

Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit hydrophober Schichten im Beton mittels NMR

Von der Fakultät für Bauingenieurwesen
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Udo Antons

Berichter: Universitätsprofessor Dr.-Ing. Michael Raupach
 Universitätsprofessor Dr.-Ing. Wolfgang Breit

Tag der mündlichen Prüfung: 06.01.2017

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online
verfügbar

Danksagung

Diese Arbeit basiert auf den Untersuchungen, welche ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter der Arbeitsgruppe „Erhaltung und Instandsetzung“ des Instituts für Bauforschung an der RWTH Aachen University durchgeführt habe. Ich möchte an dieser Stelle all denen danken, die mich auf meinem Weg begleiteten und unterstützten.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Michael Raupach möchte ich für die Möglichkeit der Promotion und für das in mich gesetzte Vertrauen bedanken. Bei Herrn Prof. Dr.-Ing Wolfgang Breit bedanke ich mich für die Übernahme des Korefferats. Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Oliver Weichold danke ich für eine Vielzahl anregender Gespräche, Diskussionen und die Erkenntnis, dass schlussendlich die Chemie sowohl Ursache als auch Lösung all unserer Probleme ist. Frau Prof. Dr.-Ing. habil. Jeanette Orlowsky möchte ich für das Korrekturlesen und die darauf aufbauenden Anregungen danken.

Das gute kollegiale Verhältnis am Institut für Bauforschung hat erheblich dazu beigetragen, dass ich diese Arbeit erstellen konnte. Ganz besonders möchte ich hier meine Kollegen aus den Arbeitsgruppen 4 und 5 danken, die mir den Rücken frei gehalten haben und fachlich immer zu Diskussionen bereit waren. Dem Laborteam der Arbeitsgruppe 4, und hier besonders Herrn Bernd Cool, danke ich für die unermüdliche und hervorragende Arbeit. Ohne die Unterstützung meiner studentischen Hilfskräfte hätte ich zudem die enorme Anzahl an NMR-Messungen nicht durchführen können.

Ich möchte mich ebenfalls bei der Deutschen Forschungsgesellschaft (DFG) für die Förderung des Projektes „Zur Dauerhaftigkeit von Hydrophobierungen auf Beton“ bedanken, in dessen Rahmen ich diese Arbeit verfassen konnte.

Zu guter Letzt möchte ich meiner Familie für die viele Geduld und das Verständnis danken.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
2.	Grundlagen.....	4
2.1.	Beton	4
2.1.1.	Zement	4
2.1.2.	Reaktion von Zement mit Wasser	5
2.1.3.	Porosität	7
2.1.4.	Chemische Struktur der Porenoberflächen	9
2.1.5.	Transportmechanismen im Beton	10
2.1.5.1.	Wasser	10
2.1.5.2.	CO ₂	12
2.1.6.	Karbonatisierung	12
2.1.7.	Gefüge an der Schalungsoberfläche	17
2.1.8.	Strukturveränderungen bei Temperaturbeanspruchung.....	17
2.2.	Hydrophobierungen.....	19
2.2.1.	Einleitung.....	19
2.2.2.	Alkyltrialkoxysilane	20
2.2.3.	Hydrophobierungscremes	22
2.3.	NMR.....	23
2.3.1.	Grundprinzip.....	23
2.3.2.	NMR Messtechnik	25
2.3.3.	Impulsfolgen.....	26
2.3.4.	Der gemessene Signalzerfall.....	27
2.4.	Analyse des Signalzerfalls.....	29
2.4.1.	Einleitung.....	29
2.4.2.	Einzelwerte und Summenbildung.....	29
2.4.3.	Fitfunktionen	29
2.4.3.1.	Monoexponentieller Fit	29
2.4.3.2.	Bi-exponentieller Fit	30
2.4.3.3.	Inverse Laplace Transformation.....	30
3.	Materialien, Expositionen und Messmethoden.....	32
3.1.	Betonprobekörper	32
3.1.1.	Mischungszusammensetzungen und allgemeiner Herstellungsablauf	32
3.1.2.	Probekörper zur Ermittlung des Hydratationseinflusses	32

3.1.3.	Probekörper zur Ermittlung der Karbonatisierungseinflusses	33
3.1.4.	Probekörper zur Ermittlung der Einflüsse aus UV Strahlung, Temperatur sowie Alkalienlagerung und der Applikation geringerer Wirkstoffmengen	34
3.2.	Untersuchte Hydrophobierungen	34
3.3.	Ablauf der Applikation	35
3.3.1.	Wirkstoffmenge 128 g/m ²	35
3.3.2.	Wirkstoffmengen < 128 g/m ²	35
3.4.	Expositionen	36
3.4.1.	Hydratation	36
3.4.2.	Temperatur	36
3.4.3.	UV Strahlung.....	37
3.4.4.	CO ₂	38
3.4.5.	Alkalien.....	38
3.4.6.	Durchlässigkeitstests	39
3.4.7.	Hydrophobierte Referenzprobekörper	40
3.5.	Untersuchungsmethoden	40
3.5.1.	NMR Messungen	40
3.5.2.	Gewichtsveränderung	42
3.5.3.	Wasseraufnahmekoeffizient nach Karsten	42
3.5.4.	Tropfenaufsatz	43
3.5.5.	Sprühtest zur Bestimmung der hydrophoben Schichtdicke.....	44
3.5.6.	Sprühtest zur Bestimmung der Karbonatisierungstiefe.....	45
3.5.7.	Porenvolumenverteilung durch Quecksilberintrusion.....	46
4.	Ergebnisse und Diskussion.....	47
4.1.	Methodenentwicklung.....	47
4.1.1.	Grundlegende Überlegungen zur NMR Messmethodenentwicklung	47
4.1.2.	Bestimmung der maximal möglichen Amplitude von Wasser	47
4.1.3.	Berechnung des Wassergehalts wassergesättigter Probekörper	49
4.1.4.	Berechnung des Wassergehalts nicht gesättigter Probekörper.....	54
4.1.5.	NMR Messungen zur Porenradienverteilung im Beton	58
4.1.6.	Methode zum Vergleich von Amplituden-Tiefenprofilen bei unterschiedlichen Wassergehalten bzw. Wasserstoffverbindungen	60
4.1.7.	Zusammenfassung der bei der Methodenentwicklung gewonnenen Erkenntnisse	61
4.2.	NMR Messungen vor der Applikation der Hydrophobierungen	62
4.3.	NMR Messungen am hydrophobierten Beton	63

4.3.1.	Eindring- und Reaktionsverhalten von Hydrophobierungsmittel in Beton	63
4.3.2.	Ermittlung der hydrophoben Schichtdicke am wassergesättigten Probekörper	67
4.3.3.	Ermittlung der hydrophoben Schichtdicke während des Eindringens des Hydrophobierungsmittels in den Beton	70
4.3.4.	Zusammenfassung der bei der Messung von hydrophobierten Beton gewonnenen Erkenntnisse	71
4.4.	Einflüsse der Expositionen	72
4.4.1.	Temperatur	72
4.4.2.	UV-Strahlung	73
4.4.3.	CO ₂	75
4.4.3.1.	Beton A (Portlandzement)	75
4.4.3.2.	Beton B (Hochofenzement)	78
4.4.3.3.	Einfluss einer imprägnierenden Hydrophobierung auf die Karbonatisierung	80
4.4.4.	Alkalienlagerung.....	82
4.4.5.	Hydratation	83
4.4.6.	CO ₂ nach Hydratation	85
4.4.7.	Zusammenfassung der Einflüsse der Expositionen auf die hydrophobe Schicht	86
4.5.	Durchlässigkeitstests.....	89
4.5.1.	Umfang der Untersuchungen	89
4.5.2.	Wasseraufnahme von nicht hydrophobiertem Beton	90
4.5.3.	Referenzprobekörper (bei der Applikation nicht karbonatisiert)	94
4.5.4.	Probekörper nach CO ₂ -Beaufschlagung.....	97
4.5.4.1.	Beton A (Portlandzement)	97
4.5.4.2.	Beton B (Hochofenzement)	99
4.5.5.	Probekörper nach UV-Bestrahlung.....	103
4.5.6.	Hydratation	105
4.5.7.	Applikationsmenge < 128 g/m ²	106
4.5.8.	Zusammenfassung der Durchlässigkeitstests	111
5.	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	112
Literatur:		118
Abbildungsverzeichnis.....		124
Anhang:.....		132

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Zementchemische Notation	Bedeutung
Al		Aluminium
Ca		Calcium
Si		Silizium
O		Sauerstoff
Al ₂ O ₃	A	Aluminiumoxid
CaO	C	Calciumoxid
	C ₃ A	Tricalciumaluminat
	C ₄ (A,F)	Calciumaluminatferrit
CaCO ₃	C $\overline{\text{C}}$	Calciumkarbonat
Ca(OH) ₂	CH	Calciumhydroxid
	C ₂ S	Dicalciumsilikat
	C ₃ S	Tricalciumsilikat
	CSH	Calciumsilicathydrat
CaSO ₄	Cs	Calciumsulfat
CO ₂	$\overline{\text{C}}$	Kohlendioxid
Fe ₂ O ₃	F	Eisen(III)-oxid
H ₂ O	H	Wasser
KOH		Kaliumhydroxid
K ₂ SO ₄		Kaliumsulfat
NaOH		Natriumhydroxid
Na ₂ SO ₄		Natriumsulfat
MgO	M	Magnesiumoxid
SiO ₂	S	Siliziumdioxid
Å		Ångström
nm		Nanometer
µm		Mikrometer
mm		Millimeter
Vol.-%		Volumenprozent

Abkürzung	Bedeutung
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
SNR	Signal zu Rausch Verhältnis
w/z-Wert	Wasserzementwert
r.F.	relative Luftfeuchtigkeit
UV	ultraviolette Strahlung
ToW	Dauer des wassergesättigten Zustandes
T2	Spin-Spin-Relaxationszeit
T1	Spin-Gitter-Relaxationszeit

1. Einleitung

Die über die letzten Dekaden stetig schneller voranschreitende Entwicklung in der Baustofftechnologie ermöglicht den Bau immer komplexerer und filigranerer Bauwerke. Aus ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten stiegen jedoch gleichzeitig die Anforderungen an deren Dauerhaftigkeit. Die beim Bau verwendeten Materialien werden über die Nutzungsdauer eines Bauwerks einer Vielzahl von chemischen und physikalischen Angriffen ausgesetzt. Der Wunsch nach einer langen Nutzungsdauer bedingt in vielen dieser Fälle die Ergreifung geeigneter präventiver Schutzmaßnahmen.

Als Schutzmaßnahme gegen Umwelteinflüsse auf zementgebundene Werkstoffe haben sich Oberflächenschutzsysteme, wie sie in der Richtlinie für Schutz und Instandsetzung von Betonbauteilen (RiLi-SiB) des Deutschen Ausschuss für Stahlbeton [DAfStB 2001] definiert sind etabliert. Sie sind darauf ausgelegt schädlichen Einflüssen verursacht von Kohlendioxid, Wasser und vom Wasser transportierten Schadstoffen wie z.B. Chloriden zu minimieren. Für die Wahl eines geeigneten Oberflächenschutzsystems ist neben der zu erwartenden Exposition des Bauwerks und ästhetischen Gesichtspunkten vor allem auch die Dauerhaftigkeit der Schutzmaßnahme selbst von großer Bedeutung.

Aufgrund ihrer Eigenschaft, das Erscheinungsbild eines Bauwerks praktisch nicht zu verändern, sind Hydrophobierungen in vielen Fällen von großem Interesse. Über die Dauerhaftigkeit der in den letzten Dekaden als Wirkstoff der Hydrophobierungsmittel hauptsächlich verwendeten siliziumorganischen Verbindungen gibt es jedoch kontroverse Meinungen. So berichtet [Wendler 2013] über Bauwerksuntersuchungen an hydrophobiertem Natursteinmauerwerk, welches nach 10 bis 15 Jahren einen deutlichen Rückgang der Wirksamkeit aufwies. [Christodoulou et al 2012] untersuchten Betonbrücken in Großbritannien und stellten 20 Jahre nach Applikation noch zufriedenstellende hydrophobe Eigenschaften fest. Untersuchungen an Kaianlagen veröffentlicht von [Schueremans et al 2007] wiesen nach 12 Jahren Exposition in der Wasserwechselzone ebenfalls keine signifikanten Veränderungen der hydrophoben Eigenschaften auf. Im Rahmen einer von [Wittmann und Müller 1996] durchgeführten Recherche im Schweizer Raum ergaben sich für imprägnierte Betonoberflächen Zeiträume von weniger als 6 und über 20 Jahren bis von einem Verlust der Wirksamkeit gesprochen werden konnte. Ähnliche Zeiträume (3 – 25 Jahre) werden von [Meier 2002] aufgeführt.

Als mögliche Ursachen für den eventuellen Verlust der Wirksamkeit werden übergreifend folgende Mechanismen aufgeführt:

- UV-Strahlung
- Staubablagerung
- chemischer Abbau
- Rissbildung
- mechanische Abnutzung der Oberfläche

Abhängig von der Exposition, der chemischen Struktur des verwendeten Hydrophobierungsmittels, der Art und des Zustandes des imprägnierten Substrates sowie des angewendeten Untersuchungsverfahrens werden unterschiedlich starke Auswirkungen der oben aufgeführten Mechanismen beschrieben.

Über einen weiteren entscheidenden Punkt bezüglich Wirksam- und Dauerhaftigkeit einer Hydrophobierungsmaßnahme sind sich viele der Autoren einig:

Hauptursache für eine unzureichende hydrophobe Wirkung ist in den meisten Fällen eine unsachgemäße Anwendung und fehlerhafte Applikation des Hydrophobierungsmittels.

Aufgrund mangelhafter Qualitätskontrollen am Bauwerk wird dieser Sachverhalt zumeist erst nach dem Auftreten von Schäden ersichtlich. [Meier und Wittmann 2005] beschreiben ausführlich Vorgehensweisen zur Minimierung von Applikationsfehlern. Zur Qualitätssicherung werden hierbei an Bohrkernen bestimmte Eindringtiefen und Wasseraufnahmetests an der Oberfläche der imprägnierten Baukörper herangezogen. Als Voraussetzung einer erfolgreichen Hydrophobierungsmaßnahme werden zudem eine flächendeckende Applikation mit einer ausreichenden Wirkstoffmenge und das Erreichen einer möglichst großen Eindringtiefe angesehen.

Von Seiten der Normung [DIN EN 1504] [DIN V 18026] und den im Deutschen Raum angewendeten Richtlinien RiLi-SIB [DAfStb 2001] und ZTV-ING [bast 2007] müssen für die Zulassung von Hydrophobierungsmitteln die in Tabelle 1-1 zusammengestellten Anforderungen erfüllt sein.

