Die approbierte Originalversion dieser Diplom-/Masterarbeit ist an der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt (http://www.ub.tuwien.ac.at).

The approved original version of this diploma or master thesis is available at main library of the Vienna University of Technology (http://www.ub.tuwien.ac.at/englweb/).



DIPLOMARBEIT

"MASTER'S THESIS"

zum Thema

# REDUKTION DER CHLORIDEINDRINGUNG BEI

# STAHLBETONTRAGWERKEN DURCH APPLIKATION

# VON PARAFFINDISPERSION

Ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des Akademischen Grades

EINES

DIPLOM-INGENIEURS

UNTER DER LEITUNG VON

Univ.Prof. Dipl.-Ing. DDr. Jürgen Dreyer,

AO. UNIV.PROF. DIPL.-ING. DR.TECHN THOMAS BEDNAR, DIPL.-ING. DR.TECHN. CLEMENS HECHT

UND DIPL.-ING. DR. TECHN. JÜRGEN LUKAS

AM INSTITUT FÜR HOCHBAU UND TECHNOLOGIE

ZENTRUM FÜR BAUPHYSIK UND BAUAKUSTIK

DER

TECHNISCHEN UNIVERSITÄT WIEN

VERFASST VON

Arnulf M. Baum 3400 Klosterneuburg, Leopold Weinmayerstraße 19/1/15 E601/0025184

WIEN, IM JULI 2007

.....

# Danksagung

Danken möchte ich an dieser Stelle

Herrn O.Univ.Prof. Dipl.Ing. Dr.Dr. Jürgen Dreyer, der durch seine interessanten Vorträge im Rahmen seiner Lehrveranstaltungen mein Interesse an der Bauphysik erweckt hat.

Herrn Ao. Univ.Prof. Dipl.Ing. Dr. Thomas Bednar für die Begutachtung der Diplomarbeit.

Herrn Univ.Ass. Dipl.Ing. Dr. Jürgen Lukas für die kompetente fachliche Betreuung und Unterstützung zur Erstellung dieser Diplomarbeit.

Herrn Univ.Ass. Dipl.Ing. Dr. Clemens Hecht für seine Unterstützung bei der Lösung schwieriger Fragen.

Herrn Dipl.Ing. Manfred Grüner für seiner Unterstützung zur Entwicklung und Herstellung der Versuchsaufbauten.

meiner Familie, besonders meinem Sohn Tobias, der mir viel Freude bereitet, sowie meinen Eltern, die mich während meines Studiums mit viel Geduld unterstützt haben und mir immer festen Rückhalt gegeben haben – ich danke Euch

allen meinen Studienkollegen und Freunden, die mir hilfreich zur Seite gestanden sind und mit denen ich eine wunderbare und unvergessliche Studienzeit verbracht habe.

# Einleitung

Während der Nutzungszeit eines Stahlbetonbauwerks werden die Bauteile erheblichen chemiekalischen und physikalischen Schädigungsprozessen ausgesetzt, die die Nutzungsdauer des Bauwerks verringern können.

Voraussetzung für die Dauerhaftigkeit von Stahlbetonbauwerken ist der Schutz vor Belastungen die Stahlkorrosion bewirken bzw. beschleunigen.

Der Stahl ist im Beton durch die Alkalität des Porenwassers geschützt. Dieser Schutz kann jedoch durch Chloridkontamination verloren gehen. Sobald eine kritische Chloridkonzentration im Bereich der Bewehrungslagen auftritt, kommt es zur chloridinduzierten Korrosion. Der Schädigungsprozess wird daher in zwei Phasen gegliedert, der Initiierungsphase, in der die Chloride in den Beton bis zur Bewehrung eindringen, und der anschließenden Korrosionsphase. Die Zeitspanne, in der ein kritischer Chloridgehalt erreicht wird, ist ein wichtiger Parameter für die Nutzungsdauer eines Stahlbetonbauwerks, und somit wirtschaftlich interessant.

Chloridinduzierte Korrosion ist dann möglich, wenn Chloride durch äußere Einwirkungen in den Beton eindringen können. Salzstreuung im Winter, Bauwerke in Küstennähe und PVC-Brand sind Beispiele dafür. Unterschieden wird hierbei ob es planmäßig (z.B. bei Hafenbauten oder im "off shore" Bereich) oder unplanmäßig (z.B. bei Nutzungsänderung) zu einer Belastung durch Chloride kommt.

Die Fähigkeit der Aufkonzentrierung des Chlorids im Beton hängt einerseits vom Chloridangebot und andererseits von der Qualität des Betons bzw. den betontechnologischen Parametern ab.

Um der schädigenden Wirkung des Chlorids entgegenzuwirken, sind verschiedene Arten der Oberflächenbehandlung von Beton entwickelt worden, die das Erreichen der Chlor-Ionen bis in den Bereich der Bewehrungslagen unterbinden sollen.

Diese Diplomarbeit beschäftigt sich mit dem Eindringen von Chlor-Ionen in Beton, der zuvor mit einer Paraffindispersion behandelt worden ist. Mit Hilfe von den im Rahmen dieser Diplomarbeit erarbeiteten Versuchsaufbauten, soll eine Aussage über die Qualität der Oberflächenbehandlung getätigt werden können.

Im Wesentlichen unterscheiden sich die Testmethoden durch den Transportmechanismus, durch den Chloride in den Beton eindringen.

Als bedeutsamste Form der Chlorid-Aufnahme sind die kapillare Absorption ("Huckepack-Transport) und die Diffusion zu nennen, wobei diese beiden

Transportmechanismen oftmals gemeinsam für den Chlorid-Eintrag in Beton verantwortlich sind.

In Hinblick auf die Evaluierung der Qualität der Oberflächenbehandlung von Betonprobekörpern mit einem angemessenen zeitlichen Aufwand wurde ebenfalls der Transport durch elektrisch induzierte Migration untersucht.

In dieser Arbeit wird auf die Durchführung und die Art der Analyse der Untersuchungen eingegangen, und die Entwicklung eines Schnelltests mittels elektrisch induzierter Migration beschrieben.

# Abstract

During the period of use, reinforced concrete structures are exposed to various chemical and physical detrimental influences, which reduce the lifetime of those structures in a considerable way.

Precondition for the durability of reinforced concrete structures is protection of the reinforcement against influences which induce and expedite the proceedings of corrosion.

Due to the alkaline pore solution, the reinforcement is protected from corrosion.

However, this protection against corrosion can get lost through the ingress of chloride. Once a critical chloride concentration in the range of the reinforcing steel is attained, chloride induced corrosion occurs.

Therefore the process of corrosion is divided in two phases. In the first phase corrosion is initiated by the ingress of chloride, while in the second phase the reinforcement corrodes. The period of time until a critical level of chloride concentration is reached, is an important parameter for the lifetime of a reinforced concrete structure and therefore a matter of economic interest.

Chloride induced corrosion is caused by extraneous influences such as precautionary spreading of salt in winter or trough PVC-combustion. Further it matters if the structure is an inshore or offshore building. In this connection you have to distinguish between planned exposure and unscheduled exposure through chloride, like for example by a change of the estimated use.

The ability of the concrete to accumulate chlorides depends on the one hand on the quantitative availability of chloride and on the other hand it depends on the quality of the concrete and therefore on its specific mixture.

To avoid chloride induced corrosion, many different forms of surface treatments and applications have been developed, which should avoid the ingress of chlorides into the concrete.

This paper examines the ingress of chloride into concrete which surface had been treated with paraffin dispersion. Within this work it has been tried to develop and furthermore to conduct different tests to study the blocking of the ingress of chlorides by using paraffin.

Basically the different tests consider the different ways how the chloride is transported into the concrete.

The most important forms of chloride ingress are capillary transport and diffusion, whereas in most cases both are responsible for chloride ingress into concrete.

To be able to evaluate the quality of the concrete or its surface treatment in a considerable period of time, chloride transport through migration was also tested.

Within this thesis I deal with the accomplishment of the tests and the analyses of the samples. Furthermore a Rapid Migration Test is developed.

1	GRUNDLAGEN DER CHLORIDINDUZIERTEN SCHÄDIGUNG VON	
	STAHLBETONTRAGWERKEN	8
	1.1 Alkalischer Korrosionsschutz	8
	1.2 Chlorideindringung	8
	1.3 Schädigungsprozess	. 10
	1.3.1 Chloridinduzierte Korrosion	. 11
	1.3.2 Schadensbild bei Stahlbetonkorrosion	. 14
	1.4 Betonstruktur	. 14
	1.4.1 Gelporen	. 15
	1.4.2 Kapillarporen	. 15
	1.4.3 Einteilung der Porenarten	. 16
	1.5 TRANSPORTMECHANISMEN	. 17
	1.5.1 Kapillartransport	. 17
	1.5.2 Diffusion	. 18
	1.5.3 Migration	. 22
	1.6 Chloridbindung	. 25
	1.7 KRITISCHER KORROSIONSAUSLÖSENDER CHLORIDGEHALT	. 26
	1.8 VERSUCHSAUFBAUTEN ZUR BESTIMMUNG DES CHLORIDEINDRINGVERHALTENS	. 31
	1.8.1 Bulk Diffusion Test – Nord Test Method (NTBuild 443)	. 31
	1.8.2 Salt Ponding Test – AASHTO T259 [AAS01]	. 33
	1.8.3 Rapid Migration Tests	. 34
	1.9 BEURTEILUNG DER DAUERHAFTIGKEIT	. 37

# 2 BEURTEILUNG DER EINDRINGHEMMUNG BEI APPLIKATION EINER

	PARAF	FINDISPERSION	. 43
2	.1 Ver	RSUCHSAUFBAUTEN	44
	2.1.1 B	Bulk Diffusion Test – Nord Test (NT Build 443)	44
	2.1.2 S	alt Ponding Test	51
	2.1.3 R	apid Migration Test	55
2	.2 Ѕто	PFFE	63
	2.2.1 P	araffindispersion	63
	2.2.2 B	Beton	64
2	.3 Арр	PLIKATION	70
2	.4 Ver	RSUCHSERGEBNISSE	71
	2.4.1 V	VERSUCHSERGEBNISSE BULK DIFFUSION TEST	71
	2.4.2 V	VERSUCHSERGEBNISSE SALT PONDING TEST	81
	2.4.3 V	VERSUCHSERGEBNISSE RAPID MIGRATION TEST	87
3	ZUSAM	MENFASSUNG	.91
4	LITERA	ATURVERZEICHNIS	. 93

# 1 Grundlagen der chloridinduzierten Schädigung von Stahlbetontragwerken

# 1.1 Alkalischer Korrosionsschutz

In Beton ohne chloridhaltigem Anmachwasser oder Zusatzmittel ist die Bewehrung grundsätzlich durch die hohe Alkalität der Porenlösung im Beton (pH-Wert > ca. 12,5) vor Korrosion geschützt (vgl. [KNO95]). Dies wird durch die bei der Hydratisierung entstandenen Alkalien wie Calciumhydroxid, Kaliumhydroxid und Natriumhydroxid im hydratisierten Zement erreicht. Es bildet sich eine stabile Passivschicht auf der Stahloberfläche aus, die aus Eisenoxiden besteht. Diese wird auch als Passivfilm oder Oxidfilm bezeichnet. Sie verhindert die Eisenauflösung, da sich kein Potential-unterschied ausbilden kann. Dieser ist, neben dem Vorhandensein von Sauerstoff und einer elektrolytischen Lösung, Voraussetzung für Korrosion.

Die Passivität der Stahloberfläche kann verloren gehen. Hierfür gibt es zwei Möglichkeiten:

- pH-Wert der Porenlösung wird durch den Vorgang der Carbonatisierung herabgesetzt, wobei der pH-Wert unter 10 sinkt
- es wird ein kritischer Chloridgehalt überschritten (vgl. DIN EN 206-1 [DIN206]), bzw. Kapitel 1.7.

# 1.2 Chlorideindringung

Chloride sind Anionen entsprechender Salze. Es handelt sich vor allem um die Ionen der Salze Natriumchlorid, Calciumchlorid und Magnesiumchlorid, die in der Porenlösung des Zementsteins gelöst sind. Chloride sind, bis zu einem gewissen Grenzwert, in den Ausgangsstoffen des Betons enthalten. Dieser ist durch den höchstzulässigen korrosionsunbedenklichen Gesamtchloridgehalt begrenzt (vgl. DIN EN 206-1 [DIN206] bzw. Tab. 1.1).

Ausgangs-stoff Basic materials	Beton Concrete	Stahlbeton Reinforced concrete	Spannbeton Prestressed concrete	Regelwerk Guideline
1	2	3	4	5
Zement Cement	0,10 M%	0,10 M%	0,10 M% <sup>1)</sup>	DIN EN 197-1
Gesteinskörnung Aggregate	0,15 M% <sup>2)</sup>	0,04 M% <sup>2)</sup>	0,02 M% <sup>2)</sup>	DIN 4226-1
Wasser <i>Wate r</i>	$\begin{array}{c} 4500 \ \text{mg}  \cdot  \mathrm{L}^{-1} \\ 4500 \ \text{mg}  \cdot  \mathrm{L}^{-1} \end{array}$	$\begin{array}{c} 2000 \ mg  \cdot  L^{-1} \\ 1000 \ mg  \cdot  L^{-1} \end{array}$	$600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	DBV Merkblatt [3] DIN EN 1008 <sup>3)</sup>
Zusatzmittel Admixtures	0,20 M% <sup>4)5)</sup>	0,20 M% <sup>4)5)</sup>	0,20 M% <sup>4)6)</sup>	DIBt Richtlinie [4]
Zusatzstoff Additives	0,10 M%	0,10 M%	0,10 M%	DIN EN 450 DIN 51 043 DIBt Richtlinie [5]
Beton Concrete	1,0 M%	0,40 M%	0,20 M%	DIN EN 206-1 DIN 1045-2

<sup>1)</sup> für Spannbetonanwendung können Zemente nach einer niedrigeren Anforderung hergestellt werden.

<sup>2)</sup> für Beton, Stahlbeton und Spannbeton nach DIN 1045-2, Anforderungen an den Chloridgehalt

3) bauaufsichtlich noch nicht eingeführt

4) für EH (Einpresshilfen) 0,10 M.-%

<sup>5)</sup> Höchstwert bezogen auf den Zementgehalt 0,01 M.-%

6) Höchstwert bezogen auf den Zementgehalt 0,002 M.-%

# Tabelle 1.1: höchstzulässiger korrosions-unbedenklicher Gesamtchloridgehalt von Beton, Stahlbeton und Spannbeton bezogen auf den Zementgehalt [DIN EN 206-1]

Zusätzlich zu den in den Bestandteilen des Betons natürlich vorkommenden Chloriden, kann es zum Eintrag von Cl-Ionen kommen (vgl. [KNO02]):

- planmäßig z.B. Meereswasserbauten
- unplanmäßig z.B. durch Nutzungsänderung (Änderung der Expositionsklasse)
- bei Tausalzeinsatz (Winterdienst)
- im Brandfall (PVC-Brand)

In der Praxis erfolgt der Transport der Chlorid-Ionen durch Konvektion, bedingt durch hydrostatischen Druck oder durch kapillaren Wassertransport, sozusagen "huckepack" mit dem eindringenden Wasser. Ein weiterer Transportmechanismus der Chlorideindringung ist Diffusion. Diese kann durch ein Konzentrationsgefälle innerhalb des Betons, bzw. eines Betons und einer angrenzenden, chloridhaltigen Lösung bedingt sein [BRE03].

# 1.3 Schädigungsprozess

Wie bereits erwähnt kann durch Carbonatisierung oder durch Überschreitung eines kritischen Chloridgehalts die Korrosion von Bewehrungsstahl induziert werden. Beide Vorgänge können unter dem Begriff "Depassivierung der Stahloberfläche" zusammengefasst werden.

Durch die Volumenänderung des Stahls durch Korrosion kann es zu Rissen oder Betonabplatzungen kommen, der Querschnittsverlust der Stahlbewehrung kann bis zum Verlust der Tragfähigkeit führen.

Die Schadenentwicklung setzt sich aus dem Einleitungsprozess (Initiierungsphase) und dem Schädigungsprozess (Korrosionsphase) zusammen. Die Initiierungsphase, an dessen Ende der Beginn der Korrosionsphase anschließt, bewirkt, bedingt durch Carbonatisierung und/oder Chlorideindringung, Korrosion. Beide Phasen werden von unterschiedlichen Parametern beeinflusst. Sie werden daher in der Literatur (vgl. [UNG04]) getrennt voneinander betrachtet.



Abbildung 2.1: Schadenentwicklung bei Korrosion der Bewehrung durch Chloride [UNG04]

Während der Initiierungsphase dringen Chlorid-Ionen über das Porensystem des Betons in den Bauteil ein. Diese ist abgeschlossen, sobald in der Tiefe der Bewehrung ein kritischer Chloridgehalt erreicht wird.

Die Stärke der Betonüberdeckung der Bewehrung, die Betonqualität und die Expositionsart bestimmen die Zeit bis zum Beginn der Korrosion. Abb. 2.2 gibt eine Übersicht über die Einflüsse auf die Dauer der Initiierungsphase.



Abbildung 2.2 Einflüsse auf die Initiierungsphase [UNG04]

# 1.3.1 Chloridinduzierte Korrosion

Laut [STA01] ist der Bewehrungsstahl, trotz seines Bestrebens, in eine energieärmere Oxidform überzugehen, in nicht carbonatisierten, chloridfreiem Beton vor Korrosion geschützt. Dieser Schutz ist, wie bereits erwähnt, durch die Alkalität der Porenlösung gegeben. Es bildet sich eine dünne Oxidationsschicht aus (Passivschicht), die Stahlkorrosion verhindert. Die Passivität des Stahls kann durch das Absinken des pH-Wertes aufgrund von Carbonatisierung, oder durch das Überschreiten eines kritischen Chloridgehaltes verloren gehen. Ist genügend Sauerstoff vorhanden und das Feuchtigkeitsangebot ausreichen, kann es als Folge der Depassivierung der Stahloberfläche zu Korrosion kommen.

Chloridinduzierte Korrosion ist ein elektrochemischer Prozess, der aufgrund von Potentialdifferenzen auf der Stahloberfläche stattfindet.

Die Entstehung von Potentialdifferenzen kann

- durch örtliche Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung des Betons
- durch unterschiedliche Belüftungsverhältnisse,
- durch Inhomogenitäten in der Stahloberfläche und
- durch ungleichmäßige Belegung der Stahloberfläche mit Korrosionsprodukten

bedingt sein (vgl. [STA01])

Abbildung 2.3 zeigt ein vereinfachtes Modell des elektrochemischen Korrosionsprozesses einer Stahlbewehrung im alkalischen Umfeld des Betons.



Abbildung 2.3: vereinfachte Darstellung des elektrochemischen Korrosionsprozesses [BRE04]

Anodische Teilreaktion:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$
 Gleichung 2.1

Kathodische Teilreaktion:

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H_2O \rightarrow 2OH^-$$
 Gleichung 2.2

Gesamtreaktion:

$$Fe + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2$$
 Gleichung 2.3

An der Anode gehen Eisenionen als  $Fe^{2+}$  in Lösung. Dadurch werden zwei Elektronen frei, welche an der Kathode mit Sauerstoff und Wasser zu Hydroxilionen reagieren.

Die Hydroxilionen wandern durch den Beton zur Anode und reagieren dort mit den Eisenionen zu Eisenhydroxid, welches mit Wasser und Sauerstoff zu Korrosionsprodukten weiterreagiert.

Abhängig vom Abstand zwischen Anode und Kathode unterscheidet man Mikro- und Makroelemente.

Mikroelemente sind mikroskopisch klein und liegen dicht beieinander. Sie bilden sich in der Regel bei Korrosion, hervorgerufen durch die Absenkung des pH-Wertes infolge Carbonatisierung oder durch sehr hohe, nicht lokal begrenzte Chloridgehalte.

Makroelemente haben größere Abmessungen und liegen örtlich weiter voneinander getrennt. Sie treten bei chloridinduzierter Korrosion auf.

In [STA01] wird erwähnt, dass die durch Chloride hervorgerufenen Mechanismen die zur Lochfraßkorrosion führen, noch nicht vollständig geklärt sind. Lochfraßkorrosion ist eine Korrosionsform, bei der es zu kraterförmige, die Oberfläche unterhöhlende oder nadelstichartige Vertiefungen kommt. Außerhalb der Lochfraßstellen kommt es jedoch zu keinem Flächenabtrag. Nach der Zerstörung der Passivschicht stellt sich in der Lochfraßnarbe eine starke lokale Veränderung des Elektrolyten durch Anreicherung mit Chloridionen ein. Dadurch ist eine rasche Eisenauflösung möglich. Die für den Korrosionsprozess notwendigen Voraussetzungen, die zugleich erfüllt sein müssen:

- Es müssen Potentialdifferenzen vorhanden sein.
- Anode und Kathode müssen metallisch oder elektrolytisch miteinander verbunden sein.
- Die anodische Eisenauflösung muss durch Depassivierung möglich sein.
- An der Kathode muss genügend Sauerstoff zur Bildung der Hydroxilionen vorhanden sein.

