnologische Maßnahmen zu identifizieren, welche auch bei ungünstigen klimatischen Umgebungsbedingungen letztlich eine zielsichere Vermeidung bzw. Verringerung fleckiger Dunkelverfärbungen ermöglichen.

Im Vorfeld der durchgeführten Laboruntersuchungen wurden zwei Arbeitshypothesen formuliert, wonach der Verfärbungsgrad einer Sichtbetonoberfläche bei identischen ungünstigen klimatischen Bedingungen umso größer ist,

- je größer die im oberflächennahen Gefüge während des ersten Trocknungsabschnitts abgelagerte Menge an Portlandit ist und
- je kleiner das Volumen des als Portlandit-Ablagerungsraum zur Verfügung stehenden Porenraums vor Beginn der Ablagerungsvorgänge ist.

Um diese beiden Arbeitshypothesen diskutieren zu können, wurden im Rahmen eines umfangreichen Untersuchungsprogramms unter Variation der Parameter „Mahlfeinheit des Zements“, „w/z-Wert des Betons“, „Austauschrate Zement durch Kalksteinmehl“ sowie „Menge an leicht löslichen Alkalien im Zement“ der Hydratationsfortschritt, die Zusammensetzung und zeitliche Entwicklung der Porenlösung, die Ausbildung des Porengefüges zum Ausschaltzeitpunkt im Kernbeton sowie in der unmittelbaren Randzone untersucht. Zudem wurde an allen Betonen der Verfärbungsgrad der Oberflächen im Alter von rund zwei Monaten bestimmt. Alle Versuche wurden unter ungünstigen Winterbedingungen bei geringen Temperaturen und hohen relativen Feuchten durchgeführt.

Unter Berücksichtigung aller gewonnenen Daten konnten die vorab formulierten Arbeitshypothesen uneingeschränkt verifiziert werden. Resultierend daraus kann eine Verringerung des Verfärbungsgrads an Sichtbetonoberflächen durch alle betontechnologischen Maßnahmen erreicht werden, welche folgende Konsequenzen nach sich ziehen:

- Verringerung der Dauer des ersten Trocknungsabschnitts durch Verringerung des Kapillarporenvolumens zum Ausschaltzeitpunkt,
- Verringerung der Calciumhydroxidkonzentration in der Porenlösung zum Ausschaltzeitpunkt,
- Erhöhung des als Portlandit-Ablagerungsraum in der Betonrandzone zur Verfügung stehenden Porenvolumens.

Anhand der differierenden Verfärbungsgrade der Betone konnte der Einfluss der untersuchten betontechnologischen Parameter auf die Sichtbetonqualität hinsichtlich fleckiger Dunkelverfärbungen quantifiziert werden.

◇ Baupraktische Empfehlungen zur Vermeidung fleckiger Dunkelverfärbungen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte eindeutig und begründet nachgewiesen werden, dass es sich bei dem Phänomen der fleckigen Dunkelverfärbungen vorwiegend um ein „Winterphänomen“ handelt. Durch eine adäquate Bauzeitenplanung mit dem gänzlichen Verzicht auf Winterbetonagen kann somit die Entstehung fleckiger Dunkelverfärbungen nahezu ausgeschlossen werden. Sind Winterbetonagen aufgrund des Bauablaufs jedoch nicht vermeidbar, können die im Folgenden genannten Maßnahmen ergriffen werden, welche zur Vermeidung bzw. Verringerung der fleckigen Dunkelverfärbungen führen.

Ausführungstechnische Maßnahmen:

Als ausführungstechnische Maßnahmen sind alle Maßnahmen zielführend, welche

- (d) die Verdunstungsrate an der Betonoberfläche unmittelbar nach dem Ausschalen erhöhen und/oder
- (e) zu einem höheren Hydratationsgrad des Betons zum Ausschalzeitpunkt führen.

Im Folgenden sind einige ausführungstechnische Maßnahmen genannt, anhand derer auch unter ungünstigen klimatischen Bedingungen unverfärbte Sichtbetonoberflächen erreicht werden können bzw. der Verfärbungsgrad der Sichtbetonoberflächen reduziert werden kann:

- Wahl eines geeigneten Ausschalzeitpunkts mit einer vergleichsweise hohen zu erwartenden Verdunstungsrate an der Betonoberfläche, z.B. Abwarten der maximalen Tagestemperatur, Vermeidung des Ausschalens während Niederschlag bzw. Nebel,
- Entfernen der Schalung unmittelbar nach dem Lösen der Schalungsanker,
- Erhöhung der Verdunstungsrate an der Betonoberfläche durch spezielle Nachbehandlungsmaßnahmen, z.B. durch Anbringen einer vorgehängten Folie mit zirkulierender Warmluft im Spalt Folie/Betonoberfläche (Hinweis: auf die Verträglichkeit dieser Maßnahme mit den normativen Vorgaben hinsichtlich einer adäquaten Feuchtenachbehandlung ist zu achten),
- Vermeidung einer Foliennachbehandlung ohne zusätzliche Maßnahmen,
- Erhöhung des Hydratationsgrads zum Ausschalzeitpunkt, z.B. durch Erhöhung der Frischbetontemperatur, Erwärmen der Schalung, Verlängerung der Schalzeiten.

Betontechnologische Maßnahmen:

Die im Folgenden genannten betontechnologischen Maßnahmen zur Vermeidung bzw. Verminderung fleckiger Dunkelverfärbungen an Sichtbetonoberflächen unter ungünstigen klimatischen Bedingungen beeinflussen den Bauablauf deutlich geringer und können aus diesem Grund unter Umständen einen deutlichen ökonomischen Vorteil im Vergleich zu den zum Teil sehr aufwendigen ausführungstechnischen Maßnahmen bieten:

- ★ ★ ★ Verwendung eines Zements mit einem hohen Gehalt an Alkalisulfaten,
- ★ ★ ★ Zugabe von Alkalisulfaten bzw. Alkali-hydroxiden zum Zugabewasser (nur bei vorherigem Nachweis der Unschädlichkeit im Hinblick auf die angestrebten Frisch- und Festbetoneigenschaften sowie Nachweis der Unschädlichkeit bzw. Verzicht dieser Maßnahme bei Verwendung alkaliempfindlicher Gesteinskörnung!)
- ★ ★ Verwendung eines Zements mit einer hohen Mahlfeinheit,
- ★ Verwendung niedriger w/z-Werte,
- ★ Austausch des Portlandzements durch bis zu 20 M.-% Kalksteinmehl, Verwendung eines Zements CEM II A-LL.

Die Anzahl der Sterne gibt die Effizienz der jeweiligen Maßnahme im Hinblick auf den zu erwartenden Erfolg bei der Vermeidung von fleckigen Dunkelverfärbungen auf Sichtbetonoberflächen an. Es wird davon ausgegangen, dass eine Kombination mehrerer Maßnahmen in der Baupraxis den optischen Erfolg der jeweiligen Einzelmaßnahmen übertrifft.

LITERATUR

- ACI 96 ACI 305R-96: Hot Weather Concreting. Manual of Concrete Practice, Part 2. American Concrete Institute (1996)
- ADA 06 ADAM, T.: Ein Modell zur Beschreibung der Hydratation von Beton in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt. Dissertation Technische Universität Darmstadt (2006)
- AHL 72 AHLGREN, L.: Moisture Fixation in Porous Building Materials (in Schwedisch). Lund Institute of Technology, Division of Building Technology, Report 36 (1972), zitiert in [NIL 80]
- BAC 03 BACHMANN, A.: Ein wirklichkeitsnaher Ansatz der böenerregenden Windlasten auf Hochhäuser in Frankfurt/Main. Dissertation Technische Universität Darmstadt (2003)
- BAD 81 BADMANN, R.; STOCKHAUSEN, N.; SETZER, M.J.: The statistical thickness and chemical potential of adsorbed water films, *Journal of Colloid and Interface Science* 82 (1981) 2, 534-542
- BAI 82 BAILEY, J.E.; HAMPSON, C.J.: The Chemistry of the Aqueous Phase of Portland Cement. *Cement and Concrete Research* 12 (1992), 227-236
- BAY 10 BAYERISCHES STAATSMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT, INFRASTRUKTUR, VERKEHR UND TECHNOLOGIE (Hrsg.): Bayerischer Windatlas (2010)
- BEC 04 BECKMANN, W.: Grundlagen der Kristallisation. In: *Kristallisation in der industriellen Praxis von Hofmann, G.* (Hrsg.). Wiley-VCH Verlag Weinheim (2004), ISBN 3-527-30995-0, 63-100
- BEE 53 BEER, A.: Einleitung in die höhere Optik. Vieweg und Sohn Braunschweig (1853)
- BEN 91 BENTZ, D.P.; GARBOCZI, E.J.: Percolation of Phases in a Three-Dimension Cement Paste Microstructural Model. *Cement and Concrete Research* 21 (1991) 2/3, 325-344
- BEN 95 BENTZ, D.P.; SCHLANGEN, E.; GARBOCZI, E.J.: Computer Simulation of Interfacial Zone Microstructure and its Effect on the Properties of Cement-Based Composites. In: *Materials Science of Concrete IV von Skalny, J.P.; Mindess, S.* (Hrsg.). American Ceramic Society Westerville Ohio (1995), 155-199
- BEN 97 BENTZ, D.P.: Three Dimensional Computer Simulation of Portland Cement Hydration and Microstructure Development. *Journal of the American Ceramic Society* 80 (1997) 1, 3-21
- BEN 99 BENTZ, D.P.; GARBOCZI, E.J.; HAECKER, C.J.; JENSEN, O.M.: Effects of Cement Particle Size Distribution on the Performance Properties of Portland Cement-Based Materials. *Cement and Concrete Research* 29 (1999) 10, 1663-1671
- BEN 06 BENTZ, D.P.: Influence of Water-to-Cement Ratio on Hydration Kinetics: Simple Models Based on Spatial Considerations. *Cement and Concrete Research* 36 (2006) 2, 238-244
- BEN 06a BENTZ, D.P.: Capillary Porosity Depreciation/Repercolation in Hydrating Cement Pastes via Low-Temperature Calorimetry Measurements and CEMHYD3D Modeling. *Journal of the American Ceramic Society*, 89 (2006) 8, 2606-2611
- BEN 06b BENTZ, D.P.: Influence of Alkalies on Porosity Percolation in Hydrating Cement Pastes. *Cement and Concrete Research* 28 (2006) 5, 427-431
- BEN 08 BENTZ, D.P.; SANT, G.; WEISS, J.: Early Age Properties of Cement-Based Materials. I: Influence of Cement Fineness. *Journal of Materials in Civil Engineering* 20 (2008) 7, 502-508
- BEN 09 BENTZ, D.P.; PELTZ, M.A.; WINPIGLER, J.: Early Age Properties of Cement-Based Materials. II: Influence of Water-to-Cement Ratio. *Journal of Materials in Civil Engineering* 21 (2009) 9, 512-517
- BER 33 BERGER, G.: Beiträge zur Kenntnis des Mono-, Di- und Trikalziumsilikates und des Mono-, Pentatri- und Trikalziumaluminates. Dissertation Eidgenössische Technische Hochschule Zürich (1933)
- BET 38 BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E.: Adsorption of Gases on Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 2, 309-319
- BIS 07 BISHNOI, S.; SCRIVENER, K.L.: Multi-Scale Numerical Characterisation of Cement Porosity. *Proceedings of the 5th International Essen Workshop - Transport in Concrete: Nano- to Macrostructure (Tanscon 07)*, Aedificatio Publishers Freiberg (2007), ISBN 978-3-931681-88-3, 329-339