Tabelle 1-1: Anforderungen an Hydrophobierungsmittel in Deutschland

Anforderung	RiLi-SIB (DAfStb), ZTV-ING (bast)	DIN EN 1504, DIN V 18026
Reduktion der kapillaren Wasseraufnahme [DIN EN 13580]	Wasseraufnahme < 50 % eines in alkalischer Umgebung gelagerten Probekörpers gegenüber der nicht hydrophobierten Referenz	Wasseraufnahme < 7,5 % im Vergleich mit unbehandelter Probe
Alkalienstabilität [DIN EN 13580]		Wasseraufnahme < 10 % im Vergleich mit unbehandelter Probe
Frost- und Frost- Tausalz widerstand [DIN EN 13581]	Masseverlust 15 Zyklen später als bei nicht imprägnierter Probe	Masseverlust 20 Zyklen später als bei nicht imprägnierter Probe
Eindringtiefe	Anhand der zur Reduktion der kapillaren Wasseraufnahme benötigten hydrophoben Schichtdicke	Anhand der zur Einhaltung des Absorptionskoeffizienten benötigte hydrophobe Schichtdicke, Klasse I: < 10 mm Klasse II: ≥ 10 mm
Trocknungsgeschwindigkeit [DIN EN 13579]	-	Klasse I: > 30 % Klasse II: > 10 %

Die Definition der notwendigen hydrophoben Schichtdicke erfolgt über die Prüfung der Reduktion der Wasseraufnahme und Alkalienstabilität im Labor. Die zur Einhaltung der Kriterien an einem Beton C (0,45) im Falle der Richtlinien bzw. C(0,70) [DIN EN 1766] im Falle von [DIN EN 1504] benötigte Schichtdicke ist später bei der Anwendung am Bauwerk maßgebend. Das für Mauerwerk anzuwendende [WTA Merkblatt 3-17] macht die notwendige hydrophobe Schichtdicke hingegen von der Saugfähigkeit des am Bauwerk vorliegenden Substrates abhängig.

Für die am Bauwerk notwendige Kontrolle der erreichten Eindringtiefe des Hydrophobierungsmittels wird auf die Entnahme von Bohrkernen nach [DIN EN 12504-1] verwiesen oder alternativ [DIN EN 1504] eine Sichtprüfung des flächenabhängigen Verbrauchs nach [DIN EN ISO 2808]

vorgeschlagen. Die Überprüfung der Wirksamkeit soll über das Prüfverfahren nach Karsten [RILEM Commission 25-PEM 1980] erfolgen. Ausnahme macht hier die ZTV-ING [bast 2007] welche ein Verfahren basierend auf der Veränderung des messbaren Stromflusses durch eine Kontrollflüssigkeit vorschreibt. Die Anforderungen an die Häufigkeit der Untersuchung gehen hierbei von einmal nach Applikation [DIN EN 1504] bis hin zu über die Zeit kleiner werdenden Intervallen [bast 2007] weit auseinander.

Die hier beschriebenen Sachverhalte verdeutlichen, dass aufgrund der meist phänomenologischen Betrachtungsweise die Ursache und Abläufe der Schadensmechanismen nicht ausreichend untersucht sind. Am Bauwerk laufen viele der oben genannten Mechanismen gleichzeitig ab, was mitunter dazu führen kann, dass die eigentliche Hauptursache des Verlustes der hydrophoben Eigenschaften verborgen bleibt. Klärung kann hier nur die getrennte Betrachtung der einzelnen Mechanismen und die Aufdeckung der zugrundeliegenden Abläufe sein.

Diese Arbeit befasst sich mit den beiden wesentlichen Fragen bezüglich der Dauerhaftigkeit einer Hydrophobierungsmaßnahme:

- Welche Mechanismen haben einen negativen Einfluss auf die Wirksamkeit einer Hydrophobierungsmaßnahme als Barriere gegenüber flüssigem Wasser?
- Gibt es Möglichkeiten zur Verbesserung der Qualitätskontrolle im Rahmen der Durchführung einer Hydrophobierungsmaßnahme am Bauwerk?

Auswirkungen auf die Wirksamkeit hydrophober Schichten werden hierbei separat nach dem jeweiligen Mechanismus betrachtet. Hierfür werden mehr als 350 Probekörper auf Basis zweier Betone mit sieben Hydrophobierungsmitteln behandelt und hinsichtlich der Auswirkungen von

- Temperatur,
- UV-Strahlung,
- Karbonatisierung,
- Alkalien,
- Hydratation und
- geringer Applikationsmenge

untersucht.

Des Weiteren werden Methoden entwickelt, welche es ermöglichen direkt im Anschluss an die Applikation die Eindringtiefe der Hydrophobierungsmittel und damit einhergehend die später am Bauwerk vorliegende Dicke der hydrophoben Schicht zerstörungsfrei zu bestimmen, anhand von Feuchteprofilen Veränderungen der hydrophoben Schicht festzustellen und den Wassergehalt im Beton tiefenabhängig zu bestimmen. Mit diesen Methoden sollen Einflüsse auf die Dauerhaftigkeit von Hydrophobierungsmaßnahmen aufgedeckt und eine neue Stufe der Qualitätssicherung bei der Anwendung am Bauwerk erreicht werden.

2. Grundlagen

2.1. Beton

2.1.1. Zement

Zusammensetzungen, Anforderungen und Eigenschaften der in Deutschland zur Anwendung kommenden Normalzemente sind in [DIN EN 197] geregelt. Die DIN EN 197-1 unterscheidet in diesem Zusammenhang fünf Hauptzementarten:

Portlandzement	CEM I
Portlandkompositzement	CEM II
Hochofenzement	CEM III
Puzzolanzement	CEM IV
Kompositzement	CEM V

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Betone basieren auf Portlandzement und Hochofenzement. Diese beiden Zementarten sollen im Folgenden näher beschrieben werden.

Der Klinker des Portlandzements besteht nach Massenanteilen zu mindestens zwei Dritteln aus den Calciumsilicaten Alit ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ bzw. C_3S) und Belit ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ bzw. C_2S). Den Rest bilden Aluminium und Eisen enthaltende Klinkerphasen, das Tricalciumaluminat ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ bzw. C_3A) und das Tetracalciumaluminatferrit ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ bzw. $\text{C}_4(\text{A},\text{F})$) sowie geringe Anteile anderen Verbindungen. Das Massenverhältnis von Calciumoxid (CaO) zu Siliziumdioxid (SiO_2) muss bei Portlandzementen mindestens 2,0 betragen. Zur Unterbindung von Magnesiatreiben darf zudem der Massenanteil an Magnesiumoxid (MgO) 5,0 % nicht überschreiten.

Der für die Herstellung von Hochofenzement benötigte Hüttensand entsteht durch schnelles Abkühlen einer Schlackenschmelze, welche im Hochofen beim Schmelzen von Eisenerz anfällt. Der Hüttensand soll nach Massenanteilen mindestens zwei Drittel glasig erstarrte Schlacke enthalten und im fein gemahlene Zustand (glasartig amorph) latent hydraulische Eigenschaften aufweisen. Seine Zusammensetzung muss zudem mindestens aus zwei Dritteln CaO , MgO und SiO_2 bestehen. Den Rest bilden Aluminiumoxid (Al_2O_3) und geringe Anteile anderer Verbindungen. Das Massenverhältnis von CaO und MgO bezogen auf das SiO_2 muss bei Hochofenzementen größer als 1,0 sein.

Für die Zusammensetzung der Normalzementarten gibt DIN EN 197-1 vor, dass neben den Hauptbestandteilen in Massenanteilen noch bis zu 5% anorganische Nebenbestandteile, welche beim Brennprozess des Klinkers gebildet werden können, enthalten sein dürfen. Ein weiterer Bestandteil ist der Erstarrungsregler Calciumsulfat (CaSO_4 bzw. Cs) welcher hingegen auf die Nebenbestandteile nicht angerechnet wird.

Bei Hochofenzementen wird ein Teil des Portlandzementklinkers durch Hüttensand substituiert. Auf Basis ihres Hüttensandgehaltes erfolgt nach DIN EN 197-1 für Hochofenzemente eine weitere Unterscheidung in drei Normalzementarten:

CEM III/A	36 – 65 % Hüttensandanteil
CEM III/B	66 – 80 % Hüttensandanteil
CEM III/C	81 – 95 % Hüttensandanteil

Der jeweilige Rest besteht aus Portlandzement, welcher als Lieferant des CH zur Anregung der latent hydraulischen Reaktion benötigt wird. Des Weiteren sind in Massenanteilen bis zu 5% anorganische Nebenbestandteile sowie Cs enthalten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde neben Portlandzement ein Hochofenzement CEM III/A mit einem Hüttensandanteil von 61 M.-% verwendet.

2.1.2. Reaktion von Zement mit Wasser

Vermischt man Zement mit Wasser wird der sogenannte Zementleim gebildet [Henning und Knöfel 2012]. Bei der Reaktion von Zement mit Wasser lassen sich zwei chemischen Reaktionen voneinander unterscheiden.

Unmittelbar nach dem Kontakt der Calciumsilicate und des freien Kalks (CaO) mit Wasser und solange die Reaktionspartner zur Verfügung stehen, wird durch Hydrolyse Ca^{2+} und OH^- -Ionen gebildet (Reaktion (1)), welche den pH-Wert des Wassers bei Sättigung auf $\text{pH} = 12,5$ ansteigen lassen. Durch die Reaktion weiterer in geringen Mengen im Zement vorkommender Alkalien (Na_2SO_4 , K_2SO_4) wird Natriumhydroxid (NaOH) und Kaliumhydroxid (KOH) gebildet, wodurch der pH-Wert weiter ansteigt ($\text{pH} > 13,0$).



Die für die Festigkeitsentwicklung wesentlichen Verbindungen, welche bei der Hydratation des Zementklinkers gebildet werden, sind Calciumsilicathydrate (CSH). Diese entstehen aus den Portlandzementklinkerphasen Alit und Belit sowie beim Hochofenzement zusätzlich aus latent hydraulischen Calciumaluminosilicaten bzw. Calciumsilicaten unterschiedlichster stöchiometrischer Zusammensetzung. Bei der Reaktion von Alit, Belit sowie bei den Calciumsilicaten des Hüttensandes mit Wasser wird als zweites Produkt Calciumhydroxid (CH) auch Portlandit genannt gebildet.



Das Calcium zu Silizium Molverhältnis (C/S-Verhältnis) der CSH Phasen ist, wie den Reaktionen (2) und (3) zu entnehmen, von der eingebundenen bzw. zur Verfügung stehenden Menge Wasser abhängig. Variiert x zwischen 0,5 bis 1,5 und y gleichzeitig zwischen 0,5 bis 2,5 bilden sich blättchenförmige Strukturen, die CSH(I)-Phasen aus. Bei einer Variation von x zwischen 1,5 bis 2,0 und y zwischen 1,0 bis 4,0 werden hingegen faserige Bündel aus aufgerollten CSH Folien mit eingelagertem CH, die CSH(II)-Phasen gebildet. CSH(I)-Phasen weisen ein C/S- Verhältnis von 0,8 bis 1,5 auf. Aufgrund des eingelagerten CH liegt das C/S-Verhältnis von CSH(II)-Phasen hingegen mit 1,0 bis 2,0 etwas höher.

Bei der Reaktion des Hüttensandes mit Wasser zu CSH-Phasen fällt gegenüber der Hydratation von Alit und Belit wesentlich weniger CH an. Zudem ist eine Reaktion nur möglich, wenn durch die Alkalität des Wassers die Bestandteile der glasartig amorphen Hüttensandkörner in Lösung gehen können. Die unter diesen Bedingungen gebildeten CSH-Phasen weisen meist ein C/S-Verhältnis von 0,9 bis 1,6 auf. Steht aus anderen Quellen CH zur Verfügung können auch kalkreichere Phasen mit einem C/S-Verhältnis zwischen 1,5 bis 1,8 gebildet werden.

Um eine unerwünscht schnelle Reaktion des C_3A und des $C_4(A,F)$ zu unterbinden wird dem Zement Cs als Erstarrungsregler hinzugegeben. Die unter diesen Bedingungen entstehenden Reaktionsprodukte werden vom Sulfatangebot beeinflusst. CH fällt bei der Hydratation von C_3A und $C_4(A,F)$ nicht an.

Steht eine ausreichende Menge an Cs zur Verfügung wird bei der Reaktion Ettringit, ein nadelförmig prismatisches Trisulfat, gebildet (4).



Sinkt der Sulfatgehalt im Wasser auf weniger als $2,35 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{Liter}$ wandelt sich das Trisulfat zum Monosulfat um. Grundsätzlich ist die vollständige Umsetzung von C_3A zu Ettringit anzustreben, um bei einem späteren Anstieg des Sulfatgehaltes im Beton (z.B. verursacht durch Grund- oder Abwässer) Treiberscheinungen durch die Umwandlung von Monosulfat zu Trisulfat (Ettringittreiben) zu verhindern. Die bei der Hydratation von $C_4(A,F)$ gebildeten Produkte ähneln denen des C_3A . Die Reaktionen laufen aufgrund des vorhandenen Eisens jedoch langsamer ab.

Die beschriebenen Reaktionen der einzelnen Komponenten laufen bei der Hydratation von Zement mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten parallel oder zeitlich versetzt ab. Zudem beeinflussen sich die Reaktionen und deren Reaktionsprodukte gegenseitig. Sie bewirken zunächst ein Ansteifen und darauf folgend ein Erhärten des Zementleims zum Zementstein. In Abbildung 2-1 ist die Tendenz der anteilmäßigen Entwicklung der einzelnen Phasen nach [Stark et al. 2003] abgebildet. Aufgrund des Fokus dieser Arbeit sind insbesondere strukturelle Veränderungen, welche im Zeitraum 5 – 56 Tage nach Reaktionsbeginn ablaufen, von Relevanz. Auf die Beschreibung der Abläufe vor diesem Zeitraum wird an dieser Stelle verzichtet.