Bereits geringe Mengen an Chlorid können zu einer lokalen Zerstörung der Passivschicht führen. Sie durchdringen die Schutzschicht und reagieren mit Eisen unter Bildung leicht löslicher Eisenchloride. Dabei werden die Chloride nicht verbraucht, sondern stehen weiter zur Verfügung [STA01]:

$$Fe^{2+} + 6Cl^- \rightarrow FeCl_6^{4-}$$
 Gleichung 2.4

$$FeCl_6^{4-} + 2(OH)^- \rightarrow Fe(OH)_2 + 6Cl^-$$
 Gleichung 2.5

Durch Hydrolyse von Eisenchlorid kann Salzsäure entstehen:

$$FeCl_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)Cl + HCl$$
 Gleichung 2.6

Chloride fördern des Weiteren die Ausbildung von Potentialdifferenzen im Bereich der Bewehrung, indem sie zur Verdichtung des Ionenstromes beitragen und den Umsatz in der Korrosionszelle beschleunigen.

#### 1.3.2 Schadensbild bei Stahlbetonkorrosion

Stahlkorrosion ist mit einer Volumenzunahme des Bewehrungsstahles verbunden. Durch die Volumenzunahme kommt es zu Zugspannungen, die vom Beton aufgenommen werden müssen. Bei Überschreiten der aufnehmbaren Zugspannung kommt es zur Rissbildung im umgebenden Beton und kann zu einem späteren Zeitpunkt zu Absprengungen der Betonüberdeckung führen.

# 1.4 Betonstruktur

Zur Herstellung von Beton werden Zement, Zuschlagstoffe, wie Sand oder Kies, und Wasser miteinander vermischt. Werden Wasser und Zement in einem bestimmten Verhältnis, beschrieben durch den W/Z-Wert, beigegeben (es entsteht "Zementleim"), kommt es circa eine Stunde nach Herstellung des Betons zur Hydratation, der "Zementleim" erstarrt zu Zementstein, der als Matrix den Zuschlag umhüllt (vgl. [KNO95]).

Die Hydratation ist eine Erhärtungsreaktion. Sie beginnt an der Oberfläche des Zementkornes und schreitet mit der Zeit nach innen fort. Es bilden sich unter anderem Zementgel (CSH-Phase: Calciumsilikathydrat) und eine gesättigte Calciumhydroxid - Lösung. Mit fortschreitender Hydratation wird der Raum zwischen den Zementkörnern mit den Hydratationsprodukten und auskristallisiertem Calciumhydroxid immer weiter ausgefüllt, wobei die Betonfestigkeit stetig steigt.

Die Porenstruktur, d.h. der Durchmesser, die innere Oberfläche, Anordnung und Form der Poren, beeinflusst die thermischen und die hygrischen Eigenschaften und darüber hinaus die Dauerhaftigkeit des Betons.

## 1.4.1 Gelporen

Nach [UNG04] entstehen Gelporen zwischen den Gelpartikeln bei der Hydratation. Da das Gelporenwasser notwendig ist für die Hydratation, lässt sich die Bildung von Gelporen nicht vermeiden. Das Gelporenvolumen ist abhängig vom Zementgehalt und vom Hydratationsgrad, nicht abhängig ist es vom W/Z-Wert. Gelporen haben einen Durchmesser von 2 bis 3 nm. Das Wassermolekül ist mit einem Durchmesser von 0.28 nm nur eine Größenordnung kleiner. Wasser in den Gelporen ist deshalb stark physikalisch an die Porenwände gebunden und kann nur bei Temperaturen über 100 °C ausgetrieben werden. Unter Normalbedingungen sind die Gelporen mit Wasser gefüllt.

#### 1.4.2 Kapillarporen

Die Kapillarporen entstehen einerseits durch überschüssiges Wasser, welches weder chemisch noch physikalisch im Zementgel gebunden wird und andererseits durch chemisches Schwinden (vgl. [UNG04]).

Laut [SET86] reicht das entstehende Zementgel, bei einem W/Z-Wert größer als ca. 0.40, auch bei vollständiger Hydratation nicht aus, um die Zwischenräume zwischen den Zuschlags- und Zementkörnern voll auszufüllen. Das kommunizierende Kapillarporensystem wird aber durch die bei tieferen W/Z-Werten und genügend langer Hydratation entstehende größere Menge Zementgel immer wieder unterbrochen und blockiert. Isolierte Kapillarporen sind nur noch über die Gelporen verbunden, was eine starke Verlangsamung des Wassertransports zur Folge hat.

Für den Transport von Flüssigkeiten sind vor allem die Kapillarporen mit Radien von 50 nm bis 10 µm bestimmend [SET86]. Das Kapillarporenvolumen hängt vom W/Z-

Wert ab, wobei mit zunehmendem W/Z-Wert hauptsächlich der Anteil der größeren Kapillarporen mit Durchmessern > 100 nm zunimmt.

# 1.4.3 Einteilung der Porenarten

Für die Einteilung der Poren wurden verschiedene Vorschläge gemacht. Durchgesetzt hat sich lt. [UNG04] die Einteilung von Setzer [SET86], welche auf der kapillaren Saugfähigkeit basiert (siehe Tabelle 1.2).

Poren mit Durchmessern bis zu 50 nm werden noch den Gelporen zugeordnet.

Die zunehmende Hydratration hat eine Verschiebung der Porenradienverteilung zu kleineren Durchmessern hin und eine Verkleinerung der Gesamtporosität zur Folge, womit auch die Wasseraufnahme über das Kapillarsystem verringert wird.

Betontechnologische Einflüsse	Porei	nart	Porenradius	
Verdichten, Sieblinie	Verdichtungs- poren	Grobporen	> 2 mm	Lassen sich nur unter Druck füllen, in der Regel leer
Sieblinie, Luftporenbildner		Makro- kapillaren	50 μm bis 2 mm	Kapillares Saugen: sehr schnell, aber nur kleine Saughöhe
w/z-Wert	Kapillarporen	Kapillaren	2 μm bis 50 μm	Kapillares Saugen: maximale Saughöhe wird innerhalb von 5 bis 10_Tagen erreicht
Mehlkornanteil		Mikro- kapillaren	50 nm bis 2 μm	Kapillares Saugen: große Saughöhe, aber extrem langsam
Hydratation, Zementart und Zusatzstaffa	Gelporen	Mesoporen	2 nm bis 50 nm	Wasser ist größtenteils physikalisch gebunden
Lusatzstorie		Mikroporen	< 2 nm	Wasser ist physikalisch gebunden

Tabelle 1.2: Poreneinteilung nach Setzer [SET86]



Tabelle 1.3:Übersicht der Größenverhältnisse der Feststoffe, Poren und der darauf einfluss-<br/>nehmenden betontechnologischen Maßnahmen [MAR00]

# 1.5 Transportmechanismen

#### 1.5.1 Kapillartransport

Für Beton, der nicht wassergesättigt ist oder mit Unterbrechungen wassergesättigt gelagert wird, bzw. ständig wechselnder Befeuchtung ausgesetzt ist, ist der maßgebende Mechanismus, über den Chlorid in Beton eindringen kann, der Kapillartransport im porösen Zementstein. Die im Wasser gelösten Chlor-Ionen dringen dabei über die Kapillarporen in den Beton ein.

Durch die hohe Komplexität der Hohlraumstruktur des Zementsteins ist es noch nicht gelungen, den kapillaren Wassertransport mathematisch oder physikalisch zu modellieren und so eine exakte theoretische Beschreibung zu finden [UNG04].

Eine Annäherung an eine korrekte Beschreibung der kapillar transportierten Wassermenge durch einen porösen Baustoff ist mit folgender Gleichung möglich:

$$m_w(t) = A\sqrt{t}$$
 Gleichung 2.7

mit	А	Wasseraufnahmekoeffizient in kg/m <sup>2</sup> $\sqrt{s}$
	t	Zeit in Sekunden
	m <sub>w</sub>	aufgenommene Wassermenge in kg/m <sup>2</sup>

Der Wasseraufnahmekoeffizient A hängt stark von betonspezifischen Eigenschaften, wie Porosität und Porenverteilung ab. Da die Oberflächenspannung und die Viskosität eine Rolle spielen, ist der Wasseraufnahmekoeffizient ebenfalls von der Flüssigkeit abhängig [DRE06]. Er ergibt sich aus der flächenbezogenen Wasseraufnahme und der Quadratwurzel der Saugzeit. Mit der Gleichung 2.7 wird aber nicht die Verteilung des Wassers im Baustoff beschrieben, sondern nur die Fähigkeit des Baustoffs, Wasser aufzunehmen. Außerdem ist zu erwähnen, dass das  $\sqrt{t}$  - Gesetz nicht unbegrenzt gültig ist. Die kapillare Steighöhe ist, je nach Porenverteilung und Feuchtigkeitsgehalt, beschränkt und die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme ist nicht konstant.

Wie bereits erwähnt, können mit dem Wasser gleichzeitig die im Wasser gelösten Chlor-Ionen transportiert werden. Diese Konvektion kann durch Erweiterung der Gleichung 2.7 beschrieben werden (vgl. [UNG04]):

$$m_{CI}(t) = \frac{c_f}{\rho_w} A \sqrt{t}$$
 Gleichung 2.8

$$\begin{array}{ll} \mbox{mit} & c_f & Salzkonzentration der Lösung in kg/m^3 \\ \rho_w & Dichte des Wassers in kg/m^3 \\ m_{cl} & aufgenommene Chloridmenge in kg/m^2 \end{array}$$

Diese Annäherung zur Beschreibung des physikalischen Vorganges des kapillaren Wassertransports und gleichzeitigen Chlorid-Transport ist jedoch problematisch, da die Chlorideindringfront der Eindringfront des Wassers hinterherläuft. Dieser Retardierungseffekt wird unter anderem auf die chemische und physikalische Bindung der Chloride zurückgeführt [UNG04]. Weiter wurde gezeigt, dass die Wasseraufnahme, bei Verwendung einer salzhaltigen Lösung, nicht dem  $\sqrt{t}$  – Gesetz folgt. Je höher die Salzkonzentration ist, desto weniger schnell wandert die Flüssigkeit, aufgrund der veränderten Viskosität, in den Beton.

#### 1.5.2 Diffusion

Ist der Porenraum des Betons mit Wasser gefüllt, erfolgt das Eindringen von Chloriden durch Diffusion. Hierbei ist die treibende Kraft der Konzentrationsunterschied, das heißt ein Konzentrationsausgleich wird angestrebt. Dieser lässt sich mit den Fick`schen Gesetzen beschreiben. Im stationären Zustand bleibt die Chloridkonzentration örtlich und zeitlich konstant und innerhalb des durchströmten Stoffes kommt es zu keiner Bindung der Cl-Ionen. Dieser Zustand wird durch das 1.Fick`sche Gesetz beschrieben:



Entfernung x

Abbildung 2.4: stationäre Diffusion, beispielhafte Darstellung

Der Diffusionskoeffizient beschreibt die Beweglichkeit des diffundierenden Mediums in einem Stoff, wobei dieser Wert erheblich

- vom Hydratationsgrad des Zements,
- von der Temperatur (D verdoppelt sich bei Erhöhung der Lufttemperatur von 15°C auf 25°C),
- vom Druck,
- von der Art des verwendeten Salzes,

- von der Konzentration der Salzlösung,
- vom Vorhandensein von künstlichen Luftporen (Erhöhung der Chloriddiffusion),
- vom Grad der Carbonatisierung (verringert die Chloriddiffusion) und
- von der Zementart und dem W/Z-Wert (beeinflusst die Porenstruktur)

#### abhängt [UNG04].

Der instationäre Diffusionszustand bedeutet, dass die Konzentration sowohl örtlich, als auch zeitlich variabel ist. Er kann durch das 2. Fick`sche Gesetz beschrieben werden:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial^2 x}$$
 Gleichung 2.10

Im nicht homogenen Medium, bei orts- und zeitabhängigen Diffusionskoeffizienten D, gilt folgende Gleichung:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D(x,c) \frac{\partial c}{\partial x} \right]$$
 Gleichung 2.11

Beide Fick`schen Gesetze gelten nur unter der Bedingung, dass keine chemischen Reaktionen des diffundierenden Mediums mit der Zementmatrix stattfinden und dass es sich um ein isotropes, homogenes Medium handelt.

Nach [SET86] kann durch eine Transformation der Zeitskala ein von der Zeit abhängiger Diffusionskoeffizient berechnet werden. In [GER94] sind verschiedene Lösungen dargestellt, die Anfangs- und Randbedingungen für verschiedene Problemstellungen, wie z.B. Berücksichtigung von zeitabhängigen Oberflächenkonzentrationen, tiefenabhängige Anfangsverteilungen, konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten und Bindung des diffundierenden Stoffs, berücksichtigen. Sie bilden die Basis für die meisten Modelle zum Chlorideintrag in Beton. Eine weit verbreitete Lösung, basierend auf folgende Anfangs- und Randbedingungen, lautet:

Randbedingung: $c = C_0$ für x = 0und  $t \ge 0$ Anfangsbedingung:c = 0für x > 0und t = 0

$$c(x,t) = C_0 \times erfc \left[ \frac{x}{2 \times \sqrt{D_{eff} \times t}} \right]$$
 Gleichung 2.12  
mit

c (x,t)	Chloridkonzentration in Tiefe x zum Zeitpunkt t
	in M-% (bezogen auf den Zementgehalt)
C0	Oberflächenkonzentration in M-%/Zement
$D_{\text{eff}}$	effektiver Diffusionskoeffizient in m2/s
х	Abstand von der Oberfläche in m
t	Zeit in sec

Für das Fehlerintegral erfc gibt es Tabellen in mathematischer Grundlagenliteratur. Die Randbedingungen werden für Bauteile, die permanent unter Wasser sind, erfüllt. Dies ist vor allem bei Hafenbauten oder Konstruktionen im "off shore" -Bereich der Fall. Insbesondere bei Bauten der Verkehrsinfrastruktur mit periodischer Beaufschlagung durch Kontakt- und Spritzwasser werden die Randbedingungen jedoch nicht mehr erfüllt. In derartigen, nicht gesättigten Bauteilen wird der Chlorideintrag maßgebend durch den Kapillartransport geprägt und Chloride können direkt an der Oberfläche auch wieder ausgewaschen werden.

#### Bestimmung des Diffusionskoeffizienten [END03]

Der Diffusionskoeffizient wird mittels Diffusionszellen bestimmt. Der Prüfkörper wird dabei zwischen zwei Zellen eingebaut. In der Zelle auf der einen Seite befindet sich eine Chlorid-Lösung, auf der anderen Seite eine chloridfreie alkalische Lösung (Kalkwasser). Da diese Versuche in unterschiedlichsten Variationen durchgeführt worden sind, unterscheiden sich auch die Berechnungsarten des Diffusionskoeffizienten.

Im stationärem Zustand, d.h. der Chloriddurchgang ist konstant und die Abnahme an Chlor-Ionen auf der einen Seite entspricht der Zunahme an Chlor-Ionen auf der anderen Seite, wird der Diffusionskoeffizient aus der Änderung des Chloridgehalts in den beiden Zellen mit Hilfe des 1. Fick`schen Gesetzes berechnet.

Im instationären Zustand wird mit Gleichung 2.12 der Diffusionskoeffizient ermittelt. Dabei ist es notwendig, das entstandene Chloridprofil zu einem gewählten Zeitpunkt zu bestimmen, oder die Eindringtiefe der Chloride im Laufe der Zeit zu ermitteln. Durch diese Lösung werden die Auswirkungen der chemischen und physikalischen Absorption berücksichtigt.

Der Diffusionskoeffizient D ist nicht nur abhängig von der Versuchsanordnung und der Berechnungsart, sondern wie bereits erwähnt von der Betonqualität und dem Betonalter. Er nimmt des Weiteren mit zunehmender Temperatur und Wassergehalt zu.

Da eine Bestimmung des Diffusionskoeffizienten auf diese Weise sehr zeitaufwändig ist, wurden beschleunigte Verfahren in einem elektrischen Spannungsfeld entwickelt.

#### 1.5.3 Migration

Migration steht für den Transport von Ionen in einem elektrischen Feld. Die Wanderungsgeschwindigkeit hängt von der Ladung der Ionen, deren Form und Größe, dem Elektrolyt und der Potentialdifferenz des elektrischen Feldes ab. Die migrierenden Ionen haben, abhängig von Ihrer Art, eine bestimmte Beweglichkeit. Ein kleines Ion hat eine höhere Ladungsdichte. Damit umgibt das Ion eine größere Hydrathülle, welche die Beweglichkeit herabsetzt [BRE03].

Die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen lässt sich wie folgt berechnen [UNG04]:

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{u}_i \times \mathbf{z}_i \times \mathbf{E}$$
 Gleichung 2.13

mit 
$$v_i$$
 Migrationsgeschwindigkeit in m·s<sup>-1</sup>

Ionenbeweglichkeit in  $m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ ui

.

Wertigkeit des Ions  $\mathbf{Z}_{\mathbf{i}}$ 

elektrische Feldstärke in V·m<sup>-1</sup> E

Die Wanderungsgeschwindigkeit ist damit proportional zur Feldstärke und zur Ladung des Ions.

Die unter dem Einfluss der elektrischen Feldstärke im Elektrolyt fließende Stromstärke berechnet sich nach:

$$I = F \times E \times A \times \sum_{i}^{n} c_{i} \times u_{i} \times z_{i}$$
 Gleichung 2.14

mit	Ι	Stromstärke in A
	F	Faraday - Konstante in A·s·mol <sup>-1</sup>
	А	Querschnittsfläche in m <sup>2</sup>
	n	Anzahl an Ionensorten
	$c_i$	Konzentration der Ionensorte i in mol·m <sup>-3</sup>
	Е	elektrische Feldstärke in V·m <sup>-1</sup>

Mit dem Ohmschen Gesetz kann daraus die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten (reziproker Wert des elektrischen Widerstandes) berechnet werden:

$$\sigma = F \times \sum_{i=1}^{n} c_i \times u_i \times |z_i|$$
 Gleichung 2.15

mit  $\sigma$  Leitfähigkeit in  $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ 

Sie ist umso größer, je höher die Konzentration, die Ladungszahl und die Beweglichkeit der Ionen in der Lösung sind. Der elektrolytische Stromfluss im Zementstein erfolgt nach [LAY03] mittels Ionenmigration in der Porenlösung. Bei gesättigten Verhältnissen können die oben dargelegten Überlegungen unter der Berücksichtigung der Verteilung der Porenlösung auf den Zementstein übertragen werden. Die inhomogene Verteilung hindert die Ionen daran, den kürzesten Weg zurückzulegen und führt zu einer Verlängerung der mittleren Wegstrecke, die zwischen den Elektroden zurückgelegt werden muss. Dies ist eine Erklärung für den viel größeren elektrischen Widerstand des Betons gegenüber Elektrolyten mit der gleichen Zusammensetzung wie die Betonporenlösung. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes ergibt sich folgende Verteilung der Ionen in der Porenlösung (siehe Abb.2.5):



Abbildung 2.5: Ladungsverteilung im Zementstein: Links ohne, rechts mit angelegter Spannung. G: Zementstein, P: durchgehende Kapillare, E: geschlossene oder nicht durchgehende Pore [UNG04]

#### Bestimmung des Migrationskoeffizienten

In verschiedenen Untersuchungen wurden unterschiedliche Verfahren getestet und die Ergebnisse verglichen [UNG04]. Es wurden drei beschleunigte Verfahren getestet:

- Das Prüfverfahren von Whiting, das 1981 vorgeschlagen wurde und vor allem in den USA eingesetzt wird. Das Verfahren ermöglicht nur eine qualitative Beurteilung der Betonqualität.
- Das von Tang und Nilsson entwickelte Verfahren, mit dem ein Migrationskoeffizient für instationäre Verhältnisse bestimmt wird.
- Das Verfahren von Streicher und Alexander, mit dem der Diffusionskoeffizient aus der elektrischen Leitfähigkeit des mit einer konzentrierten NaCl-Lösung gesättigten Betons bestimmt wird.

Die erwähnten Verfahren sind in [HUN02] detailliert beschrieben. Bisher wurden in vergleichenden Untersuchungen immer wieder beträchtliche Unterschiede der in Diffusions- oder Migrationversuchen bestimmten Diffusions- bzw. Migrations-koeffizienten festgestellt [UNG04]. Die Unterschiede werden auf das in Migrations-versuchen veränderte Chloridbindeverhalten zurückgeführt. Des Weiteren sind die bestimmten Migrationskoeffizienten von der Konzentration der verwendeten Lösung abhängig.

# 1.6 Chloridbindung

Laut [SMO83] liegen Chloride chemisch gebunden, physikalisch gebunden oder frei im Beton vor. Es ist stets ein Gleichgewicht von gebundenen und freien Chloriden vorhanden. Die chemische Bindung unter Bildung von Friedel'schem Salz erfolgt vor allem durch die Aluminatphasen im Zementstein. Das Friedel'sche Salz ist im Porenwasser bis zu hohen Temperaturen stabil. Durch die Carbonatisierung wird es jedoch zersetzt und die Chloride werden wieder frei. In verringertem Maß können Chloride auch in den Calciumsilikathydratphasen chemisch gebunden werden.