- BLE 97 BLESSING, W.: Feuchtigkeit in Wohnungen. Die Wohnungswirtschaft (1997) 5
- BLO 60 BLOEM, D.: Plastic Cracking of Concrete. Engineering Information, National Ready Mixed Concrete Association/National Sand and Gravel Association (1960)
- BOL 00 BOLLMANN, K.: Ettringitbildung in nicht wärmebehandelten Betonen. Dissertation Bauhaus Universität Weimar (2000)
- BOL 04 BOLTE, G.; DIENEMANN, W.: Ausblühungen auf Betonwaren – Ursachen und Ansätze zur Vermeidung. ZKG International Zement Kalk Gips 57 (2004) 9, 78-86
- BRA 36 BRADLEY, R.S.: Polymolecular Absorbed Film. Part I. The Adsorption of Argon on Salt Crystals at Low Temperatures, and the Determination of Surface Fields. Journal of the Chemical Society (Resumed) (1936), 1467-1474
- BRE 91 VAN BREUGEL, K.: Simulation of Hydration and Formation of Structure in Hardening Cement-Based Materials. Dissertation Technische Universität Delft (1991)
- BRO 03 BROUWERS, H.J.H.; VAN EIJK R.J.: Alkali Concentrations of Pore Solution in Hydrating OPC. Cement and Concrete Research 33 (2003) 2, 191-196
- BRO 04 BROUWERS, H.J.H.: The Work of Powers and Brownyard revisited: Part 1. Cement and Concrete Research 34 (2004) 9, 1697-1716
- BRO 05 BROUWERS, H.J.H.: The Work of Powers and Brownyard revisited: Part 2. Cement and Concrete Research 35 (2005) 10, 1922-1936
- BRU 56 BRUNAUER, S.; KANTRO, D.L.; WEISE, C.H.: The Surface Energies of Calcium Oxide and Calcium Hydroxide. Canadian Journal of Chemistry 34 (1956) 6, 729-742
- BUL 10 BULLARD, J.W.; JENNINGS, H.M.; LIVINGSTON, R.A.; NONAT, A.; SCHERER, G.W.; SCHWEITZER, J.S.; SCRIVENER, K.L.; THOMAS, J.J.: Mechanisms of Cement Hydration. Cement and Concrete Research 41 (2011) 5, 1208-1223
- CEM 77 CEMENTBULLETIN: Dunkle Verfärbung des Betons. Technische Forschungs- und Beratungsstelle der Schweizerischen Zementindustrie, Wildeg, Cementbulletin 45 (1977) 23
- CHE 10 CHEN, W.; BROUWERS, H.J.H.: Alkali Binding in Hydrated Portland Cement Paste. Cement and Concrete Research 40 (2010) 5, 716-722
- COH 44 COHAN, L.H.: Hysteresis and the Capillary Theory of Adsorption of Vapors. Journal of the American Chemical Society 66 (1944) 1, 98-105
- COO 99 COOK, R.A.; HOVER, K.C.: Mercury Porosimetry of Hardened Cement Pastes. Cement and Concrete Research 29 (1999) 6, 933-943
- CZE 64 CZERNIN, W.: Cement Chemistry for Engineers (in Swedish). 2. Auflage. Svenska Cementföreningen Malmö (1964), zitiert in [NIL 80]
- DAV 38 DAVIES, C.W.: The Extent of Dissociation of Salts in Water. Part VII. An Equation for the Mean Ionic Activity Coefficient of an Electrolyte in Water, and a Revision of the Dissociation Constants of Some Sulphates. Journal of the Chemical Society, Abstracts 62 (1938), 2093-2098
- DEI 82 DEICHSEL, T.: Ausblühungen – Entstehung, Ursachen, Gegenmaßnahmen. BFT Betonwerk + Fertigteile-Technik 10 (1982), 590-597
- DET 88 DETWILER, R.J.; MONTEIRO, P.J.M.; WENK, H.-R.; ZHONG, Z.: Texture of Calcium Hydroxide near the Cement Paste Aggregate Interface. Cement and Concrete Research 18 (1988) 5, 823-829
- DIA 75 DIAMOND, S.: A Review of Alkali-Silica Reaction and Expansion Mechanismus. I. Alkalis in Cement and in Concrete Pore Solutions. Cement and Concrete Research 5 (1975) 4, 329-346
- DIA 75a DIAMOND, S.: Long-Term Status of Calcium Hydroxide Saturation of Pore Solutions in Hardened Cement. Cement and Concrete Research 5 (1975) 6, 607-616
- DIA 77 DIAMOND, S.: The Status of Calcium in Pore Solutions of Mature Hardened Portland Cement Paste. Il cemento 74 (1977), 149-156
- DIA 81 DIAMOND, S.: Effects of two Danish Flyashes on Alkali Content of Pore Solutions of Cement-Fly-Ash Pastes. Cement and Concrete Research 11 (1981) 3, 383-394
- DIA 83 DIAMOND, S.: Effects of Microsilica (Silica Fume) on Pore-Solution Chemistry of Cement Pastes. Journal of the American Ceramic Society 66 (1983) 5, C82-C84
- DIA 89 DIAMOND, S.: ASR – Another Look at Mechanism. Proceedings of the 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Kyoto (1989), 83-94
- DIA 93 DIAMOND, S.; BONEN, D.: Microstructure of Hardened Cement Paste – A New In-

- interpretation. *Journal of the American Ceramic Society* 76 (1993) 12, 2993-2999
- DIA 01 DIAMOND, S.; HUANG, J.: The ITZ in Concrete – a Different View Based on Image Analysis and SEM Observations. *Cement and Concrete Composites* 23 (2001) 2, 179-188
- DÖR 04 DÖRR, M.; HOFFMANN, F.H.: Rost angesetzt. Verfärbungen auf Sichtbetonoberflächen – Ursachen und Vermeidung. *bd baumaschinendienst* 40 (2004) 11, 34-40
- DOW 03 DOW, C.; GLASSER, F.P.: Calcium Carbonate Efflorescence on Portland Cement and Building Materials. *Cement and Concrete Research* 33 (2003), 147-154
- DUC 95 DUCHESNE, J.; REARDON, E. J.: Measurement and Prediction of Portlandite Solubility in Alkali Solutions. *Cement and Concrete Research* 25 (1995) 5, 1043-1053
- DUD 10 DUDEN: Band 8. Das Synonymwörterbuch: Ein Wörterbuch sinnverwandter Wörter. 5. vollständig überarbeitete Auflage. Bibliographisches Institut Mannheim (2010), ISBN 978-3411040858
- DUL 91 DULLIEN, F.A.L.: Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure. 2. Auflage. Academic Press San Diego San Francisco New York Boston London Sydney Tokyo (1991), ISBN 978-0122236518
- DWD 06 DEUTSCHER WETTERDIENST: Klimadaten 1996 bis 2006, Wetterstation: München Flughafen
- DYC 25 DYCKERHOFF, W.: Über den Verlauf der Mineralbildung beim Erhitzen von Gemengen aus Kalk, Kieselsäure und Tonerde. Dissertation Leipzig (1925)
- EIC 93 EICHLER, H.-J.: Dispersion und Absorption des Lichts. In: Lehrbuch der Experimentalphysik/Bergmann; Schäfer, Band 3: Optik von Niedrig, H. (Hrsg). 9. Auflage. De Gruyter Berlin New York (1993), 189-300, ISBN 3-11-012973-6
- ELS 03 ELSHARIEF, A.; COHEN, M.D.; OLEK, J.: Influence of Aggregate Size, Water Cement Ratio and Age on the Microstructure of the Interfacial Transition Zone. *Cement and Concrete Research* 33 (2003) 11, 1837-1849
- ENG 96 ENGELBRECHTSEN, J.: Flächenhaft braune Verfärbungen an grauen Betonwaren. *BFT Betonwerk + Fertigteil-Technik* 62 (1996) 2, 70-77
- ESC 98 ESCALANTE-GARCÍA, J.I.; SHARP, J.H.: Effect of the Temperature on the Hydration of the Main Clinker Phases in Portland Cements: Part I, Neat Cements. *Cement and Concrete Research* 28 (1998) 9, 1245-1257
- ESC 01 ESCALANTE-GARCÍA, J.I.; SHARP, J.H.: The Microstructure and Mechanical Properties of Blended Cements Hydrated at Various Temperatures. *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 5, 695-702
- ESP 05 ESPINOSA, R.M.: Sorptionsisothermen von Zement und Mörtel. Dissertation Technische Universität Hamburg Harburg (2005)
- ESP 06 ESPINOSA, R.M.; FRANKE, L.: Ink-bottle Pore-Method: Prediction of Hygroscopic Water Content in Hardened Cement Paste at Variable Climatic Conditions. *Cement and Concrete Research* 36 (2006) 10, 1954-1968
- ESP 06b ESPINOSA, R.M.; FRANKE, L.: Influence of the Age and Drying Process on Pore Structure and Sorption Isotherms of Hardened Cement Paste. *Cement and Concrete Research* 36 (2006) 10, 1969-1984
- FEC 60 FECHNER, G.T.: Elemente der Psychophysik. Band 1 und 2. Breitkopf & Härtel Leipzig (1860)
- FEL 68 FELDMANN, R.F.; SEREDA, P.J.A.: Model for Hydrated Portland Cement Paste as Deduced from Sorption Length Change and Mechanical Properties. *Materials and Structures* 1 (1968) 6, 509-250
- FEL 89 FELDRAPPE, D.: Zur Bestimmung und Bewertung der wirksamen Alkalien in zumahlstoffhaltigen Portlandzementen und Zumahlstoffzementen. Dissertation Bauhaus Universität Weimar (1989)
- FIA 03 FIALA, H.; RADDATZ, J.: Braune Verfärbungen auf Sichtbetonflächen. *Beton-Informationen* (2003) 2, 27-33
- FRA 49 FRATINI, N.: Solubilità dell'idrato di calcio in presenza di idrato di potassio e idrato di sodio. *Annali di Chimica Applicata* 39 (1949), 616-620
- FRA 97 FRANKE, L.; KÜHNE, H.-C.: Zum Kristallisationsverhalten von Salzen in porösen baukeramischen Materialien. Tagungsbericht der 13. Internationalen Baustofftagung Bauhaus Universität Weimar I-BAUSIL (1997)
- FRI 76 FRIGIONE, G.; MARRA, S.: Relationship Between Particle Size Distribution and Compressive Strength in Portland Ce-

