

# Entwicklung mineralogischer Färbetechniken und ihre Anwendung auf spezifische Betonphasen zur Analyse der Zusammensetzung von zementgebundenen Baustoffen



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr.rer.nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Marcus Hammer

geb. am 22.07.1972 in Waiblingen

Gutachter:

1. Prof. Dr.Dr. H. Pöllmann
2. Prof. Dr. H.J. Pentinghaus

Halle (Saale), 29.05.2007

**urn:nbn:de:gbv:3-000011895**

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000011895>]



---

# Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis . . . . .	xi
Tabellenverzeichnis . . . . .	xvii
<b>1 Problemstellung</b>	<b>3</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Der Baustoff Beton . . . . .	5
2.1.1 Betoneigenschaften . . . . .	6
2.1.1.1 Festigkeit . . . . .	6
2.1.1.2 Dichte . . . . .	7
2.1.1.3 Porosität . . . . .	7
2.1.1.4 Analysemethoden . . . . .	8
2.1.2 Ausgangsmaterialien . . . . .	8
2.1.2.1 Zementklinker . . . . .	8
2.1.2.2 Anmachwasser . . . . .	10
2.1.2.3 Zuschlag . . . . .	11
2.1.2.4 Betonzusatzmittel . . . . .	13

---

2.1.3	Zementhydratation . . . . .	14
2.1.3.1	C-S-H Phasen . . . . .	17
2.1.3.2	Portlandit . . . . .	18
2.1.3.3	Aluminatphasen . . . . .	18
2.1.4	Wasser/Zement-Wert . . . . .	18
2.1.5	Zementsteinkorrosion . . . . .	21
2.2	Festbetonanalyse . . . . .	22
2.2.1	Gängige Prüfmethode n . . . . .	23
2.2.2	Nachteile der gängigen Prüfmethode n . . . . .	23
2.3	Neuer Ansatz zur Betonanalyse . . . . .	23
2.3.1	Zielsetzung . . . . .	23
2.3.1.1	Vereinfachung der Verfahren . . . . .	24
2.3.1.2	Mögliche Angriffspunkte . . . . .	24
2.3.2	Lösungsansatz: Selektive Färbung von Zementmineralen . . . . .	24
2.3.2.1	Porositätsbestimmung . . . . .	25
2.3.2.2	Farbkontrast . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Stand der Technik</b>	<b>27</b>
3.1	Analysemethoden für ausgehärteten Beton . . . . .	27
3.1.1	Bestimmung der Zusammensetzung (DIN 52 170) . . . . .	27
3.1.2	Wasser-/Zementwert . . . . .	29
3.1.3	Carbonatisierungstiefe . . . . .	31



---

3.1.4	Wasseraufnahme Betonbruch DIN 1097 . . . . .	31
3.2	Färbemethoden . . . . .	32
3.2.1	Bekannte Farbstoffe aus dem Bauwesen . . . . .	33
3.2.1.1	Phenolphthalein . . . . .	33
3.2.1.2	Kaliumhexacyanoferrat (II) . . . . .	33
3.2.1.3	Natriumhexanitrocobalat(III) / Rhodamin B . . . . .	33
3.2.1.4	Uranylacetat . . . . .	33
3.2.1.5	Bariumchlorid-Kaliumpermanganat . . . . .	34
3.2.2	Bekannte Farbstoffe aus der Mineralogie . . . . .	34
3.2.2.1	Trypanblau . . . . .	35
3.2.2.2	Alizarinrot S (ARS) . . . . .	36
3.2.2.3	Titangelb . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>43</b>
4.1	Probenherstellung . . . . .	43
4.1.1	Alizarinrot S . . . . .	43
4.1.2	Pulverproben . . . . .	44
4.1.2.1	C-S-H Phasen . . . . .	44
4.1.2.2	Calcit . . . . .	44
4.1.2.3	Dolomit . . . . .	45
4.1.2.4	Portlandit . . . . .	45
4.1.2.5	Tobermorit . . . . .	45

---

4.1.2.6	Ettringit . . . . .	45
4.1.2.7	Tricalciumsilicat $C_3S$ . . . . .	46
4.1.2.8	Dicalciumsilicat $C_2S$ . . . . .	46
4.1.2.9	Tricalciumaluminat $C_3A$ . . . . .	46
4.1.3	Zementsteinproben . . . . .	46
4.1.4	Betonproben . . . . .	47
4.1.5	Carbonatisierung . . . . .	49
4.2	Färbung . . . . .	49
4.2.1	pH-Wert der Farblösung . . . . .	49
4.2.2	Färbedauer . . . . .	50
4.2.3	Farbstoffkonzentration . . . . .	50
4.2.4	Pulverproben . . . . .	51
4.2.5	Beton / Zementstein . . . . .	51
4.3	Analysemethoden . . . . .	51
4.3.1	Optisches Mikroskop . . . . .	51
4.3.1.1	Polarisationsmikroskop . . . . .	52
4.3.1.2	Stereomikroskop . . . . .	52
4.3.1.3	Kamera und Bildaufnahmeinstellungen . . . . .	53
4.3.1.4	Geeigneter Farbraum . . . . .	53
4.3.1.5	Bildformat und weitere Analyse . . . . .	55
4.3.2	Röntgenbeugung (XRD) . . . . .	56

---

4.3.2.1	Laborgeräte D8/D5000/Guinier . . . . .	56
4.3.2.2	General Area Detector Diffraction System (GADDS) . . . . .	57
4.3.2.3	Synchrotron-XRD-Beamline / ANKA . . . . .	57
4.3.3	Elektronenmikroskopie (ESEM) . . . . .	57
4.3.4	Rasterkraftmikroskopie (AFM) . . . . .	59
4.3.5	Infrarotspektroskopie (FTIR) . . . . .	59
<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>61</b>
5.1	Die Färbung mit Alizarinrot S (ARS) . . . . .	61
5.1.1	Färbung von Lösungen . . . . .	61
5.1.2	Färbung von Feststoffen . . . . .	62
5.1.2.1	Einfluss der Oberflächenladung von Feststoffen . . . . .	63
5.1.2.2	Löslichkeit der Ca-Minerale . . . . .	64
5.1.2.3	Einfluss der Feststoffoberfläche . . . . .	64
5.1.2.4	Einfluss von Feuchte und Temperatur auf die Färbung . . . . .	65
5.1.2.5	Einfluss von organischen Lösungsmitteln . . . . .	66
5.2	Analyse des ARS-Färbemechanismus . . . . .	66
5.2.1	Röntgendiffraktometrie (XRD) . . . . .	67
5.2.2	Infrarotspektroskopie . . . . .	68
5.2.3	AFM-Untersuchungen Calcit/ARS . . . . .	69
5.3	ARS-Färbung von reinen Betonphasen . . . . .	70
5.3.1	Quarz / Silicagel . . . . .	71

---

5.3.2	Dolomit . . . . .	71
5.3.3	Calcit/Vaterit/Aragonit . . . . .	72
5.3.4	C-S-H-Gel . . . . .	73
5.3.4.1	C/S = 0.66 . . . . .	76
5.3.4.2	C/S = 0.83 . . . . .	77
5.3.4.3	C/S = 1.0 . . . . .	78
5.3.4.4	C/S = 1.20 . . . . .	78
5.3.5	Tobermorit (Porenbeton) . . . . .	79
5.3.6	Portlandit . . . . .	80
5.3.7	Calcium-Aluminatphasen . . . . .	80
5.3.7.1	Trisulfat (AFt/Ettringit) . . . . .	80
5.3.7.2	Monophasen (AFm) . . . . .	82
5.4	ARS-Färbung von reinen Zementklinkerphasen . . . . .	83
5.4.1	Tricalciumsilicat C <sub>3</sub> S . . . . .	84
5.4.2	Dicalciumsilicat C <sub>2</sub> S . . . . .	84
5.4.3	Tricalciumaluminat C <sub>3</sub> A . . . . .	85
5.5	ARS-Färbung von Laborzementstein/Beton . . . . .	86
5.5.1	Zementsteinoberflächen . . . . .	86
5.5.2	Betonoberflächen . . . . .	87
5.6	Analyse des Wasser/Zement-Werts . . . . .	88
5.6.1	Farbintensität von Zementsteinoberflächen . . . . .	89

---

5.6.1.1	Ungefärbter Zementstein . . . . .	89
5.6.1.2	Färbung mit ARS1 und ARS7 . . . . .	90
5.6.1.3	Färbung mit ARS12 . . . . .	91
5.6.2	Betonproben . . . . .	93
5.6.3	Hydratationsgrad . . . . .	94
5.6.3.1	XRD / Rietveld-Untersuchung von Zementstein . . . . .	94
5.6.3.2	Vergleich Rietveld-Ergebnisse mit Färbeergebnissen . . . . .	98
5.6.4	Potential von ARS für die w/z-Wert Analyse . . . . .	99
5.7	Analyse der Carbonatisierungsfront . . . . .	100
5.7.1	Zementsteincarbonatisierung . . . . .	100
5.7.2	Vergleich von Phenolphthalein und ARS . . . . .	103
5.7.3	Ortsaufgelöste XRD-Untersuchung der Carbonatisierungsfront . . . . .	103
5.7.4	EDX-Untersuchung der Carbonatisierungsfront . . . . .	104
5.7.5	Einfärbung Carbonatisierungszeitreihe . . . . .	105
5.7.6	Einfärbung w/z-Wertreihe . . . . .	106
5.7.7	Einfärbung carbonatisierter Beton . . . . .	107
5.7.8	Potential von ARS für die Analyse der Carbonatisierungstiefe . . . . .	108
5.8	Analyse des Zuschlaggehalts und der Sieblinie . . . . .	110
5.8.1	Neuer Analyseansatz mit ARS, statistische Voraussetzungen . . . . .	110
5.8.2	Probenpräparation . . . . .	111
5.8.3	pH-Werte und Färbedauer . . . . .	112

---

5.8.4	Rechnergestützte Bildanalyse . . . . .	113
5.8.4.1	Kontrastverstärkung . . . . .	113
5.8.5	Quantitative Analyse . . . . .	116
5.8.6	Automatisierung . . . . .	121
5.8.7	Qualitative Unterscheidung der Zuschläge über pH . . . . .	121
5.8.8	Makroporenerkennung . . . . .	122
5.8.9	Potential von ARS für die Analyse des Zuschlaggehalts . . . . .	124
5.9	Analyse von Betonbruch . . . . .	125
5.9.1	Probeneinbettung . . . . .	125
5.9.2	Schnittfärbung mit ARS . . . . .	127
5.9.3	Anpassung der Analysesoftware . . . . .	128
5.9.4	Potential von ARS für die Analyse von Betonbruch . . . . .	128
5.10	Weitere Untersuchungen . . . . .	129
5.10.1	Analyse der Reaktionskinetik . . . . .	129
<b>6</b>	<b>Diskussion</b>	<b>131</b>
6.1	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	131
6.2	Vorteile durch ARS . . . . .	134
6.3	Ungelöste Probleme mit ARS . . . . .	134
6.4	Ausblick . . . . .	135
6.4.1	ARS . . . . .	135
6.4.1.1	w/z-Wert . . . . .	135

---

6.4.1.2	Zuschlaggehalt/Sieblinie . . . . .	136
6.4.2	Alternative Farbstoffe . . . . .	136
6.4.3	Hochleistungsbetone / Betonzusätze . . . . .	137
6.5	Praktische Anwendbarkeit / Automatisierung . . . . .	137
<b>A</b>	<b>Röntgendiffraktogramme</b>	<b>139</b>
<b>B</b>	<b>Rietveldanalyse</b>	<b>154</b>
<b>C</b>	<b>IR-Spektren</b>	<b>160</b>
<b>D</b>	<b>AFM-Aufnahmen</b>	<b>164</b>
	Literaturverzeichnis . . . . .	167





---

# Abbildungsverzeichnis

2-1	Zuschlag-Sieblinie nach DIN EN 12620 [Deu01a]	12
2-2	Einzelne Zementhydrate über die Hydrationszeit	14
2-3	Betondruckfestigkeit	19
2-4	Porenvolumen	20
3-1	Färbeschema nach Friedman	35
3-2	Strukturformel $\text{H}_2\text{ARS}^-$	36
3-3	$\text{HARS}^{2-}$ Ionenstruktur	36
3-4	$\text{ARS}^{3-}$ Ionenstruktur	37
3-5	Alizarinrot S Bindung an Feststoffe	37
3-6	Calcium - Alizarinrot S Chelatkomplex	38
3-7	links: Protonierung über pH-Wert H-ARS und Ca-H-ARS[Wu94]	39
3-8	Spezifikationen im System Ca-H-ARS [Wu94]	40
4-1	Präparationsschema Pulver / Beton/Zementstein	44
4-2	RGB-Farbraum	54
4-3	CieLa*b*-Farbraum	55

---

5-1	Alizarinrot S-Lösung bei pH1, pH7 und pH12 . . . . .	62
5-2	ARS mit organischen Lösungsmitteln . . . . .	67
5-3	Dolomit gefärbt . . . . .	71
5-4	CaCO <sub>3</sub> -Pulver (gefällt, Hersteller Fluka) gefärbt . . . . .	72
5-5	CaCO <sub>3</sub> -Pulver (Ulmer Weiss) gefärbt . . . . .	73
5-6	Oberflächenladung von CSH über pH-Wert und C/S-Verhältnis . . . . .	75
5-7	C-S-H-Pulver (C/S=0.66) gefärbt . . . . .	76
5-8	C-S-H-Pulver (C/S=0.83) gefärbt . . . . .	77
5-9	C-S-H-Pulver (C/S=1.0) gefärbt . . . . .	77
5-10	C-S-H-Pulver (C/S=1.2) gefärbt . . . . .	77
5-11	Porenbeton (Tobermorit) gefärbt . . . . .	79
5-12	Portlandit (Ca(OH) <sub>2</sub> ) gefärbt . . . . .	80
5-13	Ettringit (Aft) gefärbt . . . . .	81
5-14	Monosulfat (Afm) gefärbt . . . . .	81
5-15	Monocarbonat (Afm) gefärbt . . . . .	82
5-16	Tricalciumsilicat-Pulver gefärbt . . . . .	84
5-17	Dicalciumsilicat-Pulver gefärbt . . . . .	85
5-18	Tricalciumaluminat-Pulver gefärbt . . . . .	85
5-19	frischer Zementstein gefärbt . . . . .	87
5-20	carbonatisierter Zementsteinquerschnitt gefärbt . . . . .	87
5-21	carbonatisierter Beton gefärbt . . . . .	88

---

5-22	Modell für die Färbung von Zementsteinoberflächen . . . . .	90
5-23	ungefärbter Zementstein . . . . .	90
5-24	ARS12 gefärbter Zementstein . . . . .	92
5-25	Farbauswertung von Zementstein mit verschiedenen w/z-Werten . . . . .	93
5-26	Quantitative Phasenanalyse von Zementstein . . . . .	97
5-27	Carbonatisierter Zementsteinquerschnitt . . . . .	101
5-28	ARS-Farbprofil carbonatisierter Zementstein . . . . .	102
5-29	XRD-Vergleich der drei Farbzonen in carb. Zementstein . . . . .	104
5-30	EDX-Mapping der Carbonatisierungsfront . . . . .	105
5-31	Zementstein Carbonatisierungszeitreihe . . . . .	106
5-32	Carbonatisierter Zementstein w/z-Wertreihe . . . . .	107
5-33	carbonatisierter Betonquerschnitt gefärbt . . . . .	108
5-34	Beton ARS1 gefärbt . . . . .	112
5-35	Cie-a* Histogramm von Abb.5-34 und Abb.5-37 . . . . .	113
5-36	RGB-G Histogramm von Abb.5-34 und Abb.5-37 . . . . .	114
5-37	Abb. 5-34 kontrastverstärkt . . . . .	114
5-38	Abb. 5-37 binarisiert . . . . .	115
5-39	Detail aus Abb. 5-37 rot schraffiert die Übergangsflächen . . . . .	116
5-40	Statistische Verteilung der Schnittflächen auf Zuschlagkörnern . . . . .	118
5-41	Ergebnis der Sieblinienanalyse . . . . .	120
5-42	Porenerkennung verschiedene Beleuchtung . . . . .	123

---

5-43	Markierte Makroporen . . . . .	123
5-44	Betonbruch in VariDur3000 ARS1 gefärbt . . . . .	127
5-45	C-S-H-Korn (C/S=0,83) in Epoxid-Harz eingebettet, ARS7 gefärbt . . . . .	129
5-46	BSE-Bild und EDX-Mapping von Abbildung 5-45 . . . . .	130
A-1	Röntgendiffraktogramme Calcit . . . . .	140
A-2	Röntgendiffraktogramm Porenbeton (Tobermorit) . . . . .	141
A-3	Röntgendiffraktogramme C-S-H (C/S 0.66 - 1.2) . . . . .	142
A-4	Röntgendiffraktogramme C-S-H (C/S 0.66), gefärbt mit ARS . . . . .	143
A-5	Röntgendiffraktogramme C-S-H (C/S 1.0), gefärbt mit ARS . . . . .	144
A-6	Röntgendiffraktogramm $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Merck) . . . . .	145
A-7	Röntgendiffraktogramm Dolomit . . . . .	146
A-8	Röntgendiffraktogramm Ettringit (Aft) . . . . .	147
A-9	Röntgendiffraktogramm Monosulfat (Afm) . . . . .	148
A-10	Röntgendiffraktogramm Monocarbonat (Afm) . . . . .	149
A-11	Röntgendiffraktogramme ARS und CaARS . . . . .	150
A-12	Röntgendiffraktogramm $\text{C}_2\text{S}$ . . . . .	151
A-13	Röntgendiffraktogramm $\text{C}_3\text{S}$ . . . . .	152
A-14	Röntgendiffraktogramm $\text{C}_3\text{A}$ . . . . .	153
B-1	Rietveldanalyse von Zementstein mit w/z 0.35 . . . . .	155
B-2	Rietveldanalyse von Zementstein mit w/z 0.40 . . . . .	156
B-3	Rietveldanalyse von Zementstein mit w/z 0.45 . . . . .	157

---

B-4	Rietveldanalyse von Zementstein mit w/z 0.50 . . . . .	158
B-5	Rietveldanalyse von Portlandzementklinker . . . . .	159
C-1	IR-Spektren NaARS und CaARS (Transmission; KBr-Tablette; 1/200) . . . . .	161
C-2	IR-Spektren C-S-H 0.66 (Transmission; KBr-Tablette; 1/200) . . . . .	162
C-3	IR-Spektren C-S-H 1.2 (Transmission; KBr-Tablette; 1/200) . . . . .	163
D-1	AFM-Scan Calcit . . . . .	164
D-2	AFM-Scan Calcit nach 6 Minuten ARS3.5 (oben) bzw. ARS7.5 (unten) . . . . .	165
D-3	AFM-Scan Calcit nach 40 Minuten ARS3.5 (oben) bzw. ARS7.5 (unten) . . . . .	166



# Tabellenverzeichnis

2-1	In der Bauchemie verwendete Abkürzungen . . . . .	9
2-2	Kristalline Phasen in Portlandzementklinker . . . . .	9
2-3	Zusammensetzung der CEM - Zemente . . . . .	10
2-4	Reaktionen von Klinkerphasen mit Wasser . . . . .	15
2-5	Zusammensetzung verschiedener C-S-H Phasen (nach [Gar03]) . . . . .	17
3-1	Optische Eigenschaften von ARS . . . . .	40
4-1	Rezeptur der untersuchten Betonproben . . . . .	48
5-1	Absorbtiionsbanden von NaARS und CaARS . . . . .	69
5-2	pH-Werte nach der Färbung . . . . .	75
5-3	Farbwerte von Zementstein bei ARS7 . . . . .	91
5-4	Mineralphasen in Portlandzementstein . . . . .	96
5-5	Anteil amorpher Phasen bei unterschiedlichen w/z-Werten . . . . .	98
5-6	Faktoren für den Ausgleich von auf der Kante liegenden Schnittfraktionen . .	117
5-7	Statistische Verteilung einer Kornfraktion auf verschiedene Schnittfraktionen	119





# Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand am Institut für Technische Chemie, Wasser- und Geotechnologie am Forschungszentrum Karlsruhe.

Herren Prof. Dr. M. Pöllmann von der Universität Halle (Saale) und Herrn Dr. P. Stemmermann vom Forschungszentrum Karlsruhe möchte ich für die fachliche Betreuung der Arbeit und die Ausfertigung der Referate danken.

Allen meinen Kollegen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich herzlich für ihre Hilfsbereitschaft danken.

Für die Bereitstellung der verschiedenen Zementstein- und Klinkerphasen möchte ich dem Institut für Mineralogie an der Universität Halle danken.

Für Ihre Hilfe bei den XRD-Analysen möchte ich meinen Kollegen Lili Bernotat, Marc Bornefeld, Krassimir Garbev und Andreas Stumm danken. Herrn Krassimir Garbev danke ich darüberhinaus für die Riedveld-Analyse der Zementsteindaten. Für die Durchführungen der XRD- Untersuchungen mit GADDS-Detektor bedanke ich mich bei Frau Eva Detscher vom TZW Karlsruhe.



# Kapitel 1

## Problemstellung

In der Bundesrepublik Deutschland wurden im Jahr 1998 mehr als 33 Millionen Tonnen Zement produziert und in Form von ca. 250 Millionen Tonnen Beton verbaut. Im selben Zeitraum wurden 66 Millionen Tonnen Beton rückgebaut und zu 16% deponiert.

Für den gesamten Lebenszyklus eines Bauwerkes, angefangen von der Qualitätskontrolle nach Fertigstellung über eine eventuelle Versagensanalyse, besonders aber auch für das Baustoffrecycling, sind Werkstoffkenngrößen wie die Zusammensetzung oder die Mikrostruktur des Betons von entscheidender Bedeutung.

Die vorhandenen und in verschiedenen DIN- und EN-Normen festgelegten Analysemethoden für Festbeton sind in vielen Belangen nicht zufriedenstellend. Sie sind meist ungenau und technisch aufwändig, nur wenige Analysen können vor Ort oder von fachfremden Personen durchgeführt werden. In vielen Bereichen ist eine schnelle Bewertung des Baustoffes wünschenswert, die meisten Methoden sind aber sehr langwierig.

Um die gewünschten Kenngrößen schnell und einfach erfassbar zu machen, bieten sich optische Messverfahren an. Sie sind im Allgemeinen einfach anzuwenden und liefern schnell eindeutige Ergebnisse. Die meisten bekannten optischen Messverfahren basieren auf einem Farbkontrast zwischen zwei oder mehreren Phasen oder auf einem graduellen Farbunterschied zwischen verschiedenen chemischen oder physikalischen Strukturen.

In der vorliegenden Dissertation mit dem Thema **„Entwicklung und Anwendung mineralogischer Färbetechniken auf spezifische Betonphasen zur Analyse der Zusammensetzung von zementgebundenen Baustoffen“** werden auf Basis einer mineralogischen Analyse des Zementsteins und verschiedener Färbetechniken neue Methoden zur Festbetonanalyse entwickelt und den bekannten Techniken gegenübergestellt.



# Kapitel 2

## Grundlagen

### 2.1 Der Baustoff Beton

Beton ist einer der wichtigsten modernen Baustoffe. Zu seiner Herstellung werden gemahlener Zementklinker mit Wasser und Zuschlagsmaterialien wie z.B. Kies und Sand gemischt. Die Zementklinkerminerale reagieren mit dem Wasser zu der festen Zementsteinmatrix. Üblich ist ein Massenverhältnis von Wasser zu Zement von 0.4 bis 0.6 und ein Zementanteil von 280 bis 360kg pro m<sup>3</sup> Beton. Die Dichte eines mit dieser Rezeptur und Normalzuschlag hergestellten Betons liegt bei ca. 2.5g/cm<sup>3</sup>.

Die Verwendung von Baustoffen, die eine Matrix aus weitgehend wasserfesten Bindemitteln enthalten, ist jedoch keine Erfindung der Neuzeit. Die ersten wasserfesten Mörtel wurden schon ca. 1000 v. Chr. von den Phöniziern entwickelt, indem den damals üblichen Kalkmörteln ( $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2$  (Luft)  $\rightarrow \text{CaCO}_3$  siehe Abschnitt 2.1.2.1) gemahlene Ziegel beigemischt wurden. Es entstanden so die sogenannten Puzzolankalke, bei denen die in den Ziegeln enthaltenen latent hydraulischen Silikatverbindungen mit dem Anmachwasser und dem  $\text{Ca(OH)}_2$  zu haltbaren, wasserfesten Verbindungen reagierten.

Die Weiterentwicklung zu einem Vorläufer des Betons erfolgte durch die Römer. Das Bindemittel bestand aus Weißkalk, der mit unterschiedlichen Stoffen wie Ziegelmehl oder natürlich vorkommenden Tonen und Gesteinen wie z.B. aus Pozzuoli am Golf von Neapel gemischt wurde. Dazu mischten sie Bruchsteine und erhielten so einen gießbaren, wasserfest erhärtenden Baustoff, das sogenannte opus caementitium.

Entscheidende Fortschritte machte die Entwicklung der Bindemittel erst wieder ab Anfang des 19. Jahrhunderts, als voneinander unabhängig James Parker und Joseph Aspdin je ein Patent für ein Bindemittel erhielten, das durch Brennen von tonhaltigem Kalkstein entsteht. Aspdin benutzte Rohmaterialien von der Insel Portland; daraus entstand der Begriff Portlandzement, der sich auf die Zusammensetzung der Rohmaterialien bezieht.

Diese Bindemittel waren aber noch keine Zemente im heutigen Sinne, da sie nur bei ca. 1100°C gebrannt wurden. William Aspdin, der Sohn von Joseph Aspdin, entdeckte 1843 die Vorteile einer erhöhten Brenntemperatur und stellte damit den ersten modernen Zement her. Das erste deutsche Portlandzementwerk entstand bereits 1855 bei Stettin.

1845 erhielt William Wilkinson ein Patent auf die Stahlbewehrung in Biegegliedern aus Beton. Ab 1884 wird Stahlbeton auch in Deutschland eingeführt. 1928 entwickelte Freysinnet die Vorspannung des Bewehrungsstahles im Beton und legte damit den Grundstein für moderne Spannbetonbauwerke.

In jüngerer Zeit zielt die Entwicklung auf die Verbesserung der Werkstoffeigenschaften der Festbetone, eine leichtere und schnellere Verarbeitbarkeit und auf die Nutzung von Reststoffen aus anderen Industriezweigen bei der Zementklinkerproduktion.

Auf der anderen Seite entstehen durch Rückbau von Bauwerken große Mengen an Betonbruch, der im Sinne der Nachhaltigkeit möglichst hochwertig wiederverwendet werden sollte. Der direkte Einsatz von gebrochenem Altbeton als Zuschlagstoff ist problematisch, weil durch den im Betonbruch befindlichen Zementstein die Festigkeitswerte des Recyclingbetons nur relativ geringe Werte erreichen. Die Verwendung von Betonbruch als Zuschlag ist deshalb in der DIN 4226 - 100 [Deu02] geregelt. Ein gelungenes Beispiel für den Einsatz von Betonbruch als Zuschlag für Recyclingbeton ist das Hundertwasserhaus in Darmstadt.

## 2.1.1 Betoneigenschaften

Der Baustoff Beton besitzt einige Eigenschaften, die ihn von anderen Baustoffen unterscheiden.

### 2.1.1.1 Festigkeit

Eine der wichtigsten technischen Eigenschaften des Betons ist die hohe Druckfestigkeit. Ein üblicher Hochbaubeton erreicht eine Druckfestigkeit von mindestens 25N/mm<sup>2</sup>, Spezialbeton

ne erreichen aber auch Festigkeiten von bis zu  $150\text{N/mm}^2$ . Stahl hat im Vergleich dazu eine Druckfestigkeit von 250 bis  $1200\text{ N/mm}^2$ . Ein Betonwürfel mit 150 mm Seitenlänge kann also mit über 56t belastet werden, ohne zu brechen.

Die Zugfestigkeit von Beton ist wesentlich geringer als seine Druckfestigkeit. Sie liegt nur in der Größenordnung von  $3\text{N/mm}^2$ . An dem Würfel, den man mit über 56t auf Druck belasten kann, kann man also nur mit 6.5t ziehen, ohne dass er versagt.

Die Zug- und Druckfestigkeit des Betons wird im Wesentlichen beeinflusst von:

- Zuschlagquantität (siehe Abschnitt 2.1.2.3)
- Zuschlagqualität (siehe Abschnitt 2.1.2.3)
- Zementsorte (siehe Tabelle 2-3)
- Zementsteinporosität (siehe Abschnitt 2.1.1.3 und 2.1.3)
- Hydratationsgrad des Zementsteins (siehe Abschnitt 5.6.3)

#### **2.1.1.2 Dichte**

Die Dichte des Betons ist primär vom verwendeten Zuschlag abhängig, in geringem Umfang auch von der Zementsorte (siehe Tabelle 2-3) und vom Porengehalt des Zementsteins. Sie bewegt sich von 0.8 bis  $2.0\text{ kg/dm}^3$  bei Leichtbeton, der spezielle Zuschläge wie Styropor oder andere leichte Stoffe wie vulkanisches Tuffgestein oder künstlich erzeugte Luftporen enthält, über Normalbeton mit einer Dichte von 2.0 bis  $2.6\text{ kg/dm}^3$ , bis zu Schwerbeton mit besonders schweren Zuschlägen wie Basalt oder Baryt mit einer Dichte von über  $2.6\text{ kg/dm}^3$ . Leichtbetone werden meist zu Isolierzwecken eingesetzt, die Festigkeitswerte dieser Betone sind im Allgemeinen nicht sehr hoch. Schwerbetone dagegen eignen sich beispielsweise zur Abschirmung von Strahlung.

#### **2.1.1.3 Porosität**

Die Porosität des Betons wird bei den meisten Betonen primär von der Zementsteinmatrix generiert. Auf die Entstehung der Porosität wird im Abschnitt 2.1.3 näher eingegangen. Grundsätzlich sollte die Porosität möglichst niedrig sein. Dadurch wird das Eindringen von

betonschädlichen Fremdstoffen wie CO<sub>2</sub> oder salzhaltigen Wässern verhindert. Die Festigkeit des Zementsteins nimmt mit steigender Porosität ab.

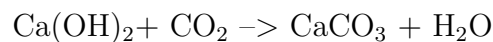
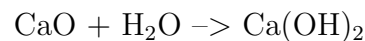
#### 2.1.1.4 Analysemethoden

Für die verschiedenen Betoneigenschaften existieren verschiedene, zum Teil sehr aufwändige Analysemethoden (siehe Abschnitt 3.1). Mit der neuentwickelten Färbemethode können von den oben genannten Materialeigenschaften die Zuschlagquantität, die Zuschlagqualität und die Zementsteinporosität analysiert werden. Aus den so gewonnenen Daten lassen sich dann Rückschlüsse auf die technisch wichtigen Betoneigenschaften wie Zug- und Druckfestigkeit oder die Resistenz gegen Korrosion ziehen.

### 2.1.2 Ausgangsmaterialien

#### 2.1.2.1 Zementklinker

Als Bindemittel kommt in Beton normalerweise Zement zum Einsatz. Zement ist ein hydraulisches Bindemittel. Er erhärtet unter der Aufnahme von Wasser und ist nach der Erhärtung gegen Wasser beständig. Dadurch ist er klar gegenüber den nichthydraulischen Bindemitteln wie Luftkalk oder Gips abgrenzbar, da diese zwar auch mit Wasser angemacht werden, aber nach der Erhärtung nicht wasserresistent sind. Im Fall von Luftkalk reagiert Wasser mit Calciumoxid zu Calciumhydroxid (gelöschter Kalk), das dann mit CO<sub>2</sub> der Luft zu Kalkstein reagiert.



Im Fall von Gips reagiert Halbhydrat mit Wasser zu Gipsstein.



Bei den hydraulischen Bindemitteln ist neben Kalk und Wasser zusätzlich Kieselsäure und/oder Aluminiumoxide an der Reaktion beteiligt. Da in der Zementchemie nur wenige, immer wie-



Tabelle 2-1: In der Bauchemie verwendete Abkürzungen

Chemische Formel	Abkürzung
CaO	C
SiO <sub>2</sub>	S
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F
SO <sub>3</sub>	$\bar{S}$
CO <sub>2</sub>	$\bar{C}$
H <sub>2</sub> O	H

Tabelle 2-2: Kristalline Phasen in Portlandzementklinker ((CEM I) nach [Här94],[Mül02])

Formel	Bezeichnung	Abkürzung	Gehalt [M.-%]
3CaO*SiO <sub>2</sub>	Tricalcium-silikat, Alit	C <sub>3</sub> S	45–80
2CaO*SiO <sub>2</sub>	Dicalcium-silikat, Belit	C <sub>2</sub> S	0–32
3CaO*Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tricalcium-aluminat	C <sub>3</sub> A	7–15
2CaO(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Calcium-aluminat-ferrit	C <sub>2</sub> (A,F)	4–14

derkehrende chemische Bausteine miteinander reagieren, wurden die in Tabelle 2-1 aufgeführten Abkürzungen eingeführt.

Zur Herstellung von Zementklinker werden normalerweise Kalkstein und Lehm oder Ton vermischt und bis auf 1450°C aufgeheizt. Die grundsätzlichen Reaktionen können in drei Gruppen aufgeteilt werden [Tay90]:

- Reaktionen unterhalb etwa 1300°C. Bis zu dieser Temperatur wird Calcit in CaO und CO<sub>2</sub> aufgespalten. Die Tonminerale werden zersetzt. Aus den Zersetzungsprodukten der Tonminerale und CaO wird Dicalciumsilikat (C<sub>2</sub>S, Belit), Tricalciumaluminat (C<sub>3</sub>A) und Calcium-aluminat-ferrit (C<sub>2</sub>(A,F)) gebildet.
- Reaktionen zwischen 1300°C und 1450°C. In diesem Temperaturbereich entsteht eine Schmelze, die hauptsächlich aus C<sub>3</sub>A und C<sub>2</sub>(A,F) besteht. Bei 1450°C sind ca. 20-30% der Mischung flüssig. Ein großer Teil des C<sub>2</sub>S und nahezu alles CaO reagieren in dieser Schmelze zu Tricalciumsilikat (C<sub>3</sub>S, Alit).

- Reaktionen während des Abkühlens. Die Schmelze kristallisiert aus. Hauptsächlich  $C_3A$  und  $C_2(A,F)$  werden gebildet.

Nach dem Brennvorgang können noch latent hydraulischen Stoffe wie Hochofenschlacke oder Flugasche zugemahlen werden. Dadurch verändert sich nur die prozentuale Zusammensetzung des Zementklinkers, es kommen keine wichtige neue Mineralphasen hinzu. Die Zusammensetzung von Portlandzementklinker kann nach DIN EN 197-1 [Deu04a] in den in Tabelle 2-2 aufgeführten Grenzen variieren.

Den beim Brennen entstandenen Klinkerphasen werden anschließend noch 1-3 M.-% Calciumsulfat zugemahlen, um den Abbindevorgang zu regeln.

Die Zemente lassen sich nach ihrer Zusammensetzung in verschiedene Gruppen einteilen (siehe Tabelle 2-3).

Tabelle 2-3: Zusammensetzung der Europäischen Normzemente(nach [Deu04a])

Bezeichnung	Zusammensetzung	
CEM I	95 - 100 M.-%	Portlandzementklinker
CEM II	65 - 94 M.-%	Portlandzementklinker und geringe Mengen andere Komponenten
CEM III	5 - 64 M.-%	Portlandzementklinker und große Mengen Hüttensand
CEM IV	45 - 89 M.-%	Portlandzementklinker und hoher Anteil Puzzolane bzw. Flugasche
CEM V	20 - 64 M.-%	Portlandzementklinker und hoher Anteil Hüttensand und Puzzolane bzw. Flugasche

### 2.1.2.2 Anmachwasser

Das Wasser, das zur Betonherstellung benutzt wird, sollte keine größeren Mengen an gelösten Salzen oder andere Verunreinigungen enthalten, da die Hydratationsreaktion des Zementklinkers leicht von Fremdstoffen gestört werden kann.

### 2.1.2.3 Zuschlag

In der DIN 1045 wurde der Begriff Zuschlag seit dem Jahr 2002 durch den Begriff Gesteinskörnung ersetzt. In dieser Arbeit wird aber weiterhin der Begriff Zuschlag verwendet. Der Zuschlag besteht üblicherweise aus natürlichem oder künstlichem Gestein mit Korngrößen von 0 bis maximal 63 mm und stellt 60 bis 80 Vol.-% des Betons. Er ist nicht nur ein meist preiswerter Füllstoff, sondern vermindert auch die Volumenänderungen, die durch die Hydratation des Zementsteins hervorgerufen werden.

Zuschlag kann nach seinem Vorkommen unterschieden werden, also natürlicher Zuschlag wie Kies, Sand oder gebrochenes Gestein, und künstlich hergestellter Zuschlag wie Blähton oder aufbereiteter Beton. Auch eine Einteilung nach Gewicht ist möglich. Leichte Zuschläge wie Bims, Tuff oder Blähton haben eine Dichte von unter  $2.0\text{kg/dm}^3$ , normale Zuschläge wie Sand, Kies und die meisten gebrochenen Gesteine wiegen zwischen  $2.0$  und  $3.0\text{kg/dm}^3$ . Schwere Zuschläge mit einer Dichte von über  $3\text{kg/dm}^3$  sind Baryt, Magnetit oder Stahlschrot. In den meisten Fällen liegen die Materialkennwerte des Zuschlags über denjenigen des Zementsteins. So liegt beispielsweise die Druckfestigkeit von Quarz (Kies) bei ca.  $150$  bis  $300\text{N/mm}^2$  (Zementstein bzw. Beton siehe Abschnitt 2.1.1.1). Die Betonkennwerte werden also primär vom Zementstein bestimmt.

Einen wichtigen Einfluss auf die Verarbeitbarkeit und die benötigte Zementmenge hat aber der Kornaufbau des Zuschlags. Für eine möglichst günstige Raumerfüllung müssen die Körner unterschiedliche Größen haben. Bei nur einer Korngröße und optimaler Packung der Körner müssten immer noch 28 Vol.-% des betrachteten Bauteils mit Zementleim gefüllt werden. Wenn verschieden große Körner vorhanden sind, können die Lücken weitgehend gefüllt werden. Die einzelnen Zuschlagskörner sollten sich aber im Normalfall nicht berühren.

Die Korngrößenverteilung der Zuschläge wird durch die sogenannte Sieblinie charakterisiert. Sie wird bestimmt, indem der Zuschlag durch Siebe mit zunehmend engerer Maschenweite gesiebt wird. Die Maschenweiten sind in DIN EN 12620 [Deu01a] festgelegt. Der jeweils auf einem Sieb zurückbleibende Kornanteil wird gewogen und stellt eine Korngruppe dar.

Die Korngruppe 2-4 ist die Menge des Zuschlags, die das Sieb mit Maschenweite 4mm noch passiert hat und auf dem Sieb mit Maschenweite 2mm liegen geblieben ist. Für die einzelnen Korngruppen wird der prozentuale Siebdurchgang berechnet. Durch die von der Korngröße abhängige Darstellung erhält man die Sieblinie (siehe Abbildung 2-1). In der DIN 4226-1 und 4226-2 sind abhängig vom Größtkorn verschiedene Sieblinien vorgeschrieben, die nicht

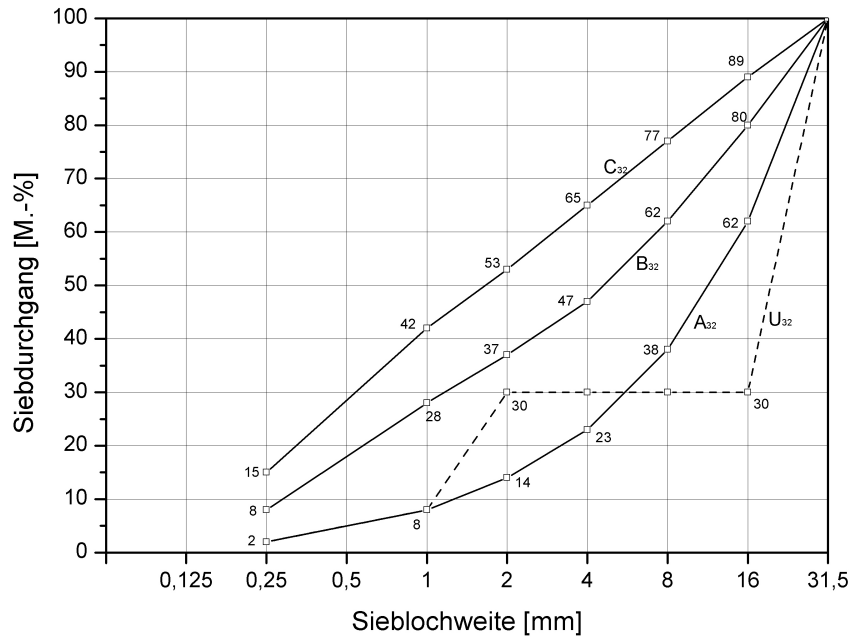


Abbildung 2-1: Zuschlag-Sieblinie nach DIN EN 12620 [Deu01a]

über- oder unterschritten werden dürfen. Unterschreiten bedeutet, dass die Sieblinie einen zu großen Anteil an groben Korngruppen enthält, hier ist keine optimale Raumausfüllung mehr möglich. Wird die Sieblinie überschritten, so liegt ein zu großer Anteil an Feinkorn vor, der Zementbedarf steigt an, weil die relative Oberfläche des Zuschlags ansteigt.

Die Zusammenstellung der Sieblinien nach DIN liefert aber immer nur eine zweidimensionale Klassifizierung des Zuschlags. So kann beispielsweise ein langes, nadelförmiges Korn in eine relativ feine Kornklasse fallen, obwohl es stark von der optimalen (kugeligen) Kornform abweicht. Durch die mechanische Belastung beim Siebvorgang wird die Korngröße tendenziell nach unten verschoben, da Körner abgeschliffen oder komplett zerstört werden. Dies muss vor allem dann beachtet werden, wenn nicht der gesamte Zuschlag gesiebt wird, sondern nur ein kleiner Teil beispielhaft analysiert wird.

#### 2.1.2.4 Betonzusatzmittel

Betonzusatzmittel sind Stoffe, die in geringen Mengen ( $\leq 50\text{g}$  oder  $50\text{cm}^3$  pro kg Zement) dem Frischbeton zugesetzt werden, um die Frisch- oder Festbetoneigenschaften positiv zu beeinflussen. Die Betonzusatzmittel sind in der DIN 934 genormt [Deu01b].

Betonverflüssiger (BV) machen den Frischbeton leichter verarbeitbar, bzw. verringern die benötigte Wassermenge bei gleicher Verarbeitbarkeit. Die meisten Verflüssiger sind auf der Basis von ligninsulfosauren Salzen oder aus Polymerverbindungen, z.B. Alkylphenolglykoläther, aufgebaut. Sie setzen die Oberflächenspannung des Wassers herab, wodurch eine bessere Benetzung der Feststoffe im Beton entsteht [Deu84].

Fließmittel (FM) werden beispielsweise zum Betonieren mit einer Betonpumpe verwendet. Es werden Fließmittel auf der Basis von Melamin-Formaldehyd- Polykondensat und solche auf der Basis von Naphthalinderivaten eingesetzt [Deu84].

Luftporenbildner (LP) bilden im Frischbeton sehr feine, gleichmäßige Luftporen, die die Verarbeitbarkeit und den Frostwiderstand des Betons verbessern. Als Grundstoffe für Luftporenbildner werden überwiegend Seifen aus natürlichen Harzen (Wurzelharze) und seit einigen Jahren zunehmend auch synthetische Wirkstoffe (z.B. Alkylpolyglykoether, Alkylsulfate oder -sulfonate) eingesetzt [Ver05].

Betondichtmittel (DM) sollen die kapillare Wasseraufnahme des Betons verringern. Die Wirkstoffbasis ist Calciumstearat [Sik05b].

Erstarrungsverzögerer (VZ) behindern die Einleitung der Hydratation und verlängern so die Verarbeitungszeit des Frischbetons. Wirkstoffbasis ist beispielsweise Phosphat [Sik05e].

Erstarrungsbeschleuniger (BE) erhöhen die Frühfestigkeit des Betons. Hier kann beispielsweise gelöstes Natriumaluminat eingesetzt werden [Sik05a].

Stabilisierer (ST) werden dem Beton beigegeben, um die Entmischung (Bluten) des Frischbetons zu verhindern. Stabilisierer werden auf Basis von Melaminharzsulfonat, Polyethylenoxid oder Celluloseether hergestellt [Sik05c][Sik05d].

### 2.1.3 Zementhydratation

Die Zementhydratation, bei der die verschiedenen Zementklinkerphasen mit Wasser im Wesentlichen zu den Zementsteinphasen Calciumsilikathydrat (C-S-H Gel), Ettringit ( $C_3A \cdot 3\overline{C\overline{S}} \cdot 32H$ , AFt), Calcium-Aluminat-Ferrit-Phasen ( $C_4AFH_{13}$ ), Monosulfat ( $C_3A \cdot 3\overline{C\overline{S}} \cdot 12H$ , AFm) und Portlandit ( $Ca(OH)_2$ ) reagieren (siehe Abbildung 2-2), kann nach Scrivener [Scr84] (in [Tay90]) grob in drei Phasen eingeteilt werden.

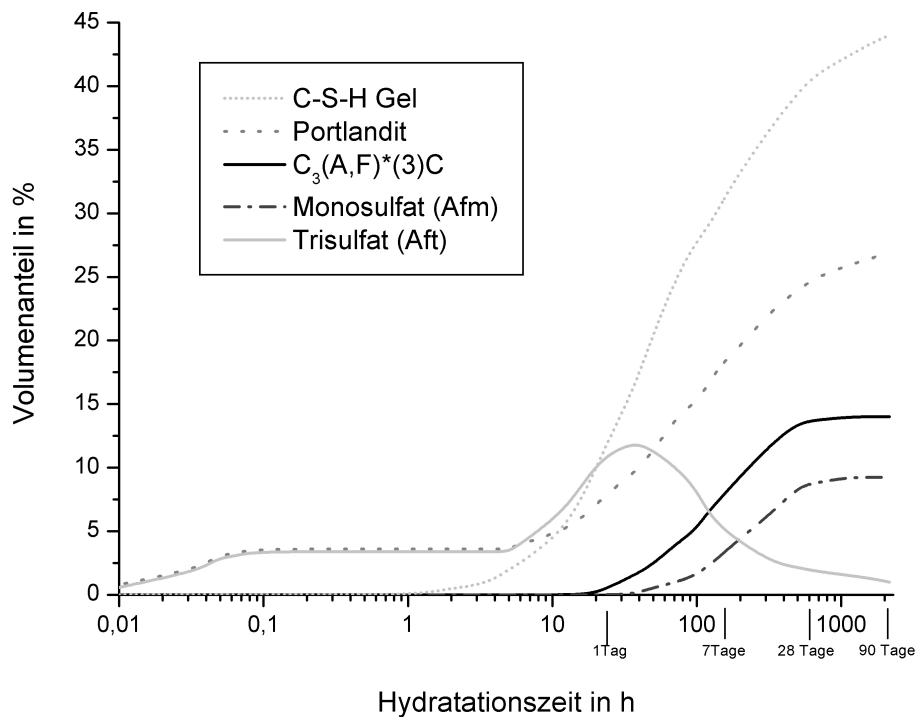


Abbildung 2-2: Anteil einzelner Zementhydrate am Zementstein über die Hydrationszeit (nach [Ver00])

- In der frühen Phase, die ab dem Anmischen mit Wasser ca. 3 Stunden dauert, lösen sich zuerst die Spurensalze, ein Teil des dem Zementklinker zugemahlene Gipses und Teile des  $C_3S$  und  $C_3A$ . Auf der Oberfläche der Klinkerkörner bildet sich ein amorphes, Aluminat- und  $SiO_2$ -reiches Gel, aus dem kurze, hexagonale Aft-Säulen wachsen (Ettringit). Durch diese Schicht von Reaktionsprodukten findet eine weitere Reaktion nur gehemmt statt. Diese Phase wird auch als Ruhephase bezeichnet.

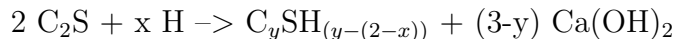
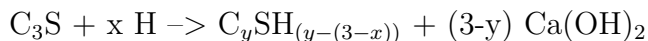
- Die mittlere Phase der Hydratation beginnt nach ungefähr 3 Stunden und dauert bis 24 Stunden. In dieser Phase reagieren ungefähr 30% des Zementklinkers. Innerhalb der Gelhülle wird hauptsächlich  $C_3S$  gelöst, diffundiert durch die Gelschicht und bildet äusseres C-S-H. Zwischen dem restlichen Klinkerkorn und der neu entstandenen C-S-H Hülle entsteht ein Hohlraum. Gegen Ende der mittleren Periode bildet sich erneut AFt auf der Kornhülle, diesmal in längeren hexagonalen Säulen (bis zu  $10\mu\text{m}$  Länge).
- In der späten Phase der Hydratation ist die Diffusion durch die C-S-H Schicht so langsam, dass es in dem Raum zwischen dem Klinkerkorn und der Hülle zur Bildung von C-S-H kommt. Dieses C-S-H wird auch inneres C-S-H genannt. Durch die weitere Lösung von  $C_3A$  reagiert der Großteil des bereits gebildeten AFt weiter zu sulfatärmeren AFm (Monosulfat). Nach 28 Tagen ist die Hydratation soweit abgeschlossen, dass der Werkstoff ca. 90% seiner Festigkeit erreicht hat und gebrauchsfähig ist. Die Hydratationsgeschwindigkeit nimmt dann zunehmend ab, so dass auch nach 90 Tagen der Klinker noch nicht vollkommen umgesetzt ist. Abhängig von der Zementsorte und dem w/z-Wert kann die komplette Hydratation bis zu mehreren Jahren dauern (siehe Abbildung 2-2).

---

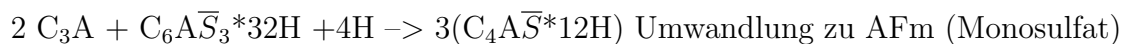
Tabelle 2-4: Reaktionen der Hauptklinkerphasen mit Wasser (nach [Tay90])

---

#### Calciumsilikate



#### Calciumaluminat



Diese grundsätzlichen Reaktionen sind in Tabelle 2-4 zusammengestellt.

Die verschiedenen an der Reaktion beteiligten Klinkerphasen haben unterschiedliche Eigenschaften.  $C_3S$  und  $C_2S$  sind für die Festigkeitsentwicklung des Zementsteins am wichtigsten.  $C_3S$  ist für die schnelle Anfangserhärtung maßgebend,  $C_2S$  reagiert langsamer, die Reaktionsprodukte sind aber dieselben wie beim  $C_3S$ . Bei der Hydratation wird Wärme frei; bei  $C_3S$  mit 500J/g doppelt so viel wie bei  $C_2S$ , das nur 250J/g abgibt. Diese Wärmeentwicklung bei der Erhärtung kann, vor allem bei Massivbauwerken wie Staumauern etc. problematisch werden. Hier werden dann bevorzugt Zemente mit großem  $C_2S$  Anteil eingesetzt.

$C_3A$  reagiert von allen Klinkerphasen am schnellsten und setzt dabei bis zu 1340J/g Hydratationswärme frei. Die Reaktion von  $C_3A$  mit Gips oder anderen Sulfaten und Wasser führt zu einer Volumenvergrößerung. Tritt sie erst in erhärtetem Zustand ein, kann der Werkstoff zerstört werden. Man spricht in diesem Zusammenhang von Sulfattreiben.

$C_2(A,F)$  erhärtet langsam und beeinflusst die Färbung des Zementsteins. Die Reaktionsprodukte des  $C_2(A,F)$  sind vergleichbar mit denen des  $C_3A$ . Es wird lediglich anteilmässig A durch F ersetzt.

Die sulfathaltigen Reaktionsprodukte des  $C_2(A,F)$  und  $C_3A$  werden in der Literatur oft unter den Bezeichnungen AFt und AFm zusammengefasst. AFm-Phasen haben nach [Tay90] die generelle Zusammensetzung  $C_3(A,F) \cdot CaX_2 \cdot yH_2O$ . X steht für eine Formeleinheit eines einfach geladenen Anions, oder eine halbe Formeleinheit eines doppelgeladenen Anions. Die wichtigsten Anionen im Zusammenhang mit der Zementhydratation sind  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$  und  $CO_3^{2-}$  (siehe auch Monosulfat in Tabelle 2-4). Das Kation  $Al^{3+}$  bzw.  $Fe^{3+}$  kann auch durch andere dreiwertige Kationen wie z.B.  $Cr^{3+}$  ersetzt werden.

Im Gegensatz dazu sind in AFt drei einfach geladene Anionen gebunden. Die generelle Formel lautet  $C_3(A,F) \cdot 3CaX_2 \cdot yH_2O$ .

Die wichtigste AFt-Phase ist Ettringit,  $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$  (siehe Trisulfat Tabelle 2-4). Grundsätzlich können auch beim AFt das  $Ca^{2+}$  oder  $Al^{3+}$  durch andere Kationen ersetzt werden.

Ein Beispiel ist Thaumazit mit der Zusammensetzung  $Ca_3[Si(OH)_6(CO_3)(SO_4) \cdot 12H_2O]$ .

Die mit der Hydratation zusammenhängenden Eigenschaften, vor allem die Reaktionsgeschwindigkeiten, können durch die Mahlfineinheit des Zementklinkers beeinflusst werden. Eine hohe Feinheit führt zu großen Oberflächen und damit generell zu schnelleren Reaktionen, schnellerer Festigkeitsentwicklung, aber auch zu höherer Reaktionswärme und größerem Schwinden.



Die Zuschlagstoffe Hüttensand, Flugasche und auch natürliche Puzzolane führen zu einer langsameren Festigkeitsentwicklung und einer Reduktion der Hydratationswärme.

### 2.1.3.1 C-S-H Phasen

$C_3S$  und  $C_2S$  (Alit und Belit) reagieren mit Wasser zu Calcium-Silikat-Hydraten (C-S-H) variabler Zusammensetzung und Portlandit ( $Ca(OH)_2$ ). C-S-H Phasen besitzen eine Schichtstruktur aus oktaedrisch oder siebenfach koordiniertem Calcium und  $SiO_4$  Tetraedern. Abhängig vom Wasserangebot und anderen Hydratationsbedingungen entstehen C-S-H Phasen mit verschiedenen Calcium zu Silicium Verhältnissen (C/S).

In Tabelle 2-5 sind einige bekannte C-S-H Phasen mit ihren Mineralnamen und C/S Verhältnissen dargestellt.

Tabelle 2-5: Zusammensetzung verschiedener C-S-H Phasen (nach [Gar03])

Zusammensetzung	Mineralname	C/S	Kristallsystem
$C_2S_3H_2$	Gyrolith	0.66	triklin
$C_5S_6H_9$	Tobermorit (14 Å)	0.83	rhombisch
$C_6S_6H$	Xonotlit	1.0	triklin, monoklin
$C_4S_3H$	Foshagit	1.33	triklin
$C_3S_2H_2$	Afwillit	1.5	monoklin
$C_9S_6H_{11}$	Jennit	1.5	monoklin
$C_2SH$	Hillebrandit	2.0	monoklin
$C_xS_yH_z$	C-S-H I	0.8-1.5	-
$C_xS_yH_z$	C-S-H II	1.0-2.0	-
$C_xS_yH_z$	C-S-H Gel	0.5-2.0	-

Die bei der Hydratation von Zementklinker entstehenden C-S-H Phasen C-S-H(I) und C-S-H(II) sind nano- bzw. semikristallin, d.h. die Baueinheiten sind sehr klein und die Kristallstruktur ist nur schwach ausgeprägt. Die Zusammensetzung variiert für C-S-H (I) von C/S 0.8 bis 1.5 und für C-S-H(II) von 1.0 bis 2.0. Das bei der Zementhydratation entstehende C-S-H Gel wird oft mit Tobermorit verglichen, weil das C/S-Verhältnis in einem ähnlichen Bereich liegt. Da C-S-H(I) aber eine sehr geringe Kristallinität besitzt, ist dieser Vergleich nur bedingt zulässig.

### 2.1.3.2 Portlandit

Bei der Bildung von C-S-H aus  $C_3S$  und  $C_2S$  entsteht Calciumhydroxid (Portlandit,  $Ca(OH)_2$ ). Das Calciumhydroxid fällt im Gegensatz zu den C-S-H Phasen kristallin in trigonaler Morphologie aus der Porenlösung aus. Da im Übergangsbereich zwischen Zementstein und Zuschlagkorn oder Bewehrung (Interfacial Transition Zone ITC) der w/z-Wert lokal erhöht ist, entstehen an diesen Übergangszonen erhöhte Portlanditkonzentrationen.

### 2.1.3.3 Aluminatphasen

Tricalciumaluminat ( $C_3A$ ) reagiert in Zementleim mit Wasser und Gips zu Calciumaluminat-trisulfathydrat (Ettringit, AFt). Ettringit tritt meist in Form von nadeligen Kristallen mit hexagonalem Umriß auf. Sinkt die Sulfatkonzentration in der Lösung unter die Löslichkeit des Ettringits ab, erfolgt die langsame Umwandlung in hexagonale Calciumaluminatmonophase (AFm). Calciumaluminatferrit ( $C_2(A,F)$ ) reagiert ähnlich. Hier wird ein Teil des  $Al_2O_3$  durch  $Fe_2O_3$  ersetzt. Das Endprodukt ist Aluminatferrat-Monosulfat (AFm).

## 2.1.4 Wasser/Zement-Wert

Bei der Hydratation von Zementklinker werden je nach Zusammensetzung des Zements etwa 25 Zementmasse% Wasser chemisch als Hydratwasser in das Zementgel eingebunden. Weitere 15 Zementmasse% Wasser werden physikalisch in den bei der Hydratation entstehenden Gelporen fixiert [Här94]. Für die komplette Hydratation des Zementklinkers ist ein Masse-Verhältnis von Wasser zu Zement (w/z-Wert) von 0,38 bis 0,42 notwendig [Här94][Ver00][Eib00].

Erhöht man die Wassermenge (größerer w/z-Wert), wird der Zementleim und damit der Beton besser verarbeitbar. Nach der Erhärtung bleibt das überschüssige Wasser in Poren zurück, die das Gefüge des Zementsteins und damit die Festigkeit des Werkstoffes negativ beeinflussen (siehe Abbildung 2-3 und 2-4).

Das Kapillarporenvolumen im Zementstein lässt sich nach Gleichung 2-1 [Eib00] für den entsprechenden w/z-Wert berechnen. Eine wichtige Eingangsgröße ist dafür der Hydratationsgrad des Zementsteins, weil erst nach vollständigem Stoffumsatz alles zur Reaktion notwendige Wasser verbraucht ist.

$$\frac{V_k}{V_0} = \frac{\omega - 0.36m}{\omega + 0.32} \quad (2-1)$$

$V_k$	Porenvolumen
$V_0$	Gesamtvolumen
$\omega$	w/z-Wert
$m$	Hydratationsgrad (von 0 bis 1)

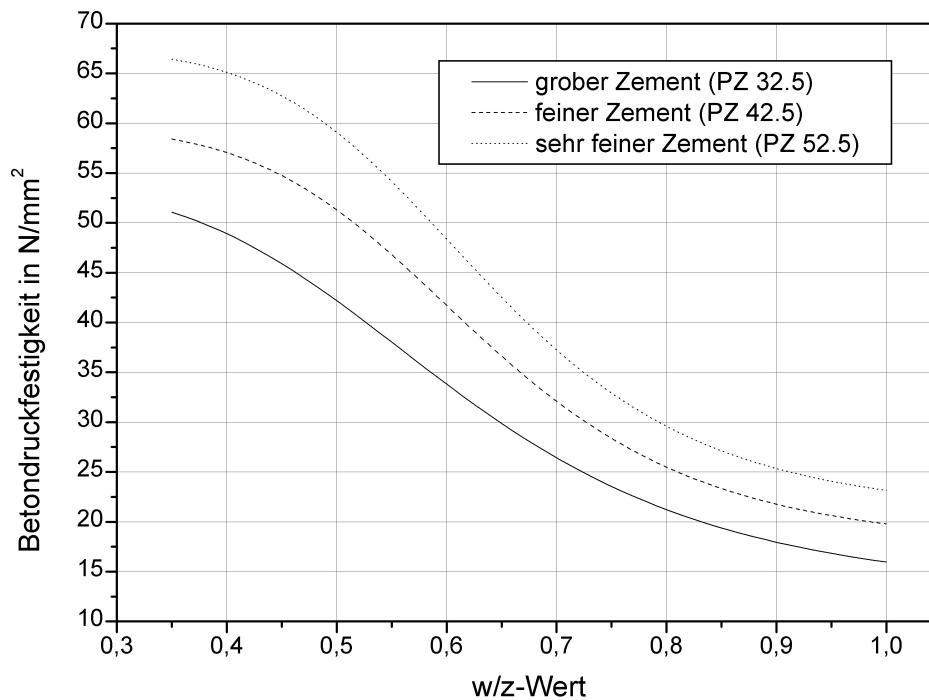


Abbildung 2-3: Abhängigkeit der Betondruckfestigkeit von Wasserzementwert (w/z) und Mahlfeinheit (modifiziert nach [Wal79])

Bei einem kleineren w/z-Wert als 0.4 bleiben im Zementstein unhydratisierte Klinkerreste zurück, die aber die Werkstoffeigenschaften nicht negativ beeinflussen. Deshalb ist grundsätzlich ein Verhältnis von Wasser zu Zement (w/z-Wert) möglichst nahe oder unterhalb der optimalen Zusammensetzung (w/z = 0.4) anzustreben.