Die physikalische Bindung erfolgt durch Adsorption infolge von van der Waals-Kräften in der elektrochemischen Doppelschicht an der Oberfläche aller Phasen im Zementstein. Weder die chemischen noch die physikalischen Chloridbindungen sind stabil. Die Anzahl der Reaktionsstellen für physikalische Bindungen an den verschiedenen Zementsteinphasen ist weit größer als diejenige für chemische Bindungen. Deshalb wird die Chloridbindung beim nachträglichen Chlorideintrag wesentlich durch die physikalische Adsorption an der inneren Oberfläche des Zementsteins und der Dichte der Reaktionsstellen an dieser Oberfläche geprägt.

Die Stabilität der Bindungen ist pH-Wert abhängig und wird durch Änderungen der Zusammensetzung des Porenwassers, der Temperatur und der Feuchtigkeit im Porensystem beeinflusst. Zur mathematischen Beschreibung der Chloridbindung werden dieselben Ansätze verwendet wie für die Sorptionsisothermen von Wasser in porösen Stoffen, so beispielsweise lineare Ansätze, Freundlich-, Langmuir- und BET-Isothermen (vgl. [SMO83]).

Die Bindungskapazität wird durch Carbonatisierung des Betons und durch die Anwesenheit von Sulfationen im Porenwasser verringert. Weitere Einflüsse wie das Kation des Salzes, die Konzentration der Salzlösung, der Hydratationsgrad und die Temperatur wurden ebenfalls untersucht. So wird, unabhängig von der Zementart, ein größerer Anteil CaCl<sub>2</sub> gebunden als NaCl [SMO83].

Der Anteil der gebundenen Chloride wird meist als Differenz des Anteils freier Chloride zum Gesamtchloridgehalt bestimmt. Je nach Methode bei der Bestimmung des Anteils freier Chloride resultieren andere Ergebnisse. Zusammen mit der Dynamik der Chloridadsorption in Abhängigkeit von den äußeren Randbedingungen führt dies in verschiedenen Untersuchungen zu sehr unterschiedlichen Angaben des Anteils an gebundenen Chloriden am Gesamtchloridgehalt.



Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der verschiedenen Mechanismen beim Eintrag von Chloriden in Beton, aus [GER94]. CSH steht für die Calciumsilikathydrate im Zementstein, die bei der Hydratation entstehen.

# 1.7 Kritischer korrosionsauslösender Chloridgehalt

Stahlkorrosion ist dann möglich, wenn Chloride von außen in den Beton bis zur Bewehrung eindringen. Ein Teil wird, wie o.a. chemisch oder physikalisch gebunden. Ein Teil an korrosionswirksamen Chloridionen verbleibt gelöst in der Porenlösung des Betons.

Zwei Definitionen sind für den kritischen Chloridgehalt laut [STA01] möglich:

- Kritischer Chloridgehalt, bei dem die Depassivierung der Stahloberfläche eintritt und die Eisenauflösung beginnt, unabhängig davon, ob diese zu sichtbaren Korrosionsschäden an der Betonoberfläche führt. (Definition 1)
- Kritischer Chloridgehalt, der zu einer als Schaden einzustufenden Korrosionserscheinung führt. (Definition 2)

Folglich sind nach Definition 2 höhere Chloridkonzentrationen zu erwarten als nach Definition 1 [STA01], da neben der Depassivierung der Stahloberfläche noch ein ausreichendes Sauerstoffangebot und entsprechende Feuchtigkeitsverhältnisse notwendig sind, um als Schaden einzustufende Korrosionserscheinungen zu bewirken.

Die Akkumulation von Chloriden im Beton bis zu einem kritischen Grenzwert hängt von äußeren Umgebungsbedingungen und von betontechnologischen Parametern ab (vergleiche Kapitel 1.3, Abb. 2.2).

In [BRE03] wird der unterer kritischer korrosionsauslösender Gesamtchloridgehalt mit etwa 0,2 M.-%, bezogen auf den Zementgehalt, angegeben. Es wurden jedoch auch korrosionsauslösende Gesamtchloridgehalte bis 1,5 M.-% ermittelt.

Der kritische Gesamtchloridgehalt in chloridhaltigen alkalischen Lösungen ist stark vom pH-Wert abhängig [STA01]. Die Hydroxidkonzentration der Betonporenlösung ist von der Menge an löslichen Alkalien im Beton abhängig und der pH-Wert von den Feuchtigkeitsverhältnissen im Beton. Daher ist eine Definition des kritischen korrosionsauslösenden Gesamtchloridgehaltes nur anhand der Konzentration der freien Chloridionen in der Porenlösung laut [STA01] nicht hinreichend. Ist die Hydroxidionenkonzentration der Porenlösung bekannt, ist eine Beurteilung der freien Chloridionenkonzentration in Hinblick auf eine Korrosionsgefahr möglich.

Für den pH-Wert von 12-14 ist in [BRE03] folgende Beziehung angegeben:

$$\log c_{cl-krit} = 1.5 \times \log c_{OH-} - 0.245$$
 Gleichung 2.16

mit  $c_{cl-,krit}$  = korrosionsauslösende Chloridionenkonzentration [mol l<sup>-1</sup>]  $c_{OH-}$  = Konzentration der Hydroxidionen [mol l<sup>-1</sup>]

Folglich ist bei niedrigem pH-Wert der Porenlösung mit einem kleineren kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalt zu rechnen als bei einem Beton mit höherem pH-Wert.<sup>1</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> z.B. hervorgerufen durch carbonatisierten Beton oder Einsatz von Microsilica [STA01]



Abbildung 2.7: Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen an Stahl in chloridhaltigen Lösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert [STA01]

BREIT kam im Rahmen von Untersuchungen an Mörtelelektroden in chloridhaltigen Lösungen zu folgendem Ergebnis [STA01]:

Startbedingungen für eine Lochfraßkorrosion stellen sich innerhalb von Gesamtchloridgehalten zwischen 0,25 und 0,75 M.-%, bezogen auf den Zementgehalt, ein. Für die untersuchten Mischungszusammensetzungen ergaben sich Wertbereiche des kritischen korrosionsauslösenden Gesamtchloridgehaltes zwischen 0,35 und 0,5 M.- $\%^2$ .

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> siehe Abb. 2.7

1,5												
	Korrosionsbeginn											
1,25 Unterste Grenze der Lochfraßkorrosion												
eme												
Z Jn												
sen a												
0,75						۰.						
ч %		· • • .				۰.						
≥ 0,5 .⊆						. •						
samt						<b>.</b>						
ತ್ತಿ 0,25												
0		$\rho \circ \phi$			ļ	00	, Q	0				
Zementart	-	CEMI	c	EM III/A	c	EMI	CEM	n				
		32,5 R		32,5	42,5	5 R-HS	32,5	R				
		1 2 3	4	56	7	8 9 (aiaba]	10 1	1				
		Mischung	szusam	mensetz	ung Nr.	(siene	abelle 4	.0)				
Kenngröße	Ein	- Zemei	ntart									
	hei	t CEM I	32,5 R		CEM I	I/A 32,	5	CEM I	42,5 R-	HS	CEMI	32,5 R
		Misch	ungszus	ammen	setzung	8						
		11)	2	3	4 <sup>1)</sup>	5	6	7 <sup>1)</sup>	8	9	10	11
w/z-Wert	-	0,50	0,60	0,50	0,50	0,60	0,50	0,50	0,60	0,50	0,60	0,55
Zement	g	450	450	350	450	450	350	450	450	350	330	450
Wasser	g	225	270	175	225	270	175	225	270	175	270	270
Zuschlag	g	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350
Microsilica	g											45
Flugasche	g										120	

<sup>1)</sup> Mischungszusammensetzung gemäß DIN EN 196-1

# Abbildung 2.8: Korrosionsauslösende Gesamtchloridgehalte in Abhängigkeit von der Zementart und der Mischungszusammensetzung (nach BREIT, aus [STA01])

Die Untersuchungen von BREIT zeigen, dass es nicht möglich ist, einen konstanten Grenzwert für den kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalt anzugeben. Es kann jedoch ein fester Wertbereich der Chloridkonzentration angegeben werden, in dem Lochfraßkorrosion stattfindet. Dieser Bereich ist unabhängig von betontechnischen Kenngrößen [STA01].

Lochfraßkorrosion setzt bei Gesamtchloridgehalten zwischen 0,25 und 0,75 M.-% bezogen auf den Zementgehalt ein. Das Korrosionsrisiko steigt bis zur oberen Grenze von 0,75 M.-% linear an (siehe Abb. 2.8).



Abbildung 2.9: Korrosionswahrscheinlichkeit für die Startbedingungen der Lochfraßkorrosion [STA01]

Ist ein Gesamtchloridgehalt von 0,85 M.-% erreicht, kommt es zu einer flächigen Korrosion. Nach dem derzeitigen Stand des Wissens, stellt ein Gesamtchloridgehalt von 0,2 M.-%, bezogen auf den Zementgehalt, die unterste Grenze des kritischen, korrosionsauslösenden Chloridgehaltes für Stahl im Beton dar. Wird diese Grenze überschritten, kommt es jedoch nicht im jeden Falle zur Korrosion. Die Wahrscheinlichkeit, dass es bei diesem Chloridgehalt bereits zur Korrosion kommt, ist als gering einzustufen [STA01].

# 1.8 Versuchsaufbauten zur Bestimmung des Chlorideindringverhaltens

# **1.8.1** Bulk Diffusion Test – Nord Test Method (NTBuild 443)

Die Nord Test-Methode wurde 1995 in Finnland herausgegeben um den Widerstand von ausgehärteten Beton oder anderen zementgebundenen Baustoffen gegen die Eindringung von Chlor-Ionen zu testen. Der Bulk Diffusion Test ist ein sogenannter Long Term Test, in [NT 01] wird die Vorbereitung der zu prüfenden Materialien, die Testmethode und die Auswertung der Ergebnisse beschrieben:

## Prüfkörper:

Die Prüfkörper werden entweder aus bestehenden Bauwerken entnommen oder es werden Prüfkörper hergestellt, wobei diese mindestens 28 Tage aushärten müssen. Für jede Testreihe sollten mindestens drei Prüfkörper mit einem Durchmesser von 75mm und einer Länge von mindestens 100mm zur Verfügung stehen.

## Methode:

Ein gesättigter Prüfkörper, der auf allen Seiten bis auf einer abgedichtet ist, wird mit einer NaCl-Lösung beschickt. Nach der Beprobung werden parallel zur offenen Seite dünne Schichten abgeschliffen und diese auf ihren Chloridgehalt untersucht.

Zur Versuchsdurchführung wird destilliertes Wasser, Calciumhydroxid, Natriumchlorid und Epoxydharz zum Abdichten benötigt. Hierbei ist zu beachten, dass durch das Epoxydharz keine Chlor-Ionen hindurch diffundieren können.

#### Vorbereitung der Prüfkörper:

Die Prüfkörper werden bei 23°C kalkwassergesättigt, wobei darauf zu achten ist, dass sich im geschlossenen Behälter möglichst wenig Luft befindet, um Carbonatisierung vorzubeugen.

Die Probekörper werden solange in Kalkwasser gelagert, bis sich ihre Masse über 24 Stunden um weniger als 0,1 M.-% ändert.

Die fünf Seiten, die abgedichtet werden sollen, werden bei Raumtemperatur getrocknet. Wenn die Oberfläche trocken ist, wird diese mit einer mindestens ein Millimeter starken Epoxy-Schicht überzogen. Nachdem die Epoxy-Schicht ausgehärtet ist, wird der Prüfkörper noch einmal bis zur Massenkonstanz in Kalkwasser gelagert.

# Expositionsflüssigkeit:

Die 2,8 Molare NaCl-Lösung<sup>3</sup> wird alle fünf Wochen gewechselt.

# Exposition:

Die Temperatur der Salzlösung soll 23°C betragen. Das Verhältnis zwischen der offenen Prüfkörperoberfläche in cm<sup>2</sup> und dem Volumen der Salzlösung in dm<sup>3</sup> muss zwischen 20 und 80 liegen. Die Versuchsdauer beträgt mindestens 35 Tage. Der Kunststoffbehälter, in dem der Versuch stattfindet, wird in einem Klimaraum bei 23°C gelagert und einmal die Woche gerüttelt [NT 01].

# Chloridtiefenprofil:

Der Chloridgehalt wird direkt nach Beendigung des Versuchs ermittelt. Dafür wird der Probekörper in dünnen Schichten abgefräst. Es müssen mindestens acht Schichten abgetragen werden, wobei von jeder mindestens 5 Gramm Bohrmehl gewonnen werden muss.

# Analyse:

Der Chloridgehalt der Bohrmehlproben wird auf drei Dezimalstellen genau angegeben. Die Analysemethode ist in NT Build 208 beschrieben [NT 02].



#### Abbildung 2.10: Versuchsaufbau Bulk Diffusion Test

Durch die anfängliche Kalkwassersättigung der Prüfkörper wird das Chlorid ausschließlich über Diffusion in den Beton eingebracht.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Das entspricht 165 Gramm Natriumchlorid pro Liter Lösung.

# 1.8.2 Salt Ponding Test – AASHTO T259 [AAS01]

Der Salt Ponding Test ist ein Langzeitversuch um die Chlorideindringung in einen Betonprobekörper zu messen und den Einfluss verschiedener Parameter wie der Betonzusammensetzung, dem W/Z-Wert oder die Variation der Nachbehandlungszeiten zu eruieren. Der Salt Ponding Test stellt die Chloridaufnahme durch kapillares Saugen nach und ist nicht entwickelt worden um quantitative Aussagen über die Dauerhaftigkeit eines speziellen Typs von Beton zu machen.

Herausgeber dieser Testmethode ist die "AASHTO – American Association of State Highway and Transportation Officials". Diese Organisation ist ein Zusammenschluss der "highway and transport departments", der Verkehrsministerien der fünfzig US-Bundessstaaten und koordiniert die Arbeit der Einzelbehörden [AAS02].

#### Testmethode:

Nachdem die Betonkörper hergestellt worden sind, werden sie im Klimaraum (50% r.F., 23°C) bis zur Massenkonstanz gelagert. Sobald das Gewicht konstant bleibt, werden die vier seitlichen Flächen abgedichtet, nur Ober- und Unterseite bleiben frei. Die Oberseite des Betonprobekörpers wird mit einer 3%-igen Natriumchlorid – Lösung beschickt, die gegenüberliegende Seite ist den Bedingungen im Klimaraum ausgesetzt.

Die vorgeschlagene Testdauer beträgt 90 Tage [AAS01]. Nach Beendigung des Tests wird der Probekörper ausgeschalt und schichtweise abgefräst. Anhand der dabei gewonnenen Bohrmehlproben wird die Chlorid-Konzentration in der jeweiligen Schicht bestimmt und ein Chlorideindringprofil erstellt.

Die dabei gewonnenen Ergebnisse sind mit Vorsicht zu bewerten. Da der Probekörper bis zur Massekonstanz gelagert wurde, kommt es anfangs, wenn der Probekörper mit der 3%-igen NaCl-Lösung beaufschlagt wird, zu einem Sorptionseffekt. Die Lösung wandert rasch in den trockenen Probekörper.

Die Natrium-Chloridlösung gelangt durch Kapillartransport in den Probekörper. Die Chlor-Ionen wandern huckepack in den Beton, da eine Seite mit einer wässrigen Lösung beaufschlagt wird, die gegenüberliegende Seite jedoch trocken bleibt.

Obwohl dieser Test die Chloridaufnahme aufgrund von kapillarem Saugens nachstellt, ist festzuhalten, dass neben kapillarem Saugen auch durch Diffusion Chlor-Ionen in den Beton transportiert werden. In welchem Maße die unterschiedlichen Transportprozesse für den Chlorideintrag in den Beton verantwortlich sind, kann durch diesen Test nicht bestimmt werden. Es ist aber in diesem Fall evident, dass Sorption eine übergeordnete Rolle spielt, die in dieser Form in der Natur nicht gegeben ist.

Auch ist der relative Anteil an Chlorid, der durch kapillare Adsorption in den Beton gelangt, über die Zeitdauer des Tests größer, als der relative Anteil während der gesamten Lebensdauer eines Bauwerks [UNG04].

#### 1.8.3 Rapid Migration Tests

Schnelltests wurden entwickelt, um den Widerstand von Beton mit unterschiedlicher Zusammensetzung gegen den Eintrag von Chloriden zu testen. Applikationen können mit diesem Verfahren rasch bewertet werden. So ist es möglich neuentwickelte Betonzusammensetzungen wirtschaftlich zu prüfen.

Mit dieser Testmethode besteht die Gelegenheit das Eindringen von Chlor-Ionen in eine Beton- oder Mörtelprobe unter Einfluss eines elektrischen Feldes zu untersuchen.

In [STR95] sind drei Verfahren beschrieben. In allen Testverfahren wird ein Betonprobekörper auf der einen Seite einer chloridhältigen Lösung ausgesetzt, auf der anderen Seite einer chloridfreien Lösung. Nach Anlegen eines Spannungsfeldes wandern die Chlor-Ionen durch den Prüfkörper.

Der erste beschriebene Test ist der AASHTO 277 Test, entwickelt von Whiting. Es wird die Stromstärke in einer Zeitspanne von sechs Stunden, bei einer Potentialdifferenz von 60V, gemessen. Aufgrund dieser Messgröße kann auf den Chloriddurchgang rückgeschlossen werden.

Der zweite Test wurde von Dhir entwickelt, der den stationären Chloridstrom bei einer Potentialdifferenz von 10V empirisch in einen Zusammenhang mit dem Diffusionskoeffizienten D des Betons bringt [STR95].

Beim dritten Test werden 30V Spannung angelegt und die Tiefe der Chlorid-Penetration über einen Zeitraum von acht Stunden gemessen. Mithilfe einer elektrochemischen Analyse lässt sich D berechnen. Dieser Versuchsaufbau ist von Tang und Nilsson entwickelt worden [UNG04].

Diffusion wird nicht von der angelegten Spannung beschleunigt. Der erhöhte Durchgang an Chlor-Ionen wird durch die elektrische Leitfähigkeit bewirkt. Da die Chlorid-Konzentration sehr hoch sein kann, ist der Anteil der Chlor-Ionen, die durch Diffusion durch den Probekörper wandern, vernachlässigbar gering. Die Leitfähigkeit des Probekörpers ist abhängig von der Porenlösung. Je höher die Chloridkonzentration ist, desto höher ist die Leitfähigkeit der Probekörper.

Es wurden unterschiedliche Modifikationen getestet. In [CAS01] sind verschiedene Varianten von Materialien, die als Elektroden verwendet werden können, probiert worden.

In [LAY03] ist eine Methode vorgestellt, in der anstatt Chlor-Ionen Iod-Ionen durch den Beton wandern. Hierbei geht es vor allem um eine verbesserte Ermittlung der Eigenschaften von bereits mit Chlorid belastetem Beton in Hinsicht auf das Diffusionsverhalten.

Die Chloridkonzentration kann man auf unterschiedliche Weise bestimmen. In einigen Versuchsaufbauten werden die Prüfkörper gespalten (siehe dazu NT 492 [NT 03]; BAW Merkblatt Chlorideindringwiderstand [BAW01]) und mittels Indikatorlösung die Eindringtiefe der Chloride bestimmt. In anderen Beispielen aus der Literatur wird die Stromstärke gemessen, die direkt proportional zur Chloridkonzentration im Kalkwasserbecken ist und damit ein Maß für den Durchgang von Chloriden durch den Probekörper darstellt.

Die Auswertung der Versuchsergebnisse erfolgt nach den in den Normen angegeben Formeln.

In NT 492 wird der Chlormigrationskoeffizient, abhängig von der angelegten Spannung und der Eindringtiefe bestimmt. In Abb. 2.11 ist der schematischer Aufbau des Rapid Migration Test NT492 beschrieben.


Abbildung 2.11: Schematischer Aufbau des Rapid Migration Tests aus NT492

# 1.9 Beurteilung der Dauerhaftigkeit

Stahlbetonbauwerke dienen einem speziellen Zweck. Um diesen über eine projektierte Nutzungsdauer zu erfüllen, hat das Bauwerk die von ihm verlangten Gebrauchseigenschaften bei möglichst geringem Unterhaltsaufwand zu erfüllen.

Dauerhaftigkeit ist jedoch keine messbare Größe. Erst durch die Definition von Anforderungen, die man an den Baustoff oder an Entwurfskriterien stellt, ist es möglich, Dauerhaftigkeit messbar zu machen.

Mit Festigkeit allein ist die Dauerhaftigkeit nicht zu beschreiben. Wesentlich ist die Dichtheit des Betons, welche von der Betonzusammensetzung, der Verdichtung und der Nachbehandlung abhängig ist.

Dem Baustoff Beton können verschiedene innere und äußere Einflüsse in unterschiedlicher Stärke zusetzen und seine Eigenschaften verändern. Um die Einflüsse aus der Umwelt und der Umgebung des Bauwerks möglichst gering zu halten, sind laut EC2<sup>4</sup>, zur Erreichung einer ausreichenden Dauerhaftigkeit eines Stahlbetontragwerks folgende zusammenhängende Faktoren zu berücksichtigen:

- Nutzung des Tragwerks
- Geforderte Tragwerkseigenschaften
- Voraussichtliche Umweltbedingungen
- Zusammensetzung, Eigenschaften und Verhalten der Betoneigenschaften
- Form der Bauteile und bauliche Durchbildung
- Qualität der Bauausführung und Überwachungsumfang
- Besondere Schutzmaßnahmen
- Voraussichtliche Instandhaltung während der vorgesehenen Nutzungsdauer

In EC2, Kapitel 5.1, Tab. 4.1 und 4.2 sind die Mindestmaße der Betondeckung zum Schutz der Bewehrung gegen Korrosion angegeben.