- ment. Cement and Concrete Research 6 (1976) 1, 113-127
- FRI 05 FRIEBERT, M.J.: Einfluss von Betonzusatzstoffen auf die Hydratation und Dauerhaftigkeit selbstverdichtender Betone. Dissertation Bauhaus-Universität Weimar (2005)
- GAB 89 GABER, K.: Einfluss der Porengrößenverteilung in der Mörtelmatrix auf den Transport von Wasser, Chlorid und Sauerstoff im Beton. Dissertation Technische Hochschule Darmstadt (1989)
- GAR 85 GARTNER, E.; TANG, F.; WEISS, S.: Saturation Factors for Calcium Hydroxide and Calcium Sulfates in Fresh Portland Cement Pastes. Journal of the American Ceramic Society 68 (1985) 12, 667-673
- GAR 90 GARBOCZI, E.J.: Permeability, Diffusivity, and Microstructural Parameters: A Critical Review. Cement and Concrete Research 20 (1990) 4, 591-601
- GAR 92 GARRECHT, H.: Porenstrukturmodelle für den Feuchtehaushalt von Baustoffen mit und ohne Salzbefrachtung und rechnerische Anwendung auf Mauerwerk. Dissertation Universität Karlsruhe (1992)
- GÄT 03 GÄTJE, B.: Nachträgliche Ermittlung betontechnologischer Parameter an Zementsteinen, Mörteln und Betonen unbekannter Zusammensetzung. Dissertation Technische Universität Hamburg Harburg (2003)
- GER 72 GERTIS, K.; WERNER, H.: Die Problematik der Porenanalyse von Baustoffen. Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton, Heft 258 (1972), 6-36
- GÖR 05 GÖRGENS, E.: Absorption und Lichtstreuung in der photographischen Schicht. In: Effekte der Physik und ihre Anwendungen von Ardenne, M.; Musio, G. und Klemradt, U. (Hrsg.). 3. überarbeitete Auflage. Verlag Harri Deutsch Hamburg (2005), 859-861, ISBN 978-3817116829
- GRE 66 GREENING, N.R.; LANDGREN, R.: Surface Discoloration of Concrete Flatwork. Portland Cement Association Research and Development Laboratories. Research Department Bulletin 203 (1966)
- GRÜ 01 GRÜBL, P.; WEIGLER, H.; KARL, S.: Beton - Arten, Herstellung und Eigenschaften von Kupfer, H. (Hrsg.). Ernst und Sohn Verlag Berlin (2001), ISBN 3-433-01340-3
- GUN 83 GUNKEL, P.: Die Zusammensetzung der flüssigen Phase erstarrender und erhärtender Zemente. Beton-Informationen 23 (1983) 1, 3-8
- HAN 68 HANSEN, T.C.: Physical Structure of Hardened Cement Paste. A Classical Approach. Materials and Structures 19 (1968) 114, 423-436
- HAR 00 HARUTYUNYAN, V.S.; ABOVYAN, E.S.; MONTEIRO, P.J.M.; MKRTCHYAN, V.P.; BALYAN, M.K.: Microstrain Distribution in Calcium Hydroxide Present in the Interfacial Transition Zone. Cement and Concrete Research 30 (2000) 5, 709-713
- HÄR 02 HÄRING, C.: Gelb-/Braunverfärbungen von Betonwaren bleiben aktuell. BFT Betonwerk + Fertigteile-Technik 68 (2002) 1, 66-68
- HÄR 03 HÄRDTL, R.; BOLTE, G.; TAX, M.; DIENEMANN, W.: Verringerung des Braunverfärbungsrisikos von Betonwaren. BFT Betonwerk + Fertigteile-Technik 69 (2003) 11, 34-46
- HÄR 03b HÄRDTL, R.; BOLTE, G.; TAX, M.; DIENEMANN, W.: Das Braunverfärbungspotential von Zementen. Cement International 1 (2003) 4, 100-110
- HER 88 HERR, R.; WIEKER, W.; WINKLER, A.: Chemische Untersuchungen der Porenlösung im Beton - Schlußfolgerungen für die Praxis. Bauforschung - Baupraxis (1988) 216, 45-51
- HIL 79 HILLEBORG, A.: Compendium in Building Materials FK I (in schwedisch). Lund Institute of Technology, Division of Building Materials (1979), zitiert in [NIL 80]
- HIL 85 HILLEBORG, A.: A Modified Absorption Theory. Cement and Concrete Research 15 (1985) 5, 809-816
- HON 99 HONG, S.-Y.; GLASSER, F.P.: Alkali Binding in Cement Pastes. Part I: The CSH Phase. Cement and Concrete Research 29 (1999) 12, 1893-1903
- HON 02 HONG, S.-Y.; GLASSER, F.P.: Alkali Sorption by C-S-H and C-A-S-H Gels. Part II: Role of Alumina. Cement and Concrete Research 32 (2002) 7, 1101-1111
- HOR 03 HORNUNG, D.; GATHEMANN, B.; STARK, H.: Leistungsoptimierte integrierte Bindemittel für leicht- und selbstverdichtende Betone mit hoher Dauerhaftigkeit. Tagungsbericht der 15. Internationalen Baustofftagung Bauhaus Universität Weimar IBAUSIL (2003), 2/195-2/218
- HOS 88 HOSHINO, M.: Difference of the w/c Ratio, Porosity and Microscopical Aspect between the Upper Boundary Paste and

- the Lower Boundary Paste of the Aggregate in Concrete. *Materials and Structures* 21 (1988) 5, 336-340
- HUB 08 HUBER, J.: Zur Nachbehandlung von Beton - Auswirkungen des Wasserverlustes durch Evaporation in jungem Alter am Beispiel von Straßenbeton. Dissertation Technische Universität München (2008)
- HUM 03 HUMMEL, W.; BERNER, U.; CURTI, E.; THOENEN, T.: Thermodynamic Modelling. Progress Report September 2002 to September 2003, Paul Scherrer Institut, Laboratory for Waste Management (2003), 20-34
- HUS 82 HUSSEINI, F.: Feuchteverteilung in porösen Baustoffen aufgrund instationärer Wasserdampfdiffusion. Dissertation Universität Dortmund (1982)
- JAW 77 JAWED, I.; SKALNY, J.: Alkalies in Cement: A Review. I. Forms of Alkalies and their Effect on Clinker Formation. *Cement and Concrete Research* 7 (1977) 6, 719-730
- JAW 78 JAWED, I.; SKALNY, J.: Alkalies in Cement: A Review. II. Effects of Alkalies on Hydration and Performance of Portland Cement. *Cement and Concrete Research* 8 (1978) 1, 37-52
- JEN 94 JENNINGS, H.M.; TENNIS, P.D.: Model for the Developing Microstructure in Portland Cement Pastes. *Journal of the American Ceramic Society* 77 (1994) 12, 3161-3172
- JEN 99 JENSEN, O.M.; FREIESLEBEN-HANSEN, P.; LACHOWSKI, E.E.; GLASSER, F.P.: Clinker Mineral Hydration at Reduced Relative Humidities. *Cement and Concrete Research* 29 (1999) 9, 1505-1512
- JEN 00 JENNINGS, H.M.: A Model for the Microstructure of Calcium Silicate Hydrate in Cement Paste, *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 1, 101-116
- JON 94 JONASSON, J.-E.: Modelling of Temperature, Moisture and Stress in Young Concrete. Dissertation Lulea University of Technology (1994)
- KAS 72 KAST, W.; JOKISCH, F.: Überlegungen zum Verlauf von Sorptionsisothermen und zur Sorptionskinetik an porösen Feststoffen. *Chemie Ingenieur Technik* 44 (1972) 8, 556-563
- KEI 76 KEIENBERG, R.-R.: Kornverteilung und Normfestigkeit von Portlandzementen. Dissertation Universität Karlsruhe (TH) (1976)
- KEL 98 KELZENBERG, A.; TRACY, S.; CHRISTIANSEN, B.; THOMAS, J.; CLARAGE, M.; HODSON, S.; JENNINGS, H.: Chemistry of the Aqueous Phase of Ordinary Portland Cement Pastes at Early Reaction Time. *Journal of the American Ceramic Society* 81 (1998) 9, 2349-2359
- KIE 03 KIEFER, H.: Windlasten an quaderförmigen Gebäuden in bebauten Gebieten. Dissertation Universität Karlsruhe (2003)
- KIE 80 KIEBL, K.; GERTIS, K.: Feuchtetransport in Baustoffen. Eine Literaturlauswertung zur rechnerischen Erfassung hygriischer Transportphänomene. Forschungsberichte aus dem Fachbereich Bauwesen der Universität Essen (Gesamthochschule), Heft 13 (1980)
- KIE 83 KIEBL, K.: Kapillarer und dampfförmiger Feuchtetransport in mehrschichtigen Bauteilen. Rechnerische Erfassung und bauphysikalische Anwendung. Dissertation Universität Essen (Gesamthochschule) (1983)
- KJE 91 KJELLSENA, K.O.; DETWILER R.J.; GJØRV, O.E.: Development of Microstructures in Plain Cement Pastes Hydrated at Different Temperatures. *Cement and Concrete Research* 21 (1991) 1, 179-189
- KJE 92 KJELLSENA, K.O.; DETWILER R.J.: Reaction Kinetics of Portland Cement Mortars Hydrated at Different Temperatures. *Cement and Concrete Research* 22 (1992) 1, 112-120
- KLO 74 KLOPFER, H.: Wassertransport durch Diffusion in Feststoffen. Insbesondere in Baustoffen, Kunststoffen, Beschichtungen. Bauverlag Wiesbaden Berlin (1974), ISBN 978-3762503835
- KLO 93 KLOPFER, H.: Schäden an Sichtbetonflächen. IRB Verlag Stuttgart (1993), ISBN 3-8167-4142-8
- KNE 75 KNEULE, F.: Das Trocknen. 3. Auflage, Verlag Sauerländer Aarau Frankfurt/Main (1975)
- KNÖ 71 KNÖFEL, D.: Beeinflussung der Eigenschaften von Portlandzementklinker und Portlandzement durch Alkalien. *Silikattechnik* 22 (1971) 8, 262-265
- KNU 84 KNUDSEN, T.: The Dispersion Model for Hydration of Portland Cement. I. General Concepts. *Cement and Concrete Research* 14 (1984) 5, 622-630
- KOS 86 KOSMATKA, S.H.: Discoloration of Concrete - Causes and Remedies. *Concrete*