Moderne Betone werden mit Hilfe von Zusatzstoffen für eine bessere Verarbeitbarkeit schon mit w/z-Werten von bis zu 0.2 hergestellt. Vorteile sind dabei die höhere Festigkeit, die hohe Dichtigkeit gegenüber Gasen und Flüssigkeiten und die damit einher gehende höhere

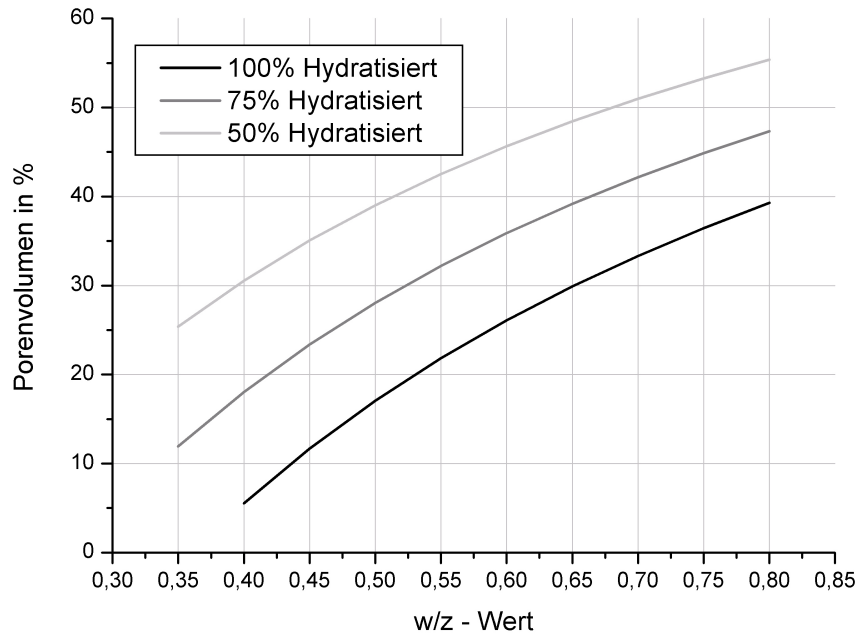


Abbildung 2-4: Abhängigkeit des Porenvolumens von Wasserzementwert und Hydratationsgrad (nach [Eib00])

Korrosionsbeständigkeit.

Die im Zementsteingefüge vorkommenden Poren werden nach ihrer Größe unterschieden.

Gelporen mit einem Durchmesser von wenigen nm entstehen weitgehend unabhängig vom w/z-Wert und nehmen 25-30 Volumen% des Zementgels ein. Sie sind grundsätzlich mit Wasser gefüllt, das erst bei Temperaturen über 105°C ausgetrieben werden kann [Här94].

Die aus überschüssigem Anmachwasser resultierenden Kapillarporen treten normalerweise nur bei w/z-Werten über 0.4 auf. Der Wassergehalt in den Kapillarporen, die bis zu 10µm groß sind, steht in direkter Abhängigkeit zur relativen Luftfeuchte der Umgebung. Im Gegensatz zu dem in den Gelporen gebundenen Wasser, kann das Wasser aus den Kapillarporen durch Trocknung bei 105°C entfernt werden. Der Übergang von Gel- zu Kapillarporen ist fließend, eine scharfe Trennung zwischen den verschiedenen Porenarten ist nicht möglich.

Für die Berechnung des w/z-Werts wird von einer vollständigen Hydratation des Zementklinkers ausgegangen. Der Vorgang der Hydratation kann aber in Abhängigkeit von verschie-

denen Faktoren wie der Zusammensetzung des Zements, des w/z-Wertes, der Mahlfeinheit des Zementklinkers oder auch der Homogenität der Betonmischung, bis zu mehrere Jahre dauern. Bei Überlegungen zur Porenstruktur von Zementstein müssen diese Faktoren immer mit einbezogen werden.

## 2.1.5 Zementsteinkorrosion

Alle den Zementstein aufbauenden Hydrate sind unter Normalbedingungen an Luft metastabil. Nach der eigentlichen Hydratation reagiert der Zementstein daher mit in der Porenlösung gelösten Ionen oder der Gasphase zu unerwünschten Endprodukten weiter.

Bei der Carbonatisierung wird  $\text{CO}_2$  aus der Luft mit Calcium aus Portlandit oder im fortgeschrittenen Stadium aus C-S-H Phasen zu Calcit umgewandelt. Durch die geringe Volumenvergrößerung bei der Reaktion von Portlandit zu Calcit wird eine Verdichtung des Zementsteins erreicht [Här94]. Gleichzeitig wird der pH-Puffer des Zementsteins abgebaut, was zu einem Verlust der Alkalität des Zementsteins führt. Bei unbewehrtem Beton ist dies unproblematisch. Bei Stahlbeton verliert die Eisenarmierung die Passivierungsschicht und der Stahl rostet. Die Korrosion von Eisen führt zu einer Volumenverdoppelung. In der Folge kann es zur Rissbildung im Zementstein bis hin zum Abplatzen von Beton kommen.

Bei normalem, gut verdichteten Beton mit einem niederen w/z-Wert (unter 0.55) ist die Carbonatisierung relativ langsam. Die Carbonatisierungstiefe  $d_C$  lässt sich mit Gleichung 2-2 überschlagen. Bei mittlerer Luftfeuchtigkeit und großem Porenvolumen (großer Diffusions-

$$d_C = \text{const} * \sqrt{D_{\text{CO}_2} * t} \quad (2-2)$$

$d_c$	Carbonatisierungstiefe in mm
t	Dauer der Carbonatisierung in Jahren
$D_{\text{CO}_2}$	Diffusionskoeffizient für $\text{CO}_2$ ; Werte zwischen 0.1 (extrem dicht) und 10 (extrem porös)

koeffizient) im Zementstein schreitet die Carbonatisierung besonders schnell voran. Durch die Feuchtigkeit sind die Porenwände mit dem zur Carbonatisierung notwendigen Wasser benetzt. Gleichzeitig kann aber der  $\text{CO}_2$ -Transport noch durch die Luft stattfinden. Bei komplett wassergefüllten Poren ist die Carbonatisierung gehemmt, weil hier das  $\text{CO}_2$  durch Diffusion transportiert werden muss.

Die Alkali-Silika-Reaktion (ASR) findet zwischen der alkalihaltigen Porenlösung und alkaliempfindlichen, kieselsäurehaltigen Zuschlägen des Betons statt. Es bildet sich ein wasserhaltiges Alkalisilikat mit erhöhtem Volumen. Diese Volumenvergrößerung wird als Treiben bezeichnet und kann zu Rissen im Beton führen. Zur Vermeidung dieser Schadreaktion ist der Gehalt an Alkalien in Portlandzement beschränkt.

Wenn in der Porenlösung ein erhöhter Sulfatgehalt vorliegt, können verschiedene Reaktionen eintreten.

Beim Gipstreiben wird aus Calciumhydroxid und Sulfat Gips gebildet, der durch Kristallwachstumsdruck Treibschäden verursachen kann.

Wenn das Sulfat mit dem bei der Hydratation des  $C_3A$  entstehenden Monosulfat reagiert, bildet sich sekundärer Ettringit. Die durch die Volumenvergrößerung entstehenden Schäden im Beton bezeichnet man als Ettringittreiben.

Ein anderes Schadensbild stellt sich ein, wenn bei erhöhten Sulfatgehalten der Porenlösung und gleichzeitiger Gegenwart von Calcium, Carbonat, Kieselsäure und Wasser Thaumasit ( $CaSiO_3 \cdot CaCO_3 \cdot CaSO_4 \cdot 15H_2O$ ) gebildet wird. Die Schädigung tritt hier nicht durch eine Volumenveränderung auf, sondern durch den Verlust der Gefügefestigkeit. Thaumasitschäden sind in Deutschland nur selten dokumentiert.

## 2.2 Festbetonanalyse

Die meisten Werkstoffeigenschaften des Betons hängen von seiner Zusammensetzung ab, also der Art und den relativen Mengen an Zement, Zuschlag und Wasser. Außerdem sind Einflüsse aus der Betonproduktion wichtig, wie das Anmischen oder die Verdichtung. Diese sind von der Betonrezeptur weitgehend unabhängig.

In Deutschland sind verschiedene Betone genormt. Sie müssen jeweils bestimmte Eigenschaften aufweisen [Deu04b]. Zur Qualitätsüberwachung werden im Betonwerk und auf der Baustelle Prüfkörper hergestellt, an denen nach einer vorgeschriebenen Aushärtezeit, meist 28 Tage, verschiedene Werkstoffeigenschaften geprüft werden. Wenn die vorgeschriebenen Werte nicht erreicht werden, oder wenn am Bauwerk ein Versagen auftritt, muss überprüft werden, ob die Zusammensetzung des Betons den Vorgaben entspricht.

## 2.2.1 Gängige Prüfmethode

In verschiedenen DIN-Normen sind für die meisten Betoneigenschaften, wie Druck- oder Zugfestigkeit Prüfmethode vorgeschrieben. Zur Durchführung der Untersuchungen sind spezielle Geräte und Anlagen notwendig, so dass diese Eigenschaften nur in wenigen dafür eingerichteten Labors ermittelt werden können. Für die Betonzusammensetzung existiert nur eine genormte Methode zur quantitativen und teilweise qualitativen Bestimmung des Zuschlaganteils. Für einige Faktoren, wie zum Beispiel dem Wasser/Zement-Wert, gibt es keine in Deutschland anerkannte Analysemethode.

Die verschiedenen Methoden werden im Abschnitt 3.1 detailliert erläutert.

## 2.2.2 Nachteile der gängigen Prüfmethode

Die aktuellen Methoden sind mit Ausnahme der Bestimmung der Carbonatisierungstiefe komplex und nicht für die Anwendung auf der Baustelle geeignet. Die Analyse der Zuschläge ist personell, instrumentell und zeitlich sehr aufwändig und darüber hinaus relativ ungenau. Der in der Norm für einen erfahrenen Anwender angegebene mögliche Fehler liegt bei bis zu 10%, kann aber verringert werden, wenn die Ausgangsmaterialien (d.h. der Zement und der Zuschlag) noch vorhanden sind. Der Zeitraum zwischen Probennahme und Analyseergebnis ist für Anwendungen wie die Steuerung von technischen Anlagen, z.B. Recyclinganlagen oder Zementwerken, zu groß. Eine ständig wiederholte, zeitnahe Bestimmung der Zusammensetzung ist nicht möglich. Allen Methoden ist gemein, dass sie nicht sinnvoll auf Betonbruch zur Bestimmung des anhaftenden Zementsteinanteils angewandt werden können.

## 2.3 Neuer Ansatz zur Betonanalyse

### 2.3.1 Zielsetzung

In vielen Bereichen wie z.B. bei der Steuerung von Recyclinganlagen oder der Qualitätskontrolle bei der Produktion sind einfachere und schnellere Methoden zur Betonanalyse wünschenswert. Ein möglichst universelles Vorgehen für verschiedene Betone ist erstrebenswert. Die Analyse sollte so einfach sein, dass sie auch auf oder in unmittelbarer Nähe der Baustelle bzw. dem Ort der Probennahme durchführbar ist. Das Verfahren sollte keine giftigen

oder anderweitig gefährlichen Stoffe wie beispielsweise Säuren benötigen oder produzieren. Da es produktionsnah eingesetzt werden soll, sollte es nicht zu anfällig für Umwelteinflüsse wie Erschütterungen oder Staub sein. Für die Qualitätsüberwachung oder für die Anlagensteuerung sind kontinuierliche Untersuchungen notwendig. Die einzelne Analyse darf deshalb zumindest in der Durchführung finanziell nicht zu aufwändig sein.

### **2.3.1.1 Vereinfachung der Verfahren**

Als Beispiel für eine schnelle und preiswerte Methode sei die Analyse der Carbonatisierungstiefe genannt, bei der durch Auftragen von Phenolphthaleinlösung auf einen Probenquerschnitt eine Färbung eintritt und das Ergebnis optisch erkennbar und messbar ist.

Für eine schnelle und einfache Handhabung müssen also Verfahren entwickelt werden, die möglichst vor Ort auch von einem fachfremden Anwender sicher und erfolgreich durchgeführt werden können. Die aus einer Vielzahl von Einzelanalysen bestehenden aktuellen Verfahren sollen durch eine aus wenigen Arbeitsschritten bestehende, möglichst universell anwendbare Methode ersetzt werden.

### **2.3.1.2 Mögliche Angriffspunkte**

Bei den bisherigen Methoden wird die Unterscheidung der verschiedenen Betonbestandteile über verschiedene physikalische oder chemische Eigenschaften erreicht. Die Säure-löslichkeit oder die Menge des gebundenen  $\text{CO}_2$  ist aber keine ausgesprochen selektive Phaseneigenschaft, so dass quantitative Fehler kaum zu vermeiden sind. Die Unterscheidbarkeit der verschiedenen Betonbestandteile ist also von zentraler Bedeutung für eine alternative Analyseverfahren. Dazu müssen andere, spezifischere physikalische oder chemische Eigenschaften der einzelnen Zementsteinphasen ausgenutzt werden. Ein Beispiel sind die unterschiedlichen Oberflächenladungen (Zeta-Potentiale) oder die variierenden chemischen Zusammensetzungen der verschiedenen Betonbestandteile.

## **2.3.2 Lösungsansatz: Selektive Färbung von Zementmineralen**

Die optische Analyse der Betonoberfläche ist eine klassische, relativ einfache Analyseverfahren. Problematisch war bisher die Unterscheidung der verschiedenen Betonbestandteile, weil



der meist in verschiedenen Grau- und Brauntönen gefärbte Zuschlag in einer nicht homogenen, im Allgemeinen auch grau gefärbten Zementsteinmatrix eingebettet ist. Zielsetzung muss es also sein, die gewünschten Größen optisch, eventuell auch unter Zuhilfenahme eines Mikroskops, erkennbar zu machen. Die selektive Einfärbung verschiedener Betonbestandteile ist dazu ein vielversprechendes Instrument.

Um die gewünschte Selektivität zu erreichen, muss ein Farbstoff gefunden werden, der einzelne Phasen des Betons unterschiedlich stark einfärbt. Dazu ist die Bildung eines Oberflächenkomplexes Voraussetzung. Das Einbringen eines Farbstoffes in den Porenraum z.B. über das Porenwasser (Beispiel Phenolphthalein) oder durch Einpressen (z.B. Harz) ist zur Phasenidentifikation nicht geeignet.

Die Selektivität der Färbung lässt sich steigern, wenn sich diese für unterschiedliche Phasen bei Änderung einer Umgebungsvariablen ändert.

Ein vielversprechender Farbstoff ist Alizarinrot S, das von Friedman [Fri59] zur Calcitidentifikation in geologischen Proben beschrieben wird. Besonders interessant ist hierbei, dass Calcit abhängig vom pH-Wert der Farblösung gefärbt wird (siehe auch Abbildung 3-1).

### 2.3.2.1 Porositätsbestimmung

Findet eine Farbreaktion auf der Feststoffoberfläche statt, sollte die zur Verfügung stehende Oberfläche durch den Farbstoffumsatz messbar sein. Im Beton korreliert eine erhöhte Oberfläche mit erhöhter Porosität. Für die Färbung stehen nur Kapillar- und Makroporen zur Verfügung, die der Diffusion schnell zugänglich sind. Die durch erhöhte Porosität hervorgerufene größere Oberfläche müsste zu einem vergrößerten Farbumsatz führen. Dieser sollte optisch als intensivere Färbung erkennbar sein. Aus dem Grad der Färbung könnte dann auf die Porosität und daraus wiederum auf den beim Anmachen eingestellten w/z-Wert geschlossen werden.

### 2.3.2.2 Farbkontrast

Bei der Auswahl eines geeigneten Farbstoffes muss darauf geachtet werden, dass ein ausreichender Farbunterschied zwischen den einzelnen Phasen erreicht werden kann. Vor allem die unterschiedlichen Farbvarianten, die bei Zuschlägen wie Quarz auftreten können, müssen vermieden werden, wenn das Ergebnis nicht verfälscht werden soll. Wenn ein reproduzier-

barer, optisch wahrnehmbarer Unterschied zwischen zwei Phasen zu beobachten ist, kann durch eine rechnergestützte Bildbearbeitung der zur weiteren Analyse notwendige Kontrast verstärkt werden. Die weitere Auswertung sollte ohnehin rechnergestützt erfolgen, um objektive, reproduzierbare Ergebnisse zu erzeugen. Für die Entwicklung eines vollautomatischen Analysesystems, wie es z.B. zur Anlagensteuerung notwendig wäre, ist eine weitestgehend anwenderunabhängige Auswertung notwendig.

# Kapitel 3

## Stand der Technik

### 3.1 Analysemethoden für ausgehärteten Beton

#### 3.1.1 Bestimmung der Zusammensetzung (DIN 52 170)

In der DIN 52170 [Deu80] Teil 1 bis 4 ist die Standardmethode zur Analyse des Zementgehaltes und der Sieblinie von erhärtetem Beton festgelegt. Für den allgemein üblichen Fall, dass die Ausgangsstoffe nicht mehr vorhanden sind, wird nach den chemischen Eigenschaften der Zuschläge unterschieden.

Der Gehalt an carbonatischen Zuschlägen wird nach DIN EN 196 Teil 21 Abschnitt 5 [Deu05c] bestimmt, indem eine nicht carbonatisierte Betonprobe mit Phosphorsäure behandelt wird, um das vorhandene Carbonat aufzuschließen. Das freiwerdende Kohlenstoffdioxid wird mit einem kohlenstoffdioxidfreien Gas- oder Luftstrom über eine Reihe von Absorptionsrohren geleitet, mit denen Schwefelwasserstoff und Wasser abgetrennt werden. Das Kohlenstoffdioxid wird dann in zwei Absorptionsrohren absorbiert, die jeweils ein grobkörniges Absorptionsmittel für das Kohlenstoffdioxid und getrocknetes Magnesiumperchlorat zur Aufnahme des bei der Absorption entstehenden Wassers enthalten. Zur Bestimmung der Masse des freigesetzten Kohlenstoffdioxids werden die zwei Absorptionsrohre gewogen. Liegt der Massengehalt an Kohlendioxid über 0.75%, handelt es sich um Beton mit carbonathaltigem Zuschlag.

Für carbonathaltige Zuschläge kann nach DIN 52170 Teil 2 der Zementgehalt und der Zu-

schlaggehalt bestimmt werden. Bei salzsäureunlöslichem Zuschlag kann nach Teil 3 zusätzlich die Kornzusammensetzung der Zuschläge (Sieblinie) bestimmt werden.

Für salzsäureunlöslichen Zuschlag berechnen sich die Werte für den Zementgehalt  $Z$  und den Zuschlaggehalt  $G$  des Betons nach den Gleichungen 3-1 und 3-2.

$$Z = 100 * \frac{Ab - aB}{ab - a\beta} \quad (3-1)$$

$$G = 100 * \frac{\alpha B - A\beta}{ab - a\beta} \quad (3-2)$$

Dabei ist

Z	Zementgehalt des Betons
G	Zuschlaggehalt des Betons
A	Glühbeständiges des Betons
B	Unlöslicher Rückstand des Betons
$\alpha$	Glühbeständiges des Zements (Erfahrungswert 99 Mass.-%)
$\beta$	Unlöslicher Rückstand des Zements (Erfahrungswert 0 Mass.-%)
a	Glühbeständiges des Zuschlags (Erfahrungswert 99 Mass.-%)
b	Unlöslicher Rückstand des Zuschlags (Erfahrungswert 98 Mass.-%)

Auf Erfahrungswerte für a, b,  $\alpha$  und  $\beta$  muss zurückgegriffen werden, wenn die Ausgangsmaterialien nicht zur Verfügung stehen.

Das Glühbeständige (A) des Betons wird nach EN 196-2 [Deu05c] ermittelt, indem 1 Gramm der feingemahlten Probe bei  $(975 \pm 25)^\circ\text{C}$  für 15 Minuten geglüht wird. Aus der Gewichts-differenz vor und nach dem Glühen ergibt sich das Glühbeständige nach Gleichung 3-3.

$$\text{Glühbeständiges(A)} = \frac{m_{nach}}{m_{vor}} * 100 \quad (3-3)$$

Zur Bestimmung des unlöslichen Rückstands des Betons wird eine gemahlene ( $< 125\mu\text{m}$ ) Teilprobe mit Salzsäure behandelt. Die Probe wird mit Salzsäure versetzt bis pH 1 erreicht wird. Danach wird sie durch einen Filtertiegel mit einer Porengröße von  $8\mu\text{m}$  gefiltert. Der Rückstand wird eine Stunde bei  $105^\circ\text{C}$  getrocknet und dann 15 Minuten bei  $800^\circ\text{C}$  geglüht.

Das nach dem Abkühlen erreichte Gewicht  $m_B$  ergibt dann nach Gleichung 3-4 mit der Einwaage  $m_E$  den unlöslichen Rückstand B.

$$B = \frac{m_B}{m_E} * 100 \quad (3-4)$$

Die Bestimmung der Betonzusammensetzung nach DIN ist aufwändig und fehleranfällig. Die einzelnen Untersuchungen erfordern einen hohen Material- und Zeitaufwand. Jede Einzelanalyse muss mindestens zweimal durchgeführt werden, um Stichprobenfehler auszuschließen. Für eine einzelne Betonprobe sind also mindestens sechs Untersuchungen nötig (CO<sub>2</sub>-Gehalt, Glühbeständiges und Unlöslicher Rückstand, jeweils zweimal). Das Untersuchungsergebnis wird von sehr vielen individuellen Einflussfaktoren bestimmt, teilweise muss auf Erfahrungswerte zurückgegriffen werden. Die Genauigkeit des Verfahrens ist deshalb nicht zufriedenstellend. Dies ist auch in der Norm vermerkt („... diese Bestimmungen sind häufig nur mit begrenzter Genauigkeit möglich, insbesondere dann, wenn die verwendeten Ausgangsstoffe im unverarbeiteten Zustand nicht oder nur teilweise vorhanden sind ...“ [Deu80] Teil 1 Absatz 3).

Stephan et al. [Ste02] stellen in einer Versuchsserie fest, dass „...trotz genauer Befolgung der Prüfvorschriften die Bestimmungsgenauigkeit für den Gehalt an Zement und Zuschlag, teilweise nicht in den Grenzen der Norm von  $\pm 10\%$  für den Zement und  $\pm 5\%$  für den Zuschlag lag. Insgesamt konnte die Genauigkeit der quantitativen Analyse nicht durch die Einbeziehung der Ausgangsstoffe Zement und Zuschlag verbessert werden.“

### 3.1.2 Wasser-/Zementwert

Das Verhältnis von Wasser zu Zement (w/z-Wert), das beim Anmachen des Betons eingestellt wurde, hat großen Einfluss auf die Betoneigenschaften. Die direkte Analyse des w/z-Wertes wird nirgendwo beschrieben; in der Literatur wird immer indirekt über die Porosität des Zementsteins auf den ursprünglichen w/z-Wert geschlossen.

In den Skandinavischen Ländern existiert ein Standard [Nor91], der von Jakobsen et al. [Jak98b] [Jak98a] [Jak99] genauer beschrieben und erweitert wird. Die Zementstein- oder Betonprobe wird zuerst mit fluoreszierendem Epoxidharz vakuumimprägniert. Eventuell überstehendes Harz wird soweit abgeschliffen bis das Probenmaterial wieder direkt an der Oberfläche vorliegt. Von der Oberfläche wird dann ein exakt 20  $\mu\text{m}$  dicker planparalleler

Dünnschliff hergestellt. Dabei ist zu beachten, dass das Harz den kompletten Dünnschliff durchdrungen hat.

Abhängig vom vorhandenen Porenraum ist mehr oder weniger Harz in die Probe eingedrungen. Das Harz leuchtet unter UV-Licht grün; aus der Intensität der grünen Farbe kann also auf die Menge des Harzes und damit auf das Porenraumvolumen geschlossen werden. Der Vergleich der Proben mit Standards unterschiedlicher  $w/z$ -Werte ermöglicht dann die Festlegung des  $w/z$ -Wertes der Probe.

Zur Herstellung der Vergleichsproben müssen allerdings die Ausgangsmaterialien des Betons bekannt und vorhanden sein. Die Genauigkeit der Methode ist abhängig von der Sorgfalt und der Erfahrung des Anwenders und wird mit  $\pm 3\%$  angegeben. Elsen et al. [Els95] erweitert diese Methode durch eine automatisierte Bildanalysetechnik. Auf der selben Basis beschreibt Elsen in [Els99] die Identifikation von Luftblasen in Dünnschliffen von Betonproben.

Badger et al. [Bad01] und Sahu et al. [Sah04] empfehlen eine Methode zur  $w/z$ -Wert Bestimmung, die auf der Bildanalyse von elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Zementstein oder Betonproben basiert. Dazu wird die Probe mit Epoxidharz imprägniert und dann poliert. Die Anzahl der Rückstreuielektronen (Backscattered Electrons BSE) hängt stark von der Atommasse der vom Elektronenstrahl getroffenen Materie ab. Bei geringen Massen werden wenige Elektronen zurückgeworfen und der Großteil der Elektronen wird absorbiert. Bei hohen atomaren Massen werden größere Mengen von Elektronen reflektiert. Die Helligkeit im BSE-Bild ist also ein Zeichen für die Atomare Masse der Probe an einer bestimmten Stelle. Da die verschiedenen Betonphasen im Allgemeinen höhere Atommassen haben als Epoxidharz, kann zwischen harzgefüllter Pore und Betonmatrix unterschieden werden. Der Porenraum wird über den Anteil an dunklem, d.h. schwach rückstreuendem Epoxidharz berechnet. Der Schluss auf den  $w/z$ -Wert erfolgt dann auch hier über den Porenraum.

Im Internetauftritt der U.S. Federal Highway Administration wird eine Methode zur  $w/z$ -Wert-Bestimmung vorgeschlagen [Fed02], die sich aus den U.S.-Normen ASTM C 642 [AST91b] und ASTM C1084 [AST91a] zusammensetzt. Dazu wird nach ASTM C 642 der maximale Wassergehalt der Probe durch Wassersättigung und Trocknung auf  $105^\circ\text{C}$  bzw.  $550^\circ\text{C}$  bestimmt. Nach ASTM C 1084 wird der Zementgehalt des Betons bestimmt, indem der Zementstein ähnlich wie in DIN 52170, allerdings in Maleinsäure, gelöst wird. Aus diesen beiden Größen wird dann der  $w/z$ -Wert berechnet.

Wie schon bei DIN 52170 ist diese Methode sehr aufwändig und fehleranfällig. Bei säurelöslichen Zuschlägen kann die Methode nicht angewandt werden.

Darüberhinaus bestehen noch einige weitere Ansätze zur Bestimmung des w/z-Werts. Liu [Liu98] kombiniert dazu verschiedene der oben beschriebenen Verfahren und ergänzt sie um eine mikroskopische Gefügeanalyse, um die Genauigkeit der Analysen zu verbessern. Erlin [Erl98] versucht über die Rockwell-Mikro-Härte eine Aussage über den w/z-Wert zu treffen. Er kombiniert seine Methode mit einer automatischen Bildanalysetechnik.

MacDonald [Mac98] beschreibt die Messung des elektrischen Widerstandes von Zementsteinproben zur Analyse des w/z-Wertes.

Keine dieser Methoden hat sich als wirklich praktikabel erwiesen. Vor allem die Ansätze von Erlin und MacDonald werden von wesentlich mehr Einflussfaktoren bestimmt als nur dem w/z-Wert. Mehr noch als bei der Bestimmung der Porosität spielen hier Zementart, Hydratationsbedingungen, Alterung und die Zuschläge eine Rolle.

### 3.1.3 Carbonatisierungstiefe

Die Carbonatisierungstiefe von erhärtetem Beton wird bestimmt, indem man einen Probenquerschnitt mit einer alkoholischen Phenolphthaleinlösung besprüht [RIL88]. Der pH-Indikator färbt sich auf der nichtcarbonatisierten, hochalkalischen Oberfläche rot (d.h. pH-Wert > 9), während carbonatisierte Flächen mit einem pH-Wert unter 9 ungefärbt bleiben. Da hier nur der Verlauf des pH-Werts abgebildet wird, kann nur eine indirekte Aussage über die Carbonatisierungstiefe getroffen werden. Auch Bereiche mit pH zwischen 9 und 12 gelten als uncarbonatisiert, obwohl hier bereits eine Carbonatisierung stattgefunden hat. Die Carbonatisierungstiefe ist in der Praxis vor allem für die Erhaltung der Passivierungsschicht um die Bewehrung relevant (siehe auch Abschnitt 2.1.5).

### 3.1.4 Wasseraufnahme Betonbruch DIN 1097

Zur Abschätzung des anhaftenden Zementsteins an Betonbruch aus Recyclinganlagen wird nach DIN 4226-100 [Deu02] und DIN 1097-6 [Deu05b] die maximale Wasseraufnahme gemessen.

Die Kornfraktion wird hierbei bei 110°C bis zur Massenkonstanz getrocknet und gewogen ( $m_{g,od}$ ). Die Probe wird dann für 10 Minuten bei Raumbedingungen unter Wasser gelagert. Danach ist „ ... die Probe mit einem schwach feuchten Baumwolltuch so lange abzutrocknen,

bis die Oberfläche der Gesteinskörnung mattfeucht erscheint.“ [Deu02] Diese Größen sind vom Bearbeiter subjektiv festzulegen, somit ist auch das Ergebnis und damit die Genauigkeit stark vom Bearbeiter abhängig. Die Masse der so behandelten Probe wird bestimmt ( $m_f$ ).

Die Wasseraufnahme  $W$  berechnet sich dann nach der Gleichung 3-5:

$$W = \frac{m_f - m_{g,od}}{m_{g,od}} 100 \quad (3-5)$$

Dabei ist

$W$	die Wasseraufnahme in Masse-%
$m_t$	die Masse der Probe in Gramm (g)
$m_{g,od}$	die Trockenmasse in Gramm (g)

Eine zementsteinfreie, nicht poröse Zuschlagfraktion, wie beispielsweise Quarzkies, hat bei diesem Versuch eine Wasseraufnahme nahe Null, da nur die Oberflächen der einzelnen Körner feucht werden. Eine hohe Wasseraufnahme ist dagegen ein Hinweis auf große Mengen eines porösen Materials wie Zementstein in der Probe. Die Wasseraufnahme von porösen Zuschlagsmaterialien wie Kalkstein oder Tuff muss hierbei beachtet werden.

Die oben zitierten Formulierungen zeigen, wie sehr das Ergebnis einer solchen Untersuchung vom jeweiligen Bearbeiter beeinflusst wird. Bei Vergleichsuntersuchungen mit 19 beteiligten Laboren ergab sich eine Vergleichsstandardabweichung von bis zu 10% ([Deu05b] Teil 6 Anhang E). Durch die Trocknung bis zur Massenkonstanz ist das Verfahren sehr zeitintensiv. Eine Untersuchung dauert mehrere Stunden.

## 3.2 Färbemethoden

In Abschnitt 2.3.1 wurden Anforderungen für einfache und schnelle Analysemethoden entwickelt. Die selektive Anfärbung einzelner Betonbestandteile eröffnet die Möglichkeit der optischen Analyse verschiedener Betoneigenschaften wie Zementgehalt, Zuschlagsieblinie oder offener Porosität. Aus der offenen Porosität lässt sich der Wasser/Zement-Wert ableiten.



## 3.2.1 Bekannte Farbstoffe aus dem Bauwesen

### 3.2.1.1 Phenolphthalein

Alkoholische Phenolphthaleinlösung (PT) wird im Bauwesen als Indikator zur Bestimmung der Carbonatisierungstiefe von Beton benutzt (siehe Abschnitt 3.1.3).

### 3.2.1.2 Kaliumhexacyanoferrat (II)

Kaliumhexacyanoferrat (II) bildet mit  $\text{Fe}^{3+}$  ein blaues Pigment (Preussisch Blau, Berliner Blau) [Fal03]. Das in den meisten Zementen vorkommende  $\text{C}_3\text{A}$  bzw.  $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$  kann damit eingefärbt werden [Chi04]. Die Reaktion findet in Lösung statt. Das entstehende Pigment ist in Wasser unlöslich und wird im Porenraum ausgefällt. Es findet also keine selektive Oberflächenfärbung statt.

Nachweisbar ist so nur eine der vielen Zementsteinphasen. Eisenhaltiger Zuschlag ergibt mit Kaliumhexacyanoferrat (II) ebenfalls eine Blaufärbung. In Gegenwart von Alkalien zersetzt sich der blaue Farbstoff unter Bildung von braunem Eisenhydroxid. Zur selektiven Einfärbung von Zementstein in Betonen ist Kaliumhexacyanoferrat (II) deshalb nicht geeignet.

### 3.2.1.3 Natriumhexanitrocobalat(III) / Rhodamin B

Nach Guthrie [Gut97] können mit Natriumhexanitrocobalat(III) ( $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ ) / Rhodamin B ( $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$ ) alkalireiche Silikatgele (ASR) sichtbar gemacht werden. Das Cobalat bildet dabei mit Kalium das schwerlösliche gelbe Kaliumhexanitrocobalat(III). Rhodamin B wird von Guthrie [Gut97] zur Calciumidentifikation angegeben. Friedman [Fri59] dagegen empfiehlt Rhodamin B zur Gipsidentifikation. Rhodamin B ist als krebserregende Substanz eingestuft.

### 3.2.1.4 Uranylacetat

Natesaiyer und Hover [Nat88] beschreiben zur Identifizierung von ASR die Anwendung von Uranylacetat ( $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ). Hierbei wird das Kation  $\text{UO}_2^{2+}$  an die negativ geladene Oberfläche von ASR-Gel angelagert. Unter ultraviolettem Licht wird das  $\text{UO}_2^{2+}$  und damit

das ASR-Gel durch eine gelb-grüne Fluoreszenz detektiert. Mit Uranylacetat wird also direkt die Oberfläche einer Probenphase gefärbt, und durch den angelagerten Uranyl-Rest wäre die Unterscheidung von gefärbten und nichtgefärbten Phasen im (E)SEM (BSE oder per EDX) sehr gut möglich.

Im Labor wird Uranylacetat bei der Phosphorsäure-Bestimmung, zur quantitativen Natrium-Bestimmung und zum mikrochemischen Natrium-Nachweis bei Gesteinsanalysen eingesetzt. Wie alle Uranverbindungen ist Uranylacetat extrem giftig und deshalb in der Praxis nur eingeschränkt anwendbar.

### 3.2.1.5 Bariumchlorid-Kaliumpermanganat

Durch die Verwendung von Bariumchlorid mit Kaliumpermanganat als Farbstoff werden laut Poole [Poo75] (in [Fed02]) sulfathaltige Mineralien wie Ettringit, Gips oder Anhydrit in Beton gefärbt. Sulfationen, die in der Farbe in Lösung gehen, schlagen sich als Bariumsulfat nieder. Gleichzeitig damit fällt das Kaliumpermanganat aus, das den entstehenden Kristallen die charakteristische violette Farbe verleiht. Auch Bariumchlorid ist giftig und kann deshalb nur im Labormaßstab zur Analyse eingesetzt werden.

## 3.2.2 Bekannte Farbstoffe aus der Mineralogie

Chemische Anfärbemethoden ermöglichen die Diagnostizierung einzelner Minerale und geben v.a. Hinweis auf das Gefüge der Gesteine, z.B. bei der Untersuchung von Dolomitierungsprozessen in Carbonatgesteinen. Die Färbemethoden sind auf frischen Bruchflächen von Gesteinen, auf angeschliffenen Flächen sowie auf nicht abgedeckten Dünnschliffen und Körnerpräparaten möglich. Anfärbemethoden sind besonders bei der Unterscheidung der einzelnen Carbonatminerale sowie bei der Unterscheidung von Quarz-Kalifeldspäte-Plagioklase wichtig.

Für die verschiedenen in Beton vorkommenden Mineralphasen sind verschiedene Färbemethoden bekannt.

Friedman [Fri59] beschreibt eine Methode zur selektiven Identifikation von Calciummineralien, speziell Calcit, Aragonit und Dolomit. Er behandelt die Mineralien wiederholt mit verschiedenen organischen Färbemitteln und schließt aus den auftretenden Farben auf die Zusammensetzung der Proben (siehe Abbildung 3-1).

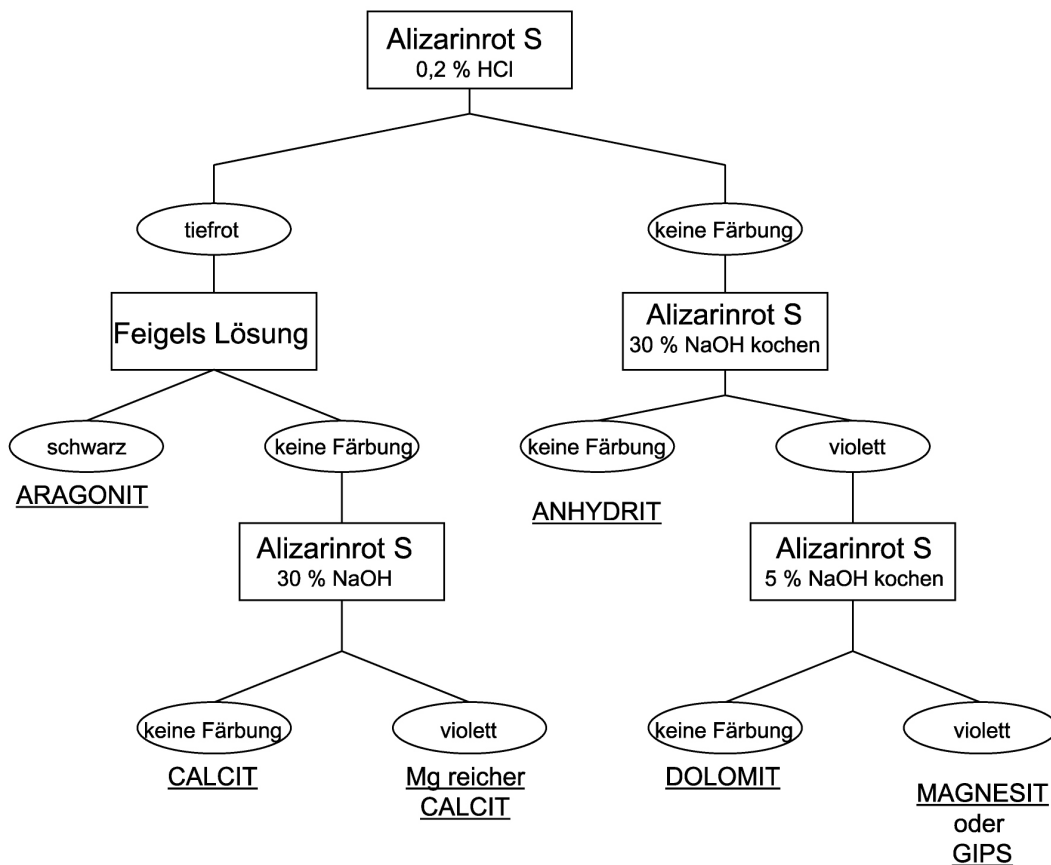


Abbildung 3-1: Färbeschema nach Friedman [Fri59] zur Untersuchung von natürlichen Calcium- bzw. Magnesiumcarbonaten und - Sulfaten (unterstrichen) mit verschiedenen Reagenzien (Rechtecke)

### 3.2.2.1 Trypanblau

Trypanblau wird von Friedman [Fri59][Fri71] als spezifischer Farbstoff für den Calcitnachweis bzw. zur Unterscheidung zwischen Calcit und Dolomit genannt. Friedman betont aber, dass die organischen Farbstoffe, die Calcit färben, Dolomit aber unverändert lassen, nur in saurer Lösung aktiv sind, da die Farbwirkung auf der größeren Löslichkeit des Calcits in kalter, verdünnter Säure beruhen. Die Farbstoffe, die Calcit in verdünnter Säure färben, färben Dolomit und Magnesit demnach in alkalischer Lösung.

### 3.2.2.2 Alizarinrot S (ARS)

Das von Friedman zur Calcitidentifikation empfohlene Alizarinrot S (1,2,-Dihydroxyanthracinon-3-sulfonsäure, C.I. Pigment 58005) ist ein in Wasser gut lösliches Natriumsalz (Abbildung 3-2). Friedman setzt Alizarinrot S bei verschiedenen pH-Werten zur selektiven Färbung von Calciummineralen ein.

Salzsaure ARS-Lösung färbt Calciumcarbonate rotviolett, Dolomit und Calciumsulfate werden nicht gefärbt. Alkalische ARS-Lösung wird dann zur genaueren Unterscheidung zwischen Calcit, Mg-reichem Calcit und zur weiteren Identifikation der Calciumsulfate eingesetzt. Auf die chemischen Zusammenhänge der Farbreaktion geht Friedman nicht weiter ein.

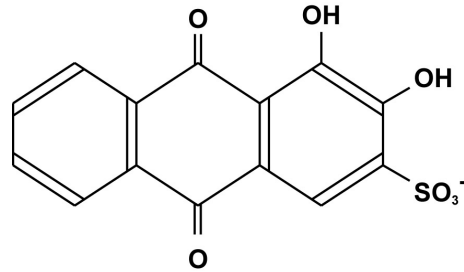


Abbildung 3-2: Strukturformel  $\text{H}_2\text{ARS}^-$ .  
ARS liegt bei pH-Werten unter 7.8 in dieser Form vor [Wu94]

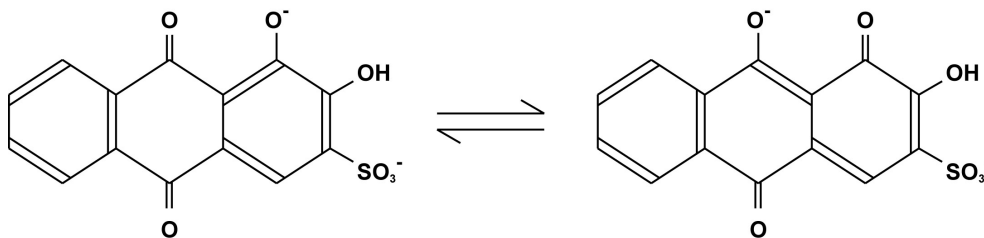


Abbildung 3-3: Strukturformel  $\text{HARS}^{2-}$ . Diese Ionen liegen bei pH-Werten über 5.8 vor [Wu94]

Feigl [Fei56] empfiehlt für die Unterscheidung zwischen Calcit und Dolomit dagegen eine Lösung aus ARS in Weinsäure. Calcit löst sich und die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen reagieren mit dem ARS zu

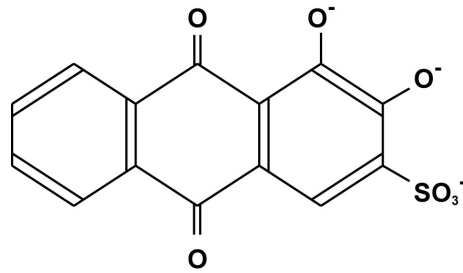


Abbildung 3-4: Strukturformel  $ARS^{3-}$ . Dieses Ion liegt bei pH-Werten über 10.4 vor [Wu94]

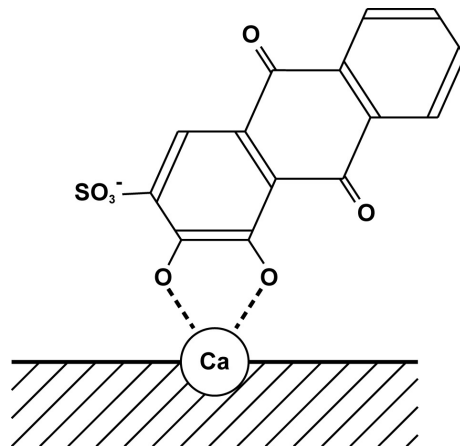


Abbildung 3-5: Alizarinrot S Bindung an Feststoffe über zwei Phenolsauerstoffe [Mor03]

in Weinsäure unlöslichem, purpurrotem  $CaARS$ -Salz. Eine weitergehende Charakterisierung des  $CaARS$ -Salzes oder entsprechende Analyseergebnisse liefert Feigel jedoch nicht. Dieser Versuch konnte im Rahmen dieser Doktorarbeit nicht erfolgreich nachvollzogen werden.

Die genaueren Reaktionsabläufe wurden von Liuming Wu untersucht ([Wu94] [Wu 92] [Wu 00] [Wu 91]; siehe Abbildungen 3-2 bis 3-4). Er stellt fest, dass Alizarinrot S nicht aus reinem  $NaH_2ARS$  besteht, sondern aus einer Mischung aus  $NaH_2ARS$  und  $Na_2HARS$  im Verhältnis

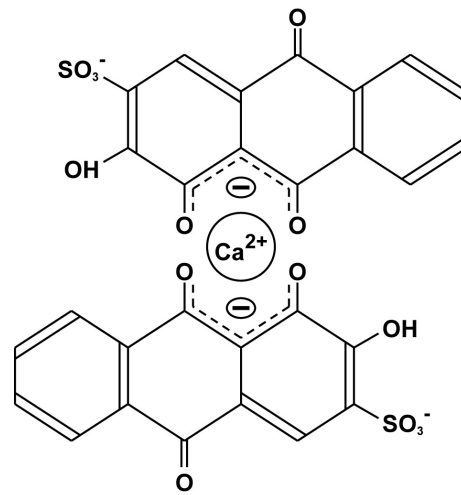


Abbildung 3-6: Modell für den Calcium - Aizarinrot S Chelatkomplex

1:2. Dies schließt er aus potentiometrischen Untersuchungen, aus denen auch die bei den verschiedenen pH-Werten vorliegenden Farbanionen hervorgehen.

In reiner ARS-Lösung dominiert bei pH-Werten kleiner 5  $\text{H}_2\text{ARS}^-$ , bei pH Werten zwischen 6 und 10 liegt  $\text{HARS}^{2-}$  vor und bei pH-Werten über zehn kann es zur Abspaltung des letzten Protons und der Bildung von  $\text{ARS}^{3-}$  kommen (siehe auch Abbildungen 3-8 und 3-7). In Gegenwart von  $\text{Ca}^{2+}$  bilden sich Chelat-Komplexe abhängig vom pH-Wert der Lösung. Ab pH 5 bis pH 8 liegt primär  $\text{Ca}(\text{HARS})_2^{2-}$  vor, über pH 8 dominiert dagegen  $\text{CaARS}^-$ .  $\text{CaARS}_2^{4-}$  existiert nur in geringem Umfang bei pH-Werten über 9 (siehe auch Abbildung 3-8).

Bei pH-Werten zwischen 5.5 und 8 und einer  $\text{Ca}^{2+}$  Konzentration über 0.25 mMol ist der Niederschlag eines tief dunkelviolett gefärbten Feststoffes zu beobachten. Für das Fällungsprodukt wird keine exakte Zusammensetzung angegeben. Wu beschreibt keine über lichtspektroskopische Untersuchungen hinausgehende Analyse dieses Stoffes. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Feigel [Fei56] konnte die Fällung eines Feststoffes bei den von Wu beschriebenen Bedingungen im Rahmen dieser Arbeit nachvollzogen werden. Nach den Untersuchungsergebnissen in Abschnitt 5.2.1 und 5.2.2 ist ein  $\text{Ca}(\text{XHARS})_2$ -Komplex ( $\text{CaARS}$ )

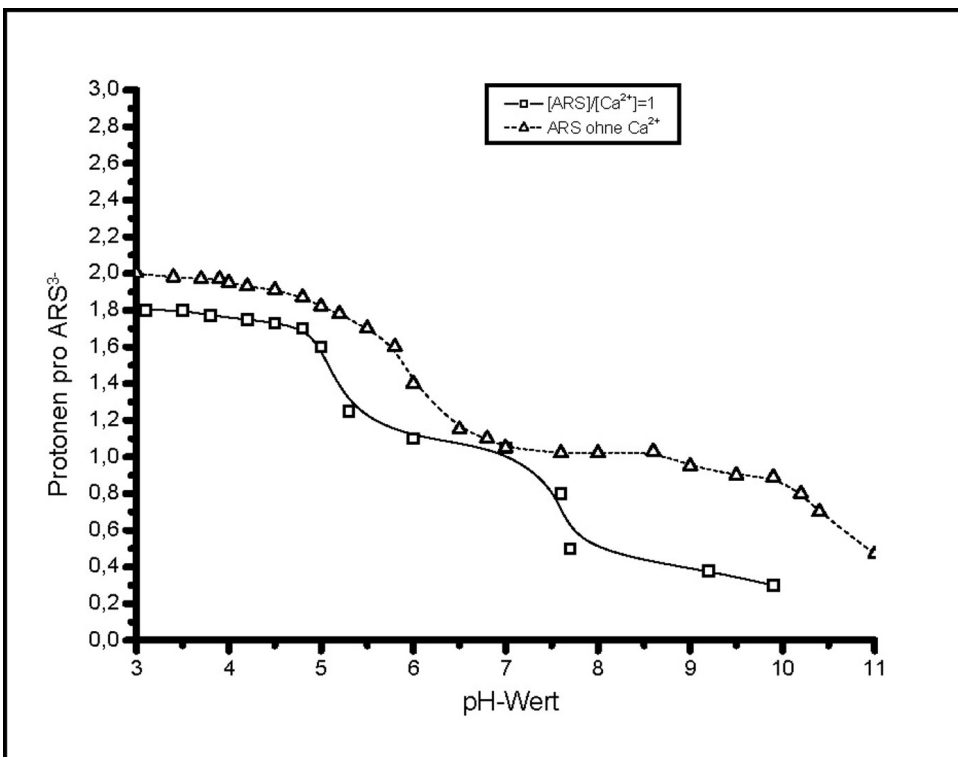


Abbildung 3-7: links: Protonierung über pH-Wert H-ARS und Ca-H-ARS[Wu94]

als Niederschlag wahrscheinlich.

Wu untersucht auch die Absorptionsspektren von H-ARS- und Ca-H-ARS-Systemen im sichtbaren Licht (siehe Tabelle 3-1) und stellt dabei vor allem im pH-Bereich zwischen 8.2 und 10.8 Unterschiede fest. Bei diesen pH-Werten ist der violettfarbene Calcium-Chelat-Komplex stabil, während bei niederen pH-Werten die Farbveränderungen des ARS-Ions dominant sind.

Holmgren untersucht in [Hol99] ARS, gefälltes CaARS und die Reaktionsprodukte von ARS mit Fluorit ( $\text{CaF}_2$ ) mit IR- und Ramanspektroskopie. Er identifiziert eine Absorptionsbande bei 1469 (gefälltes CaARS) bis 1487 (ARS adsorbiert auf Fluorit) Wellenzahlen als besonders sensitiv für den Nachweis einer Interaktion des ARS mit der Mineraloberfläche.

In [Hol97] untersucht Holmgren ARS, das er bei unterschiedlichen pH-Werten konditioniert hat, mit IR-Spektroskopie. Er erkennt eine deutliche Veränderung für pH-Werte unter 6. Bei pH-Werten über 6 beginnt die Abspaltung des Protons der  $\beta$ -Phenolgruppe. Dadurch entstehen Absorptionsbanden bei  $1545\text{cm}^{-1}$ ,  $1490\text{cm}^{-1}$  und  $1355\text{cm}^{-1}$ . Es entsteht  $\text{HARS}^{2-}$ .

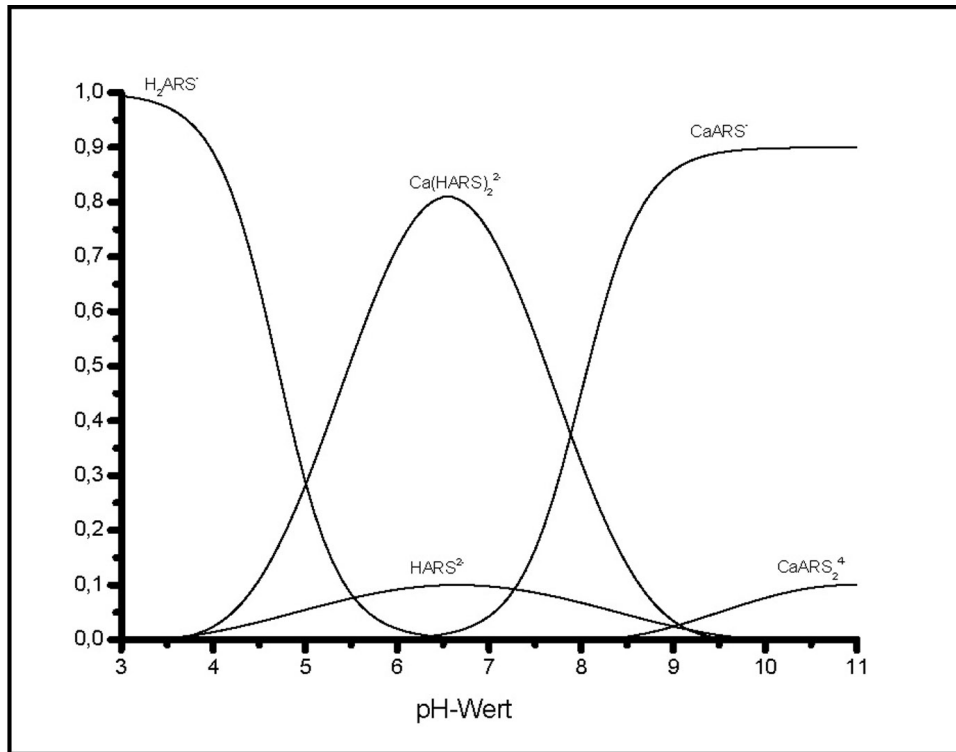


Abbildung 3-8: Spezifikationen im System Ca-H-ARS [Wu94]

Tabelle 3-1: Optische Eigenschaften von ARS, Farbänderungen und dazugehörige Ionen in Abhängigkeit vom pH-Wert (nach [Wu94])

pH	Farbe		Ionisierung	
	H <sup>+</sup> -ARS	H <sup>+</sup> -Ca <sup>2+</sup> -ARS	H <sup>+</sup> -ARS	H <sup>+</sup> -Ca <sup>2+</sup> -ARS
1.0-5.5	Gelb	Gelb	H <sub>3</sub> ARS, H <sub>2</sub> ARS <sup>-</sup>	
5.76-7.8	Rot	Rot	H <sub>2</sub> ARS <sup>-</sup> , HARS <sup>2-</sup>	Ca(HARS) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , HARS <sup>2-</sup>
8.2	Rot	Violett	HARS <sup>2-</sup>	Ca(HARS) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , Ca(ARS) <sup>-</sup> , HARS <sup>2-</sup>
9.3-10.2	Rot	Violett	HARS <sup>2-</sup>	Ca(ARS) <sup>-</sup> , Ca(ARS) <sub>2</sub> <sup>4-</sup> , HARS <sup>2-</sup>
10.4	Violett	Violett	HARS <sup>2-</sup> , ARS <sup>3-</sup>	Ca(ARS) <sup>-</sup> , Ca(ARS) <sub>2</sub> <sup>4-</sup>
10.8-13.0	Violett	Violett	HARS <sup>2-</sup> , ARS <sup>3-</sup>	Ca(ARS) <sup>-</sup> , Ca(ARS) <sub>2</sub> <sup>4-</sup>

Für Fluorit weist Holmgren eine Oberflächenkomplexbildung mit ARS nach [Hol94], die abhängig vom pH-Wert unterschiedlichen Mechanismen folgt. Bei pH-Werten über acht scheint das ARS über die Quinoid- und die  $\alpha$ -Phenol-Sauerstoffe an die Oberfläche gebunden zu sein. Bei pH-Werten unter acht erfolgt die Bindung dagegen über den  $\beta$ -Phenol-Sauerstoff



und bei pH-Werten unter drei über die  $\text{SO}_3^-$  Gruppe (siehe Abbildung 3-2).

Nach Wittke [Wit79] besteht der eigentliche Zweck der bei vielen organischen Farbstoffen eingebauten  $\text{SO}_3\text{X}$ -Gruppe darin, die Farbstoffe wasserlöslich zu machen. Das schwer wasserlösliche Alizarin wurde mit Beizmitteln zur Färbung von pflanzlichen Fasern eingesetzt. Das Farbmolekül wird dabei über ein Metallion an die Faser gebunden (siehe Abbildung 3-5).

Auch Fu [Fu 86] stellt bei den Untersuchungen der ARS-Adsorption an Apatit und Calcit fest, dass die Adsorption von den OH-Gruppen abhängt und die  $\text{SO}_3$ -Gruppe unbeteiligt ist. Er untersuchte dabei nur pH-Werte über sieben.

Forsling [For93] untersucht das Zeta-Potential von Fluorapatit, das mit ARS bei verschiedenen pH-Werten reagiert hat. Er stellt einen Zusammenhang zwischen Farbstoffkonzentration und Zetapotential fest. Mit steigender ARS-Konzentration, bis pH9 auch mit steigendem pH-Wert, wird das Zetapotential zunehmend negativ. Oberhalb von pH9 verändert sich das Zetapotential bei gleicher ARS-Konzentration nicht mehr.

Moriguchi et al. [Mor03] untersucht die verschiedenen an der Bindung beteiligten chemischen Gruppen genauer. Er vergleicht die Adsorption von ARS an Hydroxyapatit mit derjenigen von Natriumbenzensulfonat und Methylorange, die auch jeweils eine  $\text{SO}_3^-$ -Gruppe aufweisen. Aus der unterschiedlichen Adsorption schließt er, dass eine direkte Beteiligung der Sulfonatgruppe an der Chelat- bzw. Ca-Salzbindung nicht vorliegt. Er schlägt deshalb zwei verschiedene Bindungsmechanismen für ARS an Hydroxyapatit vor. Die Salz-Bindung, bei der die beiden Phenol-Sauerstoffe je eine elektrostatische Bindung zu einem Ca-Atom des Feststoffes eingehen und dabei einen fünffach Ring bilden, ist die dominierende Bindungsform (siehe Abbildung 3-5). Beim untergeordneten Mechanismus binden die benachbarten Quinoid- und Phenol-Sauerstoffe durch eine sechsfache Ringstruktur die Chelation.

Für gelöste Kationen gibt Fain et al. [Fai04] verschiedene farbige Alizarinrot-S-Komplexe an. In der Zementchemie relevant sind hierbei  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$ . Er untersucht ausschließlich Lösungen, keine Feststoffe.

Aus den genannten Arbeiten lassen sich die in Abbildung 3-2, 3-3 und 3-4 dargestellten Far-bionen ableiten. Der bei pH 5.5 bis 8 in protonierter Form ausfallende Chelatkomplex ist in Abbildung 3-6 dargestellt.

Ausserhalb der Mineralogie wird ARS hauptsächlich in der Medizin und Biologie zur selektiven Färbung von Gewebeproben eingesetzt [Nat55][Wil41][Daw26].

### 3.2.2.3 Titangelb

Titangelb ( $C_{28}H_{19}N_5Na_2O_5S_4$ , 2,2-(4,4-Triazen-1,3-diyl)diphenyl)-bis-(6-methyl-2,3-dihydro-benzothiazol-7-sulfonsäure) Dinatrium-Salz) wird von Friedman [Fri59] zur Gipsidentifikation empfohlen.

In der analytischen Chemie wird mit Titangelb  $Mg^{2+}$  in alkalischer Lösung nachgewiesen; es bildet sich ein hellroter Lack.

# Kapitel 4

## Experimentelles

Alle Versuche fanden, sofern nicht anders beschrieben, bei normalen Laborbedingungen statt. Die Temperatur, der Luftdruck und vor allem die relative Luftfeuchte waren also zum Teil sehr unterschiedlich.

### 4.1 Probenherstellung

#### 4.1.1 Alizarinrot S

Für alle Färbeversuche wurde Alizarinrot S (1,2,-Dihydroxyanthracinon-3-sulfonsäure) p.A. von Merck benutzt. Es wurden Farblösungen mit drei verschiedenen pH-Werten hergestellt. Die saure Lösung (ARS1) mit einem pH von ca. 1 besteht aus 0.1g Alizarinrot S in 100ml 0.2%HCl, die neutrale Lösung (ARS7) mit pH 7 besteht aus 0.1g Alizarinrot S in 100ml H<sub>2</sub>O und die alkalische Lösung (ARS12) erreicht pH 12, indem zu 0.1g Alizarinrot S in 100ml H<sub>2</sub>O 4ml 1Molare NaOH-Lösung zugegeben wurde. Im Laufe der Untersuchungen hat sich gezeigt, dass zumindest die alkalische Farblösung vermutlich durch Carbonatisierung altert und die Färbung schlechter wird. Deshalb wurde ARS12 immer frisch angesetzt.

Eine methanolhaltige Alizarinrot S-Lösung (MethanolARS) wurde hergestellt, indem 50ml Methanol mit 50ml H<sub>2</sub>O und 4ml NaOH gemischt wurden und 0.1g Alizarinrot S zugesetzt wurde.

### 4.1.2 Pulverproben

Die als Reinphasen vorliegenden Betonbestandteile, also C-S-H, Calcit etc. wurden von Hand im Mörser staubfein gemahlen, bevor sie gefärbt wurden (siehe auch Abbildung 4-1).



Abbildung 4-1: Präparationsschema zum Färben von Pulverproben bzw. Beton/Zementstein mit ARS

#### 4.1.2.1 C-S-H Phasen

Verschiedene C-S-H Phasen wurden unter einer Schutzgasatmosphäre in einer Handschubbox hergestellt. Die Ausgangsstoffe ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ) wurden entsprechend ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung mit einem  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  (C/S) -Verhältnis von 0.5; 0.66; 0.83; 1.0; 1.2 und 1.5 gemischt und mechanochemisch behandelt ([Sai97]). Das eingesetzte  $\text{CaO}$  wurde frisch aus  $\text{CaCO}_3$  (Merck) bei  $1000^\circ\text{C}$  für 24 Stunden gebrannt, das  $\text{H}_2\text{O}$  wurde in der Mikrowelle gekocht, um das  $\text{CO}_2$  auszutreiben. Das  $\text{SiO}_2$  wurde hochdispers von Merck bezogen (Aerosil). Die in einer Kugelmühle (Fritsch- Pulverisette 6) homogenisierten Proben wurden bei  $60^\circ\text{C}$   $\text{CO}_2$ -frei getrocknet und gelagert, um eine Carbonatisierungsreaktion mit dem  $\text{CO}_2$  der Umgebungsluft zu vermeiden.

#### 4.1.2.2 Calcit

Es wurden zwei verschiedene  $\text{CaCO}_3$  Proben untersucht. Der synthetisch gefällte Calcit p.a. von der Firma Fluka war homogen sehr fein kristallin. Bei der anderen Probe, der Feinfraktion ( $<0.125$  mm) eines natürlich vorkommenden Kalksteines (Ulmer Weiß) der Firma

Deutsche Terrazzo, ist dagegen von einer inhomogenen Kristallitgrößenverteilung auszugehen. Zur Bestimmung der in der natürlichen Probe vorkommenden Mineralphasen wurde eine XRD-Untersuchung durchgeführt (siehe A-1). Im direkten Vergleich mit dem synthetischen Calcit und den Werten aus der ICSD-Datenbank [sss05] ist zu erkennen, dass auch die natürliche Probe aus reinem Calcit besteht.

#### 4.1.2.3 Dolomit

Dolomit ist kein Bestandteil bzw. Reaktionsprodukt von Zementstein, er kann aber als Zuschlag im Beton enthalten sein. Das Färbepotential von ARS wurde an einem natürlichen Dolomit untersucht. Die XRD-Untersuchung (A-7) zeigt zwar einige Fremdphasen wie Calcit, deren Massenanteil und Einfluss auf die Färbung ist aber zu vernachlässigen.

#### 4.1.2.4 Portlandit

Zur Untersuchung der Färbungseigenschaften von Portlandit wurde  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  p.a. der Firma Merck verwendet. Bei Portlandit ist immer mit dem Vorhandensein von Calcit zu rechnen, da die Carbonatisierungsreaktion des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mit dem  $\text{CO}_2$  der Luft kaum zu verhindern ist. Das Röntgendiffraktogramm (A-6) zeigt aber, dass nur ein vernachlässigbar kleiner Teil des Probe carbonatisiert ist.