Die Mindestmaße dürfen an keiner Stelle unterschritten werden und ergeben sich aus Schutz vor Korrosion, Sicherung des Verbundes zwischen Beton und Stahl und dem Brandschutz.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> EC2, Kapitel 2.1.4

Bezüglich schädlicher Chloridkorrosion werden nachfolgenden Klassen definiert (Tabelle 1.4):

Umweltklasse	;	Beispiele für Umweltbedingungen	min c <sup>4)</sup> Beton- stahl	in mm Spann- stahl		
l Trockene Umgebung		-Innenräume von Wohn- oder Bürogebäuden (gilt nur dann, wenn während der Bauausführung über längere Zeit keine schlechteren Bedingungen vorhanden sind)	15	25		
2 Feuchte	2a ohne Frost	<ul> <li>-Gebäudeinnenräume mit hoher Feuchte (z. B. Wäschereien)</li> <li>-Außenbauteile</li> <li>-Bauteile in nichtangreifendem Boden und/oder Wasser</li> </ul>	20	30		
Umgebung	2b mit Frost	-Außenbauteile, die Frost ausgesetzt sind -Bauteile in nichtangreifendem Boden/Wasser mit Frost -Innenbauteile bei hoher Luftfeuchte mit Frosteinwirkung	25	35		
3 Feuchte Un mit Frost u. 7	ngebung Faumitteln	-Außenbauteile, die Frost und Taumitteln ausgesetzt sind	40	50		
4 Meerwasser-	4a ohne Frost	-Bauteile im Spritzwasserbereich oder ins Meerwasser eintau- chende Bauteile, bei denen eine Fläche der Luft ausgesetzt ist -Bauteile in salzgesättigter Luft (unmittelbarer Küstenbereich)	40	50		
umgebung	4b mit Frost	-Bauteile im Spritzwasserb. oder ins Meerwasser eintauchende Bauteile, bei denen eine Fläche Luft u. Frost ausgesetzt ist -Bauteile, die salzgesättigter Luft und Frost ausgesetzt sind	40	50		
Die folgender	n Klassen l	können einzeln oder in Kombination mit oben genannten Klassen	vorliegen.			
5	5a	Schwach chemisch angreifende Umgebung (gasförmig, flüssig, fest)	252)	35 <sup>2)</sup>		
angreifende	5b	Mäßig chemisch angreifende Umgebung (gasförmig, flüssig, fest)	302)	402)		
Umgebung <sup>1)</sup>	5c <sup>3)</sup>	Stark chemisch angreifende Umgebung (gasförmig, flüssig, fest)	402)	50 <sup>2)</sup>		
<sup>1)</sup> Klassifizier	ung nach I	SO DP 9690 Umweltklasse 5a: ISO-Klassifizierung AIG, All Umweltklasse 5b: ISO-Klassifizierung A2G, A2I Umweltklasse 5c: ISO-Klassifizierung A3G, A3I	L, A1S L, A2S L, A3S			
<sup>2)</sup> Falls stahlag min c der U wehrung ge	ggressive S Jmweltklas troffen we	toffe (Chloride in hoher Konzentration oder andere Halogenide) ein se 5c einzuhalten, wenn nicht besondere Maßnahmen zum Korros rden (s. DAfStb-Ri. [5.10]).	nwirken, is sionsschut:	t generell z der Be-		
3) Für die Um	weltklasse	5c sollten Beschichtungen vorgesehen werden.				
<ul> <li><sup>4)</sup> min c darf um 5 mm vermindert werden</li> <li>- bei plattenartigen Bauteilen für die Umweltklassen 2-5</li> <li>- bei Betonklassen ≥ C 40/50 für die Umweltklassen 2-5b</li> <li>Es ist jedoch immer das Mindestmaß für die Umweltklasse 1 einzuhalten.</li> <li>Für Fertigteile nach EC 2 T 1-3 gilt die Verminderung um 5 mm zusätzlich</li> <li>- bei Betonklassen ≥ C 40/50 für die Umweltklassen 1-5b</li> <li>- bei Spannbetonplatten im sofortigen Verbund für Umweltklasse 1, hergestellt unter Qualitätskontrolle.</li> <li>Stößt Ortbeton gegen ein Fertigteil, darf die Mindestbetondeckung für Betonstahl auf 5 mm im Fertigteil und 10 mm im Ortbeton verringert werden.</li> </ul>						
*) Die Mindest werden, um	werte der E den Schutz	etondeckung sollten den maßgebenden Güteeigenschaften nach ENV 2 der Bewehrung durch das ständige Vorhandensein eines alkalischen Mili	206, Tab. 3 ieus zu gew	zugeordnet vährleisten.		

# Tabelle 1.4:Mindestmaße min c\*) der Betondeckung zum Schutz der Bewehrung gegen Korrosion<br/>(EC2, Tab 4.1 und 4.2)

Neben der Anforderung an die Betondeckung sind in der einschlägigen Norm (ON B 4710-1; vgl. EN206-1) Expositionsklassen<sup>5</sup>, bezogen auf die Umgebungsbedingungen,

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Die zu wählenden Expositionsklassen sind abhängig von den Regeln, die am Ort der Verwendung des Betons gelten. Die Wahl dieser Expositionsklassen schliesst die Berücksichtigung besonderer

angeführt. Die Expositionsklassen beschreiben das Risiko der Korrosion durch bestimmte Umgebungsbedingungen (vgl. Tabelle 1.5).

3 Korrosion, au	sgelöst durch Chloride, ausgenommen I	Meerwasser				
Wenn Beton, der Bewehrung oder anderes eingebettetes Metall enthält, chloridhaltigem Wasser, ein- schließlich Tausalz, ausgenommen Meerwasser, ausgesetzt ist, muss die Expositionsklasse wie folgt zugeordnet werden: ANMERKUNG Hinsichtlich der Feuchtigkeitsbedingungen ist auch Abschnitt 2 dieser Tabelle zu beachten.						
XD1 mäßige Feuchte Betonoberflächen, die chloridhaltigem Sprühnebel ausgesetzt sind						
XD2	nass, selten trocken	Schwimmbäder; Beton, der chlorid- haltigen Industrieabwässern ausgesetzt ist				
XD3	wechselnd nass und trocken	Teile von Brücken, die chloridhaltigem Spritzwasser ausgesetzt sind; Fahrbahndecken; Parkdecks				
4 Korrosion, au	sgelöst durch Chloride aus Meerwasser					
Wenn Beton, der Bewehrung oder anderes eingebettetes Metall enthält, Chloriden aus Meerwasser oder salzhaltiger Seeluft ausgesetzt ist, muss die Expositionsklasse wie folgt zugeordnet werden:						
XS1	salzhaltige Luft, aber kein unmittelbarer Kontakt mit Meerwasser Küste					
XS2	ständig unter Wasser	Teile von Meeresbauwerken				
XS3	Tidebereiche, Spritzwasser- und Sprühnebelbereiche	Teile von Meeresbauwerken				

#### Tabelle 1.5:Expositionsklassen aus EN 206-1:2000

Abhängig von der Expositionsklasse sind in ON B 4710<sup>6</sup> Grenzwerte für Zusammensetzung, Eigenschaften von Beton und Verwendung der Zemente angegeben. Dabei kann der Beton mehreren Bedingungen (d.h. Kombinationen) ausgesetzt sein.

Diese konstruktiven Maßnahmen zum Schutz der Bewehrung vor Korrosion, abhängig vom Ort der Verwendung und den damit verbundenen Umwelteinflüssen, wurden aus verschiedenen Modellen und Berechnungsverfahren, mit denen man das Chlorideindringverhalten versucht hat zu beurteilen, abgeleitet [LUK89].

Die ersten Modelle zur Beschreibung des Chlorideintrags in den Beton basieren auf einem reinen Diffusionsprozess. In verschiedenen Weiterentwicklungen wurde und wird weiterhin versucht, die realen Verhältnisse möglichst gut abzubilden. Dabei muss die Chloridbindung berücksichtigt werden, die Abhängigkeit des Diffusions-

Bedingungen, die am Ort der Verwendung des Betons gelten, oder die Anwendung von

Schutzmaßnahmen, wie die Verwendung rostfreien Stahles oder anderer Korrosionsbeständiger Metalle oder die Verwendung von Schutzschichten für den Beton oder die Bewehrung, nicht aus.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Angegeben in ON B 4710-1, Tabelle NAD 10, S.44

koeffizienten von der Zeit, dem Ort und der Exposition und damit verbunden auch die Berücksichtigung der Art des Chlorideintrags in den Beton.

In den skandinavischen Ländern sind hauptsächliche Modelle für Bauten in mariner Umgebung entwickelt worden [UNG04]. Später wurden diese auf Bauwerke, die Tausalz ausgesetzt sind, übertragen. Bis 1990 wurde der Chlorideintrag durch Gleichung 2.10 beschrieben. Poulsen hat für einen konstanten Diffusionskoeffizienten und einer konstanten Oberflächenkonzentration die  $\sqrt{t}$  - Abhängigkeit der Eindringtiefe eines bestimmten kritischen Chloridgehaltes c<sub>krit</sub> abgeleitet [LUK89] (siehe dazu auch Kapitel 1.7):

> $x(c,t) = X_1 \sqrt{t - t_{ex}}$ Gleichung 2.17 mit X<sub>1</sub> Tiefe nach einem Jahr [m] t<sub>ex</sub> Zeitpunkt der Exposition und  $c = c_{krit}$

Um die Zeitabhängigkeit des Chlorideintrags besser einschätzen zu können, wurden in den 1990er Jahren Versuche an der schwedischen Küste durchgeführt. Dabei sind 40 unterschiedliche Betonqualitäten über einen Zeitraum von 5 Jahren verschiedenen Expositionen ausgesetzt worden. Nach 0.6, 1, 2 und 5 Jahren wurden mit Gleichung 2.12 der scheinbare Diffusionskoeffizient und die Oberflächenkonzentration bestimmt. Weitere Versuche an Verkehrsbauten wie Brücken und Autobahnen sind durchgeführt worden. Dabei sind folgende Ansätze zur Beschreibung der Zeitabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D(t) und der Oberflächenkonzentration  $C_0(t)$  entwickelt worden [LUK89]:

$$D(t) = D_0 \left(\frac{t_o}{t}\right)^n$$
 Gleichung 2.18

mit  $D_0$ 

n

$$C_0(t) = C_{0,1}(t - t_{ex})^p$$
  
mit  $C_{0,1}$ 

**Gleichung 2.19** 

C<sub>0,1</sub> Oberflächenkonz. nach 1 Jahr Expositionp Exponent, oft 0.5 gewählt

Zur Bestimmung der Lebensdauer, beziehungsweise der Dauerhaftigkeit des Bauwerks, wurden Verfahren zur Berechnung der Zeit bis zur Initiierung der Korrosion entwickelt. Sie basieren auf der Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes und berücksichtigen verschiedene Anfangs- und Randbedingungen.

Im numerischen Modell von Nilsson ist neben der Diffusion und der Chloridbindung auch der Kapillartransport von Chloriden im nicht gesättigten Beton berücksichtigt. Das Modell ergibt qualitativ gute Resultate, wurde aber bisher nicht mit Versuchsresultaten korreliert [LUK89].

Die meisten der heute verwendeten Modelle für den Chlorideintrag sind zunächst für Bauwerke in mariner Umgebung entwickelt worden. Dabei ist der diesem Modell zu Grunde gelegte Transportmechanismus meist Diffusion. Ein ausschließlicher Transport der Chlor-Ionen durch Diffusion setzt jedoch voraus, dass der Bauteil wassergesättigt ist. Dies ist bei Betonbauten im Meerwasserbereich meist der Fall. Sobald die Bauteile aber nicht in chloridhältiges Wasser eingetaucht sind, kommt es zu Abweichungen der Modellrechnung vom effektiven Chlorideintrag. Je länger die Trocknungsphasen sind, desto größer werden die Abweichungen. Grund dafür ist die Eigenschaft von trockenem Beton, Wasser und darin eventuell gelöste Chloride durch den Vorgang des kapillaren Saugens aufzunehmen. Dabei kommt es zu einem wesentlich schnelleren Eintrag von Chloriden in den Beton als durch Diffusion. Dies wird jedoch von den Ansätzen zur Berechnung der Diffusion nicht berücksichtigt. Modelle für den Chlorideintrag sollten daher, um ein möglichst breiten Anwendungsfeld gerecht zu werden, zumindest den Kapillartransport und die Diffusion berücksichtigen.

In [BER04] wird bei chloridinduzierter Korrosion die Nutzungszeit für Stahlbetonbauwerke mit der Initiierungsdauer gleichgesetzt. Die Korrosionsphase wird deswegen nicht berücksichtigt, da man nicht mit Sicherheit eine allgemeine Aussage über die Dauer bis zum Eintreten eines durch Stahlkorrosion verursachten Schadens und der Konsequenzen daraus machen kann. Die Initiierungsphase kann erheblich verlängert werden, wenn man auf die Qualität des Betons und der Dicke der Betondeckung in Hinblick auf die Art und Intensität der Exposition bedacht nimmt. Über die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten des verwendeten Betons ist es möglich die Dauer der Initiierungsphase und damit die Nutzungsdauer als Funktion der Betonüberdeckung und des kritischen Chloridgehalts zu berechnen.

[mm]	C <sub>th</sub> =0,4%	C <sub>th</sub> =0,4%	C <sub>th</sub> =1%	C <sub>th</sub> =1%
	t = 50 y	t = 120 y	t = 50 y	t = 120 y
30	0,106	0,0442	0,217	0,0906
40	0,189	0,0786	0,387	0,161
50	0,295	0,123	0,604	0,252
65	0,486	0,207	1,02	0,425
75	0,663	0,276	1,36	0,566
90	0,954	0,398	1,96	0,816
100	1,18	0,491	2,42	1,01

Betondeckung maximal zulässiger Diffusionskoeffizient Dapp (10-12m2/s)

Tabelle 1.6:Maximal zulässiger Diffusionskoeffizient D [10-12m2/s] als Funktion der<br/>Betondeckung, der Nutzungsdauer in Jahren und des anfänglichen<br/>Chloridgehalts Cth bei einer konstanten Oberflächenkonzentration von 4 M. -%,<br/>bezogen auf den Zementgehalt [BRE04].

# 2 Beurteilung der Eindringhemmung bei Applikation einer Paraffindispersion

Die Beurteilung der Paraffin-Applikationen erfolgt durch die in Kapitel 1.8 beschriebenen Versuche, die teilweise modifiziert wurden (vgl. Kap. 2.1).

Die maßgebenden Transportmechanismen, die hierbei zu nennen sind, sind die Diffusion und der Kapillartransport<sup>7</sup>. Darüber hinaus wurde die Migration von Chlor-Ionen unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes<sup>8</sup> untersucht.

Die Long Term Tests (Salt Ponding Test und Bulk Diffusion Test) wurden in zwei Durchgängen mit unterschiedlichen Paraffinschichtdicken durchgeführt.

Beim ersten Versuchsdurchgang war das Ziel vorrangig, eine möglichst geringe Menge der Paraffindispersion auf die Probekörper aufzubringen, und im Vergleich zu den nicht applizierten Probekörpern die Wirksamkeit der Applikation zu bewerten. Dabei wurde darauf geachtet, dass die gesamte für die Applikation vorgesehene Fläche des Prüfkörpers vollständig und gleichmäßig appliziert worden ist. Aufgrund dieses ersten Versuchsdurchgangs konnte der Versuchsaufbau auf eventuelle Schwachstellen untersucht und die zu den Endergebnissen führende Analysemethodik ausgewählt werden.

Der zweite Durchgang hatte die Aufgabe die Frage zu beantworten, ob aufgrund einer größeren Menge der Paraffindispersion, die Eindringhemmung gegenüber Chloriden erhöht werden kann.

Der Rapid Migration Test wurde dreimal durchgeführt um die Aussagekraft der Versuchsresultate zu evaluieren, jedoch lieferten die ersten beiden Versuchsdurchgänge aufgrund Undichtheiten im Versuchsaufbau keine brauchbaren Ergebnisse (siehe dazu Kapitel 2.1.3).

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Diffusion: Bulk Diffusion Test; Diffusion und Kapillartransport: Salt Ponding Test

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Rapid Migration Test

# 2.1 Versuchsaufbauten

# 2.1.1 Bulk Diffusion Test – Nord Test (NT Build 443)

In Anlehnung an den Nord Test 443 (vgl. Kapitel 1.8.1) [NT 01], wurden zwei Versuchsreihen zur Bestimmung des Diffusionsverhaltens von, mit unterschiedlicher Paraffinmenge, applizierten Prüfkörper durchgeführt.

## Prüfkörpervorbereitung für den ersten Versuchsdurchgang:

Aus den im Labor hergestellten Betonplatten (siehe Kap. 2.2.2) wurden Prüfkörper mit den Abmessungen 9,25 x 9,25 x 4,5cm mit einer Kreissäge nass geschnitten. Diese Maßnahme sollte verhindern, dass das durch Wärmebehandlung eingedrungene Paraffin durch die Hitzeentwicklung, welche beim Schneiden entsteht, weiter in den Beton eindringt.

Für den ersten Versuchsdurchgang wurden vier Prüfkörper mit einer einheitlichen Oberflächenstruktur ausgesucht. An diesen Prüfkörpern wurden Wasseraufnahmetests (siehe Kapitel 2.4.1 und Kapitel 2.4.2) durchgeführt, die sicherstellen sollten, dass das Wasseraufnahmeverhalten der Probekörper gleich ist.

Zwei Prüfkörper wurden mit einer möglichst geringen Menge an Paraffindispersion appliziert, die zwei weiteren Prüfkörper wurden in ihrem ursprünglichen Zustand belassen.

Die Applikation erfolgte mit einem Lackroller um eine einheitliche Schichtstärke der Paraffindispersion zu gewährleisten. Nach dem Erhärten der Dispersion, wurden die applizierten Prüfkörper anschließend im Klimaschrank bei 105° C behandelt. Die Paraffindispersion drang durch die Wärmebehandlung in den Prüfkörper ein. Die Eindringtiefe des Paraffins hängt dabei von der applizierten Menge und der Dauer der Wärmebehandlung ab.

In Tabelle 2.1 sind die Prüfkörperbezeichnungen, die aufgetragene Paraffindispersionsmenge und die Dauer der Wärmebehandlung der jeweiligen Prüfkörper für den ersten Versuchsdurchgang angegeben.

Prüfkörperbezeichnung <sup>9</sup>	Paraffindispersionsmenge	Dauer der Wärmebehandlung
	[g/m <sup>2</sup> ]	bei 105°C in Minuten.
I_TP_128	128	55
I_TP_96	96	45
I_UNB1_0	0	-
I_UNB2_0	0	-

Tabelle 2.1:	Applikationsmenge	und	Dauer	der	Wärmebehandlung,	Prüfkörper	Bulk
	Diffusion Test, 1. Ve	rsuch	sreihe				

Um einen gleichmäßigen, möglichst eindimensionalen Eintrag des Paraffins durch die Wärmebehandlung bewerkstelligen zu können, wurden die Prüfkörper auf allen fünf Seiten, die nicht beschichtet wurden, mit Calciumsilikat-Platten gedämmt (siehe Abb.2.1).



Abbildung 2.1: Prüfkörpervorbereitung vor Wärmebehandlung, auf fünf Seiten mit Calciumsilikat-Platten gedämmt

Nach der Wärmebehandlung wurden die mit Paraffin penetrierten, sowie die unbehandelten Prüfkörper, mit Kalkwasser bis zur Massekonstanz in einem Exikator gesättigt (siehe Abb. 2.2). Wie bereits erwähnt, ist ein wassergesättigter Probekörper Voraussetzung für den ausschließlich durch Diffusion induzierten Transport der Chlor-Ionen in den Beton (vgl. Kapitel 1.5.2).

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Die Prüfkörperbezeichnung setzt sich aus drei Teilen zusammen: X\_Y\_Z;

wobei X den Versuchsdurchgang I bzw. II angibt,

Y die Art der Applikation angibt (tiefenpenetriert oder unbehandelt),

Z die Menge der applizierten Paraffindispersion angibt.

Diese Art der Bezeichnung wird für die Prüfkörper der Long Term Test (Bulk Diffusion Test und Salt Ponding Test) beibehalten.



Abbildung 2.2: Kalkwassersättigung der Prüfkörper im Exikator

Prüfkörpervorbereitung für die zweite Versuchsreihe:

Für die zweite Versuchsreihe wurden fünf Prüfkörper hergestellt. Der Ablauf der Probekörperherstellung ist mit Ausnahme der Dauer der Wasserlagerung vor Herstellung der Prüfkörper identisch mit dem Ablauf zur Herstellung der Prüfkörper für den ersten Versuchsdurchgang (vgl. Abbildung 2.3). In Tabelle 2.2 sind die Prüfkörperbezeichnungen, die aufgetragene Paraffindispersionsmenge und die Dauer der Wärmebehandlung der jeweiligen Prüfkörper für den zweiten Versuchsdurchgang angegeben.