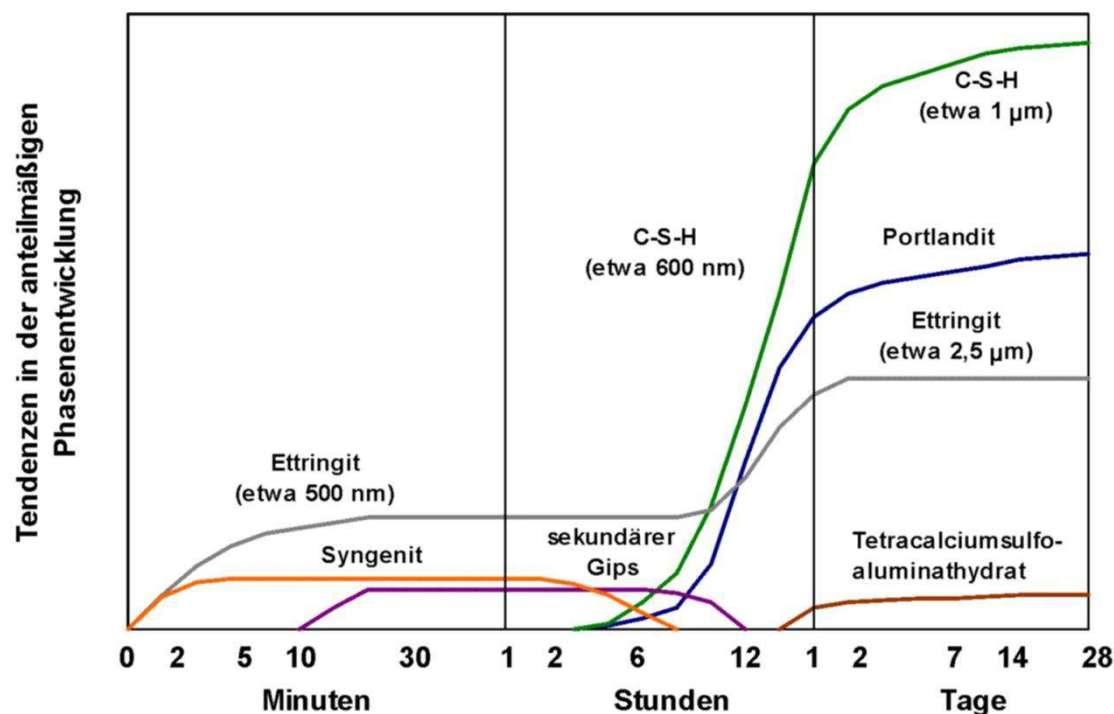


Abbildung 2-1: Erweitertes Schema zur Hydratation von Portlandzement [Stark et al 2003]

Wie in Abbildung 2-1 zu erkennen, werden 5 Tage nach Reaktionsbeginn hauptsächlich weitere CSH-Phasen und mit ihnen einhergehend CH gebildet. Die bis zu diesem Zeitpunkt noch stumpfnadeligen CSH-Phasen wachsen bei geeigneten Umgebungsbedingungen zu spitznadeligen

Hydratationsprodukten mit einer Länge von bis zu 1,5 µm heran. Das gleichzeitig anfallende Portlandit geht entweder in Lösung oder wird in die sich verdichtende Zementsteinmatrix eingebunden. Des Weiteren können Ettringitkristalle auf eine Länge von bis zu 2,5 µm anwachsen. Aufgrund der räumlichen Begrenzung innerhalb des erstarrenden Betons ist ein ungestörtes Kristallwachstum nur selten möglich. Vielmehr werden die Zwischenräume der sich ausbildenden Zementsteinmatrix durch die Reaktionsprodukte verdichtet.

Der in Abbildung 2-1 dargestellte Hydratationsverlauf wird verlangsamt wenn das für die Reaktionen notwendige Wasser nicht mehr in ausreichender Menge zur Verfügung steht [Adam 2006].

2.1.3. Porosität

Im Zementstein des Betons liegt eine Vielzahl unterschiedlichster Poren vor. Ihre Größenordnungen variieren vom Nanometer- bis in den Millimeterbereich. In einem Beton ohne künstlich generierte Luftporen können Poren auf Basis ihrer Durchmesser und der Ursache ihrer Entstehung in drei unterschiedliche Arten einteilt werden:

Verdichtungs- bzw. Luftporen entstehen durch beim Mischprozess eingetragene Luft, welche bei der Verdichtung des Betons nicht entweichen konnte. Aufgrund ihres Durchmessers von 1 µm bis hin zu 10 mm und der meist kugeligen Form sind sie bei ausreichender Größe mit bloßem Auge gut zu erkennen. Mit ansteigendem Durchmesser wird ihr Volumen durch Hydratation nur unwesentlich beeinflusst.

Kapillarporen sind für den Transport von Medien durch den Beton verantwortlich. Die Menge der im Beton vorhandenen Kapillarporen ist bei gleicher Zementart und gleichem Hydratationsgrad hauptsächlich vom Wasserzementwert (w/z-Wert) abhängig. Sie werden durch überschüssiges Wasser, welches weder chemisch eingebunden noch physikalisch gebunden werden konnte gebildet. Kapillarporen sind unregelmäßig geformt und verteilen sich als weit verzweigtes Netzwerk über den Zementstein. Der Durchmesser der Kapillaren liegt zwischen 10 nm bis 100 µm. Das anfängliche Erscheinungsbild des Kapillarporensystems wird durch die Hydratation des Zements noch stark beeinflusst. CSH-Phasen und Ettringitkristalle können in die Freiräume hineinwachsen. Portlandit fällt aus dem übersättigten Wasser in den Kapillaren aus und bildet auf den Porenwandungen plattenartige Kristalle. Unterhalb eines w/z-Werts von ca. 0,4 liegt für die vollständige Reaktion nicht genügend Wasser vor und der bei Beginn noch vorhandene Kapillarporenraum wird von Hydratationsprodukten überwachsen. Bei w/z-Werten größer 0,4 bleibt hingegen überschüssiges Wasser im Zementstein zurück und bildet das Kapillarporensystem.

Gelporen sind die kleinsten Poren im Beton. Sie stellen den Bereich zwischen den nadelförmigen CSH-Phasen dar und haben einen Durchmesser von meist weniger als 50 nm. Aufgrund ihrer Größe wird in ihnen Wasser physikalisch (durch Absorption auf den Kristalloberflächen) gebunden. Dieses Gelporenwasser kann jedoch durch Temperatureinwirkung (105 – 125 °C) verdampft werden. Gelporen werden durch die Hydratationsprodukte gebildet. Die bei der Hydratation vorherrschenden Bedingungen beeinflussen somit ihre Porenradienverteilung. Der Übergang vom Gelporen- zum Kapillarporenraum ist fließend. Die Hydratationsprodukte wachsen zunächst in den Kapillarporenraum hinein und wandeln diesen durch Kristallwachstum zu einem Übergangsbereich und bei weiterer Verdichtung zum Gelporenraum um.

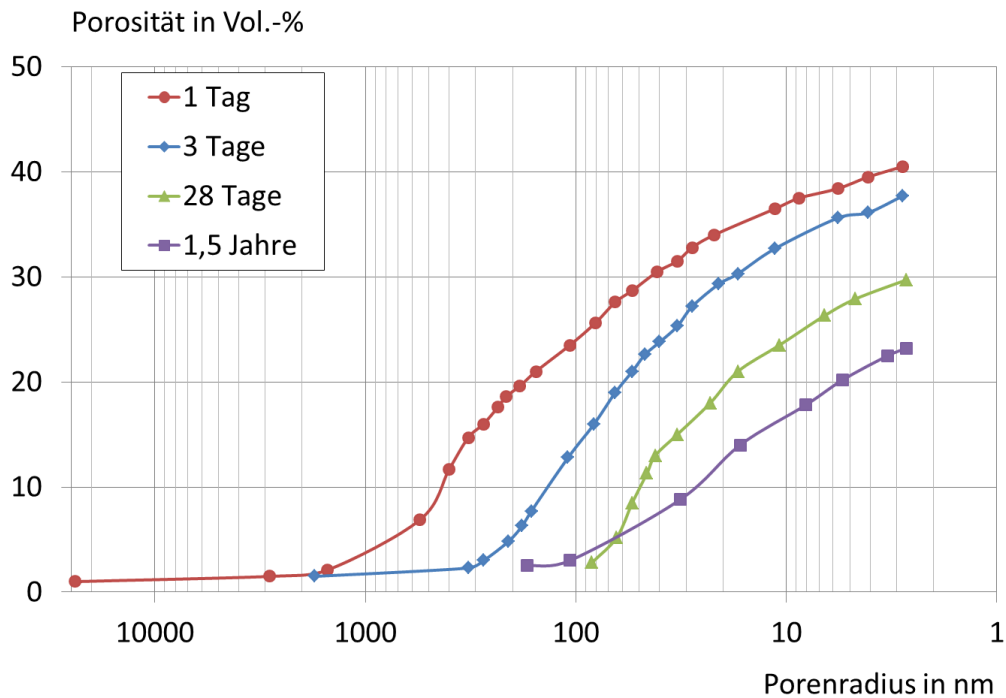


Abbildung 2-2: Untersuchungen zur Entwicklung des Porenraums eines Portlandzementes mittels Quecksilberintrusion nach 1, 3 und 28 Tagen sowie nach 1,5 Jahren nach Anmischung [Taylor 1997]

In Abbildung 2-2 ist die Abnahme des Porenraumvolumens und die Verschiebung der Porengrößen hin zu kleineren Porenradien nach [Taylor 1997] in Abhängigkeit von der Zeit gegenübergestellt. Mit zunehmendem Wachstum der CSH Phasen (ab ca. 24 Stunden nach Wasserzugabe) nimmt das Kapillarporenvolumen und somit das gesamte Porenvolumen ab. Gleichzeitig steigt der Anteil an Gelporen im Porenvolumen an. Nach [Powers 1958] strebt der Gelporenanteil des Zementsteins eines Portlandzementes mit zunehmender Hydrationsdauer gegen 26 Vol.-%.

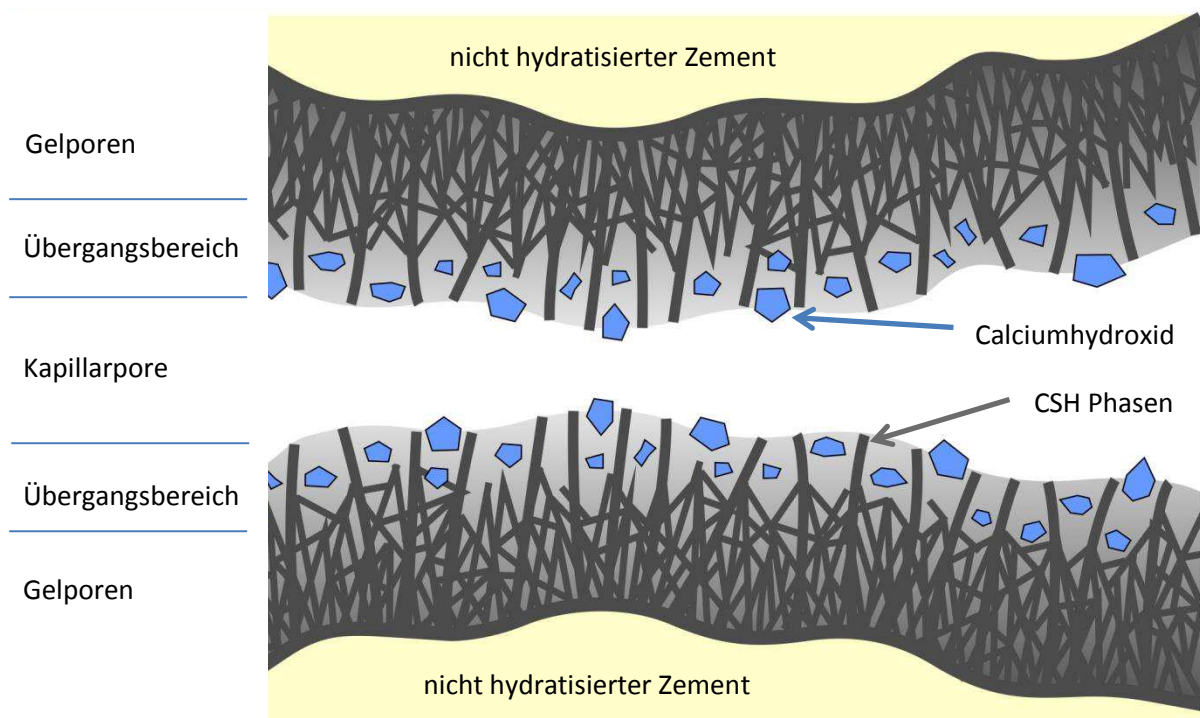


Abbildung 2-3: Portlandzementsteinmatrix

In Abbildung 2-3 und Abbildung 2-4 sind Zementsteingefüge von Portland und Hochofenzement nach [Bier 1988] dargestellt. Im Vergleich beider Abbildungen ist gut zu erkennen, dass die Portlandzementsteinmatrix (Abbildung 2-3) eine größere Menge an CH aufweist. Es liegt im Porenraum in kristalliner Form vor. Zusätzlich wurde durch das Wachstum der CSH-Phasen weiteres CH in die Zementsteinmatrix eingebaut. Aus dem im Porenraum vorliegenden CH resultiert beim Portlandzement im Übergangsbereich von Kapillar- zu Gelporen eine gegenüber dem Hochofenzement größere Struktur mit größeren Porenradien.

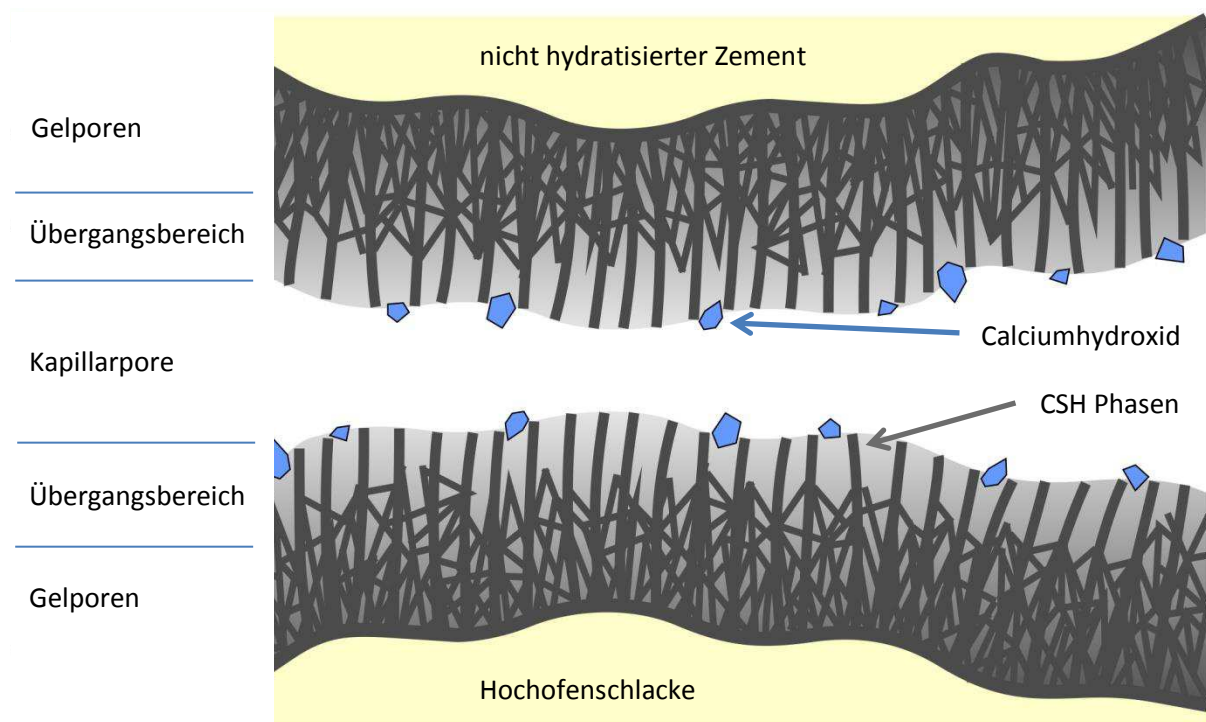


Abbildung 2-4: Hochofenzementsteinmatrix

2.1.4. Chemische Struktur der Porenoberflächen

Die bei der Betrachtung des Zementsteins an dessen Oberflächen festzustellenden Strukturen sind hauptsächlich Si-OH-Gruppen, Si-O-Si-Gruppen und Al-O-Al-Gruppen. Die chemischen Eigenschaften der Oberflächen werden hierbei hauptsächlich von den Si-OH-Gruppen der CSH-Phasen beeinflusst [Viallis-Terrisse et al. 2001]. Diese verlieren im Beton, aufgrund der hohen Alkalität der Porenlösung, fast gänzlich ihre Wasserstoffatome (Deprotonierung). In Folge dessen sind die Oberflächen des Zementsteins negativ geladen (Si-O^-) und weisen somit eine hohe Polarität auf. Diese Eigenschaft ermöglicht die Anlagerung von Ca_2^+ -Ionen aus der Porenlösung, die physikalische Bindung von Wasser und die Reaktion mit Hydrophobierungsmitteln.