#### 4.1.2.5 Tobermorit

Für eine qualitative Aussage zur Färbbarkeit von Tobermorit wurde Porenbeton (Hebelstein) grob zerkleinert und im Mörser von Hand gemahlen. Die röntgenographische Untersuchung der Probe (siehe Anhang Abbildung A-2) ergibt als Hauptphase Tobermorit, so dass die Ergebnisse auf reinen Tobermorit übertragen werden können.

#### 4.1.2.6 Ettringit

Ettringit (AFt) wurde von der Universität Halle synthetisiert. Das Röntgendiffraktogramm ist im Anhang in Abbildung A-8 dargestellt.

#### 4.1.2.7 Tricalciumsilicat $C_3S$

Tricalciumsilikat wurde vom Institut für Mineralogie der Universität Halle synthetisiert. Das Röntgendiffraktogramm ist im Anhang in Abbildung A-13 dargestellt.

#### 4.1.2.8 Dicalciumsilicat $C_2S$

Dicalciumsilicat wurde vom Institut für Mineralogie der Universität Halle synthetisiert. Das Röntgendiffraktogramm ist im Anhang in Abbildung A-12 dargestellt.

#### 4.1.2.9 Tricalciumaluminat $C_3A$

Tricalciumaluminat wurde vom Institut für Mineralogie der Universität Halle synthetisiert. Das Röntgendiffraktogramm ist im Anhang in Abbildung A-14 dargestellt.

### 4.1.3 Zementsteinproben

Für die Färbeversuche wurden zunächst reine Zementsteinproben hergestellt. Verwendet wurde hierzu Portlandzement (CEM I, 32.5R) der Firma Heidelberger Zement aus dem Werk Schelklingen. Die Proben wurden jeweils mit normalem Leitungswasser angesetzt. Es wurden Proben mit w/z-Werten von 0.35, 0.4, 0.45, 0.5, 0.55, 0.6, 0.65, 0.7, 0.75 und 0.8 hergestellt. Die Zementleimproben wurden nach gründlichem Mischen in 500ml Polyethylenflaschen gegossen und mit einem Rütteltisch verdichtet. Die Behälter wurden so gefüllt und luftdicht verschlossen, dass der Einschluß von Luft weitestgehend verhindert werden konnte.

Zementleim neigt vor allem bei höheren w/z-Werten (über ca. 0.45) dazu, überschüssiges Wasser abzusondern (das sogenannte Bluten). Die Proben wurden deshalb für 24 Stunden auf einer vertikal rotierenden Scheibe befestigt, um eine Sedimentierung zu verhindern. So konnten homogene Proben bis zu einem w/z-Wert von 0.7 erreicht werden, bei höheren w/z-Werten konnten keine verwendbaren Zementsteinproben mehr hergestellt werden. Die Proben wurden nach 24 Stunden ausgeschalt und unter Wasser für weitere 27 Tage gelagert.

Die verschiedenen Versuche konnten nicht zeitgleich durchgeführt werden. Um vergleichbare Ergebnisse zu gewährleisten, wurden die Zementsteinproben nach 28 Tagen auf einer

Feinsäge der Firma Buehler mit einer Diamanttrennscheibe in ca. 8mm dicke Scheiben gesägt. Gerätebedingt war die Kühlung nur mit Wasser möglich. Sofort nach dem Sägen wurden die Proben abgewaschen und in Ethanol (vergällt) gelagert, um weitere Reaktionen wie eine weitere Hydratisierung oder eine Carbonatisierung zu verhindern.

Vor den Versuchen wurden die Proben einzeln in einem Ethanolbad mit Ultraschall für eine Minute gereinigt. Die Reinigung mit Ethanol ist notwendig, weil sich in Vorversuchen gezeigt hat, dass die Zementsteinoberfläche durch die Präparation so stark verschmutzt wird, dass eine Färbung mit ARS unmöglich wird.

Durch die Ablagerung von Sägerückständen auf der Probenoberfläche verändert sich nur die Farbintensität, eine Färbung ist noch möglich. Bei weitergehenden Oberflächenbehandlungen wie Schleifen mit Schleifpapier oder Polieren mit Polierpaste war die Färbung sehr ungleichmäßig oder gar nicht mehr möglich. Vermutlich löst sich während des Schleifens der organische Klebstoff des Schleifpapiers teilweise auf und lagert sich auf der Probe an.

Alternativ zur Ultraschallbehandlung in Ethanol wurde auch versucht, mit handelsüblicher Seife, Wasser und Bürste die Oberfläche zu reinigen. Dies führt aber dazu, dass die leichter löslichen Phasen des Zementsteins bevorzugt ausgewaschen werden und so die Ergebnisse verfälschen.

Bis zur Durchführung der Versuche wurden die Proben deshalb in Ethanol gelagert. Dieses Verfahren stellt einen Kompromiss dar, weil bei dieser Lagerung beispielsweise Calcium mit Ethanol zu Ca-Ethanolat reagieren kann.

Wichtig für diese Arbeit waren aber vergleichbare Ergebnisse, die mit dieser Vorgehensweise gewährleistet werden konnten.

#### **4.1.4 Betonproben**

Alle Betonproben wurden in Kunststoffschalungen für Standardprobewürfel mit einer Kantenlänge von 150mm hergestellt. Für die verschiedenen Untersuchungen wurden die Zuschlagart, die Zementmenge und der w/z-Wert variiert. Im Einzelnen wurden die in Tabelle 4-1 aufgeführten Proben untersucht.

Für die Berechnung der Betonzusammensetzung wurde ein Luftporenanteil von 2 Vol-% angenommen. Der zulässige obere Grenzwert ist in EN 206 [Deu04b] festgelegt. Es gilt der in

Tabelle 4-1: Rezeptur der untersuchten Betonproben

Probe	Zuschlagstoff	Zementmenge [kg/m <sup>3</sup> ]	w/z-Wert
B1	Quarz (Rheinkies)	417	0.45
B2	Quarz (Rheinkies)	345	0.55
B3	Quarz (Rheinkies)	406	0.55
B4	Quarz (Rheinkies)	465	0.55
B5	Quarz (Rheinkies)	396	0.65
B6	Kalksteinzuschlag Ulmer Weiss	349	0.5
B7	Kalksteinzuschlag Ulmer Weiss	452	0.5
B8	Kalksteinzuschlag Ulmer Weiss	549	0.5

DIN 1045-2 [Deu05a] festgelegte Mindestwert (im Allgemeinen 0%, Ausnahme Frostangriff) plus 4% absolut. Ein zu großer Luftporenanteil verschlechtert die Festigkeit des Betons. Deshalb wird im Regelfall ein möglichst geringer Luftporenanteil angestrebt. Nach [Ver00] und [Här94] lassen sich Betone mit einem Luftporenanteil unter 1-2% schwer herstellen.

Die Sieblinie des Zuschlags wurde jeweils aus einzelnen Kornfraktionen zusammengestellt. Die Quarzzuschläge wurden von der Firma Friedrich in Eggenstein geliefert, der Kalksteinzuschlag stammt aus Ulm von der Firma Terrazzo. In beiden Fällen wurde eine Sieblinie im Bereich C<sub>16</sub> nach DIN 4226-1 [Deu01a](siehe Abschnitt 2.1.2.3) eingestellt (siehe auch Abbildung 5-41).

Die Ausgangsprodukte wurden in der berechneten Zusammensetzung mit einem Betonmischer gemischt und in die Kunststoffschalungen gefüllt. Die Würfel wurden dann auf einem Rütteltisch verdichtet. Nach 24 Stunden wurden die Proben ausgeschalt und bis zum 28. Tag unter Wasser gelagert.

Die Betonproben wurden mit einer Betonsäge (CTS-375) der Firma MVS-Zeppelin in ca. 10mm dicke Scheiben gesägt, mit Wasser abgespült und in Ethanol (vergällt) gelagert, um weitere Reaktionen zu verhindern. Die einzelnen Scheiben wurden dann in ca. 5x5x1cm große Quader gesägt, um die Färbung zu vereinfachen und die Untersuchung unter dem Mikroskop zu ermöglichen. Die Reinigung im Ultraschallbad und die weitere Lagerung erfolgte dann wie bei den Zementsteinproben.



## 4.1.5 Carbonatisierung

Zur Untersuchung der Carbonatisierungsfront wurden Zementstein- und Betonproben gezielt carbonatisiert. Dazu wurde eine gasdichte Klimakammer aus Plexiglas gebaut. Die Kammer besitzt Anschlüsse für Druckluft und CO<sub>2</sub> (Qualität 5.5) sowie ein Überdruckventil. Die Zusammensetzung des Druckluft-/CO<sub>2</sub>-Gemisches im Innern der Kammer wird über zwei Flowmeter gesteuert. Jedes der beiden Gase kann bei Bedarf durch eine Waschflasche mit Wasser geleitet und somit bis auf 100% Relative Feuchte (RH) gebracht werden.

Mit dieser Konstruktion war es möglich, die unterschiedlichsten Carbonatisierungsbedingungen herzustellen. Die Einstellung der relativen Feuchte des Gasgemisches ist nicht frei variierbar, da nur die Möglichkeit besteht, keinen (0% RH), einen (RH abhängig vom Volumenanteil des befeuchteten Gases an der Gesamtgasmenge) oder beide (100% RH) Gasströme zu befeuchten.

## 4.2 Färbung

Bei der Färbung können primär drei Faktoren manipuliert werden. Der pH-Wert der Lösung, die Färbedauer und die Farbstoffkonzentration.

### 4.2.1 pH-Wert der Farblösung

Der pH-Wert der Farblösung ist der wichtigste Einflussfaktor, da der Farbstoff abhängig vom pH-Wert der wässrigen Lösung in unterschiedlichen Ionen vorliegen (siehe Abschnitt 3.2.2.2). Die Probe selbst reagiert meist unterschiedlich auf verschiedene pH-Werte der Lösung. Calcit löst sich bei sauren Bedingungen stark auf, während er in alkalischer Lösung stabil bleibt. Viele Stoffe verändern ihre Oberflächeneigenschaften, wie z.B. das Zetapotential, abhängig vom pH-Wert des Lösungsmediums.

Vor allem bei der Färbung von Pulverproben verändert sich der pH-Wert der Lösung teilweise stark aufgrund von Lösungsvorgängen (z.B. Calcit in ARS1, siehe Abschnitt 5.3.3). Der ursprüngliche pH-Wert der Färbelösung wurde grundsätzlich nicht nachkorrigiert, wenn er sich während des Versuchs änderte. Bei Zementstein- bzw. Betonproben ist wegen des großen Pufferpotentials die Veränderung des pH-Wertes zu vernachlässigen.

### 4.2.2 Färbedauer

Da die Färbung durch eine Adsorption der Farbmoleküle an die Feststoffoberfläche stattfindet, ist es prinzipiell ausreichend, eine Mindestreaktionszeit festzulegen. Nach Ablauf dieser Zeitspanne ist die gesamte Oberfläche mit Farbstoff belegt und eine weitere Färbung findet nicht mehr statt.

In wässriger Lösung ist aber immer auch mit einer Lösung des Calciums aus den einzelnen Phasen zu rechnen. Dadurch wird der pH-Wert verändert (s.o.). Das gelöste Calcium kann aber auch mit dem Farbstoff zu einem Chelatkomplex reagieren und ausfallen. Der sich niederschlagende dunkelviolette Calciumkomplex verändert dann die eigentliche Färbung.

Bei einer zu kurzen Färbung ist dagegen eine vollständige Farbreaktion möglicherweise nicht gewährleistet. Für ARS1 hat sich gezeigt, dass relativ kurze Färbedauern ausreichen. Die Reaktion ist stark lösend. Die Proben wurden deshalb nur 60 Sekunden in der Farblösung behandelt. Lässt man eine Zementsteinprobe über längere Zeit (mehrere Stunden) in saurer ARS-Lösung liegen, so bildet sich eine klare, farblose Lösung und eine große Menge suspendierbares Calciumsalz.

Für ARS7 gilt ähnliches wie für ARS1. Bei pH7 sind aber einige Calciumminerale schon schwer löslich, die Farbreaktion findet in diesem Fall wie gewünscht als Adsorption statt. Versuche mit Färbedauern von 1, 2, 3, 4, 8 und 16 Minuten zeigen, dass auf Zementstein mit ARS7 und ARS12 ab einer Reaktionsdauer von 3 Minuten keine Farbeunterschiede mehr zu den längeren Färbezeiten wahrnehmbar sind. Für die Färbung mit ARS7 und ARS12 wurde deshalb die Färbedauer von 3 Minuten gewählt.

### 4.2.3 Farbstoffkonzentration

Die Farbstoffkonzentration wurde nicht variiert. Die von Friedman in [Fri59] vorgeschlagene Farbstoffmenge von 0.1g/100ml scheint in jedem Fall ausreichend für eine Färbung. Es wurde auch bei keinem Versuch beobachtet, dass sich die Farblösung im Zuge der Behandlung entfärbt hätte oder eine nicht zufriedenstellende Färbung der Probe auf einen Farbstoffmangel zurückzuführen wäre. Für jede Probe wurde frische Farblösung benutzt.

## 4.2.4 Pulverproben

Die Färbbarkeit der einzelnen Betonbestandteile wurde untersucht, indem die reinen Phasen in fein gemahlener Form bei den drei verschiedenen pH-Werten mit ARS behandelt wurden. Hierzu wurden jeweils 0,4 Gramm Probe in 40ml Farblösung 180 Sekunden mit einem Magnetrührer gerührt. Dann wurde der Feststoff auf einem Blauband-Filterpapier abfiltriert und für 24h bei 40° im Trockenschrank getrocknet. Der pH-Wert nach dem Färben wurde gemessen, um das Ausmaß der Lösungsvorgänge während der Färbung abschätzen zu können. Die einzelnen Präparationsschritte sind in Abbildung 4-1 schematisch dargestellt.

## 4.2.5 Beton / Zementstein

Die Lagerung der Probekörper erfolgte in Ethanol (vergällt). Um den für ein vergleichbares Ergebnis notwendigen homogenen Oberflächenzustand, d.h. Füllungsgrad der Poren herzustellen, wurden die Proben direkt aus dem Ethanol in die Farblösung gestellt. Dabei wurde darauf geachtet, dass die später analysierten Oberflächen möglichst vertikal in der Farblösung standen. Dadurch können Störungen bei der Farbreaktion, die durch eventuell auftretende Gasblasen entstehen könnten, vermieden werden. Nach 180 Sekunden wurden die Proben aus der Farblösung genommen, vorsichtig mit destilliertem Wasser abgespült und kurz in destilliertem Wasser geschwenkt, um überschüssige Farblösung abzuwaschen. So wurden eventuelle Färbefekte vermieden, die durch ein Auftrocknen von Farblösung entstehen könnten. Die gefärbten Proben wurden dann für 24 Stunden bei 40°C getrocknet (Präparationsschema siehe Abbildung 4-1).

## 4.3 Analysemethoden

### 4.3.1 Optisches Mikroskop

Die Auswahl des Mikroskops und der geeigneten Vergrößerung erfolgt abhängig von der Zielsetzung der Untersuchung. Die Oberflächenqualität von Beton ist nur schwer so weit zu verbessern, dass Vergrößerungen über 200-fach sinnvoll einsetzbar wären, weil die unterschiedliche Schleifhärte von Zementstein und Zuschlag zu einer Ausschleifung des Zementsteins führt.

Die theoretisch erreichbare, maximale Auflösung hängt maßgeblich von der numerischen Apertur des eingesetzten Objektivs ab. Der Abstand  $d$  zwischen zwei gerade noch voneinander getrennt wahrnehmbaren Punkten wird durch das Verhältnis von Wellenlänge des Lichtes  $\lambda$  und Apertur  $A$  bestimmt (siehe Gleichung 4-1)[Mül81].

$$d = \frac{\lambda}{2A} \quad (4-1)$$

Das zur Verfügung stehende Objektiv mit der höchsten Apertur erzeugt primär eine 100fache Vergrößerung bei einer Apertur von 0.95. Die damit erreichte Gesamtvergrößerung liegt mit einem zehnfach vergrößernden Okular bei 1000fach. Die optische Auflösung wird vom Okular aber nicht beeinflusst. Bei einer Wellenlänge des Lichtes von  $\lambda=550\text{nm}$  ergibt sich aus Gleichung 4-1 eine maximale Auflösung von 290nm.

Diese hohe Auflösung lässt sich aber an Zementstein oder Beton nicht ohne aufwändige Probenpräparation (z.B. Vakuumimpregnation mit Epoxidharz und anschließendes Polieren etc.) erzielen.

Die Korngrößen in Zement liegen bei Werten zwischen  $10\mu\text{m}$  und  $30\mu\text{m}$  [Ver00]. Eine höhere Auflösung als die Korngröße des eingesetzten Zements ist nicht unbedingt nötig. Eine numerische Apertur von 0,03 ist also ausreichend. Diese Aperturwerte werden von jedem der zur Verfügung stehenden Objektive übertroffen.

Eine hohe Vergrößerung führt zu einem kleinen Bildausschnitt, was für eine statistisch sinnvolle Auswertung eine große Aufnahmenanzahl erforderlich macht. Für die meisten hier untersuchten Problemstellungen ist die Größe der analysierten Fläche wichtiger als eine hohe Auflösung der Aufnahmen.

#### 4.3.1.1 Polarisationsmikroskop

Das zur Verfügung stehende Polarisationsmikroskop DMRXP der Firma Leica bietet den maximalen Bildausschnitt bei einer Vergrößerung von 50-fach. Dies entspricht einer Bildfläche von  $2.15\text{mm}^2$ .

#### 4.3.1.2 Stereomikroskop

Die Vergrößerung des verwendeten Stereomikroskops Leica MZ8 reicht von 6,3-fach bis zu 50-fach. Bei der kleinsten Vergrößerung werden so  $135.24\text{mm}^2$  ( $13.43\text{mm} \times 10.07\text{mm}$ ) abgebildet.

Der Arbeitsabstand ist mit ca. 10cm ausreichend groß, sodass auch größere Proben untersucht werden können. Um eine gleichmäßige und reproduzierbare Probenbeleuchtung zu erhalten, wird ein Objektiv-Ringlicht mit einer Leica Kaltlichtquelle KL-1500 benutzt.

#### 4.3.1.3 Kamera und Bildaufnahmeinstellungen

Zur Bildaufnahme wird eine Digitalkamera ProgRes 3112 der Firma Zeiss-Jena eingesetzt. Die Kamera ist mit einem 2/3CCD-Flächensensor ausgerüstet, der zweidimensional verschoben wird, um eine höhere Auflösung zu erreichen. Mit dieser Technik können Auflösungen von 512x378 bis 4490x3840 Pixel erzielt werden. Pro Aufnahme werden vier Einzelbilder aufgenommen, die durch einen Rot-, einen Blau- und zwei Grünmasken gefiltert werden. Die Bilder werden in einer Auflösung von 1536\*1152 Pixeln mit einer Farbtiefe von 24 Bit aufgenommen. Die Einstellungen der Kamerasoftware werden für die verschiedenen Aufgabenstellungen optimiert und abgespeichert. Vor jeder Aufnahmeserie wird die Kamera kalibriert und ein Weissabgleich mit einem Standard durchgeführt.

#### 4.3.1.4 Geeigneter Farbraum

Die Steuerungssoftware der Kamera lässt keine Auswahl des Farbraumes zu, die Bilder werden grundsätzlich im RGB-Format gespeichert.

**RGB-Farbraum** Der vor allem im Anwender-/PC-Bereich übliche Farbraum verwendet für jede darstellbare Farbe drei Einzelfarbwerte die dann additiv zusammengemischt werden. Pro Einzelfarbwert (Rot, Grün und Blau; RGB) stehen meist 256 Abstufungen zur Verfügung (d.h. ein Byte Speichervolumen pro Einzelfarbwert, drei Byte pro Bildpunkt). Der Farbraum ist gut in einem dreidimensionalen Koordinatensystem darstellbar, jeder Farbwert wird auf einer Koordinatenrichtung abgetragen (Siehe Abbildung 4-2). Der Farbraum ist dann der Inhalt eines Kubus mit einer Seitenlänge von 256. Ein Nachteil dieses Farbraumes ist, dass nur ein Teil der theoretisch möglichen Farben abgebildet werden kann. Der Farbraum ist nicht linear, d.h. zwei Farben, die vom menschlichen Auge als ähnlich wahrgenommen werden, können einen großen geometrischen Abstand zueinander haben. Sehr unterschiedlich wahrgenommene Farben können dagegen nahe beieinander liegen. Dies macht den Farbraum für den Einsatz bei der automatischen Auswertung von Farbunterschieden ungeeignet.

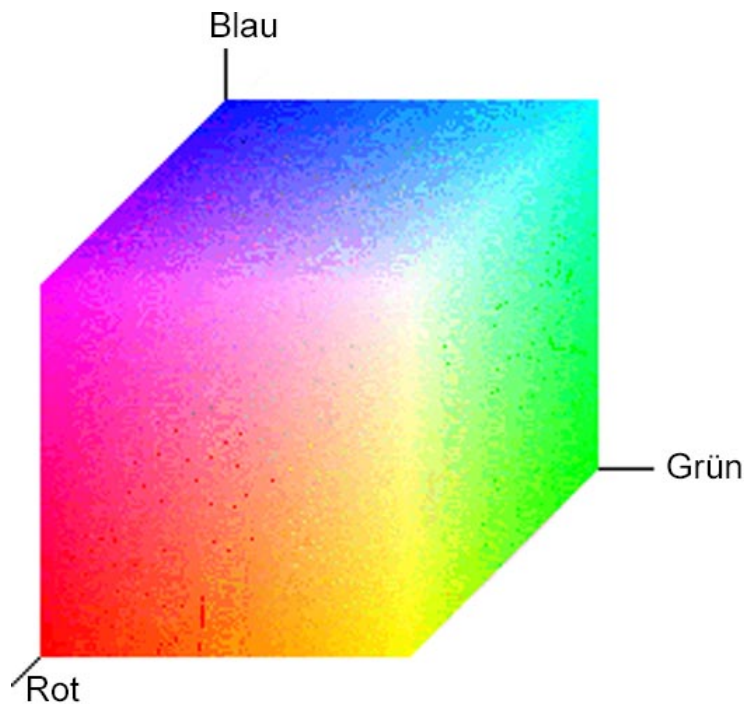


Abbildung 4-2: 3-D Darstellung des RGB-Farbraums

**HSL-Farbraum** Im HSL-Farbraum (Hue, Saturation, Lightness) werden für jeden darstellbaren Farbwert ebenfalls drei Zahlenwerte angegeben. Hue gibt einen Wert von 0 bis 360 in einem Farbkreis an. Saturation ist die Sättigung (meist von 0 bis 100) und Lightness ist die Helligkeit, ebenfalls von 0 bis 100. Der HSL-Farbraum ist ebenfalls stark nichtlinear.

**CMYK-Farbraum** Der CMYK Farbraum wird hauptsächlich von Druckereien und Printmedien verwendet. Hierbei werden vier Farbwerte (Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz) subtraktiv gemischt. Im Gegensatz zum RGB-Farbraum, in dem weiß durch  $(255,255,255)$  dargestellt wird, entspricht hier  $(0,0,0,0)$  weiss.

**CieLa\*b\*-Farbraum** Der CieLa\*b\*-Farbraum wurde 1967 vom Central Bureau of the Commission Internationale de L'Eclairage als möglichst linearer Farbraum entwickelt [Cen86]. Auch der La\*b\*-Raum besteht aus drei Werten pro Farbton, der Helligkeit (L), einem rot-grün-Wert ( $a^*$ ) und einem blau-gelb-Wert ( $b^*$ ). Im CieLa\*b\*-Farbraum kann ein sehr großer Bereich der menschlichen Farbwahrnehmung beschrieben werden (im Gegensatz zu RGB und

HSL) und einzelne Farbwerte sind aufgrund der relativ guten Linearität besser vergleichbar. Aus diesem Grund wurde für qualitative Farbvergleiche dieser Farbraum gewählt. Der CIE $a^*b^*$  Farbraum lässt sich leider nicht so einfach darstellen wie der RGB-Raum (siehe Abbildung 4-3). In Abbildung 4-3 ist gut zu erkennen, dass der Farbeindruck auch stark

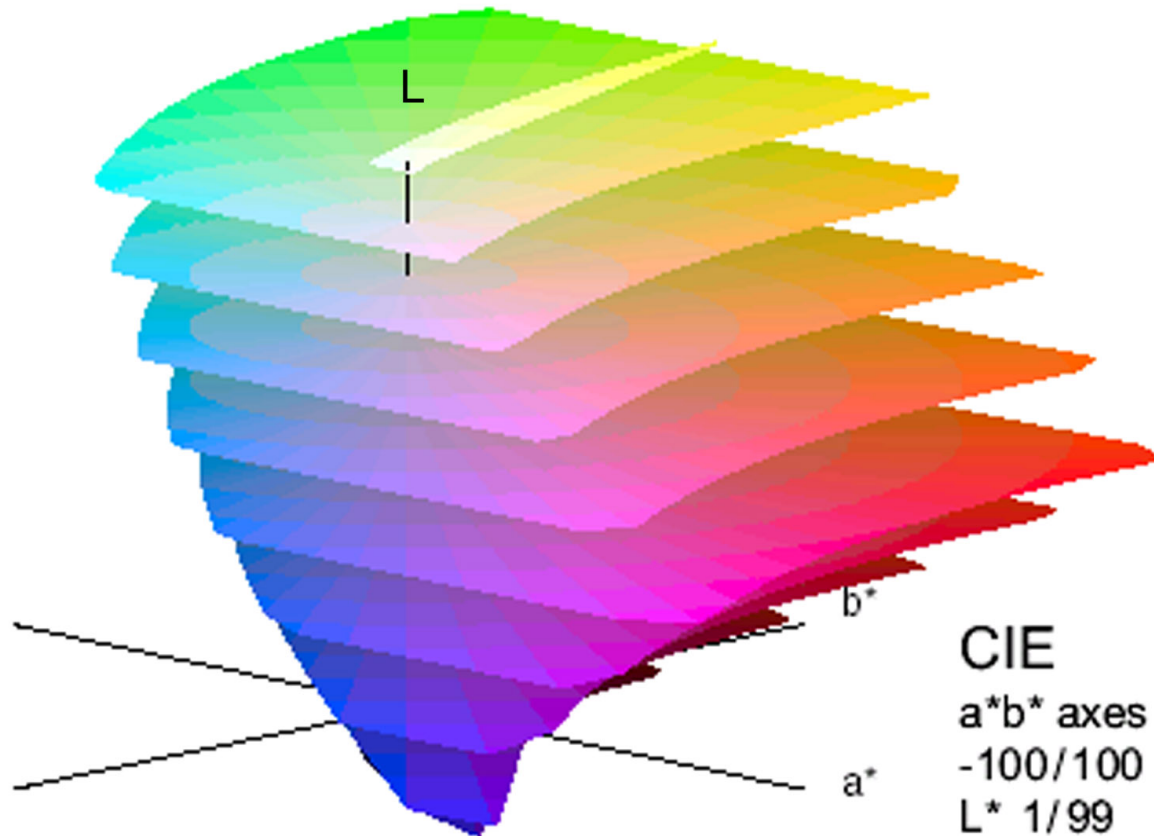


Abbildung 4-3: 3-D Darstellung des CIE $a^*b^*$ -Farbraum [Hof99]

von dem Helligkeitswert  $L$  bestimmt wird. Für den Vergleich ungefärbte Probe - gefärbte Probe wurde deshalb ein CIE $Lab$ -Vektor berechnet (siehe Gleichung 4-2).

$$CieLab - Vektor = \sqrt{(L_{roh} - L_{farb})^2 + (a_{roh} - a_{farb})^2 + (b_{roh} - b_{farb})^2} \quad (4-2)$$

Der CIE $Lab$ -Vektor ist definiert als der geometrische Abstand zweier Farbwerte im CIE $a^*b^*$  Farbraum.

#### 4.3.1.5 Bildformat und weitere Analyse

Die maximale Auflösung der Kamera beträgt 3480\*2610 Pixel. Diese Auflösung ist aber nicht notwendig und führt zu großen Datenmengen, die nur mit viel Aufwand verarbeitet werden

können. Für die Untersuchungen wurde eine Auflösung von 1536\*1152 Bildpunkten gewählt. Für die weitere Analyse der Bilder wurden mit den Bildbearbeitungsprogrammen Adobe-Photoshop und ImageJ [Ras03] Analyseroutinen erarbeitet, die in Abschnitt 5.8.4 näher erläutert werden. Für eine automatische Auswertung von Bildserien wurden diese Analyseroutinen in einem C-Programm umgesetzt.

### 4.3.2 Röntgenbeugung (XRD)

Die XRD-Untersuchungen wurden hauptsächlich an Pulverproben durchgeführt, um die Vorgänge bei der Farbreaktion zu analysieren. Im Vordergrund standen hierbei zwei Fragen: Entstehen durch die Färbung neue Mineralphasen? Welcher Mineralphase sind im Gefüge welche Farbwerte zuzuordnen? Hierzu kamen verschiedene Laborgeräte zum Einsatz.

#### 4.3.2.1 Laborgeräte D8/D5000/Guinier

**Guinierkamera** Das Guinier-Messverfahren wird mit einer Guinierkamera (Typ G670) der Firma Huber durchgeführt. Die Kamera ist mit einer Imaging-Plate (Fujifilm ST-V) ausgestattet. Die Kamera verfügt über einen Primärmonochromator (Germanium (111)). Die Sodaglas-Kapillarprobenhalter (Außendurchmesser = 0.5mm, Wanddicke = 0.01mm, Fa. Hilgenberg), die in Transmissionsstellung angebracht sind, erlauben Messungen von sehr geringen Probenmengen.

**D5000** Das D5000 Diffraktometer von Bruker-AXS wird mit Cu K  $\alpha_{1,2}$  Strahlung und Graphit-Sekundär-Monochromator in Bragg-Brentano-Geometrie betrieben. Das Gerät verfügt über 0.6mm Festblenden (Streustrahl- / Aperturblende) und eine 0.1mm Detektorblende. Die Einstellungen für Spannung, Strom, Zählzeit und Schrittweite wurden individuell auf die Probenbeschaffenheit angepasst.

**D8 Advance** Das D8 Advance Diffraktometer von Bruker-AXS wird ebenfalls mit Cu K $\alpha_{1,2}$  Strahlung in Bragg-Brentano-Geometrie betrieben. Als Detektor kommt ein energiedispersiver Detektor (SOL-X, Bruker-AXS) zum Einsatz. Im Gegensatz zum D5000 können hier variable Divergenzblenden benutzt werden. Die Detektorblende hat die Größe 0.1mm.



#### 4.3.2.2 General Area Detector Diffraction System (GADDS)

Für die Untersuchung der unterschiedlichen Farbfronten auf carbonatisierten Probenquerschnitten wurden diese mit einem XRD-Gerät mit GADDS-Detektor der Firma Bruker-AXS am Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe untersucht. Mit dem GADDS-Detektor ist es möglich, orts aufgelöst aus Flächem mit einem Durchmesser unter  $300\mu\text{m}$  Röntgendiffraktogramme zu erstellen. Diese Untersuchungsmethode wurde eingesetzt, um die an der Carbonatisierungsfrent von Zementstein als Zwischenprodukt entstehenden Mineralphasen zu analysieren.

#### 4.3.2.3 Synchrotron-XRD-Beamline / ANKA

Für eine quantitative Phasenanalyse nach der Riedveldmethode wurden Röntgenbeugungsexperimente an der Diffraktions-Beamline der 2.5 GeV Synchrotronquelle (Angström-quelle Karlsruhe, ANKA) durchgeführt. Die physikalischen Eigenschaften der Synchrotronstrahlung lassen eine bessere Unterscheidung benachbarter Reflexe gegenüber XRD-Geräten mit konventionellen Röntgenröhren zu. Die Diffraktions-Beamline ist mit einem  $4(+2)$ -Kreisdiffraktometer mit Kappa-Geometrie ausgestattet. Die Messungen erfolgten im Tetha/ $-2$ Tetha-Modus in Reflexion mit einer Wellenlänge von  $1.20005\text{\AA}$ . Ziel der Phasenanalyse war die Bestimmung des Hydratationsfortschrittes von Zementstein bei verschiedenen w/z-Werten.

### 4.3.3 Elektronenmikroskopie (ESEM)

Die Probenmorphologie wurde mit einem Philips XL30 FEG ESEM, Environmental Scanning Electron Microscope, untersucht. Wie in einem herkömmlichen Rasterelektronenmikroskop (SEM) wird im ESEM der gewünschte Ausschnitt der Probenoberfläche mit einem Elektronenstrahl punkt- und zeilenweise abgetastet.

Im Gegensatz zum SEM ist in der Probenkammer des ESEM kein Hochvakuum notwendig, vielmehr wird üblicherweise bei einem Wasserdampfpartialdruck um 1Torr gearbeitet. Dies ist der so genannte low-vacuum Bereich, bei dem elektrisch nicht leitende Proben ohne weitere Präparation (d.h. ohne Beschichten mit Gold oder Kohlenstoff) abgebildet werden können. In einem ESEM wären auch höhere Wasserdampfpartialdrucke (bis zu 10Torr) möglich, so dass bei gleichzeitiger moderater Kühlung der Probe zwischen  $+2$  und  $+7^\circ\text{C}$  relative Feuchtigkeiten in der Probenkammer um 100% und sogar darüber einstellbar wären. Im letzten

Fall,  $RH > 100\%$ , würde dann ein Wasserfilm auf der Probe kondensieren und die Morphologie überdecken bzw. auch mit der Probe reagieren. Üblicherweise wurden daher Parameter mit  $RH$  weit unter  $100\%$  verwendet, um vakuumempfindliche Proben, wie anorganische Phasen mit schwachgebundenem aber strukturbildendem Wasser, vor einem Wasserverlust zu schützen.

Wie im SEM können im ESEM Rückstreuelektronenbilder (BSE-Bilder mit Materialkontrast) sowie Energie-Dispersive Röntgenspektren (EDS- oder auch EDX-Spektren) aufgenommen werden, da die hochenergetischen Rückstreuelektronen bzw. die Röntgenquanten von der Wasserdampfatmosfera kaum beeinflusst werden. Sekundärelektronenbilder werden mit einem so genannten Gasphasensekundärelektronendetektor (GSE-D.) aufgenommen, der wie der Everhart-Thornley-SE-Detektor im Hochvakuumbetrieb einen Topographiekontrast liefert.

Die Untersuchungen im ESEM wurden zur Phasen- und Strukturanalyse an Zementsteinoberflächen und der Carbonatisierungsfront durchgeführt. Auch zur Aufklärung der Farbreaktion bei der ARS-Färbung von verschiedenen Reinphasen kam diese Technik zum Einsatz. Für die Aufnahmen wurden Beschleunigungsspannungen zwischen  $10$  und  $30\text{kV}$  gewählt; die jeweils verwendeten Parameter, z.B. auch der Detektortyp, sind aus dem Informationsbalken auf den Bildern zu ersehen.

An das beschriebene Elektronenmikroskop ist ein EDX-Detektor der Firma EDAX angeschlossen.

Zur Beurteilung der Bilder und auch der EDX-Spektren sind die Bereiche, die durch den Primärelektronenstrahl bzw. durch gestreute Tochterelektronen erreicht werden bzw. aus dem die verschiedenen Antwortsignale austreten, zu bedenken. So stammen EDX-Informationen auch bei punktförmiger Anregung üblicherweise, d.h. bei einer Anregungsspannung von  $20\text{kV}$  und einer anteilgewichteten mittleren Ordnungszahl um  $30$  oder  $40$ , aus einem birnenförmigen Volumen mit einem Durchmesser von einem Mikrometer und mehr. Unter denselben Bedingungen können aber Sekundärelektronen nur äußerst oberflächennahe Bereiche, deren laterale Ausdehnung vom Elektronenstrahldurchmesser im Nanometerbereich bestimmt wird, verlassen; entsprechend hoch sind dann die erzielbaren Auflösungen.

Bei dem EDX-Verfahren emittiert die zu untersuchende Probe, welche mit energiereichen Primärelektronen bestrahlt wird, charakteristische Röntgenstrahlung. Die Primärelektronen stoßen Elektronen aus kernnahen Schalen der Probenatome heraus. In die entstandenen Lücken fallen Elektronen aus weiter vom Atomkern entfernt liegenden Elektronenschalen.

Die Energiedifferenz zwischen den beiden hierbei beteiligten Elektronenschalen wird emittiert und ist für jedes Element charakteristisch. Die Auswertung der im Röntgenspektrum enthaltenen Spektrallinien erlaubt es, die Elementzusammensetzung der Probe zu identifizieren und über die Intensität auch zu quantifizieren. Hierzu wird die Röntgenstrahlung hinsichtlich ihrer Energie analysiert und die jeweilige Intensität der Spektrallinien gemessen. Durch die Rasterung eines fein fokussierten Primärelektronenstrahls kann die Elementverteilung auf der Probenoberfläche mit hoher Ortsauflösung abgebildet werden.

#### 4.3.4 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Mit dem Rasterkraftmikroskop (Nanoscope II, Digital Instruments, Inc., Santa Barbara, CA, USA) ist es möglich, die Oberflächen leitender und nichtleitender Proben mit nahezu atomarer Auflösung darzustellen. Dabei tastet eine feine Sondenspitze, die sich an der Unterseite eines Cantilevers (Blattfeder) befindet, zeilenweise die Probenoberfläche ähnlich einer Schallplattennadel ab. Bei diesem sogenannten Kontakt-Modus wirken verschiedene Abstoßungskräfte auf die Spitze (z.B. Coulomb- Abstoßung zwischen den äußersten Atomen von Spitze und Probe). Diese Kräfte führen zu einer Verbiegung des Cantilevers, was mittels eines Laserstrahls registriert und von einer Photodiode detektiert wird. Die Änderung des Strahlenganges spricht einen Rückkopplungsmechanismus an, der über ein piezoelektrisches Stallelement die Probenhöhe regelt, wobei entweder im Modus konstanter Höhe oder konstanter Kraft gemessen werden kann. Das anliegende Spannungssignal wird dann in ein Oberflächenprofil umgewandelt.

Die AFM-Untersuchungen hatten zum Ziel, die Reaktion von ARS mit einer frischen Spaltoberfläche von Calcit zu untersuchen. Speziell die Frage einer Farbstoffanlagerung bzw. einer Probenauflösung sollte hierbei geklärt werden. Dazu wurde die Calcitprobe in einer Flüssigkeitszelle in ARS mit unterschiedlichen pH-Werten gelagert. Im Abstand von mehreren Minuten wurde dann immer wieder derselbe Oberflächenabschnitt abgetastet.

#### 4.3.5 Infrarotspektroskopie (FTIR)

Schwingungsspektroskopie ist für die Strukturaufklärung eine wichtige Methode, insbesondere dann, wenn die zu untersuchenden Substanzen nahezu amorph sind. Schon kleine Ände-

rungen in den Bindungsverhältnissen führen zu Bandenverschiebungen. Infrarot Messungen wurden am Institut für Synchrotron-Strahlung (ISS) des Forschungszentrums durchgeführt. Verwendet wurde ein Bruker IFS/66v Spektrometer mit evakuierbarer Probenkammer. Die Messungen wurden mit den internen Quellen des Spektrometers durchgeführt. Dabei handelt es sich im mittleren Infrarot Bereich (MIR 600 - 5000 $\text{cm}^{-1}$ ) um einen Globar.

Die Proben wurden mit KBr im Verhältnis 1:200 zu Tabletten gepresst.

# Kapitel 5

## Ergebnisse

### 5.1 Die Färbung mit Alizarinrot S (ARS)

Der Einsatz von ARS zur qualitativen und quantitativen Betonanalyse ist ein neuer Ansatz. Bisher gab es keine Erkenntnisse ob und bei welchen Bedingungen ARS mit den verschiedenen Zementsteinphasen reagiert. Zunächst wurde deshalb untersucht, ob, und wenn ja, unter welchen Bedingungen mit welchen Präparationsschritten die verschiedenen Zementsteinphasen mit ARS eine Farbreaktion ergeben. Durch die Aufklärung des Färbemechanismus konnten dann verschiedene neue Methoden zur Betonanalyse entwickelt werden.

#### 5.1.1 Färbung von Lösungen

ARS wird von Merck als feinkörniges, braunrotes Pulver geliefert. In organischen Lösungsmitteln ist es nahezu unlöslich, in Wasser löst es sich dagegen gut. In Wasser gelöstes ARS tritt normalerweise als Anion auf. Nur in extrem saurem Milieu kann es auch als  $\text{H}_3\text{ARS}$  vorliegen. Ansonsten liegt das ARS je nach pH-Wert der Lösung als  $\text{H}_2\text{ARS}^-$  (pH 1-6),  $\text{HARS}^{2-}$  (pH 4-10) oder  $\text{ARS}^{3-}$  (pH > 9) vor. Der Grad der Deprotonierung bestimmt damit auch die Farbe der Lösung (siehe auch Tabelle 3-1). Damit ist ARS ein pH-Indikator mit einem Umschlagpunkt von gelborange nach rot bei pH 6,4 und von rot nach blauviolett bei pH 10,4 (siehe Abbildung 5-1).



Abbildung 5-1: Alizarinrot S-Lösung bei pH1 ( $L=96$ ,  $a^*=-13$ ,  $b^*=44$ ), pH7 ( $L=37$ ,  $a^*=59$ ,  $b^*=18$ ) und pH12 ( $L=30$ ,  $a^*=52$ ,  $b^*=11$ ) (von links; Lösungszusammensetzung siehe Abschnitt 4.1.1)

### 5.1.2 Färbung von Feststoffen

Bei der Färbung eines Feststoffes können verschiedene Mechanismen beteiligt sein:

- Der Farbstoff reagiert mit Feststoffionen die in Lösung gehen, das Produkt hat eine geringe Löslichkeit und fällt auf der Feststoffoberfläche aus.  
ARS bildet mit verschiedenen Metallkationen farbige Chelatkomplexe. Der Aluminiumnachweis mit ARS ist eine Standardanwendung in der analytischen Chemie. Sowohl Wu [Wu94] als auch Feigl [Fei56] erwähnen die Bildung eines Calcium-Alizarinrot-S Farbkomplexes (CaARS), ohne näher auf diese Verbindung einzugehen.
- Lokale Umgebungsvariablen wie der pH-Wert auf der Feststoffoberfläche führen zu einer Farbänderung des aufgetragenen Farbstoffes wie beispielsweise beim Nachweis der Carbonatisierungstiefe mit Phenolphthalein (siehe Abschnitt 3.1.3). Der Farbstoff wird dabei nur aufgetragen und nicht an den Feststoff gebunden.
- Der Farbstoff wird chemisch oder physikalisch an die Feststoffoberfläche gebunden. Der Farbstoff ist dabei so fest gebunden, dass er zumindest leichten mechanischen oder chemischen Einflüssen widersteht. Mit calciumhaltigen Materialien kann ARS solche Verbindungen bilden.

Für die selektive Färbung von Zementsteinphasen ist die letzte Variante entscheidend. Bei den beiden ersten beiden Mechanismen sind die Lösungszusammensetzung oder andere Umgebungsvariable, die nicht zwingend von der relevanten Phase beeinflusst werden, für die

Färbung verantwortlich.

Aus der Literatur sind neben den bereits beschriebenen Oberflächenkomplexen von ARS mit Calcium keine weiteren bekannt. Insbesondere nicht durch die für die Zementchemie relevanten Kationen  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  und  $Fe^{2+}$ . Es wurden auch keine solchen Effekte beobachtet. Auch Friedman macht keine Einschränkung für sein Farbschema bezüglich eventueller Nebenphasen dieser Elemente.

### 5.1.2.1 Einfluss der Oberflächenladung von Feststoffen

Die Adsorption von ARS an calciumhaltige Feststoffoberflächen ist aufgrund der negativen Ladung des Farbanions stark von der Oberflächenladung der zu färbenden Feststoffe abhängig. Sie setzt eine positive Oberflächenladung, d.h. eine durch  $Ca^{2+}$  dominierte Oberfläche, voraus.

**Zetapotential** Beim Kontakt von Feststoffen mit Wasser bildet sich im allgemeinen ein elektrisches Potential zwischen der Feststoffoberfläche und der elektrolythaltigen Flüssigkeit. Der Ladungsunterschied entsteht aufgrund der Dissoziation von funktionellen Gruppen wie z.B.  $COO^-$  oder  $SO_4^{2-}$ . Die Oberfläche kann dabei sowohl positive wie negative Ladungen (auch gleichzeitig) tragen. Durch die Adsorption von Gegenionen wird das Potential nur teilweise kompensiert, es bildet sich das sogenannte Stern-Potential. Nach außen lagern sich Gegenionen in Form einer diffusen Schicht an. In der diffusen Schicht fällt das Potential vom Sternpotential exponentiell gegen Null ab.

Die Ionen in der diffusen Schicht sind nicht fixiert. Bei einer Diffusionsbewegung eines Teilchens kommt es deshalb aufgrund von Reibungskräften zu einem teilweisen Abstreifen der diffusen Schicht. Nach dem Abstreifen der diffusen Schicht ist das sogenannte Zetapotential als Potentialdifferenz zwischen Stern-Schicht und Elektrolyt messbar.[Mül96]

Das Zetapotential ist neben der Feststoffzusammensetzung auch stark von der Elektrolytzusammensetzung abhängig. Viele Untersuchungen geben einen variablen Potentialverlauf über verschiedene pH-Werte an.

Die Versuche bestätigen den Zusammenhang von Zetapotential und Färbbarkeit einer Mineralphase (siehe Abschnitt 5.3.3). Für C-S-H Phasen gibt es nicht nur einen Zusammenhang zwischen dem pH-Wert der Lösung und dem Zeta-Potential, hier ist die Oberflächenladung

darüber hinaus von der Stöchiometrie des Gels abhängig [Via01]. C-S-H Gele mit einem Verhältnis von Calciumoxid zu Siliciumoxid (C/S) größer eins haben positiv geladene Oberflächen, für C/S kleiner eins wird die Oberfläche stark negativ geladen [Hea99] (siehe Abbildung 5-6). Auch hier ist tatsächlich die Färbbarkeit von der Oberflächenladung abhängig (siehe Abbildungen 5-7, 5-8, 5-9 und 5-10 in Abschnitt 5.3.4).

### 5.1.2.2 Löslichkeit der Ca-Minerale

Nach Wu [Wu94] und nach eigenen Beobachtungen (vgl. Färbung Pulverproben Abschnitt 5.3) hat die Löslichkeit des Minerals einen starken Einfluss auf das Färbeergebnis. Die meisten Ca-haltigen Minerale sind zumindest in saurer Lösung nicht langfristig stabil. Die Auflösung führt zu einem Ansteigen des pH-Wertes und gleichzeitig zu einer Veränderung der Originalsubstanz. Diese Veränderung des pH-Wertes spielt vor allem bei der Färbung von Pulverproben eine wichtige Rolle. Bei Stückproben ist der Anstieg des pH-Wertes makroskopisch nicht messbar, aber es ist davon auszugehen, dass sich auf der Oberfläche lokal erhöhte pH-Werte einstellen.

Bei einer ausreichend hohen  $\text{Ca}^{2+}$  Konzentration in der Farblösung bildet sich eine Calcium-Alizarinrot-Verbindung (CaARS), die als dunkelrotvioletter Feststoff aus der Lösung ausfällt. Ablagerungen von CaARS könnten die Farbwirkung einer gefärbten Feststoffprobe verfälschen. Deshalb werden alle Stückproben nach dem Färben vorsichtig mit destilliertem Wasser abgespült.

### 5.1.2.3 Einfluss der Feststoffoberfläche

Bei einer oberflächengebundenen Farbreaktion ist mit einem starken Einfluss der spezifischen Probenoberfläche zu rechnen. Bei Pulverproben wird die spezifische Probenoberfläche weitestgehend durch die Mahlfineinheit bestimmt. Für Stückproben ist die Porosität der wichtigste Einflussfaktor.

Bei Mineralen mit ausgeprägter Morphologie, wie sie beispielsweise viele Schichtstrukturen besitzen, ist es darüber hinaus wahrscheinlich, dass die einzelnen Kristalloberflächen unterschiedlich stark mit dem Farbstoff reagieren. Dies hängt mit den Zeta-Potentialen der verschiedenen Oberflächen zusammen.

Vor allem bei der Färbung von feinkörnigem Material ergeben sich Unterschiede, die von



der Morphologie der an der Färbung beteiligten Oberfläche abhängen. Dieser Effekt konnte auch an an zwei verschiedenen Calcitproben beobachtet werden (siehe Abbildung 5-4). Röntgenographisch liegt in beiden Fällen reiner Calcit vor (Röntgendiffraktogramm Abbildung A-1).

#### 5.1.2.4 Einfluss von Feuchte und Temperatur auf die Färbung

Verschiedene Versuchsreihen haben gezeigt, dass sowohl bei der Färbung an sich, als auch bei der späteren optischen Analyse, die Restfeuchtigkeit im Probenkörper (d.h. vor allem im Zementstein) Einfluss auf das Ergebnis hat.

Wenn vor dem Färben die Makroporen mit Wasser gefüllt sind, können bei der Färbung die Farbionen nur durch Diffusion bis zur Porenoberfläche gelangen. Dies geschieht deutlich langsamer, als bei direkter Füllung von trockenen Poren mit Farblösung. Zementsteinproben, die zum Zeitpunkt der Färbung wasserfeucht sind, werden deshalb weniger intensiv gefärbt als Proben, die zuvor für 24 Stunden bei 40°C getrocknet wurden.

Bei der optischen Analyse ergeben 24h getrocknete Proben eine hellere Farbwirkung als nur kurz getrocknete (handfeuchte) oder sogar nasse Proben. Dieser Effekt ist aber nicht farbspezifisch, er kann bei jeder porösen Oberfläche beobachtet werden.

Nachdem festgestellt wurde, dass durch die Präparation die Probenoberfläche so stark verschmutzt wird, dass eine einwandfreie Färbung nicht mehr möglich war (siehe Abschnitt 4.1.3), wurden die Proben vor der Färbung in einem Ethanolbad mit Ultraschall gereinigt. Die Proben sind vor dem Färben also ethanolfeucht. Das bei der Färbung entstehende Ethanol-Wasser-ARS-Gemisch in den Poren führt zu einem Ergebnis, das vom ethanolfreien Versuch abweicht (siehe Abschnitt 5.1.2.5). Die Färbung der ethanolfeuchten Probe ergibt einen intensiveren, dunkleren Farbton als die Färbung der wasserfeuchten Probe.

Eine Trocknung der Proben (speziell der Zementstein- bzw. Betonproben) führt zu Trocknungsrissen. Eine definierter trockener Zustand, bei dem alle Poren trocken sind, aber kein gebundenes Wasser entfernt wurde, ist nicht herstellbar. Ein definierter, reproduzierbarer Zustand kann hergestellt werden, wenn die Proben grundsätzlich ethanolfeucht gefärbt werden.

Die gefärbte Probe sollte zum Zeitpunkt der Bildaufnahme abgetrocknet sein. Unterschiedliche relative Luftfeuchten (RH), wie sie im Labor auftreten (d.h.  $RH \ll 100\%$ ), haben keinen

Einfluss auf die Farbwirkung der Probe. Um vergleichbare Feuchtigkeiten der Probe vor der optischen Analyse zu gewährleisten, wurden die Proben grundsätzlich für 24 Stunden bei 40°C getrocknet.

Die Temperatur bei der Färbung wurde nicht verändert. Es ist davon auszugehen, dass bei höheren Temperaturen, also über 40°C, eine schnellere, bzw. intensivere Färbung eintritt. Die höhere Mobilität der Farbkationen bei erhöhten Temperaturen lässt dies erwarten. Wichtig für die vergleichenden Versuche sind reproduzierbare Rahmenbedingungen. Deshalb wurden alle Versuche bei normalen Labortemperaturen zwischen 20 und 24°C durchgeführt.

#### 5.1.2.5 Einfluss von organischen Lösungsmitteln

Friedman [Fri59] empfiehlt zur Färbung von Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ARS in einer wässrigen NaOH-Methanol-Lösung.

Ney beschreibt in [Ney73] den Einfluss von organischen Verunreinigungen auf das Zeta-Potential von natürlichen (biogenen) Calciten. Die Ladung der Oberfläche wird direkt oder über eine Doppelschicht von dem organischen Lösungsmittel bzw. der organischen Verunreinigung beeinflusst. Reaktionen mit dem Farbstoff können dadurch verändert werden.

Für eine qualitative Einschätzung des Einflusses von organischen Lösungsmitteln wurden beispielhaft eine C-S-H Phase mit C/S 0.83 und biogener Calcit (Ulmer Weiss) bei pH12 gefärbt (siehe Abbildung 5-2). Bei beiden Proben zeigte sich mit organischem Lösungsmittel (50ml Methanol, 50ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 4ml 1Molare NaOH, 0.1g Alizarinrot S) bei ansonsten gleichen Versuchsbedingungen eine intensivere Farbentwicklung als bei der rein wässrigen Farblösung (ARS12).

Eine Verunreinigung der Probe und der Farblösung mit organischen Stoffen ist daher möglichst zu vermeiden. Die Probenreinigung musste mit Ethanol durchgeführt werden, da verschiedene Zementsteinphasen leicht wasserlöslich sind.

## 5.2 Analyse des ARS-Färbemechanismus

Aus der Literatur und den ersten Färberversuchen ergab sich ein noch lückenhaftes Modell zum Färbemechanismus, das anschließend verfeinert wurde. Zunächst muss zwischen einer

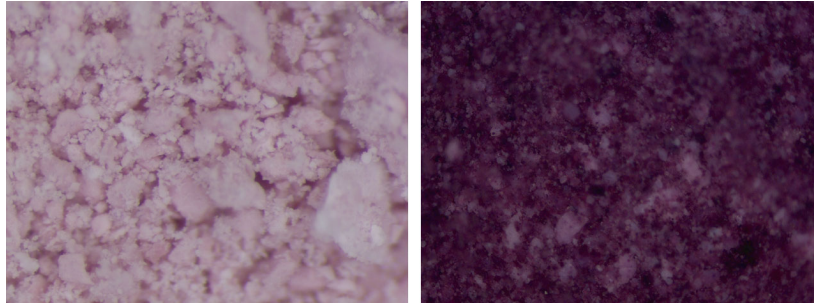


Abbildung 5-2: C-S-H-Pulver ( $C/S=0.83$ ) gefärbt mit ARS12 (links) und ARS12 mit Methanol (50 ml Methanol mit 50 ml  $H_2O$ , 4 ml NaOH und 0.1 g Alizarinrot S; rechts)

Färbereaktion auf der Oberfläche von Ca-haltigen Mineralen und der Farbreaktion in der Lösung (Chelatbildung) unterschieden werden. Vor allem bei niederen pH-Werten dominiert die Lösung des Minerals mit einer Chelatbildung und nachfolgenden Ausfällung eines CaARS-Komplexes. Die resultierende, sehr intensive Farbe überdeckt die mineralspezifische Farbe. Die genaue Aufklärung der Reaktion ist Voraussetzung für den universellen Einsatz der ARS-Färbemethode.

Nach Literaturangaben fällt bei hoher  $Ca^{2+}$  Konzentration und gleichzeitigem Vorhandensein von  $HARS^{2-}$  CaARS als Feststoff aus [Fei56]. Der Niederschlag wird in der Literatur aber nicht weiter analysiert oder dokumentiert. Deshalb wurde gezielt versucht, CaARS zu synthetisieren, indem zu konzentrierter  $CaCl_2$ -Lösung in  $H_2O$  gelöstes ARS gegeben wurde. Der Niederschlag wurde abfiltriert und weiter untersucht. Das Röntgendiffraktogramm ist im Anhang in Abbildung A-11 wiedergegeben.

### 5.2.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Untersuchung von kommerziellem ARS-Pulver (Na-ARS) ergibt neben den erwarteten auch noch scharfe Reflexe bei 2.818 und 1.994 Angström, die für NaCl charakteristisch sind (siehe Röntgendiffraktogramm A-11). Die EDX-Analyse bestätigt das Vorhandensein von Chlor in einem Verhältnis zu Schwefel von ungefähr 1 zu 3. Die in der ICDD-Datenbank enthaltenen Werte für ARS-Pulver (PDF Nr. 18-1899 (N) sodium alizarinsulfonate dihydrate  $C_{14}H_7NaO_7S \cdot 2H_2O$  /  $-C_{14}H_5O_2(OH)_2SO_3Na \cdot 2H_2O$ ) enthalten ebenfalls NaCl-Peaks. Dies spricht dafür, dass das NaCl bei der Farbstoffsynthese entsteht. Der ICDD-Datensatz für re-

kristallisiertes ARS (PDF Nr. 48-2307 (Q) Natrium alizarinesulfonate  $C_{14}H_7NaO_7S$ ) enthält dagegen die NaCl-Peaks nicht. Das Diffraktogramm des aus  $CaCl_2$  und ARS entstehenden Niederschlags (vermutlich CaARS) zeigt einige typische Na-ARS-Peaks, andere fehlen dagegen völlig.  $CaCl_2$  oder NaCl wurde hier nicht nachgewiesen (siehe Röntgendiffraktogramm A-11).

Im Diagramm des mutmaßlichen CaARS (siehe Anhang, Abbildung A-11) sind nur wenige Reflexe mit großer Halbwertsbreite sichtbar. Zusätzlich ist ein breiter „Berg“ mit einem Maximum bei ca.  $2.05\text{\AA}$  vorhanden.

Zwei der beobachteten Peaks entsprechen Na-ARS; allerdings zeigen sie unterschiedliche Intensitätsverhältnisse. Dies kann auf eine Vorzugsorientierung in gut kristallinem Na-ARS zurückzuführen sein. Die Probe besitzt einen hohen amorphen Anteil. Die kristalline(n) Phase(n) liegen in sehr kleinen Kristallen vor.

Durch XRD-Untersuchungen an gefärbten Proben lässt sich nachweisen, dass die Farbe nicht auf einem reinen Ausfällen von kristallinen ARS-Salzen beruht, weil sonst die für ARS charakteristischen Peaks im Diagramm zu erkennen sein müssten. ARS lagert sich demnach wohl, wie in [Wu94] beschrieben, in einer maximal zweidimensionalen Struktur auf dem Feststoff an.

Gleichzeitig kann untersucht werden, ob es bei der Färbung von pulverförmigen Proben zu unerwünschten Reaktionen wie zum Beispiel der Auflösung der Probe gekommen ist. Vor allem bei den C-S-H-Phasen war hierbei eine Carbonatisierung (d.H. Bildung von Calcit) sowie ein Absinken des C/S-Verhältnisses zu beobachten (siehe Röntgendiffraktogramme A-4 und A-5). Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass aus dem gelösten Ca ein amorpher Farbkomplex in der Art CaARS gebildet wird. Das Vorhandensein von reinem Na-ARS wurde nicht beobachtet.

## 5.2.2 Infrarotspektroskopie

CaARS als Festphase wird von Wu [Wu94] postuliert, ansonsten ist eine derartige Verbindung in der Literatur nicht beschrieben. Der Versuch einer Synthese aus hochkonzentrierter  $CaCl_2$ -Lösung mit Na-ARS ergibt einen dunkelroten Niederschlag, der im IR-Spektrum die meisten typischen Banden von Na-ARS zeigt. Der Vergleich der IR-Spektren von Na-ARS (Merck) und dem Fällungsprodukt von ARS mit  $CaCl_2$  ergibt bei einigen Absorptionsbanden eine Verschiebung. Einige Banden sind nur bei einer der beiden Proben vorhanden (siehe Tabelle

5-1 bzw. IR-Spektren C-1).

Vor allem die Verschiebung der Banden bei 869\876 und 1489\1472 Wellenzahlen sowie das Verschwinden der Banden bei 1247 und 1365 Wellenzahlen scheinen für die unterschiedlichen Kationen charakteristisch zu sein.

Tabelle 5-1: Wichtige Absorptionsbanden von NaARS und CaARS (siehe auch Anhang IR-Spektren C-1)

Quelle	Stoff	Wellenzahl							
Messung	NaARS	869	1045	1180	1200	1247	1354/1365	1489	1543
Messung	CaARS	876	1045	1173	1206	-	1350	1472	(1558)
[Hol99]	NaARS	868	-	1160	1207	-	1355	1462	1547
[Hol99]	CaARS	-	-	-	-	1268	1346	1490	(1560)
[For93]	NaARS	-	1046	-	-	-	1355	-	-
[For93]	CaARS	-	1077	-	-	-	1346	-	-

Die Untersuchung verschiedener, gefärbter C-S-H Phasen mit FTIR (siehe Anhang IR-Spektren C-1 und C-2) zeigt, dass für homogen gefärbte Proben, wie C-S-H Phasen bei ARS12 (Abbildung 5-7 bis 5-10 rechtes Bild) die charakteristischen ARS-Banden nur sehr schwach ausgeprägt sind. Dies ist ein Hinweis darauf, dass bei hohen pH-Werten ARS nur in geringen Mengen und nur auf der Partikeloberfläche angelagert wird. Die mineralspezifischen Bande sind dagegen gut zu erkennen.

Die mit ARS1 gefärbten C-S-H-Phasen, die optisch als Gemisch aus zwei Phasen erkennbar sind (siehe Abbildung 5-7 und 5-10, jeweils linke Abbildung), zeigen die meisten spezifischen Absorptionsbanden des Farbstoffes. Das an der breiten IR-Bande zwischen 1000 und 1200 Wellenzahlen deutlich erkennbare, bei der Färbung entstandene amorphe SiO<sub>2</sub> besitzt eine negative Oberflächenladung und wird deshalb nicht gefärbt. Die stark gefärbte Phase wird dagegen aus CaARS gebildet, das die charakteristische Farbe und im IR-Spektrum die ARS-Banden ergibt.

### 5.2.3 AFM-Untersuchungen Calcit/ARS

Calcit wird von saurer ARS-Lösung intensiv dunkelrot gefärbt. Wenn diese Färbung auf eine Farbanlagerung an der Oberfläche zurückzuführen wäre, müsste die wachsende Schicht im

AFM beobachtbar sein.

Die Untersuchung der Einwirkung von saurem (pH 3.5) und neutralem (pH 7.5) ARS auf Calcit-Kristalle im AFM zeigt unter anderem, dass schon bei neutralem pH-Wert der Lösung (bei dem  $\text{CaCO}_3$  normalerweise nicht gefärbt wird) Calcit in Lösung geht (Anhang C; Abbildung D-1 bis D-3). Dabei ergeben sich deutliche Unterschiede zwischen den beiden pH-Werten. Nach 6 Minuten Lösungseinwirkung bilden sich in saurer Farblösung mehr und tiefere Ätzgruben (15-20 Ätzgruben pro  $\mu\text{m}^2$ , Tiefe ca. 50 bis 80  $\mu\text{m}$ ) als bei neutraler Farblösung (2-3 Ätzgruben pro  $\mu\text{m}^2$ , Tiefe ca. 10 bis 15  $\mu\text{m}$ ).