Prüfkörperbezeichnung	Paraffindispersionsmenge	Dauer der Wärmebehandlung
	in g/m <sup>2</sup>	bei 105°C in Minuten.
II_TP1_150	150	60
II_TP2_150	150	60
II_TP1_300	300	90
II_TP2_300	300	90
II_UNB_0	0	-

Tabelle 2.2:Applikationsmenge und Dauer der Wärmebehandlung, Prüfkörper Bulk<br/>Diffusion Test, 2.Versuchsreihe

Versuchsaufbau:

Die Prüfkörper wurden an fünf Seiten mit einer ca. 2 - 3 mm starken Epoxydharzschicht abgedichtet. Nur die zur Exposition bestimmte Seite blieb frei (siehe Abbildung 2.4).

Die bis zur Massekonstanz mit Kalkwasser gesättigten Prüfkörper wurden einer 2,8 Molaren Natrium Chloridlösung ausgesetzt. Das Verhältnis zwischen der applizierten Oberfläche in cm<sup>2</sup>, und dem Volumen der Salzlösung in dm<sup>3</sup>, betrug ca. 65 und liegt somit in den in [NT 01] vorgegebenen Grenzen.<sup>10</sup>

	I_TP_128	I_TP_96	I_UNB_0	I_UNB_0	II_TP1_150	II_TP2_150	II_TP1_300	II_TP2_300	II_UNB_0
Herstellung Betonplatten					12.09.20	005			
Wasser- lagerung	14.09.2005 - 10.10.2005 (26d)					14.09.20	05 - 13.12.20	005 (90d)	
Schneiden Applikation PK- Herstellung etc.	10.10.2005-19.12.2005 (70d)				13.12.2005-28.02.2006 (67d)				
Versuchs- dauer (im Klimaraum)	19.12.2005-20.03.2006 (90d)				28.02.20	06-30.05.20	06 (90d)		
von bis	1-9 am 31.03	1-10 am 16.05.	Nicht bekannt	1-10 am 17.05.	1-4 am 20.06	1-10 am 23.05.	1-10 am 31.07.	1-3 am 01.08	1-6 am 19.06
von bis	10. am 03.04				5-10 am 21.06			4-10 am 3.08	7-10 am 20.06
∑ Versuch	101d bzw.104d	147d		148d	111d bzw. 112d	114d	152d	153d bzw. 155d	110d bzw. 111d

#### Tabelle 2.3: Prüfkörperherstellung, Versuchdauer BDT



05.09.2005 05.10.2005 04.11.2005 04.12.2005 03.01.2006 02.02.2006 04.03.2006 03.04.2006 03.05.2006 02.06.2006 02.07.2006 01.08.2006

# Abbildung 2.3: zeitliche Abfolge der Prüfkörperherstellung, Versuchsdauer sowie Zeitpunkt der Analyse im Labor

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> in NT 443 wird ein Verhältnis von 20:1 bis 80:1 vorgeschlagen



Abbildung 2.4: Abdichtung des Prüfkörpers für den Bulk Diffusion Test nach BT 443

Die Behälter, in denen die Prüfkörper in der NaCl-Lösung eingelagert waren, sind in einem Klimaraum bei konstanter Temperatur (23°C) aufbewahrt worden. Jede Woche wurden die Behälter geschüttelt, alle fünf Wochen wurde die NaCl-Lösung erneuert (siehe dazu Versuchbeschreibung in [NT 01]).



Abbildung 2.5: Probekörper für BDT in 2,8 molarer NaCl-Lösung

Die Versuchsdauer war sehr unterschiedlich und betrug zwischen 101 und 155 Tagen (siehe dazu Tabelle 2.3). Die Exposition dauerte bis zu dem Zeitpunkt, in dem das für die Analyse notwendige Bohrmehl abgefräst wurde. Durch die nicht immer gegebene Verfügbarkeit der dazu notwendigen Einrichtungen, kam es zu den unterschiedlich langen Versuchsdauern.

Das Chlorideindringprofil wurde in zehn Schichten zu je 1mm ermittelt. Dazu wurden die Prüfkörper in eine Fräse eingespannt und in 1mm Schritte abgefräst. Das gewonnene Bohrmehl wurde in Behältern gesammelt und bis zur Massenkonstanz im Trockenschrank bei 105°C getrocknet.

#### Bestimmung des Chloridgehaltes:

Nach Erreichen der Massekonstanz wurde das Bohrmehl aus dem Trockenschrank genommen. Um den Chloridgehalt der Proben zu bestimmen, standen ein Ionenchromatograph, sowie ein Photometer zur Verfügung. Es stellte sich heraus, dass die Messgenauigkeit des Ionenchromatographen sehr hoch ist. Die durch die Herstellung des Aufschlusses notwendige Zugabe von Salpetersäure verursachte jedoch eine sehr hohe Konzentration an Nitrat-Ionen, welche den Anwendungsbereich des Ionenchromatographen um ein vielfaches überschritt.<sup>11</sup> Des Weiteren stand ein Photometer zur Verfügung, der den Ansprüchen an zuverlässigen und genauen Messergebnissen ebenfalls gerecht war, allerdings das Vorkommen der sonstigen in der Probe existenten Anionen auf das Messergebnis keinen Einfluss hatte.

Aufgrund der Analysemethodik zur Bestimmung der Chloridkonzentration, die unabhängig von Art und Menge anderer im Beton vorkommenden Anionen ist, war für die Analyse der Bohrmehlproben das Photometer die praktikablere Variante.

#### Methode des Photometers:

Photometrische Bestimmung mit Quecksilber(II)-thiocyanat/Eisen(III) nach Extraktion mit Salpetersäure.

#### Reagenzien:

Spectroquant® Chlorid-Küvettentest

#### Probenvorbereitung:

Etwa 1000 mg auf eine Korngröße < 100µm zerkleinerte Betonprobe wird 10 Minuten mit 20 ml 18%-igen Salpetersäure gerührt und anschließend etwa 5 min bis zum Sieden erhitzt.

Das Kochen der Mischung ist bei sulfidhaltigem Material zur Austreibung von sich bildendem Schwefelwasserstoff sehr wichtig. Die abgekühlte Lösung wird über ein Membranfilter 0.45 µm filtriert [VWR01].

#### Analyse:

Die Bestimmung erfolgt mittels Photometer und dem oben genannten Reagenz.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> Messbereich des Ionenchromatographen DX 120 liegt bei ca.0-100 ppm, bei der in diesem Fall auftretenden Nitratkonzentration kommt es zu einem Überladen der Säule



Abbildung 2.6: links: Photometer; rechts: Aufschluss der Bohrmehlproben nach Zugabe des Reagenzmittels

#### Photometer:

Laut Hersteller wird das für die Analyse verwendete Photometer mit der Typenbezeichnung "Spectroquant® Photometer NOVA 60" für Trinkwasseranalytik, umfassende Abwasseruntersuchung und Inprozesskontrolle (Qualitätssicherung) verwendet.

Die Photometrie ist eine vielfach angewandte, vergleichsweise kostengünstige, zerstörungsfreie, schnelle und einfache Analysenmethode.

In [MER01] ist angegeben, dass mit dieser Methode noch kleinste Anteile des zu untersuchenden Stoffes (Flüssigkeiten, Gase und Feststoffe) quantitativ bestimmt werden können. Die Anzeige erfolgt in mg/l und kann über ein Display abgelesen werden. Das Funktionsprinzip eines Photometers ist die Auswertung des Lichtdurchganges durch die Flüssigkeit. Auf der einen Seite einer durchsichtigen Küvette wird eine Lichtquelle installiert und auf der Gegenseite befindet sich ein lichtempfindlicher Widerstand. In Abhängigkeit von der Lichtadsorption durch die Intensität und Art der Färbung ändert sich die Stromspannung, die der Photowiderstand (LDR) durchlässt.

Je höher die Chlorid-Konzentration, desto dunkler verfärbt sich die Flüssigkeit nach Zugabe von Reagenzien. Der Messbereich liegt zwischen 2,5 und 250 mg/l, der pH-Wert muss dabei zwischen 1 und 12 liegen.

## 2.1.2 Salt Ponding Test

Der Salt Ponding Test wurde parallel zum Bulk Diffusion Test durchgeführt, da die Prüfkörpervorbereitung bis zur Applikation und der darauffolgenden Wärmebehandlung identisch war.

Auch hier wurden zwei Versuchsreihen, die sich im Wesentlichen durch die applizierte Menge an Paraffin unterschieden, durchgeführt.

Prüfkörperbezeichnung <sup>12</sup>	Paraffindispersionsmenge	Dauer der Wärmebehandlung
	in g/m <sup>2</sup>	bei 105°C in Minuten.
I_TP_96	96	45
I_TP_64	64	35
I_UNB1_0	0	-
I_UNB2_0	0	-

# Tabelle 2.4:Applikationsmenge und Dauer der Wärmebehandlung, Prüfkörper Salt Ponding<br/>Test, 1.Versuchsreihe

Prüfkörperbezeichnung	Paraffindispersionsmenge	Dauer der Wärmebehandlung
	in g/m <sup>2</sup>	bei 105°C in Minuten.
II_TP1_150	150	60
II_TP2_150	150	60
II_TP1_300	300	90
II_TP2_300	300	90
II_UNB_0	0	-

# Tabelle 2.5:Applikationsmenge und Dauer der Wärmebehandlung, Prüfkörper Salt Ponding<br/>Test, 2.Versuchsreihe

In Tabelle 2.4 und 2.5 sind die Prüfkörperbezeichnung, die Paraffindispersionsmenge sowie die Dauer der Wärmebehandlung angeführt.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> Die Prüfkörperbezeichnung setzt sich aus drei Teilen zusammen: X\_Y\_Z;

wobei X den Versuchsdurchgang I bzw. II angibt,

Y die Art der Applikation angibt (tiefenpenetriert oder unbehandelt),

Z die Menge der applizierten Paraffindispersion angibt.

Diese Art der Bezeichnung wird für die Prüfkörper der Long Term Test (Bulk Diffusion Test und Salt Ponding Test) beibehalten.

Nach der Applikation der Prüfkörper wurden die vier seitlichen Flächen mit XPS-Platten, die mit Epoxydharz seitlich angeklebt wurden, abgedichtet. Die Auskleidung ist ebenfalls mit Epoxydharz abgedichtet worden.

Nach dem die Prüfkörper für den Versuch vorbereitet waren, wurden sie bis zur Massenkonstanz im Klimaraum bei 23°C und 50% r.F. gelagert.

Die für die Exposition bestimmte Seite, appliziert oder unbehandelt, wurde mit einer 3%-igen Natrium Chloridlösung beschickt (siehe Abbildung 2.7).



Abbildung 2.7: Versuchsbeschreibung Salt Ponding Test

Um zu verhindern, dass die Salzlösung verdunstet, ist das Reservoir mit einer Plastikfolie abgedeckt worden. Der Wasserspiegel wurde während der gesamten Versuchsdauer durch Beobachtung konstant bei 3,5cm Wassersäule gehalten. Wenn erforderlich wurde das Reservoir bis zu diesem Stand aufgefüllt. Die Prüfkörper wurden auf ein Gitter gestellt, sodass ein Luftraum von ca. 2cm entstand (Siehe Abbildung 2.8). Die untere Seite des Prüfkörpers hatte so die Möglichkeit, Feuchtigkeit an die Umgebung abzugeben.



Abbildung 2.8: Salt Ponding Test Prüfkörper, auf 4 Seiten mit XPS-Platten abgedichtet

Nach Beendigung des Versuchs ist der Prüfkörper in Schritten zu je 2 mm bis in eine Tiefe von 2cm abgefräst worden. Die so erhaltenen Bohrmehlproben wurden bis zur Massenkonstanz getrocknet und verblieben bis zur im Anschluss beschriebenen Analyse bei 105°C im Klimaschrank. In Abbildung 2.9 ist der Versuchsablauf des Salt Ponding Tests dargestellt. Die Probekörper blieben 90 Tage im Klimaraum. Anschließend wurden sie zum Abfräsen in eine Werkstatt gebracht und verblieben dort bis zu dem Zeitpunkt an dem die Probekörper abgefräst wurden. Daraus resultierten unterschiedlich lange Versuchsdauern (siehe Abbildung 2.9 und Tabelle 2.6).



05.09.2005 05.10.2005 04.11.2005 04.12.2005 03.01.2006 02.02.2006 04.03.2006 03.04.2006 03.05.2006 02.06.2006 02.07.2006 01.08.2006

#### Abbildung 2.9: Prüfkörperherstellung

	I_TP_96	I_TP_64	I_UNB1_0	I_UNB2_0	II_TP1_150	II_TP2_150	II_TP1_300	II_TP2_300	II_UNB_0
Herstellung Betonplatten	12.09.200	)5							
Wasser- lagerung	14.09.2005 - 10.10.2005 (26d)				14.09.2005	5 - 13.12.200	5 (90d)		
Schneiden Applikation PK- Herstellung etc.	10.10.2005-19.12.2005 (70d)			13.12.2005-28.02.2006 (67d)					
Versuchs- dauer (im Klimaraum)	19.12.2005-20.03.2006 (90d)			28.02.2006	-30.05.2006	i (90d)			
gefräst von bis	1-6 am 04.04	1-7 am 20.04.	Nicht bekannt	1-5 am 24.04.	1-10 am 18.08.	1-10 am 16.08.	1-10 am 10.08.	1-10 am 17.08.	1-4 am 07.08
von bis	7-10 am 19.04	8. am 21.04	Nicht bekannt	6-10 am 27.04					5-10 am 08.08
∑Klimaraum, Werkstatt	105d bzw.120d	121d bzw. 122d	140d	125d bzw. 128d	170d	168d	162d	169d	159d

Tabelle 2.6: Prüfkörperherstellung, Versuchdauer SPT

## 2.1.3 Rapid Migration Test

Diese Testmethode lehnt sich an die in [STR95] beschriebenen Verfahren zur Bestimmung des Eindringwiderstands gegen Chloride an. Im Gegensatz zu den Long Term Tests<sup>13</sup>, bei denen das Chlorid durch kapillaren Transport und Diffusion eindringt, gelangen die Chlor-Ionen in diesem Fall durch Anlegen eines elektrischen Feldes in den Beton. Die dem Versuch zugrundeliegende Idee ist, dass Chlor-Ionen aufgrund einer Potentialdifferenz durch den Betonkörper wandern.

### Prüfkörperherstellung:

Die zylindrischen Betonprüfkörper wurden im Labor mit der in 2.2.2 beschriebenen Betonrezeptur hergestellt. Nach dem die Prüfkörper ausgehärtet waren, wurden Sie bis zum Zeitpunkt der Applikation im Wasserbad bei Laborklima gelagert. Die Paraffinapplikation erfolgte nach Trocknung der Betonprobekörper. Um die Wärmebehandlung auf den Bereich zu reduzieren, auf der die Paraffindispersion aufgebracht wurde, und so einen möglichst eindimensionalen Eintrag des Paraffins zu gewährleisten, wurden die Probekörper rundum mit Mineralwolle (seitlich und auf der unbehandelten Seite) gedämmt.



Abbildung 2.10: zylindrische Betonprüfkörper, mit Mineralwolle gedämmt

Durch die Wärmebehandlung dringt das Paraffin in den Betonkörper ein. Die Eindringtiefe ist abhängig von der Porenstruktur, der Paraffinmenge und der Dauer der Wärmebehandlung. In Tabelle 2.7 sind die den Prüfkörpern zugeordneten Paraffindispersionsmengen und die jeweilige Dauer der Wärmebehandlung angegeben.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> siehe Kapitel 2.8.1 und 2.8.2 (Bulk Diffusion Test und Salt Ponding Test)

Prüfkörperbezeichnung	Paraffindispersionsmenge	Dauer der Wärmebehandlung
	in g/m <sup>2</sup>	bei 105°C in Minuten.
C1/1	80	40
C2/1	150	75
C3/1	300	105
J2/1	0	-

Tabelle 2.7: Prüfkörperbezeichnung, Paraffindispersionsmenge und Dauer der Wärmebehandlung

Nach der Wärmebehandlung wurden die Prüfkörper aus dem als Schalung verwendeten PE-Rohr entnommen und mit Epoxydharz eingedichtet. Dies war notwendig, da aufgrund der unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der Prüfkörperkomponenten Beton und PE-Rohr

 $\alpha_B \neq \alpha_R$ 

mit  $\alpha_{B}$  Wärmeausdehnkoeffizient Beton

 $\alpha_R$  Wärmeausdehnkoeffizient PE-Rohr

der Verbund zwischen Beton und PE-Rohr, verursacht durch die Wärmebehandlung im Trockenschrank, nicht mehr gegeben war. Als Folge wandern die Chlor-Ionen nicht aufgrund der angelegten Spannung durch den Betonprüfkörper, sondern gelangen durch die durch die Wärmebehandlung entstandene Fuge zwischen PE-Rohr und Betonprobekörper in das Kalkwasserreservoir. Dies wurde durch Ergebnisse, die in Vorversuchen erhoben worden sind, bestätigt.

Daher war es notwendig, den Verbund zwischen dem PE-Rohr und dem Betonkörper sicher zu stellen, um Ergebnisse zu erhalten, die sich aufgrund von Migration der Chlor-Ionen durch den Beton begründen. Um dies zu erreichen, wurde das PE-Rohr der Länge nach aufgeschnitten, der Prüfkörper entnommen und anschließend wieder eingeklebt (siehe Abb.2.11) Der Kleber musste für diesen Versuchsaufbau gewisse Kriterien erfüllen.<sup>14</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> Scotch-WeldTM DP 8005 ist ein 2-Komponenten-Konstruktionsklebstoff auf Acrylatbasis. Dieses Produkt wurde speziell für das strukturelle Kleben von niederenergetischen Kunststoffen wie Polyethylen, PP oder TPE entwickelt [3MÖ01]. Dieser Klebstoff zeichnet sich durch Wasser.- und Medienbeständigkeit aus und macht es so zum geeignet Klebstoff für den Migrations-Versuch

Nach dem die Prüfkörper für den Versuch präpariert waren, wurden sie mit Kalkwasser gesättigt und in den Versuchaufbau eingesetzt.

Nachfolgend ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt (siehe Abbildung 2.11, 2.12 und 2.13).



Abbildung 2.11: Aufbau des Prüfkörpers für Migrationstest



Abbildung 2.12: Prinzipdarstellung der Prüfeinrichtung; mit V1-4:digitaler MultimeterRmess1-4:Messwiderstand 1Ω

Die in Abbildung 2.12 schematisch dargestellte Prüfeinrichtung wurde für den Rapid Migration Test zweifach ausgeführt. So konnten sechs Prüfkörper zur selben Zeit geprüft werden. Der Versuch wurde in einem Laborraum bei ca. 23°C (siehe Abbildung 2.40) durchgeführt.

#### Multimeter:

Der Multimeter ist Voltmeter und Datenscanner zugleich. Er misst die Wassertemperatur und die Lufttemperatur, sowie den elektrischen Widerstand der jeweiligen Prüfkörper. Die angelegte Spannung betrug bei jedem Versuchsdurchlauf 20 Volt. Über den Gesamtwiderstand, zusammengesetzt aus dem Messwiderstand und dem Widerstand des Betonkörpers, wird die Stromstärke berechnet.



Abbildung 2.13: Probekörper auf Kunststoffhalterung

#### Elektroden:

Die Kathode ist aufgrund der Chloridkonzentration im Versuchsbecken und der damit verbundenen Korrosionsgefahr aus einem 1 mm starken, rostfreien Stahlblech<sup>15</sup> geschnitten worden (siehe Abbildung 2.14, links).

In zuvor durchgeführten Versuchen wurde mit unterschiedlichen Materialien experimentiert. Dabei kam es zu einer wesentlich stärkeren Korrosion bei Verwendung von Aluminium bzw. verzinktem Blech als bei rostfreiem Stahlblech.

Die Anode besteht aus drei Graphitstäben mit einem Durchmesser von je 15 mm, die zwischen zwei kreisförmigen Plexiglasplatten eingespannt worden sind (s. Abb. 2.14). Der Vorteil des Graphits besteht in erster Linie darin, dass es zu keiner chemischen Reaktion mit Chlorid kommt. Als Nachteil erwies sich jedoch die relativ kurze Lebensdauer der Graphitstäbe, die nach ca. 120 Betriebstunden<sup>16</sup> ebenfalls Korrosionserscheinungen aufwiesen.

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> Edelstahl A2 nach DIN EN 10088, alternativ auch als V2A bekannt

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup> das entspricht in etwa 4 Versuchsdurchführungen

In Vorversuchen wurde mit verschiedenen metallischen Materialien experimentiert. Kupfer, durch seine hohe Leitfähigkeit gut für diesen Versuchsaufbau geeignet, konnte aufgrund der durch die Chloridkonzentration und der angelegten Potentialdifferenz rasch voranschreitenden Korrosion nicht verwendet werden. Auch Blech, verzinktes Blech und Stahlblech erwiesen sich als ungeeignet, da durch Korrosion sich Eisenchloridverbindungen bildeten, die bei der Messung der Chloridkonzentration mittels Photometer nicht erkannt worden wären und daher die Ergebnisse verfälscht hätten.