2.1.5. Transportmechanismen im Beton

2.1.5.1. Wasser

Der Transport von Wasser durch den porösen Zementstein des Betons wird durch parallel ablaufende Adsorption und Desorption an den Porenwandungen beeinflusst. Neben dem Porenvolumen und der Porenradienverteilung sind vor allem der Sättigungsgrad des Betons sowie die Art und Menge des Wasserangebots für den Transport von entscheidender Bedeutung. Generell kann im Beton zwischen chemisch gebundenem, physikalisch gebundenem sowie freiem Wasser unterschieden werden.

Chemisch gebundenes Wasser ist Bestandteil der Hydratationsprodukte und soll hier unter der Annahme, dass die Hydratation des Zementes weitestgehend abgeschlossen ist und somit kein weiteres Wasser chemisch gebunden werden kann, nicht weiter betrachtet werden.

An der Oberfläche der Porenwandungen werden Wassermoleküle adsorptiv über Wasserstoffbrückenbindungen und van der Waals-Kräfte physikalisch gebunden. Der Einfluss der van der Waals-Kräfte wird jedoch von Molekülschicht zu Molekülschicht mit zunehmendem Abstand zur Porenwandung geringer [Brunauer et al 1938]. Bis zu einem Porendurchmesser von ca. 100 nm kann davon ausgegangen werden, dass sämtliches Porenwasser im Einfluss der Porenwandungen steht. Freies Wasser, ohne Porenwandungseinfluss, ist bei ausreichendem Füllgrad somit erst in Poren mit Durchmessern größer 100 nm anzutreffen.

Wasser kann als Wasserdampf oder flüssig durch den Porenraum transportiert werden. Der Transport von Wasserdampf ist ein diffusionsgesteuerter Prozess und unterliegt den Fick'schen Gesetzen. Antreibende Kraft der Wasserdampfdiffusion ist ein Wasserdampfpartialdruck- oder Konzentrationsgefälle. Das 1. Fick'sche Gesetz beschreibt die Massenstromdichte für stationäre Verhältnisse mit zeitlich konstanten Rahmenbedingungen (5), das 2. Fick'sche Gesetz berücksichtigt zusätzlich instationäre Verhältnisse (6).

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (5)$$

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (6)$$

Mit:

J:	Teilchenstromdichte [mol/m ² s]
D:	Diffusionskoeffizient [m ² /s]
dc/dx:	Konzentrationsgradient [mol/m ⁴]

Die Wassermoleküle in der Luft kollidieren auf ihrem Weg durch das Porensystem mit den Porenwandungen und können dort adsorbiert werden. Gleichzeitig desorbiert Wasser von der Porenwandung in die Luft des Porenraums. Von einem Sättigungs- bzw. Trocknungsprozess wird gesprochen, wenn die adsorbierten und desorbierten Wassermengen nicht im Gleichgewicht stehen. Bis zu einer relativen Luftfeuchte von 45 – 50 % wird Wasserdampf aus der Luft hauptsächlich physikalisch in Schichten aus wenigen Moleküllagen an den Oberflächen der Poren gebunden [Brunauer et al 1938]. Kleinere Poren (Gelporen) sind zu diesem Zeitpunkt meist schon mit Wasser gefüllt. Bei höheren Luftfeuchten kommt es zur Adsorption weiterer Molekülschichten. Abhängig von den hygroskopischen Eigenschaften des Betons kondensiert ab einer relativen Luftfeuchte von 90 – 99 % freies Wasser, welches nicht mehr im Einfluss der Porenwandung steht, jedoch weiterhin Oberflächenwechselwirkungen unterliegt. Eine Sättigung des Betons ist lediglich bei einer

Luftfeuchte von 100 % oder Lagerung im flüssigen Wasser möglich. Bei relativen Luftfeuchten unter 100 % desorbiert aus einem gesättigten Beton bereits mehr freies Wasser als adsorptiv gebunden werden kann [Kießl 1983].

Im Gegensatz zum Wasserdampftransport, welcher aufgrund der Größe des einzelnen Wassermoleküls in der Luft über nahezu den gesamten Porenraum abläuft, wird der Transport des flüssigen Wassers lediglich vom Kapillarporenraum bestimmt. Die für den Kapillarttransport verantwortliche Kraft beruht hierbei auf der Benetzbarkeit der Porenwandungen. Beeinflusst wird die Benetzbarkeit von der Oberflächenspannung des Wassers und der freien Oberflächenenergie der Kapillarporenwandungen. Ist die Oberflächenenergie der Kapillarporenwandungen größer oder gleich der Oberflächenspannung des Kapillarporenwassers spreitet das Wasser auf der Oberfläche und es kommt zum kapillaren Saugen [Zisman 1963]. Ist die Oberflächenenergie kleiner als die Oberflächenspannung des Kapillarporenwassers kann die Oberfläche nicht vom Kapillarporenwasser benetzt werden. Sie wirkt in diesem Fall hydrophob und kapillares Saugen wird unterbunden. Die Benetzung kann bei hydrophoben Verhältnissen durch das Aufbringen einer äußeren Kraft, zum Beispiel durch den Druck einer ausreichend hohen Wassersäule, erzwungen werden.

Neben der Oberflächenspannung der Flüssigphase und der Oberflächenenergie der Festphase hat auch der Zustand der Gasphase einen Einfluss auf das kapillare Saugen. Die Interaktion aller drei Phasen kann durch den nach der Gleichung von Young zu berechnenden Kontaktwinkel Θ (7) beschrieben werden.

$$\cos(\Theta) = \frac{\sigma_{\text{fest-gasförmig}} - \sigma_{\text{fest-flüssig}}}{\sigma_{\text{flüssig-gasförmig}}} \quad (7)$$

Die Grenzflächenspannungen Fest-Gasphase sowie Flüssig-Gasphase sind aus baupraktischer Sicht nicht zu beeinflussen. Die Grenzflächenspannung Fest-Flüssig kann durch die Applikation geeigneter chemischer Verbindungen jedoch verändert werden.

Unter der Annahme eines Zylinderrohrs mit konstantem Durchmesser kann sowohl die maximale Steighöhe $h_{\max}$ (8) als auch die Steighöhe des Wassers abhängig von der Zeit (9) berechnet werden.

$$h_{\max} = \frac{2 \cdot \sigma_{\text{fest-flüssig}} \cdot \cos \Theta}{\rho \cdot g \cdot r} \quad (8)$$

$$h(t) = \sqrt{\frac{\sigma_{\text{fest-flüssig}} \cdot r}{2 \cdot \eta}} \cdot \sqrt{t} \quad (9)$$

Mit:	$\sigma_{\text{fest-flüssig}}$:	Oberflächenspannung [Pa]
	Θ :	Kontaktwinkel [°]
	ρ :	Dichte der Flüssigkeit [kg/m³]
	g :	Erdbeschleunigung [m/s²]
	r :	Radius des Zylinderrohrs [m]
	η :	Viskosität der Flüssigkeit [kg/(m s)]
	t :	Zeit [s]

Um diese auf Basis vereinfachter Annahmen hergeleiteten Gleichungen auf die Verhältnisse im Beton anwenden zu können muss nach [Meng 1993] ein effektiver Porenradius berechnet werden. Darauf aufbauend präsentierten [Sasse und Riecken 1996] ein Simulationsprogramm zur Berechnung des

kapillaren Saugens. Neben Porenradien und Viskosität wurden hier ebenfalls der im Beton vorliegende Wassergehalt und Wechselwirkungen zwischen den Kapillaren berücksichtigt.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zum Wassertransport an hydrophobiertem Beton ist die Frage des effektiven Porenradius von untergeordneter Bedeutung. Vielmehr muss geklärt werden, ob es zu einem Transport über die flüssige Phase (kapillares Saugen) oder über die Gasphase (Wasserdampfdiffusion) kommt. Hierfür ist die Bestimmung des Massenstroms am aussagekräftigsten, da bei gleicher Porosität des Betons die über Wasserdampfdiffusion transportierte Wassermenge gegenüber der über kapillares Saugen transportierten wesentlich kleiner ausfällt.

2.1.5.2. CO₂

Vergleichbar mit dem Transport des Wasserdampfs durch die Luft im Porenraum unterliegt das CO₂ der Luft ebenfalls den Fick'schen Gesetzen. Auf dem Weg durchs Kapillarporensystem kollidiert das CO₂ mit festen und flüssigen Oberflächen. Im Fall der Kollision mit flüssigem Wasser kann es zu einer Reaktion der beiden Moleküle kommen. Auf die daraufhin ablaufenden Reaktionen soll im folgenden Kapitel weiter eingegangen werden.

2.1.6. Karbonatisierung

Das für die Karbonatisierung notwendige CO₂ gelangt wie unter 2.1.5.2 beschrieben in der Gasphase über das Kapillarporensystem in den Beton. Für die eigentliche Karbonatisierung muss es zunächst im Porenwasser in Lösung gehen. Es reagiert dort mit Wasser zur Kohlensäure(H₂CO₃) (Reaktion (10)).



Die weiteren chemischen Reaktionen sind vom jeweiligen Reaktionspartner der Kohlensäure abhängig. Die schnellsten Reaktionsgeschwindigkeiten liegen hierbei bei der Reaktion mit den ebenfalls in der Porenlösung vorhandenen Alkalien Ca(OH)₂, NaOH, KOH und Mg(OH)₂ vor (Reaktionen (11), (12), (13) und (14)).



Die Umwandlung des CH zum Calciumkarbonat ist aufgrund der in der Porenlösung und im Zementstein vorhandenen Menge an CH am häufigsten. Durch die Reaktion sinkt der CH-Gehalt in der Porenlösung und weiteres, im Zementstein kristallin vorliegendes CH geht in Lösung. Das im Porenraum auskristallisierte Calciumkarbonat weist gegenüber dem CH ein 11 % größeres Volumen auf, woraus eine Verdichtung des Porenraums resultiert.

Die übrigen gebildeten Karbonate kristallisieren als Kristallsoda (Na₂CO₃ · 10 H₂O, Natriumkarbonat), Kaliumkarbonat Dihydrat oder basisches Magnesiumcarbonat (4 MgCO₃ · Mg(OH)₂ · 4-5 H₂O) ebenfalls im Porenraum aus.

Die CSH-Phasen können ebenfalls mit der Kohlensäure reagieren. Da sie in der Zementsteinmatrix als Feststoff vorliegen erfolgt die Reaktion auf deren Oberfläche (topochemische Reaktion). Hierbei kommt es, wie beim CH, zu einer Bildung von Calciumkarbonat. Als zweites Reaktionsprodukt entsteht ein amorphes und poröses Kieselsäuregel (Reaktion (15)) dessen Porenradienverteilung jeweils ein Maximum bei 5 nm bzw. zwischen 200 bis 400 nm [Eitel 1954] aufweist.



Zunächst wird bei der Reaktion von Kohlensäure mit den CSH-Phasen das in die Kristallstruktur eingebundene Calciumoxid herausgelöst und zu Calciumkarbonat umgewandelt. Die zurückbleibende SiO_2 -Struktur hat nun die Möglichkeit sich neu zu organisieren. Aus ihrem vormals schichtartigen Aufbau wird ein dreidimensionales Gerüst, ein poröses Gel [Bier 1988].