Eine Anlagerung von ARS wurde weder bei saurer noch bei neutraler Farblösung beobachtet. Dabei ist aber zu beachten, dass die saure Färbung des Einkristalls eine optisch nur schwach wahrnehmbare Rotfärbung ergab.

Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass bei der sauren Calcitfärbung mit ARS keine Farbanlagerung auf dem Mineral stattfindet. Vielmehr löst sich Calcium aus dem Calcit und fällt, bei ausreichender Calciumkonzentration in der Lösung, als rotes  $\text{CaARS}$  aus.

Der Einkristall hat eine relativ kleine Oberfläche, an der auch nur relativ wenig Calcium gelöst werden kann. Die Färbung ist deshalb auch nur sehr gering.

### 5.3 ARS-Färbung von reinen Betonphasen

Beton besteht aus einer Vielzahl von einzelnen Phasen, die vor allem im Zementstein als homogenes, mit dem Auge nicht auflösbares Gemisch vorliegen. Die ersten Vorversuche mit saurem ARS (ARS1, nach [Fri59]) zeigten, dass Zementstein grundsätzlich mit ARS färbbar ist. Von Calcit ist bekannt [Fri59], dass die Färbbarkeit vom pH-Wert der ARS-Lösung abhängt. Um festzustellen, wieweit und unter welchen Bedingungen andere Betonbestandteile mit ARS färbbar sind, wurden die einzelnen Betonbestandteile als Reinstoffe auf ihre Färbeeigenschaften hin untersucht. Mit Ausnahme der Zuschlagstoffe kommen die einzelnen Betonphasen in feinkristalliner Form im Werkstoff vor, deshalb wurden die Versuche an Pulverproben durchgeführt. Jede Phase wurde mit ARS-Lösung bei pH 1, pH 7 und pH 12 untersucht.

### 5.3.1 Quarz / Silicagel

$\text{SiO}_2$  fällt im Zementstein erst als finales Verwitterungsprodukt von C-S-H Phasen an. In Form von Quarz liegt es in Beton oft als Zuschlag vor. Da die ARS-Farbreaktion an das Ca-Atom gebunden ist, färbt sich  $\text{SiO}_2$  durch ARS weder als Pulver noch im Anschliff.

### 5.3.2 Dolomit

Nach Friedman [Fri59] wird Dolomit in einer hochalkalischen ARS-Lösung gefärbt (siehe Abbildung 3-1). Dabei enthält die von Friedman eingesetzte Lösung eine gegenüber ARS12 ca. 200fache NaOH Konzentration. Dolomit ist in Wasser kaum löslich, erst in starken Säuren und/oder bei Erwärmung sowie im extrem Alkalischen steigt die Lösungsgeschwindigkeit. Die Bildung von CaARS ist bei der Färbung von Dolomit daher nur bei saurer Färbung zu erwarten. Das Zetapotential von Dolomit wird in der Literatur im pH-Bereich von 6 bis 12 positiv beschrieben [Ney73].

Die Färbeversuche wurden an einem natürlichen Dolomit aus Zsambek/Ungarn durch-

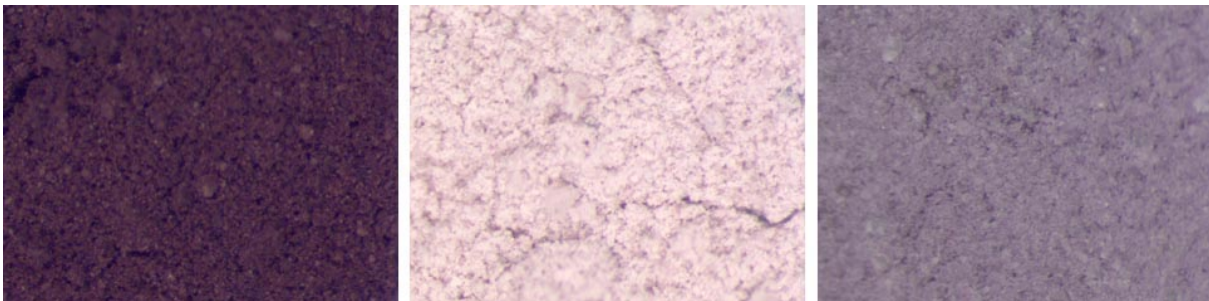


Abbildung 5-3: Dolomit (natürl. Zsambek, Ungarn) gefärbt mit ARS1, ARS7 und ARS12 (von links)

geführt. Das Röntgendiffraktogramm A-7 zeigt, dass die Probe neben der dominierenden Phase Dolomit auch Calcit enthält.

Abbildung 5-3 zeigt, dass wie erwartet auch Dolomit in saurer ARS-Lösung gefärbt wird. Im Gegensatz zu Calcit (siehe Abbildung 5-4) liegt aber eine homogene Färbung vor, d.h. die Mineralstruktur wurde nicht vollständig zerstört, sondern nur an der Oberfläche angelöst. Die Farbwirkung entsteht aber auch beim Dolomit durch das ausfallende CaARS.

In alkalischem ARS12 ergibt sich eine mir gefälltem Calcit vergleichbare hell blauviolette Färbung. Dies passt gut zu dem von Ney [Ney73] beschriebenen, positiven Zetapotential.

### 5.3.3 Calcit/Vaterit/Aragonit

$\text{CaCO}_3$  kann im Beton sowohl als Zuschlagstoff (Kalkstein) als auch als Verwitterungsprodukt des Zementsteins vorkommen. Im Gegensatz zu dem als Zuschlagmaterial eingebrachten Calcit liegt das bei der Carbonatisierung entstehende  $\text{CaCO}_3$  feinkörniger vor und besitzt deshalb teilweise andere Eigenschaften.

Auch Versuche an Calcit bestätigen grundsätzlich die Abhängigkeit der Färbung von der Oberflächenladung. Natürlicher Calcit (Ulmer Weiss, < 0.125 mm, Deutsche Terrazzo, Röntgendiffraktogramm A-1) färbt sich nur in saurer Lösung, bei pH 7 und pH 12 tritt keinerlei Farbreaktion auf. Gefällter Calcit (Fluka, Röntgendiffraktogramm A-1) färbt sich dagegen bei pH 12 in einem hellen blauviolett (siehe Abbildung 5-4 und 5-5). Als Ursache kom-

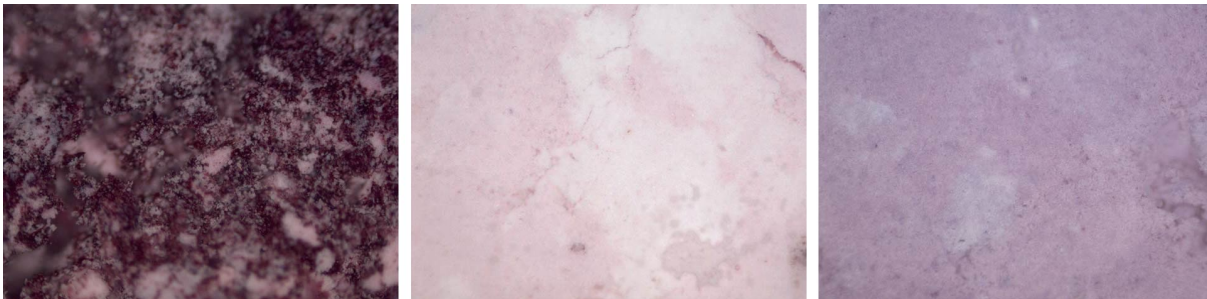


Abbildung 5-4:  $\text{CaCO}_3$ -Pulver (gefällt, Hersteller Fluka) gefärbt mit ARS1, ARS7 und ARS12 (von links)

men mehrere Möglichkeiten in Betracht. Das gefällte Calcit hat mit ungefähr  $14\mu\text{m}$  eine gleichmässige und feinere Partikelgröße als das natürliche Calcit. Aber auch Oberflächeneffekte wie die Bildung von Vorzugskristallflächen, die von der Entstehung und Aufbereitung der Proben herrühren, müssen berücksichtigt werden.

Eine entscheidende Rolle spielen aber die unterschiedlichen Zeta-Potentiale von anorganisch und biogen entstandenen Calciten [Ney73]. Der Kalkstein, der als Zuschlag zum Einsatz kommt (z.B. Ulmer Weiss), entstammt zumeist natürlichen biogenen Lagerstätten und ist oft in geringem Umfang mit organischen Resten verunreinigt. Die organischen Substanzen bewirken eine Ladungsumkehr des Zetapotentials, das normalerweise positive Zetapotential

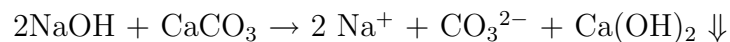




Abbildung 5-5: CaCO<sub>3</sub>-Pulver (Ulmer Weiss) gefärbt mit ARS1, ARS7 und ARS12 (von links)

von Calcit [Dav02] wird in den negativen Bereich gedrückt [Cic92]. Daraus folgt, dass biogene Calcite wie Muschelkalk nicht mit ARS12 färbbar sind. Die Färbung bei saurer Farblösung ist auf die starke Löslichkeit von CaCO<sub>3</sub> in sauren Medien zurückzuführen.

Disperser, aktiver Calcit (durch Fällung hergestellt) der nicht organisch stabilisiert ist, reagiert analog zum Dolomit.



Das ausfallende Calciumhydroxid wird von ARS violett gefärbt.

Als Calciumcarbonatzuschlag kommt normalerweise nur Calcit vor, bei der Carbonatisierung von Portlandit und C-S-H-Phasen entstehen dagegen neben Calcit auch noch die Carbonate Vaterit und Aragonit (siehe auch Abbildung 5-29). In der Literatur [Ney73] wird für Aragonit ein negatives Zetapotential beschrieben, deshalb ist davon auszugehen, dass Aragonit mit ARS keine Färbereaktion zeigt.

### 5.3.4 C-S-H-Gel

Calcium-Silikat-Hydrat Gele sind der Hauptbestandteil von Zementstein. Das durchschnittliche molare CaO zu SiO<sub>2</sub> Verhältnis (C/S) liegt bei ca.  $\frac{5}{3}$ , es variiert dabei zwischen  $\frac{3}{5}$  und 2 [Zha00].

Die natürlich vorkommenden, kristallinen C-S-H Minerale Tobermorit (C/S=0.83) und Jenit (C/S=1.5) besitzen eine ähnliche Grundstruktur [Tay90].

Tobermorit ist aus CaO-Polyederschichten aufgebaut, die durch einzelne Silikatketten getrennt sind. Die Tetraeder der Silikatketten sind in sogenannten Dreierketten angeordnet,

wobei die zwei äußeren Tetraeder in Richtung der CaO-Polyederschicht orientiert sind. Der dritte, verbindende Silikattetraeder weist dagegen in Richtung einer Zwischenschicht. Die Calcium-Silikat-Schichten haben eine negative Ladung und werden von  $\text{Ca}^{2+}$  in der Zwischenschicht zusammengehalten. Die Struktur von Jennit ist ähnlich, hier ist jede zweite Silikat-kette durch OH-Gruppen ersetzt.

Die Struktur nanokristalliner C-S-H Phasen ist nicht vollkommen aufgeklärt, allgemein wird aber von ähnlichen Strukturen wie bei Tobermorit und Jennit ausgegangen [Stu04].

Für die Färbeversuche wurden C-S-H Phasen wie in Abschnitt 4.1.2.1 beschrieben hergestellt. Die verwendeten C-S-H Phasen mit  $\text{C/S} < 0.83$  besitzen nur eine zweidimensionale Ordnung. Im Röntgendiffraktogramm fehlen Basalreflexe [Gar03]. Calciumreichere Gele weisen eine geringe dreidimensionale Ordnung aus. Die Lage des Basalreflexes ist vom C/S-Verhältnis und von der Menge des gebundenen Wassers abhängig [Tay64].

Da Synthesen mit einem eingesetzten C/S von 1.5 und größer als Produkt bei der verwendeten Synthesemethode immer auch Portlandit (und damit ein geringeres C/S als angestrebt) ergeben [Stu04], wurden nur C-S-H Gele mit einem C/S-Verhältnis bei der Synthese von 0.66, 0.83, 1.0 und 1.2 untersucht.

Das nanokristalline Material wurde als Pulver untersucht. Ziel war hierbei, den Zusammenhang zwischen Oberflächenladung und Färbung nachzuweisen. Nach Heath [Hea99] ist die Oberflächenladung der C-S-H Phasen vom C/S-Verhältnis und dem pH-Wert des Umgebungsmediums abhängig. Der Zusammenhang dieser Größen ist in Abbildung 5-6 dargestellt. Die Farblösung wurde ursprünglich mit drei pH-Werten angesetzt, die sich aber im Verlauf der Färbung in Richtung höhere pH-Werte verschoben (siehe Tabelle 5-2). Dieser Anstieg ist durch die Lösung von Calcium aus der C-S-H-Phase zu erklären [Gre65] [Nac98] [Kie98]. Durch diese Calciumverarmung der ursprünglichen Probe ist das gefärbte Produkt nicht mehr mit der ursprünglichen Probe identisch. Der Unterschied in der Probenzusammensetzung steigt mit größer werdendem Anstieg des pH-Wertes.

Vor allem bei der sauren Farblösung, bei der der pH-Wert teilweise von 1 auf über 8 steigt, kann diese Phasenumbildung am gefärbten Produkt im optischen Mikroskop beobachtet werden (siehe Abbildung 5-7 bis 5-10 links). Bei allen C/S-Verhältnissen liegen hier zwei klar unterscheidbare Phasen vor, eine homogene, intensiv rotviolett gefärbte, röntgenamorphe Phase und eine schwach bis nicht gefärbte, calciumverarmte Silikatphase.

Für die alkalische Farblösung sind die Lösungsvorgänge weitestgehend unerheblich, der pH-

Tabelle 5-2: End-pH der Farblösung nach 180s Färbung von C-S-H

Pulver	1	7	12
C-S-H 1.2	8.2	12.1	12.4
C-S-H 1.0	7.5	11.2	12.5
C-S-H 0.83	7.7	10.4	12.2
C-S-H 0.66	8.5	9.6	12.5

Wert ändert sich nicht oder nur unwesentlich (von 12 auf 12.5). In diesem pH-Bereich sind die C-S-H-Phasen weitgehend stabil und gut untersucht. Aus diesem Grund sind die Färberegebnisse bei pH 12 maßgeblich für die selektive Färbung von C-S-H-Phasen. Bei pH 12 ist der Sprung in der Oberflächenladung (Point of zero Charge) von C-S-H bei einem C/S-Verhältnis von 1 (siehe Abbildung 5-6) durch die Färbung mit ARS gut abbildbar.

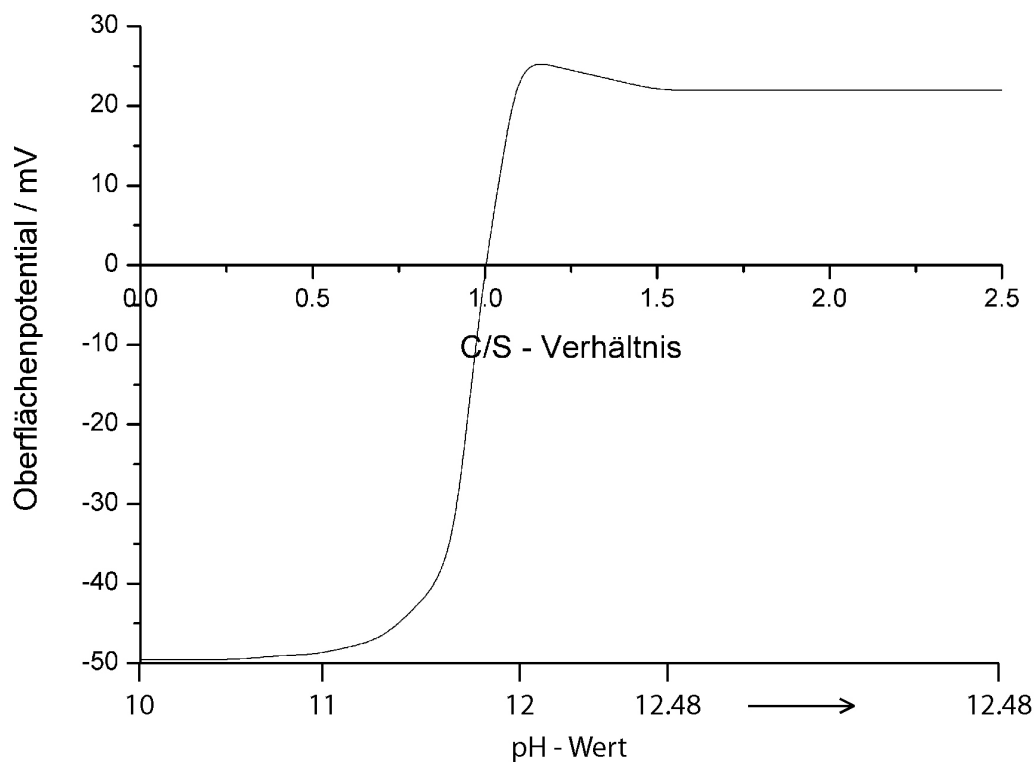


Abbildung 5-6: Oberflächenladung von CSH im Gleichgewicht mit Wasser im Reinsystem  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  über pH-Wert und C/S-Verhältnis (nach [Hea99])

### 5.3.4.1 C/S = 0.66

Die calciumarme C-S-H Phase mit C/S 0.66 hat auch bei pH 12 eine negativ geladene Oberfläche, die Farbanionen können nicht oder nur sehr schlecht angelagert werden. Die Färbung ist nur sehr schwach (siehe Abbildung 5-7 rechts).

In der sauren Farblösung wird aus dem C-S-H Gel Calcium gelöst, das C/S-Verhältnis sinkt solange ab bis ein Lösungsgleichgewicht herrscht oder das gesamte Calcium aus der Struktur gelöst ist. Der pH-Wert der Lösung steigt dabei stark an. Die Farblösung erreicht einen leicht alkalischen pH-Wert zwischen sieben und neun und hat erreicht eine hohe  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration. Unter diesen Bedingungen fällt CaARS aus, das einen intensiv violetten Niederschlag ergibt. Hier wird der makroskopische Farbeindruck also nicht durch die Oberflächenfärbung der C-S-H Probe bewirkt, sondern die Zersetzungsprodukte der Probe werden teilweise gefärbt bzw. sind farbig.

Auch beim Einsatz von neutraler ARS-Lösung mit pH 7 findet eine Auflösung des C-S-H Gels statt. Bei einem pH-Wert von 9.5 steigt der pH-Wert nicht mehr weiter an, eine weitere Zersetzung der C-S-H Phasen findet nicht statt. Die Menge des gelösten Calciums ist wesentlich geringer als beim Einsatz von saurer Farblösung und der End-pH-Wert liegt über 8.2. CaARS bildet sich wenn  $\text{HARS}^{2-}$  in der Farblösung vorhanden ist. Dies ist bei pH-Werten über 9 kaum der Fall, deshalb entsteht eine leichte rosa Farbwirkung des Pulvers, die auf geringe Mengen an ausgefälltem CaARS zurückzuführen ist.

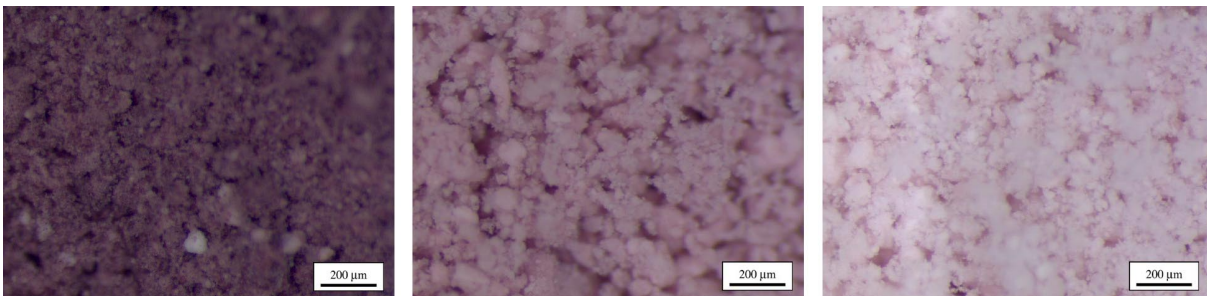


Abbildung 5-7: C-S-H-Pulver (C/S=0.66) gefärbt mit ARS1, ARS7 und ARS12 (von links)

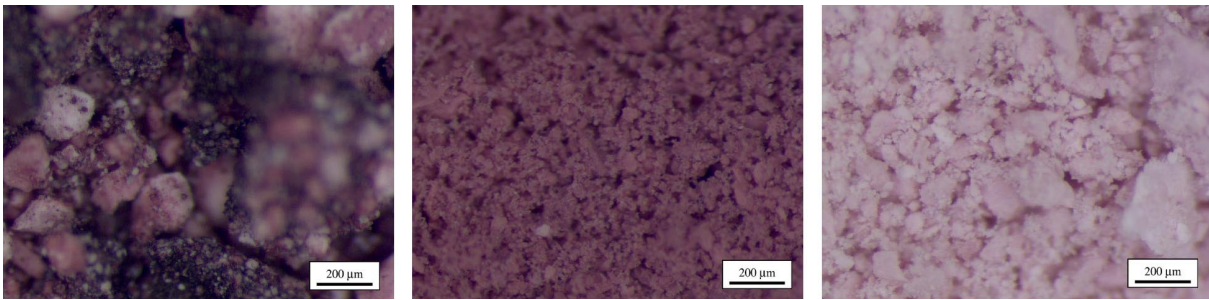


Abbildung 5-8: C-S-H-Pulver (C/S=0.83) gefärbt mit ARS1, ARS7 und ARS12 (von links)

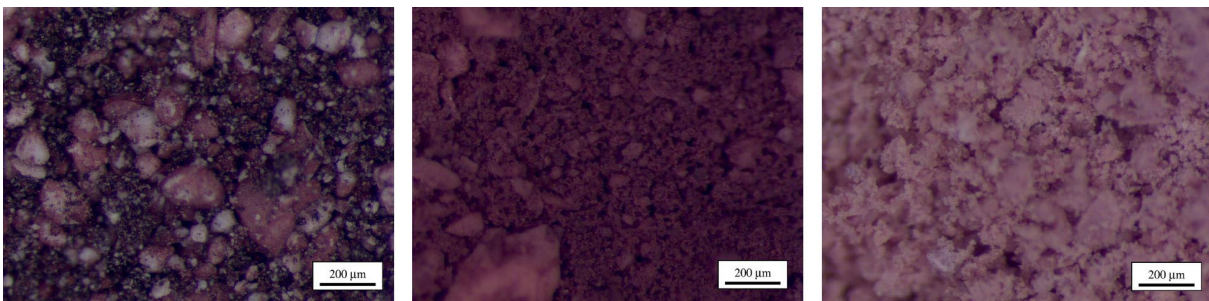


Abbildung 5-9: C-S-H-Pulver (C/S=1.0) gefärbt mit ARS1, ARS7 und ARS12 (von links)

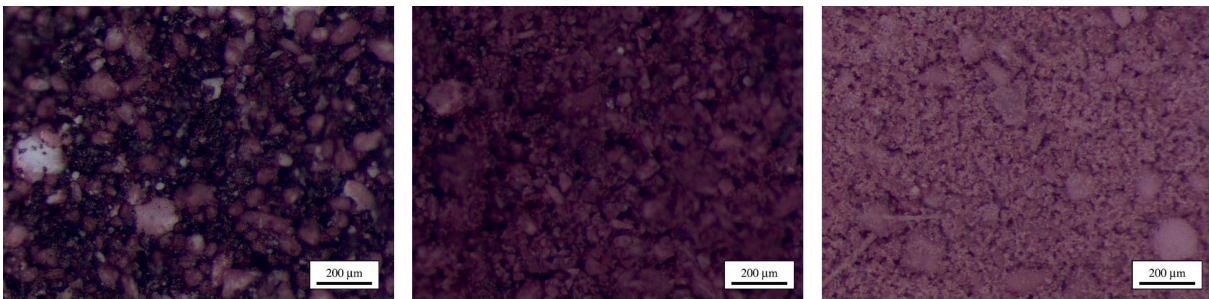


Abbildung 5-10: C-S-H-Pulver (C/S=1.2) gefärbt mit ARS1, ARS7 und ARS12 (von links)

#### 5.3.4.2 C/S = 0.83

C-S-H mit C/S von 0.83 hat nach Abbildung 5-6 ein negatives Zetapotential. In Abbildung 5-8 ist aber bei allen pH-Werten der Farblösung eine intensivere Färbung als für C-S-H mit C/S von 0.66 (Abbildung 5-7) erkennbar.

In saurer Farblösung stellt sich ein End-pH-Wert von 7.7 ein, hier scheint noch mehr als bei C/S 0.66 das gesamte Calcium aus der C-S-H-Struktur gelöst zu sein. In der mikroskopi-

schen Aufnahme sind noch deutlicher als bei C/S 0.66 zwei Phasen zu erkennen, eine intensiv violett gefärbte CaARS-Phase und eine weiße, ungefärbte Silikatphase. Das Calciumsilikathydrat ist komplett aufgelöst.

Beim Einsatz von Farblösung mit pH 12 ist die C-S-H Phase sehr schwache rosa gefärbt. Der pH-Wert verändert sich während der Färbung nicht; dies spricht dafür, dass die Probenstruktur unverändert bleibt. Die leichte Färbung ist auf Inhomogenitäten des C-S-H Gels zurückzuführen. Das C/S Verhältnis von 0.83 ist zwar bei der Synthese eingewogen worden, es ist aber nicht auszuschließen, dass bei der mechanochemischen Behandlung C-S-H Phasen mit abweichenden Zusammensetzungen entstanden sind. Geringe Mengen an C-S-H mit  $C/S \geq 1$  führen so zu einer Farbwirkung.

Neutrale ARS-Lösung führt zu einem pH-Wert der Lösung von 10.5, hier findet also eine Ca-Auflösung statt. Dementsprechend fällt hier auch wieder CaARS aus, das einen rosa Farbeindruck der Pulverprobe erzeugt.

#### 5.3.4.3 C/S = 1.0

Bei C/S von 1 wechselt die Oberflächenladung ihr Vorzeichen, die ARS Anionen können an die Oberfläche angelagert werden. C-S-H mit C/S von 1 färbt sich deshalb leicht in ARS 12 (siehe Abbildung 5-9). Auch hier ist die Streuung der C/S Verhältnisse um den Zielwert von 1.0 zu beachten.

In saurer Farblösung ist das Ergebnis mit dem der C/S Verhältnisse 0.83 und 1.2 identisch, die Lösung des Calciums aus der C-S-H Struktur erfolgt mit steigendem C/S Verhältnis schneller und damit vollständiger.

Der nach der Färbung mit ARS 7 erreichte pH-Wert liegt bei 11.0. Der mit der steigendem C/S Verhältnis steigende pH-Wert ist auf die steigende Menge an Calcium in der C-S-H Phase zurückzuführen. Im Gegensatz zu saurer Farblösung sind aber optisch keine zwei getrennten Phasen zu beobachten, was dafür spricht, dass die Struktur der C-S-H Phasen nicht vollständig zerstört wurde.

#### 5.3.4.4 C/S = 1.20

C-S-H Phasen mit C/S=1.2 haben bei pH 12 ein positives Zetapotential, sie färben sich dementsprechend gut. (siehe Abbildung 5-10). Auf der mikroskopischen Aufnahme 5-10 (rechts) sind größere Körner erkennbar, die scheinbar heller gefärbt sind als die Matrix.



Die Intensität der Färbung ist in diesem Fall also nur noch von der Korngröße der Probe abhängig.

Mit ARS7 wird ein End-pH-Wert von 12 erreicht, dementsprechend ist die  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration hoch, es fällt viel CaARS aus und die Farbwirkung wird sehr intensiv (vergleichbar mit den intensiv gefärbten Bereichen der sauer gefärbten Probe).

Das Ergebnis der sauer gefärbten Probe ist direkt vergleichbar mit den Ergebnissen bei C/S 0.83 und 1.0 bei ARS1.

### 5.3.5 Tobermorit (Porenbeton)

Tobermorit ( $\text{Ca}_5([\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot 2-5\text{H}_2\text{O})$ ) ist ein natürlich vorkommendes, kristallines Calciumsilikathydrat mit einem C/S Verhältnis von  $\frac{5}{6}$ . Im Zusammenhang mit Zementstein wird in der Literatur oft von Tobermorit-ähnlichen Strukturen gesprochen. Deshalb wurde auch das Färbeverhalten von primär aus Tobermorit bestehendem Porenbeton (Hebelstein) untersucht (siehe Abbildung 5-11, Röntgendiffraktogramm siehe Abbildung A-2). Tobermorit färbt sich nur in saurer Farblösung. Nach Untersuchungen von Kalinichev und Kirkpatrick [Kal02] zur  $\text{Cl}^-$  Adsorption auf Tobermorit ist eine negative Oberflächenladung zu erwarten. Die Färbeversuche bestätigen dieses Ergebnis, da bei pH 7 und 12 keine Färbung eintritt. Die Färbung in saurer Lösung ist auf die Lösung von Calcium aus der Probe zurückzuführen.

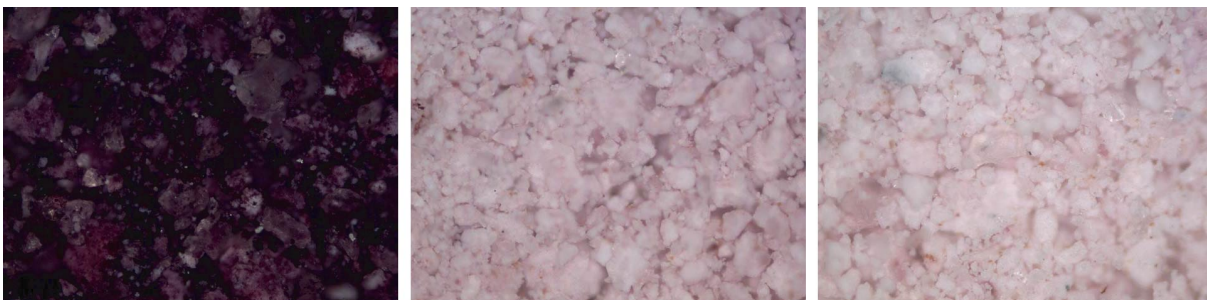


Abbildung 5-11: Porenbeton (Tobermorit) gefärbt mit ARS1, ARS7 und ARS12 (von links)

### 5.3.6 Portlandit

Für die Oberflächenladung von Portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) sind in der Literatur nur indirekte Aussagen zu finden. Kalinichev [Kal02] beschreibt eine mäßige Adsorption von  $\text{Cl}^-$ -Ionen an Portlandit, unabhängig vom pH-Wert. Daraus kann auf eine neutrale bis schwach positiv geladene Oberfläche bei allen pH-Werten geschlossen werden.

Die Färbeversuche bestätigen diese Annahme insoweit, als dass sich Portlandit bei allen pH-Werten gleichmäßig rotviolett färbt (siehe Abbildung 5-12). Die vergleichbaren Ergebnisse bei verschiedenen pH-Werten der Färbelösung sind durch die relativ hohe Löslichkeit von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (ca. 21 mMol/l) zu erklären. Der End-pH erreicht bei allen Versuchen einen Wert von 12,5, es liegt also unabhängig vom Anfangswert eine alkalische Färbung vor.

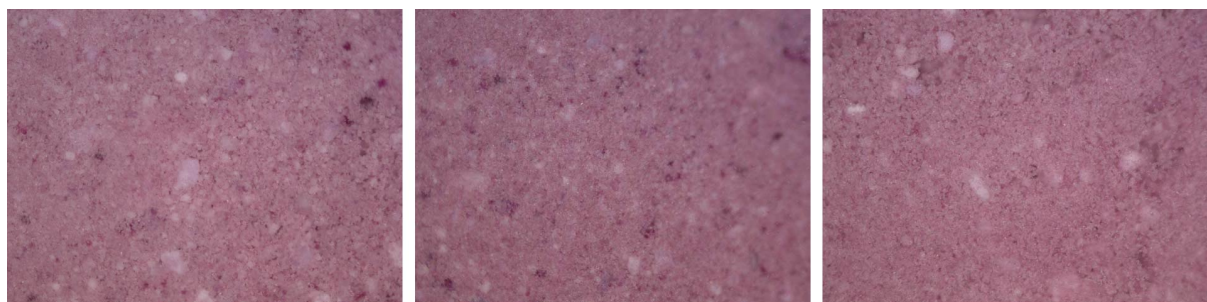


Abbildung 5-12: Portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) gefärbt mit ARS1, ARS7 und ARS12 (von links)

### 5.3.7 Calcium-Aluminatphasen

Die Calcium-Aluminatsulfat-Phasen spielen bei der Hydratation von Zementklinker eine wichtige Rolle. Der Anteil ihrer Hydrate am Zementstein ist aber eher gering. Portlandzementklinker enthält maximal 14 Masse%  $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$  und 15 Masse%  $\text{C}_3\text{A}$ .

#### 5.3.7.1 Trisulfat (AFt/Ettringit)

Hirsch [Hir05] stellt für Ettringit ein positives Zetapotential von 4,2mV fest. Dieses Potential misst er in einer nicht näher charakterisierten Syntheselösung. Dagegen bestimmten Chen und Metha [Che82] bei pH 7 ein Potential von -11,6mV und sogar -13,4mV bei pH 10,4. Die  $\text{Cl}^-$  Adsorptionsergebnisse von Kalinichev [Kal02] ergeben für Ettringit eine geringere



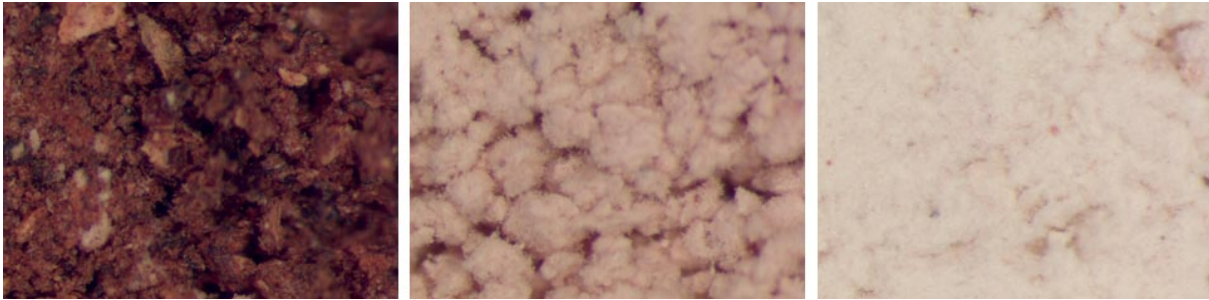


Abbildung 5-13: Ettringit (Aft) gefärbt mit ARS1, ARS7 und ARS12 (von links)

$\text{Cl}^-$  Adsorptionsfähigkeit als für Friedel'sches Salz. Demnach wäre Ettringit negativ geladen. Die Ergebnisse von Kalinichev sind hier aber nur bedingt anwendbar, da er für identische Modellierungen unterschiedliche Ergebnisse erhält und Friedel'sches Salz nur als Analogon für Monosulfat genutzt wird.

Über die tatsächliche Färbbarkeit von Ettringit mit ARS kann deshalb alleine aus den Literaturdaten für das Zetapotential keine eindeutige Aussage getroffen werden. Die Färbeergebnisse an der Carbonatisierungsfront von Zementstein deuten darauf hin, dass Ettringit von neutralem und alkalischen ARS nicht gefärbt wird, also ein negatives Zetapotential besitzt. Der Färbeversuch von an der Universität Halle synthetisiertem Aft (Röntgendiffrak-



Abbildung 5-14: Monosulfat (Afm) gefärbt mit ARS1, ARS7 und ARS12 (von links)

togramm siehe Anhang, Abbildung A-8) zeigt eine intensive Färbung für saure ARS-Lösung und nur schwache Färbung für neutrale und alkalische Farblösung (siehe Abbildung 5-13). Diese Beobachtung stimmt mit den aus den oben gemachten Literaturrecherchen gewonnenen Annahmen überein.

Die intensive Färbung bei saurer Färbung ist wie bei den anderen Phasen durch die starke Auflösung der Calciumverbindungen zu erklären.

### 5.3.7.2 Monophasen (AFm)

**Monosulfat** Die Versuche zur  $\text{Cl}^-$ -Adsorption auf die Oberfläche von Friedel'schem Salz ( $\text{Ca}_6 [\text{Al}(\text{OH})_6] \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) durch Kalinichev [Kal02] lassen auf eine positive Oberflächenladung schließen. Friedel'schem Salz ist strukturell mit Calcium-Aluminiummonosulfat vergleichbar. Demnach wären auch Monophasen positiv geladen. Nach den Ergebnissen von Kalinichev wäre die Oberflächenladung von Friedel'schem Salz vergleichbar mit der von Portlandit.

Hirsch [Hir05] gibt für das Zeta-Potential von Calcium-Aluminiummonosulfat einen Wert von  $+2.8\text{mV}$  an. Er gibt für diese Messung keine Rahmenbedingungen, wie z.B. pH-Wert oder Lösungszusammensetzung an.

Die Färbeversuche mit von der Universität Halle bereitgestellten Monosulfatphasen (Röntgendiffraktogramm siehe Abbildung A-9) ergeben vor allem bei alkalischer ARS-Lösung eine intensivere Färbung als bei Trisulfat. Dies spricht für das von Kalinichev und Hirsch übereinstimmende leicht positive Zetapotential.

Einen grundsätzlichen Anteil an der Färbbarkeit und ein Grund für die braun-orange Farbwirkung ist durch den Einbau von ARS in die Mineralphasen erklärbar. Pöllmann [Pöl82] zeigt, dass mit ARS vergleichbare organische Strukturen (z.B. Phenylcarboxylat) in Calcium-Aluminatphasen eingebaut werden können. Dabei wird das ARS vollkommen anders in die Struktur eingebunden als wenn es an die Oberfläche adsorbiert wird. Aus der unterschiedlichen Bindungsart wäre die unterschiedliche Farbwirkung erklärbar. Durch den Einbau der ARS-Ionen verändert sich dann aber auch die Oberflächenladung der Mineralphasen, so dass die Oberflächenfärbung dann nicht mehr so abläuft wie sie nach dem Zetapotential zu erwarten wäre.



Abbildung 5-15: Monocarbonat (AFm) gefärbt mit ARS1, ARS7 und ARS12 (von links)

**Monocarbonat ( $C_4A\bar{C}$ )H** Bei der Umsetzung von Calciumaluminathydraten ( $C_4AH_x$ ) entsteht bei der Carbonatisierung als Zwischenprodukt Calciumaluminiumoxidcarbonathydrat ( $Ca_4Al_2O_6CO_3 \cdot 11 H_2O$ ) [Tay90]. Diese Phase hat eine mit Monosulfat vergleichbare Kristallstruktur. Demnach ist auch eine positive Oberflächenladung zu erwarten. Bei der Färbung von carbonatisierten Betonquerschnitten ist bei bestimmten Carbonatisierungsbedingungen ein intensiv gefärbter Übergangsbereich erkennbar, der wahrscheinlich von Monocarbonat hervorgerufen wird (siehe Abschnitt 5.7). Monocarbonat entsteht im Allgemeinen als Zwischenprodukt bei der Zementsteincarbonatisierung. Es konnte bisher in den hergestellten Zementsteinproben röntgenografisch noch nicht als lokale Hauptphase nachgewiesen werden.

Die Einfärbung von an der Universität Halle synthetisierten Monocarbonatphasen ((Röntgendiffraktogramm siehe Anhang Abbildung A-10) ergibt ein ähnliches Resultat wie die Versuche mit Monosulfat (siehe Abbildung 5-15). Die Färbung ist für alle drei pH-Werte etwas stärker als bei Monosulfat, die erwartete intensive Färbung konnte mit den Pulverversuchen aber nicht nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse aus den Versuchen zur grundsätzlichen Färbbarkeit verschiedener Zementsteinphasen an pulverförmigen Proben lassen sich nur bedingt auf die gefärbten Stückproben übertragen. Das Verhältnis von Farblösung zu färbbarer Oberfläche ist bei den Pulverversuchen weit kleiner als bei Stückproben. Die pH-Wertänderungen sind deshalb bei Pulverproben wesentlich größer, im Extremfall kann auch aller Farbstoff aus der Lösung umgesetzt worden sein. Dies ist bei Stückproben nicht zu erwarten.

## 5.4 ARS-Färbung von reinen Zementklinkerphasen

Bei der alkalischen Färbung der reinen Zementklinkerphasen muss, wie auch bei allen anderen leicht löslichen Ca-Phasen, der sogenannte Common-Ion-Effekt berücksichtigt werden. Die grundsätzlich auf den Phasenoberflächen befindliche Feuchtigkeitsschicht (z.B. Porenflüssigkeit etc.) löst Calcium aus der Mineralphase aus. Die ARS12-Lösung enthält eine hohe Konzentration an  $Na^+$  und  $OH^-$  Ionen. An der Mineralphasenoberfläche übersteigt dann die Konzentration von  $Ca^{2+}$  und  $OH^-$  die Löslichkeitskonstante von Portlandit ( $Ca(OH)_2$ ) und Portlandit fällt aus. Der frisch gefällte Portlandit wird dann, unabhängig von der Hauptmineralphase, vom ARS gefärbt.

Es ist also wahrscheinlich, dass eine gewisse, schwache Färbung der Proben nicht auf das eigentliche Probenmineral zurückzuführen ist, sondern auf den, im Zuge der alkalischen Färbung gefällten Portlandit.

#### 5.4.1 Tricalciumsilicat $C_3S$

Das unbehandelte  $C_3S$  hat eine gelb-beige Färbung. Die Färbung mit ARS1 ergibt eine intensiv dunkelviolette Färbung wie sie für das bei saurer Färbung entstehende CaARS typisch ist. Der pH-Wert der Farblösung steigt im Zuge der Färbung von pH 1 auf pH 9. Bei der Färbung mit pH 7 steigt der pH-Wert auf 10. Das  $C_3S$  wird dabei intensiv rotviolett gefärbt.

Bei ARS12 verändert die Färbeprozedur den pH-Wert nicht, der entstehende Farbton ist heller und eher rot als bei ARS7 (siehe Abbildung 5-16).

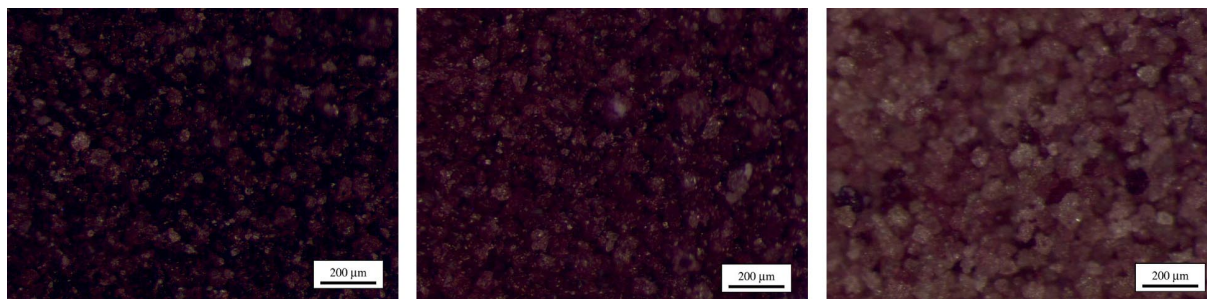


Abbildung 5-16: Tricalciumsilicat-Pulver gefärbt mit ARS1, ARS7 und ARS12 (von links)

#### 5.4.2 Dicalciumsilicat $C_2S$

Die Rohfarbe des  $C_2S$  ist etwas heller als das  $C_3S$ . ARS1 färbt  $C_2S$  ähnlich intensiv wie  $C_3S$ , auch hier dominiert die Lösung des Calciums aus dem Feststoff. Der sich einstellende pH-Wert liegt mit 6.5 geringer als bei  $C_3S$ .

Die Färbung mit ARS7 zeigt deutliche Unterschiede zum  $C_3S$ .  $C_2S$  ergibt hier nur eine rostbraune Farbe, der pH-Wert steigt auf 9.

ARS12 ergibt nur einen etwas dunkleren Beigetönen als das unbehandelte  $C_2S$ , eine rotfärbung ist hier nicht zu beobachten (siehe Abbildung 5-16).



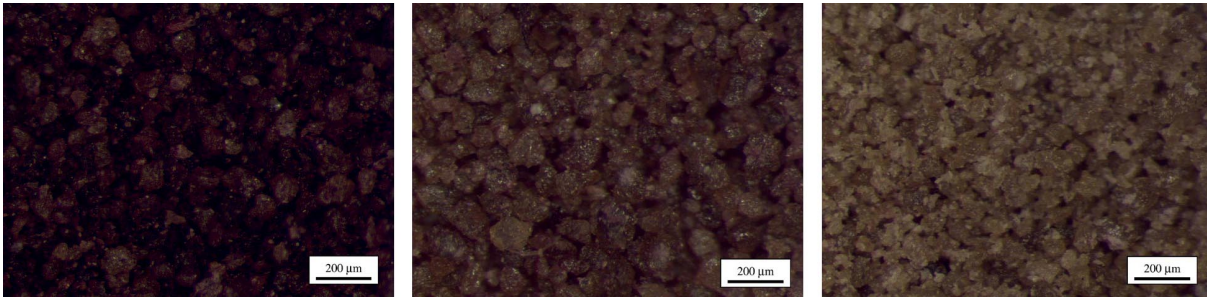


Abbildung 5-17: Dicalciumsilicat-Pulver gefärbt mit ARS1, ARS7 und ARS12 (von links)

### 5.4.3 Tricalciumaluminat $C_3A$

Das in unbehandelte Form weisse Tricalciumaluminat zeigt ein relativ untypisches Ergebnis. Die mit ARS1 gefärbte Probe ergibt ein relativ helles Orange im Vergleich zu den anderen bei pH1 gefärbten Proben (siehe Abbildung 5-18). Der pH-Wert steigt während der Färbung mit ARS1 nur schwach auf 2 an. Es wird also wenig Calcium gelöst und deshalb auch kein  $CaARS$  ausgefällt. Die Tönung in Richtung Orange ist wie bei den Aluminatphasen wohl auf einen strukturellen Einbau des ARS zurückzuführen (siehe Abschnitt 5.3.7.2).  $C_3A$  reagiert wahrscheinlich beim Färben mit ARS und bildet Monophasen, die ARS einlagern. Da  $C_3A$  aber eine schnell reagierende Klinkerphase ist, ist davon auszugehen, dass es bei ausgehärtetem Zementstein für die Farbbildung keine Rolle mehr spielt.

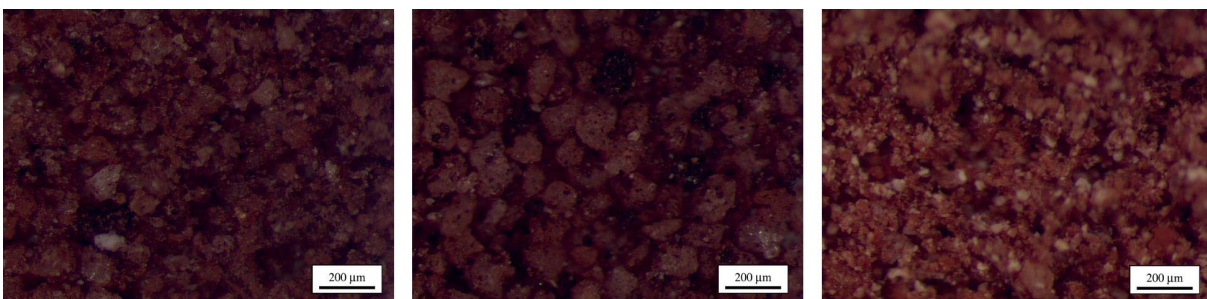


Abbildung 5-18: Tricalciumaluminat-Pulver gefärbt mit ARS1, ARS7 und ARS12 (von links)

## 5.5 ARS-Färbung von Laborzementstein/Beton

Im Gegensatz zu den Pulverproben ist bei den Stückproben das Verhältnis von Probenoberfläche zum vorhandenen Farbstoff relativ gering. Der pH-Wert der Farblösung ändert sich deshalb nur wenig bis gar nicht. Es ist aber wahrscheinlich, dass sich Grenzschichten ergeben, in denen der pH-Wert stark von der Gesamtlösung abweicht.

### 5.5.1 Zementsteinoberflächen

Der Zementstein wurde wie in Abschnitt 4.1.3 beschrieben hergestellt und präpariert. An den reinen Zementsteinproben wurde in erster Linie versucht, einen qualitativen Farbunterschied abhängig vom freien Porenraum herzustellen.

Die Porosität wird von vielen probenbezogenen Größen bestimmt. Die Zementart, das Probenalter und damit der Hydratationsgrad, der w/z-Wert oder eventuelle Zusatzmittel sind zum Zeitpunkt der Analyse nicht variabel. Die methodischen Faktoren wie der Wassergehalt oder die Temperatur zum Zeitpunkt der Färbung können dagegen variiert werden und beeinflussen das Farbergebnis (siehe Abschnitt 5.1.2). Deshalb ist es besonders wichtig, möglichst alle Einflussfaktoren auf die Farbtiefe zu bestimmen und bei allen Versuchsreihen zu reproduzieren.

Wird der Zementstein der Raumluft und damit  $\text{CO}_2$  ausgesetzt, so carbonatisiert die Oberfläche relativ schnell. Aus den C-S-H Phasen und dem Portlandit wird Calcium gelöst und mit  $\text{CO}_2$  zu Calciumcarbonat umgesetzt. Die Probe ist dann nur noch mit ARS1 färbbar (siehe Abbildung 5-20 rechts). Durch die Carbonatisierung verändert sich gleichzeitig die Porenstruktur. Das in der Porenflüssigkeit gelöste  $\text{CO}_2$  reagiert mit dem ebenfalls gelösten Calcium und fällt deshalb bevorzugt in den Poren aus. Calcit beansprucht etwa 10% mehr Volumen als Portlandit[Ver00]; das Porenvolumen sinkt dadurch.

Bei nicht vollständig hydratisierten Zementsteinproben ist damit zu rechnen, dass oberflächennahe Klinkerreste mit  $\text{H}_2\text{O}$  aus der Luft reagieren.

Frische Zementsteinoberflächen ergeben mit ARS7 ein zufriedenstellendes Färbeergebnis (siehe Abbildung 5-19 links). Hier färben sich die calciumreichen C-S-H-Phasen, der Portlandit und eventuell nicht reagierte Klinkerphasen und Monophasen. Die Porenstruktur ist hier noch weitgehend unverändert, nur die auf die Präparation zurückgehende mechanische Veränderungen sind zu berücksichtigen.

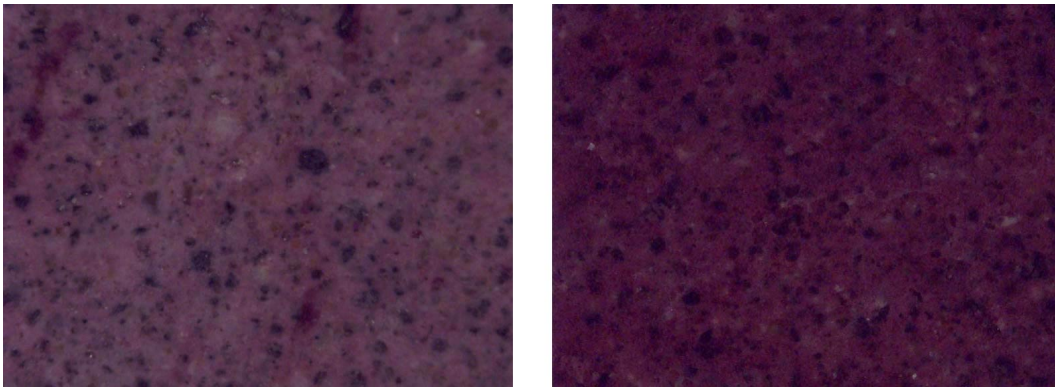


Abbildung 5-19: frischer (nicht carbonatisierter) Zementstein gefärbt ARS7 links, ARS1 rechts

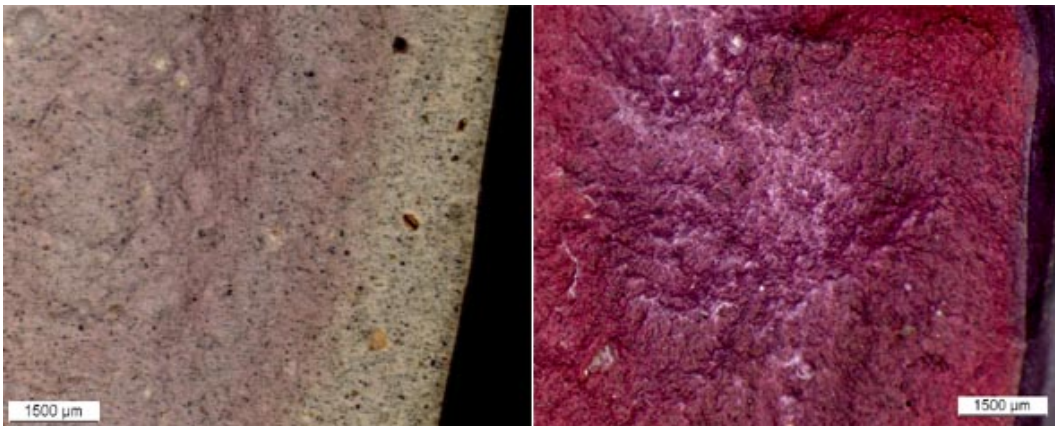


Abbildung 5-20: carbonatisierter Zementstein (Raumluft, 12 Monate) gefärbt ARS12 links, ARS1 rechts; jeweils rechts carbonatisierte Oberfläche, links uncarbonatisierter Kernbereich

## 5.5.2 Betonoberflächen

Die Färbung der Betonoberflächen verläuft ähnlich wie die Färbung von reinem Zementstein. Der erste Schritt bei der Betonanalyse muss immer eine optische Trennung zwischen Zuschlag und Zementstein sein. Erst danach kann dann entweder der  $w/z$ -Wert des Zementsteines, das Verhältnis von Zuschlag zu Zementstein, die Zuschlagsieblinie oder die Zuschlagart analysiert werden.

Deshalb muss beachtet werden, dass ein pH-Bereich gewählt wird, bei dem sich der enthaltene Zuschlag nicht mit färbt, d.h. bei kalkhaltigem Zuschlag sollte nicht im sauren Milieu gefärbt

werden. Grundsätzlich ist auch zwischen Kalkstein und uncarbonatisiertem Zementstein ein Farbunterschied vorhanden. Für eine genaue Trennung ist aber ein möglichst optimaler Kontrast zwischen Zuschlag und Zementstein anzustreben.

Bei rein quarzitischem Zuschlag, der von ARS1 unabhängig vom pH-Wert nicht gefärbt wird, ist eine Färbung mit ARS1 (siehe Abbildung 5-21) vorteilhaft, wenn nur der Zuschlaggehalt oder die Sieblinie analysiert werden soll. Bei kalkhaltigem Zuschlag ist dagegen mit ARS1 kein zufriedenstellender Kontrast zwischen Zementstein und Zuschlag herzustellen (siehe Abbildung 5-21).

Die saure Färbung des Zementsteins hat aber auch Vorteile. Sie verläuft bei pH 1 schneller und intensiver als bei pH 7 oder pH 12. Auf eine mögliche Carbonatisierung der Probe muss keine Rücksicht genommen werden, da im Säuren alle Ca-Mineraie gefärbt werden (siehe Abschnitt 5.3).

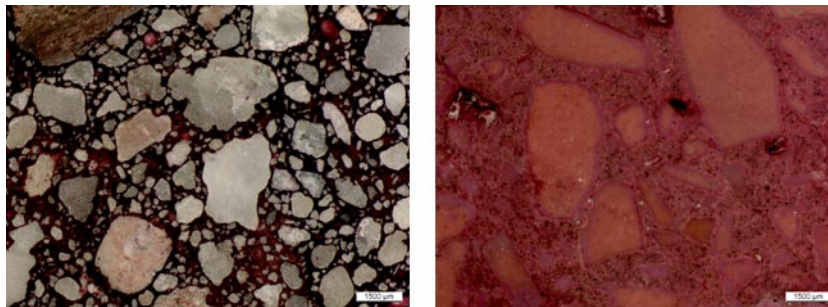


Abbildung 5-21: carbonatisierter Beton (Raumluft, 6 Monate) ARS1 gefärbt. links Quarzzuschlag, rechts Kalksteinzuschlag

## 5.6 Analyse des Wasser/Zement-Werts

Das Verhältnis von Wasser zu Zement ( $w/z$ -Wert), das beim Anmachen des Betons eingestellt wurde, hat großen Einfluss auf die Betoneigenschaften. Bisher ist nur eine indirekte Methode zur Bestimmung des  $w/z$ -Wertes an ausgehärtetem Beton beschrieben, die durch die vergleichende Bestimmung der Porosität auf den  $w/z$ -Wert schließt. Die von Thaulow et al. [Tha82] entwickelte Methode ist aber aufwändig, relativ ungenau und setzt das Vorhandensein der jeweiligen Rohmaterialien für den jeweiligen Beton voraus (siehe Abschnitt 3.1.2).



Der w/z-Wert beeinflusst vor allem die Porenstruktur des Zementsteins. Überschüssiges Wasser, das bei einem w/z größer 0.4 vorhanden ist, bildet Poren in der Größe zwischen 0.1 und 10  $\mu\text{m}$ . Mit steigendem w/z-Wert wird der Zementstein also poröser. Die Farbreaktion von ARS mit den verschiedenen Zementsteinphasen ist oberflächengebunden. Der limitierende Faktor für die Farbreaktion ist die zur Verfügung stehende Oberfläche. Deshalb sollte ein hoher w/z-Wert mit einer intensiveren Färbung korrelieren. Diese Hypothese wird im Folgenden überprüft.

### 5.6.1 Farbintensität von Zementsteinoberflächen

Zementstein ist ein System mit sehr vielen verschiedenen Mineralbestandteilen, die zum großen Teil im Zuge der Erhärtung des Baustoffes neu entstehen. Daraus resultiert eine relativ homogene Durchmischung der verschiedenen Bestandteile, aber auch die schon beschriebene Porenbildung durch die Umwandlung von voluminösen Ausgangsstoffen in kompaktere Reaktionsprodukte. Wenn man einen Zementsteinquerschnitt mit ARS einfärbt, spielt also zum einen die Zusammensetzung eine Rolle, d.h. die Ausgangsprodukte, und zum anderen die Porosität, die weitestgehend vom w/z-Wert bestimmt wird. Bei komplettem Stoffumsatz sollte keine Porosität mehr vorhanden sein. Theoretisch ist dies bei einem w/z-Wert von 0.4 gegeben. Bei einem w/z von 0.5 besteht die Oberfläche eines Schnittes theoretisch schon zu 17.1% aus Poren (siehe Abschnitt 2.1.4). Wenn man vereinfacht von halbkugeligen Poren ausgeht, erhöht sich die effektive, färbbare Oberfläche schon um 34%. Pro Flächeneinheit Schnittfläche können also mehr Farbfionen angelagert werden, die Farbintensität steigt dadurch an (siehe Abbildung 5-22).

#### 5.6.1.1 Ungefärbter Zementstein

Betrachtet man zunächst ungefärbten Zementstein mit verschiedenen w/z-Werten, lassen sich schon einige Unterschiede ausmachen (siehe Abbildung 5-23). Die Farbwerte  $a^*$  und  $b^*$  liegen unabhängig vom w/z-Wert nahe bei Null. Der rohe Zementstein besitzt keine Farbigekeit, er ist grau. Der Cie-L Wert steigt dagegen mit zunehmendem w/z-Wert an, die Probe wird also zunehmend heller. Dies liegt an der zunehmenden Porosität des Zementsteins und der damit zusammenhängenden zunehmenden Lichtstreuung an den Poren.

Diese, schon in den ungefärbten Zementsteinproben vorhandenen Helligkeitsunterschiede müssen bei der weiteren Auswertung berücksichtigt werden.

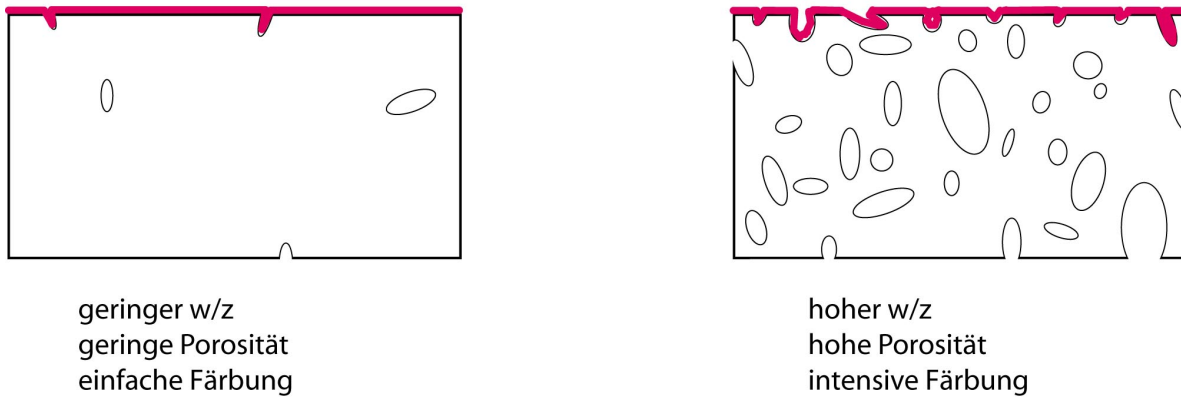


Abbildung 5-22: Modell für die Färbung von Zementsteinoberflächen



wz	0.4	0.45	0.5	0.55	0.6	0.65
Cie-L	51.3	56.0	60.8	62.7	65.2	66.7
Cie-a*	-0.77	-0.6	-0.4	-0.3	-0.2	0.0
Cie-b*	2.1	2.1	2.1	2.2	2.7	2.7

Abbildung 5-23: ungefärbter Zementstein mit Cie-La\*b\* - Farbwerten

### 5.6.1.2 Färbung mit ARS1 und ARS7

Die Färbung von verschiedenen reinen pulverförmigen Zementsteinphasen mit ARS1 ergibt für alle Ca-Mineralen intensive, aber teilweise auch mit dem bloßen Auge noch unterscheidbare Farbtöne (siehe Abschnitt 5.3). Im Zementstein liegen die einzelnen Phasen aber sehr fein und homogen verteilt vor, so dass eine intensive Mischfarbe entsteht, die nicht mehr von einer einzelnen Phase bestimmt wird.