Abbildung 2.14: Elektroden: links: Kathode aus 1 mm starken, rostfreien Stahlblech; rechts: Anode; 3 Graphitstäbe, Durchmesser: 15 mm

#### Analyse:

Durch Anlegen einer Potentialdifferenz wandern Chloride durch den Betonprobekörper. Nach einer Zeitspanne, die von der Potentialdifferenz, sowie von dem Eindringwiderstand gegen Chloride und der Leitfähigkeit des Prüfkörper abhängt, kommt es zu einem Anstieg der Chloridkonzentration im dem mit Kalkwasser gefüllten Reservoir<sup>17</sup>. Das Volumen des Kalkwasserreservoirs ist bekannt. Durch Messung der Chloridkonzentration kann ein Rückschluss auf den Durchgang der Chlor-Ionen durch den Betonkörper geführt werden.

#### Durchführung der Messung:

In regelmäßigen Abständen von ca. 30 Minuten ist eine Probe von 10 ml mittels einer Pipette aus dem Kalkwasserreservoir gezogen worden. Mit Hilfe des Ionen-

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup> Überstand des PE-Rohres oberhalb des Betonkörpers

chromatographen und des Photometers<sup>18</sup> wurde die Chloridkonzentration gemessen. Die Grundidee war, aufgrund der dabei ermittelten Werte der Chloridkonzentration, die ab dem Erreichen der Chloride im Kalkwasserreservoir stetig anstieg, die eindringhemmende Wirkung der Paraffinapplikation zu beurteilen.

Durch die in den Vorversuchen erzielten Ergebnisse wurde der Durchschlagspunkt, ab dem die Chloridkonzentration im Kalkwasserreservoir stetig ansteigt, ermittelt. Ab diesem Zeitpunkt ist ein stationärer Zustand erreicht (siehe Abb. 2.15, vgl. [YAN03]).

Der Einfluss der Spannungshöhe auf den Durchschlagszeitpunkt wurde mittels Variation der angelegten Spannung untersucht. Für die Vorversuche, die der Entwicklung des Versuchsaufbaus dienten, wurden Prüfkörper mit unterschiedlich hohen Mengen an appliziertem Paraffin verwendet. Aufgrund der dabei erzielten Ergebnisse wurde eine Potentialdifferenz von 20 Volt gewählt. Der voraussichtliche Durchschlagszeitpunkt konnte auf eine Zeitspanne von ca. 8 bis 12 Stunden eingegrenzt werden (siehe Abb. 2.15). Durch die Verwendung eines Klebstoffes, der den an ihn gestellten Anforderungen nicht gerecht wurde, war ein Großteil der für die Vorversuche verwendeten Prüfkörper undicht. Nachdem der Grund für die kontroversiellen Messergebnisse gefunden war, wurde der in <sup>14</sup> beschrieben 2-Komponenten-Konstruktionsklebstoff gewählt, um diesem Problem vorzubeugen.

In Abbildung 2.15 sind die Ergebnisse aus den Vorversuchen dargestellt, durch die der Zeitraum des Übergangs vom instationären zum stationären Zustand eingegrenzt wurde.

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup> Der Einsatzbereich des Ionenchromatographen liegt bei 0-100 ppm, ist also begrenzt. Vorteil des Ionenchromatographen ist jedoch die hohe Messgenauigkeit. Bei Messung der Chloridkonzentration mittels Photometer muss auf die Alkalität der Probe geachtet werden. Kalkwasser hat einen pH-Wert von 12,6. Lt. Hersteller muss der pH-Wert zwischen 1 und 12 liegen. Daher wurde der pH-Wert durch Zugabe von 18 %-iger Salpetersäure im Verhältnis von 1:80 auf einen pH-Wert von 8,7 gesenkt.



Abbildung 2.15: Ermittlung des Durchschlagzeitpunkts, V1-V3: 24 Volt; V4-V5:20 Volt

## 2.2 Stoffe

## 2.2.1 Paraffindispersion

Eine Dispersion ist ein Gemenge aus mindestens zwei Stoffen, die sich nicht oder kaum ineinander lösen oder sich chemisch miteinander verbinden. Dabei wird ein Stoff, die dispergierte Phase oder auch Nebenphase, möglichst fein in einem anderen Stoff, dem Dispersionsmittel bzw. der Hauptphase, verteilt. Die einzelnen Phasen können dabei deutlich von einander abgegrenzt werden und in der Regel durch physikalische Methoden wieder voneinander getrennt werden [FIS72].

Laut [FIS72] ist Paraffin selbst ein Gemisch langkettiger, aliphatischer (keine Ringbindungen), gesättigter Kohlenwasserstoffe und kommt in Erdöl, in Schiefer, und in Torf- und Braunkohle vor. Flüssiges Paraffin ist eine klare, farblose, ölige Flüssigkeit mit einer Dichte von 0,81-0,89 g/cm<sup>3</sup>. Der Schmelzpunkt und die Siedetemperatur hängen dabei von der Zusammensetzung ab.

Paraffin ist nicht wasserlöslich, Löslichkeiten bestehen beispielsweise in Chloroform, Diethylether oder Benzin.

Flüssiges Paraffin ist geruch- und geschmacklos. Alle Paraffine sind reaktionsträge und weitgehend beständig gegen konzentrierte Schwefelsäure, Brom und kalte Salpetersäure.

Die Gewinnung erfolgt aus Rückständen der Erdöldestillation. Des Weiteren kann Paraffin aus Schiefern, Torfkohlen und aus den Produkten der Braunkohleschwelerei gewonnen werden. Künstlich kann Paraffin aus Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff (=Synthesegas) durch die Fischer-Tropsch-Synthese hergestellt werden. Das Synthesegas wird dabei in einem Kontaktofen mit einem Kobaltoxidkatalysator erhitzt, wobei der Wasserstoff das Kohlenstoffmonoxid hydriert.

Chemische Zusammensetzung des Paraffins:

Dispersion von Paraffin (feste, gesättigte Kohlenwasserstoffe) in Wasser Summenformel =  $C_nH_{2n+2}$ Wasseranteil: 38 – 42 %, Kationischer Emulgatortyp

Paraffine haben Einfluss auf wesentliche Eigenschaften von Baustoffen, in weiterer Folge auch auf die Dauerhaftigkeit. In der Literatur werden verschiedene Anwendungen beschrieben, wie Bauwerksabdichtung, als Zuschlagsstoff in Beton und als Korrosionsschutz [LUK02].

Eine wesentliche Wirkung der Paraffinapplikation liegt in der Änderung des Wasseraufnahmeverhaltens. Das Paraffin kann den Beton versiegeln oder die Poren bis zu einen gewissen Grad füllen. Dadurch kann Wasser, und damit auch die im Wasser gelösten Stoffe, nicht beziehungsweise in einem reduzierten Ausmaß in den Beton eindringen. Demzufolge wird eine Erhöhung des Schutzes vor Korrosion und gegebenenfalls Verbesserungen in andern Belangen, wie zum Beispiel der Frost-Tauwechselbeständigkeit, erreicht.

### 2.2.2 Beton

Der für die Probekörper hergestellte Beton hatte folgende Zusammensetzung (vgl. Tab. 2.8):

Bezeichnung	Gew.%	Beschreibung
Wasser	11,36	
Bindemittel nach EN 197-1	16,12	CEM II/A-M 42,5 N (S-V-L)
Zuschlag	72 52	80% quarzhaltig, GK<8mm
Zuseinag	12,32	Feuchtegehalt ca. 1,0 M.%
Expositionsklasse nach OEN B4710-1		XA1
Mischungsverhältnis		1/4 5/0 75
(Zement/Zuschlag/Wasser)		1/4,5/0,75
W/Z-Wert		0,75

Tabelle 2.8: Bezeichnung der Bestandteile, Zuordnung zur Expositionsklasse und Zusammensetzung des Betons

Die verwendete Betonsorte resultiert aus zeitgleichen Untersuchungen zur Carbonatisierung von Beton.

Durch den hohen W/Z-Wert (siehe Tabelle 2.8) ist das Porengefüge dementsprechend porös ausgebildet<sup>19</sup> (siehe Abb.2.17-2.19), die Durchlässigkeit des Betons deshalb hoch.

 $<sup>^{19}</sup>$  Größten Porenvolumenanteil zwischen 0,01 und 0,1  $\mu m$  Porenradius, siehe Abb. 3.20

Die Prüfkörper wurden im Labor hergestellt. Für die Long Term Tests, das sind der Bulk Diffusion Test und der Salt Ponding Test, wurden Platten mit schalglatter Oberfläche hergestellt (siehe Abb. 2.16)<sup>20</sup>.



Abbildung 2.16: Betonplatten, 38x38x4,5 cm

Für den Migrationstest wurden zylindrische Prüfkörper mit der gleichen Betonrezeptur hergestellt. Als Schalung wurden PE-Rohre verwendet.

Alle Prüfkörper wurden nach der Herstellung im Wasserbad gelagert, um Carbonatisierung vorzubeugen.

Eine genauere Charakterisierung der Prüfkörper erfolgt bei den Beschreibungen der modifizierten Versuchsaufbauten.

### Porenmessung:

Zur genaueren Beschreibung des für die Versuche verwendeten Betons wurden Porenmessungen durchgeführt. Von den möglichen Methoden zur Porenmessung sind die Quecksilber-Intrusion und die Gas-Adsorption/Desorption die am weitesten verbreiteten [POR01].

Die Quecksilber-Porosimetrie wurde 1945 von Ritter und Drake entwickelt und ermöglicht das Porenvolumen und die Größe der Makro- und Mesoporen in Feststoffen zu messen.

Die Funktionsweise des Porosimeters beruht auf der Eigenschaft des Quecksilbers sich gegenüber den meisten Feststoffen wie eine nichtbenetzende Flüssigkeit zu verhalten. Daher dringt Quecksilber erst unter Druck in die offenen Poren eines Feststoffes ein. Der Porenradius ist indirekt proportional zum angewendeten Druck, wobei folgende Annahmen zugrunde gelegt werden:

<sup>&</sup>lt;sup>20</sup> mit den Abmessungen 38x38cm und d=4,5cm

- Die Oberflächenspannung des Quecksilbers und sein Benetzungswinkel gegenüber dem Feststoff sind während der Analyse konstant.
- Das System ist im Gleichgewicht.
- Es werden zylinderförmige Poren angenommen.
- Die Feststoffe werden durch den Druck nicht deformiert.

Durch Messung der in die Poren der Probe eingedrungenen Quecksilber-Menge sowie des Gleichgewichtsdruckes, bei welchem die Intrusion auftritt, werden die Messdaten erhalten, aus denen die Porenvolumenverteilung als Funktion des Porenradius berechnet werden kann.

Die Beziehung zwischen Porengröße und angewendeten Druck wird unter der Annahme zylindrischer Poren ausgedrückt durch [POR01]:

$p \times r = -2\gamma \times \cos(\Theta)$	Gleichung 3.1
mit r	Porenradius
γ	Oberflächenspannung des Quecksilbers
Θ	Benetzungswinkel
р	angewendeter Absolutdruck

Diese Beziehung ist als Washburn-Gleichung bekannt. Obwohl in keinem Feststoff zylindrische Poren vorhanden sind, wird Gleichung 3.1 zur Berechnung der Porengrößenverteilung aus den durch die Quecksilber-Porosimetrie gewonnenen Daten herangezogen.

Die Washburn-Gleichung wird wie folgt abgeleitet: in einer Kapillare mit kreisförmigem Querschnitt wirkt die Oberflächenspannung in der Kontaktfläche über eine Länge, die dem Porenumfang entspricht. Diese Kraft  $2\pi$  ry wirkt senkrecht zur Ebene der Kontaktfläche. Die Kraft, die die Flüssigkeit aus der Kapillare drücken will, ist demnach:

$F = 2\pi r \gamma \cos(\Theta)$	Gleichung 3.2
mit r	Porenradius
γ	Oberflächenspannung des Quecksilbers
Θ	Benetzungswinkel

Der gegen diese Kraft auf die Kontaktfläche angewendete äußere Druck ist:

$$F = \pi r^2 p$$
 Gleichung 3.3

Im Gleichgewicht besitzen die zwei Kräfte den gleichen Wert:

$$\pi r^2 p = -2\pi r \gamma \cos(\Theta) \qquad \qquad \text{Gleichung 3.4}$$

Deshalb zeigt Gleichung 3.1, dass der Porenradius umgekehrt proportional zum angewendeten Druck ist.

Da die Oberflächenspannung von Quecksilber stark von der Temperatur abhängt<sup>21</sup>, wird ein Durchschnittswert von 480 dyn/cm benutzt. Der Benetzungswinkel wird mit 141,3° angenommen. Nimmt man an, dass alle Poren zylindrisch sind, so wird folgende Beziehung erhalten:

$$r = 7500 / p$$
 Gleichung 3.5  
mit r Porenradius, ausgedrückt in nm  
p angewendeter Absolutdruck, ausgedrückt in  
kg/cm2

Der Porosimeter PASCAL 140/440 misst das Volumen des eingedrungenen Quecksilbers in Zehntel mm<sup>3</sup> und detektiert mit Hilfe eines kapazitiven Messsystems. Dringt das Quecksilber in die Probe ein, so verringert sich die Kapazität des Meßsystems. Auf diese Weise wird die Kondensatorkapazität als Funktion der Intrusion gemessen.

Es wurden insgesamt von drei Probekörper, die die gleiche Zusammensetzung haben, je zwei Proben gezogen und jeweils zweimal geprüft. Dabei wurden folgende Ergebnisse ermittelt:

	1_1	1_2	2_1	2_2	3_1	3_2	Ø
Average pore radius (Micron) :	0,074389	0,077386	0,074389	0,054962	0,04656	0,035657	0,06055717
Total porosity (%):	17,7439995	16,3780003	15,6857996	16,2479992	15,4295998	15,0165997	16,0836663

Tabelle 2.9:Ergebnisse der Porosimetermessung an 6 Proben, entnommen aus einem<br/>Betonquader mit den Abmessungen 8,5x8,5x4 cm mit der in Kapitel 3.2.2<br/>angegebenen Betonrezeptur

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup> Bei 25°C 482,2 dyn/cm, bei 50°C 472 dyn/cm

Total porosity (%):



Abbildung 2.17: Porosität nach Tabelle 2.9, berechnet nach Glg. 3.5



Average pore radius (Micron) :

Abbildung 2.18: graphische Darstellung der durchschnittliche Porenradien mach Tabelle 2.9

Der mittlere Porenradius kann auf verschiedene Arten berechnet werden [POR01]. In diesem Fall wurde das bei der Analyse gemessene gesamte kumulative Porenvolumen betrachtet. Aus der berechneten Verteilungskurve Porenvolumen gegen Porenradius wird der Radius berechnet, der 50% des kumulativen Volumens entspricht.

Die Porosität in Prozent drückt das Verhältnis zwischen dem Porenvolumen und dem von der Probe eingenommenen externen Volumen aus.

Es wird wie folgt berechnet:

$$Por\ddot{o}sit\ddot{a}t = \frac{100 \times V_{Poren} \times m_{Poren}}{V_{Poren}} \qquad \text{in [\%]} \qquad \text{Gleichung 3.6}$$



Abbildung 2.19: Porengrößenverteilung, Porenvolumen, spezifische Porenoberfläche des für die Versuche verwendeten Betons.

Nach Durchführung eines Wasseraufnahmetests mittels Pleyerschen Prüfröhrchen konnte für den für die Versuche verwendeten unbehandelten Beton ein mittlerer Wasseraufnahmekoeffizient von 3,1 l/(m<sup>2</sup>  $\sqrt{h}$ ) ermittelt werden<sup>22</sup>.

Der Chloridgehalt des Betons wurde durch Analyse<sup>23</sup> von Betonmehlproben bestimmt. Die Bohrmehlproben wurden aus mehreren Probekörpern vor Versuchsstart entnommen. Die Messungen ergaben im Mittel einen Wert von 0,11 M-%<sup>24</sup> bezogen auf den Zementgehalt.

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup> Beton mit einer Rohdichte von 2290 kg/m<sup>3</sup> besitztt einen Wasseraufnahmekoeffizienten von 1,8 l/(m<sup>2</sup>  $\sqrt{h}$ ) [SET86]. Das zur Bestimmung des Wasseraufnahmekoeffizienten verwendete Verfahren ist in Kapitel 2.4.1 beschrieben.

<sup>&</sup>lt;sup>23</sup> mit dem in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Verfahren

<sup>&</sup>lt;sup>24</sup> 0,11 M-% bezogen auf den Zementgehalt entspricht bei der in Tabelle 2.8 angegebenen Betonzusammensetzung 0,018 M-% bezogen auf den Beton

## 2.3 Applikation

Die Prüfkörper wurden vor Aufbringen der Paraffindispersion aus dem Wasserbad entnommen und in einem Trockenschrank bei 105°C getrocknet.

Nachdem die Probekörper auf Raumtemperatur abgekühlt waren, wurde die Paraffindispersion gleichmäßig mit einem Lackroller aufgetragen. Um sicherzustellen, dass die exakte Menge an Paraffin, die für den jeweiligen Prüfkörper vorgesehen war, aufgebracht wurde, sind die Prüfkörper während des Applikationsvorganges gewogen worden.

Die Paraffindispersion dringt durch die Wärmebehandlung im Trockenschrank durch die Kapillarkräfte über das Porensystem in die Prüfkörper ein. Die Penetrationstiefe hängt damit von der Ausbildung der Porenstruktur, der Menge der aufgebrachten Paraffindispersion in g/m<sup>2</sup>, und der Dauer der Wärmebehandlung ab (siehe Tabelle.2.1; 2.2; 2.4 und 2.5). Während der Wärmebehandlung wurde das Eindringen des Paraffins in den Prüfkörper beobachtet. Die Dauer der Wärmebehandlung wurde so gewählt, dass das Paraffin, sobald der Prüfkörper abgekühlt war, vollständig in den Beton eingedrungen ist. Das bedeutet gleichermaßen, dass die Prüfkörper noch bevor das gesamte Paraffin in den Beton eingedrungen war, aus dem Trockenschrank entnommen worden sind. Das zu diesem Zeitpunkt noch nicht in das Porengefüge eingedrungene Paraffin penetrierte während der Abkühlphase den Prüfkörper, sodass das Paraffin unmittelbar unterhalb der Prüfkörperoberfläche verblieb.

Um den geeigneten Zeitpunkt der Entnahme der Prüfkörper aus dem Trockenschrank zu bestimmen, wurden Vorversuche durchgeführt, die, abhängig von der Paraffinmenge, zu der optimalen Wärmebehandlungsdauer führten.

Um einen eindimensionalen Eintrag des Paraffins zu erreichen, wurde das Wärmeverhalten des Betonkörpers mittels eines FE - Programms simuliert. Ziel war die Dimensionierung der Dämmung des Prüfköpers, um einen möglichst gleichmäßigen Eintrag des Paraffins zu gewährleisten (siehe Abb. 2.1 und 2.10).

# 2.4 Versuchsergebnisse

## 2.4.1 Versuchsergebnisse Bulk Diffusion Test

### Wasseraufnahmetest:

Nach der Applikation der Prüfkörper wurden vor dem Versuchsstart des ersten Versuchsdurchgangs Wasseraufnahmetests durchgeführt. Dabei kam das Pleyersche Prüfröhrchen zur Anwendung. Das Pleyersche Prüfröhrchen arbeitet mit einem Zweikammersystem zur Prüfung der Wasseraufnahme von Baustoffen mit ebener Oberfläche (siehe Abb. 2.20)



Abbildung 2.20: Pleyersches Prüfröhrchen nach [PLE01]

Lt. [PLE01] basiert diese Vorrichtung auf dem Karsten'schen Prüfröhrchen. Mit Hilfe des Prüfröhrchens nach PLEYERS ist es möglich, das Eindringverhalten von Flüssigkeiten in Baustoffen zerstörungsfrei zu kontrollieren. Durch eine entsprechende Teilungsbeschriftung in l/m<sup>2</sup> des inneren Steigrohres ist außerdem unmittelbar auf den jeweiligen Wasseraufnahmekoeffizienten des Baustoffes zu schließen. Bei Annahme des "Wurzel-t"-Gesetzes ist der Wasseraufnahmekoeffizient (in l/(m<sup>2</sup> $\sqrt{h}$ )) des Baustoffes bereits nach 15 min zu bestimmen. Hierzu ist der abgelesene Wert nach 15 Minuten mit dem Faktor zwei zu multiplizieren. In Abb. 2.21 sind die Ergebnisse des Wasseraufnahmetests dargestellt.


## WNB-Test (D30mm) Prüfkörper für Bulk Diffusion Test

Abbildung 2.21: Verlauf des Wasseraufnahmetestes nach Pleyers an den Prüfkörpern des Bulk Diffusion Tests

Im Vergleich zu den Ergebnissen des nicht applizierten Betons (siehe Kapitel 2.2.2), der nach Durchführung des WNB -Tests einen mittleren Wasseraufnahmekoeffizienten von 3,4 l/(m<sup>2</sup>  $\sqrt{h}$ ) vorzuweisen hatte, nahmen die applizierten Prüfkörper nur sehr geringe Mengen an Wasser auf. Nach 15 min konnte bei beiden Prüfkörpern ein Wasseraufnahmekoeffizient von 0,6 l/(m<sup>2</sup>  $\sqrt{h}$ ) bestimmt werden.