- Technology Today, Portland Cement Association, PL861 (1986), 3-5
- KRE 84 KRESSE, P.: Untersuchungen zur Entstehung von Primärausblühungen. BFT Betonwerk + Fertigteil-Technik 50 (1984) 7, 451-458
- KRE 87 KRESSE, P.: Ausblühungen - Entstehungsmechanismus und Möglichkeiten ihrer Verhinderung. BFT Betonwerk + Fertigteil-Technik 53 (1987) 3, 160-168
- KRI 92 KRISCHER, O; KAST, W.: Trocknungstechnik. Band 1. Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik. Korrigierter und erg. Nachdr. der 3., neubearb. Auflage. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York (1992), ISBN 3-540-08280-8
- KRO 93 KROSS, J.: Optische Abbildung. In: Lehrbuch der Experimentalphysik/Bergmann; Schäfer, Band 3: Optik von Niedrig, H. (Hrsg.). 9. Auflage. De Gruyter Berlin New York (1993), 35-187, ISBN 3-11-012973-6
- KÜN 91 KÜNDEL, H.: Feuchteinfluß auf die Wärmeleitfähigkeit bei hygroskopischen und nicht hygroskopischen Stoffen. WKSB Wärme-, Kälte-, Schall-, und Brandschutz 36 (1991) 29, 15-18.
- KÜN 94 KÜNDEL H.: Verfahren zur ein- und zweidimensionalen Berechnung des gekoppelten Wärme- und Feuchtetransports in Bauteilen mit einfachen Kennwerten. Dissertation Universität Stuttgart (1994)
- KUZ 91 KUZEL, H.-J.; PÖLLMANN, H.: Hydration of C_3A in the Presence of $Ca(OH)_2$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ and $CaCO_3$, Cement and Concrete Research 21 (1991) 5, 885-895
- LAA 08 LAASCH, Th.; LAASCH, E.: Haustechnik: Grundlagen - Planung - Ausführung. 12. überarbeitete und aktualisierte Auflage. Vieweg+Teubner Verlag Wiesbaden (2008), ISBN 978-3835101814
- LAC 80 LACH, V.; ROSOVA, M.: The Development of Porosity in Hydrated Pastes and Water-Cement Ratio. Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, Vol. IV (1980), 776-781
- LAN 32 LANGMUIR, I.: Surface Chemistry. Nobel Lecture (1932). In: Chemistry 1922-1941, Elsevier Publishing Company Amsterdam (1966), 287-325
- LAN 93 LANG, H.: Farbmatrik. In: Lehrbuch der Experimentalphysik/Bergmann; Schäfer, Band 3: Optik von Niedrig, H. (Hrsg.). 9. Auflage. De Gruyter Berlin New York (1993), 665-754, ISBN 3-11-012973-6
- LAR 90 LARBI, J.A.; BIJEN, J.M.: Orientation of Calcium Hydroxide at the Portland Cement Paste Aggregate Interface in Mortars in the Presence of Silica Fume: A Contribution. Cement and Concrete Research 20 (1990) 3, 461-470
- LAR 05 LARBI, J.A.; DE ROOIJ, M.R.: The Electron Microscope. Beitrag im Rahmen des Concrete Microscopy Course an der TU Delft (2005)
- LAW 03 LAWRENCE, P.; CYR, M.; RINGOT, E.: Mineral Admixtures in Mortars: Effect of Inert Materials on Short-Term Hydration. Cement and Concrete Research 33 (2003) 12, 1939-1947
- LER 48 LERCH, W.; FORD, C.L.: Long Time Study of Cement Performance in Concrete. ACI Materials Journal 44 (1948) 4, 745-796
- LIE 09 VON LIEBENSTEIN, R.: Energietechnik. In: Handbuch Elektrotechnik von Pläßmann, W. und Schulz, D. (Hrsg.). 5. korrigierte Auflage. Vieweg + Teubner Verlag Wiesbaden (2009), ISBN 978-3-8348-04790-9
- LOC 76 LOCHER F.W.: Die Festigkeit des Zements. beton 26 (1976) 7, 247-249 und (1976) 8, 283-285
- LOC 76a LOCHER, F. W.; RICHARTZ, W.; SPRUNG, S.: Erstarren von Zement. Teil 1: Reaktion und Gefügeentwicklung. ZKG International Zement Kalk Gips 29 (1976) 10, 435-442
- LOC 80 LOCHER, F. W.; RICHARTZ, W.; SPRUNG, S.: Erstarren von Zement. Teil 2: Einfluss des Calciumsulfatzusatzes. ZKG International Zement Kalk Gips 33 (1980) 6, 271-277
- LOC 82 LOCHER, F. W.; RICHARTZ, W.; SPRUNG, S.; SYLLA, H.-M.: Erstarren von Zement. Teil 3: Einfluss der Klinkerherstellung. ZKG International Zement Kalk Gips 35 (1982) 12, 669-676
- LOC 83 LOCHER, F. W.; RICHARTZ, W.; SPRUNG, S.; RECHENBERG, W.: Erstarren von Zement. Teil 4: Einfluss der Lösungszusammensetzung. ZKG International Zement Kalk Gips 36 (1983) 4, 224-231
- LOC 00 LOCHER, F.W.: Zement - Grundlagen der Herstellung und Verwendung. Verlag Bau und Technik Düsseldorf (2000), ISBN 978-3764004002
- LOH 10 LOHAUS, L.; FISCHER, K.: Which Concrete Composition Makes Excellent Attractive

- Concrete Surfaces? 3rd fib International Congress, Washington DC (2010)
- LON 73 LONGUET, P.; BURGLEN, L.; ZELWER, A.: La phase liquide du ciment hydraté. *Revue des Matériaux de Construction* 676 (1973), 35-41
- LOT 06 LOTHENBACH, B.; WINNEFELD, F.: Thermodynamic Modelling of the Hydration of Portland Cement. *Cement and Concrete Research* 36 (2006) 2, 209-226
- LOT 07 LOTHENBACH, B.; WINNEFELD, F.; ALDER, C.; WIELAND, E.; LUNK, P.: Effect of Temperature on the Pore Solution, Microstructure, and Hydration Products of Portland Cement Pastes. *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 4, 483-491
- LOT 08 LOTHENBACH, B.; WINNEFELD, F.: Thermodynamic Modelling of the Effect of Temperature on the Hydration and Porosity of Portland Cement. *Cement and Concrete Research* 38 (2008) 1, 1-18
- LOT 08a LOTHENBACH, B.; LE SAOUT, G.; GALLUCCI, E.; SCRIVENER, K.: Influence of Limestone on the Hydration of Portland Cements. *Cement and Concrete Research* 38 (2008) 6, 848-860
- LOW 12 LOWKE, D.: Sedimentationsverhalten und Robustheit Selbstverdichtender Betone, Optimierung auf Basis der Modellierung der interpartikulären Wechselwirkungen. Dissertation Technische Universität München (2012), bislang unveröffentlicht
- LUT 02 LUTZ, P.; JENISCH, R.; KLOPFER, H.; FREYMUTH, H.; PETZOLD, K.; STOHRER, M.; FISCHER, H.M.; RICHTER, E.: Lehrbuch der Bauphysik. Schall, Wärme, Feuchte, Licht, Brand, Klima. 5. überarbeitete Auflage. B. G. Teubner Verlag Wiesbaden (2002), ISBN 978-3519450146
- MAN 02 MANN, W.; ÖTTL, C.: Zur Braunverfärbung von Betonwaren. *BFT Betonwerk + Fertigteil-Technik* 68 (2002) 11, 32-47
- MAT 07 MATSCHI, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F.P.: The Role of Calcium Carbonate in Cement Hydration. *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 10, 1379-1410
- MEN 54 Menzel, C.A.: Causes and Prevention of Crack Development in Plastic Concrete. Portland Cement Association Annual Meeting (1954), 130-136
- MER 95 MEREDITH, P.; DONALD, A.M.; LUKE, K.: Pre-Induction and Induction Hydration of Tricalcium Silicate: An Environmental Scanning Electron Microscopy Study. *Journal of Materials Science* 30 (1995) 8, 1921-1930
- MER 04 MEREDITH, P.; DONALD, A.M.; MELLER, N.; HALL, C.: Tricalcium Aluminate Hydration: Microstructural Observations by In-Situ Electron Microscopy. *Journal of Materials Science* 39 (2004) 3, 997-1005
- MET 92 METZ, F.: Zur Charakterisierung von Porenraum und angewandten Gebrauchseigenschaften verschiedener Natursteine. Dissertation Universität Marburg (1992)
- MON 85 MONTEIRO, P.J.M.; MASO, J.C.; OLLIVIER, J.P.: The Aggregate-Mortar Interface. *Cement and Concrete Research* 15 (1985) 6, 953-958
- MOR 74 MORI, H.; SUDOH, G.; MINEGISHI, K.; OHTA, T.: Some Properties of C-S-H Gel Formed by C₃S Hydration in the Presence of Alkali. In: Proceedings of the 6th International Congress on the Chemistry of Cement, Moskau, Volume 2, Supplementary Paper, Section 2 (1974), 2-12
- MOR 87 MORAGUES, A.; MACIAS, A.; ANDRADE, C.: Equilibria of the Chemical Composition of the Concrete Pore Solution. Part I: Cooperative Study of Synthetic and Extracted Solutions. *Cement and Concrete Research* 17 (1987) 6, 173-182
- MOR 96 MORO, F.: Zusammenhang zwischen der Korngrößenverteilung des Bindemittels und der Porenstruktur des Zementsteins im Beton. Bericht-Nr. 151'623, EMPA Abteilung 111 (1996)
- MOT 02 MOTZKO, C.; SCHNALKE, M.: Aktuelle Entwicklungen und Probleme beim Einsatz von Betontrennmitteln. *Tiefbau* (2002) 11, 629-631
- MOT 02b MOTZKO, C.: Wechselwirkungen zwischen Schalungshaut und Trennmittel - Betonflächen aus baubetrieblicher Sicht. In: Sichtbeton 2. Vorträge zur DBV-Arbeitstagung Duisburg. DBV-Heft Nr. 5. Deutscher Beton- und Bautechnik Verein E.V. Berlin (2002), 14-20
- MYE 02 MYERSON, A.S. (HRSG.): Handbook of Industrial Crystallisation. 2. Auflage. Butterworth-Heinemann Boston Oxford Johannesburg Melbourne New Delhi Singapore (2002), ISBN 0-7506-7012-6
- NEW 87 NEWTON, C. J.; SYKES, J. M.: The Effect of Salt Additions on the Alkalinity of Ca(OH)₂ Solutions. *Cement and Concrete Research* 17 (1987) 5, 765-776
- NIE 07 NIELSEN, L.F.: Moisture Sorption in Porous Materials - A Best-Fit Description