Bei pH1 findet auf der Oberfläche keine Anlagerung von Alizarinrot statt. Aus den Ca-Mineralen wird Calcium gelöst und in einer Schicht um den Probenkörper steigt der pH-Wert. Bei lokalen pH-Werten zwischen 6.2 und 8.4 bildet sich ein Niederschlag von CaARS aus dem die Färbung resultiert (siehe Abschnitt 5.3). Diese Ablagerung ist nicht oberflächenspezifisch

und damit unabhängig vom Porenraum. Deshalb kann mit saurer ARS-Lösung keine Aussage über die Porosität des Zementsteins und den w/z-Wert getroffen werden werden (siehe auch Abbildung 5-25).

Auch für ARS7 haben die Versuche an reinen Zementsteinphasen (siehe Abschnitt 5.3) gezeigt, dass der Einfluss der Löslichkeit sehr groß ist. Deshalb sind die Ergebnisse (siehe Tabelle 5-3 und Abbildung 5-25) der Zementsteinfärbung zur w/z-Wert Bestimmung weniger gut geeignet als bei Einsatz von ARS12.

Tabelle 5-3: Cie-La\*b\* Farbwerte von mit ARS7 gefärbtem Zementstein bei unterschiedlichen w/z-Werten

w/z-Wert	Cie-L	Cie-a*	Cie-b*	CieLab-Vektor
0.4	13.5	15.5	-2.6	41.4
0.45	18.4	14.6	-0.5	40.6
0.5	17.4	16.1	-0.1	46.6
0.55	19.3	17.4	1.1	46.1
0.6	20.8	18.5	2.2	48.2
0.65	20.6	19.2	2.3	51.0

### 5.6.1.3 Färbung mit ARS12

Eine bessere Abbildung des Porenraumes ist möglich, wenn eine frische, nichtcarbonatisierte Probenoberfläche mit ARS12 gefärbt wird. ARS12 färbt primär Portlandit und calciumreiche C-S-H Phasen (siehe Abbildung 5-24). Das ARS lagert sich selektiv nur auf der Oberfläche von calciumhaltigen Mineralien mit positiver Oberflächenladung an. Aus den gemittelten Farbwerten der Zementsteinproben ist ein Zusammenhang zwischen w/z-Wert und Farbintensität zu erkennen.

In den Abbildungen 5-24 und 5-25 wird der Zusammenhang zwischen w/z-Wert und den Cie-Farbwerten deutlich. Die zunehmend intensivere Rotfärbung wird im a\*-Wert deutlich, der von ca. 14.1 bei w/z 0.4 auf 22.4 bei w/z 0.65 ansteigt. Ein a\*-Wert von -100 steht für eine maximal intensive Grünfärbung, während ein Wert von +100 eine maximale Rotfärbung ausdrückt. Die Färbung des Zementsteins wird also mit steigenden w/z-Wert weiter in den roten Bereich verschoben.

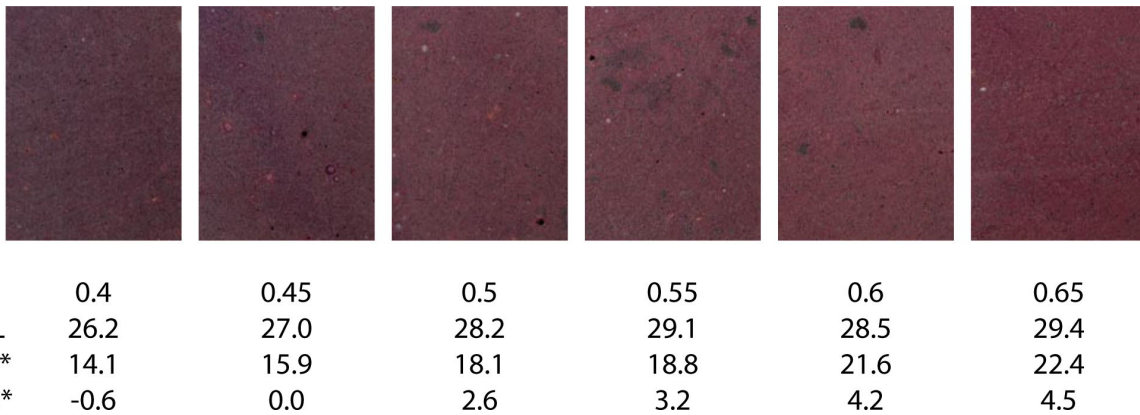


Abbildung 5-24: ARS12 gefärbter Zementstein mit Cie-La\*b\* - Farbwerten

Der L-Wert (Helligkeit) steigt mit steigendem w/z-Wert, d.h. das Bild wird heller. Dies ist nur scheinbar ein Widerspruch zur intensiveren Färbung mit steigendem w/z. In Abschnitt 5.6.1.1 wurde gezeigt, dass der rohe Zementstein mit steigendem w/z-Wert steigende Cie-L-Werte (von w/z 0.4 bis w/z 0.65 um über 16.5) zeigt. Die Berechnung des Cie-Lab-Vektors (siehe Abschnitt 4.3.1.4) bezieht die Farbwerte der ungefärbten Probe mit ein. Der so gewonnene geometrischen Abstand zwischen dem Farbwert des ungefärbten Zementsteins und dem Farbwert des gefärbten Zementsteins ist ein Maß für die Farbwertänderung durch die Färbung. Der Farbvektor wird mit steigendem w/z-Wert größer, der Zementstein ist intensiver gefärbt.

Die Färbung mit ARS12 ergibt die erwarteten qualitativen Unterschiede in der Farbtintensität, durch die eine Bestimmung des w/z-Wertes möglich wird. Die Ausgleichsgerade hat eine ausreichend große Steigung von 0.68 um eine Genauigkeit bei der w/z-Wertbestimmung von  $\pm 0.02$  zu erreichen.

Eine Oberflächenbehandlung der Zementsteinprobe vor dem Färben (10s schleifen mit Schleifpapier 500er Körnung) führt zu einer Geraden mit ähnlicher Steigung, allerdings insgesamt einer höheren Abweichung der Einzelergebnisse (siehe Abbildung 5-25). Die Oberflächenbehandlung bringt also keine Vorteile und wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

Die Färbung mit ARS7 ergibt für w/z-Werte größer 0.45 einen ähnlichen Trend wie bei ARS12, aber auch hier ist eine größere Streuung zu beobachten. Da darüberhinaus der Färbemechanismus bei neutraler Farblösung nicht klar von der Calcium-ARS-Chelatbildung getrennt werden kann wurde die Färbung mit ARS12 als Standard verwendet.

Da aber auch die ARS-Methode den w/z-Wert nur indirekt bestimmt, indem der Porenraum abgebildet wird, sind andere den Porenraum beeinflussende Faktoren, wie die Zementart

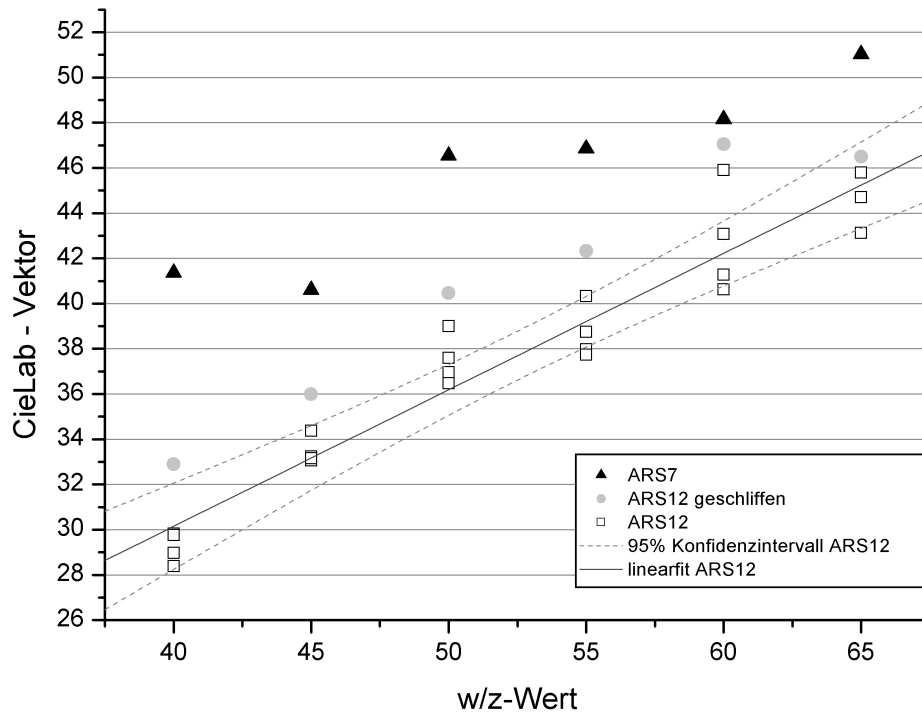


Abbildung 5-25: Farbauswertung von Zementstein mit verschiedenen w/z-Werten

oder das Zementsteinalter, zu berücksichtigen.

Im Vergleich mit der bekannten Methode nach Thaulow bietet die ARS-Methode aber einige klare Vorteile. Sie ist schneller, hat weniger potentielle Fehlerquellen und ist relativ preiswert. Die Reproduzierbarkeit ist sehr gut. Durch die Analyse von größeren Flächen können Fehler durch Materialinhomogenitäten vermieden werden. Dies ist durch eine weitgehende Automatisierung leicht möglich. Die Genauigkeit der ARS-Methode ist gleichwertig mit der Fluoreszenz-Methode, eine Bestimmung des w/z-Wertes auf  $\pm 0.02$  ist möglich.

## 5.6.2 Betonproben

Die für Zementstein gewonnenen Ergebnisse sind grundsätzlich auf Betonproben übertragbar. Für eine w/z-Wertanalyse müssen nach der Färbung der Probe die Flächen maskiert und ausgeschlossen werden, die nicht aus Zementstein bestehen (Zuschläge oder Makro-

poren). Dazu wurde ein Verfahren entwickelt, das in Abschnitt 5.8.1 beschrieben ist. Die Ergebnisse der w/z-Wertanalyse an Betonproben sind mit den an reinen Zementsteinproben durchgeführten Analysen vergleichbar.

Da bei Betonproben nur ein Bruchteil der jeweiligen Bildfläche ausgewertet werden kann (abhängig vom Zuschlaganteil und w/z-Wert nur 15 bis 50%), muss für die Betonanalyse entsprechend eine größere Anzahl von Aufnahmen ausgewertet werden.

### 5.6.3 Hydratationsgrad

Die hydraulische Reaktion von Zementklinker mit Wasser ist fast immer unvollständig. Bei  $w/z = 0,4$  sollte eine optimale Dichte des Zementsteins erreicht werden. Dies gilt aber nur bei komplettem Stoffumsatz. Ein annähernd vollständiger Stoffumsatz (vollständige Hydratation) dauert je nach Art des Zementklinkers bis zu mehrere Jahre. Vor allem für w/z-Werte unter 0,4 (bzw. unter 0,44 [Tay90] wenn der Zementstein nicht unter Wasser aushärtet) muss damit gerechnet werden, dass noch keine vollständige Hydratation stattgefunden hat, da nicht genügend Reaktionswasser zur Verfügung steht. In nicht vollständig hydratisiertem Zementstein liegen noch Klinkerkornreste, die vor allem aus dem langsam reagierenden  $C_2S$  bestehen, sowie, bei ausreichend hohen w/z-Werten, Wasser in Kapillarporen vor. Diese Restwasserporen erzeugen eine Porosität, die einem vollständig hydratisierten Zementstein mit höherem w/z-Wert entspricht. Als Färbeergebnis ist also ein Wert vergleichbar mit einem entsprechend höheren w/z zu erwarten.

Bei bekanntem w/z-Wert kann durch Bestimmung des Porengehaltes wie in Abschnitt 5.6.1.3 beschrieben, eine Aussage über den Hydratationsgrad gemacht werden. Diese Hypothese wurde untersucht, indem der Hydratationsgrad von verschiedenen Zementsteinproben auf anderem Wege analysiert wurde.

#### 5.6.3.1 XRD / Rietveld-Untersuchung von Zementstein

Zur Bestimmung des Hydratationsgrades von vorhandenen 15 Monate alten Zementsteinproben wurden XRD-Untersuchungen an Zementstein mit w/z 0.35, 0.4, 0.45 und 0.5 durchgeführt. Der Portlandzementklinker (PZ 32.5) wurde frisch als Pulverprobe untersucht. Da im Zementstein zu einem großen Teil amorphe bzw. nanokristalline Phasen vorliegen, ist eine quantitative Analyse mit einem Laborgerät kaum möglich. Deshalb wurden die Messungen an

der XRD-Beamline der Angströmquelle Karlsruhe (ANKA) mit Synchrotronstrahlung durchgeführt. Die Synchrotronstrahlung hat für die XRD-Messung gegenüber den Laborgeräten einige wichtige Vorteile:

- Monochromatische Strahlung besteht nur aus einer Wellenlänge. Daraus ergibt sich eine kleinere chromatische Dispersion. Bei Laborgeräten sind es meist 2 (Ka1, Ka2), teilweise sogar bis 5 Linien, die das Emissionsprofil bestimmen. Mit steigendem  $2\theta$  wächst deshalb die chromatische Dispersion (der Abstand zwischen einzelnen Linien). Dies dominiert das Diffraktogramm bei höheren  $2\theta$  Winkeln. Wichtig zur Trennung überlappender Reflexe.
- Der parallele Strahl bedeutet kleinere instrumentelle Aberrationen und symmetrischere Reflexe. Die Profilanpassung mit Funktionen wird erleichtert. Parameter wie Probenhöhenverschiebung und Transparenz (diese führen zur Verlegung der Probe außerhalb des Fokussierungskreises und somit zu Verfälschung der Reflexlagen und Intensität), spielen bei den Messungen mit Synchrotronstrahlung keine Rolle. Die Bestimmung der Gitterkonstanten wird zuverlässiger.
- Höhere Winkelauflösung: Da der instrumentellen Anteil in der Reflexverbreiterung minimal ist, sind die Reflexe gut kristalliner Proben wesentlich schmäler als die im Labor aufgenommen. Dies ergibt, kombiniert mit Punkt 1 eine bessere Trennung überlappender Reflexe (höhere Auflösung).
- Größere Empfindlichkeit (kleinere Nachweisgrenze).

Für Zement ist die Trennung der Reflexe von  $C_3S$  und  $C_2S$  wichtig (starke Überlappung), die durch die Anwendung von Synchrotronstrahlung erleichtert wird.

Die qualitative XRD-Analyse des rohen Zementsteins zeigt die zu erwartenden kristallinen Reaktionsprodukte (Ettringit, Portlandit), nicht reagierte Klinkerminerale ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ) sowie Beimengungen wie MgO. Die verschiedenen röntgenamorphen C-S-H Phasen können dagegen nicht nachgewiesen werden. Mit der Rietveld-Verfeinerungssoftware TOPAS konnten die einzelnen kristallinen Phasen quantifiziert werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-4 und in Abbildung 5-26 zusammengefasst. Die einzelnen Diagramme sind in den Abbildungen B-1, B-2, B-3, B-4 und B-5 dargestellt.

Tabelle 5-4: Mineralphasen in Portlandzementstein

w/z	0.35	0.4	0.45	0.5	Klinker
Mineral	Gehalt [M.-%]				
Harturit ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ )	21.6	17.25	15.9	18.1	51.2
Larnit ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ )	15.3	12.2	11.1	10.0	23.8
Brownmillerit ( $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$ )	8.4	8.25	7.8	7.8	9.3
Portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )	33.0	36.9	41.6	41.0	-
Ettringit ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ )	1.8	2.80	2.9	3.5	-
Arcanit ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )	2.7	2.50	2.5	2.1	-
$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5.2	6.38	5.7	5.6	-
Kuzelit ( $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4(\text{OH})_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	3.7	5.01	5.4	5.2	-
Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	6.6	5.71	4.7	5.3	-
Periclas ( $\text{MgO}$ )	1.4	2.45	2.1	1.1	2.0
Quarz ( $\text{SiO}_2$ )	0.6	0.52	0.24	0.42	0.55

Die Rietveldergebnisse zeigen, dass die Hydratation des Zementsteines auch bei w/z-Werten von 0.5 nach 15 Monaten noch nicht vollständig erfolgt ist. Es sind noch nachweisbare Klinkermineralmengen vorhanden. Dabei ist zu beachten, dass der erhebliche Massenanteil röntgenamorpher C-S-H Phasen nicht in der Tabelle berücksichtigt ist.

Der Vergleich des Portlanditgehaltes zeigt aber, dass die Proben mit niederm w/z-Wert weniger hydratisiert sind als diejenigen mit höherem w/z-Wert.

Direkt quantifizierbar sind nur die kristallinen Mineralphasen im Zementstein. Mit steigendem Hydratationsgrad sinkt die absolute Menge an kristallinen Ausgangsprodukten ( $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_2(\text{A,F})$ ), die absolute Portlanditmenge steigt.

Eine verbindliche Aussage zum Hydratationsgrad setzt die Bestimmung des amorphen Anteils voraus. Dies ist möglich, wenn in der Zementprobe ein Standard (z.B. Quarz) in ausreichendem Umfang enthalten ist. Die in den untersuchten Proben (zufällig) enthaltene Menge an Quarz ist für eine Abschätzung zu klein.

Aus dem C/S-Verhältnis der kristallinen Phase kann der Hydratationsgrad allerdings abgeschätzt werden. Im Zementklinker kommen keine amorphen Phasen vor. Der Anteil an CaO und  $\text{SiO}_2$  im Zementklinker lässt sich relativ einfach aus der qualitativen Phasenanalyse berechnen, indem die molaren CaO bzw.  $\text{SiO}_2$  Gehalte der einzelnen Phasen mit ihrem prozentualen Anteil multipliziert werden. Das im Zementklinker vorhandene C/S-Verhältnis



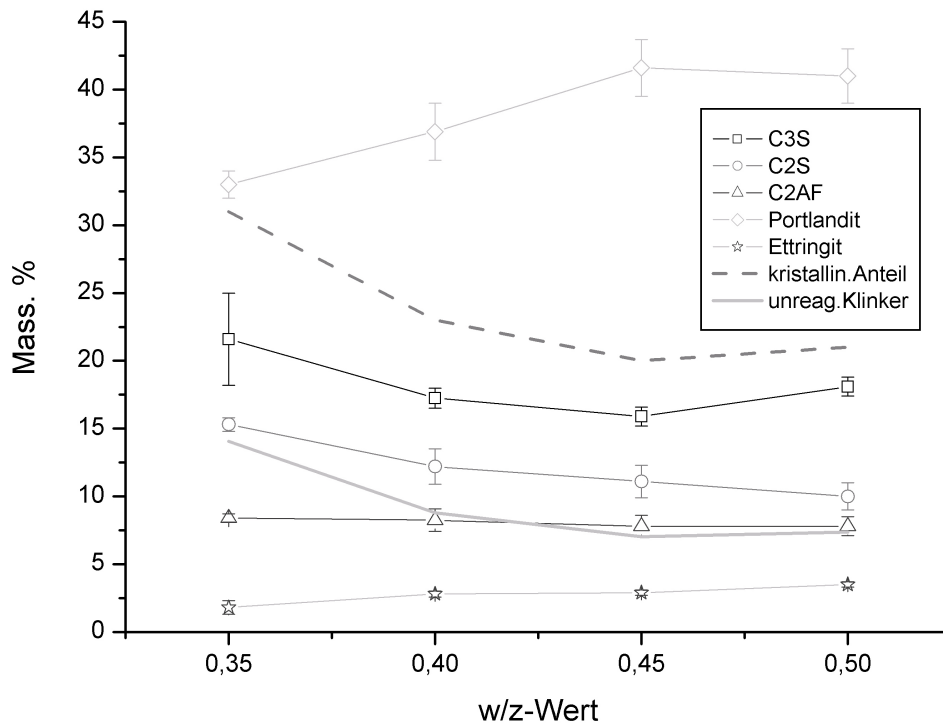


Abbildung 5-26: Quantitative Phasenanalyse von Zementstein mit verschiedenen w/z Werten

ändert sich auch durch das Zumischen von Wasser und die anschließende Hydratation nicht mehr. Es muss also im Zementklinker das selbe C/S-Verhältnis vorliegen wie im Zementstein. Das C/S-Verhältnis der kristallinen Phasen im Zementstein kann ebenfalls wie beim Zementklinker bestimmt werden. Wenn man für die amorphe C-S-H Phase ein C/S-Verhältnis von 1.8 annimmt, so kann man den amorphen Anteil ( $x$ ) im Zementstein nach Gleichung 5-1 berechnen.

$$\frac{C}{S}_{Klinker} = (1 - x) \frac{C}{S}_{Zementstein} + x * 1.8 \left( \frac{C}{S}_{C-S-H} \right) \quad (5-1)$$

$$unreagierter\ Klinker = (1 - x) * \sum(Klinkerphasen\ im\ Zementstein) \quad (5-2)$$

Der unreakierte Klinkeranteil kann dann mit Gleichung 5-2 bestimmt werden. Angewandt auf die vier Zementsteinproben mit unterschiedlichen w/z-Werten ergeben sich die in Tabelle

5-5 und Abbildung 5-26 dargestellten Ergebnisse.

Es wird deutlich, dass vor allem für den  $w/z$  von 0.35 noch ein hoher Anteil an Klinker nicht reagiert hat. Aber auch für  $w/z$  von 0.4 ist ein deutlich höherer Anteil an unhydratisiertem Klinker nachweisbar. Der auch bei in der Praxis gängigen  $w/z$ -Werten über 0.45 noch vorhandene unreaktierte Klinkeranteil ist auf die großen Klinkerkörner des PZ 32.5 zurückzuführen, die aufgrund ihrer Größe von einer dichte Hülle aus Hydratphasen umgeben sind. Durch diese dichte C-S-H Schicht ist der Wassertransport so sehr gehemmt, dass eine weitere Hydratation nicht mehr stattfindet.

Tabelle 5-5: Anteil amorpher Phasen bei unterschiedlichen  $w/z$ -Werten

$w/z$ -Wert	0.35	0.4	0.45	0.5	Klinker
$C/S_{kristallin}$	5.51	6.75	7.52	7.43	2.95
Klinkeranteil <sub>kristallin</sub>	45.3%	37.7%	34.8%	35.9%	100%
amorpher Anteil	69%	77%	80%	79%	0%
kristalliner Anteil	31%	23%	20%	21%	100%
unreagierte Klinker	14.1%	8.8%	7.0%	7.4%	100%

### 5.6.3.2 Vergleich Rietveld-Ergebnisse mit Färbeergebnissen

Nach Literaturwerten ist nach 15 Monaten bei üblichen  $w/z$ -Werten (z.B. 0.5) die Hydratation voll abgeschlossen.

Die bei den niederen  $w/z$ -Werten (0.35 und 0.40) aus noch nicht reagiertem Klinker resultierende Porosität kann mit der Färbeanalyse nicht von der mit zunehmendem  $w/z$ -Wert steigenden Porosität aus überschüssigem Wasser unterschieden werden. Je nach dem wie stark sich diese verzögerte Hydratation auswirkt, liegt das Minimum der Porosität nicht bei  $w/z = 0.4$  sondern eher bei 0.45. Das bestätigen auch die Färbeversuche mit ARS7 (siehe Abschnitt 5.6.1.3, Abbildung 5-25).

Wie in Abschnitt 5.6.1.3 schon festgestellt wurde, müssen bei allen porositätsbezogenen Methoden zur  $w/z$ -Wert Bestimmung noch andere Einflussfaktoren berücksichtigt werden. Neben dem Hydratationsgrad, der unter anderem auch von der Mahlfeinheit abhängt, sind auch die Homogenität des Zementsteins oder mögliche Zusatzmittel zu beachten.

### 5.6.4 Potential von ARS für die w/z-Wert Analyse

Aufgrund der vielfältigen Einflussfaktoren, die die Porenstruktur von Zementstein beeinflussen, ist es problematisch, alleine aus der Porosität den absoluten w/z-Wert abzuleiten. Es ist aber durchaus möglich, bei gleichen Voraussetzungen (d.h. Ausgangsstoffe bekannt bzw. vorhanden) Ergebnisse zu erhalten, die mit der Methode nach Thaulow [Tha82] mindestens vergleichbar sind. Der Aufwand der ARS-Methode ist dabei wesentlich geringer als bei der Fluoreszenz-Methode.

Der Einsatz von saurer ARS-Lösung ist für die Porositätsbestimmung nicht geeignet, da der niedere pH-Wert zu stark lösend wirkt. Bei diesem pH-Wert ist die Färbung nicht oberflächengebunden, sondern lösungs- bzw. fällungsabhängig. Bei einem pH-Wert der Farblösung von 7 sind immer noch Lösungsprozesse zu beobachten. Eine exakte Trennung zwischen Lösung/Fällung und oberflächengebundener Färbung ist so nicht möglich. Die Reaktion von Zementstein mit ARS12 führt zu einer rein oberflächengebundenen, differenzierbaren Färbung mit einem klaren Zusammenhang zwischen w/z-Wert und Farbtintensität.

Für die gute Reproduzierbarkeit muss Wert auf eine identische Probenpräparation gelegt werden. Die Versuche in denen die Oberfläche durch Schleifen optimiert wurde, zeigt zwischen den verschiedenen w/z-Werten den selben Trend wie die unbehandelten Proben. Die Einzelwerte liegen aber deutlich höher (siehe Abbildung 5-26). Es muss davon ausgegangen werden, dass schon relativ geringe Änderungen bei der Präparation wie z.B. der Wechsel des Sägeblattes die Ergebnisse verändert.

Mit einer, durch eine Automatisierung einfach zu realisierenden, großen Probenmenge kann eine Genauigkeit der Analyse von besser als  $\pm 0.02$  erreicht werden. Dies liegt über der für die Methode nach Thaulow [Tha82] angegebenen Genauigkeit von  $\pm 0.03$ .

## 5.7 Analyse der Carbonatisierungsfront

Die Carbonatisierung ist eine Korrosion des Zementsteins im Beton. Dabei werden Portlandit und Ca-reiche C-S-H Phasen mit  $\text{CO}_2$  in Calcit und  $\text{SiO}_2$  umgesetzt. Primär kommt es dadurch zu einer Festigkeitssteigerung, gleichzeitig wird aber der pH-Wert im Zementstein abgesenkt, was die Korrosion von Bewehrungsstahl möglich macht.

Die Standardmethode zur Messung der Carbonatisierungstiefe besteht darin, den frischen Betonquerschnitt mit einer alkoholischen Phenolphthaleinlösung (PT) zu besprühen. Der Indikator färbt sich an Stellen mit  $\text{pH} > 9,5$  hellrot, bei  $\text{pH} < 9$  bleibt er farblos. Dieser Umschlagbereich wird allgemein als Carbonatisierungsfront bezeichnet.

Die Carbonatisierung schreitet normalerweise nur sehr langsam voran, nach Gleichung 5.7 (Abschnitt 5.7.1) ist bei einem gut verdichteten Beton B25 bei einem  $w/z$ -Wert von 0.55 mit einer Carbonatisierungstiefe von 7mm in 25 Jahren zu rechnen. Wenn aber Risse oder Verarbeitungsfehler vorhanden sind, kann die Schadreaktion auch deutlich schneller vordringen. Über die gemessene Carbonatisierungstiefe kann recht gut auf den qualitativen Zustand des Betons geschlossen werden.

Der Vergleich von gezielt carbonatisierten Zementsteinen mit unterschiedlichen  $w/z$ -Werten zeigt außerdem den direkten Zusammenhang zwischen der Carbonatisierungstiefe und der Zementsteinporosität, die wiederum auf den  $w/z$ -Wert schließen lässt.

### 5.7.1 Zementsteincarbonatisierung

Die Zementsteincarbonatisierung ist eine wichtige Korrosionsreaktion des Baustoffs. Die Carbonatisierungsgeschwindigkeit hängt unter anderem direkt mit der Porosität des Zementsteins zusammen. Deshalb wurde untersucht wie die Zementsteincarbonatisierung mit der ARS-Färbemethode abbildbar ist. Die Carbonatisierung von Zementstein ist normalerweise eine sehr langsame Reaktion. Um im Zeitrahmen dieser Arbeit aussagefähige Carbonatisierungstiefen zu erhalten, wurden Zementstein- und Betonproben künstlich carbonatisiert.

Aus der Literatur [Her99][Ver00] ist bekannt, dass die Carbonatisierung bei mittlerer Luftfeuchtigkeit und erhöhtem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck besonders schnell fortschreitet.

Bei mittleren Luftfeuchtigkeiten sind die Oberflächen der Kapillarporen von einem Wasserfilm belegt, die Reaktionsgeschwindigkeit wird in diesem Fall von der Diffusionsgeschwindigkeit des  $\text{CO}_2$  durch die Zementsteinporen gesteuert. Diese ist von den Materialeigenschaften,

vor allem der Porosität, abhängig.

Bei erhöhter Luftfeuchtigkeit (über 75%) sind die feineren Poren mit Wasser gefüllt, die Carbonatisierung findet nur gehemmt statt, da der  $\text{CO}_2$ -Transport über das Porenwasser wesentlich langsamer ist.

Für weitere Versuche wurden verschiedene Carbonatisierungsmethoden mit der in Abschnitt 4.1.5 beschriebenen Klimakammer untersucht. Es wurden unter verschiedenen Bedingungen Zementsteinproben behandelt, auseinandergebrochen und die frischen Bruchflächen mit ARS12 eingefärbt. Zur Kontrolle wurde die Carbonatisierungstiefe mit Phenolphthalein (siehe Abschnitt 3.1.3) bestätigt. Bei trockenen Bedingungen ( $\text{RH} < 10\%$ ) war auch bei stark

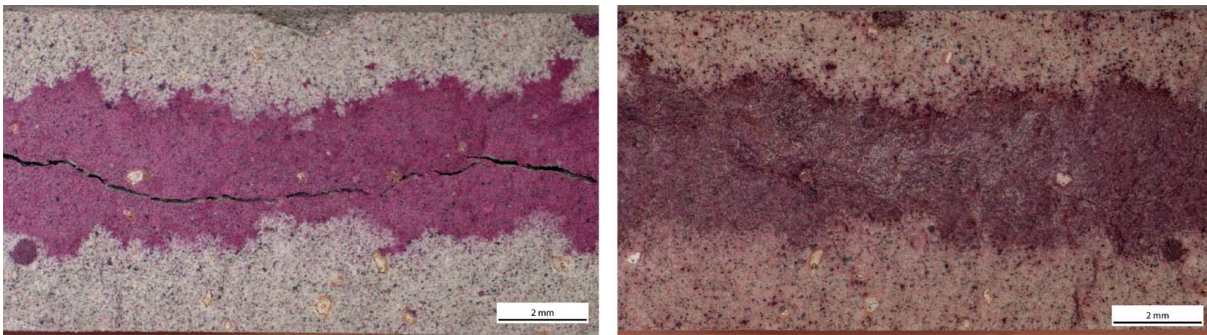


Abbildung 5-27: Carbonatisierter Zementsteinquerschnitt links Phenolphthalein, rechts ARS12; zwei Seiten einer Bruchfläche, (PZ 32.5R,  $w/z=0.5$ ; Carb.-Bed.:  $\text{RH}$  ca. 50%,  $p_{\text{CO}_2}=0.5\text{bar}$ , 18 Stunden)

erhöhtem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck (0.5bar) und längerer Behandlungsdauer (21 Tage) keine in die Tiefe gehende Carbonatisierung festzustellen.

Bei maximaler Feuchtigkeit ( $\text{RH} > 90\%$ ) und erhöhtem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck ( $p_{\text{CO}_2} > 0.1\text{bar}$ ) liegt die Carbonatisierungstiefe bei 1-2mm nach 5 Tagen Behandlungsdauer (PZ 32.5R;  $w/z=0.5$ ). Die so behandelten Proben zeigen nach der Färbung mit ARS12 an der Grenze zwischen carbonatisiertem Randbereich (siehe Abbildung 5-28 Zone 2) und dem carbonatfreien Kernbereich (Zone 4) einen intensiv rot gefärbter Bereich (Zone 3). Ein Erklärungsansatz geht von einem Ca-haltigen Carbonatisierungszwischenprodukt mit extrem positiver Oberflächenladung aus. Calciumaluminiumoxidcarbonathydrat ( $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ) ist ein Reaktionszwischenprodukt mit einer positiven Oberflächenladung. Wenn nachgewiesen werden kann,

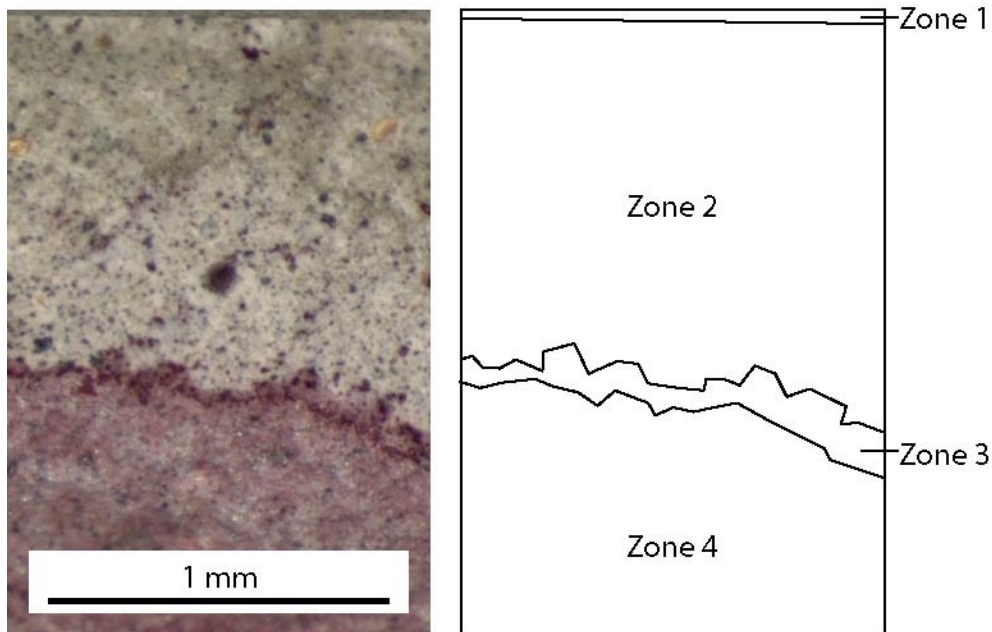


Abbildung 5-28: ARS-Farbprofil carbonatisierter Zementstein (PZ 32.5R, w/z=0.5, 6 Monate hydrat.; Carb.-Bed.: RH>90%,  $p_{CO_2}$ =0.5bar, 5Tage)

dass in dieser intensiv gefärbten Zone ( $Ca_4Al_2O_6CO_3 \cdot 11 H_2O$ ) vorhanden ist, beispielsweise durch XRD, wäre dies ein guter Indikator für den Reaktionsfortschritt der Carbonatisierung.

Bei mittlerer Feuchte (RH ca. 50%) und erhöhtem  $CO_2$ -Partialdruck ( $p_{CO_2}$  ca. 0.5bar) schreitet die Carbonatisierung am schnellsten voran. Unter diesen Bedingungen sind schon nach 18h Behandlungsdauer 1-2mm Zementstein (PZ 32.5R; w/z=0.5) carbonatisiert. Die bei hoher Feuchte aufgefallene, intensiv gefärbte Zone 3 tritt hier nicht oder nur schwach ausgeprägt auf.

Die Untersuchungen zur Carbonatisierungsdauer (siehe Abschnitt 5.7.5) zeigen, dass eine zu lange Carbonatisierungsdauer bei den gewählten Bedingungen eine sehr unregelmässige Carbonatisierungsfrent ergibt. Eine Carbonatisierung von 18 Stunden führt bei den untersuchten w/z-Werten (0.4 bis 0.6) zu den besten Ergebnissen. Auch bei kleinen w/z-Werten war eine Carbonatisierung zu beobachten. Bei großen w/z-Werten war die Carbonatisierungsfrent noch relativ gleichmässig.

Für die Untersuchung der Carbonatisierung bei verschiedenen w/z-Werten wurde deshalb die Methode mit RH=50%,  $p_{CO_2}$  ca. 0.5bar und einer Behandlungsdauer von 18h gewählt. Dies den beste Kompromiss zwischen hoher Carbonatisierungstiefe, deutlicher Carbonatisierungsfrent und geringem Zeitaufwand dar.

## 5.7.2 Vergleich von Phenolphthalein und ARS

Die Anwendung von Phenolphthalein zur Bestimmung der Carbonatisierungstiefe ist unkompliziert und schnell. Im Gegensatz zur Einfärbung mit ARS12 bildet sie jedoch nur eine durch die Carbonatisierung bedingte pH-Schwelle im Baustoff ab. ARS12 färbt selektiv die einzelnen an der Carbonatisierungsreaktion beteiligten Ca-Phasen (siehe auch Abbildung 5-28). Im uncarbonatisierten Kernbereich (Bereich 4) liegen primär calciumreiche C-S-H Phasen und Portlandit vor, die intensiv violett gefärbt werden. Vollständig carbonatisierte Bereiche (Bereich 2), in denen  $\text{CaCO}_3$  und calciumarme C-S-H Phasen dominieren, bleiben ungefärbt. Der Übergangsbereich (Bereich 3), in dem die Carbonatisierung stattfindet, wird intensiv rot gefärbt.

Die gemessene Carbonatisierungstiefe unterscheidet sich bei beiden Färbemethoden nicht wesentlich (siehe Abbildung 5-27). Die genaue Betrachtung der ARS12 gefärbten Probe zeigt aber ein wesentlich differenzierteres Bild. Die langsam voranschreitende Carbonatisierungsreaktion wird so realitätsnäher abgebildet. Phenolphthalein, durch das nur die pH-Schwelle abgebildet wird, vermittelt dagegen den Eindruck einer vollkommenen Reaktion.

## 5.7.3 Ortsaufgelöste XRD-Untersuchung der Carbonatisierungsfront

Der Nachweis der Selektivität der Färbung mit ARS12 ist mit Hilfe einer ortsaufgelösten XRD-Untersuchung möglich (GADDS-Detektor; siehe Abbildung 5-29). Mit dieser Technik ist es möglich, Röntgendiffraktogramme von lokal sehr begrenzten Oberflächen zu erhalten. Die räumliche Auflösung beträgt in diesem Fall  $300\mu\text{m}$ . Die Meßdauer beträgt 900s. Dafür muss eine geringe Auflösung und eine geringe Intensität des Diffraktogramms in Kauf genommen werden.

Die Untersuchungen wurden von Frau Eva Detscher am Technologiezentrum Wasser in Karlsruhe durchgeführt. Da die genaue Lage der Zone 3 auf der Probe nur nach einer Einfärbung mit ARS12 festgestellt werden kann, wurde die Zementsteinprobe im Labor carbonatisiert ( $\text{RH} > 90\%$ ,  $p_{\text{CO}_2} = 0.5\text{bar}$ , 5Tage), gebrochen, eingefärbt und bis zur XRD-Untersuchung in Ethanol gelagert.

Die im violett gefärbten Kernbereich dominierende Phase ist Portlandit, das bei der Carbonatisierung in Vaterit und Calcit umgewandelt wird. Die im Zementstein in großer Menge

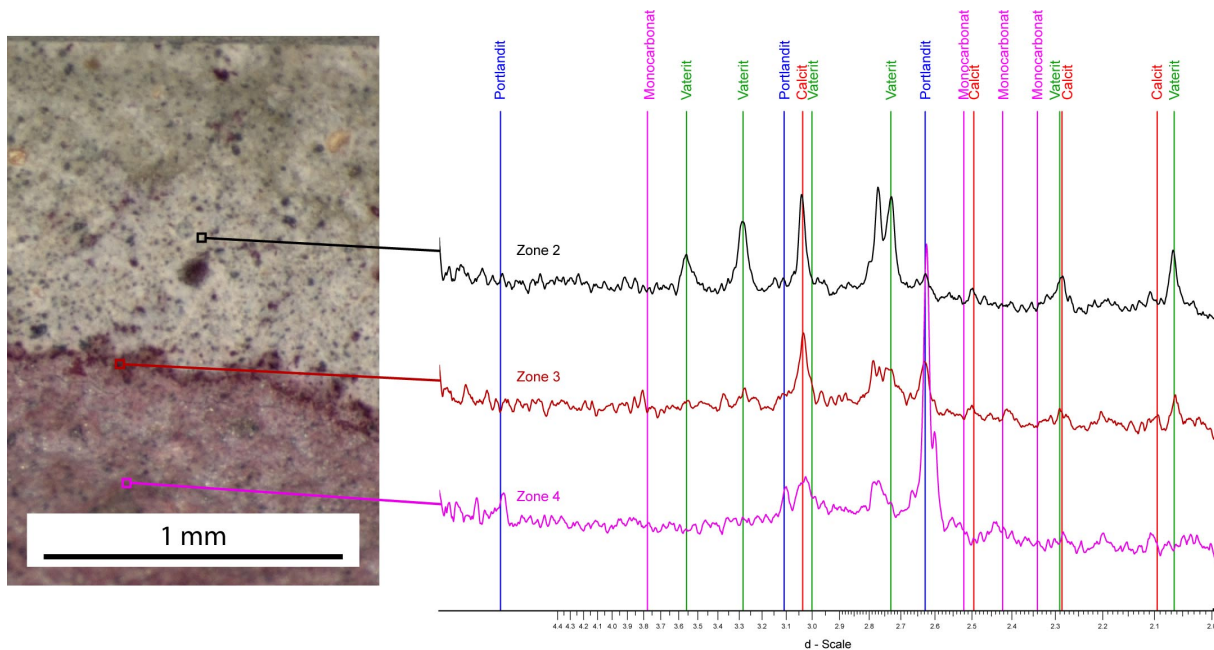


Abbildung 5-29: XRD-Vergleich der drei Farbzonen in carb. Zementstein (PZ 32.5R, w/z=0.5, 6 Monate hydrat.; Carb.-Bed.: RH>90%, pCO<sub>2</sub>=0.5bar, 5Tage)

vorliegenden semikristallinen C-S-H Phasen können mit dem GADDS-Detektors nicht nachgewiesen oder sogar weiter unterschieden werden. Genauso wenig können Phasen mit einem geringen Anteil an der Oberfläche nachgewiesen werden. Die in Zone 4 (entspricht uncarbonatisiertem Zementstein Diffraktogramm B-4) sicher vorhandene Phase AFm oder andere Aluminate können im Diffraktogramm aber nicht nachgewiesen werden (siehe dazu auch Abschnitt 5.6.3). Eine genauere Analyse der Carbonatisierungsfrent (Zone 3) deutet eine Anreicherung von Monocarbonat an. Eine sichere Identifizierung war nicht möglich.

#### 5.7.4 EDX-Untersuchung der Carbonatisierungsfrent

Zur Untersuchung der verschiedenen Farbbereiche von ARS gefärbtem Zementstein wurden EDX-Mappings für verschiedene Elemente angefertigt (siehe Abbildung 5-30). Die Farbin-tensität steht hier jeweils für die relative Elementhäufigkeit, ein Bildpunkt mit voller Far-bintensität zeigt also die maximale Elementkonzentration an. Aus den Aufnahmen können keine absoluten Aussagen getroffen werden, aber eventuelle Elementhäufungen in bestimm-ten Regionen können so detektiert werden. Calcium und Silicium sind in den Zonen 2, 3 und



4 gleichmässig verteilt, teilweise noch vorhandene Klinkerreste und andere Inhomogenitäten (z.B. kleines Quarzkorn mitte rechts) sind erkennbar. Im Zuge der Carbonatisierung reagieren Calcium und Silicium vor Ort in andere Phasen, ein Transport der beiden Elemente zum Beispiel über die Porenlösung findet nicht statt. Die dichtere Struktur des carbonatisierten Zementsteins ist im BSE-Bild deutlich zu erkennen.

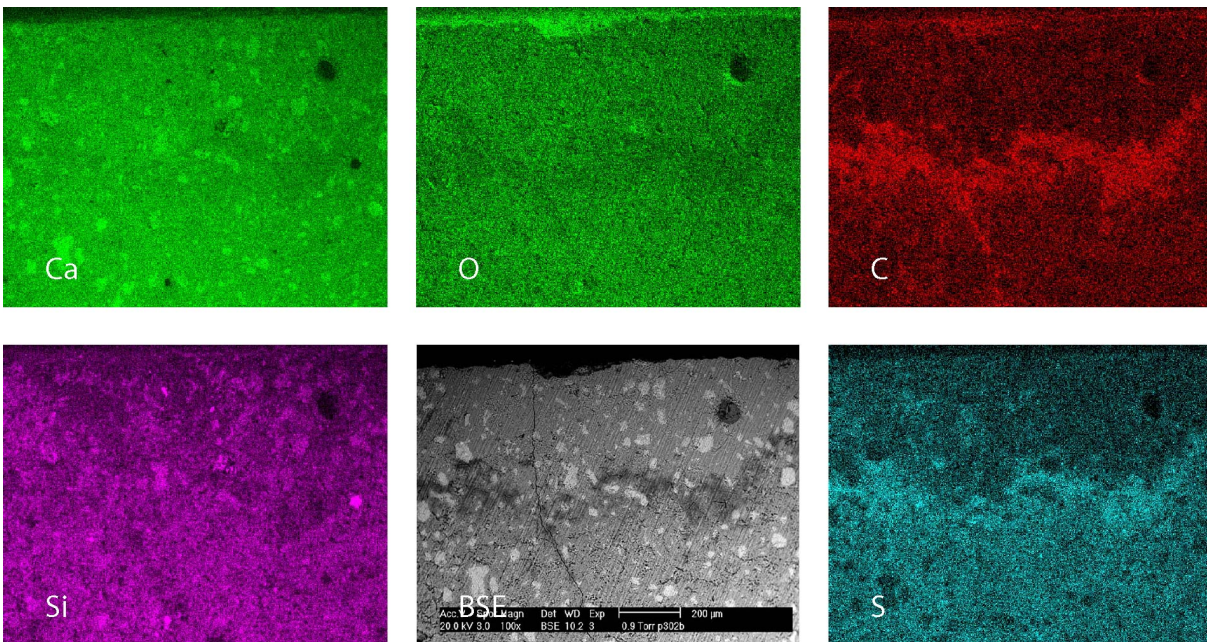


Abbildung 5-30: EDX-Mapping der Carbonatisierungsfront; (PZ 32.5R, w/z=0.5, 6 Monate hydrat.; Carb.-Bed.: RH>90%, pCO<sub>2</sub>=0.5bar, 5Tage)

Die unterschiedlichen Farbstoffkonzentrationen und vor allem die intensiv gefärbte Zone 3 sind in den Mappings für Kohlenstoff und Schwefel deutlich zu erkennen. Vor allem der Schwefel kann im EDX als Indikator für ARS herangezogen werden. Die Konzentration von Schwefel ist in der intensiv gefärbten Zone 3 am höchsten, die Zone 4 hat einen relativ gleichmässige mittlere Schwefelkonzentration und in Zone 2 ist nahezu kein Schwefel (und damit Farbstoff) vorhanden.

### 5.7.5 Einfärbung Carbonatisierungszeitreihe

Die Untersuchung verschieden lange carbonatisierter und ARS12-gefärbter Zementsteinproben zeigt klar den Zusammenhang zwischen Carbonatisierungsdauer und -tiefe (siehe Abbildung 5-31). Bei längerer Behandlungsdauer zeigt sich, dass die Carbonatisierungsfront

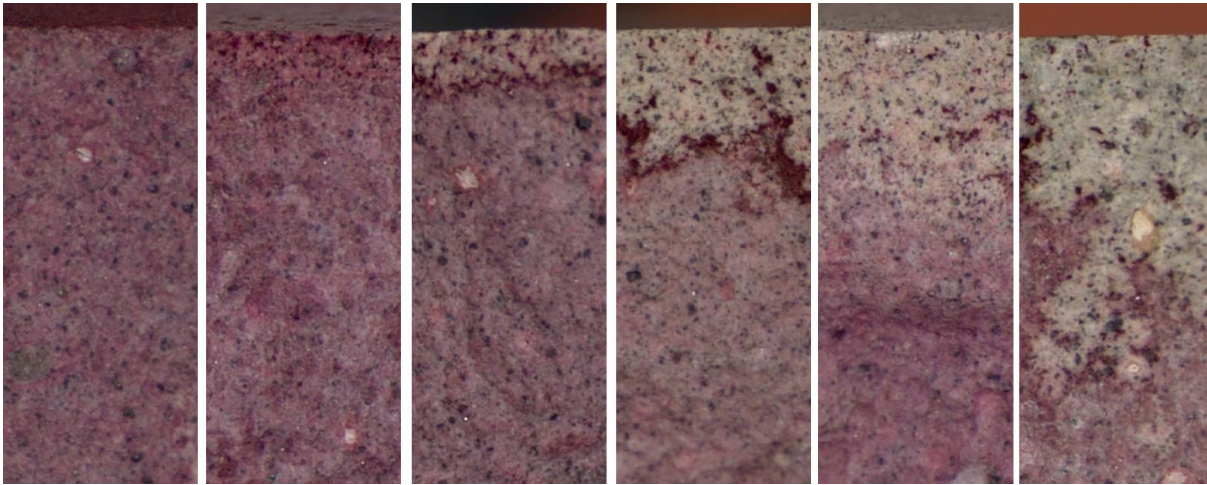


Abbildung 5-31: Zementstein Carbonatisierungszeitreihe ( $t=0$  bis  $t=480$  h, (PZ 32.5R,  $w/z=0.5$ , 6 Monate hydrat.; Carb.-Bed.: RH ca. 50%,  $p_{CO_2}=0.5$ bar, 18h))

zunehmend ungleichmäßiger wird. Der beschleunigte  $CO_2$ -Transport durch Risse oder lokal extrem poröse Bereiche des Zementsteins führt hier zu einer beschleunigten Carbonatisierung in tieferen Regionen, während andere dichtere Bereiche noch uncarbonatisiert bleiben. In solchen Fällen ist es sehr problematisch, eine aussagekräftige Carbonatisierungstiefe anzugeben.

Bei einer Einfärbung mit Phenolphthalein erhält man dieselben Carbonatisierungstiefen.

### 5.7.6 Einfärbung $w/z$ -Wertreihe

Untersuchungen an ARS12-gefärbten Zementsteinproben mit unterschiedlichem  $w/z$ -Wert bei identischen Carbonatisierungsbedingungen (siehe Abschnitt 5.7.1) ergeben einen klaren Trend zu größerer Carbonatisierungstiefe mit zunehmendem  $w/z$ -Wert (siehe Abbildung 5-32).

Die Carbonatisierungsgeschwindigkeit hängt bei konstanten Umgebungsvariablen (Feuchtigkeit,  $CO_2$ -Konzentration, Temperatur etc.) nur noch von den Zementsteineigenschaften ab, hier in erster Linie von der Porosität, und diese wiederum primär vom  $w/z$ -Wert. Aus der Carbonatisierungstiefe eines Zementsteins bei gegebenen Carbonatisierungsbedingungen lässt sich also auf die Porosität und damit den  $w/z$ -Wert schließen. Da auch die chemische Zusammensetzung des Zementsteins und andere werkstoffspezifische Größen Einfluss auf die

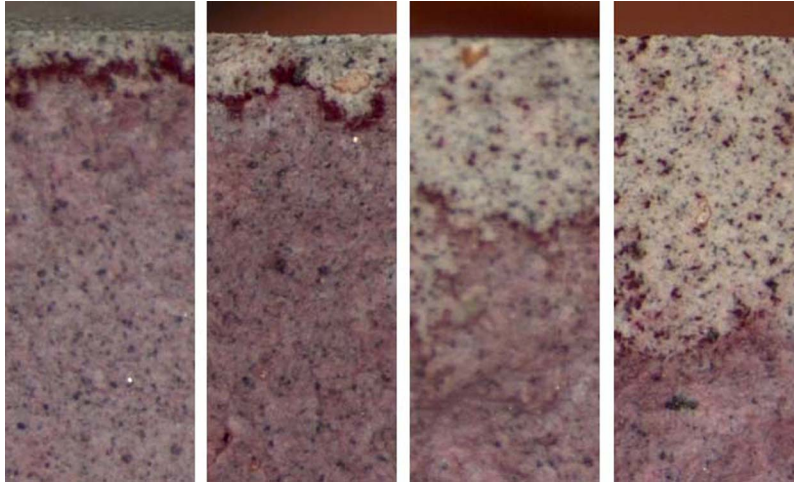


Abbildung 5-32: Carbonatisierter Zementstein w/z-Wertreihe (w/z=0.4, 0.45, 0.5 und 0.55, Portlandzement, 18h bei 50%RLF und 0.5bar CO<sub>2</sub> carbonatisiert))

Porosität haben, muss eine Vergleichsserie aus der selben Zementsorte vorliegen.

Die Bestimmung des w/z-Wertes einer Zementsteinprobe mit bekannter Zementsorte ist dann möglich, in dem man aus dem Kernbereich des zu untersuchenden Bauteils eine Probe entnimmt und diese für 18h unter Standardbedingungen (CO<sub>2</sub>-Gehalt, relative Feuchte) lagert und dann die Carbonisierungstiefe misst. Der Vergleich von vorher mit derselben Zementsorte hergestellten Standards mit der gemessenen Tiefe ergibt dann den w/z-Wert.

Bei einer Einfärbung mit Phenolphthalein erhält man dieselben Carbonisierungstiefen (siehe Abbildung 5-27).

### 5.7.7 Einfärbung carbonatisierter Beton

Die Umsetzung der beim reinen Zementstein gemachten Ergebnisse auf Beton ist möglich. Bei guten Carbonisierungsbedingungen können gut erkennbare Carbonisierungsfronten erzielt werden (siehe Abbildung 5-33).

Problematisch ist die langsamere und inhomogenere Carbonisierung des Betons aufgrund des Zuschlags. Die Zuschlagkörner des Betons sind lokal meist wesentlich gasdichter als reiner Zementstein, und im direkten Umfeld um die Zuschlagkörner (Interfacial Transition Zone, ITC) liegt ein erhöhter w/z-Wert und dadurch höhere Porosität vor.



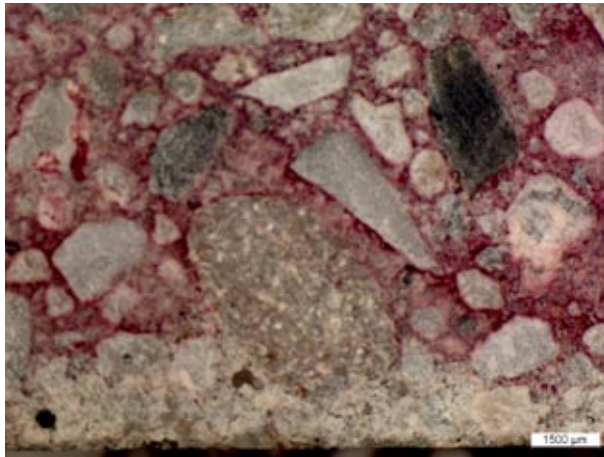


Abbildung 5-33: carbonatisierter Betonquerschnitt , carbonatisierte Fläche unten (PZ32.5, Quarzzuschlag, Sieblinie C<sub>16</sub>, w/z 0.55, Zementmenge 345kg/m<sup>3</sup>, 24 Monate alt; Carb.-Bed.: RH ca. 50%, p<sub>CO2</sub>=0.5bar, 18 Stunden)) ARS7 gefärbt

Die bei Zementstein als optimal entwickelte Carbonatisierungsbedingungen (18h, 50% RH, 0,5bar CO<sub>2</sub>) ergeben bei Beton (PZ32.5, Quarzzuschlag, Sieblinie C<sub>16</sub>, w/z 0.55, Zementmenge 345kg/m<sup>3</sup>, 24 Monate alt) eine wesentlich geringere Carbonatisierungstiefe, als sie unter den selben Bedingungen bei reinem Zementstein zu erwarten wäre (siehe Abbildung 5-33).

Verschärft man die Carbonatisierungsbedingungen, (d.h. Verlängerung der Carbonatisierungsdauer oder höherer CO<sub>2</sub>-Partialdruck) so treten dieselben Effekte wie beim Zementstein ein. Die Carbonatisierungsfront wird extrem verwischt, im Bereich um Zuschlagkörner schreitet sie schneller voran (ITC) an anderen (dichteren) Stellen im Zementstein bleiben nichtcarbonatisierte Inseln von Zementstein hinter der Carbonatisierungsfront zurück.

Die Zuschlagkörner behindern die Messung einer eindeutigen Carbonatisierungsfront erheblich. Um eine aussagefähige Carbonatisierungstiefe zu erhalten, muss man eine wesentlich größere Probenmenge als bei reinem Zementstein untersuchen.

### 5.7.8 Potential von ARS für die Analyse der Carbonatisierungstiefe

Das Standardverfahren zur Bestimmung der Carbonatisierungstiefe ist einfach und schnell. Die Anwendung von ARS ergibt zwar detailliertere Ergebnisse, für die tägliche Praxis ist die-

se Zusatzinformation aber nicht notwendig. Die Anwendung von ARS scheint in diesem Fall nicht sinnvoll, für das Verständnis der Carbonatisierungsreaktionen können so aber wertvolle Informationen gewonnen werden.

Die Analyse der Carbonatisierungstiefe zur Bestimmung des  $w/z$ -Wertes ist ein vielversprechender Ansatz, der zumindest für Zementstein zufriedenstellende Ergebnisse liefert. Die für die Analyse notwendige Carbonatisierung erfordert aber zum Einen eine geeignete Klimakammer, zum Anderen ergibt sich daraus auch ein relativ langer Zeitraum von mindestens 24h zwischen Probennahme und Analyseergebnis. Aus diesen Gründen ist die Messung der Carbonatisierungstiefe zur Bestimmung des  $w/z$ -Wertes eine Methode, die sich als generelle Anwendung zur laufenden Qualitätskontrolle oder zum Einsatz auf der Baustelle eher nicht eignet. Für einzelne Laboruntersuchungen ist sie aber einfacher und mit weniger Problemen behaftet als die Vakuum-Epoxidharz-Methode nach [Jak98b].

## 5.8 Analyse des Zuschlaggehalts und der Sieblinie

Die Bestimmung des Zementanteils und der Korngrößenverteilung des Zuschlags an ausgehärtetem Beton ist für verschiedene Bereiche von Interesse. In der DIN 52170 [Deu80] ist die Standardmethode zur Analyse des Zementgehalts und der Sieblinie von erhärtetem Beton festgelegt. Die Genauigkeit bei der Bestimmung des Zementgehalts liegt dabei bei maximal 5%. Der Zementstein aus der Betonprobe wird chemisch gelöst und die Rückstände klassifiziert. Dieses Vorgehen ist zeitaufwändig und fehleranfällig, Zuschlag kann mitgelöst werden. Bei carbonatischem Zuschlag muss der Anteil an gelöstem Zuschlag über Glühversuche abgeschätzt werden, was die Genauigkeit nochmals verschlechtert.

### 5.8.1 Neuer Analyseansatz mit ARS, statistische Voraussetzungen

Als alternative Methode werden von dem zu analysierenden Beton Schnitte angefertigt. An diesen Schnittflächen wird selektiv der Zementstein eingefärbt, der Zuschlag bleibt ungefärbt. Aus mikroskopischen Digitalfarbaufnahmen der Probenoberfläche wird aus dem Flächenverhältnis von Zementstein zu Zuschlag der Gesamtzuschlaganteil sowie die Kornverteilung automatisch berechnet. Die einzelnen Probekörper werden möglichst flächendeckend in Einzelbildern aufgenommen, da für ein statistisch aussagefähiges Ergebnis mindestens 80 bis 100 Aufnahmen notwendig sind.

In der Zuschlaganalyse nach DIN 52170 [Deu80] werden von einer Gesamtprobe von 5kg (bei einem Größtkorn von 16mm) nach der Zerkleinerung 100g genauer analysiert. Dies entspricht einem Volumen von ca.  $40\text{cm}^2$ . Bei der Analyse von Schnittoberflächen wird von der 2-dimensionalen Betrachtung auf das darunter (und ehemals darüber) liegende Volumen geschlossen. Im statistischen Durchschnitt liegt die so untersuchte Tiefe abhängig von der Sieblinie bei über 3mm für Größtkorn 16mm (5.6mm für Größtkorn 32mm). Die Analyse von  $120\text{cm}^2$  Schnittoberfläche ist also äquivalent zur DIN-Untersuchung von  $40\text{cm}^3$  bzw. 100g Beton.

Die Analyse von 100 Aufnahmen ergibt also eine Gesamtfläche von  $135\text{cm}^2$ . Für verschiedene Sieblinien des Zuschlags ist eine angepasste Aufnahmenanzahl notwendig, vor allem bei verändertem Größtkorn. Bei größerem Größtkorn kann aber nicht wie oben argumentiert werden, wonach nur noch  $80\text{cm}^2$  analysiert werden müssten. Dadurch, dass die Wahr-

scheinlichkeit steigt, dass ein Bild ausschließlich ein einziges Zuschlagkorn zeigt (also 100% Zuschlag) wird die Variationsbreite wesentlich größer. Je größer das Größtkorn, desto größer die Aufnahmenanzahl (siehe auch Abschnitt 5-41).

Für Größtkörner über 10mm ist die Bildgröße von 10\*13mm zu klein. Für solche Betone muss eine angepasste Probenabbildung verwendet werden.

Die Aufnahmen müssen so aufbereitet werden, dass eine Auswertung der Flächenanteile mit einer Bildanalysesoftware [Ras03] möglich wird. Dazu müssen alle eingefärbten Zementsteinflächen von den nichtgefärbten Flächen unterscheidbar gemacht werden. Die Vorgehensweise wurde empirisch ermittelt.

## 5.8.2 Probenpräparation

Die Probenpräparation muss mehreren Voraussetzungen genügen. Die Oberfläche muss ausreichend eben sein, um die folgende optische Analyse zu ermöglichen. Der Sägeschnitt einer Feinsäge mit Diamantsägeblatt ist hierfür ausreichend, da nur eine geringe Vergrößerung von fünf- bis zehnfach angestrebt wird. Die Oberfläche muss frei von Verunreinigungen sein, die bei der vorangegangenen Präparation entstanden sein könnten.

Von der Betonprobe (z.B. Bohrkern) werden ca. 10 mm dicke Scheiben gesägt. Diese werden auf ein Format von maximal 5\*5cm zugeschnitten, damit sie unter dem Mikroskop untersucht werden können. Die Einzelproben werden in einem Ethanolbad für 60 Sekunden ultraschallbehandelt; so werden Sägerückstände und ähnliches entfernt.