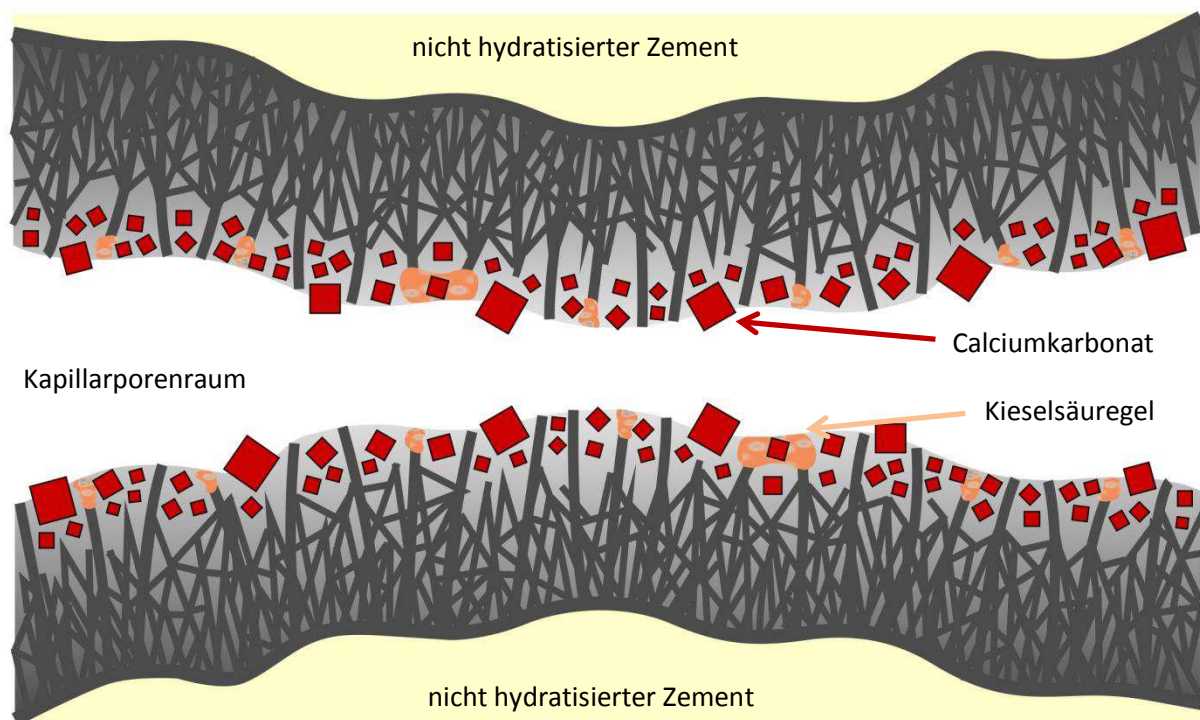


Abbildung 2-5: Portlandzementsteinmatrix nach Karbonatisierung

Für die Auswirkung der Karbonatisierung auf den Zementstein ist dessen chemische Zusammensetzung von entscheidender Bedeutung. Hydratisierter Portlandzement weist gegenüber Hochfenzementstein einen größeren Anteil an CH auf. Das bei der Karbonatisierung anfallende Calciumkarbonat fällt im Porenraum aus und blockiert den Zugang zum Gelporenbereich (Abbildung 2-5). CSH-Phasen im Kapillarporen- und im Übergangsbereich können ebenfalls karbonatisiert werden. Die CSH-Phasen des Gelporenbereichs werden jedoch aufgrund des vom Calciumkarbonat blockierten Übergangsbereichs nicht angegriffen. Das Porenvolumen des karbonatisierten gegenüber dem nicht karbonatisierten Portlandzementstein wird aufgrund der Volumenzunahme bei der Umwandlung von CH und CSH-Phasen reduziert. Bier stellte fest, dass beim Vergleich der Porenradienverteilungen die größte Reduktion des Porenvolumens im Übergangsbereich von Kapillar- zum Gelporenbereich (2 – 20 nm) stattfindet [Bier 1988].

Bei Zementstein aus Hochfenzement mit einem Hüttensandanteil > 50 M.-% wird durch die Karbonatisierung des vorhandenen CH nicht ausreichend Calciumkarbonat gebildet, um den

Übergangsbereich zu den Gelporen effektiv zu verschließen. In Folge dessen kommt es zu einer vermehrten Karbonatisierung der CSH-Phasen sowohl im Kapillarporenraum, im Übergangsbereich bis hin zum oberen Gelporenbereich. Das bei dieser Reaktion gebildete Kieselsäuregel wächst im Zementstein zu porösen Bereichen zusammen (Abbildung 2-6). Vergleichbar zum Portlandzement wird das Porenvolumen bei der Karbonatisierung des Hochofenzementsteins reduziert, da das Calciumkarbonat und das Kieselsäuregel nach der Reaktion gegenüber CH und CSH-Phasen ein größeres Volumen aufweisen. Beim Vergleich der Porenradienverteilungen ist eine Verschiebung vom Gelporenbereich (<50 nm) hin zu den charakteristischen Porenradien des Kieselsäuregels (200 – 400 nm) festzustellen. Je nach Sensitivität des Messverfahrens zur Bestimmung des Porenvolumens kann dieser Effekt fälschlicherweise auf einen Anstieg des Porenvolumens hinweisen.

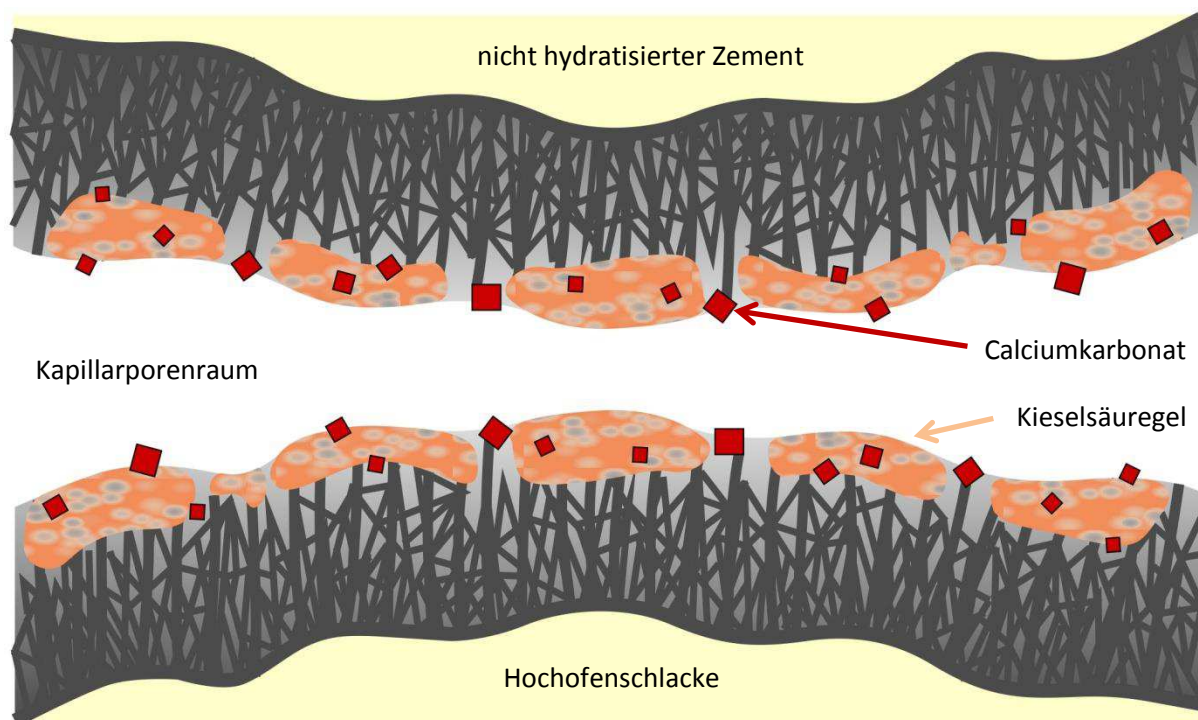


Abbildung 2-6: Hochofenzementsteinmatrix nach Karbonatisierung

Sind die Alkalien in Porenwasser gezehrt und es können keine Weiteren aus der Zementsteinmatrix gelöst werden sinkt der pH-Wert des Porenwassers unter pH = 9. Die Veränderung des pH-Wertes im Zementstein hat auf die Dauerhaftigkeit von siliziumorganischen Verbindungen keinen Einfluss [Gerdes 2002] und ist im Rahmen dieser Arbeit lediglich als Indikator für den Karbonatisierungsfortschritt und die daraus resultierenden Strukturveränderungen von Bedeutung.

$$Q_{\text{CO}_2}(x) = a \cdot F_D \cdot x \quad (16)$$

Mit:

- a: für die Karbonatisierung je Tiefenabschnitt erforderliche Menge CO₂
- F_D: betrachtete Fläche senkrecht zur Diffusionsrichtung
- x: Dicke des betrachteten Volumens

Der allgemeine Ansatz zur Berechnung der zeitabhängigen Karbonatisierungstiefe beruht auf dem 1. Fick'schen Gesetz unter der Annahme, dass sämtliches Kohlendioxid bis in die Tiefe der Karbonatisierungsfront eindringt und dort zunächst alle karbonatisierbaren Verbindungen umgesetzt

werden bevor ein tieferes Eindringen möglich ist. Allgemein lässt sich die benötigte Menge CO_2 für ein betrachtetes Volumen nach Gleichung (16) berechnen.

Unter der Einhaltung der nach dem 1. Fick'schen Gesetz geforderten stationären Verhältnisse folgt aus Gleichung (16) Gleichung (17). Die benötigte Menge CO_2 ist somit lediglich von der Dicke des Volumens abhängig.

$$dQ_{\text{CO}_2} = a \cdot F_D \cdot dx \quad (17)$$

Aus dem 1. Fick'schen Gesetz folgt Gleichung (18) für die Diffusion von CO_2 durch Beton unter Berücksichtigung des Konzentrationsunterschiedes ($c_1 - c_2$), der betrachteten Tiefe x und der Zeit t . Vergleichbar mit Gleichung (16) hat bei der Einhaltung der Rahmenbedingungen des 1. Fick'schen Gesetzes lediglich die Zeit t einen Einfluss auf das transportierte Volumen.

$$dQ_{\text{CO}_2} = D_B \cdot F_D \cdot \frac{(c_1 - c_2)}{x} \cdot dt \quad (18)$$

Mit:

- $(c_1 - c_2)$: CO_2 -Konzentrationsunterschied
- F_D : betrachtete Fläche senkrecht zur Diffusionsrichtung
- D_B : CO_2 -Diffusionskoeffizient des Beton
- x : Dicke des betrachteten Volumens
- t : Zeit

Durch Gleichsetzen der für die Karbonatisierung benötigten CO_2 -Menge (17) mit der transportierten CO_2 -Menge (18) resultiert Gleichung (19).

$$x \cdot dx = \frac{D_B \cdot (c_1 - c_2)}{a} \cdot dt \quad (19)$$

Nach Integration folgt aus Gleichung (19):

$$\frac{x^2}{2} = \frac{D_B \cdot (c_1 - c_2)}{a} \cdot t \quad (20)$$

Löst man diese Gleichung (20) nach x auf und setzt die CO_2 Konzentration an der Karbonatisierungsgrenze $c_2 = 0$ folgt daraus das Wurzel-Zeit-Gesetz (21):

$$x = \sqrt{\frac{2 \cdot D_B \cdot c_1}{a} \cdot t} \quad \text{oder auch vereinfacht:} \quad x = k \cdot \sqrt{t} \quad (21)$$

Langzeituntersuchungen an frei bewitterten Proben und Erfahrungen aus der Praxis haben jedoch gezeigt, dass dieser Ansatz mit zunehmender Zeit immer weiter von empirisch ermittelten Karbonatisierungstiefen abweicht. Das Wurzel-Zeit-Gesetz überschätzt in der Regel die real auftretenden Karbonatisierungsfortschritte. Als Ursache für diese Abweichung werden von [Bunte 1994] z.B. Zeiträume genannt, in denen der natürlich bewitterte Beton wassergesättigt ist und das Eindringen von CO_2 somit verhindert wird.

Mit zunehmender Karbonatisierungstiefe gewinnt ein zweiter Diffusionsmechanismus an Bedeutung. Aufgrund des CH-Konzentrationsunterschieds kommt es zu einem Transport von CH aus tiefer liegendem Beton [Schießl 1976]. An der CH-Quelle kann die CH-Konzentration konstant mit der

Konzentration in der gesättigten Porenlösung ($120 \text{ mg Ca(OH)}_2 / \text{dm}^3$) angenommen werden. Wogegen im vollständig karbonatisierten Bereich hinter der Karbonatisierungsfrent kein CH mehr in der Porenlösung vorhanden ist. Im Gegensatz zur CO_2 -Quelle, der über der Betonoberfläche stehenden Luft, verändert sich der Abstand der Karbonatisierungsfrent zur CH-Quelle bei fortschreitender Karbonatisierung nicht ($r = \text{const.}$). Unter der Annahme eines über die Zeit und Tiefe konstanten Diffusionswiderstandes und gleichbleibendem Sättigungsgrad des Porensystems ist die transportierte Menge CH lediglich von der Zeit t abhängig (22).

$$dQ_{\text{CH}} = D_{\text{BCH}} \cdot F_D \cdot \frac{c}{r} \cdot dt \rightarrow Q_{\text{CH}}(t) = m \cdot F_D \cdot t \quad (22)$$

Die CO_2 Menge, welche zur Karbonatisierung des durch Diffusion transportierten CH benötigt wird, kann durch den Umrechnungsfaktor b berechnet werden (23):

$$Q_{\text{CO}_2}(t) = Q_{\text{CH}}(t) \cdot b \quad (23)$$

Mit:

- Q_{CO_2} : für die Karbonatisierung des transportierten CH benötigte CO_2
- Q_{CH} : transportierte CH-Menge
- b : Umrechnungsfaktor

Aus Addition von Gleichung (16) mit Gleichung (23) folgt Gleichung (24).

$$Q_{\text{CO}_2}(x, t) = a \cdot F_D \cdot x + b \cdot m \cdot F_D \cdot t \quad (24)$$

Eine direkte Lösung der Gleichung (24) durch Integration wie beim Wurzel-Zeit-Gesetz ist an dieser Stelle nicht möglich.

Der fib Model Code for Concrete Structures 2010 [fib 2013] begegnet der Abweichung des Wurzel Zeit Gesetzes durch die Einführung der Wetterfunktion $W(t)$ (25). Für $W(t)$ (26) ist neben einem Referenzbetrachtungszeitraum t_0 und der veranschlagten Betrachtungszeitraums t vor allem der Exponent w (27) ein entscheidender Parameter.

$$x_c(t) = W(t) \cdot k \cdot \sqrt{t} \quad (25)$$

Mit:

$$W(t) = \left(\frac{t_0}{t} \right)^w \quad (26)$$

$$w = (p_{\text{SR}} \cdot \text{ToW})^{b_w} \quad (27)$$

- t : Betrachtungszeitraum
- t_0 : Referenzbetrachtungszeitraum
- p_{sr} : Wahrscheinlichkeit von Regenereignissen
- ToW : Dauer des gesättigten Zustandes
- b_w : Regressionsparameter

Durch die Einbeziehung von wassergesättigten Zeiträumen in denen eine weitere Karbonatisierung nicht möglich ist kann nun der Karbonatisierungsfortschritt besser abgebildet werden.

2.1.7. Gefüge an der Schalungsoberfläche

Bei einer guten Durchmischung des Frischbetons kann im Festbeton in Bereichen ohne Randeinfluss von einer nahezu „homogenen“ Verteilung der einzelnen Bestandteile ausgegangen werden. In Bereichen mit Randeinfluss ist diese homogene Verteilung aufgrund der Form und Größe der Zuschläge nicht mehr möglich. [Kern 1998] ermittelte tiefengestaffelt den Zementgehalt und die Feuchteverteilung eines oberflächennahen Betons (Zusammensetzung: CEM I 32,5 R, $z = 320 \text{ kg/m}^3$, $w/z = 0,6$, Sieblinie AB16) und stellte auf diesem Weg fest, dass aufgrund der Begrenzung durch die Schalhaut der Zementsteinanteil, ins Besondere innerhalb des ersten Millimeters größer ist, als im Kernbeton. Mit zunehmender Entfernung zur Schalhaut nimmt dieser Effekt ab. Abbildung 2-7 (links) zeigt ein über den gleichen Bereich bestimmtes Feuchteprofil, welches ebenfalls an der schalungsglatten Oberfläche den größten absoluten Wassergehalt aufweist. Durch den Vergleich von Zementstein- und Wasserverteilung konnte Kern beweisen, dass der Anstieg des absoluten Wassergehalts an der schalungsglatten Oberfläche mit dem Zementsteinanteil korreliert. Der Wassergehalt bezogen auf den Zementstein sogar über die betrachtete Tiefe konstant blieb (Abbildung 2-7, rechts).