## Ergebnisse der Chloridkonzentrationsmessungen

Die Chloridkonzentration der Betonmehlproben wurde durch das in Kapitel 2.1.1 beschriebene Verfahren ermittelt. Die folgenden in Diagrammform dargestellten Ergebnisse der Chloridkonzentrationsmessung beziehen sich auf den Zementgehalt des Frischbetons in %, die Frischbetonzusammensetzung ist in Kapitel 2.2.2 angegeben.



Ergebnisse der Chloridkonzentrationsmessungen Bulk Diffusion Test des I. und II. Versuchsdurchgangs:

Abbildung 2.22: Ergebnisse aller durchgeführten Bulk Diffusion Tests<sup>25</sup>

In Abb. 2.22 sind die Ergebnisse des Bulk Diffusion Tests aller Prüfkörper des ersten und zweiten Versuchsdurchgangs dargestellt. Wie bereits in Kapitel 2.1.1 erwähnt, wurden die Prüfkörper nach Beendigung des jeweiligen Versuchsdurchgangs in 10 Schichten zu je 1 mm abgefräst und der Chloridgehalt der dabei gewonnenen Bohrmehlproben, bezogen auf den Zementgehalt des Betons, in Prozent ermittelt. Wie in Abb. 2.22 ersichtlich, bewegt sich der Chloridgehalt zwischen ca. 1 und 9 %. Des Weiteren ist zu erkennen, dass bei einem Großteil der Prüfkörper beider Versuchdurchgänge die höchste gemessene Chloridkonzentration nicht wie erwartet in der der Prüfkörperoberfläche nächsten Schicht auftritt, sondern erst 1–2 mm tiefer<sup>26</sup>. Dieser Umstand lässt sich It. [XIA07] durch den Vorgang der Trocknung der Prüfkörper im Zeitraum zwischen Versuch und Gewinnung der Bohrmehlproben

angibt.

<sup>&</sup>lt;sup>25</sup> Die Prüfkörperbezeichnung setzt sich aus drei Teilen, die wie folgt den Prüfkörper beschreiben, zusammen: X\_Y\_Z;

wobei X den Versuchsdurchgang I bzw. II,

Y die Art der Applikation (tiefenpenetriert oder unbehandelt),

Z die Menge der applizierten Paraffindispersion

<sup>&</sup>lt;sup>26</sup> Vgl. dazu auch Abb. 2.23, 2.24 und 2.25

erklären. Da die Prüfkörper in dieser Zeit die Möglichkeit haben Feuchtigkeit abzugeben, werden zur selben Zeit mit dem Wasser auch Chloride an die Oberfläche transportiert. Da die Prüfkörper vor dem Fräsen eben geschliffen wurden, wurde mit dem Betonmehl auch Chlorid abgetragen, das damit im Tiefenprofil nicht berücksichtigt wurde.

Um die Ergebnisse besser vergleichen zu können, und so die Wirkung der Applikation besser darstellen zu können, werden die Prüfkörper nochmals in Gruppen, die sich aufgrund der applizierten Menge an Paraffindispersion und den Rahmenbedingungen der Versuchsdurchführung ergeben haben, gesondert dargestellt.



Ergebnisse der Chloridkonzentrationsmessungen der I. Versuchsreihe:

Abbildung 2.23: Ergebnisse Bulk Diffusion Test der Prüfkörper des ersten Versuchsdurchganges

Trotz gleichem Wasseraufnahmeverhalten (siehe Abb. 2.21) der in Abbildung 2.23 dargestellten, applizierten Prüfkörper I\_TP\_96 und I\_TP\_128 sind die Ergebnisse aus der Analyse der Bohrmehlproben widersprüchlich. Wie in Abbildung 2.23 zu erkennen ist, ist die Chloridkonzentration, unabhängig von der Tiefe der entnommenen Bohrmehlprobe, im Prüfkörper I\_TP\_128 ungleich höher, als jene von I\_TP\_96. Gleichwohl der Prüfkörper I\_TP\_128 um 46 Tage kürzer der 2,8 Molaren NaCl-Lösung

ausgesetzt wurde (siehe Abbildung 2.26) und die applizierte Paraffinmenge mit 128 g/m<sup>2</sup> um 30% größer war als jene des Prüfkörpers I TP 96, ist eine höhere Chloridkonzentration feststellbar. Die Folgerung daraus, dass der Prüfkörper I TP 96 aus einem anderen Grund als der Menge an applizierten Paraffin und der Dauer der Exposition weniger Chlorid aufgenommen hat macht ein Vergleich mit Abb. 2.22 deutlich. I TP 96 weist die niedrigste Chloridkonzentration aller Prüfkörper auf, trotz der geringsten Menge an appliziertem Paraffin, wohingegen I TP 128 ähnliche Ergebnisse liefert, wie jene Prüfkörper, die nicht appliziert wurden. Der Grund hierfür kann entweder in einer Unregelmäßigkeit bei der Herstellung der Prüfkörpers, bzw. Gewinnung der Bohrmehlproben liegen, oder es wurden Fehler bei den Messungen des Chloridgehalts oder der Auswertung der Messergebnisse gemacht. Dies ist jedoch aufgrund der großen Anzahl der durchgeführten Messungen und der Messmethodik<sup>27</sup> unwahrscheinlich. Da die unbehandelten Prüfkörper, wie bereits erwähnt, ein ähnliches Tiefenprofil wie I TP 128 aufweisen, jedoch die Messungen an den Prüfkörpern, die mit einer größeren Menge als  $128 \text{ g/m}^2$  Paraffindispersion appliziert wurden, geringere Chloridkonzentrationen ergeben (siehe Abbildung 2.24), scheint es offensichtlich, dass die Eindringhemmung gegenüber Chlor-Ionen des Prüfkörpers I TP 96 wesentlich besser ist, als zu erwarten war. Aufgrund mangelnder vergleichbarer Ergebnisse, ist es im Zuge dieser Arbeit nicht möglich, die Ursache für die erhaltenen Messergebnisse für den Prüfkörper I TP 96 zu eruieren.

<sup>&</sup>lt;sup>27</sup> Messungen wurden tw. an Bohrmehlproben mehrmals durchgeführt. Bohrmehlproben eines Prüfkörpers wurden alternierend mit Bohrmehlproben anderer Prüfkörper untersucht.



Ergebnisse der Chloridkonzentrationsmessungen der II. Versuchsreihe:

Abbildung 2.24: Ergebnisse Bulk Diffusion Test der Prüfkörper des II. Versuchsdurchgangs

Die in Abb. 2.24 dargestellten Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Effizienz der Paraffinapplikation in Hinblick auf die aufgebrachte Menge von 150g/m<sup>2</sup> und 300g/m<sup>2</sup> scheinbar keinen nennenswerten Unterschied erkennen lässt. So kann aufgrund der in Abb. 2.25 abgebildeten Resultate keine eindeutige Aussage über einen besseren Schutz aufgrund einer applizierten Menge von 150 g/m<sup>2</sup> oder 300 g/m<sup>2</sup> an Paraffindispersion gegenüber dem Eintrag von Chloriden getätigt werden. Doch ist zumindest im oberflächennahen Bereich der applizierten Prüfkörper eine geringere Chloridkonzentration als bei dem unbehandelten Prüfkörper zu erkennen.<sup>28</sup> Des Weiteren ist die längere Expositionsdauer der Prüfkörper II TP1 300 und II TP2 300 zu berücksichtigen.

Einen besseren Vergleich der Ergebnisse lassen Abbildung 2.28 und 2.29 zu, in denen die Messergebnisse jener Prüfkörper gesondert dargestellt sind, die eine ähnlich langen Zeitdauer der NaCl-Lösung ausgesetzt wurden.

<sup>&</sup>lt;sup>28</sup> Trotz einer längeren Expositionsdauer (vgl. hierzu Tab.2.3).



Ergebnisse der Chloridkonzentrationsmessungen der unbehandelten Prüfkörper der I. und II. Versuchsreihe:



Wie man in Abbildung 2.25 erkennen kann, liegen die Messergebnisse der unbehandelten Prüfkörper aus den beiden Versuchsdurchgängen dicht zusammen. Vergleicht man die Ergebnisse aus der Analyse der Betonmehlproben ab einer Tiefe von 4 mm, lässt sich feststellen, dass die Probekörper in einem Wertebereich von ca. 3-5 Masse-%, bezogen auf den Zementgehalt, eine scheinbar konstante Chlorid-konzentration aufweisen. Auffällig ist der plötzliche Abfall der Chloridkonzentration in einer Tiefe von ca. 3 mm, wobei alle drei unbehandelten Prüfkörper einen ähnlichen Verlauf der Chloridkonzentration aufzeigen. Eine Erklärung für diesen Umstand konnte im Zuge der Versuchsauswertung im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht gefunden werden.

In Abbildung 2.26 sind die Versuchsdauern der einzelnen Prüfkörper dargestellt. Aufgrund der Dauer der Exposition werden die Prüfkörper in zwei Gruppen aufgeteilt (vgl. Tab. 2.3):

- Prüfkörper mit einer Versuchsdauer von 101-114 Tage (siehe Abbildung 2.27)
- Prüfkörper mit einer Versuchsdauer von 147-155 Tage (siehe Abbildung 2.28)



Abbildung 2.26: Dauer der Exposition der Prüfkörper für den Bulk Diffusion Test in Tagen<sup>29</sup>

Ergebnisse der Chloridkonzentrationsmessungen der Prüfkörper mit einer Versuchsdauer von 101-114 Tagen



Abbildung 2.27: Chloridkonzentration der Prüfkörper mit einer Expositionsdauer von 101-114 Tagen

Abbildung 2.27 zeigt die Messergebnisse jener Prüfkörper, die der NaCl-Lösung einer Zeitdauer von 101-114 Tagen ausgesetzt waren. Deutlich zu erkennen ist der ähnliche,

<sup>&</sup>lt;sup>29</sup> Für den Prüfkörper I\_UNB1\_0 liegen keine Informationen über die tatsächliche Versuchsdauer vor.

wenn auch nicht idente Verlauf der Chloridkonzentration der Prüfkörper II\_TP1\_150 und II\_TP2\_150. Die unbehandelten Prüfkörper weisen im oberflächennahen Bereich eine höhere Chloridkonzentration auf. Aufgrund der in Abbildung 2.28 gezeigten Resultate kann man annehmen, dass eine Menge von 150 g/m<sup>2</sup> zwar Auswirkungen auf die Aufnahme von Chloriden hat, die Chloridkonzentration sich jedoch mit zunehmenden Abstand zur Betonoberfläche die der des unbehandelten Prüfkörpers annähert. Es wird davon ausgegangen, dass das bis in eine Tiefe von 2-3 mm eingedrungene Paraffin dafür verantwortlich ist. In den Bereich im Chloridtiefenprofil, in dem sich der mit Paraffin behandelte Prüfkörper sich nicht mehr von dem unbehandelten Prüfkörper unterscheidet, sind die gemessenen Chloridkonzentrationen ähnlich. Der Chloridkonzentrationsverlauf des Prüfkörpers I\_TP\_128 ist unstetig. Es ist keine abfallende Tendenz mit zunehmender Tiefe erkennbar. Im Gegensatz zu den weiteren in Abbildung 2.27 dargestellten Prüfkörpern scheint die Chloridkonzentration ab einer Tiefe von 8-9 mm wieder anzusteigen.

Ergebnisse der Chloridkonzentrationsmessungen der Prüfkörper mit einer Versuchsdauer von 147-155 Tagen:



Abbildung 2.28: Chloridkonzentration der Prüfkörper mit einer Expositionsdauer von 147-155 Tagen

Die in Abbildung 2.28 abgebildeten Resultate der Chloridkonzentrationsmessung der Prüfkörper, die 147-155 Tage der NaCl-Lösung ausgesetzt wurden, lässt erkennen, dass in oberflächennahen Schichten die Chloridkonzentration der applizierten Prüfkörper geringer ist als jene der unbehandelten Prüfkörper <sup>30</sup>. Abbildung 2.28 lässt des Weiteren die Folgerung zu, dass es zu einer geringfügigen Verbesserung der Eindringhemmung durch Applikation einer Paraffindispersion in einer Menge von mindestens 300 g/m<sup>2</sup> erzielen lässt. Dies wird durch Versuchsergebnisse, die im Zuge einer an diese Arbeit anschließenden Diplomarbeit [CAR07] gewonnen wurde, bestätigt. Die Versuchsdauer betrug nur 45 Tage, der Chloridgehalt wurde in Schichten zu 5 mm bis in eine Tiefe von 30 mm bestimmt. Der dabei gemessene Chloridgehalt, fällt stetig mit zunehmender Tiefe<sup>31</sup>. Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass, auch wenn nur geringfügig, sich aufgrund einer Applikation von 300 g/m<sup>2</sup> eine Verbesserung des Widerstandes gegen Eindringen von Chloriden erzielen lässt.

<sup>&</sup>lt;sup>30</sup> I\_TP\_96 weist zwar ebenfalls eine geringere Konzentration auf, muss aber, wie bereits erwähnt, aufgrund der wesentlichen Abweichung im Vergleich zu den Ergebnissen der restlichen Prüfkörper übergangen werden.

<sup>&</sup>lt;sup>31</sup> Es wurde zur Ermittlung der Chloridkonzentration das gleiche Analyseverfahren angewendet wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben.

## 2.4.2 Versuchsergebnisse Salt Ponding Test

#### Wasseraufnahmetest:

Wie bei den Prüfkörpern für den ersten Versuchsdurchgang des Bulk Diffusion Tests, wurde das Wasseraufnahmeverhalten der Prüfkörper für den ersten Versuchsdurchgang des Salt Ponding Tests mittels Pleyer'schen Prüfröhrchen untersucht. In Abbildung 2.29 ist ersichtlich, dass der Prüfkörper I\_TP\_64 mit 2,2 l/(m<sup>2</sup> $\sqrt{h}$ ) einen höheren Wasseraufnahmekoeffizienten aufweist als der Prüfkörper I\_TP\_96 mit 0,4 l/(m<sup>2</sup> $\sqrt{h}$ ). Trotz dem höheren Wasseraufnahmekoeffizienten ist dieser im Vergleich zum unbehandelten Beton relativ niedrig<sup>32</sup>.



WNB-Test (D30mm) Prüfkörper für Salt Ponding Test

Abbildung 2.29: Ergebnisse Wasseraufnahmetest nach Pleyers an den Prüfkörpern des Salt Ponding Tests

#### Ergebnisse der Chloridkonzentrationsmessungen

Die Chloridkonzentration der Betonmehlproben wurde durch das in Kapitel 2.1.1 beschriebene Verfahren ermittelt. Die folgenden in Diagrammform dargestellten Ergebnisse der Chloridkonzentrationsmessung beziehen sich auf den Zementgehalt des Frischbetons in M-%, die Frischbetonzusammensetzung ist in Kapitel 2.2.2 angegeben.

 $<sup>^{32}</sup>$  vgl. mittlerer Wasseraufnahmekoeffizient des unbehandelten Betons von 3,4 l/(m²  $\sqrt{h})$  (siehe Kap. 2.2.2)





Abbildung 2.30: Ergebnisse der Chloridkonzentrationsmessungen Salt Ponding Test des I. und II. Versuchsdurchganges<sup>33</sup>

Abbildung 2.30 zeigt die Resultate aus den Chloridkonzentrationsmessungen zum I. und II. Versuchsdurchgang des Salt Ponding Test. Um die Versuchsergebnisse besser interpretieren zu können, sind in Abbildung 2.31 die Versuchsdauern des jeweiligen Prüfkörpers angegeben (vgl. Tabelle 2.6).

Daraus wird ersichtlich, dass aufgrund der unterschiedlichen Versuchsdauern der ersten und zweiten Versuchsreihe es schwer ist die Ergebnisse zu interpretieren. Die unterschiedlich lange Exposition ergab sich aus der Entscheidung, die Prüfkörper bis zu dem Zeitpunkt der Bohrmehlgewinnung der NaCl-Lösung auszusetzen.

 $^{33}$  Die Prüfkörperbezeichnung setzt sich aus drei Teilen, die wie folgt den Prüfkörper beschreiben, zusammen: X\_Y\_Z;

Z die Menge der applizierten Paraffindispersion

angibt.

wobei X den Versuchsdurchgang I bzw. II,

Y die Art der Applikation (tiefenpenetriert oder unbehandelt),



Abbildung 2.31: Dauer der Exposition der Prüfkörper für den Salt Ponding Test



Ergebnisse der Chloridkonzentrationsmessungen der I. Versuchsreihe:

Abbildung 2.32: Versuchsergebnisse Salt Ponding Test des ersten Versuchsdurchgangs

Abbildung 2.32 zeigt die Versuchsergebnisse des ersten Durchgangs. Die Prüfkörper wurden 105-140 Tage (siehe dazu Abbildung 2.31) mit einer 3%-igen NaCl- Lösung beaufschlagt. Durch die unterschiedlich lange Expositionsdauer der Prüfkörper sind die Ergebnisse nur bedingt vergleichbar. Eindeutig zu erkennen ist die niedriger werdende Chloridkonzentration der mit Paraffin applizierten Prüfkörper mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche. Im Gegensatz zu den unbehandelten Prüfkörpern, deren Chloridkonzentrationen sich in einem Wertebereich einpendeln, ist bei den Prüfkörpern I\_TP\_96 und I\_TP\_64 eine abfallende Tendenz zu beobachten. Die Messergebnisse, die Prüfkörper I\_UNB1\_0 liefert, liegen auf einem sehr niedrigen, aber konstantem Niveau. Trotz der längeren Versuchsdauer dieses Prüfkörpers ist die Chloridkonzentration niedriger als jene von Prüfkörper I\_UNB2\_0.

Ergebnisse der Chloridkonzentrationsmessungen der II. Versuchsreihe:





Die Messergebnisse des zweiten Versuchsdurchgangs zeigen, dass trotz einer längeren Versuchsdauer im Vergleich zum ersten Versuchsdurchgang (vgl. Abbildung 2.31), weniger Chloride in die Prüfkörper eingedrungen sind. Als mögliche Ursache kann der Umstand, dass eine größere Menge an Paraffin aufgetragen und durch Wärmebehandlung in den Beton eingebracht wurde, angeführt werden. Dies ist jedoch aufgrund der in diesem Versuchsdurchgang erhaltenen Ergebnisse nicht verifizierbar, da die Versuchsergebnisse streuen und eine eindeutige Aussage daher nicht möglich ist. Des Weiteren ist zu erwähnen, dass die Messergebnisse, die der unbehandelte Prüfkörper II\_UNB\_0 ähnlich denen der oberflächenbehandelten Prüfkörper sind.





Abbildung 2.34: Versuchsergebnisse Salt Ponding Test der unbehandelten Prüfkörper

In Abbildung 2.34 zeigt sich, dass die bei den unbehandelten Prüfkörper I\_UNB1\_0 und II\_UNB\_0 gemessenen Chloridkonzentrationen, unabhängig von der Tiefe der entnommenen Bohrmehlproben, konstant bleiben und sich in dem Wertebereich von den mit 150 g/m<sup>2</sup> und 300 g/m<sup>2</sup> applizierten Prüfkörpern bewegen.

Der Vergleich der Abbildungen 2.32 bis 2.34 macht deutlich, dass die erhaltenen Ergebnisse keinen eindeutigen Aufschluss über die Wirksamkeit der Paraffinapplikation geben. Der Wertebereich der gemessenen Chloridkonzentration bewegt sich im ersten Versuchsdurchgang zwischen 1 und 7, im zweiten zwischen ca. 0,5 und 4,5 Masse -%, bezogen auf den Zementgehalt.

Die Bedingungen für die Prüfkörper waren während der Herstellung und Lagerung identisch. Einzig Versuchsdauer und das Alter der Prüfkörper für den zweiten Durchgang (siehe Abbildung 2.9) können als Unterschied genannt werden.

Wie in [GER04] beschrieben, hängt die Eindringtiefe von Stoffen in den Beton stark vom W/Z-Wert ab. Vergleicht man die Chloridkonzentrationsprofile der Prüfkörper, die mit Paraffin appliziert und anschließend durch Wärmebehandlung tiefenpenetriert wurden, mit jenen die unbehandelt belassen worden sind, und bezieht den W/Z-Wert von 0,7 und das daraus resultierende Porenvolumen mit ein (vergleiche hierzu Kapitel 2.2.2), liegt die Folgerung nahe, dass die Wirksamkeit des Paraffins (bis maximal 300  $g/m^2$ ) bei Verwendung eines Betons mit dieser spezifischen Zusammensetzung nicht unmittelbar ersichtlich ist.

Zu prüfen wäre hier jedoch, ob durch die Wärmebehandlung eventuell Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Betons genommen worden ist, und damit die Aufnahme von Chloriden begünstigt wurde.