Die nun folgende Färbung wird unter anderem von der Feuchtigkeit der Probe beeinflusst. Für die Vergleichbarkeit von verschiedenen Probenserien muss ein einheitlicher Wassergehalt eingestellt werden. Da der Wassergehalt einer Zementsteinprobe nicht direkt gemessen werden kann, stehen nur die Zustände 100% Wassergehalt, d.h. alle Poren sind mit Wasser gefüllt oder 0% Wassergehalt zur Auswahl. Wenn die Poren zu 100% mit Wasser gefüllt sind, kann die Farblösung möglicherweise nicht mehr schnell genug an die Oberfläche vordringen, die Färbung wäre dann unvollständig. Eine längere und vollständigere Trocknung ist nicht möglich, da durch die Lagerung bei Raumluft die Carbonatisierung des Zementsteines einsetzt und bei zu langer Trocknung Risse im Zementstein entstehen. Als reproduzierbarer und in der Realität gut anwendbarer Einheitszustand hat sich die Lagerung in Ethanol erwiesen. Das Ethanol verdrängt das Wasser aus den Poren und stellt so 0% Wassergehalt her. Die Proben carbonatisieren in Ethanol nicht, da kein CO<sub>2</sub> zur Verfügung steht.

### 5.8.3 pH-Werte und Färbedauer

Für die Berechnung des Zuschlaganteils ist die exakte Farbgebung des Zementsteins unerheblich; wichtig ist nur ein guter Kontrast zum Zuschlag. Die intensivste Färbung des Zementsteins erreicht man bei einem pH-Wert der Farblösung von 1.

Für Betone mit unbekanntem oder  $\text{CaCO}_3$ -haltigem Zuschlag kann keine saure Farblösung verwendet werden, da sich Kalkstein ähnlich wie der Zementstein dunkelrot färbt und so keine Unterscheidung zwischen Zementstein und Zuschlag mehr möglich ist. Hier kann aber ARS-Lösung bei einem pH-Wert von 12 benutzt werden. In dieser alkalischen Farblösung färbt sich  $\text{CaCO}_3$  nicht mehr.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Portlandit) und calcitreiche C-S-H Phasen, die in nicht carbonatisiertem Zementstein vorhanden sind, färben sich violett. Beim Einsatz von ARS12 muss deshalb darauf geachtet werden, die Betonproben nicht zu lange der Raumluft auszusetzen, um eine Carbonatisierung der Oberfläche zu verhindern.

Beim Einsatz von ARS1 genügt eine kurze Färbedauer von 60 Sekunden. Durch die saure Farblösung wird sehr schnell Calcium aus den einzelnen Mineralphasen gelöst und als CaARS lokal ausgefällt. Bei längerer Behandlungsdauer könnte der pH-Wert der Lösung so weit ansteigen, dass es auch auf nicht calciumhaltigen Oberflächen zu einer CaARS Ablagerung kommt. Vorteilhaft ist die tiefdunkelrote Farbe des sauer gefärbten Zementsteines (siehe Abbildung 5-34), die eine Unterscheidung vom Zuschlag relativ leicht möglich macht. Bei der Färbung mit ARS12 werden die Farbionen auf der Oberfläche adsorbiert, diese Re-



Abbildung 5-34: Beton ARS1 gefärbt; 6,3fach (10\*13.5mm)



aktion verläuft langsamer. Nach einer Färbedauer von 300 Sekunden ist die gesamte färbbare Oberfläche mit ARS belegt, längere Färbezeiten haben keine verbesserte Farbwirkung mehr zu Folge. Die Färbung mit ARS12 ist weniger intensiv, der Kontrast zwischen Zementstein und Zuschlag nimmt ab. Durch die Auswahl geeigneter Parameter bei der Bildaufnahme (Beleuchtung, etc.) und der nachfolgenden Bildbearbeitung im Rechner kann dieser Nachteil ausgeglichen werden.

Nach dem Färben werden die Proben für 24h bei 40°C im Trockenschrank getrocknet. So wird sichergestellt, dass in den Makroporen kein Wasser mehr enthalten ist.

## 5.8.4 Rechnergestützte Bildanalyse

Die Bildaufnahme wird bisher manuell durchgeführt, der Einsatz eines rechnergesteuerten Probenstisches an einem automatisierten Mikroskop ist momentan nicht möglich, aber für eine professionelle Anwendung realisierbar.

Die einzelnen Bilder werden mit einer Vergrößerung von 6.3fach an einem Stereomikroskop mit großem Arbeitsabstand aufgenommen. Die Auflösung der Bilder beträgt 1152\*1536 Pixel. Dies stellt einen Kompromiss zwischen hoher Auflösung und verarbeitbarer Datenmenge dar.

### 5.8.4.1 Kontrastverstärkung

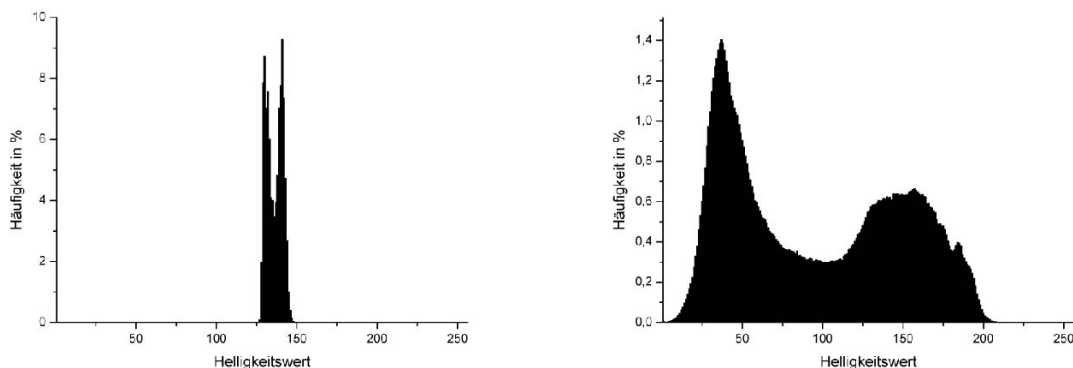


Abbildung 5-35: Cie-a\* Histogramm von Abb.5-34 und Abb.5-37

Die Kamera- und Bildverarbeitungseinstellungen werden so gewählt, dass die Aufnahmen realitätsnah, d.h. mit einem Farbeindruck wie er auch mit dem bloßen Auge wahrnehmbar

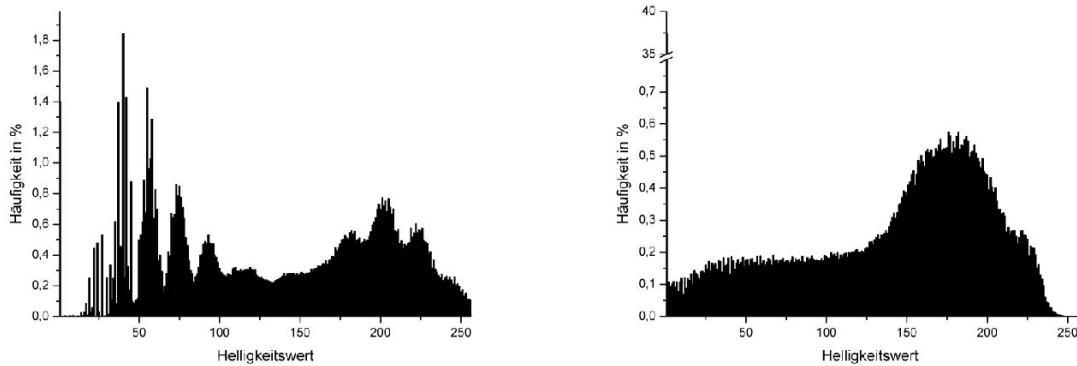


Abbildung 5-36: RGB-G Histogramm von Abb.5-34 und Abb.5-37

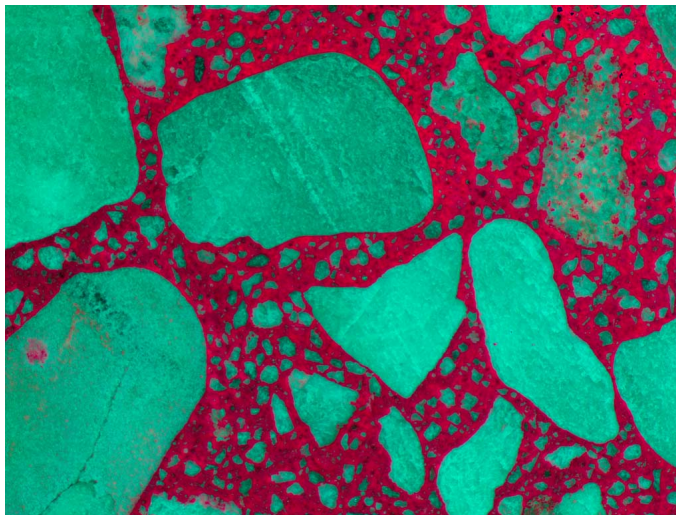


Abbildung 5-37: Abb. 5-34 kontrastverstärkt

ist, aufgenommen werden. Das so eingezogene und im RGB-Farbraum abgespeicherte Originalbild (siehe Abbildung 5-34) wird in den  $CieLa^*b^*$ -Farbraum [Cen86] umgerechnet.

Der  $a^*$ -Farbkanal, in dem die Information über den rot-grün-Farbwert enthalten ist, wird nur in einem schmalen Bereich genutzt (siehe Abbildung 5-35, links). Die  $a^*$ -Werte der einzelnen Pixel werden nun so umgerechnet, dass eine möglichst volle Ausnutzung des  $a^*$ -Kanals erfolgt (siehe Abbildung 5-35, rechts). Dadurch wird der ehemals dunkelweirrote Zementstein intensiv hellrot, der Zuschlag erhält eine grünblaue Färbung (siehe Abbildung 5-37).

Dieses Bild wird wieder in den RGB-Farbraum zurückgerechnet. Hier wird nun der Grünkanal (siehe Abbildung 5-36, rechts) zur weiteren Auswertung benutzt. Im Gegensatz zum

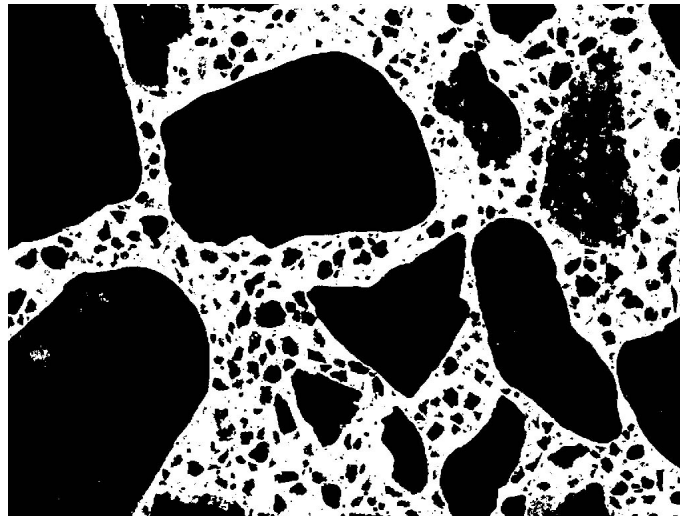


Abbildung 5-38: Abb. 5-37 binarisiert

originalen Grünkanal (siehe Abbildung 5-36, links) kann hier ein Schwellwert festgelegt werden, der zur Trennung zwischen rot und grün und damit zwischen Zuschlag und Zementstein genutzt werden kann.

Jeder Bildpunkt, dessen Grünwert kleiner als der festgelegte Schwellwert ist (im Bild rote Flächen), wird auf 255, d.h. weiß gesetzt, alle Punkte mit größerem Grünwert (im Bild grüne Flächen) werden auf 0 (schwarz) gesetzt. Das Ergebnis ist ein reines Schwarz-Weiß-Bild (siehe Abbildung 5-38), das nun mit ImageJ [Ras03] ausgewertet werden kann.

Hierbei können nun neben dem Flächenanteil weitere Größen wie die Anzahl der ausgewerteten Einzelflächen (d.h. Zuschlagskörner) oder die Größenverteilung der Flächen oder Einzeldurchmesser ausgewertet werden. Wenn eine weiße Fläche komplett schwarz umrandet ist, wird sie nicht als Zementstein erkannt, sondern als Korn ausgewertet.

Im Bild mit modifiziertem Grünkanal (Abbildung 5-37) verläuft der Übergang zwischen Zementstein (rot, kleiner Grünwert) und Zuschlag (grün, hoher Grünwert) linear über mehrere Pixel. Je nach Schwellwert wird diese Übergangszone mehr oder weniger zum Zuschlag oder zum Zementstein gerechnet (siehe Abbildung 5-39). Die Festlegung des Schwellwertes ist entscheidend für das Ergebnis, da durch eine Variation dieses Werts vor allem festgelegt wird, wie eng die einzelnen Körner begrenzt werden. Deshalb muss der Schwellwert über Versuche mit bekanntem Beton kalibriert werden.

Für die beschriebene Auswertungsprozedur wurden zwei C-Programme und ein Java-Programm

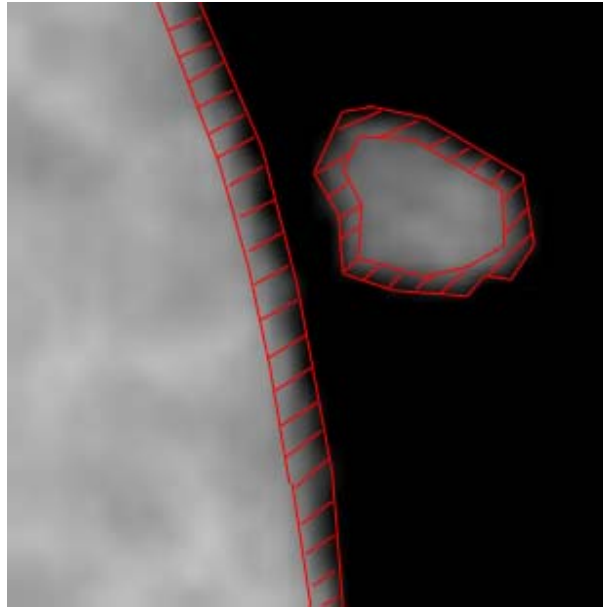


Abbildung 5-39: Detail aus Abb. 5-37 rot schraffiert die Übergangflächen

geschrieben, die es ermöglichen die Bilder weitgehend automatisch auszuwerten. Die für eine statistisch aussagefähige Analyse notwendigen 150 bis 300 Aufnahmen müssen dazu nur fortlaufend durchnummeriert sein. Sie werden einzeln analysiert und ein Durchschnittswert ausgegeben.

### 5.8.5 Quantitative Analyse

Die Schwarz-Weiß-Bilder werden nun mit der Bildanalysesoftware ImageJ [Ras03] quantitativ analysiert. Gleichzeitig kann eine Auswertung der Korngrößen erfolgen. Schwarze Flächen, die kleiner als 25 Pixel sind, das entspricht  $1909 \mu\text{m}^2$  oder einem Durchmesser von  $50 \mu\text{m}$ , werden ausgeblendet, weil nicht klar zwischen Zuschlag und Fehler in der Bildaufbereitung unterschieden werden kann. Zur automatischen Auswertung mehrerer Bilder wurde ein JAVA-Plugin für diese Software geschrieben.

Wenn nur die relative Zementsteinmenge im Beton analysiert werden soll, ist es ausreichend das Verhältnis von schwarzen zu weissen Pixeln aus den binären Bildern zu berechnen. Die Bestimmung einer Sieblinie des Zuschlags ist dagegen schwieriger. Zuschlagskörner die nicht komplett auf dem Bild sind, d.h. deren Fläche durch die Bildkanten beschnitten wurden,

müssen von der Auswertung ausgeschlossen werden, weil sie sonst in eine zu kleine Kornklasse eingeordnet würden. Bei einer festen Bildgröße von 13.5\*10mm kann für die einzelnen Kornklassen die Wahrscheinlichkeit berechnet werden, mit der sie von der Bildkante beschnitten werden und damit aus der weiteren Analyse fallen.

Für die weiteren statistischen Überlegungen muss von runden Zuschlagskörnern ausgegangen werden. Mit ImageJ kann unter anderem die Gesamtgröße (die Summe der Pixel) oder der kleinste / größte Durchmesser einer Fläche analysiert werden. Die Pixelsumme wird dann in eine Kreisfläche mit gleicher Oberfläche umgerechnet. Als Beispiel betrachten wir ein durchschnittliches Korn der Fraktion 4-8mm mit dem Durchmesser von 6mm. Es wird in der Statistik gezählt, wenn sein Mittelpunkt mindestens 3mm von einer Bildkante entfernt liegt. Die Fläche für günstige Kornmittelpunkte berechnet sich dann nach Gleichung 5-3 auf 30mm<sup>2</sup>, Körner mit dem Mittelpunkt auf der restlichen Fläche (105mm<sup>2</sup>) werden dagegen nicht mit ausgewertet. Für jedes gewertete 6mm-Korn muss demnach mit dem 4.5fachen Wert gerechnet werden.

$$A_{guenstig} = (b - 2r) * (h - 2r) \quad (5-3)$$

Tabelle 5-6: Faktoren für den Ausgleich von auf der Kante liegenden Schnittfraktionen

	Analysefraktion						
	8 - 10*	4 - 8	2 - 4	1 - 2	0.5 - 1	0.25-0.5	0.125-0.25
$r_0$ [mm]	4.5	3	1.5	0.75	0.375	0.1875	0.09375
$A_{guenstig}$ [mm <sup>2</sup> ]	4.5	30	73.5	102	117.9	126.3	130.6
Faktor k	30*	4.5	1.84	1.32	1.15	1.07	1.03

\* max. Durchmesser ist 10mm (Bildgröße)

Der so errechnete Schnittdurchmesser entspricht aber nicht dem realen Korndurchmesser, er ist fast immer kleiner [Dia95]. Im Normalfall wird ein Zuschlagskorn nicht genau durch die Mitte geschnitten, die Lage des Schnittes durch das Korn ist statistisch über das Korn verteilt (siehe Abbildung 5-40). Dieser bekannte Fehler kann auf unterschiedliche Weise ausgeglichen werden. Diamond verweist in [Dia95] auf die Methode von Saltykov-Johnson in [DeH68]. Dort werden verschiedene Methoden zur Bestimmung von Korngrößenverteilungen aus 2-d-Aufnahmen diskutiert [Sal58].

Marioni [Mar05] vernachlässigt diese Fehlerquelle und berechnet die Sieblinie direkt über die 2-D Fläche. Das Ergebnis führt zu einer Überbestimmung der groben Partikel ( $> 2\text{mm}$ ) und einer Unterbestimmung der feineren Partikel (0.125 - 2mm). Mora et al. [Mor03] analysiert die Zuschläge in Rohform und berechnet dazu ein Volumen für jeden Partikel (2-D Fläche \* minimaler 2-D Durchmesser). Die sich daraus ergebende Sieblinie liegt deutlich unter der eingesetzten. Deshalb wird für jede Zuschlagart (Kies, Granit, Schlacke) empirisch ein Formfaktor bestimmt, der zwischen 0.7 (eher flach, Schlacke) bis 0.9 (Kugelig/Ellipsoid, Kies) liegt. Dieser Formfaktor wird mit dem minimalen 2-D Durchmesser multipliziert, um die äquivalente Quadratsiebweite zu erhalten. De facto wird die Sieblinie dadurch nach links verschoben.

In dieser Arbeit wurde ein geometrischer Ansatz ähnlich dem von Johanson [Sal58] entwickelt. Die Wahrscheinlichkeit  $p$  für ein Korn mit Radius  $r$  so geschnitten zu werden, dass

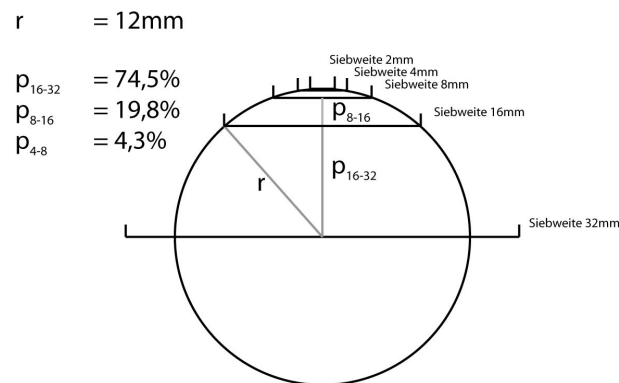


Abbildung 5-40: Statistische Verteilung der Schnittflächen auf Zuschlagkörnern

die Schnittfläche in die Kornfraktion  $x$ - $y$  fällt, lässt sich einfach mit Gleichung 5-4 berechnen.

$$p_{x-y} = \frac{\sqrt{r^2 - \frac{x^2}{2}} - \sqrt{r^2 - \frac{y^2}{2}}}{r} \quad (5-4)$$

Für die Analyse ganzer Sieblinien muss dazu noch über die Kornfraktion integriert werden (Gleichung 5-5). So erhält man dann die statistischen Anteile einer Ausgangsfraktion an Schnittflächen in den einzelnen Analysefraktionen (siehe Tabelle 5-7).

$$P_{(a-b)in(x-y)} = \frac{\int_a^b \sqrt{r^2 - \frac{x^2}{2}} dr - \int_a^b \sqrt{r^2 - \frac{y^2}{2}} dr}{\int_a^b r dr} \quad (5-5)$$

Die aus der optischen Analyse gewonnenen Daten müssen also noch mit den Faktoren für den Kantenausgleich (Tabelle 5-6) und den Ergebnissen aus Tabelle 5-7 verrechnet werden, um auf die originale Kornsieblinie schließen zu können. In der Praxis muss dazu ein iteratives Verfahren angewandt werden. Die gemessene größte Kornfraktion wird ausschließlich

Tabelle 5-7: Statistische Verteilung einer Kornfraktion auf verschiedene Schnittfraktionen

Originalfraktion	Wahrscheinlichkeit für Schnittfläche in Fraktion [%]					
	a - b	$\frac{a}{2} - \frac{b}{2}$	$\frac{a}{4} - \frac{b}{4}$	$\frac{a}{8} - \frac{b}{8}$	$\frac{a}{16} - \frac{b}{16}$	$\frac{a}{32} - \frac{b}{32}$
a - b	71.6	22.4	4.5	1.1	0.3	0.1

von der entsprechenden größten realen Kornfraktion gebildet. Gleichzeitig muss aber davon ausgegangen werden, dass 22.4% der nächst kleineren gemessenen Kornfraktion auch von der größten realen Kornfraktion gebildet werden. Dieser Anteil wird also von der gemessenen Größe abgezogen. Von der drittgrößten Fraktion werden dann noch 4.5% der größten realen Fraktion abgezogen. Dies wird fortgesetzt bis der Anteil unter 0.1% liegt bzw. die Korngruppe <0.125mm erreicht ist. Diese Prozedur wird im nächsten Schritt für die nächst kleinere Fraktion wiederholt. Als Ergebnis erhält man die aus den Schnittbildern extrapolierte Sieblinie des Zuschlags.

Beim Vergleich der berechneten Kornsieblinie mit auf anderem Wege gewonnenen Daten muss beachtet werden, dass die Sieblinie nach DIN 4226-1 [Deu01a] in Masse-% angegeben wird, die Berechnungen hier aber in reinen Kornanzahlen erfolgt. Die Kornanzahlen müssen also noch mit der durchschnittlichen Kornschnittfläche (in diesem Fall bei dem Schnitt durch den Mittelpunkt, die Gewichtung erfolgte schon im vorherigen Schritt) der entsprechenden Kornfraktion multipliziert werden. Das so gewonnene Ergebnis lässt sich mit auf anderem Wege gewonnenen Daten (z.B. Einwaage) vergleichen (siehe auch Abbildung 5-41).

Die vereinfachte Betrachtung und Berechnung mit kugelförmigen Zuschlägen lässt sich auf reale Zuschläge anwenden, wenn der Umfang der Statistik ausreichend groß gewählt wird.

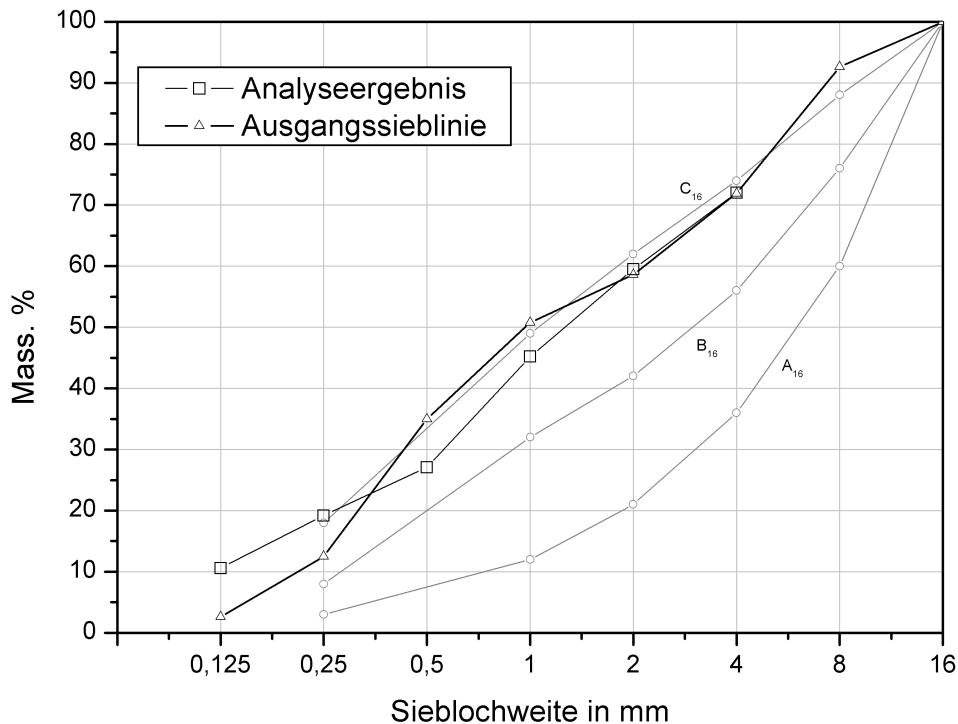


Abbildung 5-41: Ergebnis der Sieblinienanalyse; Vergleich mit der eingesetzten Sieblinie. Die Sieblinie wurde nur bis zu einem Korndurchmesser von 4mm analysiert (siehe Text), die Ergebnisse wurden auf den Ausgangswert der Fraktion 2-4mm normiert.

Die Sieblinien der für die Versuche hergestellten Betone (siehe Abschnitt 4.1.4) mit einem Größtkorn von 16mm können mit einer 6.3fachen Vergrößerung und dem daraus resultierenden Bildausschnitt von ca. 13.5x10mm nicht mehr analysiert werden. Hier muss entweder eine kleinere Vergrößerung gewählt werden, mit der das jeweilige Größtkorn ungeschnitten abgebildet werden kann, oder es können nur Körngrößen, die in den Aufnahmen noch mit einer ausreichenden Wahrscheinlichkeit ungeschnitten wiedergegeben werden, ausgewertet werden.

Da die von der Bildkante angeschnittenen Körner nicht mit analysiert werden können und vor allem für größere Körner nur eine relativ geringe Wahrscheinlichkeit besteht, in die Berechnung einzugehen, sollte zur Sieblinienbestimmung die analysierte Fläche größer sein als in Abschnitt 5.8.1 ermittelt. Bei sehr grobem Größtkorn ( $\geq 32\text{mm}$ ) muss evtl. dieselbe



Schnittfläche einmal mit geringer oder ohne Vergrößerung und ein zweites Mal mit einer Vergrößerung zwischen 5 und 10fach analysiert werden, um die gesamte Sieblinie gut auflösen zu können. Bei der Sieblinienberechnung sollten dann die Kornanzahlen der in beiden Aufnahmen analysierbaren Kornfraktionen ähnlich sein. Die insgesamt zu untersuchende Fläche sollte abhängig vom Größtkorn  $D$  des Zuschlags für die Bestimmung des Zuschlaggehalts mindestens  $D \cdot 2000 \text{ mm}^2$  groß sein, zur Bestimmung der Zuschlagsieblinie sollte eine Fläche von  $D \cdot 4000 \text{ mm}^2$  analysiert werden. Es muss darauf geachtet werden, dass die einzelnen Proben aus unterschiedlichen Schichten der Betongesamtprobe stammen, um Fehler, die durch Inhomogenitäten des Zuschlags entstehen, zu vermeiden bzw. zu mitteln.

### 5.8.6 Automatisierung

Für eine ausreichend große Statistik sind bis zu  $1300 \text{ cm}^2$  Probenoberfläche zu präparieren und 400 mikroskopische Aufnahmen anzufertigen. Zumindest die Bildanalyse kann weitestgehend automatisiert werden, indem man ein Mikroskop mit motorisiertem Probentisch und Autofokus einsetzt. Das Mikroskop rastert dann computergesteuert die Probe ab und speichert die einzelnen Aufnahmen mit einer laufenden Nummer ab. Die oben beschriebenen Auswerteprozeduren können dann durch zwei C-Programme und ein Java-Makro für ImageJ als Serie ausgewertet werden.

Es ist auch denkbar, für die Probenpräparation (sägen, reinigen, färben und trocknen) eine Anlage zu entwickeln, die automatisch die einzelnen Arbeitsschritte durchführt und die Einzelproben dann an das Mikroskop weiter gibt.

### 5.8.7 Qualitative Unterscheidung der Zuschläge über pH

Bei Betonen, die sowohl carbonathaltigen als auch carbonatfreien Zuschlag enthalten, kann durch eine Analyse mit ARS1 und ARS12 auf die Zusammensetzung des Zuschlags geschlossen werden. Mit ARS12 färbt sich ausschließlich Zementstein, der gesamte Zuschlag bleibt ungefärbt. Mit ARS1 wird Zementstein und Calciumcarbonat (Kalkstein) gefärbt. Der Anteil an Kalk am Gesamtzuschlag berechnet sich dann nach Gleichung 5-6. Die Menge des im

$$\text{Kalksteinanteil} = \frac{(\text{ErgebnisARS12} - \text{ErgebnisARS1})}{\text{ErgebnisARS12}} \quad (5-6)$$

Zuschlag enthaltenen Carbonats wird nach DIN EN 196 Teil 21 Abschnitt 5 [Deu05c] bestimmt. Nach DIN lässt sich aber nur der Masseanteil an Carbonat bestimmen, eine weitere Analyse wie z.B. die Sieblinie des Carbonats ist nach DIN nicht möglich. Durch die wiederholte Färbung mit ARS (die mit ARS12 gefärbten Proben werden nach der Sieblinienanalyse noch mit ARS1 gefärbt) kann die genaue Zusammensetzung ermittelt werden. So kann z.B. Carbonat, das ausschließlich in einer Kornfraktion vorkommt, klar zugeordnet werden.

### 5.8.8 Makroporenerkennung

Zur Bestimmung des Zementgehalts wird mit einem durchschnittlichen Luftgehalt des Betons von 2,5Vol% gerechnet. Makroluftporen mit einem Durchmesser von  $50\mu\text{m}$  bis zu mehreren mm können das Ergebnis verfälschen, da sie meist eine geschlossene Zementsteinoberfläche besitzen und deshalb als Zementstein erkannt werden.

Eine Möglichkeit diese Fehlerquelle auszuschließen besteht darin, die Luftporen zu markieren und diese Flächen von der Auswertung auszuschließen. Hierzu werden von der Probe drei Aufnahmen bei flach einfallendem Licht aus drei Richtungen gemacht ( $0^\circ$ ,  $120^\circ$  und  $240^\circ$ ) (siehe Abbildung 5-42).

An der Kante der Poren entsteht auf der dem Licht zugewandten Seite ein scharfer Schattenrand. Überlagert man die drei Aufnahmen entsteht ein Bild, in dem man die Poren deutlich erkennen kann. So ist eine Maskierung und Quantifizierung der Makroluftporen möglich (siehe Abbildung 5-43).

Die Auswertung ergibt hier insgesamt 69 Vertiefungen mit einem Durchmesser über  $50\mu\text{m}$  und einem Gesamtflächenanteil von 3.3%. Die Maskierung von Makroporen wurde nur beispielhaft an einigen Aufnahmen durchgeführt. Dabei konnte die grundsätzliche Anwendbarkeit der neuen Methode zur Makroporenerkennung demonstriert werden. Für eine grundsätzliche Anwendung auf alle Aufnahmen der Zuschlagsanalyse müsste der Bildeinzug und die Auswertung automatisiert werden, da jeweils drei zusätzliche Aufnahmen notwendig sind und eine aufwändige weitere Datenverarbeitung notwendig werden.

Generell kann man aber aus den Versuchen ableiten, dass bei der Analyse des Zuschlaggehalts tendenziell zu viel Zementstein erkannt wird. Geht man davon aus, dass ca. 4% der Probenoberfläche aus Poren bestehen, die als Zementstein ausgewertet werden, so ergibt sich ein Zuschlaggehalt der um 4.17% höher liegt.

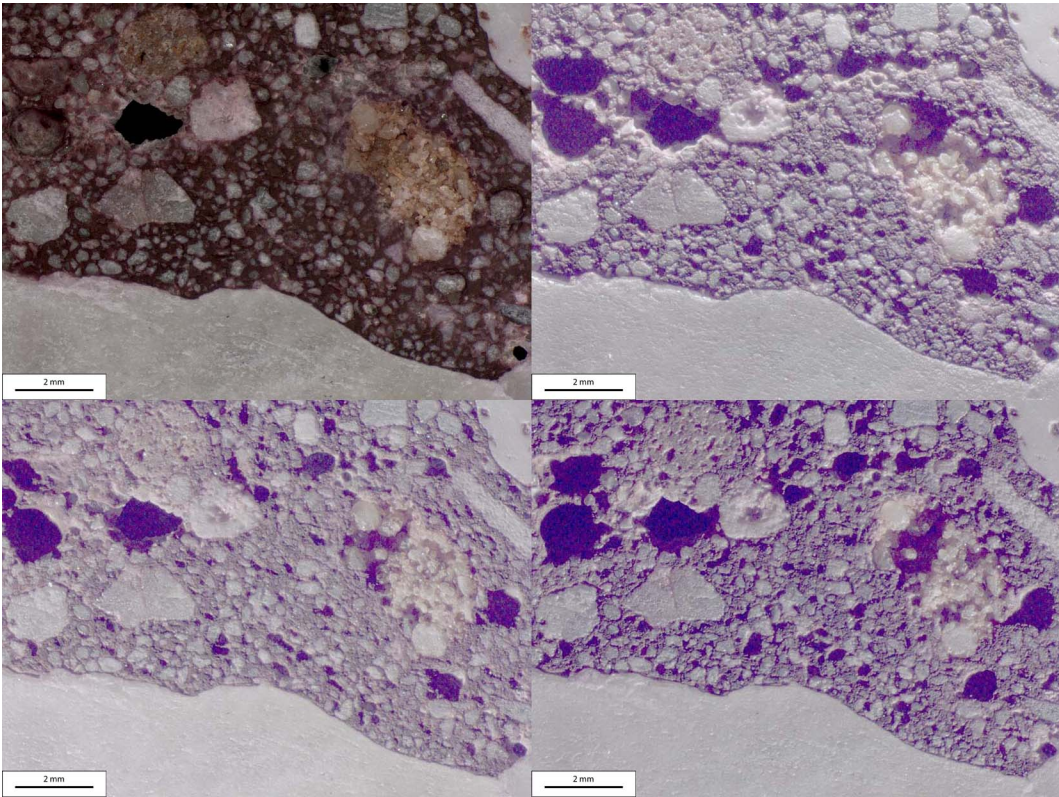


Abbildung 5-42: Betonschnitt ARS-gefärbt Standardbelichtung (links oben); Licht flach von oben (rechts oben); Licht flach von links unten (links unten); Licht flach von rechts unten (rechts unten);

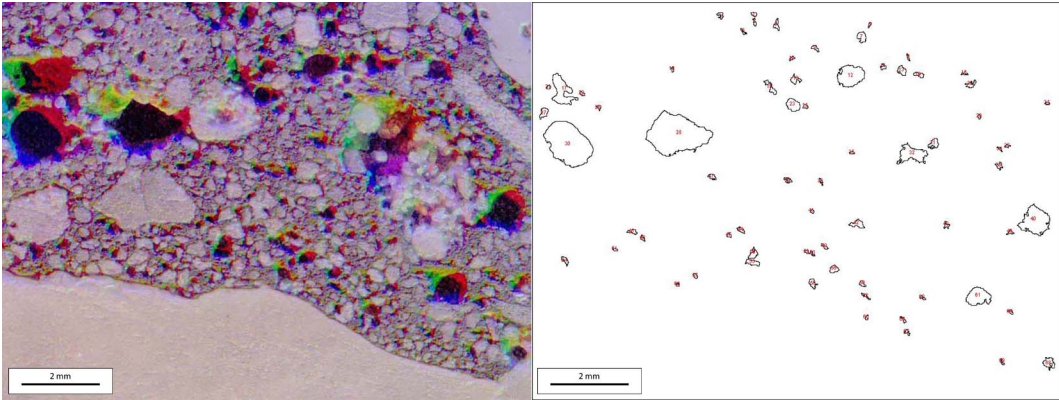


Abbildung 5-43: Drei Einzelbilder aus Abbildung 5-42 überlagert (links) und erkannte Poren (rechts)

### 5.8.9 Potential von ARS für die Analyse des Zuschlaggehalts

Die Färbung von Betonquerschnitten mit ARS zur Bestimmung des Zuschlaggehalts und der Sieblinie hat gegenüber den bisher üblichen Verfahren mehrere Vorteile. Grundsätzlich kann die Bestimmung des Zuschlaggehalts und der Sieblinie gleichzeitig ohne vorherige qualitative Analyse des Zuschlagmaterials erfolgen. Das Ergebnis ist unabhängig vom Carbonatgehalt des Zuschlags.

Die Proben werden bei der Analyse nicht verändert bzw. aufgelöst, die Untersuchung findet quasi in situ statt. Es werden keinerlei gefährlichen oder giftigen Chemikalien benötigt, die Präparation der Proben ist denkbar einfach und auch von fachfremden Personen durchführbar. Das Ergebnis ist weitestgehend unabhängig von menschlichen Einflüssen, jederzeit reproduzierbar und eine weitergehende Automatisierung der Analysemethode ist denkbar. Der gerätetechnische Aufwand beschränkt sich auf ein in den meisten Analyselabors bereits vorhandenes Binokular mit einer Kamera sowie einen handelsüblichen PC. Für die vollständige Analyse einer Betonprobe (Zuschlaggehalt und Sieblinie) werden nur wenige Stunden benötigt.

Aus diesen Gründen wurde für das Verfahren, das auch die Bestimmung des w/z-Werts erlaubt, beim Deutschen Patentamt unter der Nummer 10 2004 061 066.5-52 ein Patent angemeldet und im Dezember 2005 erteilt [Ham05].

## 5.9 Analyse von Betonbruch

Als Produkt beim Betonrecycling fällt in großen Mengen Bruchmaterial an. Problematisch ist hierbei die unvollkommene Trennung zwischen Zementstein und Zuschlag, vor allem in der Feinfraktion mit einem Korndurchmesser unter 8mm. Die Wiederverwertung als Zuschlag in Beton ist meist nicht möglich, weil der Anteil des an den ursprünglichen Zuschlag anhaftenden Zementsteins nicht genau bestimmt werden kann. Ausgehärteter Zementstein verändert aber den Wasserbedarf des Rohbetons erheblich, der w/z-Wert kann nicht mehr sauber eingestellt werden. Stand der Technik ist die Abschätzung des Zementsteinanteils über die Wasseraufnahme des getrockneten Bruchmaterials [Deu05b][Deu02]. Diese Methode ist zeitaufwändig und fehleranfällig. Vor allem, wenn über die Menge des anhaftenden Zementsteins eine Betonzerkleinerungsanlage gesteuert wird, ist eine schnellere und genauere Methode erstrebenswert.

Die für Betonproben entwickelte Färbemethode zur Zuschlaganteilbestimmung (siehe Abschnitt 5.8.1) kann grundsätzlich auch auf Betonbruch angewandt werden. Das Rohmaterial muss dazu in eine Matrix eingebettet werden, aus der anschließend die zu untersuchenden Probenkörper gesägt werden können.

### 5.9.1 Probeneinbettung

Die Matrix, in die der Betonbruch eingebettet werden soll, muss mehrere Voraussetzungen erfüllen.

- Die einzelnen Bruchstücke sollen komplett und ohne Luftblasen eingeschlossen werden.
- Die Matrix muss eine geringere Dichte als das Probenmaterial besitzen, weil es sonst aufschwimmt.
- Die Matrix darf nicht transparent sein.
- Die Matrix muss eine farbliche Unterscheidung zwischen Probe und Matrix ermöglichen (in mit ARS gefärbtem Zustand, also keine Rot- und Violetttöne und keine mit den Zuschlägen verwechselbare Farbe).
- Die Matrix muss nach der Einbettung möglichst eine mit der Probe vergleichbare Härte besitzen, damit sie gesägt und evtl. geschliffen werden kann.

- Die Matrix darf von ARS nicht gefärbt werden.
- Die Matrix muss alkalibeständig sein (Färbung mit ARS12; alkalischer Zementstein).
- Die Matrix soll nicht mit dem Probenmaterial reagieren.

Die Einbettung von Proben in eine schwarze Matrix in einer Thermopresse (Firma Jean Wirtz) musste verworfen werden, weil vor allem bei feinen Bruchfraktionen die einzelnen Körner nicht rundum eingeschlossen waren, sondern als Agglomerate von der Matrix umgeben waren. Bei einigen Versuchen rieselte das Probenmaterial nach dem Sägen wieder aus der Matrix heraus. Bei der Einbettung in einer Thermopresse treten systembedingt hohe Drücke und hohe Temperaturen auf. Beides kann für diesbezüglich empfindliche Proben problematisch sein. Eine Phasenumwandlung einzelner Probenbestandteile aufgrund von Temperatur oder Druck sollte vermieden werden.

Normales Epoxid-Harz ist weitestgehend farblos bis leicht gelblich, zudem ist es transparent. Bei einer optischen Analyse kann nicht mehr zwischen Schnittfläche und überdeckter Probe unterschieden werden. Bei der Aushärtereaktion kann als Nebenprodukt Salzsäure (HCl) entstehen, die mit dem Zementstein (und evtl. dem Zuschlag) reagieren kann (siehe auch Abschnitt 5.10). Bei den meisten Epoxid-Harzen besteht ein Zusammenhang zwischen Aushärtegeschwindigkeit und Temperaturentwicklung. Wenn auf eine schnelle Aushärtung Wert gelegt wird, muss mit Temperaturen von deutlich über 120°C im Harzkern gerechnet werden.

Verschiedene Hersteller bieten Farbstoffe an, mit denen das Harz eingefärbt werden kann. Durch die Einschränkungen bei der Farbauswahl (in Frage kommen nur blau, gelb oder grün) ist das Angebot eingeschränkt. Keine der angebotenen Färbemittel erzielte eine vollkommen opake Matrix.

Die besten Ergebnisse wurden mit einem Kalteinbettmittel der Firma Buehler erzielt. Vari-Dur3000 ist ein Kunstharz auf Basis von Methylmethacrylat und Styrol. Es entwickelt nach dem Aushärten eine opake, hellblaue Matrix die die Probenkörner gut einschließt (siehe Abbildung 5-44).

Eine Reaktion der eingebetteten Probe mit der Matrix oder deren Reaktionsprodukten wurde nicht beobachtet. Das ausgehärtete Acrylharz kann gesägt und geschliffen werden, es erfüllt damit alle oben genannten Bedingungen.

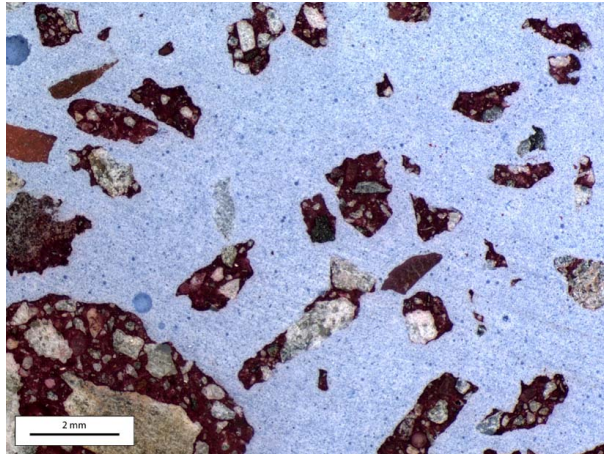


Abbildung 5-44: Betonbruch (PZ32.5, Quarzzuschlag, Sieblinie C<sub>16</sub>, w/z 0.55, Zementmenge 345kg/m<sup>3</sup>, 24 Monate alt, Fraktion 2-4mm) aus Backenbrecher in VariDur3000 ARS1 gefärbt

Zur Bestimmung des anhaftenden Zementsteinanteils an Betonbruch wurde die Kornfraktion 2-4mm eines mit einem Backenbrecher zerkleinerten Betons (PZ32.5, Quarzzuschlag, Sieblinie C<sub>16</sub>, w/z 0.55, Zementmenge 345kg/m<sup>3</sup>, 24 Monate alt) in VariDur3000 eingebettet.

## 5.9.2 Schnittfärbung mit ARS

Die eingebetteten Proben werden, wie in Abschnitt 5.8 beschrieben, gesägt und gereinigt. Die Schnitte können mit ARS1 oder ARS12 gefärbt werden. Zu beachten ist aber, dass bei Probenmaterial, das nicht frisch zerkleinert wurde, davon auszugehen ist, dass der Zementstein mehr oder weniger weit carbonatisiert ist. Der Einsatz von ARS12 ist dann nicht sinnvoll, weil sowohl Zuschlag als auch carbonatisierter Zementstein ungefärbt bleiben. ARS1 kann unabhängig von der Lagerungsdauer und -art des Materials angewandt werden. Allerdings wird dann nur noch kalksteinfreier Zuschlag erkannt.

Wie in Abbildung 5-44 zu erkennen ist, lässt sich der anhaftende, rot bis rotviolett gefärbte Zementstein gut von dem hellblauen Methylmethacrylatharz unterscheiden. Die ungefärbten Zuschlagkörner in den Agglomeraten sind gut zu erkennen. Über eine Auswerteprozedur kann das Verhältnis von Zuschlag zu Zementstein bestimmt werden.



In Abbildung 5-44 ist auch gut zu erkennen, dass der Backenbrecher eher schlecht für eine gute Zementstein-Zuschlag-Trennung geeignet ist. Es sind nahezu keine Zuschlagkörner ohne anhaftenden Zementstein vorhanden.

### **5.9.3 Anpassung der Analysesoftware**

Die Analysesoftware aus Abschnitt 5.8 muss so modifiziert werden, dass nur Flächen ausgewertet werden, die nicht der Epoxid-Farbe entsprechen. Dazu muss lediglich die farblich klar definierte Harzmatrix von der Auswertung ausgeschlossen werden. Da abhängig von der Einbettungsprozedur 40-70% der Oberfläche aus Harz bestehen, muss dementsprechend eine höhere Anzahl an Aufnahmen ausgewertet werden.

### **5.9.4 Potential von ARS für die Analyse von Betonbruch**

Die in Abschnitt 5.8.9 genannten Vorteile gelten auch für die Analyse von Betonbruch. Darüberhinaus existiert bisher kein Verfahren, mit dem die Trennqualität einer Betonaufbereitungsanlage beurteilt werden kann. Da es für eine hochwertige Wiederverwertung der Reststoffe wichtig ist, dass sie sortenrein vorliegen (in diesem Fall Zuschlag getrennt von Zementstein) muss die Qualität dieser Trennung überwacht werden. Dafür stellt die Einbettung und Färbung mit ARS eine schnelle, preiswerte und einfach anzuwendende Methode dar. Für Reihenuntersuchungen ist eine Automatisierung von der Probennahme über Einbettung, Färbung, mikroskopische Untersuchung und Auswertung gut vorstellbar.



## 5.10 Weitere Untersuchungen

### 5.10.1 Analyse der Reaktionskinetik

Ähnlich wie schon bei der Bestimmung der Carbonatisierungstiefe in Zementstein kann auch in anderen Systemen der Reaktionsfortschritt beobachtet werden, wenn die Reaktionspartner und das Reaktionsprodukt eine unterschiedliche Färbung mit ARS ergeben. Ein interessantes Beispiel hierzu ergab sich bei den Untersuchungen zur Färbbarkeit von C-S-H Phasen. Ein nicht aufgemahlenes, amorphes C-S-H-Gel in Kornform ( $d=1-2\text{mm}$ ) wurde in Epoxidharz eingebettet, gesägt und der Schnitt angefärbt. Überraschenderweise erkennt man einen gefärbten Kernbereich und einen ungefärbten mehrere  $100\ \mu\text{m}$  breiten Rand (Färbung mit ARS7, mit ARS1 ergeben sich bei den selben Flächen unterschiedliche Rottöne, siehe Abbildung 5-45).

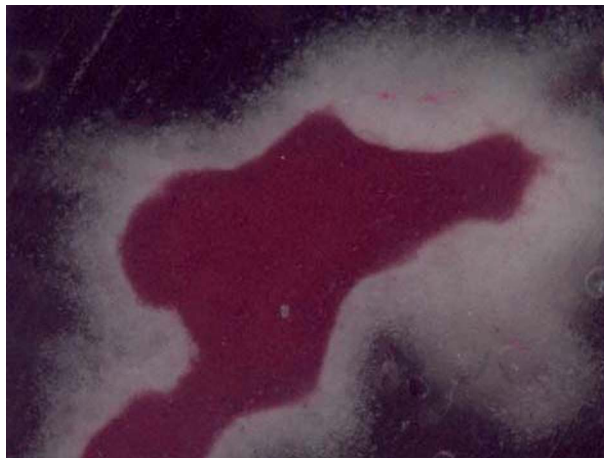


Abbildung 5-45: C-S-H-Korn ( $C/S=0,83$ ) in Epoxid-Harz eingebettet, ARS7 gefärbt

Vermutlich dringt  $\text{HCl}$ , das bei der Aushärtreaktion des Harzes entsteht, in das Korn vor und reagiert dort mit der C-S-H Phase. Auffallend sind die klaren, geraden Kanten zwischen der gefärbten Fläche und dem Restkorn.

Mit einem EDX-Mapping der verschieden gefärbten Bereiche (Abbildung 5-46) konnte nachgewiesen werden, dass  $\text{Cl}$  im ungefärbten Bereich vorhanden ist. Wie schon in Abbildung

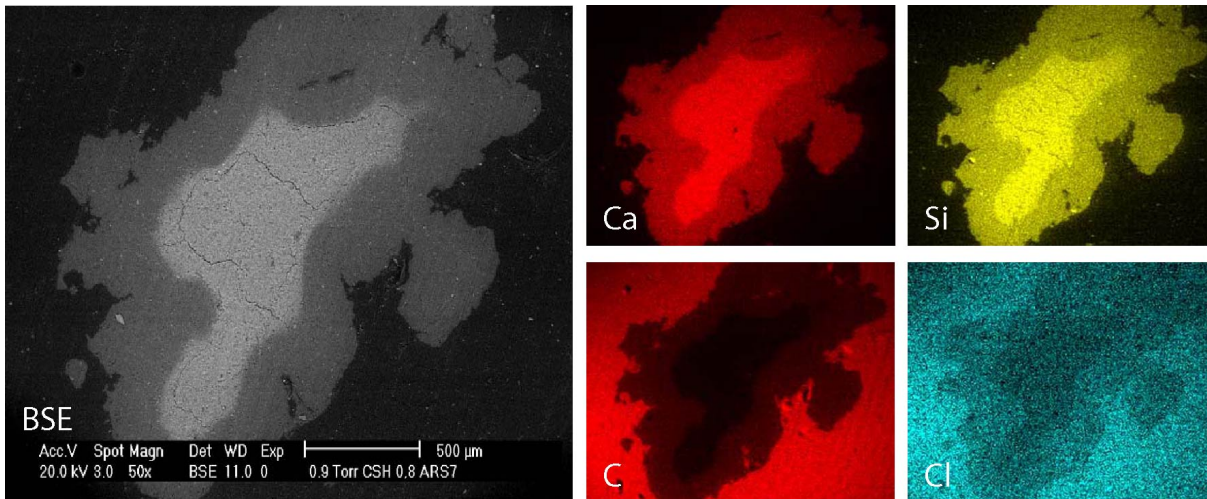


Abbildung 5-46: BSE-Bild und EDX-Mapping von Abbildung 5-45

5-45 sind in den ESEM-Aufnahmen die klar abgegrenzten Bereiche auffallend. Die Verarbeitbarkeit bzw. Aushärtedauer des Harzes ist ca. 2 bis vier Stunden; wahrscheinlich ist das Vordringen des Cl durch diese Zeitspanne begrenzt.

Im ungefärbten Randbereich scheint das Verhältnis von Ca zu Si konstant zu sein, der Unterschied zum Kernbereich wird nahezu ausschließlich von Cl verursacht. Kohlenstoff ist als leichtes Element mit EDX systembedingt quantitativ nur schwer zu erfassen. Trotzdem spricht die Tatsache, dass nur relativ wenig Kohlenstoff im Randbereich nachgewiesen werden kann (vor allem im Verhältnis zu Chlor) gegen ein generelles Eindringen von Epoxidharz in das C-S-H Korn.

Die Reaktionstiefe oder die Eindringtiefe des Harzes könnte bei festgelegter Reaktionszeit als Maß für die Porosität einer Probe genutzt werden. Voraussetzung dafür ist das unterschiedliche Färbeergebnis von Originalprobe und mit HCl behandelter Probe. Bei einer Färbung mit ARS ist zusätzlich noch Calcium als Probenbestandteil unverzichtbar. Die Reaktionszeit ist durch den Zeitraum, in dem die Reaktion des Harzes stattfindet, festgelegt.

Angewandt auf das Beispiel C-S-H könnten mit dieser Methode C-S-H Phasen mit unterschiedlichem C/S-Verhältnis unterschieden werden. Bei einem künstlich verdichteten Werkstoff auf C-S-H Basis könnte so die Qualität der Packungsdichte ermittelt werden. Für dichtere Baustoffe wie Zementstein ist diese Methode leider nicht anwendbar, weil der Reaktionszeitraum für ein effektives Vordringen des Cl in Zementstein nicht ausreicht.

# Kapitel 6

## Diskussion

### 6.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Das Ziel der Arbeit war die Entwicklung neuer Methoden zur Analyse der Rezeptur, des Gefüges und der Alterung von zementgebundenen Baustoffen. Dieses Ziel wurde erreicht. Die Weiterentwicklung von aus der Mineralogie bekannten, aber bisher im Bausektor noch nicht angewandten Färbetechniken war erfolgreich.

Für Alizarinrot S (ARS) wurde gezeigt, dass die Farbreaktion mit den Oberflächen von Calciummineralen von verschiedenen Faktoren bestimmt wird. Die Oberflächenladung des Minerals ist für die Farbstoffanlagerung eine entscheidende Größe. Dieses Oberflächenpotential kann durch die Wahl eines geeigneten pH-Werts oder andere Veränderungen der Ionenstärke der Farblösung manipuliert werden.

Interessant ist dies vor allem für die Unterscheidung von C-S-H Phasen mit unterschiedlichen Calcium zu Silicium (C/S) Verhältnissen und für die Untersuchung der Carbonatisierung von C-S-H Phasen, bei der sich auch das C/S-Verhältnis der beteiligten C-S-H Phasen ändert. Die nanokristallinen C-S-H Phasen sind mit herkömmlichen Methoden nur schwer zu klassifizieren, weil sie weitgehend röntgenamorph sind. Abhängig vom C/S - Verhältnis wechselt bei  $C/S = 1$  die Oberflächenladung, so dass sich C-S-H mit  $C/S < 1$  mit negativem Zetapotential nicht färbt, während sich C-S-H mit  $C/S > 1$  intensiv färbt.

Zementstein besteht zum Großteil aus C-S-H mit einem C/S-Verhältnis zwischen 1.4 und 2. Wird der Zementstein von Säuren korrodiert (z.B.  $\text{CO}_2$  oder  $\text{HCl}$ ) so löst sich Calcium

aus den C-S-H-Phasen und das C/S Verhältnis sinkt. Durch die Behandlung mit ARS kann entschieden werden, ob und wenn ja wie weit der Zementstein schon carbonatisiert worden ist. Im Gegensatz zu der bisherigen Standardmethode zur Bestimmung der Carbonisierungstiefe von zementgebundenen Baustoffen, der Färbung mit Phenolphthalein, lässt sich mit ARS schon die Frühphase der Carbonatisierung nachweisen, in der der pH-Wert noch über 9 liegt.

Für die Anlagerung der Farbfionen an eine Zementsteinphase ist die Oberflächenladung von entscheidender Bedeutung. Für die Intensität der Farbwirkung gibt es verschiedene Einflussgrößen. Eine wesentliche Größe ist die Struktur der gefärbten Oberfläche, die wiederum - abgesehen von der Probenpräparation - vor allem von der Porosität der Probe abhängt. Die Porosität von Zementstein wird im wesentlichen von dem beim Anmachen eingestellten Wasser-/ Zementwert (w/z-Wert) beeinflusst. Ist der w/z-Wert größer als 0.4, so bilden sich durch überschüssiges Wasser Mikroporen, die die Festigkeit des Zementsteins herabsetzen. An reinen Zementsteinprobenserien wird mit zunehmendem w/z-Wert und damit zunehmender Porosität nach einer Färbung mit ARS eine zunehmende Farbintensität beobachtet. Vor allem bei der Färbung mit einer alkalischen ARS-Lösung kann aus den  $CieLa^*b^*$ -Farbwerten für die grün-rot-Verteilung ( $a^*$ -Wert) und die blau-gelb-Verteilung ( $b^*$ -Wert) auf die Porosität und damit den w/z-Wert geschlossen werden.

Bisher ist nur ein Verfahren zur Bestimmung des w/z-Wertes bekannt. Auch hier wird die Porosität des Zementsteines abgebildet. Die Färbung mit ARS verspricht eine ähnliche Ergebnisqualität bei schnellerer und einfacherer Versuchsdurchführung.

Bei mit ARS eingefärbten Betonschnitten ist die optische Unterscheidung zwischen Zementstein und Zuschlag anhand der Farbe gut möglich. Es wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem aus einer statistisch begründeten Anzahl mikroskopischer Aufnahmen des gefärbten Betons der Anteil an Zuschlag berechnet werden kann. Dieses Verfahren ist genauer und schneller in der Anwendung als das bisher übliche Auflösen des Zementsteins in Salzsäure. Die ungenaue Abschätzung des Anteils an carbonathaltigem Zuschlag wie Kalkstein oder Dolomit durch Glühversuche kann durch die Färbung mit saurer und basischer Farblösung ersetzt werden. Das so erhaltene Ergebnis ist genauer und weniger aufwändig. Der Werkstoff kann im kompletten Querschnitt in Situ analysiert werden, zusätzliche Informationen wie die Sieblinie oder eventuelle Inhomogenitäten in der Verteilungen des Zuschlags lassen sich einfach erkennen. Weiterhin wurde eine Methode entwickelt, mit der sich Makroluftporen mit einem Durchmesser über  $50\mu\text{m}$  präzise erkennen und maskieren lassen. Bindet man

diese Makroporenerkennung in die Analyse des Zuschlaganteils mit ein, verbessert sich die Genauigkeit des Verfahrens nochmals.

Die Hydratation von Zementklinker zu Zementstein verläuft am Anfang rasant und wird dann zunehmend langsamer, weil die Diffusion der Reaktionspartner von den Reaktionsprodukten gehemmt wird. Die Reaktion ist bei manchen Zementsorten auch nach Jahren noch nicht vollständig abgeschlossen. Der optimale  $w/z$ -Wert ist aber für eine vollständige Hydratation berechnet, d.h. wenn nicht aller Klinker reagiert hat, liegt auch noch unreaktiertes Wasser vor. Dieses Wasser bildet Poren, die durch die Färbetechnik abgebildet werden können. Ist der  $w/z$ -Wert eines Zementsteins bekannt, so lässt sich durch die Färbung der Grad der Hydratation bestimmen. Dieser Kennwert lässt sich sonst nur sehr schwer durch eine Riedveldanalyse berechnen.

Der bei der Aufbereitung von Altbeton anfallende Betonbruch ist vor allem in den Feinfraktionen mit einem Durchmesser kleiner 8mm schwer zu vermarkten, weil der an dem Zuschlag anhaftende Zementstein eine Wiederverwendung als Zuschlag in neuem Beton problematisch macht. Der schwer zu bestimmende Zementsteinanteil verändert den Wasserbedarf erheblich. Bisher gibt es nur die Möglichkeit, den Zementanteil durch die Wasseraufnahme experimentell zu bestimmen. Wenn aber häufig die Zusammensetzung des aufbereiteten Materials wechselt, so muss jedesmal erneut der Zementanteil bestimmt werden. Deshalb wurde eine Methode entwickelt, mit der der Anteil des anhaftenden Zementsteins innerhalb von wenigen Stunden analysiert werden kann. Dazu wird die Kornfraktion in Acrylharz eingebettet und ein Querschnitt daraus mit ARS eingefärbt. Die Auswertung erfolgt dann ähnlich wie bei der Zuschlagbestimmung. Der Vorteil der neuen Methode ist zum einen eine wesentlich geringere Versuchsdauer (eine Stunde gegenüber mindestens 24 Stunden) sowie eine gleichzeitige qualitative Analyse des Produktes (Anteil der von Zementstein freien Körner, etc.). Vor allem an Recyclinganlagen wie der FRANKA (FRagmentierungsANlageKARlsruhe, Anlage zur elektrodynamischen Fragmentierung von Baustoffen), bei denen die Aufbereitung gesteuert ablaufen kann, ist die Anwendung der neuen Methode sinnvoll.

Für die Bestimmung des Zuschlaganteils und die Abschätzung des  $w/z$ -Wertes über die Färbetiefe sowohl an Betonproben wie auch an einzelnen Kornfraktionen wurde ein Patent eingereicht (Nummer 10 2004 061 066.5-52) und erteilt [Ham05].

## 6.2 Vorteile durch ARS

Die Anwendung von Färbemethoden mit Alizarinrot S in der Baustoffanalyse empfiehlt sich aufgrund der vielen Vorteile, die sie gegenüber den klassischen Vorgehensweisen bietet.

- Alizarinrot S ist ein ungiftiger Farbstoff (Kein gefährliches Produkt im Sinne der Richtlinie 67/548/EWG [Mer05]).
- Alizarinrot S ist ein relativ preiswerter Farbstoff (ca. 40 Euro pro 25g [Mer05], das entspricht bei normaler Dosierung ca. 25l Farblösung).
- Die entwickelten Methoden sind in der Anwendung unkompliziert und ergeben ein klar zu interpretierendes Ergebnis.
- Die Ergebnisse sind mindestens so genau, meist sogar genauer als die Methoden, die im Moment genutzt werden (im Allgemeinen DIN- oder EN-Normen), in einigen Fällen existieren bisher gar keine anerkannten Analysemethoden.
- Der apparative Aufwand ist relativ gering, eine Diamantsäge und ein Stereomikroskop mit einer Bildaufnahmeeinrichtung sowie ein handelsüblicher PC reichen für die meisten Analysen aus.
- Die Zeitspanne zwischen Probennahme und Analyseergebnis lässt sich auf wenige Stunden reduzieren, mit ARS sind deshalb auch zeitnahe Anlagenregelungen möglich.