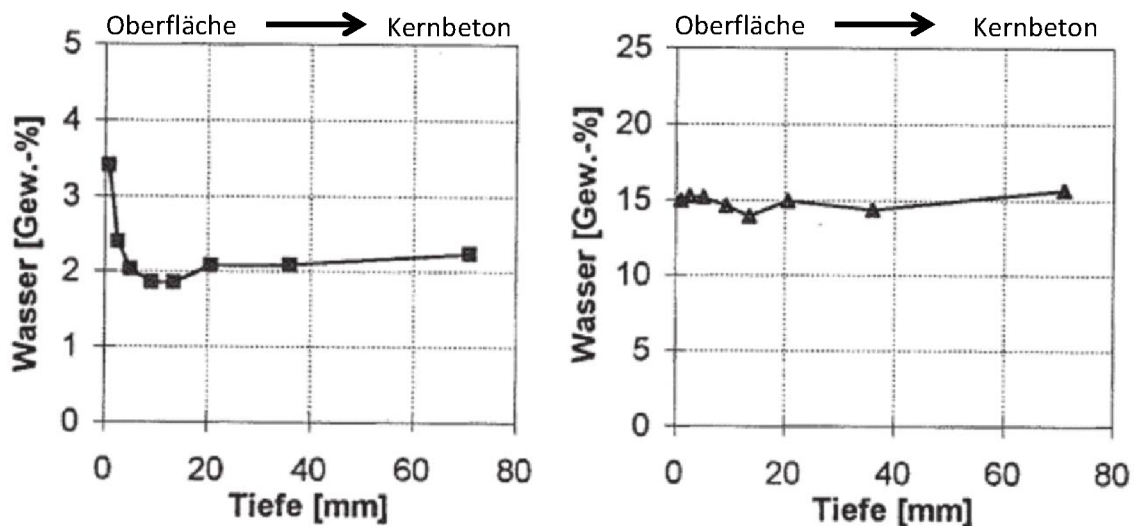


Abbildung 2-7: Tiefenabhängige Wassergehalte; links: bezogen auf die trockene Einwaage (Annahme: homogene Verteilung über die Tiefe); rechts: bezogen auf den tiefenabhängig ermittelten Zementgehalt [Kern 1998]

2.1.8. Strukturveränderungen bei Temperaturbeanspruchung

Die unter 2.1.1 beschriebenen Phasen des Zementsteins verlieren bei ausreichend hoher Temperatur das bei der Hydratation gebundene Wasser. Nach [Schneider 1973] verdampft bei einer von Raumtemperatur beginnenden Temperatursteigerung zunächst freies Wasser aus dem Kapillarporenraum, ab ca. 100°C zusätzlich physikalisch an den Wandungen der Poren gebundenes Wasser. Kristallwasser wird ebenfalls bereits ab ca. 80°C wieder aus dem Ettringit der Zementsteinmatrix frei. Nach einer Beaufschlagung mit 120°C über einen ausreichenden Zeitraum ist im Beton kein physikalisch an den Porenoberflächen gebundenes Wasser mehr vorhanden. Weniger temperaturstabile CSH Phasen beginnen zudem ab ca. 120°C zu dehydratisieren. Temperaturen über 450°C , welche zur Rückreaktion des CH zum CaO und Wasser (Portlanditzerfall) führen, wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet und sollen hier vernachlässigt werden.

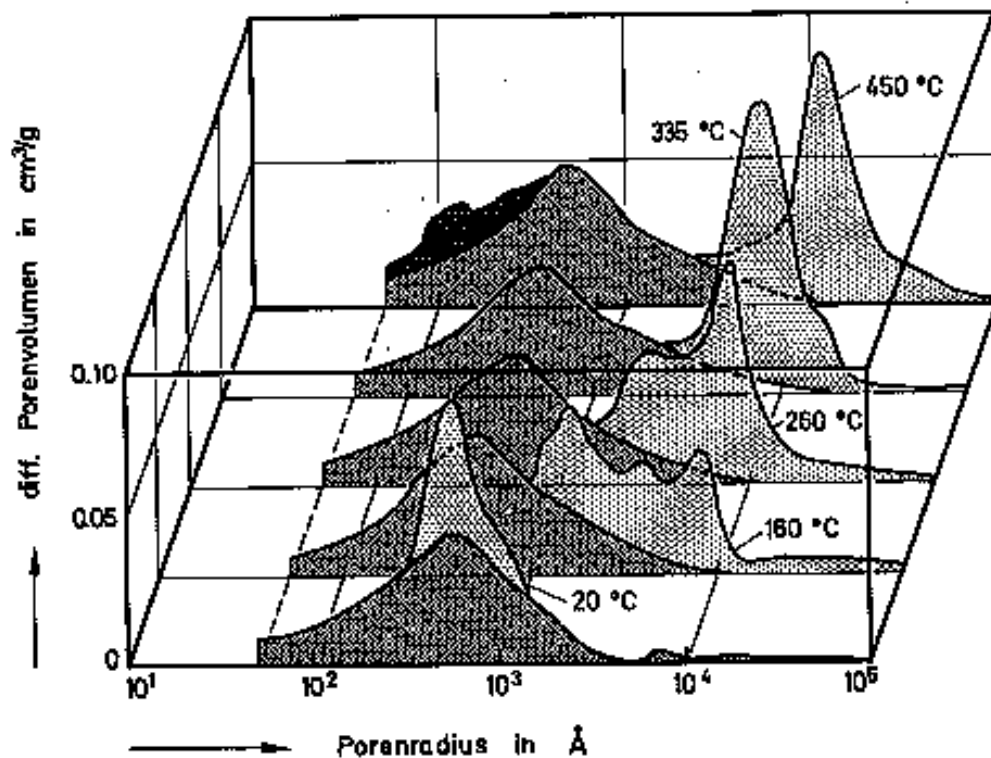


Abbildung 2-8: Porenradienverteilung von thermisch beanspruchten Portlandzement-Mörtelproben (PZ 35 F - Sand 0/4 mm - Wasser, 1:3:0,5) [Schneider et al. 1983]

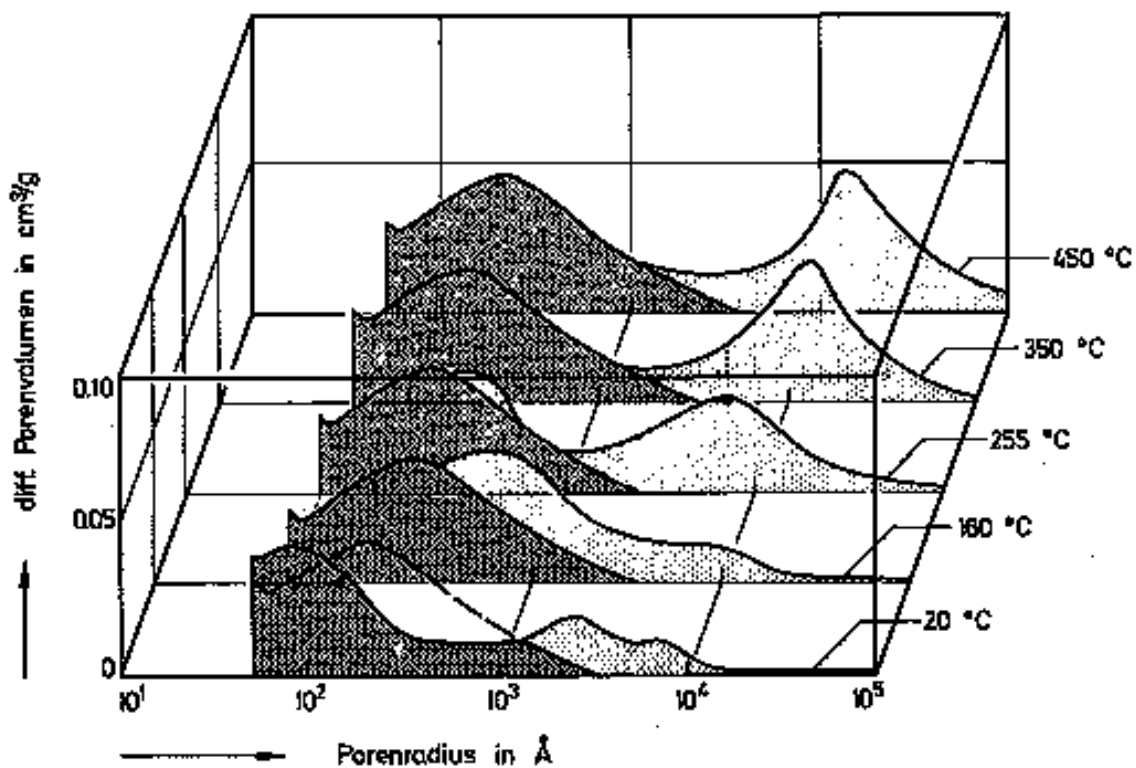


Abbildung 2-9: Porenradienverteilung von thermisch beanspruchten Hochfenzement-Mörtelproben (HOZ 35 L - Sand 0/4 mm - Wasser, 1:3:0,5) [Schneider et al. 1983]

Mit ansteigender Temperatur treten Gefügeveränderungen im Beton auf [Schneider et al. 1983]. Die in Abbildung 2-8 für PZ und Abbildung 2-9 für HOZ dargestellten Veränderungen der Porenstrukturen

basieren in diesem Zusammenhang lediglich zu einem geringen Teil auf dem Verlust des gebundenen Wassers der Zementsteinmatrix. Der Zuwachs an Porenvolumen wird vielmehr durch Mikrorissbildung in der Kontaktzone zwischen Zementstein und Zuschlag hervorgerufen (helle Bereiche in den Porenradienverteilungen). Ursache der Mikrorissbildung sind die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Zementstein und Gesteinskörnung. Durch die Abgabe von Wasser schwindet der Zementstein während sich die Gesteinskörnung aufgrund der Temperatursteigerung ausdehnt. Die Porenradienverteilung des Zementsteins (dunkle Bereiche in den Porenradienverteilungen) bleibt bis 450 °C nahezu unbeeinflusst.

2.2. Hydrophobierungen

2.2.1. Einleitung

Auf die Lebensdauer von Gebäuden und Ingenieurbauwerken hat sich der Einfluss von Wasser und in ihm gelöster Stoffe (z.B. Chloride) in vielen Fällen als maßgebend herausgestellt [Wittmann und Müller 1996]. Präventive Maßnahmen zum Schutz vor eindringendem Wasser können somit die Lebensdauer eines Bauwerks signifikant verlängern. Im Allgemeinen soll jedoch durch eine solche Schutzmaßnahme das Erscheinungsbild eines Bauwerks nicht verändert werden. In diesem Zusammenhang hat sich die Anwendung imprägnierender Hydrophobierungen als zielführend erwiesen. Aufgrund ihrer niedrigen Viskosität und chemischen Struktur ist es den heute hauptsächlich auf Alkyltrialkoxysilanen (siehe Abschnitt 2.2.2) basierenden imprägnierenden Hydrophobierungen möglich in poröse Substrate einzudringen und deren Porenraum hydrophob auszukleiden. Ein auf diese Weise behandeltes Bauteil erhält an seiner Oberfläche und im darunterliegenden oberflächennahen Bereich eine als Barriere gegenüber flüssigem Wasser wirkende Schicht. Der Porenraum innerhalb dieser Schicht soll hierbei jedoch nicht versiegelt werden um weiterhin den Transport von Wasserdampf durch das Porensystem zu gewährleisten [WTA Merkblatt 3-17 2010].

Einen Einfluss auf die Dauerhaftigkeit einer Hydrophobierungsmaßnahme auf Basis von Alkyltrialkoxysilanen sollen nach [Wendler 2013, Christodoulou et al 2012, Schueremans et al 2007, Wittmann und Müller 1996, Meier 2002] hauptsächlich folgende Mechanismen haben:

- UV-Strahlung
- Staubablagerung
- chemischer Abbau
- Rissbildung
- mechanische Abnutzung der Oberfläche

Die von den Autoren beschriebenen Zeiträume bis zum Versagen der Barrierewirkung gegenüber flüssigem Wasser streuen jedoch zwischen weniger als 3 und über 25 Jahre, was sich durch Unterschiede bei der Exposition, der chemischen Struktur des verwendeten Hydrophobierungsmittels, der Art und des Zustandes des imprägnierten Substrates sowie des angewendeten Untersuchungsverfahrens erklären lässt.

Neben den vorangenannten Einflüssen scheinen zudem Fehler bei der Applikation einer Hydrophobierung, meist unerkannt aufgrund der unzureichenden Qualitätssicherungsmaßnahmen, große Auswirkungen auf die Dauerhaftigkeit der hydrophoben Schicht zu haben.

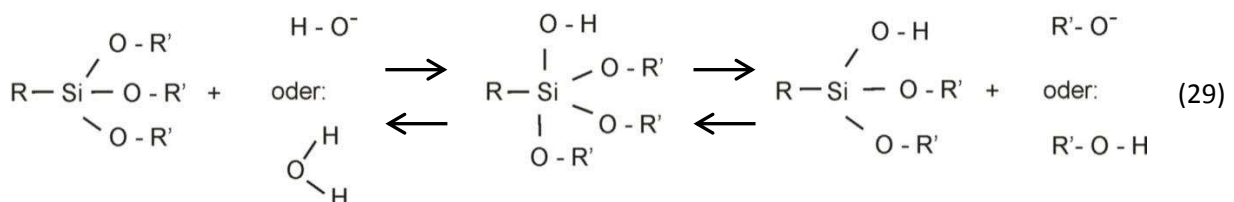
2.2.2. Alkyltrialkoxysilane

Unabhängig voneinander entdeckten [Rochow 1941] im Jahr 1940 und [Müller 1950] im Jahr 1942 eine Methode zur direkten Synthese von Silanen. Durch die Anwendungsmöglichkeit im großen Maßstab konnten so erstmals wirtschaftlich relevante Mengen von Methylchlorsilan, bis heute Grundlage siliziumorganischer Verbindungen, synthetisiert werden. Die im Baubereich hauptsächlich verwendeten Alkyltrialkoxysilane basieren auf dem bei diesem Syntheseprozess anfallenden Trichlorsilan (Cl_3SiH). Durch die weitere Reaktion mit Alkenen wird dem Siliziumatom an der Stelle des Wasserstoffatoms eine Alkylgruppe angehängt. In einem zweiten Schritt erfolgt die Abspaltung der Chloratome mittels Zugabe von Alkohol. Anstelle des Chlors finden sich nach der Reaktion drei Alkoxygruppen in der Molekülstruktur wieder. Das Chlor selbst reagiert mit Wasserstoff zur Salzsäure und wird vom Alkyltrialkoxysilan getrennt. Die allgemeine Struktur eines Alkyltrialkoxysilans kann durch die Strukturformel (28) wiedergegeben werden. Sie ist vom verwendeten Alken und vom verwendeten Alkohol abhängig.