- from Experimental Data. BYG-DTU R-162 (2007), ISBN 97887787722367
- NIL 80 NILSSON, L.-O.: Hygroscopic Moisture in Concrete - Drying, Measurements & Related Material Properties. Report TVBM 1003, Lund Institute of Technology, Division of Building Materials (1979)
- ODL 82 ODLER, I.; STASSINOPOULOS, E.N.: Über die Zusammensetzung der Porenflüssigkeit hydratisierter Zementpasten. TIZ-Fachberichte 106 (1982) 6, 394-401
- ODL 83 ODLER, I.; WONNEMANN, R.: Effect of Alkalies on Portland Cement Hydration. I. Alkali Oxides Incorporated into the Crystalline Lattice of Clinker Minerals. Cement and Concrete Research 13 (1983) 4, 477-482; II. Alkalies present in Form of Sulfates. Cement and Concrete Research 13 (1983) 6, 771-777
- ODL 98 ODLER, I.: Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement. In: Lea's chemistry of cement and concrete von Hewlett P.C. (Hrsg.), 4. Auflage. Butterworth-Hinemann Oxford (1998) ISBN 0-340-56589-6, 241-297
- OLL 95 OLLIVIER, J.P.; MASO, J.C.; BOURDETTE, B.: Interfacial Transition Zone in Concrete. Advanced Cement Based Materials 2 (1995) 1, 30-38
- OSB 80 OSBAECK, B.; JØNS, E.S.: The Influence of the Content and Distribution of Alkalies on the Hydration Properties of Portland Cement. Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, Vol. II (1980), 135-140
- PAL 03 PALM, K.: Was ist Farbe? Farbenlehre, Farbwirkung, Farbsysteme, Farbgestaltung. In: Beton und Farbe von Kind-Barkauskas, F. (Hrsg.). Deutsche Verlags-Anstalt GmbH Stuttgart München (2003), ISBN 3-421-03391-9, 8-24
- PAR 86 PARROT, L.J.; KILLOH, D.C.; PATEL, R.G.: Cement Hydration under Partially Saturated Curing Conditions. 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro (1986), 46-50
- PAR 95 PARKHURST, D.L.: User's Guide to PHREEQC - A Computer Program for Speciation, Reaction-Path, Advective Transport, and Inverse Geochemical Calculations. Water-Resources Investigations Report 95-4227, United States Geological Survey, Lakewood, CO (1995)
- PAT 88 PATEL, R.G.; KILLOH, D.C.; PARROT, L.J. GUTTERIDGE, W.A.: Influence of Curing at Different Relative Humidities upon Compound Reactions and Porosity on Portland Cement Paste. Materials and Structures 21 (1988) 3, 192-197
- PCA 87 PORTLAND CEMENT ASSOCIATION PCA: Efflorescence: Causes, Prevention, Repair. Concrete Technology Today 8 (1987) 1, 4-5.
- PEN 83 PENKO, M.: Some Early Hydration Processes in Cement Paste as Monitored by Liquid Phase Composition Measurements. Dissertation Purdue University (1983)
- PER 99 PERKINS, R.B.; PALMER, C.D.: Solubility of Ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) at 5-75°C. Geochimica et Cosmochimica Acta 63 (1999) 13/14, 1969-1980
- PER 99a PÉRA, J.; HUSSON, S.; GUILHOT, B.: Influence of Finely Ground Limestone on Cement Hydration. Cement and Concrete Composites 21 (1999) 2, 99-105
- PIH 68 PIHLAJAVAARA, S.E.: Some Results of the Effect of Carbonation on the Porosity and Pore Size Distribution of Cement Paste. Materials and Structures 1 (1968) 6, 521-526
- PIH 74 PIHLAJAVAARA, S.E.: Lecture on Practical Estimation of Moisture Content of Drying Concrete Structures. Concrete Seminar, Helsinki (1974), zitiert in [NIL 80]
- PRA 07 PRAHL, S.: Mie Scattering Calculator. Oregon Medical Laser Center (2007), http://omlc.ogi.edu/calc/mie_calc.html (15.01.2011)
- PÖR 82 PÖRSCHMANN, M.: Unterschiedliche Farb-tönungen und Fleckenbildung bei Sicht-betonfassaden. BFT Betonwerk + Fertig-teil-Technik 48 (1982) 3, 7-10
- POW 46 POWERS, T.C.; BROWNYARD, T.L.: Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste. Portland Cement Association (PCA) Bulletin 22 (1948), nachgedruckt von: ACI Journal Proceedings, Vol. 43 (1946/1947). 101- 132, 249- 336, 469- 505, 549- 602, 669- 712, 845-880, 933-992
- POW 47 POWERS, T.C.: A Discussion of Cement Hydration in Relation to the Curing of Concrete. Proceedings of the Highway Research Board, Volume 27 (1947), 178-188, Portland Cement Association (PCA) Bulletin 25 (1948)
- POW 59 POWERS, T.C.: Capillary Continuity or Discontinuity in Cement Pastes, Portland Cement Association (PCA) Bulletin 10 (1959), 2-12

- POW 62 POWERS, T.C.: Physical Properties of Cement Paste. Proceedings of the 4th International Conference on the Chemistry of Cement, U.S. National Bureau of Standards Monograph 43, Vol.2 (1962), 577-613
- RAK 65 RAKEL, K.: Beitrag zur Bestimmung der Hydratationswärme von Zement. Dissertation Technische Hochschule Aachen (1965)
- RAM 86 RAMACHANDRAN, A.R.; GRUTZECK, M.W.: Hydration of Tricalcium Silicate at Fixed pH. Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Vol. II (1986), 225-230
- RAM 86a RAMACHANDRAN, V.S.: Cement with Calcium Carbonate Addition. Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Vol. III (1986), 186-119
- RAN 15 RANKIN, G.A.; WRIGHT, F.E.: Mitteilungen aus dem Laboratorium für Geophysik der Carnegie-Institution in Washington. Nr. 25. Das ternäre System: Calciumoxyd - Aluminiumoxyd - Silicium - 2 - oxyd. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 92 (1915) 1, 213-296
- RAO 41 RAO, K.S.: Hysteresis in Sorption. Teil I bis VI. Journal of Physical Chemistry 45 (1941) 3, 55-539
- RAU 00 RAUSCHER, K.; VOIGT, J.; WILKE, I.; FRIEBE: Chemische Tabellen und Rechentafeln für die analytische Praxis. 11. korrigierte Auflage. Harri Deutsch Frankfurt (2000), ISBN 3-8171-1621-7
- REC 83 RECHENBERG, W.; SPRUNG, S.: Composition of the Solution in the Hydration of Cement. Cement and Concrete Research 13 (1983), 119-126
- RES 00 RESCHKE, TH.: Einfluss der Granulometrie der Feinstoffe auf die Gefügeentwicklung und die Festigkeit von Beton. Dissertation Bauhaus-Universität Weimar (2000)
- RIC 65 RICHARTZ, W.; LOCHER, F.W.: Ein Beitrag zur Morphologie und Wasserbindung von Calciumsilicathydraten und zum Gefüge des Zementsteins. ZKG Zement Kalk Gips International 18 (1965) 9, 449-459
- RIC 89 RICKEN, D.: Ein einfaches Berechnungsverfahren für die eindimensionale, instationäre Wasserdampfdiffusion in mehrschichtigen Bauteilen. Dissertation Universität Dortmund (1989)
- RIC 10 RICKERT, J.: Fair Faced Concrete - Possible Causes for Discolorations. 3rd fib International Congress, Washington DC (2010)
- RÖS 06 RÖSSLER, C.: Hydratation, Fließfähigkeit und Festigkeitsentwicklung von Portlandzement - Einfluss von Fließmitteln, Alkalisulfaten und des Abbindereglers. Dissertation Bauhaus-Universität Weimar (2006)
- ROM 78 ROMBERG, H.: Zementsteinporen und Betoneigenschaften. Beton-Informationen (1978) 5, 50-55
- ROT 70 ROTH, W.: Über die Hydratationswärme und den Hydratationsgrad von Portlandzement. Dissertation Technische Hochschule Aachen (1970)
- ROT 02 ROTHSTEIN, D.; THOMAS, J.; CHRISTENSEN, B.; JENNINGS, H.: Solubility Behaviour of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing Solid Phases in Portland Cement Pore Solutions as a Function of Hydration Time. Cement and Concrete Research 32 (2002) 10, 1663-1671
- SAL 07 SALMANG, H.; SCHOLZE H.: Keramik von Telle R. (Hrsg.). 7., vollständig neubearbeitete und erweiterte Auflage. Springer Verlag Berlin Heidelberg (2007), ISBN 978-3-540-63273-3
- SCHÄ 01 SCHÄFER, E.; MENG, B.: Einfluss von Zement und Zusatzstoffen auf das Alkaliangebot für eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion. Beton 51 (2001) 10, 577-584
- SCHÄ 02 SCHÄFER, E.: Alkalität der Porenlösung - Alkalibindung durch Zementbestandteile. In: Beiträge zum 41. Forschungskolloquium des DAfStb (2002), 121-132
- SCHÄ 04 SCHÄFER, E.: Einfluss der Reaktionen verschiedener Zementhauptbestandteile auf den Alkalihaushalt der Porenlösung des Zementsteins. Dissertation Technische Universität Clausthal (2004)
- SCHI 82 SCHIESSL, P.: Gutachterliche Stellungnahme zur Rißbildung an Schleuderbetonmasten für den Zugbahnfunk. Institut für Betonstahl und Stahlbetonbau e.V. Gutachten Dr.Sch-Me/820/82
- SCHI 05 SCHIESSL, P.; STREHLEIN, D.: Untersuchungen zu Farberscheinungen an Sichtbetonflächen. Sichtbeton - Planen, Herstellen, Beurteilen. 2. Symposium Baustoffe und Bauwerkserhaltung an der Universität Karlsruhe, Universitätsverlag Karlsruhe (2005), ISBN 3-937300-43-0
- SCHL 88 SCHLÜNDER, E.-U.: Über den Mechanismus des ersten Trocknungsabschnittes und seine mögliche Bedeutung für diffu-