Das Potential, das in der Anwendung von ARS-Färbemethoden steckt, konnte mit dieser Arbeit nur angerissen werden und in einigen wenigen Fällen zu einer Anwendungsreife gebracht werden. Andere Ansätze, wie z.B. die Bestimmung der Dichte von C-S-H Phasen wie in Abschnitt 5.10 angesprochen, zeigen weitere Anwendungsmöglichkeiten auf.

## 6.3 Ungelöste Probleme mit ARS

Neben allen Vorteilen die die Anwendung von ARS zur Baustoffanalyse bietet, existieren in diesem Zusammenhang auch noch einige ungelöste Probleme.

- Die Färbewirkung von ARS ist unter anderem sehr stark von der Oberflächenbeschaffenheit und damit auch von der Qualität und Präparation der Probe abhängig.
- Die Unterscheidung und Einordnung von verschiedenen Farbnuancen kann problematisch sein.
- Bei der Bewertung von Farbwerten muss die Rohfarbe oder im Zusammenhang mit Zementstein vor allem die Rohhelligkeit mit beachtet werden.
- Die Bildaufnahme- und Bildverarbeitungsparameter müssen immer an Standards geeicht werden.
- ARS wird als wässrige Lösung angewandt, leicht wasserlösliche Phasen können nicht untersucht werden.

Die genaue Struktur verschiedener Zementbestandteile ist nur näherungsweise bestimmt, deshalb kann über die genauen Reaktionsmechanismen nur spekuliert werden. Da verschiedene Bestandteile nicht separat synthetisiert werden können, kann auch keine Aussage zu der Färbbarkeit mit ARS getroffen werden.

## 6.4 Ausblick

### 6.4.1 ARS

#### 6.4.1.1 w/z-Wert

Durch den Einsatz von ARS-Lösung kann der w/z-Wert von Laborzementsteinen und -betonen bestimmt werden. Die Genauigkeit liegt in der Größenordnung von vergleichbaren Analysemethoden, trotzdem ist eine weitere Verbesserung der Ergebnisqualität anzustreben. Wünschenswert wäre hier eine Genauigkeit von  $\pm 0.01$ .

Eine Verbesserung der Genauigkeit ist durch eine verbesserte Statistik denkbar. Dies ist durch eine Automatisierung leicht möglich. Dadurch könnte der statistische Fehler weitestgehend beseitigt werden. Durch eine Ausweitung der analysierten Oberfläche würden gleichzeitig auch Materialinhomogenitäten wie lokal variierende w/z-Werte (Blasenbildung) ausgeglichen.

Ein weiteres Ziel sollte die Optimierung der Analysendauer sein. Die Zeiten für Präparation, Färbung, Mikroskopie und Auswertung können vor allem im Bereich Mikroskopie und Auswertung durch eine verstärkte Automatisierung und optimierte Rechenalgorithmen reduziert werden. Es sollte möglich sein, eine Probe innerhalb einer Stunde zu analysieren. Dies ist vor allem für den Einsatz als Routineanalysemethode z.B. bei der Qualitätskontrolle wichtig.

#### 6.4.1.2 Zuschlaggehalt/Sieblinie

Für die Analyse des Zuschlaggehalts sind ähnliche Ziele anzustreben wie bei der Analyse des w/z-Wertes, vor allem weil die Bestimmung des w/z-Wertes in die Bestimmung des Zuschlaggehalts integriert werden kann. Die Vergrößerung der Statistik und gleichzeitige Beschleunigung des Verfahrens vergrößert die Einsatzmöglichkeiten des Verfahrens wesentlich.

Die bisher nur beispielhaft durchgeführte Erkennung und Maskierung der Makroporen sollte standardmäßig in die Methode eingebunden werden, dazu müsste eine Standardbeleuchtung für die jeweils drei Mikroskopaufnahmen definiert werden.

Die Analyse der Sieblinie wird in dieser Arbeit unter der vereinfachten Annahme von kugelförmigen Zuschlägen durchgerechnet. Wie in Abschnitt 2.1.2.3 angesprochen, können verschiedenste Formparameter des Zuschlags ausgewertet werden. Eine realitätsnähere mathematische Modellbildung enthält hier noch Verbesserungspotential.

#### 6.4.2 Alternative Farbstoffe

Für die Analyse von zementgebundenen Baustoffen besitzt ARS wie oben beschrieben wichtige Vorteile. Für eine gute elektronenoptische Kontrastbildung wäre ein schwermetallhaltiger Farbstoff wünschenswert. Sowohl in BSE-Aufnahmen als auch in EDX-Scans könnte so auch sehr kleinskalig die Interaktion des Farbstoffs mit der Probe analysiert werden. Das farbliche Spektrum von ARS ist auf Rot- bis Blauviolettöne beschränkt. Die Untersuchung der Reaktion anderer Farbstoffe mit Zementsteinphasen, möglichst unter Bildung anderer Farbtöne könnte den Einsatz von Färbemethoden erweitern.



### 6.4.3 Hochleistungsbetone / Betonzusätze

In dieser Arbeit wurden Portland- und Hüttenzemente untersucht. Die Umsetzung und Erweiterung der Erkenntnisse auf moderne Hochleistungsbetone mit  $w/z$ -Werten unter 0.35 ist anzustreben. Der Einfluss von Betonzusatzmitteln auf die Färbemethoden ist zu untersuchen. Speziell ist hierbei die Bestimmung des  $w/z$ -Wertes bei Einsatz von Verflüssigern oder Luftporenbildnern zu nennen (siehe dazu auch die Bestimmung der Luftporen in Abschnitt 5.8.8).

## 6.5 Praktische Anwendbarkeit / Automatisierung

Das Ziel der Arbeit bestand darin, Färbemethoden zur Betonanalyse zu entwickeln und die Anwendbarkeit zu demonstrieren. Dies wurde für 3 verschiedene Problemfälle (Zuschlaggehalt,  $w/z$ -Wert und Carbonatisierungstiefe) ausführlich beschrieben. Für die Analyse des Zuschlaggehalts und des  $w/z$ -Wertes durch Färbung mit ARS wurde im Zuge der Arbeit ein Patent eingereicht und erteilt. Die praktische Anwendbarkeit ist gegeben. Für eine wirtschaftliche Anwendung der Analysemethoden sollte zumindest die Bildaufnahme mit einem automatisierten Mikroskop und einer automatischen rechnergestützten Auswertung erfolgen. Für größere Probenumfänge oder als Standardverfahren sollte auch die Probenpräparation automatisiert werden.



## Anhang A

# Röntgendiffraktogramme

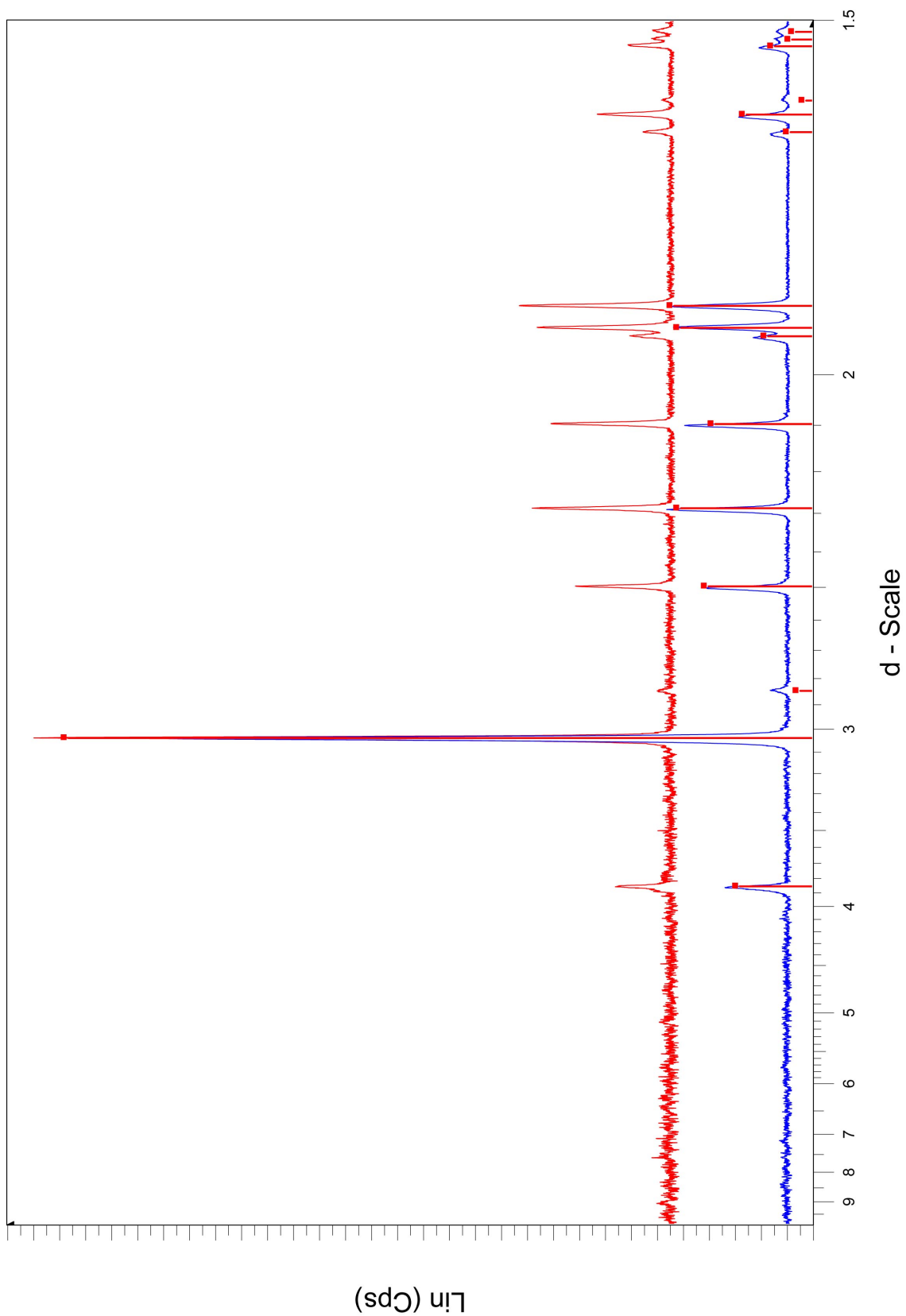


Abbildung A-1: Röntgendiffraktogramme natürliches (Ulmer Weiss; rot) und synthetisiertes (Herst. Fluka; blau) Calcit; rot: ICDD Pattern Calcit, PDF-Nr. 01-072-1937; Guinier-Kamera

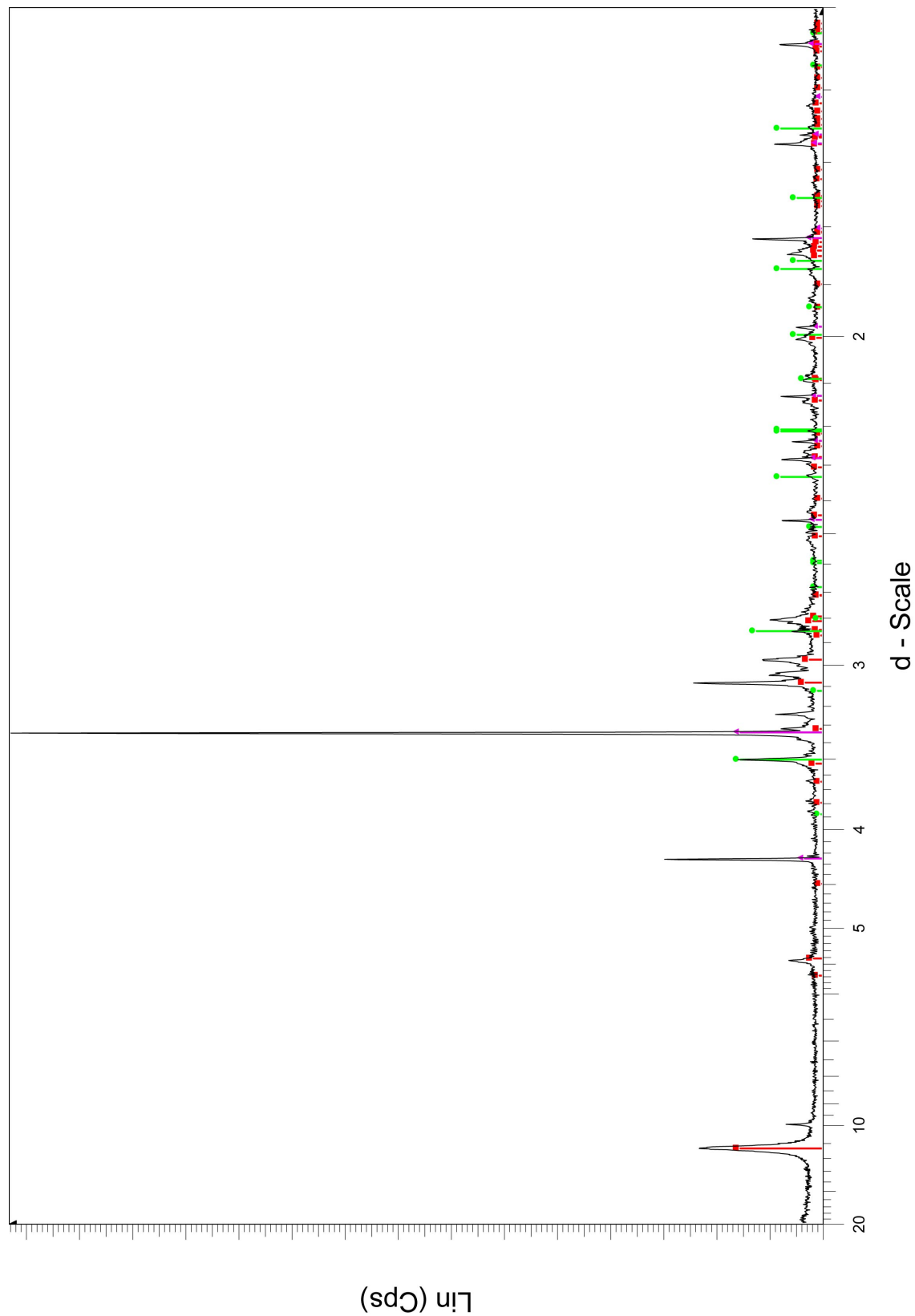


Abbildung A-2: Röntgendiffraktogramm Porenbeton (Tobermorit);rot: ICDD Pattern Tobermorit, PDF-Nr. 01-083-1520; magenta: ICDD Pattern Quarz, PDF-Nr. 00-019-0052; grün: ICDD Pattern Gips, PDF-Nr. 00-037-0184; Guinier-Kamera; 180min;

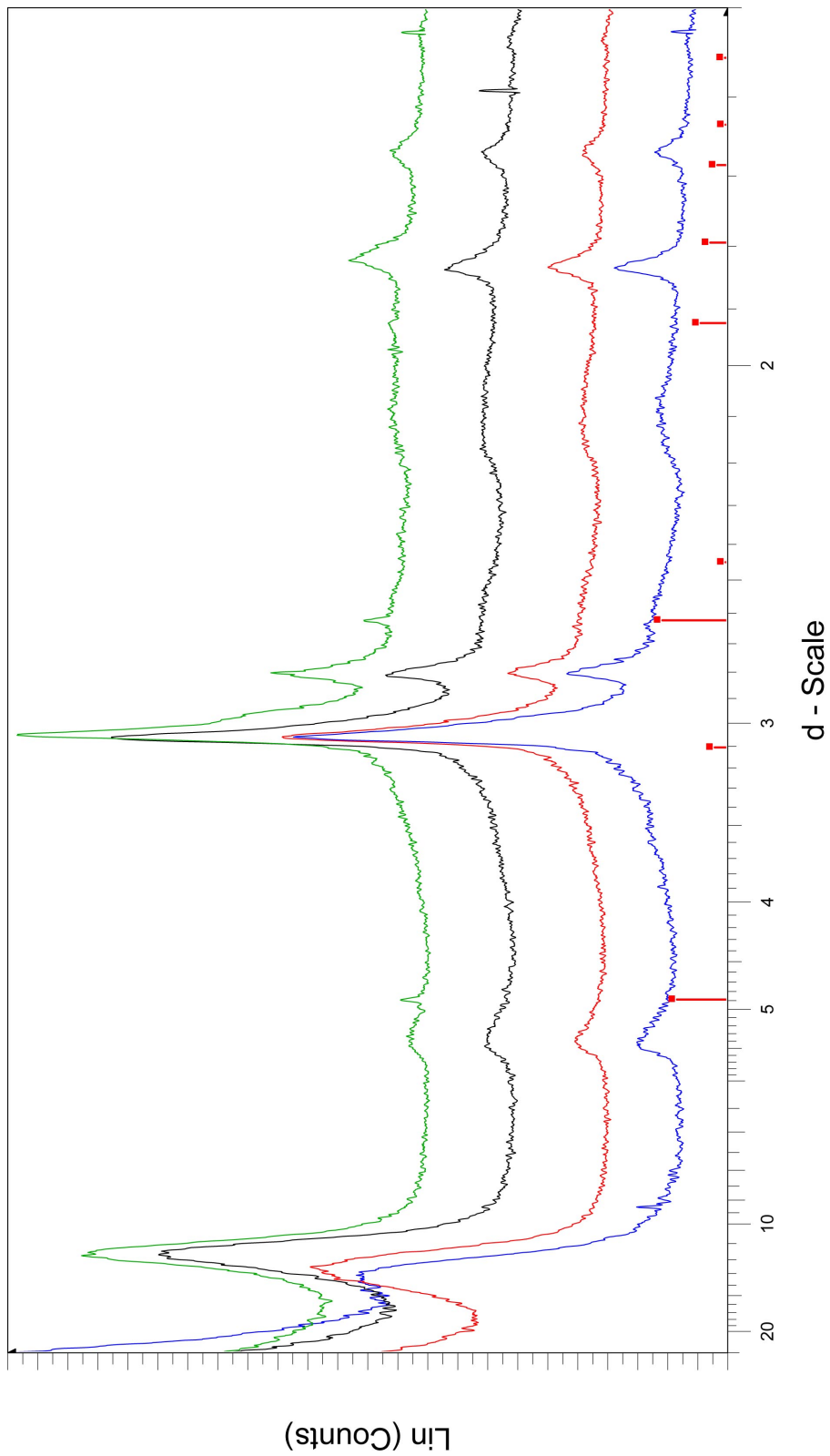


Abbildung A-3: Röntgendiffraktogramme C-S-H (blau: C/S 0.66), (rot: C/S 0.83), (schwarz: C/S 1.0), (grün: C/S 1.2); rot: ICDD Pattern Portlandit, PDF-Nr. 00-044-1481  
Bruker-D8

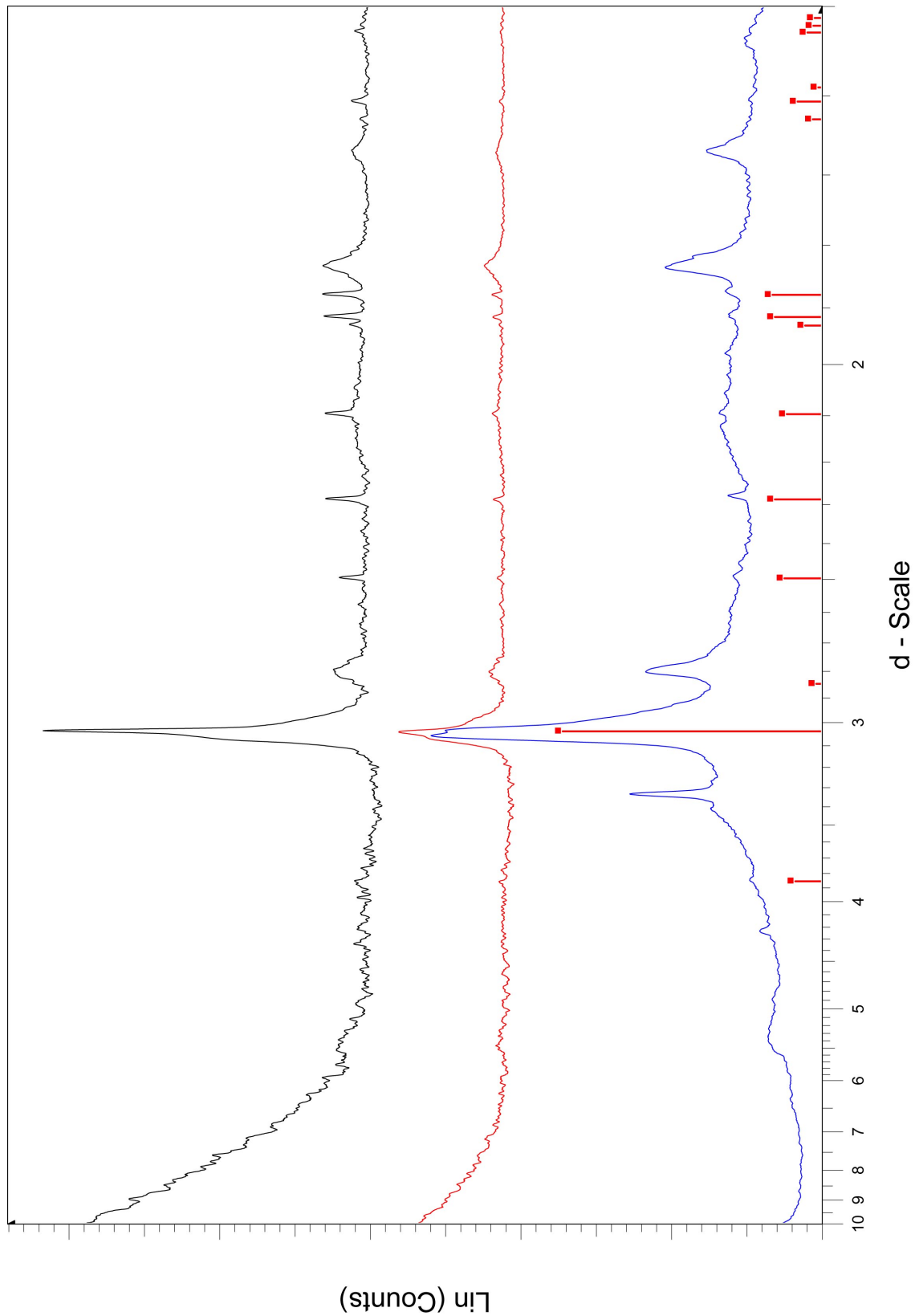


Abbildung A-4: Röntgendiffraktogramme C-S-H (C/S 0.66), gefärbt mit ARS1 (blau), ARS7 (rot) und ARS12 (schwarz); rot: ICDD Pattern Calcit, PDF-Nr. 01-072-1937; Bruker-D8

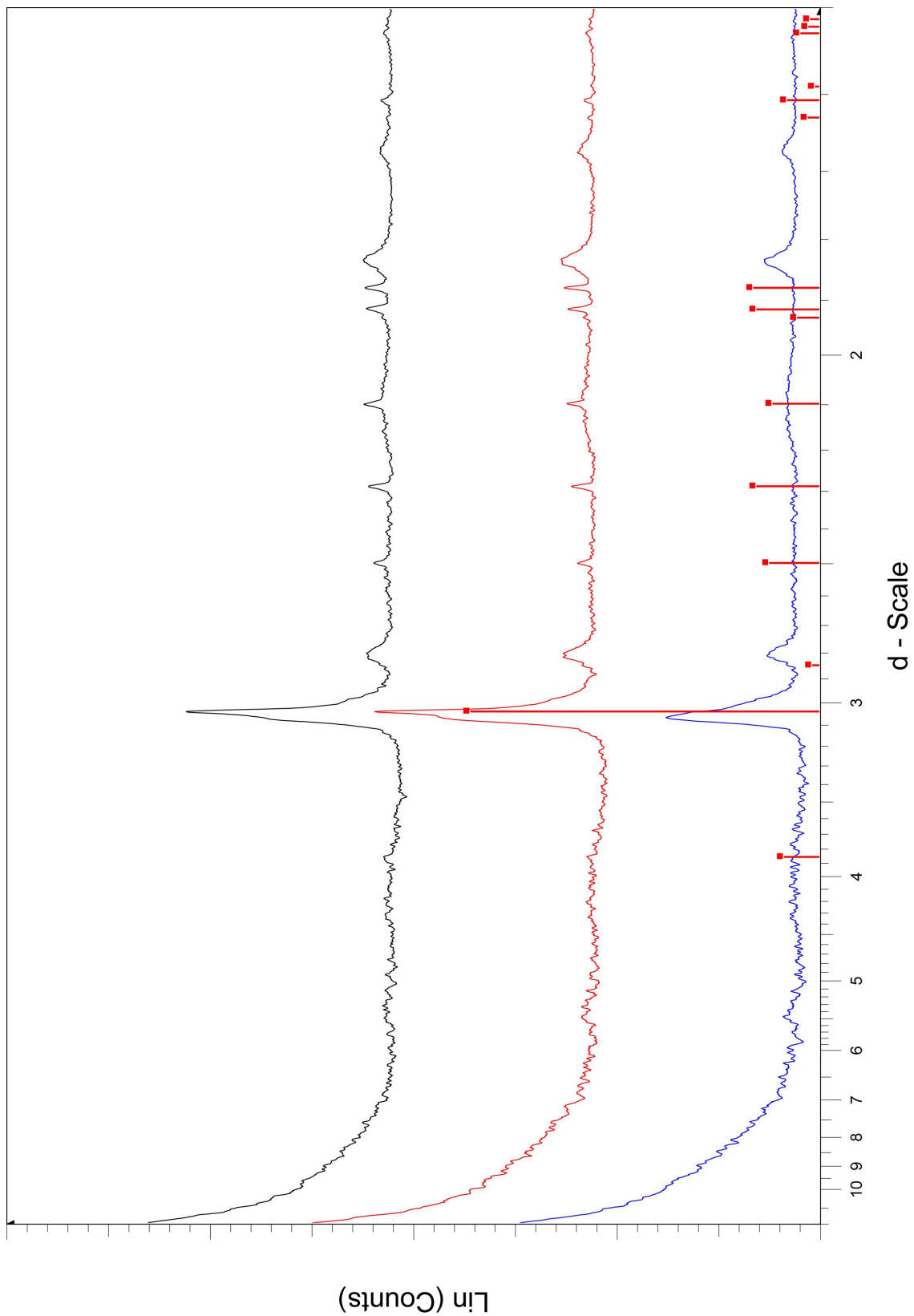


Abbildung A-5: Röntgendiffraktogramme C-S-H (C/S 1.0), gefärbt mit ARS1 (blau), ARS7 (rot) und ARS12 (schwarz); rot: ICDD Pattern Calcit, PDF-Nr. 01-072-1937; Bruker-D8



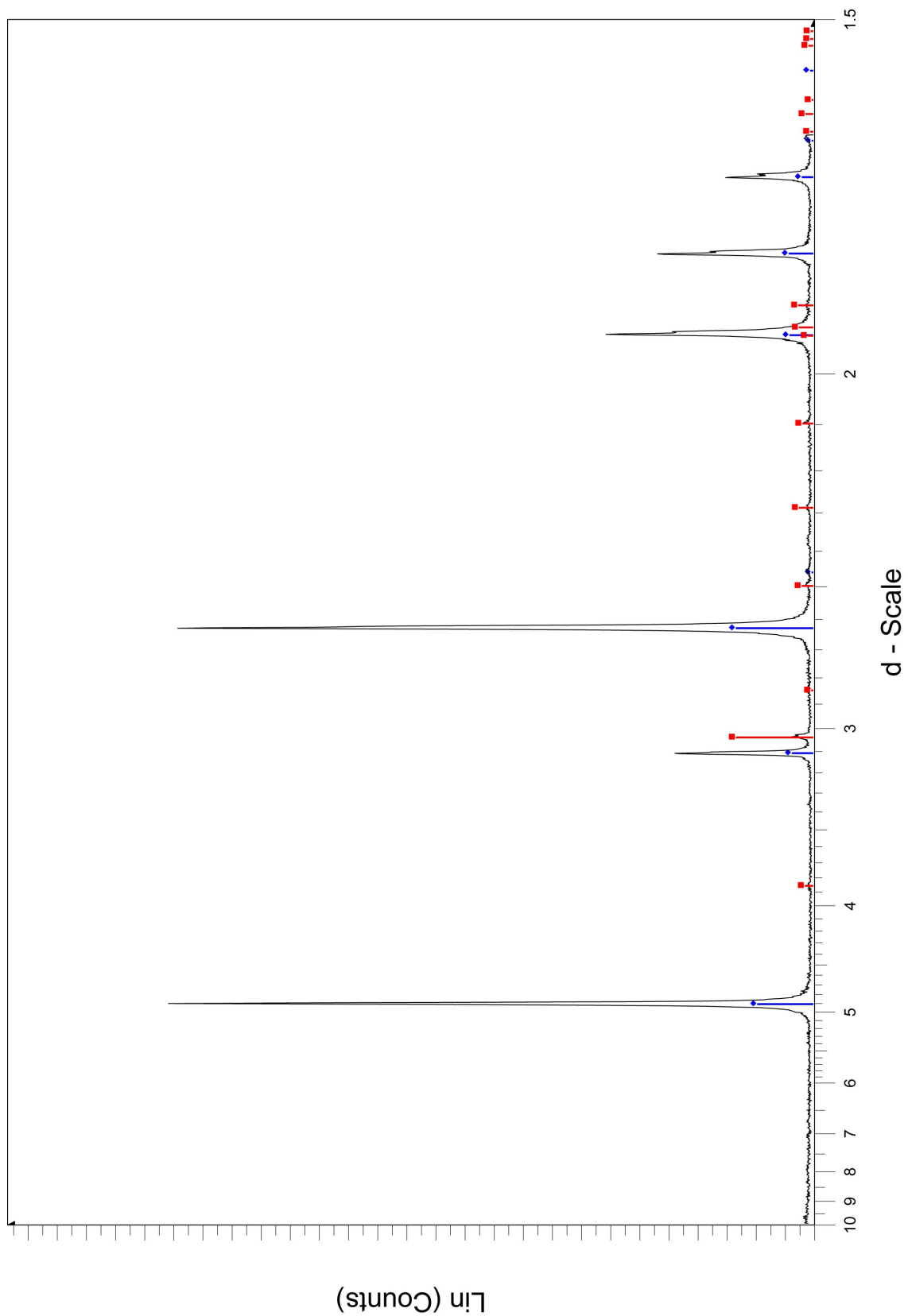


Abbildung A-6: Röntgendiffraktogramm  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Merck); blau: ICDD Pattern Portlandit, PDF-Nr. 00-044-1481; rot: ICDD Pattern Calcit, PDF-Nr. 01-072-1937; Bruker-D8

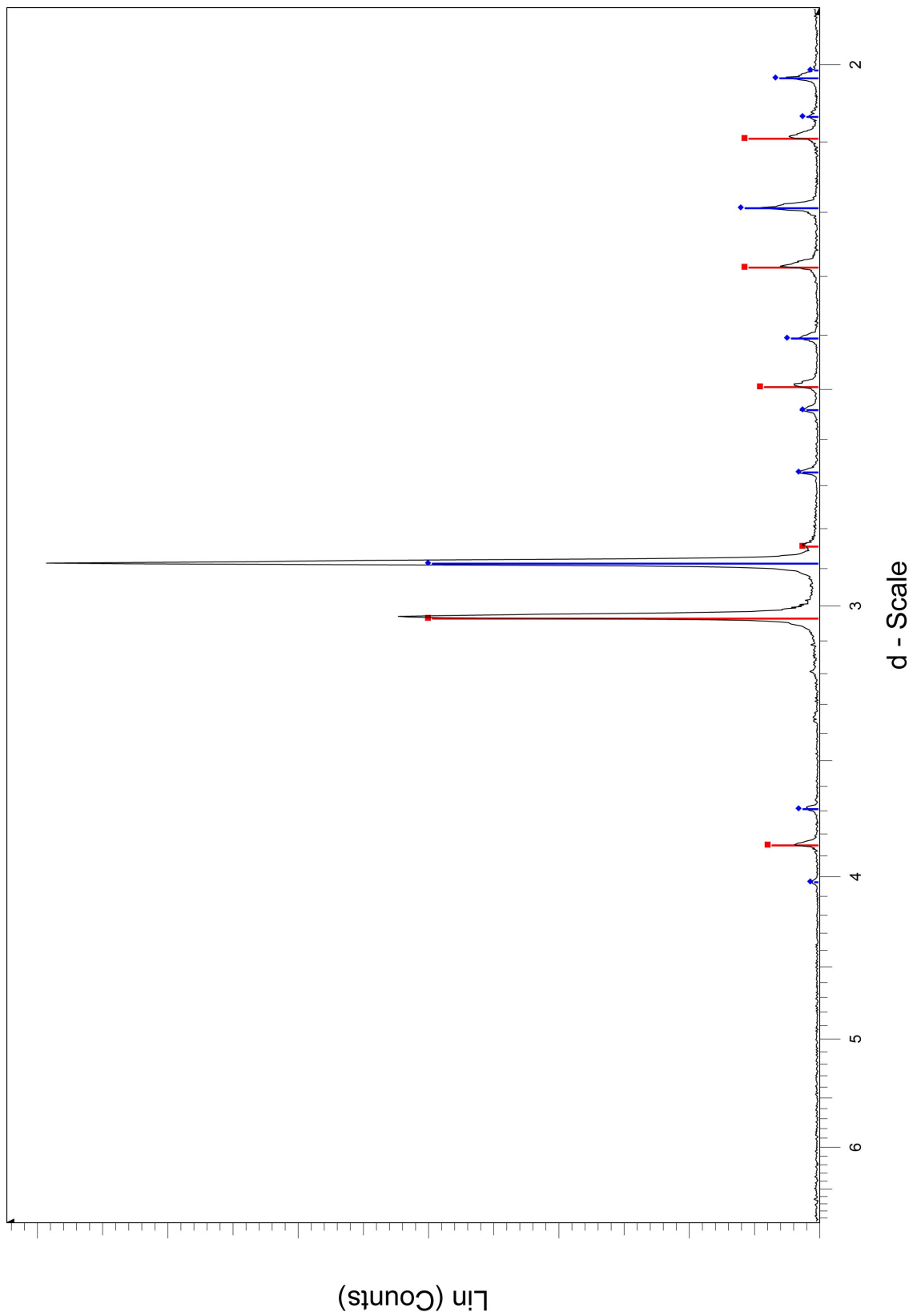


Abbildung A-7: Röntgendiffraktogramm Dolomit (Ungarn); rot: ICDD Pattern Dolomit, PDF-Nr. 00-036-0426; Bruker-D8

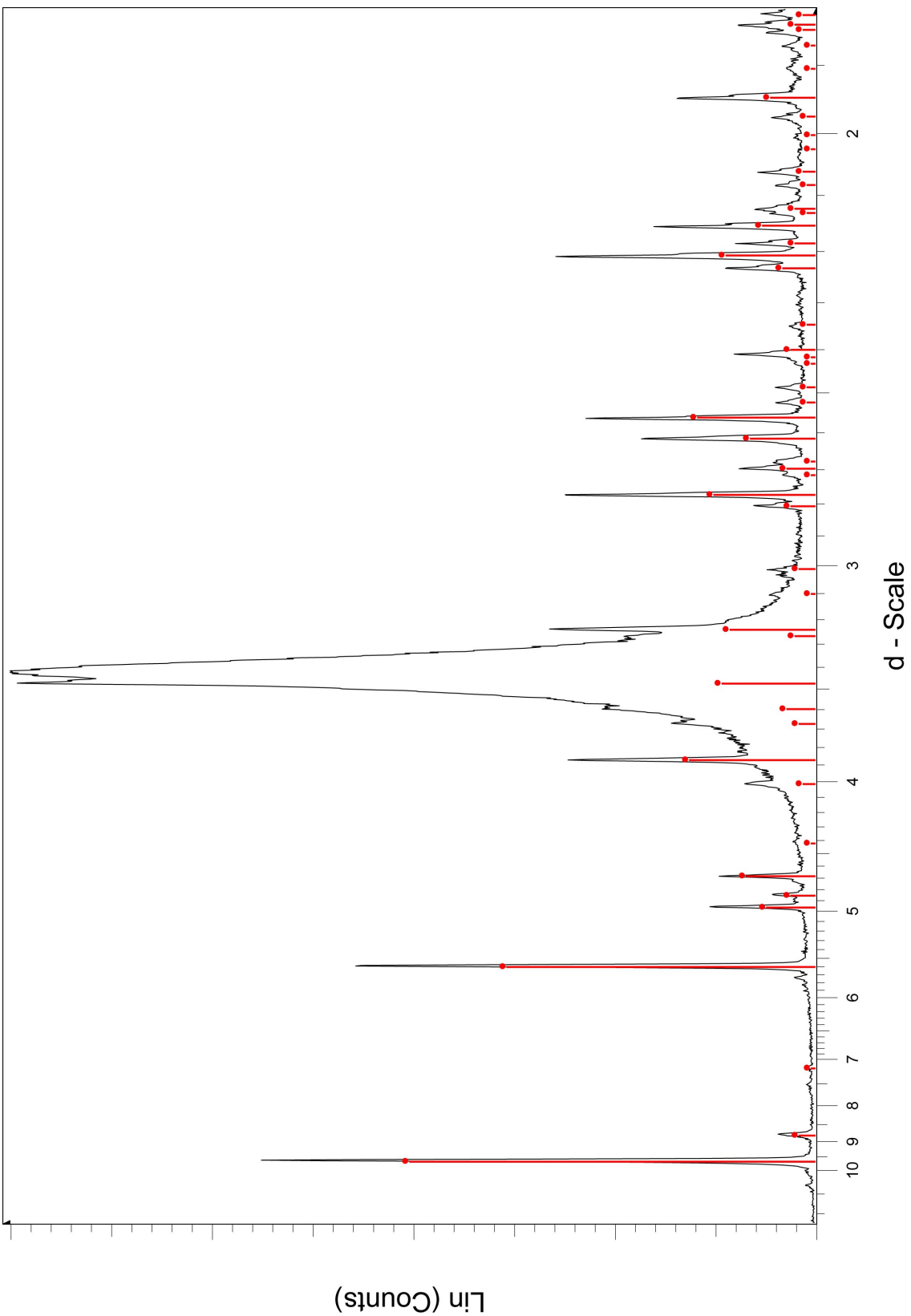


Abbildung A-8: Röntgendiffraktogramme Ettringit (Aft); rot: ICDD Pattern Ettringit, PDF-Nr. 00-041-1451; Bruker-D8

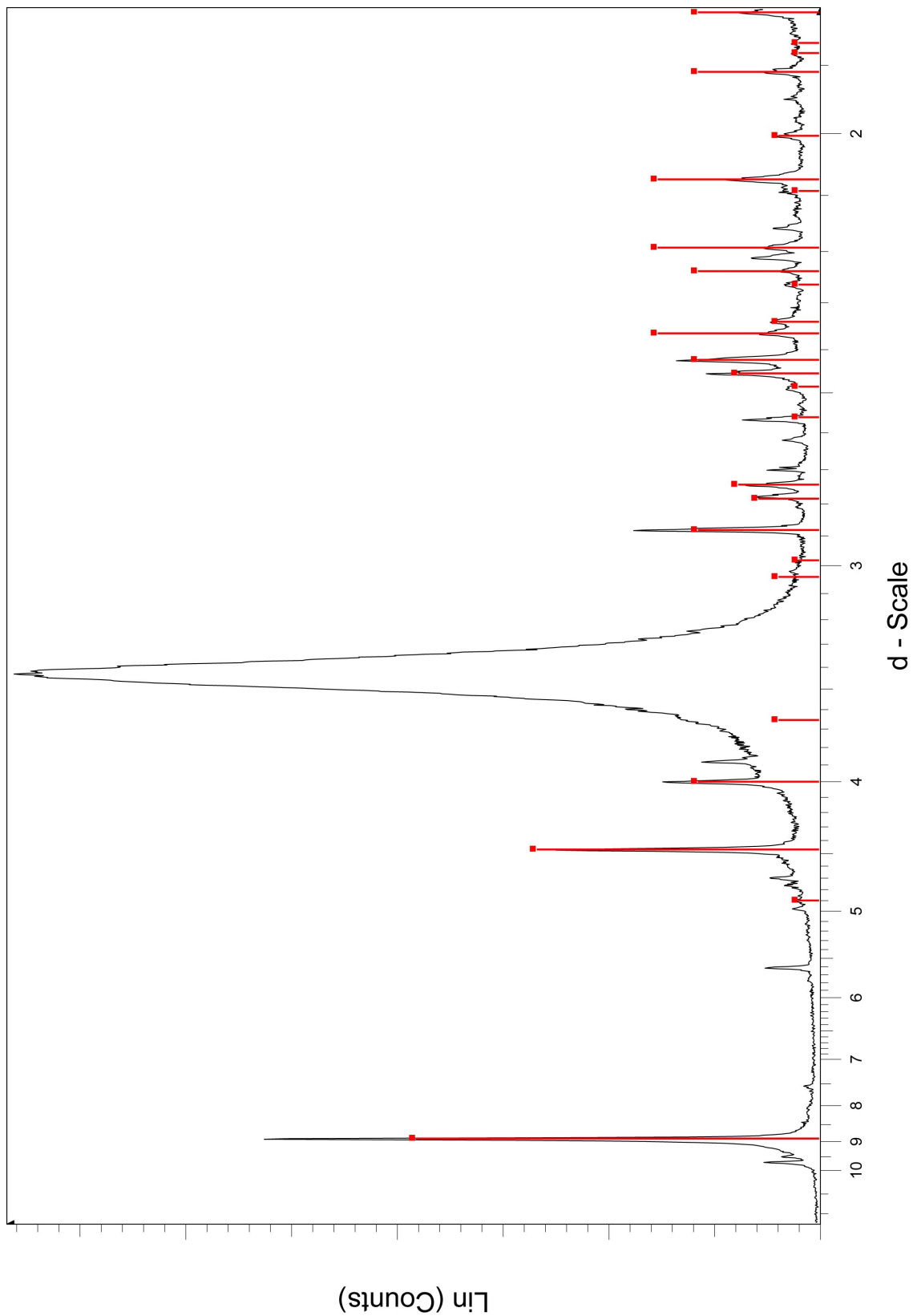


Abbildung A-9: Röntgendiffraktogramm Monosulfat (Afm); rot: ICDD Pattern Monosulfat (Calcium Aluminium Sulfate Hydrate), PDF-Nr. 00-045-0158; Bruker-D8

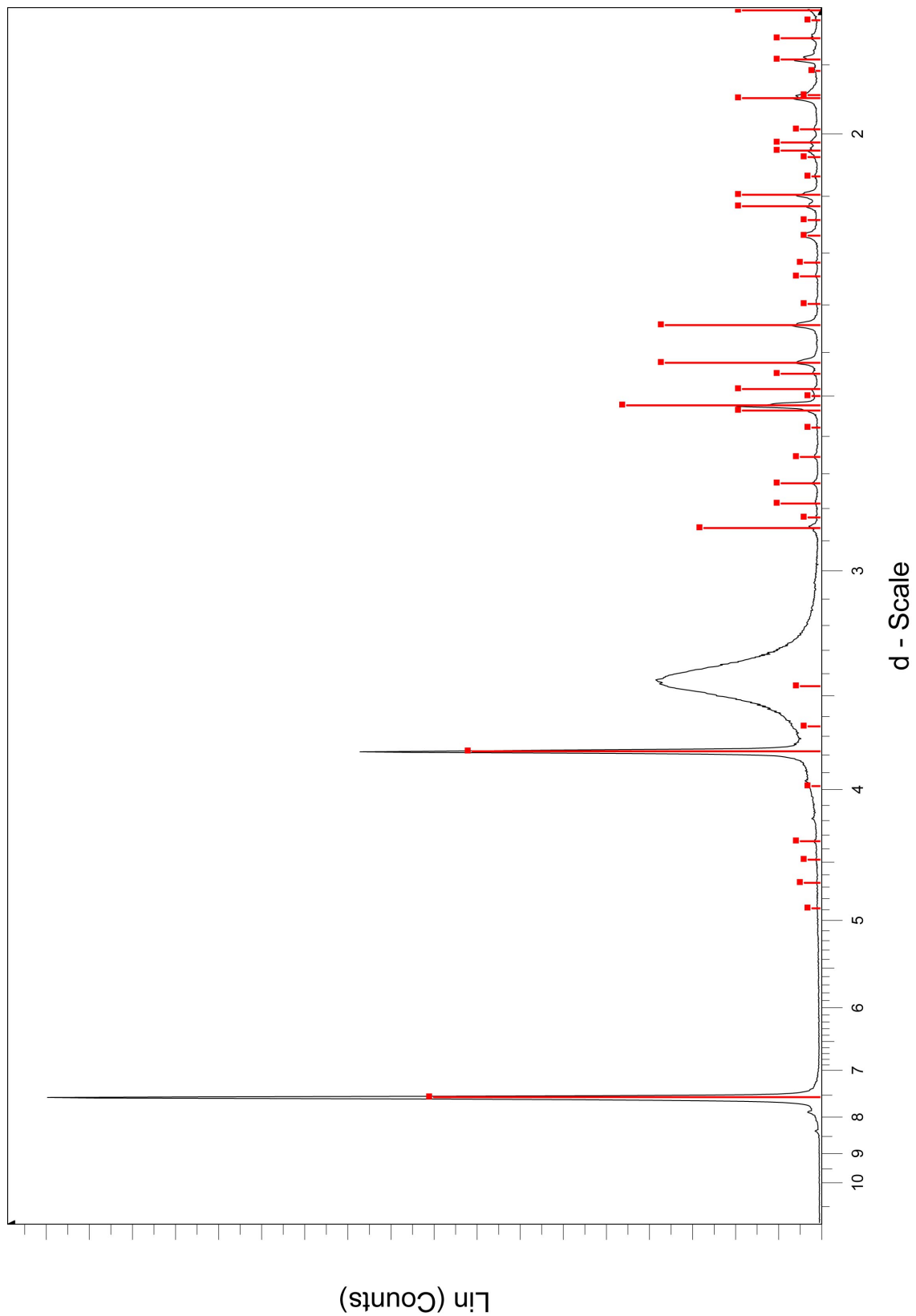


Abbildung A-10: Röntgendiffraktogramm Monocarbonat (Afm); rot: ICDD Pattern Monocarbonat (Calcium Aluminium Oxide Carbonate Hydrate), PDF-Nr. 00-041-0219; Bruker-D8

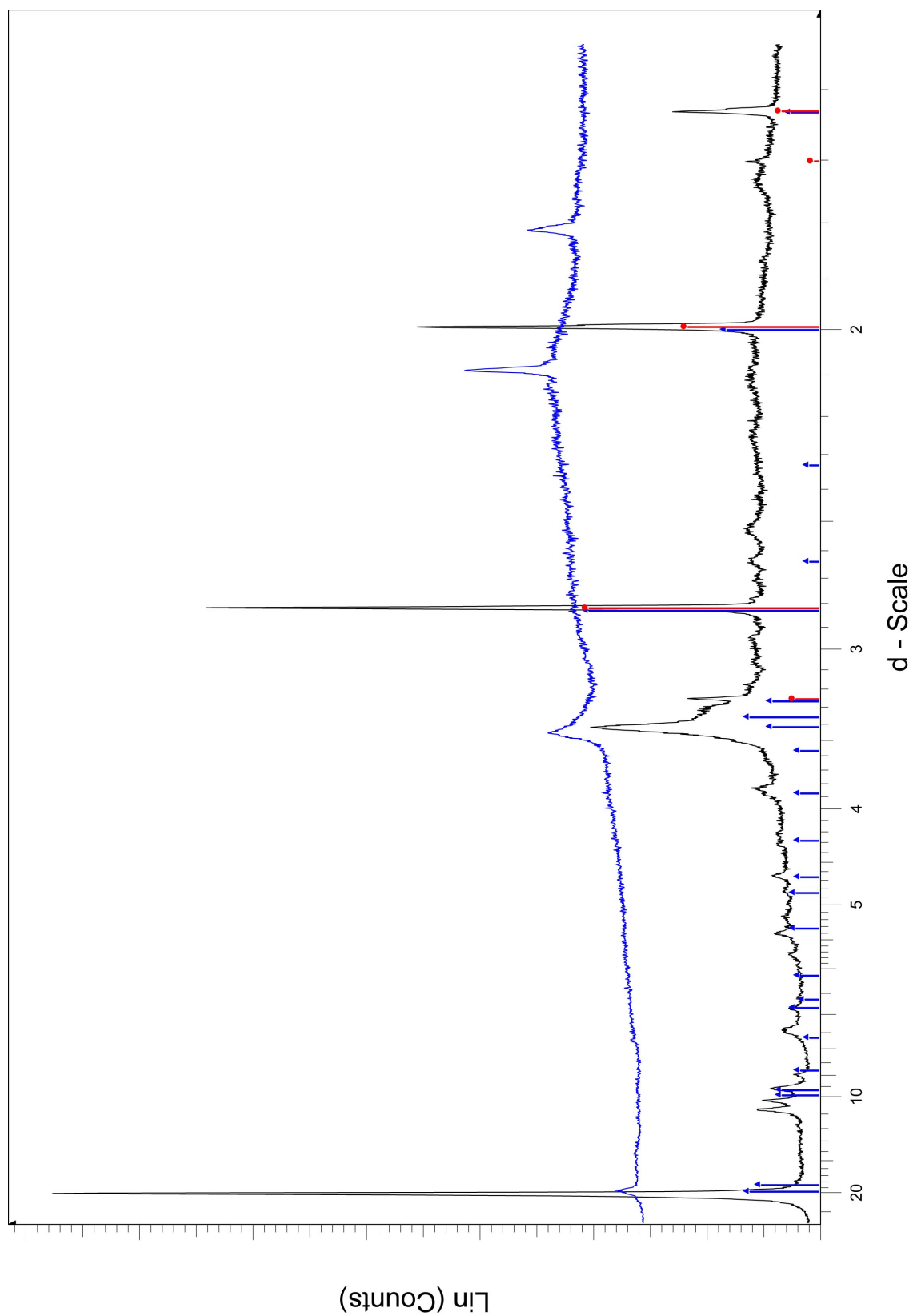


Abbildung A-11: Röntgendiffraktogramme ARS (schwarz) und CaARS (blau); blau: ICDD Pattern Sodium Alizarinsulfonate Dihydrate (ARS), PDF-Nr. 00-018-1899; rot: ICDD Pattern Halit, PDF-Nr. 01-075-0306; Bruker D8

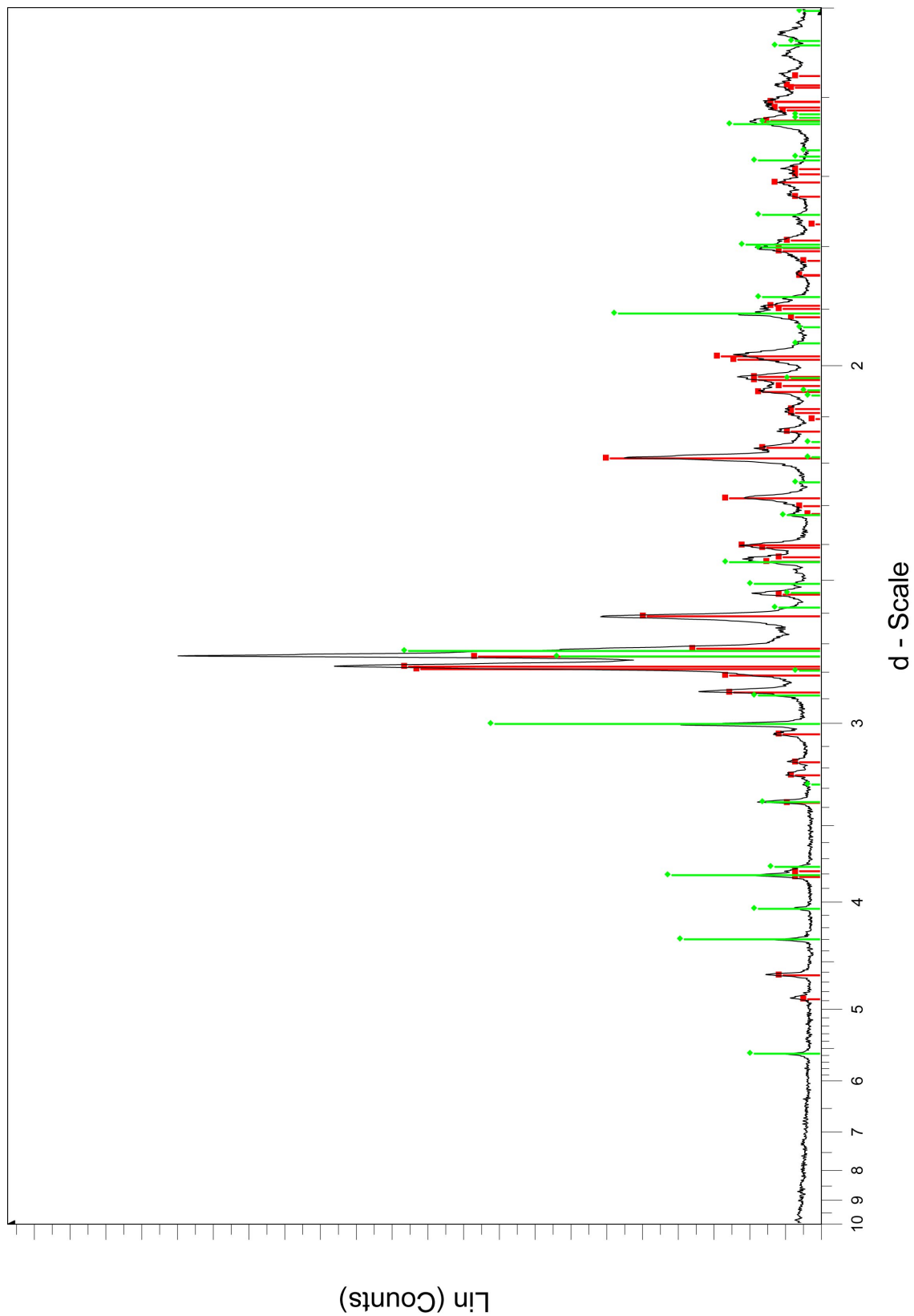


Abbildung A-12: Röntgendiffraktogramm  $C_2S$ ; rot: ICDD Pattern Larnit, PDF-Nr. 00-033-0302; grün: ICDD Pattern gamma- $C_2S$ , PDF-Nr. 00-024-0034; Bruker-D8

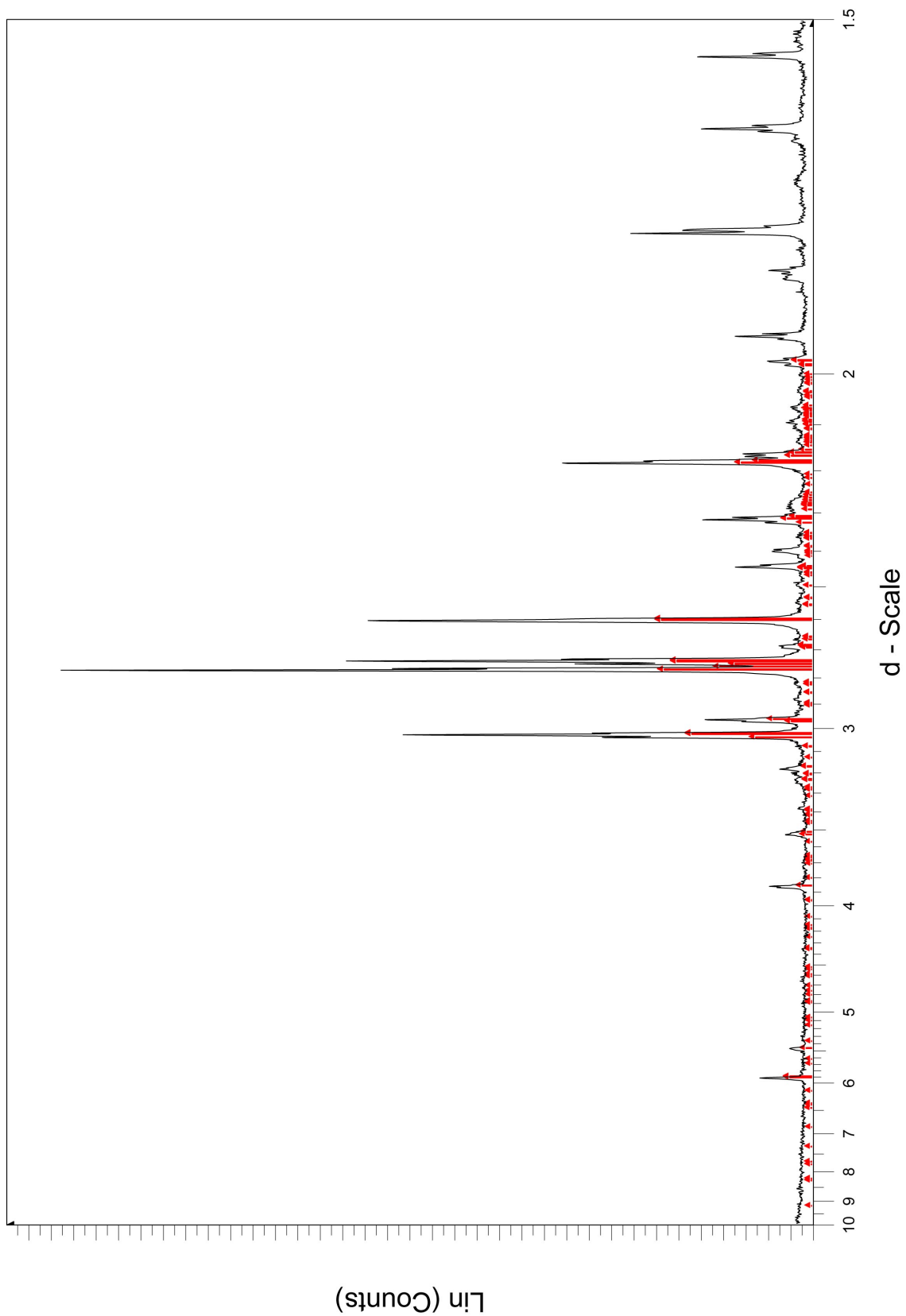


Abbildung A-13: Röntgendiffraktogramm  $C_3S$ ; rot: ICDD Pattern Hartrurit, PDF-Nr. 01-085-1378; Bruker-D8



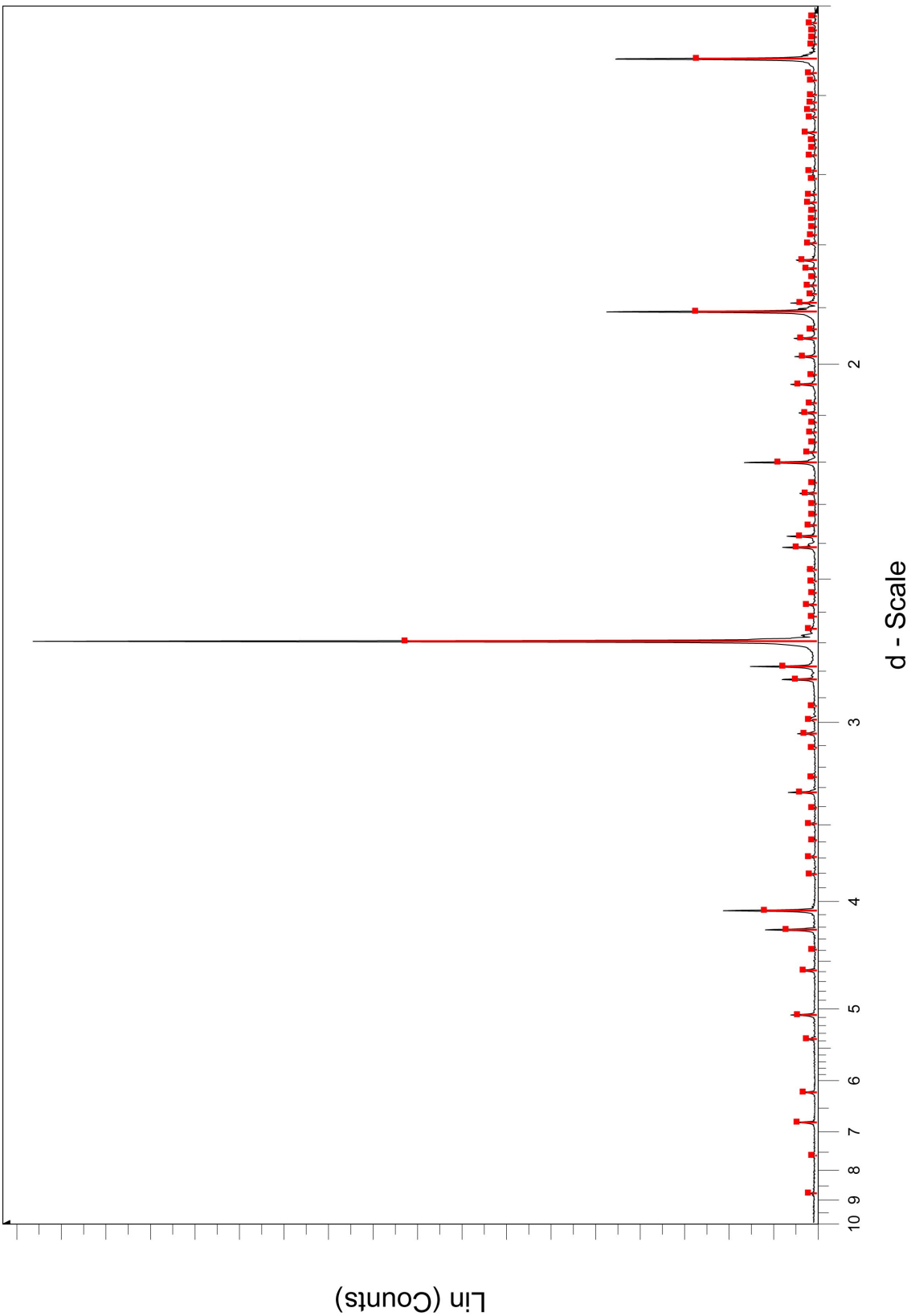


Abbildung A-14: Röntgendiffraktogramme  $C_3A$ ; rot: ICDD Pattern  $C_3A$ , PDF-Nr. 01-070-0839; Bruker-D8

## Anhang B

### Rietveldanalyse

**R-Values**

Rexp : 6.23      Rwp : 10.66      Rp : 8.17      GOF : 1.71  
 Rexp' : 5.64      Rwp' : 9.64      Rp' : 8.11      DW : 0.77