Die Alkoxygruppen haben auf die spätere Reaktionsgeschwindigkeit einen großen Einfluss [Brand et al 1999]. Die für den Baubereich und diese Arbeit relevanten Verbindungen sind Methoxy (OCH_3) und Ethoxy (OC_2H_5), wobei Alkyltrimethoxysilane gegenüber Alkyltriethoxysilanen bei sonst identischen Rahmenbedingungen eine schnellere Reaktionsgeschwindigkeit aufweisen.

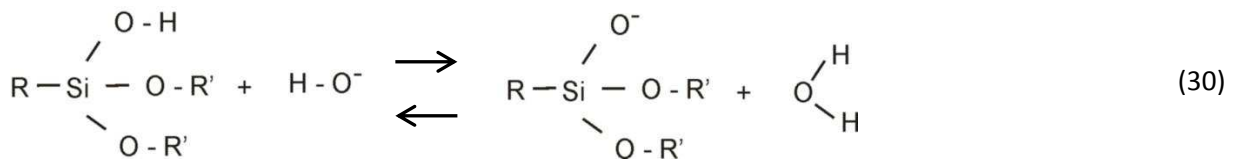
Als erster Schritt, bevor ein Silan mit der Kapillarporenoberfläche oder einem weiteren Silan reagieren kann, erfolgt die Hydrolyse mindestens einer Alkoxygruppe (Reaktion (29)) [Gerdes 2002]. Im Porenraum des Betons muss zudem das für diese Reaktion notwendige Wasser bzw. Hydroxidionen zur Verfügung stehen. Aus diesem Grund kann in einem nicht ausreichend feuchten Beton die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse verlangsamt sein. Bei der Reaktion selbst lagert sich bei dem im Beton vorherrschenden alkalischen Milieu am wahrscheinlichsten ein OH^- Ion aus dem Porenwasser am Siliziumatom des Silans an [Aelion et al 1950]. In Folge dessen wird eine Alkoxygruppe ($\text{R}'\text{O}^-$) abgespalten. Die Reaktion mit Wasser ist ebenfalls möglich wobei sich am Silan ebenfalls ein OH^- Ion am Siliziumatom anlagert und das frei werdende Wasserstoffatom mit der abgespaltenen Alkoxygruppe zu einem Alkohol ($\text{R}'\text{OH}$) reagiert. Das nach Anlagerung des OH^- Ion, der Silanolgruppe, gebildete Produkt wird als Silanol bezeichnet.



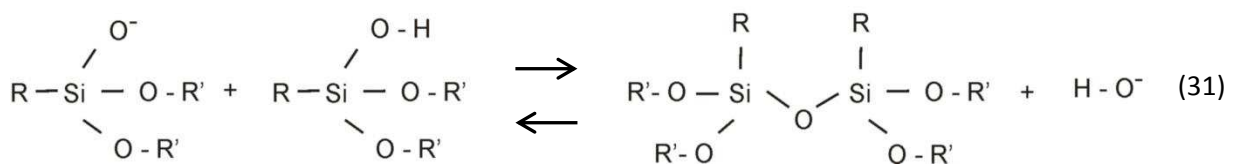
Die chemische Struktur eines Silanols weist aufgrund der unpolaren Alkylgruppe und den polaren Silanolgruppen Eigenschaften eines Tensides auf [Gerdes 2002]. Durch die Bestrebung den energetisch günstigsten Zustand einzunehmen richten sich die jeweils polaren bzw. unpolaren Gruppen der Silanole zueinander aus. Bei den polaren Silanolgruppen unterstützt dieser Effekt die Reaktion mit weiteren Silanolgruppen oder der ebenfalls polaren Porenoberfläche.

Nach der Hydrolyse kann eine Kondensation entweder mit anderen Silanolen (Reaktion (30)) oder den $\text{Si}-\text{O}^-$ bzw. $\text{Si}-\text{OH}$ Gruppen der CSH Phasen auf den Porenwandungen erfolgen (Abbildung 2-10).

Hierbei deprotoniert im alkalischen zuerst eine der Silanolgruppen (Porenoberfläche oder Silanol) wodurch die Anlagerung der deprotonierten Silanolgruppe an ein zweites Siliziumatom ermöglicht wird [Georgi 1998].



Dieses spaltet in Folge dessen eine seiner Silanolgruppen ab und es entsteht eine Si-O-Si Verbindung, ein Siloxan. Bei der Reaktion mit weiteren Silanolen entsteht ein Polysiloxan (Reaktion (31)). Durch das weitere Wachstum der Polysiloxanketten wird deren Beweglichkeit zunehmend eingeschränkt, wodurch es hauptsächlich beweglichen Silanolen möglich ist weiter mit der Polysiloxankette zu reagieren [Schaefer et al 1986]. Dieser Sachverhalt ist auf die Reaktion mit der immobilen Porenwandung übertragbar.



Solange OH^- Ion zur Verfügung stehen ist eine Rückreaktion der Kondensation möglich. Die aufgeführten Reaktionen und gegebenenfalls Rückreaktionen laufen zudem meist nicht nacheinander sondern gleichzeitig ab [Georgi 1998].

Im Beton ist eine dreifache kovalente Bindung an der Porenwandung aus sterischen Gründen ausgeschlossen [Stoppek-Langer 1991]. Eine Fixierung zur Porenwandung über einfache bzw. zweifache kovalente Bindungen ist jedoch möglich (Abbildung 2-10). Zusätzlich sollen nach [Öhmichen 2008] Bindungen zur Porenwandung über Wasserstoffbrücken möglich sein (Abbildung 2-10).

Die im Baubereich hauptsächlich verwendeten Alkylketten R sind Butyl (C_4H_9) und Octyl (C_8H_{17}) wobei die Kohlenstoffatome in Reihe (z.B. n-Butyl) oder verzweigt (z.B. Iso-Butyl) angeordnet sein können. Die Alkylkette wirkt hydrophob und ist für die gewünschte wasserabweisende Eigenschaft der Hydrophobierung verantwortlich [Wittmann et al 1996]. Zudem schirmt die Alkylkette die Bindungen zum Substrat gegenüber dem Porenwasser ab, wodurch eine erneute Anlagerung von Wasser bzw. Hydroxidionen am Siliziumatom (Rückreaktion der Kondensation) und somit ein Ablösen vom Substrat wesentlich erschwert wird.

mögliche Bindungen zur Betonporenwandung

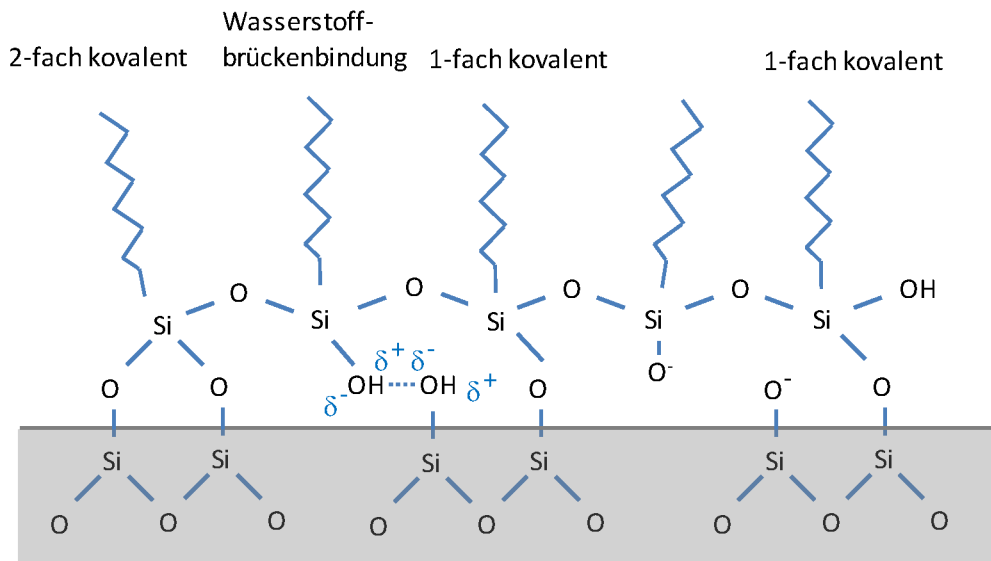


Abbildung 2-10: Darstellung der möglichen Bindungen zur Betonporenwandung: Einfache bzw. zweifache kovalente Bindungen, Wasserstoffbrückenbindung

2.2.3. Hydrophobierungscremes

Aufgrund ihrer niedrigen Viskosität können Hydrophobierungsmittel aus reinen Silanen gut in ein feinverasteltes Kapillarporensystem eindringen. Ein Nachteil ergibt sich bei der Applikation größerer Mengen auf geneigten oder vertikalen Fläche. Bedingt durch die niedrige Viskosität läuft mitunter ein erheblicher Teil des Hydrophobierungsmittels von der Oberfläche ab. In Folge dessen kann es über die Wandoberfläche zur Ausbildung einer ungleichmäßigen hydrophoben Schicht kommen.

Zur Verlängerung der Kontaktzeit auf geneigten Flächen kommen Hydrophobierungsmittel auf Cremebasis zum Einsatz. Beim Wirkstoff handelt es sich entweder um die Reinform eines Silans oder um ein Silan-Siloxan-Gemisch [Meier 2002]. Es lassen sich zwei Arten von Emulsionen unterscheiden.

- „Öl in Wasser“ Emulsionen und
- „Wasser in Öl“ Emulsionen

Grundsätzlich sind Wasser und Alkoxysilane aufgrund ihrer hohen Grenzflächenspannung nicht mischbar [Gerdes 2002]. Durch den Einsatz von amphiphilen Emulgatoren [Fabry 1991] kann ein Entmischen der Emulsionen jedoch verhindert werden. Hierbei lagert sich der Emulgator in der Grenzfläche an und ermöglicht somit die Bildung von Wasser- bzw. Öltröpfchen (Abbildung 2-11).

Untersuchungen von [Gerdes 2002] haben gezeigt, dass „Öl-in-Wasser“ Emulsionen lediglich bis in eine Tiefe von 1 mm in zementgebundene Werkstoffe eindringen können. Als Grund hierfür wird die Größe der im Wasser befindlichen Silantröpfchen angegeben [Gerdes 2002]. Ein signifikanter Transport der Emulsion durch das Kapillarporensystem ist somit nicht möglich und der Wirkstoff verbleibt in den großen Kapillaren nahe der Oberfläche und auf der Oberfläche selbst.

„Wasser-in-Öl“ Emulsionen weisen hingegen ein gutes Penetrationsverhalten auf. Die auf die Oberfläche applizierte hochviskose Creme setzt über einen längeren Zeitraum Wirkstoff frei welcher kapillar ins Substrat weitertransportiert wird.

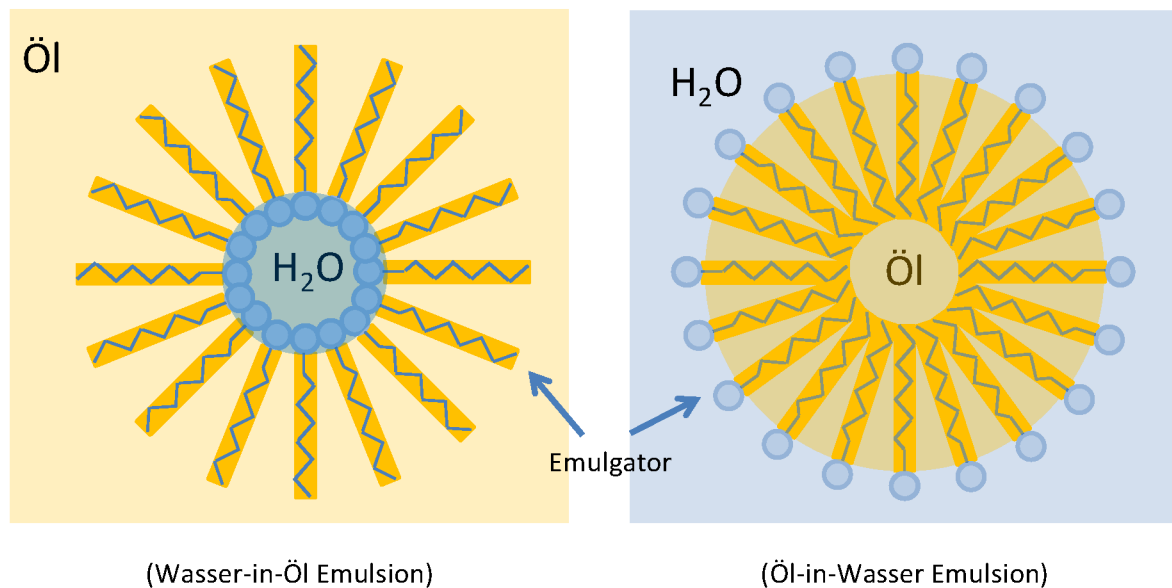


Abbildung 2-11: Tröpfchenbildung nach [Friberg und Jones 1997]; links: Wasser-in-Öl Emulsion; rechts: Öl-in-Wasser Emulsion

2.3. NMR

2.3.1. Grundprinzip

Um die Auswertung der Messergebnisse im späteren Verlauf dieser Arbeit besser interpretieren zu können soll an dieser Stelle näher auf die kernmagnetische Resonanz (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) eingegangen werden.

Grundvoraussetzung für die Anwendbarkeit der NMR Messmethode auf ein Atom ist ein Kernspin, ein Drehimpuls um den Schwerpunkt des Atomkerns, ungleich Null (Abbildung 2-12, roter Pfeil). Ist der Atomkern zudem einem von außen aufgebrachtem Magnetfeld ausgesetzt präzediert die Rotationsachse seines Spins in der sogenannten Larmorfrequenz um die Richtung der Magnetfeldstärke B_0 (z-Achse) (Abbildung 2-12, grüne Pfeile).