- sionskontrollierte katalytische Gasphasenreaktionen. *Chemie Ingenieur Technik* 60 (1988) 2, 117-120
- SCHM 87 SCHMIDT-MORSBACH, J.: Betonflächen-Mängelfibel: Erscheinungsbild, gutachterliche Einstufung, Mängelbeseitigung, Vorbeugung. Bauverlag GmbH Wiesbaden Berlin (1987), ISBN 3-7625-2466-1
- SCHM 10 SCHMIDT, K.: Verwendung von Steinkohlenflugasche zur Vermeidung einer schädigenden AKR im Beton. Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton, Heft 581. Beuth (2010), ISBN 978-3410650607
- SCR 92 SCRIVENER, K.L.; WIEKER, W.: Advances in Hydration of Cements at Low, Ambient and Elevated Temperatures. Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi (1992), S 449-482
- SCR 96 SRIVENER, K.L.; NEMATI, K.M.: The Percolation of Pore Space in the Cement Paste/Aggregate Interfacial Zone of Concrete. *Cement and Concrete Research* 26 (1996) 1, 35-40
- SCR 04 SRIVENER, K.L.: The Interfacial Transition Zone (ITZ) Between Cement Paste and Aggregate in Concrete. *Interface Science* 12 (2004) 1, 411-421
- SET 89 SETZER, M.J.; BEDDOE, R.: Änderung der Zementsteinstruktur durch Chlorideinwirkung. Schlussbericht zum DFG-Forschungsvorhaben Se 336/20, Univ.-GHS Essen, TU München, 1989
- SET 91 SETZER, M.J.: Interaction of water with hardened cement paste. In: *Advances in Cementitious Materials*, Band 16: Ceramic Transactions von Mindess, S. (Hrsg.). American Ceramic Society Westerville Ohio (1991), 415-439, ISBN 0-944904-33-5
- SET 99 SETZER, M.J.; AUBERG, R.; HARTMANN, V.: Bewertung des Frost-Tausalz-Widerstands von Transportbeton. Schriftenreihe des Bundesverbandes der Deutschen Transportbetonindustrie, Heft 11 (1999)
- SHA 00 SHANE, J.D.; MASON, T.O.; JENNINGS, H.M.: Effect of Interfacial Zone on the Conductivity of Portland Cement Mortars. *Journal of the American Ceramic Society* 83 (2000) 5, 1137-1144
- SIM 77 SIMATUPANG, M.H.: Über eine Methode zum Nachweis der Ursachen von Verfärbungen auf Sichtbeton. *Betonwerk + Fertigteil-Technik* 43 (1977) 2, 87-88
- SKA 74 SKALNY, J.; MAYCOCK, J.N.: Scanning Electron Microscopy of Industrial Cement Clinkers. *Journal of the American Ceramic Society* 57 (1974) 6, 253-256
- SNE 84 SNETHLAGE, R.: Steinkonservierung 1979-1983. Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, Arbeitsheft 22 (1984)
- SNY 04 SNYDER, K.A.; BENTZ, D.P.: Suspended Hydration and Loss of Freezable Water in Cement Pastes Exposed to 90% Relative Humidity. *Cement and Concrete Research* 34 (2004) 11, 2045-2056
- SPA 95 SPANKA, G.; GRUBE, H.; THIELEN, G.: Wirkungsmechanismen verflüssigender Betonzusatzmittel, *beton* 45 (1995) 11, 802-808 und *beton* 45 (1995) 12, 876-881
- SPR 76 SPRUNG, S.; RECHENBERG, W.: Influence of Alkalies on the Hydration of Cement. Proceedings. Symposium "The effect of Alkalies on the Properties of Concrete", London 1976, 109-123
- SPR 98 SPRINGENSCHMID, R.; HILLER, E.: Influence of Temperature during Curing on Stresses in Concrete Pavements. In: 8th International Symposium on Concrete Roads, Theme II, Lissabon (1998), 259-263
- STA 00 STARK, J.; WICHT, B.: Zement und Kalk. Der Baustoff als Werkstoff. F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität Weimar (Hrsg.) (2000), ISBN 9783764362164
- STA 01 STARK, J.; MÖSER, B.; ECKART, A.: Neue Ansätze zur Zementhydratation. Teil 1 und 2. *ZKG International* 54 (2001) 1, 52-60 und 54 (2001) 2, 114-119
- STA 07 STARK, J.; MÖSER, B.; BELLMANN, F.: Quantitative Characterisation of Cement Hydration. Proceedings of the 5th International Essen Workshop - Transport in Concrete: Nano- to Macrostructure (Tanscon 07), Aedificatio Publishers Freiberg (2007), ISBN 978-3-931681-88-3, 161-179
- STE 45 STEINOUR, H.S.: Further Studies of the Bleeding of Portland Cement. *PCA Bulletin* No. 4 (1945)
- STR 11 STREHLEIN, D.; LOWKE, D.; PATHE, E.: Vermeidung von Farbunterschieden in Sichtbetonoberflächen: Transportphänomene. AiF-Forschungsbericht 15876 N, Arbeiten der Forschungsstelle 2 (2011)
- SUN 33 SUNDIUS, N.: Über die Eigenschaften von α - und β -Dicalciumsilikat und die Dicalciumsilikate des Portlandzementklinkers.

- Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 213 (1933) 4, 343-352
- TAY 87 TAYLOR, H.F.W.: A Method for Predicting Alkali Ion Concentrations in Cement Pore Solutions. *Advances in Cement Research* 1 (1987) 1, 5 - 16.
- TAY 87a TAYLOR, H.F.W.: Bound Water in Cement Pastes and its Significance for Pore Solution Compositions. In: *Microstructural Development During Hydration of Cement* von Struble, L.J.; Brown, P.W. (Hrsg.), *Materials Research Society Symposium Proceedings, Volume 85* (1987), ISBN 0-931837-50-2, 47-54
- TAY 97 TAYLER, H.F.W.: *Cement Chemistry*. Thomas Telford Publishing London (1997), ISBN 978-0727725929
- TEN 00 TENNIS, P.D.; JENNINGS, H.M.: A Model for Two Types of Calcium Silicate Hydrate in the Microstructure of Portland Cement Pastes. *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 6, 855-863
- THO 03 THOMAS, J.; ROTHSTEIN, D.; JENNINGS, H.; CHRISTENSEN, B.: Effect of Hydration Temperature on the Solubility Behaviour of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing Solid Phases in Portland Cement Pastes. *Cement and Concrete Research* 33 (2003), 2037-2047
- TOD 04 TODD, J.T.; NORMAN, J.F.; MINGOLLA, E.: Lightness Constancy in the Presence of Specular Highlights. *Psychological Science* 15 (2004) 1, 33-39
- TRE 80 TRETTIN, R.; WIEKER, W.: Influence of Temperature, Grain Size and the Amount of Added Water on the Development of the Porosity and Surface Size during the Hydration of C_3S . *Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, Vol. IV* (1980), 163-167
- TRÜ 73 TRÜB, U.: *Die Betonoberfläche*. Bauverlag GmbH Wiesbaden Berlin (1973), ISBN 3-7625-0321-4
- TSI 03 TSIVILIS, S.; TSANTILAS, J.; KAKALI, G.; CHANIOTAKIS, E.; SAKELLARIOU, A.: The Permeability of Portland Limestone Cement Concrete. *Cement and Concrete Research* 33 (2003) 9, 1465-1471
- UCH 85 UCHIKAWA, H.; OGAWA, K.; UCHIDA, S.: Influence of Character of Clinker on the Early Hydration Process and Rheological Property of Cement Paste. *Cement and Concrete Research* 15 (1985) 4, 561-572
- UNO 95 UNO, P.: Plastic Shrinkage Cracking and Evaporation Formulas, *ACI Materials Journal* 95 (1998) 4, 365-375
- VDZ 97 VEREIN DEUTSCHER ZEMENTWERKE E.V.: *Tätigkeitsbericht 1993-1996 des Forschungsinstituts der Zementindustrie* (1997)
- VDZ 02 VEREIN DEUTSCHER ZEMENTWERKE E.V. (Hrsg.): *Zement-Taschenbuch 2002*. Verlag Bau + Technik GmbH Düsseldorf (2002), ISBN 3-7640-427-4
- VEE 97 VEESLER, S.; BOISTELLE, R.: Crystallization Concepts in Aqueous Solutions: Influence of Solubility and Composition of Solution on Nucleation and Growth Processes. In: *Second International RILEM Symposium on Hydration and Setting von Nonat, A.* (Hrsg.) (1997), 145-159
- VUK 01 VUK, T.; TINTA, V.; GABROVSEK, R.; KAUCIC, V.: The Effects of Limestone Addition, Clinker Type and Fineness on the Properties of Portland Cement. *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 1, 135-139
- WAL 62 WALZ, K.; BONZEL, J.: Ausblühungen auf Betonoberflächen. *beton* 12 (1962) 3, 115-120 und *beton* 12 (1962) 4, 157-160
- WEB 93 WEBER, H.: Polarisation und Doppelbrechung des Lichts. In: *Lehrbuch der Experimentalphysik/Bergmann; Schäfer, Band 3: Optik von Niedrig, H.* (Hrsg.). 9. Auflage. De Gruyter Berlin New York (1993), 455-608, ISBN 3-11-012973-6
- WEB 93a WEBER, H.: Quantenoptik. In: *Lehrbuch der Experimentalphysik/Bergmann; Schäfer, Band 3: Optik von Niedrig, H.* (Hrsg.). 9. Auflage. De Gruyter Berlin New York (1993), 755-910, ISBN 3-11-012973-6
- WER 76 WERNER, H.; GERTIS, K.: Energetische Kopplung von Feuchte- und Wärmeübertragung an Außenflächen. In: *Hygrische Transportphänomene in Baustoffen*. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton Heft 258 (1976)
- WEY 33 WEYER, I.: *Der Verlauf der Reaktion von Kaolin und Kalk bei statischer Erhitzung. Ein Beitrag zur Theorie des Zementbrennens und zur Konstitution des Portlandzementklinkers*. Dissertation Kiel (1930)
- WIE 92 WIEKER, W.; BADE, T.; WINKLER, A.; HERR, R.: On the Composition of Pore Solutions Squeezed from Autoclaved Cement Pastes. In: *Proceedings of the International RILEM Workshop Hydration Setting, Dijon* (1991) von Nonat, A.;