Wie in Kapitel 1.8.2 beschrieben, wurden für die Erstellung des Chloridtiefenprofils die Prüfkörper in zehn Schichten zu je 2 mm abgefräst. Das heißt, dass bei einer Prüfkörperhöhe von 4,5 cm die Chloridkonzentration bis zu einem Abstand von 2 cm von der Oberfläche, die mit einer 3%-NaCl-Lösung beschickt wurde, erstellt wurde. Aufgrund der Messergebnisse, kann davon ausgegangen werden, dass Chloride tiefer als zwei Zentimeter in die Prüfkörper eingedrungen sind. Für die gewählte Versuchsdauer kann bezugnehmend auf die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse keine eindeutige Aussage über die Wirksamkeit der Paraffinapplikation getätigt werden. Im Zuge einer an diese Diplomarbeit anschließende Arbeit wurden Versuche, basierend auf den Versuchsaufbau des Salt Ponding Tests [CAR07], durchgeführt. Die Probekörper wurden ebenfalls mit 300 g/m<sup>2</sup> Paraffindispersion appliziert. Die Versuchsergebnisse sind denen des Prüfkörpers II\_TP2\_300 ähnlich, doch wurde dieser 169 Tage der Natriumchlorid-Lösung ausgesetzt, während die Versuchsdauer des in [CAR07] beschriebenen Versuchs nach 77 Tagen zu Ende war. Das Chloridtiefenprofil ist bis zu einer Tiefe von 30 mm erstellt worden.

Die in [CAR07] vorgestellten Ergebnisse zeigen eine Reduktion der Chloridkonzentration als Folge einer Applikation von 300 g/m<sup>2</sup> Paraffindispersion. Es muss jedoch erwähnt werden, dass trotz der erkennbaren Verbesserung des Eindringwiderstandes gegenüber Chloriden, diese geringfügig ist.

# 2.4.3 Versuchsergebnisse Rapid Migration Test

In Abbildung 2.35 sind die Ergebnisse der Chloridkonzentrationsmessungen für den Migrationstest dargestellt. Die Prüfkörperbezeichnung gibt die applizierte Menge an Paraffindispersion an.



Abbildung 2.35: Versuchsergebnisse der Chloridkonzentrationsmessung im Kalkwasserreservoir in ppm aller Prüfkörper

In Abbildung 2.35 ist zu erkennen, dass die tendenzielle Steigerung der Chloridkonzentration mit der Zeit bei dem unbehandelten Probekörper höher ist, als bei den mit Paraffin applizierten Probekörpern. Zu den in Abbildung 3.25 dargestellten Ergebnissen muss erwähnt werden, dass hier nur ein kleiner Teil der ausgewerteten Resultate aus den Versuchsreihen präsentiert werden. Ein Teil der Prüfkörper war fehlerhaft (siehe dazu Kapitel 2.1.3) und lieferten keine brauchbaren Ergebnisse.

Gut zu erkennen ist die größere Eindringhemmung der Prüfkörper, deren Oberfläche mit Paraffindispersion behandelt worden ist.

Der Durchschlag der Chloride, der den Übergang von instationärem zum stationärem Zustand markiert, erfolgt, wie Abbildung 2.36 zeigt, im Vergleich zum unbehandelten Prüfkörper um ca. 2 Stunden später. Des Weiteren steigt die Chloridkonzentration weniger stark an.

Die Prüfkörper, deren Oberfläche mit 80 g/m<sup>2</sup> beziehungsweise mit 150 g/m<sup>2</sup> an Paraffindispersion behandelt worden sind, zeigen einen ähnlichen Anstieg der Chloridkonzentration wie jene mit 300 g/m<sup>2</sup>, doch ist auch hier zu erkennen, dass der

Durchschlag der Chloride im Vergleich zu den mit 300 g/m<sup>2</sup> behandelten Prüfkörper früher erfolgt sein muss (vgl. Abbildung 2.37 und 2.38).

Die Ergebnisse der Chloridkonzentrationsmessung im Kalkwasserreservoir der Prüfkörper, deren Oberfläche mit Paraffindispersion behandelt worden sind, liegen eng beieinander. Daraus kann man folgern, dass die hier gewählte Menge an Paraffin scheinbar keinen Unterschied in der Erhöhung des Eindringwiderstandes gegenüber Chloriden macht.



Abbildung 2.36: Vergleich der Messergebnisse der Chloridkonzentration sowie des Durchschlagzeitpunkts des unbehandelten Prüfkörpers UNB und der mit 300g/m<sup>2</sup> behandelten Prüfkörper

Während des Versuchs wurde ebenfalls die Stromstärke aufgezeichnet. In Abbildung 2.37 ist zu erkennen, dass die Entnahme von den chloridhältigen Kalkwasserproben zur Bestimmung des Chloridgehalts und der unmittelbar darauffolgenden Ergänzung durch chloridfreies Kalkwasser, immer einen Abfall der Stromstärke zur Folge hat. Durch die Chloride, die durch den Probekörper in das Kalkwasserreservoir gelangen, erhöht sich die Leitfähigkeit und die Stromstärke steigt wieder an. In Abbildung 2.38 sind die Messergebnisse jener Prüfkörper dargestellt, bei denen nach Entnahme der chloridhältigen Kalkwasserproben kein chloridfreies Kalkwasser nachgefüllt wurde. Es fällt auf, dass der Verlauf der Stromstärke konstant ist, und nicht wie in Abbildung 2.37



Abbildung 2.37: Ergebnisse der Chloridkonzentrationsmessung und der während des Versuches aufgezeichneten Stromstärke in A



Abbildung 2.38: Ergebnisse der Chloridkonzentrationsmessung und der während des Versuches aufgezeichneten Stromstärke in A

In Abbildung 2.39 ist die während des Versuchs angelegte Spannung aufgezeichnet. Der Spannungsabfall ist gering und ist durch die Erwärmung der Stromquelle<sup>34</sup> zu erklären.

<sup>&</sup>lt;sup>34</sup> Labornetzgerät, vgl. Kapitel 2.1.3, Abbildung 2.12

**Stromversorgung Rapid Migration Test** 



Abbildung 2.39: angelegte Spannung Rapid Migration Test



**Temperaturmessung Rapid Migration Test** 

Abbildung 2.40: Temperaturverlauf Rapid Migration Test

Bezüglich der Temperatur kann angemerkt werden, dass die vorhandenen Schwankungen für die gewählten Bedingungen gering und die Auswirkungen daraus vernachlässigbar sind.

# 3 Zusammenfassung

Eine häufige Ursache für Schäden an Stahlbetontragwerken ist chloridinduzierte Korrosion der Bewehrung. Möchte man die Dauerhaftigkeit von Bauwerken aktiv gewährleisten, ist es notwendig, das Bauwerk, abhängig von den ihm ausgesetzten Umwelteinflüssen, zu schützen.

Die vorliegende Arbeit hatte primär zum Ziel, abgestimmt auf jene Transportprozesse, durch die Chloride in den Beton eindringen, Versuchsaufbauten zur Beschreibung des Eindringwiderstands gegen Chloride zu adaptieren und testen.

Betonprobekörper wurden hergestellt und mit Paraffin appliziert, welches durch Wärmebehandlung in den Beton eingebracht wurde. In Anlehnung an die in der Praxis am häufigsten vorkommenden Transportvorgänge, kapillares Saugen und Diffusion, wurden zu diesem Zweck zwei Versuchsaufbauten ausgewählt, die den Eintrag von Chloriden wirklichkeitsnah simulieren: der Bulk Diffusion Test [NT 01] und der Salt Ponding Test [AAS01]. Da die für diese beiden Versuchsanordnungen vorgesehene Versuchsdauer von ca. 90 Tagen einen erheblichen zeitliche Aufwand darstellt und damit eine rasche Prüfung von Beton gegen den Eintrag von Chloriden nicht gestattet, wurde im Zuge dieser Arbeit zusätzlich ein Schnelltest verwendet (Rapid Migration Test), der Ergebnisse zur Effektivität einer Paraffinapplikation in kürzerer Zeit ermöglicht (siehe Kapitel 1.8.3).

Die Entwicklung der Tests und der Verfahrensweise bei der Analyse der Proben gestalteten sich als langwierig, da erst die Ergebnisse der Analyse eventuelle Fehler sichtbar machten.

Die in dieser Diplomarbeit vorgestellten Verfahren zur Evaluierung des Eindringwiderstands gegenüber Chloriden von unbehandelten oder applizierten Betonen geben die Möglichkeit, Betone mit unterschiedlicher Zusammensetzung auf ihr Eigenschaft Chloride aufzunehmen zu untersuchen beziehungsweise zu vergleichen.

Für die gewählte Paraffinapplikation wird festgehalten, dass die erhaltenen Resultate der durchgeführten Tests starken Streuungen unterworfen sind. Für die gewählte Dauer der Versuche, der Art der Applikation und der untersuchten Tiefe der Chlorideindringung ist es nur bedingt möglich, qualitative Aussagen über die Wirkung der Paraffinapplikation zu tätigen. In [CAR07] sind die im Zuge einer weiterführenden

Arbeit erhaltenen Ergebnisse vorgestellt, wobei die Dauer der Long Term Versuche <sup>35</sup> verkürzt wurde, und die während der Durchführung des Rapid Migration Tests aufgetreten Materialfehler korrigiert wurden.

In erster Linie war das Ziel dieser Arbeit, einen Zusammenhang zwischen einer eindringhemmenden Wirkung einer Paraffinapplikation an Betonen und der dabei verwendeten Menge an Paraffindispersion herzustellen. Die Ergebnisse der Versuche zeigen, dass für eine quantitative Bewertung der Paraffinapplikation weitere Versuche notwendig sind. Es sollte darauf Bedacht genommen werden, Herstellung und Lagerung der für die Versuche verwendeten Prüfkörper, sowie die Durchführung der Tests und etwaige Abweichungen von der gewählten Methode genauestens zu dokumentieren. Nur so ist es möglich, die Messergebnisse in einen Bezug zu den gewählten Anfangsund Randbedingungen der Versuchsdurchführung zu bringen.

<sup>&</sup>lt;sup>35</sup> Bulk Diffusion Test und Salt Ponding Test

# 4 Literaturverzeichnis

# Publikationen

- [AND95] Andrade, Cervigon, Recuero, Rio: A Reply to the Discussion by L.Tang and L.-O. Nilsson of the Paper "Calculation of Chloride Diffusivity in Concrete from Migration Experiments in Non-Steady State Conditions", Cement and Concrete Research Vol.25, No.5, pp. 1138-1144, 1995
- [BER04] Bertolini, Elsener, Pedefferi, Polder: *Corrosion of Steel in Concrete*, John Wiley and Sons, Weinheim, 2004
- [BRE03] W.Breit: Kritischer korrosionsauslösender Chloridgehalt-Untersuchung an Mörtelelektroden in chloridhaltigen alkalischen Lösungen, Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf, 2003
- [BRE04] Brem: Numerische Methode zur Modellierung von Stahlkorrosion, Dissertation an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, 2004
- [CAM96] Cammenga, Daum, Gloistein, Steer, Zielasko: *Bauchemie*, Friedrich Vierweg&Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Wiesbaden, 1996
- [CAR07] Jean Maurice Cardon: Untersuchung zur Schutzwirkung verschiedenen Applikationen gegen Chlorideindringung bei Stahlbetonbauten; VA Bâtiment Promotion 52, ENTPE, Juni 2007
- [CAS01] Castellote, Andrade, Alonso: Measurement of the Steady and Non-Steady-State Chloride Diffusion Coefficients in a Migration Test by Means of Monitoring the Conductivity in the Analyte Chamber Comparison with Natural Diffusion Tests, Cement and Concrete Research Vol.31, pp. 1411-1420, Juni 2001

- [CAS02] Castellote, Andrade, Alonso: Accelerated Simultaneous Determination of the Chloride Depassivation Threshold and the Non-Stationary Diffusion Coefficient Values, Corrosion Science 44, pp. 2409-2424, 2002
- [CLI02] Climent, de Vera, Lopez, Viqueira, Andrade: A Test Method for Measuring Chloride Diffusion Coefficients Through Nonsaturated Concrete Part I. The Instantaneous Plane Source Diffusion Case, Cement and Concrete Research Vol.32, pp. 1113-1123, 2002
- [DRE06] Dreyer: *Grundlagen der Bauphysik*, Skriptum zur Vorlesung "Bauphysik I", Technische Universität Wien, 2006
- [END04] Endogdu, Kondratova, Bremner: Determination of Chloride Diffusion
  Coefficient of Concrete Using Open-Circuit Potential Measurements,
  Cement and Concrete Research Vol. 34, pp. 603-609, 2004
- [FRA98] Francy, Francoise: Measuring Chloride Diffusion Coefficients fron Non-Steady State Diffusion Tests, Cement and Concrete Research Vol.28, pp. 947-953, April 1998
- [GER94] Gerdes, Mayer, Wittmann: Application of Reactor Theory to Investigate Migration of Reactive Ions into Concrete, Cn-Chem, International Conference and Exhibition, Karlsruhe, 1994
- [GER04] Gerdes, Huang: Zur Anwendung von Hydrophobierungen für den Schutz von "Offshore"-Bauwerken, International Journal for Restoration, Internationale Zeitschrift für Bauinstandsetzung Vol.10, No.3, pp. 293-306, 2004
- [GLA98] Glass, Stevenson, Buenfeld: *Chloride-Binding Isotherms from the Diffusion Cell Test*, Cement and Concrete Research Vol. 28, No.7, pp.939-945, 1998

- [HUN02] Hunkeler, Ungricht, Merz: Vergleichende Untersuchungen zum Chloridwiderstand von Betonen, Bericht VSS Nr. 568, Zürich, 2002
- [HWA03] Hwan Oh, Yup Jang: Prediction of Diffusivity of Concrete based on Simply Analytic Equations, Cement and Concrete Research Vol. 34, pp. 463-480, 2004
- [KHA04] Khatri, Sirivivatnanon: Charastic Service Life for Concrete Exposed to Marine Environments, Cement and Concrete Research Vol. 34, pp. 745-752, 2004
- [KNO95] Knoblauch, Schneider: *Bauchemie*, 4. neubearbeitete, erweiterte Auflage, Wernerverlag, Düsseldorf 1995
- [KON02] Kong, Ababneh, Frangopol, Xi: Reliability Analysis of Chloride Penetration in Saturated Concrete, Probabilistic Engineering Mechanics Vol.17, pp. 305-315, 2002
- [LAY03] Lay, Liebl, Hilbig, Schießl: New Method to Measure the Rapid Chloride Migration Coefficient of Chloride-Contaminated Concrete, Cement and Concrete Research Vol.34, pp. 421-427, August 2003
- [LEN00] Leng, Feng, Lu: An Experimental Study on the Properties of Resistance toDiffusion of Chloride Ions of fly Ash and Blast Furnace Slag Concrete, Cement and Concrete Research Vol. 30, pp. 989-992, 2000
- [LU 96] Lu: Application of the Nernst-Einstein Equation to Concrete, Cement and Concrete Research Vol. 27, No.2, pp. 293-302, 1997
- [LU02] Lu, Li, Zhang: *Relationship between the Free and Total Chloride Diffusivity in Concrete*, Cement and Concrete Research Vol. 32, pp. 323-326, 2002

- [LUD04] Ludwig Friedl: Experimentelle Untersuchungen zum Transport von Wasser und Chlorid in rezykliertem Beton und zu der daraus ableitbaren Gefahr der chloridinduzierten Stahlkorrosion, Dissertation, Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen, TU München, 2004
- [LUK89] Lukas, Kusterle: Konstruktive Instandsetzung, großflächige Erneuerung, vorbeugender Schutz, und Instandsetzungs-Stahlbetonbauwerken, Betonwerk Sonderverfahren von +Fertigteiltechnik 55, Heft 8, Seite 46-53, 1989
- [LUK02] Lukas: Erhöhung der Dauerhaftigkeit von Baustoffen durch Applikation von Paraffinen, Dissertation an der Technischen Universität Wien, Wien, 2005
- [MAR00] Martinola: *Rissbildung und Ablösung zementgebundener Beschichtungen auf Beton*, Dissertation an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, 2000
- [NOK04] Nokken, Boddy, Hooton, Thomas: *Time Dependent Diffusion in Concrete-Three Laboratory Studies*, Cement and Concrete Research, 2005
- [SET86] Setzer: Transportvorgänge und Porenstruktur, Mitteilungen aus dem Forschungsinstitut des Vereins der österreichischen Zementfabriken, Heft Nr. 39, Seiten 7-17, 1986
- [SMO83] Smolczyk: Zur Bindung des Chlorids im Zementstein, Chloridkorrosion, Mitteilungen aus dem Forschungsinstitut des Vereins der österreichischen Zementfabrikanten, Heft Nr. 36, Wien, 1983
- [STA01] Stark, Wicht: *Dauerhaftigkeit von Beton; Der Baustoff als Werkstoff,* Bauhaus – Universität Weimar, 2001

- [STA02] Stanish, Hooton, Thomas: Testing the Chloride Penetration Resistance of Concrete: A Literature Review, Department of Civil Engineering, University of Toronto, Ontario, 2002
- [STA02a] Stanish, Thomas: The Use of Bulk Diffusion Tests to Establish Time-Dependent Concrete Chloride Diffusion Coefficients, Cement and Concrete Research Vol.33, pp. 55-62, 2002
- [STR95] Streicher, Alexander: A Chloride Conduction Test for Concrete, Cement and Concrete Research, Volume 25, Number 6, pp. 1284-1294, August 1995
- [UNG04] Ungricht: Wasserhaushalt und Chlorideintrag in Beton Einfluss der Exposition und der Betonzusammensetzung, Dissertation an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, 2004
- [XIA07] Xian, Wittmann, Zhao, Giessler: Chloride Penetration into Integral Water Repllent Concrete, Restoration of Buildings and Monuments Vol. 13, No. 1, pp. 17-21, 2007
- [YAN03] Yang, Cho: An Electrochemical Method for Accelerated Chloride Migration Test of Diffusion Coefficient in Cement-Based Materials, Materials and Physics Vol.81, pp. 116-125, März 2003
- [ZHA05] Zhan, Wittmann, Zhao: Relation between the Silicon Resin Profiles in Water Pepellent Treated Concrete and the Effectiveness as a Chloride Barrier, Restoration of Building and Monuments, Bauinstandsetzungen und Baudenkmalpflege Vol. 11, No.1, 35-46, 2005

#### Normen und Richtlinien

- [AAS01] AASHTO-American Association of State Highway and Transportation
  Officials, Standard Method *Test for Resistance of Concrete to Chloride Penetration* AASHTO Designation: T259-02, 2002
- [BAW01]Bundesanstalt für Wasserbau, Chlorideindringwiderstand von Beton,BAW-Merkblatt "Chlorideindringwiderstand", Dezember 2004
- [CEN01] pr EN 14629, Produkte und System für den Schutz und die Instandsetzung von Betontragwerken – Prüfverfahren – Bestimmung des Chloridgehaltes von Festbeton, 2003
- [DIN01] DIN EN 206-1, Beton, Teil 1: Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität, Deutsche Fassung EN 206-1: 2000
- [DIN02] DIN EN 10088-1, Nichtrostende Stähl-Teil 1: Verzeichnisse der nichtrostende Stähle, September 2005
- [EC 01] EUROCODE 2: Bemessung und Konstruktion von Stahlbeton- und Spannbetontragwerken – Teil 1-1: Allgemeine Bemessungsregeln und Regeln für den Hochbau, Deutsche Fassung EN 1992-1-1; 2004
- [NT 01] nordtest method, *NT Build 443, Concrete hardened: Accelerated Chloride Penetration*, Nordic, Council of Ministers, Finland, approved 1995-11,
- [NT 02] nordtest method, NT Build 208, Concrete,hardened:Chloride Content by Volhard Titration, Edition 3, Council of Ministers, Finland, approved 1996-11

- [NT 03] nordtest method, NT Build 492, Concrete, Mortar and Cement Based Repair Materials: Chloride Migration Coefficient from Non-Steady-State Migration Experiments, Council of Ministers, Finland, approved 1999-11
- [ÖN 01] ÖNORM B4710-1: Beton, Teil 1: Festlegung, Herstellung, Verwendung und Konformitätsnachweis, Regeln zur Umsetzung der EN 206-1

## Sonstiges:

- [3MO01] Produktinformation, *Scotch WeldTM DP 8005*, 3M Österreich GmbH, Perchtoldsdorf, 2005
- [FIS72] Lexikon: *Technik und exakte Naturwissenschaften*, Fischer Taschenbuchverlag, Frankfurt ,1972
- [MER01] Merck KG aA: *Bedienungsanleitung Photometer Spectroquant Nova* 60, Darmstadt, 2006
- [POR01]Porotec GmbH.: Bedienungsanleitung Porosimeter 140/440, PorotecVertrieb von wissenschaftlichen Geräten GembH., Hofheim, 2001

# Internet

[AAS02]	AASHTO-American Association of State Highway and Transportation
	Officials, <u>http://wtransportation.org</u>
[NOR01]	Nordic Innovation Centre, http://www.nordicinnovation.net/article.cfm?id=1-834-436
[PLE01]	Pleyers Bau Innovationen GmbH: Herstellerangaben Pleyers. Prüfröhrchen, <u>http://www.pleyers.de</u>
[VWR01]	Messmethode: Chlorid in Beton, VWR, http://de.vwr.com/app/Header?tmpl=/applikationen/ applikationen_chlorid_in_beton.html&langc=de