**Quantitative Analysis - Rietveld**

Phase 1	: Periclase	1.4 (6) %
Phase 2	: Hatrurite	21.6 (34) %
Phase 3	: Brownmillerite	8.4 (3) %
Phase 4	: Larnite	15.3 (5) %
Phase 5	: "Quartz low"	0.6 (3) %
Phase 6	: Portlandite	33.(1) %
Phase 7	: Ettringite	1.8 (5) %
Phase 8	: Arcanite	2.7 (1) %
Phase 9	: $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5.2 (2) %
Phase 10	: Kuzelite	3.7 (1) %
Phase 11	: Gypsum	6.6 (6) %
Phase 12	: hkl_Phase	0.000 %

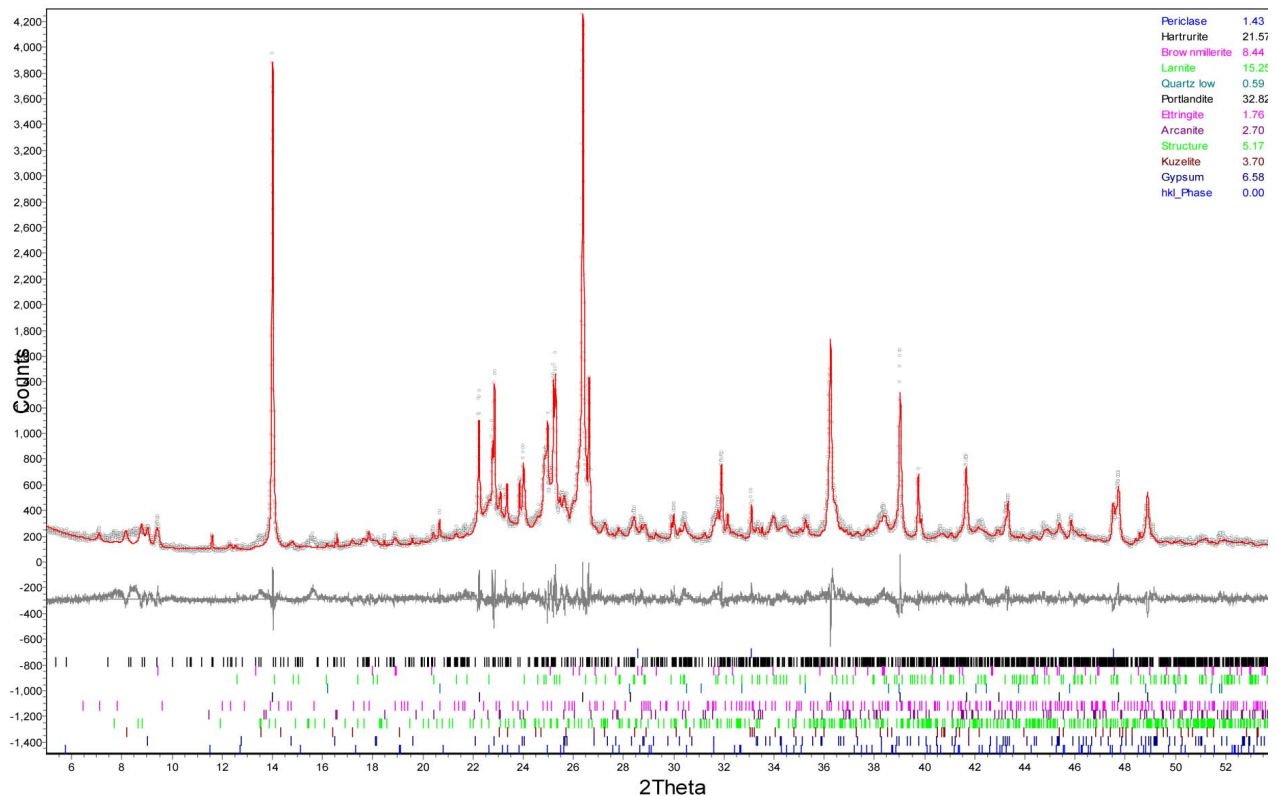


Abbildung B-1: Rietveldanalyse von Zementstein mit w/z 0.35

### R-Values

R<sub>exp</sub> : 6.09      R<sub>wp</sub> : 12.05      R<sub>p</sub> : 9.09      GOF : 1.98  
 R<sub>exp</sub>' : 5.64      R<sub>wp</sub>' : 11.17      R<sub>p</sub>' : 9.23      DW : 0.60

### Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1	: Periclase	2.45 (28) %
Phase 2	: Hartrurite	17.25 (74) %
Phase 3	: Brownmillerite	8.25 (83) %
Phase 4	: Larnite	12.2 (13) %
Phase 5	: "Quartz low"	0.52 (12) %
Phase 6	: Portlandite	36.9 (21) %
Phase 7	: Ettringite	2.80 (22) %
Phase 8	: Arcanite	2.50 (29) %
Phase 9	: Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> (CO <sub>3</sub> )·5H <sub>2</sub> O	6.38 (71) %
Phase 10	: Kuzelite	5.01 (61) %
Phase 11	: Gypsum	5.71 (76) %
Phase 12	: hkl Phase	0.000 %

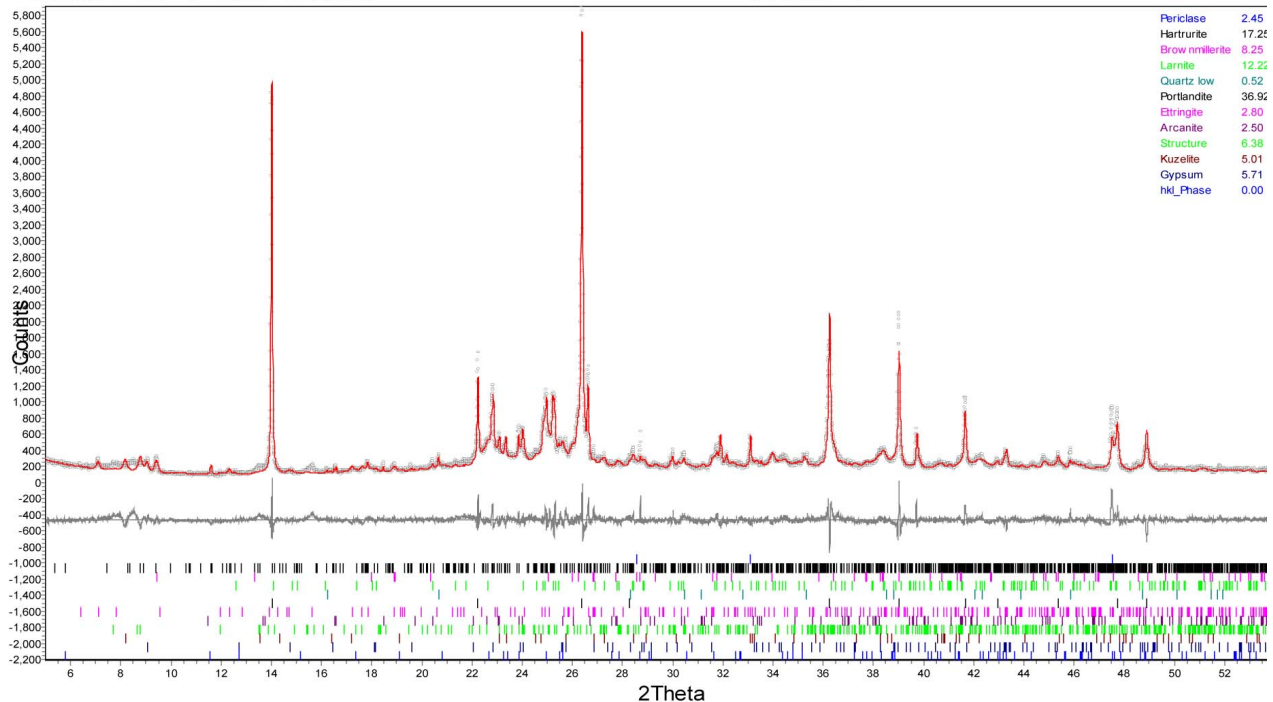


Abbildung B-2: Rietveldanalyse von Zementstein mit w/z 0.40

**R-Values**

Rexp : 5.74      Rwp : 11.68      Rp : 8.62      GOF : 2.03  
 Rexp' : 5.59      Rwp' : 11.36      Rp' : 9.08      DW : 0.69

**Quantitative Analysis - Rietveld**

Phase 1	: Periclase	2.1(3) %
Phase 2	: Hartrurite	15.9(7) %
Phase 3	: Brownmillerite	7.8(8) %
Phase 4	: Larnite	11.1(12) %
Phase 5	: "Quartz low"	0.24(9) %
Phase 6	: Portlandite	41.6(21) %
Phase 7	: Ettringite	2.9(2) %
Phase 8	: Arcanite	2.5(3) %
Phase 9	: $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5.7(6) %
Phase 10	: Kuzelite	5.4(6) %
Phase 11	: Gypsum	4.7(7) %
Phase 12	: hkl_Phase	0.000 %

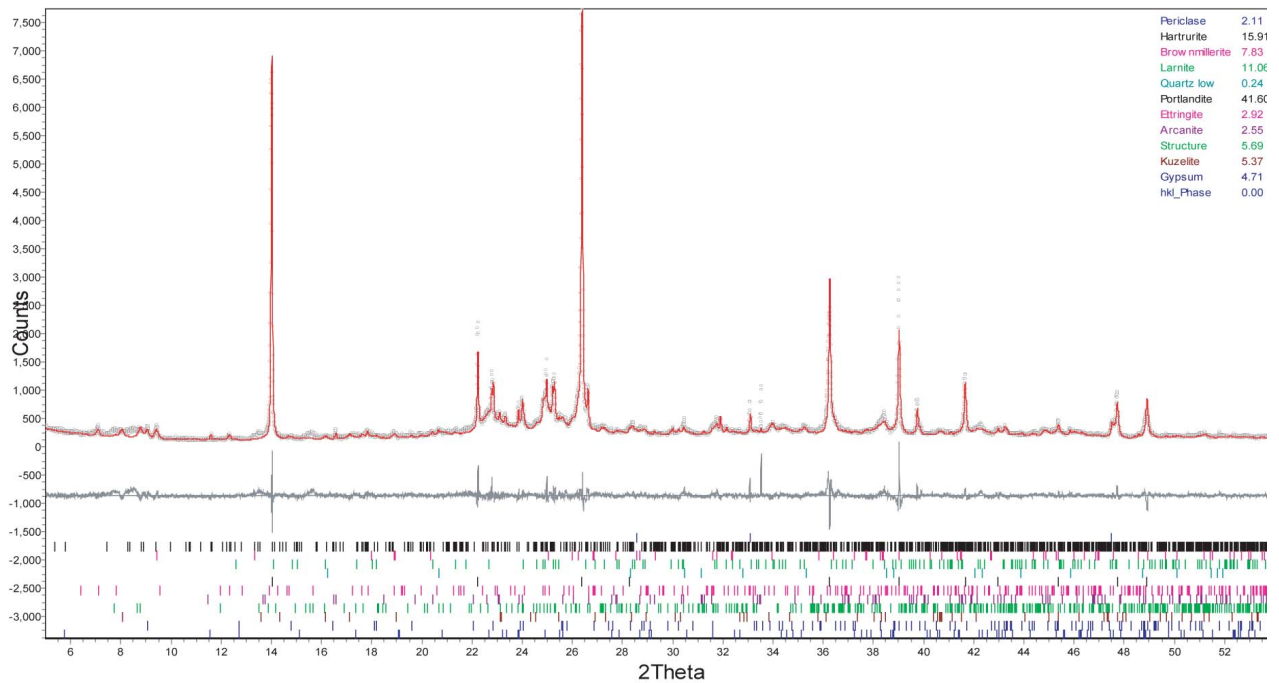


Abbildung B-3: Rietveldanalyse von Zementstein mit w/z 0.45

### R-Values

R<sub>exp</sub> : 5.74      R<sub>wp</sub> : 12.27      R<sub>p</sub> : 9.05      GOF : 2.14  
 R<sub>exp'</sub> : 5.59      R<sub>wp'</sub> : 11.93      R<sub>p'</sub> : 9.57      DW : 0.60

### Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1	: Periclase	1.1(2) %
Phase 2	: Hartrurite	18.1(7) %
Phase 3	: Brownmillerite	7.8(7) %
Phase 4	: Larnite	10.(1) %
Phase 5	: "Quartz low"	0.42(9) %
Phase 6	: Portlandite	41.(2) %
Phase 7	: Ettringite	3.5(2) %
Phase 8	: Arcanite	2.1(2) %
Phase 9	: Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> (CO <sub>3</sub> )·5H <sub>2</sub> O	5.6(6) %
Phase 10	: Kuzelite	5.2(6) %
Phase 11	: Gypsum	5.3(7) %
Phase 12	: hkl_Phase	0.000 %

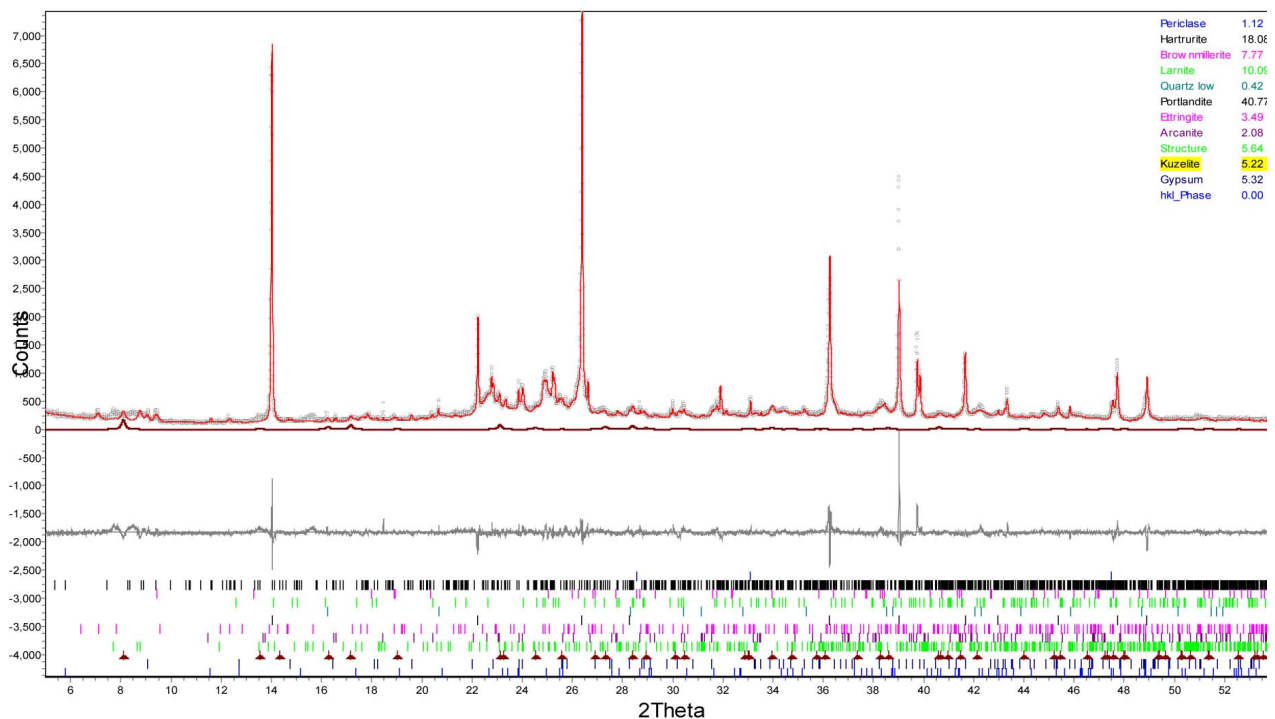


Abbildung B-4: Rietveldanalyse von Zementstein mit w/z 0.50

**R-Values**

Rexp : 8.92      Rwp : 15.69      Rp : 11.88      GOF : 1.76  
 Rexp' : 12.30      Rwp' : 21.64      Rp' : 17.42      DW : 0.73

**Quantitative Analysis - Rietveld**

Phase 1	: Periclase	2.0(1) %
Phase 2	: Hartrurite	51.2(9) %
Phase 3	: Brownmillerite	9.3(3) %
Phase 4	: C3Acubic	5.5(1) %
Phase 5	: Bassanite	0.83(7) %
Phase 6	: Larnite	23.8(8) %
Phase 7	: Syngenite	0.1(1) %
Phase 8	: CaFe3O5	2.2(2) %
Phase 9	: "Quartz low"	0.55(6) %
Phase 10	: Anhydrite	0.7(1) %
Phase 11	: C3Aorthorombic	3.8(1) %

**Background**

Chebyshev polynomial, Coefficient	0	39.50(34)
	1	6.39(47)
	2	-1.23(33)
	3	-10.85(27)

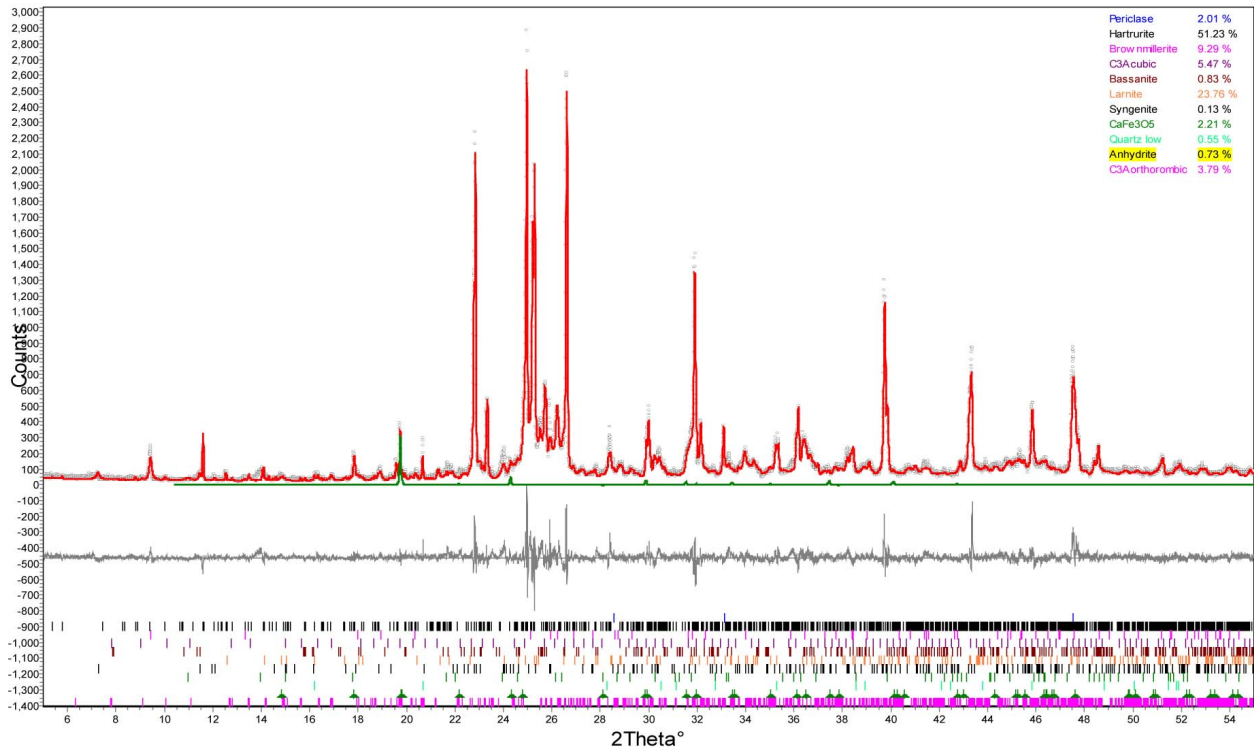


Abbildung B-5: Rietveldanalyse von Portlandzementklinker PZ32.5 (Heidelberger Zement)

# Anhang C

## IR-Spektren



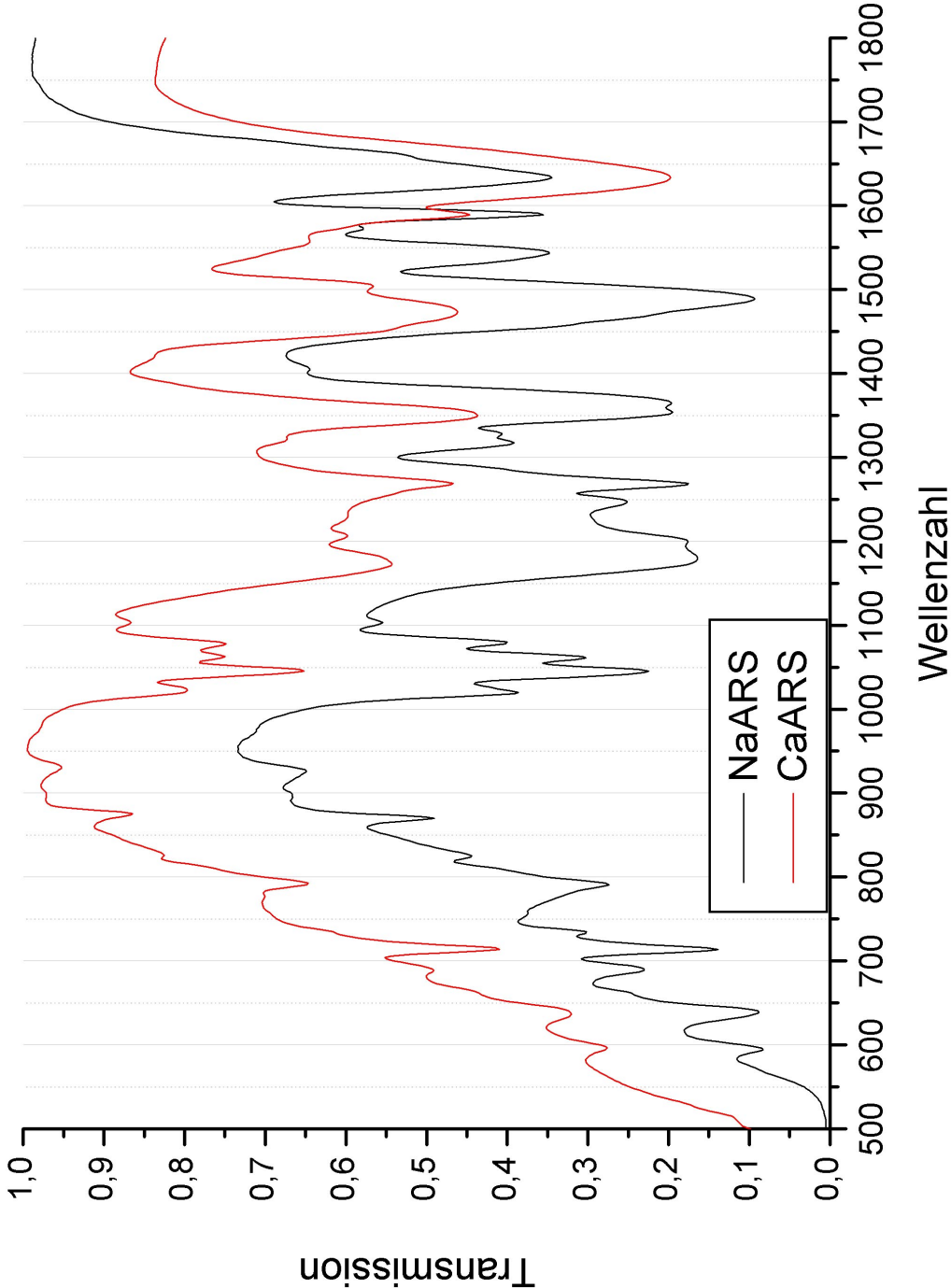


Abbildung C-1: IR-Spektren NaARS und CaARS (Transmission; KBr-Tablette; 1/200)

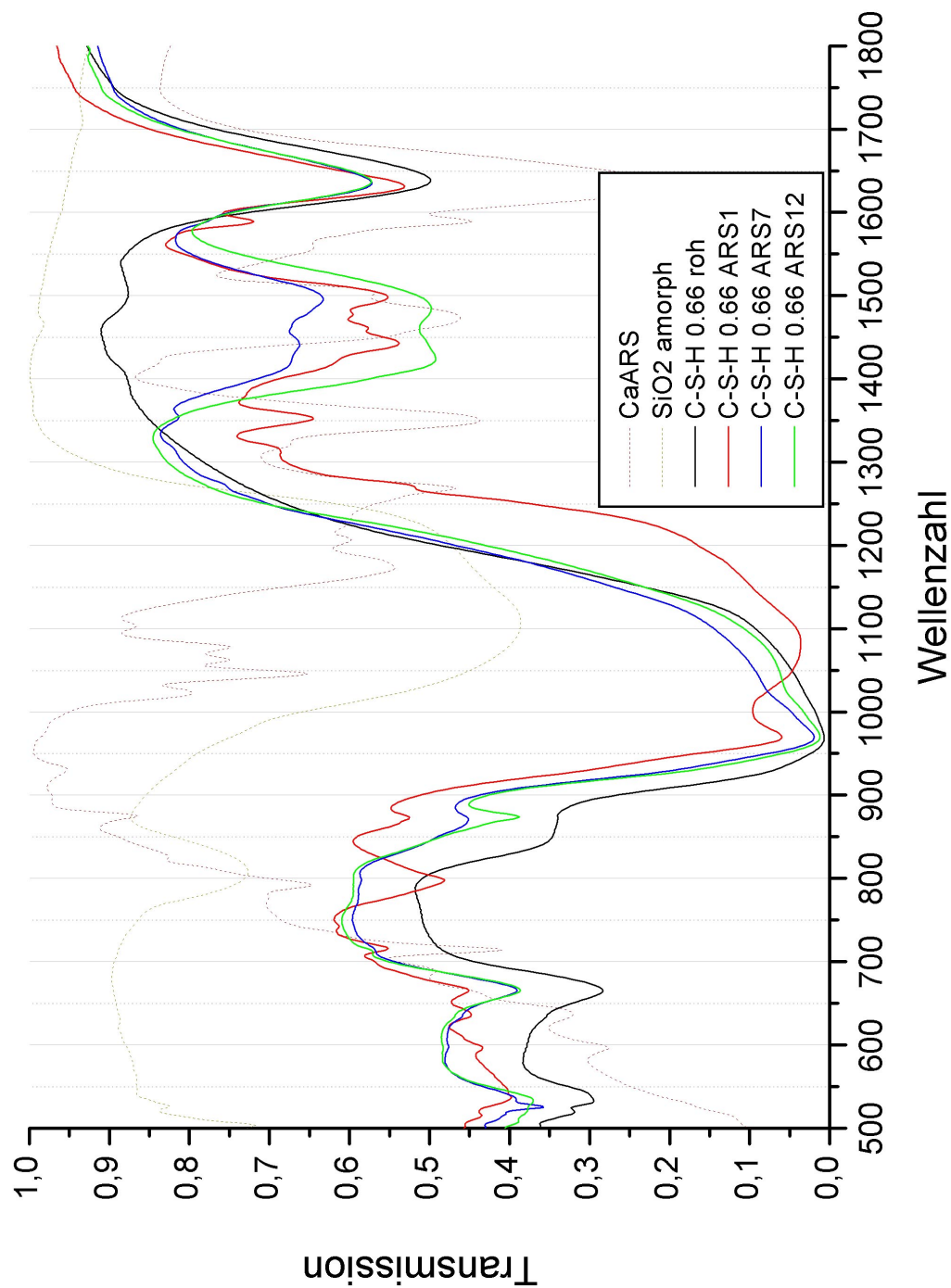


Abbildung C-2: IR-Spektren C-S-H 0.66 (Transmission; KBr-Tablette; 1/200)

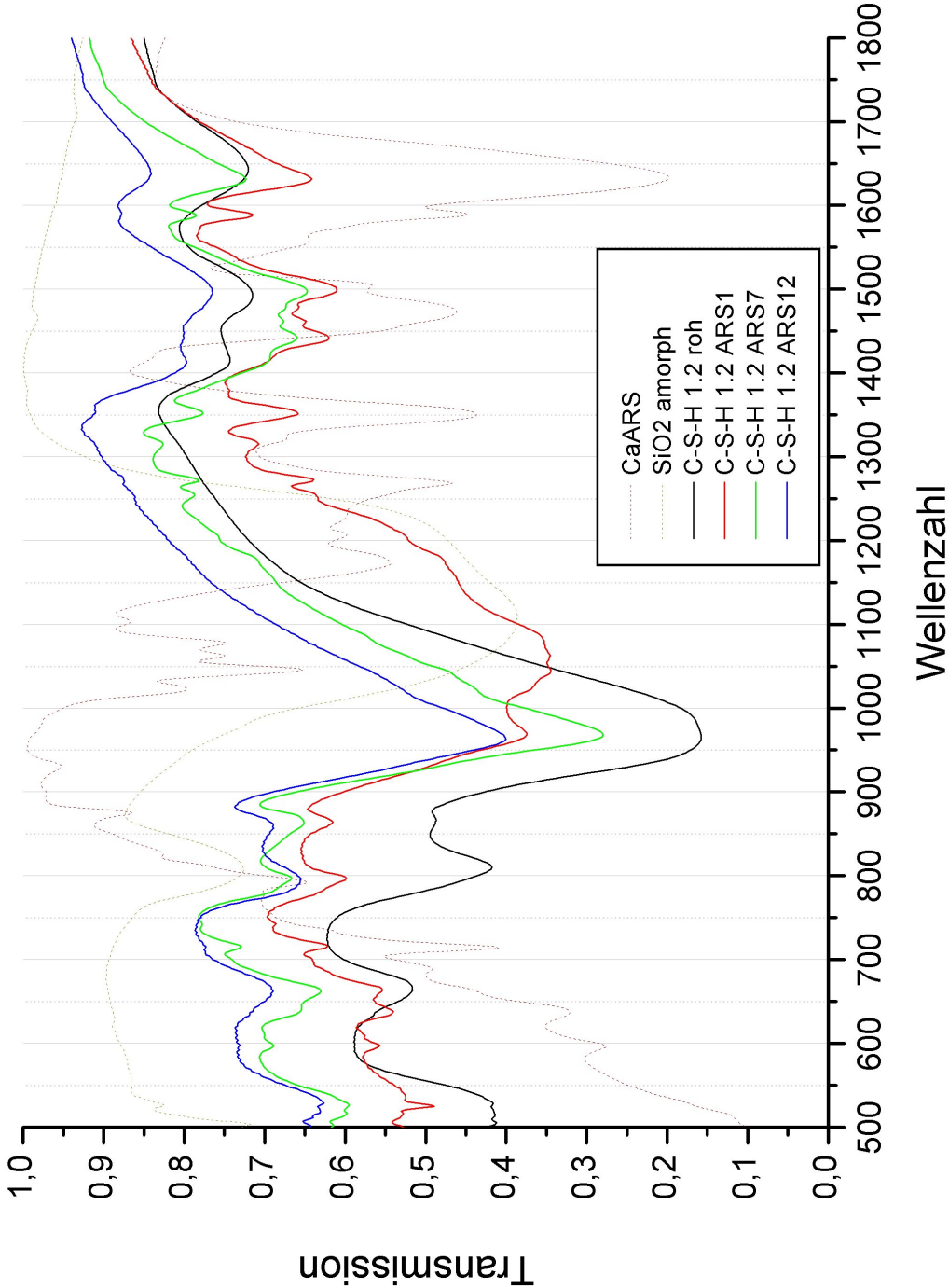


Abbildung C-3: IR-Spektren C-S-H 1.2 (Transmission; KBr-Tablette; 1/200)

# Anhang D

## AFM-Aufnahmen

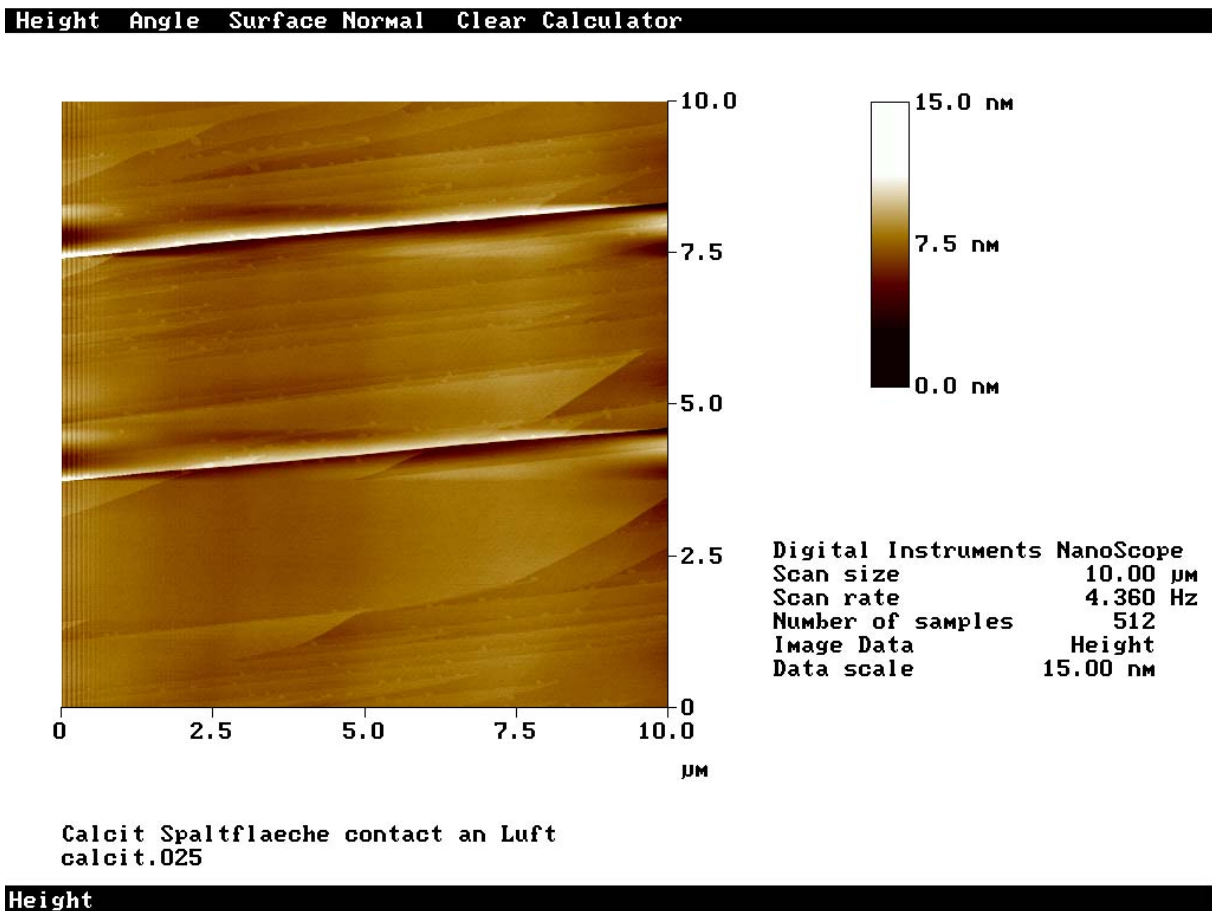
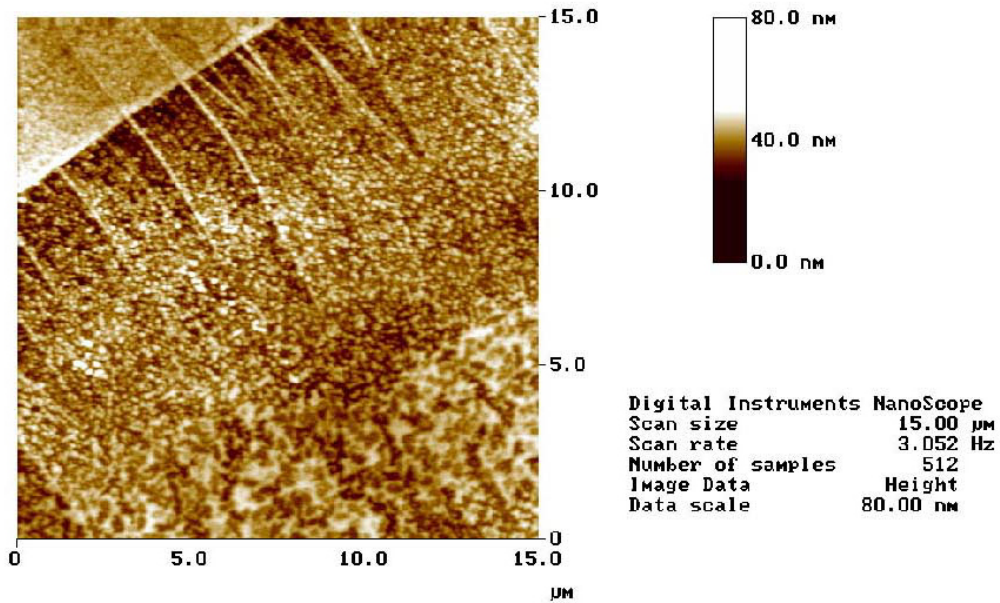


Abbildung D-1: AFM-Scan Calcit (frische Spaltfläche)

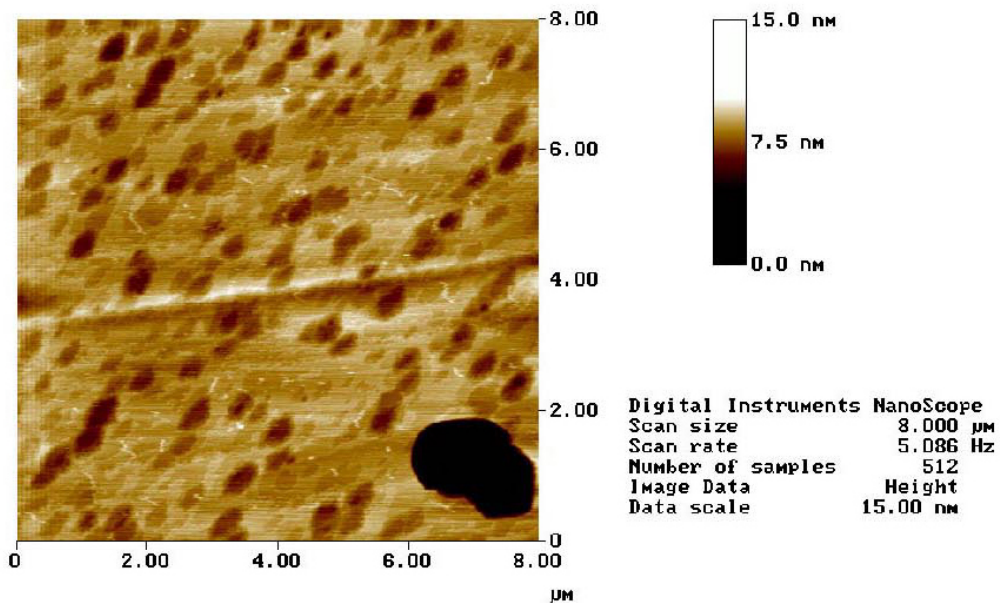
Height Angle Surface Normal Clear Calculator



Calcit nach 6' Alizarin pH 3.5 contact an Luft  
 calcit.011

Height

Height Angle Surface Normal Clear Calculator

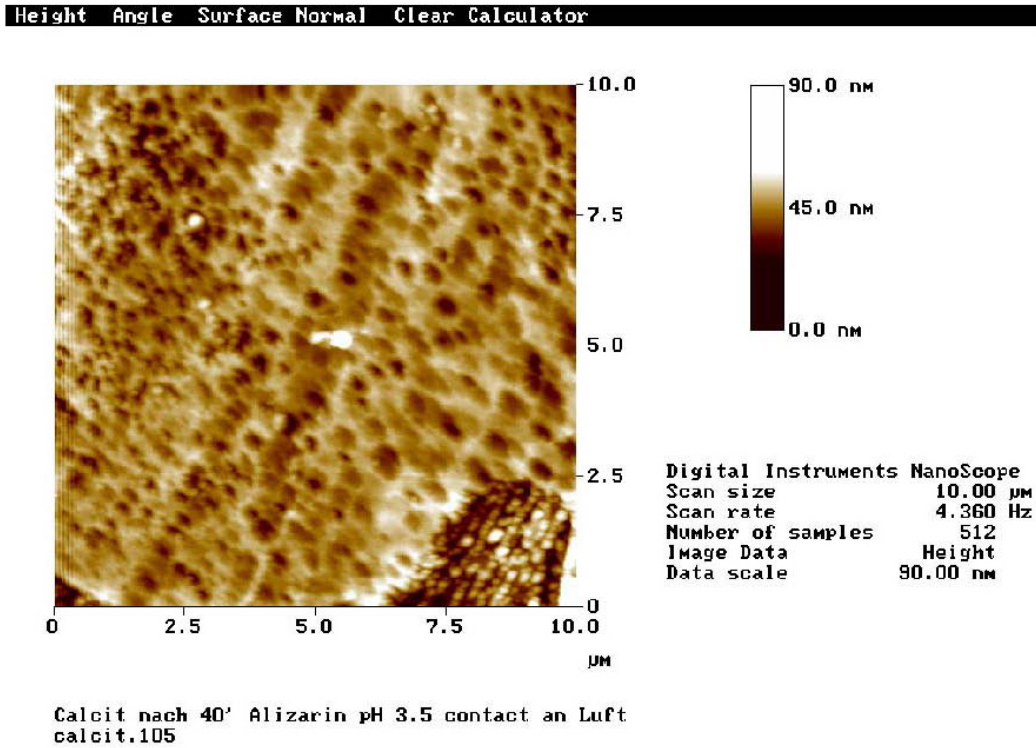


Calcit insitu nach 6' Alizarin pH 7.5 contact  
 calcit.029

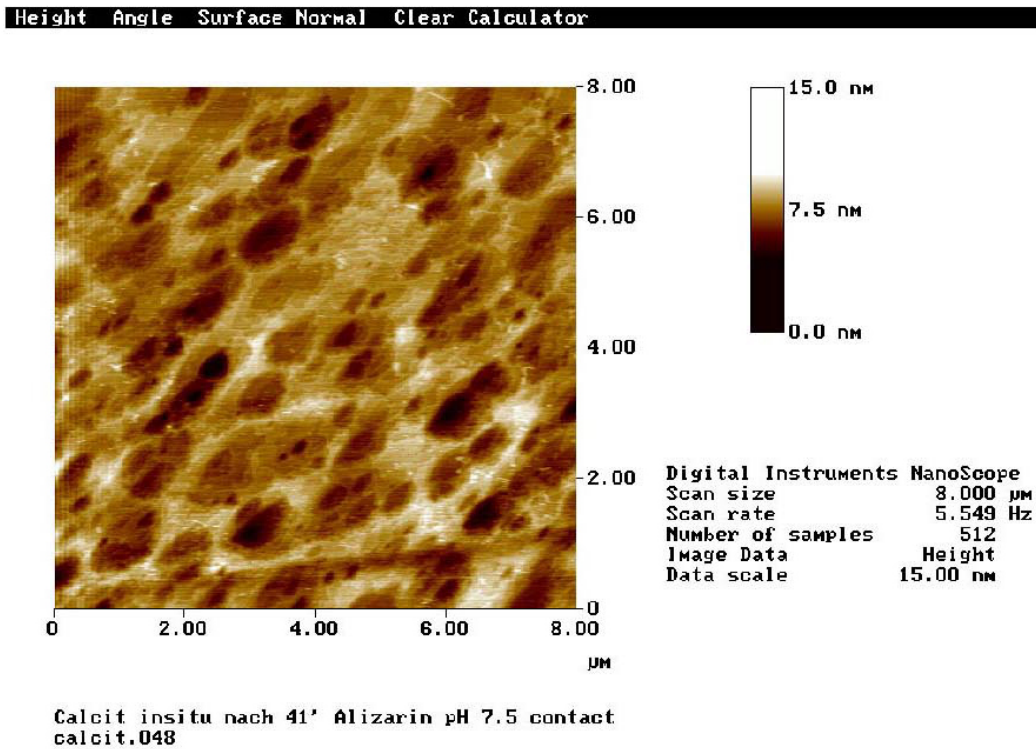
Height

Abbildung D-2: AFM-Scan Calcit nach 6 Minuten ARS3.5 (oben) bzw. ARS7.5 (unten)





Height



Height

Abbildung D-3: AFM-Scan Calcit nach 40 Minuten ARS3.5 (oben) bzw. ARS7.5 (unten)

---

# Literaturverzeichnis

- [AST91a] ASTM International. Astm c 1084 test method for portland cement content of hardened-cement concrete. Technical report, ASTM International, 1991.
- [AST91b] ASTM International. Astm c 642 test method for specific gravity, absorption, and voids in hardened concrete. Technical report, ASTM International, 1991.
- [Bad01] S.R. Badger, B.A. Clark, S. Sadananda, N. Thaulow und R.J. Lee. Backscattered Electron Imaging to determine Water-to-Cement Ratio of Hardened Concrete. *Transportation Research record*, 01-0401, 2001.
- [Cen86] Central Bureau of the Commission Internationale de L'Eclairage. *Colorimetry, Second Edition*. Central Bureau of the Commission Internationale de L'Eclairage, Vienna, publication cie no 15.2 edition, 1986.
- [Che82] S. Chen und P.K. Metha. Zeta potential and surface area measurements on ettringite. *Cement and Concrete Research*, 12(2):257–259, 1982.
- [Chi04] S. Chinchon, J. Garcia, M. Lopez-Atalya, A. Linares und R. Vera. Cement paste colouring in Concretes. *Cement and Concrete Research*, 34:1987–1991, 2004.
- [Cic92] D.S. Cicerone, A.E. Regazzoni, M.A. Blesa. Electrokinetic Properties of the Calcite/Water Interface in the Presence of Magnesium and Organic Matter. *Journal of Colloid and Interface Science*, 154(2):423–435, 1992.
- [Dav02] M. Davrance and Beaufreton S. und Bollinger J.C. Influence of Carbonates on the Surface Charge of a Natural Solid. *Journal of Colloid and Interface Science*, 249:113–118, 2002.
- [Daw26] A.W. Dawson. -. *Staining Technology*, 1:78 ff., 1926.
- [DeH68] R.T. DeHoff und F.N. Rhines. *Quantitative Microscopy*. McGraw-Hill, Inc., 1968.

- [Deu80] Deutsches Institut für Normung. DIN 52170 Bestimmung der Zusammensetzung von erhärtetem Beton. Technical report, Deutsches Institut für Normung, Beuth Verlag Berlin, 1980.
- [Deu84] Deutscher Beton Verein e.V. *Beton-Handbuch : Leitsätze fuer Bauueberwachung u. Bauausfuehrung*. Bauverlag, Wiesbaden, 1984.
- [Deu01a] Deutsches Institut für Normung. DIN EN 12620 Gesteinskörnungen für Beton. Technical report, Deutsches Institut für Normung, Beuth Verlag Berlin, 2001.
- [Deu01b] Deutsches Institut für Normung. DIN EN 934-2 Zusatzmittel für Beton, Mörtel und Einpressmörtel - Teil 2: Betonzusatzmittel; Definitionen und Anforderungen, Konformität, Kennzeichnung und Beschriftung. Technical report, Deutsches Institut für Normung, Beuth Verlag Berlin, 2001.
- [Deu02] Deutsches Institut für Normung. DIN 4226-100 Gesteinskörnungen für Beton und Mörtel Teil: 100 Recyklierte Gesteinskörnungen. Technical report, Deutsches Institut für Normung, Beuth Verlag Berlin, 2002.
- [Deu04a] Deutsches Institut für Normung. DIN EN 197-1 Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement. Technical report, Deutsches Institut für Normung, Beuth Verlag Berlin, 2004.
- [Deu04b] Deutsches Institut für Normung. EN 206-1 Beton - Teil 1: Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität . Technical report, CEN Europäisches Komitee für Normung, Beuth Verlag Berlin, 2004.
- [Deu05a] Deutsches Institut für Normung. DIN 1045-2 Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton - Teil 2 Festlegung, Eigenschaften Herstellung und Konformität. Technical report, Deutsches Institut für Normung, Beuth Verlag Berlin, 2005.
- [Deu05b] Deutsches Institut für Normung. DIN 1097-6 Prüfverfahren für mechanische und physikalische Eigenschaften von Gesteinskörnungen. Technical report, Deutsches Institut für Normung, Beuth Verlag Berlin, 2005.
- [Deu05c] Deutsches Institut für Normung. DIN EN 196-2 Prüfverfahren für Zement - Teil 2: Chemische Analyse von Zement. Technical report, Deutsches Institut für Normung, Beuth Verlag Berlin, 2005.



- [Dia95] S. Diamond und M.E. Leeman. *Pore Size Distributions in Hardened Cement Paste by SEM Image Analysis*, volume 370 of *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, pages 217–226. Materials Research Society, 1995.
- [Eib00] J. Eibl (Schriftleitung). *Betonkalender 2000*, volume 1. Ernst & Sohn Verlag, 2000.
- [Els95] J. Elsen, N. Lens, T. Aarre, D. Quenard und V. Smolej. Determination of the w/c-Ratio of hardened Cement Paste and Concrete Samples on Thin Sections using Automated Image Analysis Techniques. *Cement and Concrete Research*, 25(4):827–834, 1995.
- [Els99] J. Elsen. Automated air void analysis on hardened concrete. *Proceedings of the 7th euroseminar on microscopy applied to building materials*, pages 539–546, 1999.
- [Erl98] B. Erlin und R.A. Campbell. Paste microhardness - promising technique for estimating water-cement ratio. *ACI Fall Convention*, pages 43–56, 1998.
- [Fai04] V.Y. Fain, B.E. Zaizev und M.A. Ryabov. Metal complexes with alizarin and alizarin red s: Electronic absorption spectra and structure of ligands. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 30(5):365 – 370, 2004.
- [Fal03] J. Falbe und M. Regitz. *CD Roempp Chemie Lexikon*. Thieme-Verlag, 2003.
- [Fed02] Federal Highway Administration, U.S. Department of Transportation. Guidelines for Detection, Analysis, and Treatment of Materials - Appendix B. Internetpublikation, <http://www.tfhrc.gov/pavement/pccp/pubs/01164/appb.htm>, 2002.
- [Fei56] F. Feigl. *Spot tests in organic analysis*. Elsevier, 5., enlarged and rev. engl. ed. edition, 1956.
- [For93] W. Forsling und L. Wu. Surface complexation at hydrous fluorapatit. *Aquatic Sciences*, 55(4):336–346, 1993.
- [Fri59] G.M. Friedman. Identification of carbonate minerals by staining methods. *Journal of Sedimentary Petrology*, 29(1):87–97, 1959.
- [Fri71] G.M. Friedman. *Procedures in sedimentary petrology*, chapter 22, pages 511–530. R.E. Carver, New York, 1971.

- [Fu 86] E. Fu und P. Somasundaran. Alizarin red s as a flotation modifying Agent in Calcite-Apatite Systems. *International Journal of Mineral Processing*, 18:287–296, 1986.
- [Gar03] K. Garbev. *Struktur, Eigenschaften und quantitative Rietveldanalyse von hydrothermal kristallisierten Calciumsilikathydraten (C-S-H Phasen)*. PhD thesis, Universität Heidelberg, 2003.
- [Gre65] S.A. Greenberg, T.N. Chang. Solubility relationships in the calcium oxide-silica-water system at 25°. *The Journal of Physical Chemistry*, 69(1):182–188, 1965.
- [Gut97] G.D. Guthrie und J.W. Carey . A simple Environmentally Friendly, and chemically specific Method for the Identification and Evaluation of the Alkali-Silica Reaction. *Cement and Concrete Research*, 27:1407 – 1417, 1997.
- [Ham05] M. Hammer, P. Stemmermann und G.Beuchle. Patent Nr. 10 2004 061 066.5-52 Festbetonanalyse. Technical report, Deutsches Patentamt, Karlsruhe, 2005.
- [Hea99] T.G. Heath, D.J. Ilett und C.J. Tweed . Thermodynamic Modelling of the Sorption of Radioelements onto Cementitious Materials. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 412:443–449, 1999.
- [Her99] G. Herold. Vorlesungsskript Bautenschutz. Technical report, Institut für Massivbau und Baustofftechnologie, Universität Karlsruhe, 1999.
- [Hir05] C.M. Hirsch. *Untersuchung zur Wechselwirkung zwischen polymeren Fließmitteln und Zementen bzw. Mineralphasen der frühen Zementhydratation*. PhD thesis, Fakultät für Chemie, TU München, 2005.
- [Hof99] G. Hoffmann. CIELab Color Space. Technical report, FH Emden, <http://www.fho-emden.de/hoffmann/cielab03022003.pdf>, 1999.
- [Hol94] A. Holmgren, L. Wu und W. Forsling. Surface hydration of aqueous calcium minerals as studied by Fourier transform Raman and infrared spectroscopy. *Spectrochimica Acta*, 50A(11):1857–1869, 1994.
- [Hol97] A. Holmgren, W. Forsling und L. Wu. An FT-IR Study of Alizarin Red S Adsorbed at the Fluorapatite-Water Interface. *Microchimica Acta*, 14:197–199, 1997.

- [Hol99] A. Holmgren, L. Wu und W. Forsling. Fourier transform infrared and Raman study of alizarin red s adsorbed at the fluorite-water interface. *Spectrochimica Acta Part A*, 55:1721–1730, 1999.
- [Här94] S. Härig, K. Günther und D. Klausen. *Technologie der Baustoffe*. Verlag C.F. Müller, Heidelberg, 1994.
- [Jak98a] U.H. Jakobsen. Understanding the features observed in concrete using various fluorescence impregnation techniques. *Proceedings of the 20th intern. conference on cement microscopy Guadalajara, Mexico*, pages 281–301, 1998.
- [Jak98b] U.H. Jakobsen and P. Laugesen und N. Thaulow. Determination of water to cement ratio in hardened concrete by optical fluorescence microscopy. Technical Report 69, Ramboll-Bulletin, 1998.
- [Jak99] U.H. Jakobsen und N. Thaulow. Combining Optical Fluorescent Microscopy and Scanning Electron Microscopy for the Examination of deteriorated Concrete. *Proceedings of the 7th euroseminar on microscopy applied to building materials*, 1999.
- [Kal02] A.G. Kalinichev und R.J. Kirkpatrick . Molecular dynamics Modeling of Chloride Binding to the Surfaces of Calcium Hydroxide, Hydrated Calcium Aluminate and Calcium Silicate Phases. *Chem. Mater.*, 14:3539 – 3549, 2002.
- [Kie98] B. Kienzler und P. Vejmelka. Geochemische Modellierung der Korrosion von zementierten Abfallprodukten in Salzlösungen. Wissenschaftliche Berichte FZKA 6046, Forschungszentrum Karlsruhe, 1998.
- [Liu98] J.J. Liu und M.S. Khan. Comparison of known and determined water-cement ratios using petrography. *ACI Fall Convention*, pages 11–26, 1998.
- [Mac98] J.J. MacDonald und D.O. Northwood. Rapid estimation of water-cementitious-ratio and chloride ion diffusivity in hardened and plastic concrete by resistivity measurement. *ACI Fall Convention*, pages 57–68, 1998.
- [Mar05] N. Marinoni, A. Pavese, M.Foi und L.Trombino. Characterisation of mortar morphology in thin sections by digital image processing. *Cement and Concrete Research*, 35:1613–1619, 2005.
- [Mer05] Merck KGaA. ChemDat; Die Merck Chemiedatenbank. online, Merck KGaA, 2005.

- [Mül81] G. Müller und M. Raith. *Methoden der Dünnschliffmikroskopie*. Prof.Dr. Pilger TU Clausthal, 1981.
- [Mül96] R.H. Müller. *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*. International Association for Pharmaceutical Technology, 1996.
- [Mül02] H.S. Müller. Vorlesungsscript baustoffkunde und konstruktionsbaustoffe. Institut für Massivbau und Baustoffkunde, TH Karlsruhe, 2002.
- [Mor03] T. Moriguchi, K. Yano, S. Nakagawa und F. Kaji. Elucidation of adsorption mechanism of bone-staining agent alizarin red s on hydroxyapatite by FT-IR microspectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 260:19–25, 2003.
- [Nac98] L. Nachbaur, P.C. Nkinamubanzi, A. Nonat und Mutin, J.C. Electrokinetic properties which control the coagulation of silicate cement suspensions during early age hydration. *Journal of Colloid and Interface Science*, 202:261–268, 1998.
- [Nat55] S. Natelson and R. Penniall. Colorimetric estimation of ultramicro quantities of calcium in human serum as the complex with alizarin. *Analytical Chemistry*, 27(3):434–437, 1955.
- [Nat88] K.C. Natesaiyer und K.C. Hover. Insitu identification of asr products in concrete. *Cement and Concrete Research*, 18:445–463, 1988.
- [Ney73] P. Ney. *Zeta-Potentiale und Flotierbarkeit von Mineralen*. Springer Verlag, 1973.
- [Nor91] Nordtest Method. *Concrete, Hardened: Water-cement ratio*. Nordtest Method, 1991.
- [Pöl82] H. Pöllmann. *Habil.* Uni Ellwangen, 1982.
- [Poo75] A.B. Poole und A. Thomas. A staining Technique for the Identification of Sulphates in Aggregates and Concrete. *Mineralogical Magazine*, 40:315–316, 1975.
- [Ras03] W. Rasband. ImageJ 1.29x. <http://rsb.info.nih.gov/ij/>, 2003. National Institutes of Health, USA.
- [RIL88] RILEM Committee CPC-18. Measurement of hardened concrete carbonation depth. *Mater. Struct.*, 18:453–455, 1988.

- [Sah04] S. Sahu, S. Badger, N. Thaulow und R.J. Lee. Determination of water-cement ratio of hardened concrete by scanning electron microscopy. *Cement and Concrete Composites*, 26:987–992, 2004.
- [Sai97] F. Saito, G. Mi und M. Hanada. Mechanochemical synthesis of hydrated calcium silicates by room temperature grinding. *Solid State Ionics*, pages 101–103, 37–43, 1997.
- [Sal58] S.A. Saltykov. *Stereometriceskaja Metallografija*. Metallurgizdat, 1958.
- [Scr84] K.L. Scrivener. *The Development of microstructure during the hydration of portland cement*. PhD thesis, London, 1984.
- [Sik05a] Sika Deutschland GmbH. Technisches Merkblatt ADDIMENT Beschleuniger BE 2. Technical report, Sika Deutschland GmbH, Leimen, [www.sika-addiment.de](http://www.sika-addiment.de), 2005.
- [Sik05b] Sika Deutschland GmbH. Technisches Merkblatt ADDIMENT Dichtungsmittel DM2. Technical report, Sika Deutschland GmbH, Leimen, [www.sika-addiment.de](http://www.sika-addiment.de), 2005.
- [Sik05c] Sika Deutschland GmbH. Technisches Merkblatt ADDIMENT Stabilisierer ST 3. Technical report, Sika Deutschland GmbH, Leimen, [www.sika-addiment.de](http://www.sika-addiment.de), 2005.
- [Sik05d] Sika Deutschland GmbH. Technisches Merkblatt ADDIMENT Unterwasser-Compound 1. Technical report, Sika Deutschland GmbH, Leimen, [www.sika-addiment.de](http://www.sika-addiment.de), 2005.
- [Sik05e] Sika Deutschland GmbH. Technisches Merkblatt ADDIMENT Verzögerer VZ 1. Technical report, Sika Deutschland GmbH, Leimen, [www.sika-addiment.de](http://www.sika-addiment.de), 2005.
- [sss05] sss. International crystallin s data. DVD reference, 2005.
- [Ste02] D. Stephan und R. Härdtl. Qualitative und quantitative Analyse von erhärtetem Beton. *GDCh-Monographie*, 25:63–68, 2002.
- [Stu04] A. Stumm. *Struktureller Einbau von Zink in Calciumsilikathydrate mit einem  $C/S < 1$  und unterschiedlichem Kristallisationsgrad*. PhD thesis, Universität Fride-riciana zu Karlsruhe, 2004.
- [Tay64] H.F.W. Taylor. *The Chemistry of Cements*. Academic Press, 1964.

- [Tay90] H.F.W. Taylor. *Cement Chemistry*. Academic Press, 1990.
- [Tha82] N. Thaulow, A.D. Jensen, S. Chatterji, P. Christensen und Gudmundsson H. Estimation of the compressive strength of concrete samples by means of fluorescence microscopy. *Nordisk Betong*, 2-4, 1982.
- [Ver00] Verband der Deutschen Zementindustrie (Hrsg). *Zementtaschenbuch 2000*. Verband der Deutschen Zementindustrie, 2000.
- [Ver05] Verband der Deutschen Zementindustrie (Hrsg). *Tätigkeitsbericht 2003 - 2005*. Verband der Deutschen Zementindustrie, 2005.
- [Via01] H. Viallis-Terrisse, A. Nonat und J.C. Petit. Zeta-potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 244:58–65, 2001.
- [Wal79] K. Walz. *Betonherstellung nach DIN 1045*. Beton-Verlag, Düsseldorf, 1979.
- [Wil41] T.W. Williams. -. *Staining Technology*, 16:23 ff., 1941.
- [Wit79] G. Wittke. *Farbstoffchemie*. Verlag Moritz Diesterweg, 1979.
- [Wu 91] L. Wu , W. Forsling und P.W. Schindler. Surface complexation of calcium Minerals in aqueous solution Part 1. *Journal of Colloid and Interface Science*, 147:178–185, 1991.
- [Wu 92] L. Wu und W. Forsling. Potentiometric and Spectrometric study of Calcium and Alzarine Red S complexation. *Acta Chemica Scandinavia*, 46:418–422, 1992.
- [Wu 00] L. Wu , W. Forsling und A. Holmgren. Surface complexation of calcium Minerals in aqueous solution Part 4. *Journal of Colloid and Interface Science*, 224:211–218, 2000.
- [Wu94] L. Wu. *Surface Complexation at calcium Mineral-Water interfaces*. PhD thesis, Luella Schweden, 1994.
- [Zha00] X. Zhang, W. Chang, T. Zhang und C.K. Ong. Nanostructure of calcium silicate hydrate gels in cement paste . *Journal of the American Ceramic Society*, 83(10):2600–2604, 2000.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Vor- und Zuname:	Marcus Hammer
Adresse:	In den Ziegeläckern 2 71332 Waiblingen
Geburtsort:	Waiblingen
Geburtsdatum	22.07.1972
Familienstand:	verheiratet

## Schulbildung

1978 - 1982	Grundschule Grunbach
1982 - 1992	Remstalgymnasium Weinstadt; Abitur

## Hochschulstudium

10/1994 - 09/1995	Vordiplomstudium Chemieingenieurwesen an der Universität Karlsruhe
10/1995 - 09/1996	Vordiplomstudium Bauingenieurwesen an der Universität Karlsruhe; Vordiplom
10/1996 - 09/2000	Hauptdiplomstudium Bauingenieurwesen an der Universität Karlsruhe; Diplom
08/2001 - 08/2004	Doktorand am Forschungszentrum Karlsruhe

# Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.