- Mutin, J.C. (Hrsg.), E & FN Spon London (1992), 125-135, ISBN 0419177604
- WIH 04 WIHLER, H.-D.: Farbdifferenzen von Betonwaren - Einfluss des Mikrogefüges. *beton* 52 (2004) 2, 74-76
- WIN 90 WINSLOW, D.N.; LIU, D.: The Pore Structure of Paste and Concrete. *Cement and Concrete Research* 20 (1990) 2, 227-235
- WIN 94 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* 24 (1994) 1, 25-37
- WIT 66 WITTMANN, F.H.: Hydratation und Festigkeit einer frühzeitig ausgetrockneten Portlandzementprobe. *Zement-Kalk-Gips* 19 (1966) 9, 448-451
- WIT 77 WITTMANN, F.H.: Grundlagen eines Modells zur Beschreibung charakteristischer Eigenschaften des Betons. *Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton*, Heft 290 (1977), 45-95
- WU 84 WU, Z.-Q.; YOUNG, J.F.: Formation of Calcium Hydroxide from Aqueous Suspensions of Tricalcium Silicate. *Journal of the American Ceramic Society* 67 (1984) 1, 48-51
- YOU 77 YOUNG, J.F.; TONG, H.S.; BERGER, R.L.: Compositions of Solutions in Contact with Hydrating Tricalcium Silicate Pastes. *Journal of the American Ceramic Society* 60 (1977) 5-6, 193-198
- YUA 87 YUAN, C.Z.; ODLER, I.: The Interfacial Zone between Marble and Tricalcium Silicate Paste. *Cement and Concrete Research* 17 (1987) 5, 784-792
- ZIN 09 ZINTH, W.; ZINTH, U.: *Optik. Lichtstrahlen - Wellen - Photonen*. 2. verbesserte Auflage. Oldenbourg Verlag München (2009), ISBN 978-3-486-58801-9
- ZIM 85 ZIMBELMANN, R.: A Contribution to the Problem of Cement-Aggregate Bond. *Cement and Concrete Research* 15 (1985) 5, 801-808

ANHANG

ANHANG A: CHARAKTERISIERUNG DER AUSGANGSSTOFFE

Tabelle A 1: Analysedaten der verwendeten Zemente

Parameter	Einheit	Zement A	Zement B	Zement C	Zement D	Zement E
		CEM I 32,5R	CEM I 42,5R	CEM I 52,5R	CEM I 32,5R	CEM I 32,5R
1	2	3	4	5	6	7
Wasser	%	2,6	1,8	1,3	2,4	3,0
Silizium(IV)-oxid	%	19,5	20,0	20,0	19,2	20,3
Aluminiumoxid	%	5,10	5,22	5,13	4,91	5,28
Titandioxid	%	0,24	0,24	0,25	0,28	0,14
Phosphor(V)-oxid	%	0,19	0,19	0,20	0,23	-
Eisen(III)-oxid	%	3,10	3,11	3,05	2,82	3,49
Mangan(III)-oxid	%	0,08	0,09	0,09	0,04	0,03
Calciumoxid	%	64,4	64,5	65,0	62,5	61,5
Magnesiumoxid	%	1,18	1,23	1,23	2,81	2,00
Sulfat als SO ₃	%	2,64	2,62	2,92	3,07	3,20
Kaliumoxid	%	0,41	0,46	0,46	0,98	1,40
Natriumoxid	%	0,08	0,08	0,07	0,18	0,28
Na ₂ O-Äquivalent	%	0,35	0,38	0,37	0,82	1,20
Dichte	g/cm ³	3,16	3,16	3,16	3,14	3,16
Mahlfeinheit Blaine	cm ² /g	2770	3175	5796	2700	3457

n.b. = nicht bestimmt

Tabelle A 2: Kornzusammensetzung der verwendeten Korngruppen

Sieblochweite [mm]	Korngruppe		
	0/4a	2/8	8/16
	Siebdurchgang [M.-%]		
0,063	2,2	0,1	0,3
0,125	5,7	0,1	0,3
0,25	19,4	0,1	0,3
0,5	39,5	0,1	0,3
1	54,6	0,1	0,3
2	73,2	0,2	0,3
4	94,9	0,4	0,5
8	100,0	80,0	1,8
16	100,0	100,0	90,8
32	100,0	100,0	100,0
Anteil [Vol.-%]	45	25	30

ANHANG B: BESTIMMUNG DES VERFÄRBTEN FLÄCHENANTEILS – DIGITALE BILDANALYSE

Um die Probekörperoberflächen anhand der Fotos unmittelbar miteinander vergleichen zu können, wurde zunächst mit Hilfe des (gemeinsam mit den Probekörpern aufgenommenen) Graukeils an jedem Foto mit Hilfe eines Bildbearbeitungsprogramms eine Helligkeitsangleichung an ein vorab definiertes Referenzbild vorgenommen.

Im Anschluss wurden die Probekörperflächen aus den Fotos digital freigestellt und in 8 Bit-Grauwertbilder konvertiert. Mit Hilfe des Bildbearbeitungsprogramms Corel PhotoPaint X3 wurde für jedes Foto eine Bildstatistik, die die Häufigkeitsverteilung einzelner Intensitätswerte (Grauwerte) wiedergibt, das sog. Histogramm, erstellt.

Die in der Aufnahme dunkel erscheinenden Poren wurden vor Erstellung des Histogramms digital freigestellt und nicht zur Erstellung des Histogramms herangezogen. Die Anzahl J der möglichen unterschiedlichen Grauwertstufen j ist dabei:

$$J=2^8=256 \quad , \text{ d.h. } j \in \{0, \dots, 255\}$$

Bei der Bestimmung des Kontrastumfangs $K = j_{\max} - j_{\min}$ der Bilder blieben Grauwertstufen mit einer Pixelanzahl $H(j)$ kleiner 500 unberücksichtigt. Für alle Probekörper gilt:

$$\sum_{j_{\min}}^{j_{\max}} H(j) = 2.700.000 \dots 3.000.000$$

Der Probekörper, der den geringsten Kontrastumfang aller im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Probekörper aufwies (Variation KSM50, $K = 49$), wurde als unverfärbter „Null-Probekörper“ definiert.

Der Anteil der verfärbten Fläche an der Gesamtfläche wurde über folgende Annäherung bestimmt, siehe auch Abbildung B 1:

$$A_d = \frac{\sum_{j_{\min}}^{j_{\max}-K_0} H(j)}{\sum_{j_{\min}}^{j_{\max}} H(j)} \cdot 100 \quad \text{Gl. B 1}$$

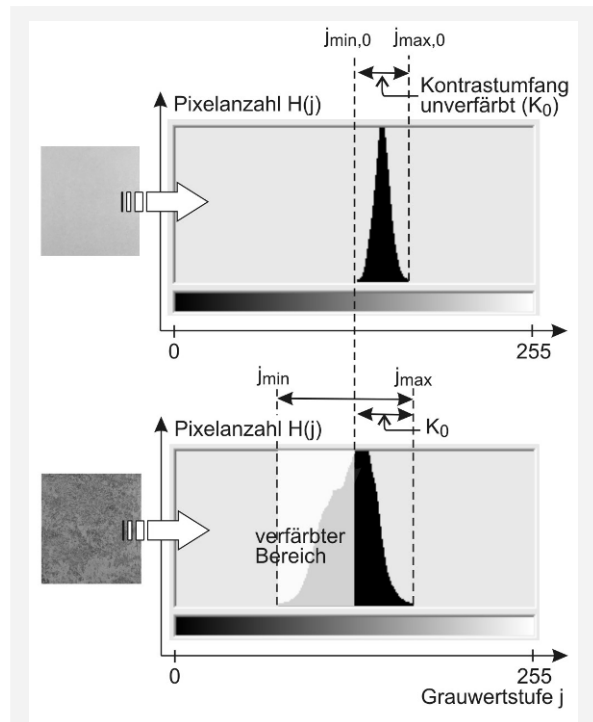


Abbildung B 1: Bestimmung des verfärbten Flächenanteils einer Betonoberfläche

mit:

- A_d Anteil der verfärbten Fläche an der Gesamtfläche [%]
- $H(j)$ Pixelanzahl der Grauwertstufe j [-]
- j_{\min} kleinste Grauwertstufe mit $H(j_{\min}) \geq 500$ des betrachteten Probekörpers [-]
- j_{\max} die größte Grauwertstufe mit $H(j_{\max}) \geq 500$ des betrachteten Probekörpers [-]
- K_0 Kontrastumfang des unverfärbten Referenzprobekörpers ($K_0 = j_{\max,0} - j_{\min,0} = 49$) [-]

Bei dem ermittelten Wert A_d handelt es sich um eine geringfügige Unterschätzung des tatsächlichen verfärbten Bereichs. Eine exakte Ermittlung der verfärbten Flächenanteile war aufgrund der unzureichenden Datenausgabe des verwendeten Bildbearbeitungsprogramms nicht möglich.

ANHANG C: ABSCHÄTZUNG DER KAPILLARPOROSITÄT DES BETONS ZUM AUSSCHALZEITPUNKT AUF GRUNDLAGE DER QUECKSILBER-DRUCKPOROSIMETRIEMESSUNGEN AM MÖRTEL

◇ Schritt 1: Berechnung der QSD-Kapillarporosität des Mörtels

In einem ersten Schritt wurde aus den Rohdaten der Quecksilberdruckporosimetrie die Kapillarporosität des Mörtels $V_{Kap,m\ddot{o}}$ in Volumenprozent berechnet. Als Kapillarporen wurden dabei alle Poren gewertet, die einen Radius von mindestens 50 nm und höchstens 50 μ m aufweisen. Da bei der Quecksilberdruckporosimetrie kein reales Abbild der Porosität in der Probe geschaffen wird, siehe Kapitel 4.3.9.3, wird diese Porosität im Folgenden als „QSD-Kapillarporosität“ bezeichnet.

◇ Schritt 2: Berechnung der QSD-Kapillarporosität des Zementsteins im Mörtel (Anpassung für variierenden Leimgehalt)

Für die Leistungsfähigkeit des Kapillartransports ist die im Zementstein vorhandene Kapillarporosität ausschlaggebend ist. Da die Leimgehalte der Mörtelmischungen unterschiedlicher w/z-Werte differieren, wurde in einem zweiten Schritt die QSD-Kapillarporosität des Mörtels $V_{Kap,m\ddot{o}}$ auf die QSD-Kapillarporosität des reinen Zementsteins $V_{Kap,zs}$ umgerechnet.

$$V_{Kap,zs} = V_{Kap,m\ddot{o}} \cdot 1000 / \left(\frac{Z_{m\ddot{o}}}{\rho_z} + \frac{W_{m\ddot{o}}}{\rho_w} \right) \quad \text{Gl. C 1}$$

mit:

$V_{Kap,m\ddot{o}}$	QSD-Kapillarporosität des Mörtels [Vol.-%]
$V_{Kap,zs}$	QSD-Kapillarporosität des Zementsteins im Mörtel [Vol.-%]
$Z_{m\ddot{o}}$	Zementgehalt im Mörtel [kg/m ³]
$W_{m\ddot{o}}$	Wassergehalt im Mörtel [kg/m ³]
ρ_z	Dichte des Zements [kg/m ³]
ρ_w	Dichte des Wassers [kg/m ³]

◇ Schritt 3: Berechnung der Kapillarporosität des Zementsteins im Beton (Anpassung für abweichenden w/z-Wert)

Die Quecksilberdruckporosimetrie wurde überwiegend an Mörteln mit einem w/z-Wert von 0,43 durchgeführt. Abweichend davon wurden die Betone, an denen der Verfärbungsgrad bestimmt wurde, im Rahmen der Versuche in Kapitel 4 „Entstehung der fleckigen Dunkelverfärbungen“ mit einem w/z-Wert von 0,53 und im Rahmen der Versuche in Kapitel 5 „Vermeidung der fleckigen Dunkelverfärbungen mit Hilfe betontechnologischer Maßnah-

men“ mit w/z-Werten von 0,53 (Referenz und Variationen 42,5R, 52,5R, Ref+Na/K, Na₂O0,82, Na₂O1,20), 0,59 (Variation KSM10) und 0,66 (Variation KSM20) hergestellt.

Die Umrechnung der QSD-Kapillarporosität der Zementsteine mit einem w/z-Wert von 0,43 ($V_{Kap,zs}$) auf die Kapillarporosität der Zementsteine entsprechend dem jeweiligen w/z-Wert der Betone ($V_{Kap,zs,w/z1}$) erfolgte basierend auf den in Kapitel 4.2.1.2 dargestellten theoretischen Grundlagen: Nach POWERS ist das Kapillarporenvolumen des Zementsteins bei gegebenem Hydratationsgrad allein vom w/z-Wert abhängig und erhöht sich bei w/z-Werten über 0,42 mit zunehmendem w/z-Wert. Ist somit das Kapillarporenvolumen eines Zementsteins mit einem bestimmten w/z-Wert (im Folgenden: (w/z)₀) bekannt, kann das Kapillarporenvolumen für jeden beliebigen davon abweichenden w/z-Wert größer 0,42 (im Folgenden: (w/z)₁) bei gleichem Hydratationsgrad α durch Umformung der Gleichung Gl. 29, Seite 40, wie folgt berechnet werden.

$$V_{Kap,zs,w/z1} = \left(\frac{\left(\frac{w}{z} \right)_1 - \left(\frac{w}{z} \right)_0 + \frac{V_{Kap,zs}}{100} \cdot \left(\frac{w}{z} \right)_0 + 0,32}{\left(\frac{w}{z} \right)_1 + 0,32} \right) \cdot 100 \quad \text{Gl. C 2}$$

mit:

$V_{Kap,zs,w/z1}$	QSD-Kapillarporosität des Zementsteins nach w/z-Wert-Anpassung [Vol.-%]
(w/z) ₀	w/z-Wert, der den Mörtelversuchen zugrunde lag [-]
(w/z) ₁	w/z-Wert der Betone, deren QSD-Zementsteinkapillarporosität $V_{Kap,zs,w/z1}$ berechnet wird [-]

◇ Schritt 4: Berechnung der QSD-Kapillarporosität des Betons (Anpassung für variierenden Leimgehalt)

Um eine Aussage über die Leistungsfähigkeit des Kapillartransports im Beton treffen zu können, ist es nicht ausreichend, die Kapillarporosität der unterschiedlichen Zementsteine zu vergleichen, da die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Betone teilweise differierende Leimgehalte aufwiesen. Daher wurde in einem weiteren Schritt die QSD-Kapillarporosität der Zementsteine $V_{Kap,zs,w/z1}$ auf die QSD-Kapillarporosität der Betone $V_{Kap,b,w/z1}$ umgerechnet:

$$V_{\text{Kap},b,w/z1} = V_{\text{Kap},zs,w/z1} \cdot \left(\frac{z_b}{\rho_z} + \frac{w_b}{\rho_w} \right) / 1000 \quad \text{Gl. C 3}$$

mit:

$V_{\text{Kap},b,w/z1}$	QSD-Kapillarporosität der Betone [Vol.-%]
$V_{\text{Kap},zs,w/z1}$	QSD-Kapillarporosität des Zementsteins im Beton gemäß Gleichung Gl. C 2 [Vol.-%]
z_b	Zementgehalt im Beton [kg/m ³]
w_b	Wassergehalt im Beton [kg/m ³]
ρ_z	Dichte des Zements [kg/m ³]
ρ_w	Dichte des Wassers [kg/m ³]

◇ *Schritt 5: Berechnung der QSD-Kapillarporosität des Betons zum Ausschalzeitpunkt (Anpassung für variierenden Hydratationsgrad)*

In Schritt 1 bis 4 wurde die QSD-Kapillarporosität des Betons berechnet, welcher einen Hydratationsgrad aufweist, der dem Hydratationsgrad des Mörtels zum Untersuchungszeitpunkt im Alter von zwei Tagen entspricht. Da bei den in Kapitel 5.3.6 beschriebenen Laborversuchen bei w/z-Werten zwischen 0,43 und 0,53 kein signifikanter Einfluss des w/z-Werts auf die zeitliche Entwicklung des Hydratationsgrads festgestellt werden konnte, gelten die gemäß Gleichung Gl. C 2 und Gl. C 3 berechneten QSD-Kapillarporositäten für Zementsteine und Betone in einem Alter von zwei Tagen und damit zum Ausschalzeitpunkt der Betonprobekörper.

Eine Ausnahme hiervon stellt die Berechnung für die Betone KSM10 und KSM20 (Austausch von 10 M-% bzw. 20 M-% des Zements durch Kalksteinmehl) dar. In Kapitel 5.3.6 wurde nachgewiesen, dass sich der Hydratationsgrad durch Zugabe von Kalksteinmehl zum Ausschalzeitpunkt erhöht. Durch Anwendung der Gleichung Gl. C 2, berechnet sich mit

$V_{\text{Kap},zs,w/z1,KSM10}$ bzw. $V_{\text{Kap},zs,w/z1,KSM20}$ daher nicht die Kapillarporosität der kalksteinmehlhaltigen Zementsteine zum Ausschalzeitpunkt nach zwei Tagen, sondern zu einem früheren Zeitpunkt, an dem die Zementsteine einen identischen Hydratationsgrad zu dem Zementstein ohne Kalksteinmehl (aber mit identischem w/z-Wert) aufweisen. Wiederum unter der Annahme, dass der w/z-Wert den Hydratationsgrad im Alter von zwei Tagen nicht beeinflusst, kann unter Verwendung der am Zementstein bestimmten Hydratationsgrade z.B. die Kapillarporosität $V_{\text{Kap},zs,w/z1,KSM10}(2d)$ der Zementsteine mit einer Austauschrate von 10 M-% Zement durch Kalksteinmehl auch zum Ausschalzeitpunkt nach zwei Tagen durch Umformung der Gleichung Gl. 29, Seite 40, berechnet werden:

$$V_{\text{Kap},zs,w/z1,KSM10}(2d) = V_{\text{Kap},zs,w/z1,KSM10} \cdot \frac{\left(\frac{w}{z} \right)_1 - 0,36 \cdot \alpha_{\text{Referenz}}(2d)}{\left(\frac{w}{z} \right)_1 - 0,36 \cdot \alpha_{\text{KSM10}}(2d)} \quad \text{Gl. C 4}$$

mit:

$V_{\text{Kap},zs,w/z1,KSM10}$	Kapillarporosität des kalksteinmehlhaltigen Zementsteins im Beton gemäß Gleichung Gl. C 2 [Vol.-%]
$(w/z)_1$	w/z-Wert des KSM-haltigen Betons [-]
$\alpha_{\text{Referenz}}(2d)$	Hydratationsgrad des Zementsteins im Beton ohne KSM zum Ausschalzeitpunkt nach zwei Tagen gemäß Kapitel 5.3.6 [-]
$\alpha_{\text{KSM10}}(2d)$	Hydratationsgrad des Zementsteins im Beton mit KSM zum Ausschalzeitpunkt nach zwei Tagen gemäß Kapitel 5.3.6 [-]

Die Kapillarporosität der Zementsteine mit einer Austauschrate von 20 M-% Zement durch Kalksteinmehl berechnet sich analog.