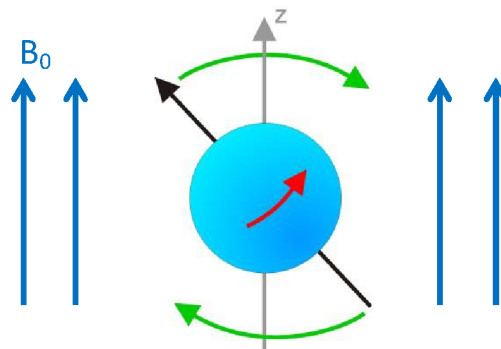


Abbildung 2-12: Kernspin und resultierende Präzession um die Richtung der Magnetfeldstärke B_0

Durch einen von einer Spule ausgesendeten Impuls ($\vec{p}$), in Resonanz mit der Larmorfrequenz f_0 , kann der Kern dazu angeregt werden die Orientierung seines Spins in Bezug auf das vorher aufgebraachte Magnetfeld zu verändern. Durch die richtige Anordnung von Impuls und Impulslänge können Spins mehrerer Atomkerne kohärent ausgerichtet werden, was wiederum bei richtiger Orientierung der Rotationsachsen in eine Spule einen messbaren Wechselstrom in der Larmorfrequenz induziert. Des Weiteren wird aufgrund der Umoorientierung der Rotationsachsen infolge des Impulses ($\vec{p}$), die durch die äußere Magnetfeldstärke B_0 hervorgerufene makroskopische Gleichgewichtsmagnetisierung M_0 der Atomkerne gestört (32). Die im Rahmen dieser Arbeit angewendeten Kombinationen von Magnetfeldstärke B_0 und Impulsfrequenz f_0 ermöglichten die Anregung von Wasserstoffatomkernen.

$$\vec{M} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{B_0} \vec{M} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ M_0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\vec{p}} \vec{M} = \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} \quad (32)$$

Nach Emission des Impulses liegt thermodynamisch gegenüber der Gleichgewichtsmagnetisierung ein ungünstigerer Zustand vor. Die Kernspins sind aus diesem Grund bestrebt wieder in den günstigeren Ausgangszustand zurückzukehren. Hierbei müssen zwei Mechanismen voneinander unterscheiden werden [Bloembergen et al. 1948].

Der longitudinale oder auch Spin-Gitter-Relaxation genannte Prozess beschreibt die Wiederherstellung der Magnetisierung M_0 in Richtung der Magnetfeldstärke B_0 (z-Achse). Ihr zeitlicher Verlauf kann durch Gleichung (33) wiedergegeben werden.

$$M_z(t) = M_0 \cdot \left(1 - e^{\left(-\frac{t}{T_1}\right)} \right) \quad (33)$$

Die in Gleichung (33) enthaltene Relaxationszeit T_1 steht hierbei für den Zeitraum, in welchem 2/3 der Spins in den Ausgangszustand zurückgekehrt sind. Spins, welche nicht ihren Ausgangszustand erreicht haben, verändern bei der Einstrahlung des nächsten Impulses zwar ihre Orientierung haben danach jedoch nicht die benötigte Richtung. Infolge dessen verlieren die beobachtbaren Effekte an Intensität, der in die Spule induzierte Strom wird kleiner. Für eine 99 prozentige Wiederherstellung der Gleichgewichtsmagnetisierung sollte eine Wartezeit von $t = 5 \cdot T_1$ eingehalten werden.

Die nach dem Impuls im rechten Winkel zur z-Achse angeordnete Magnetisierung M_{xy} entspricht zum Zeitpunkt $t = 0$ vom Betrag her der Ausgangsmagnetisierung M_0 . Sie geht über die Zeit wieder auf null zurück. Die hierfür verantwortliche transversale oder auch Spin-Spin-Relaxation ist Grundlage der in dieser Arbeit durchgeführten NMR Untersuchungen. Ihr zeitlicher Verlauf wird durch Gleichung (34) wiedergegeben.

$$M_{xy}(t) = M_0 \cdot e^{\left(-\frac{t}{T_2}\right)} \quad (34)$$

Durch die kohärenten Spins wird eine zeitlich und räumlich inhomogene Veränderung der Magnetfeldstärke hervorgerufen. Dies hat Auswirkungen auf die Larmorfrequenzen der Spins. Aufgrund dieser Phasenänderung laufen die Spins auseinander und die Magnetisierung M_{xy} wird abgebaut. Die Relaxationszeit T_2 in Gleichung (34) steht für den Zeitraum indem die anfängliche Magnetisierung auf 1/3 zurückgegangen ist. Da bei einer vollständigen Wiederherstellung der Ausgangsmagnetisierung M_0 keine Magnetisierung in x bzw. y-Richtung mehr vorhanden ist, gilt $T_2 \leq T_1$.

2.3.2. NMR Messtechnik

Die Technik der NMR Messsysteme unterscheidet zwei Arten von Magnetfeldern. Bei der Strukturanalyse molekularer Verbindungen in der Chemie oder der medizinischen Diagnostik werden Systeme mit über dem Messbereich nahezu konstanter Magnetfeldstärke verwendet. Bei der Strukturanalyse weisen hierbei Unterschiede in der Larmorfrequenz auf lokale Veränderungen des auf die Atomkerne wirkenden Magnetfeldes hin und ermöglichen so z.B. Aussagen über Art und Anzahl der atomaren Bindungen in einem Molekül (Abbildung 2-13). In der Medizin werden hingegen räumlich Informationen benötigt. Hierfür wird nach der Anregung der Atomkerne das Magnetfeld mit Gradienten versehen. Die resultierenden Larmorfrequenzen und ihre dazugehörigen Amplituden ermöglichen die Erstellung von Bildern basierend auf orts aufgelösten Atomkerndichteverteilungen. Bei beiden Anwendungen ist es notwendig das Probenmaterial bzw. den Patienten im Zentrum einer Magnetanordnung zu positionieren. Baubedingt ergeben sich so Einschränkungen für die Größe des betrachteten Volumens bzw. Körpers sowie der Flexibilität der Messapparatur.

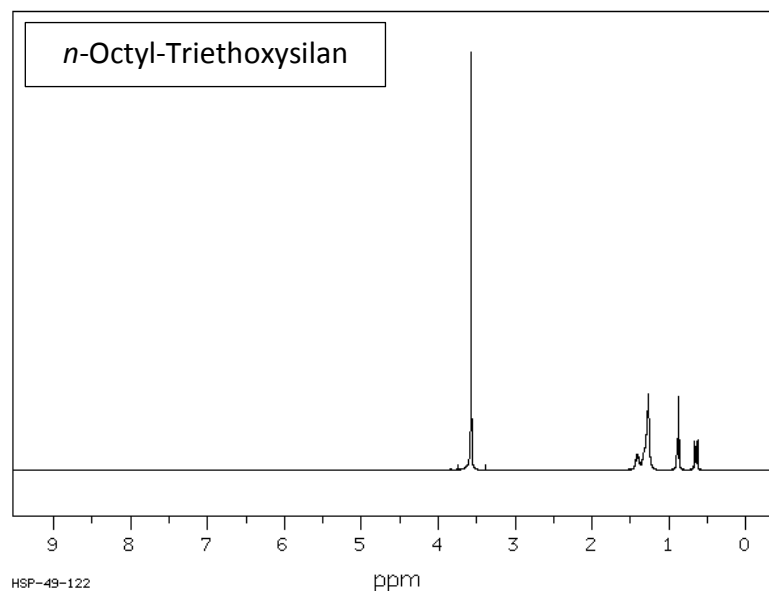


Abbildung 2-13: Strukturanalyse von *n*-Octyl-Triethoxysilan im homogenen Magnetfeld (Quelle: <http://sdb.s.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 13.03.2015))

Im Rahmen dieser Arbeit kam eine vom Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen University entwickelte NMR-MOUSE zum Einsatz (Abbildung 2-14, links). Das Magnetfeld der NMR MOUSE wird im Gegensatz zu den oben beschriebenen Messsystemen nur von einer Seite des Probekörpers aufgebracht. Die Magnetanordnung ist dabei so gewählt, dass in einem bestimmten Abstand vom Messtisch die Magnetfeldlinien innerhalb eines sogenannten „sensitiven Volumens“ (Abbildung 2-14, rechts) planparallel ausgerichtet sind und an den Rändern des sensitiven Volumens abfallen [Blümich et al 2008]. Die Magnetfeldstärke wird mit zunehmendem Abstand vom Messtisch kleiner. Der genutzte Bereich innerhalb des Magnetfeldes weist somit formell in Richtung der Z-Achse einen Gradienten auf während in der X-Y-Ebene quasi homogene Verhältnisse herrschen. Durch Limitierung des Frequenzbandes des emittierten Impulses wird das sensitive Volumen in seiner Dicke beschränkt. Im Falle der verwendeten NMR MOUSE PM25 beträgt die maximale Ausdehnung (X-Y-Z) des sensitiven Volumens 30000 x 30000 x 200 μm³. Unter der Prämisse Wasserstoffatomkerne zu betrachten lässt bei diesem Gerät der Abstand des sensitiven Volumens

vom Messtisch Messungen bis in eine Tiefe von maximal 25 mm zu. Mittels eines hochpräzisen Lifts kann der Abstand der NMR MOUSE relativ zum Probekörper und mit ihr die Position des Magnetfeldes verändert werden. Messungen in unterschiedlichen Tiefen (Abstände in Richtung der Z-Achse) können so durchgeführt und als Amplituden-Tiefenprofile wiedergegeben werden.

Ein limitierender Faktor ist die Verwendung der zwischen den Magneten angeordneten Spule als Sender und Empfänger. Abhängig von der Intensität des Impulses benötigt die Messapparatur einige Zeit (Totzeit) bis die Spule als Empfänger genutzt werden kann [Blümich et al 2014].

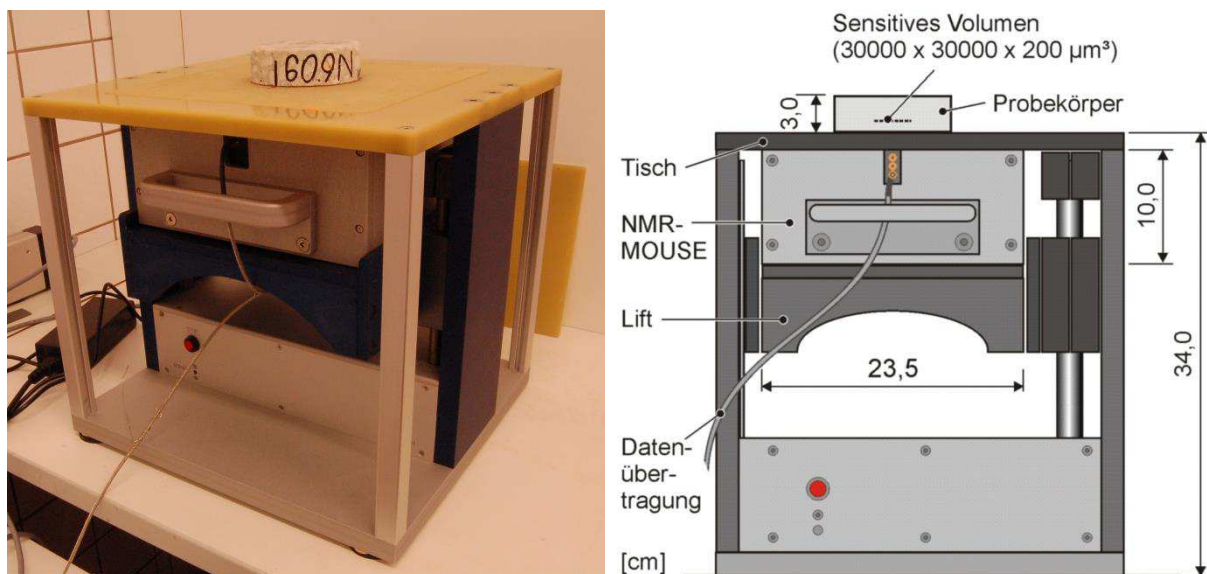


Abbildung 2-14: links: NMR-MOUSE PM25 mit Probekörper; rechts: schematische Zeichnung NMR MOUSE PM 25

2.3.3. Impulsfolgen

Innerhalb eines rechtwinkligen Koordinatensystems, welches in der Larmorfrequenz um die Z-Achse rotiert, kann die Neuausrichtung der Magnetisierung durch den Betrag in Grad der Drehung um eine der Hauptachse beschrieben werden. Befindet sich das System in der Gleichgewichtsmagnetisierung M_0 , so ist die Magnetisierung in Richtung der Z-Achse orientiert. Infolge eines 90_y^0 Impulses verändert die Magnetisierung ihre Orientierung in Richtung der X-Achse.

[Hahn 1950] stellte fest, dass die nach einem 90_y^0 Impuls auseinanderlaufenden Spins (Spin-Spin-Relaxation siehe Abschnitt 2.3.1) durch einen 180_x^0 Impuls (Umkehr der Laufrichtung) wieder dazu gebracht werden können zu refokussieren (Hahn-Echo). Der Zeitabschnitt zwischen 90_y^0 Impuls und 180_x^0 Impuls wird dabei als $t = t_E/2$, die halbe Echozeit, definiert. Nach einem weiteren Zeitabschnitt von $t = t_E/2$ sind die Spins wieder zusammengelaufen und ein „Echo“ wird messbar. Aufgrund der Rückkehr einiger Spins in die Gleichgewichtsmagnetisierungsrichtung wird der vom Echo induzierte Strom abhängig von der gewählten Echozeit t_E kleiner. Zudem führen zufallsbedingte Magnetfeldfluktuationen verursacht z.B. durch molekulare Kopplungen dazu, dass ein weiterer Teil der Spins nicht mehr zum Echo beitragen. Durch mehrere aufeinanderfolgende Untersuchungen kann mittels Variation der Echozeit t_E die T_2 -Relaxationszeit $T_{2,eff}$ (kurz: T_2) bestimmt werden. Zwischen zwei 90_y^0 Impulsen muss jedoch mindestens eine Wartezeit von $t = 5 \cdot T_1$ eingehalten werden.

Um die Messzeit zur Ermittlung der T_2 -Relaxationszeit zu verringern hängen [Carr und Purcell 1954] weitere 180_x^0 Impulse im Abstand von t_E an die Hahn-Echo-Sequenz an. Durch jeden weiteren 180_x^0

Impuls werden die verbleibenden Spins refokussiert wodurch weitere Echos generiert werden (Abbildung 2-15). Anhand der über die Zeit zurückgehenden Amplitudenmaxima des durch die Echos induzierten Wechselstroms kann die T_2 -Relaxationszeit berechnet werden. Die Messzeit verringerte sich so erheblich, da innerhalb eines Zeitraums $t = 5 \cdot T_1$ die Informationen zur Ermittlung der T_2 -Relaxationszeit gewonnen werden können.

[Meiboom und Gill 1958] verbesserten die Reproduzierbarkeit der von Carr und Purcell entwickelten Impulsfolge durch alternierende Änderung der Drehrichtung des 180°_x Impulses. Hierdurch konnten kumulative Fehler verursacht durch Impulsungenauigkeiten minimiert werden. Die nach Carr, Purcell, Meiboom und Gill genannte CPMG Impulsfolge ist besonders bei inhomogenen Magnetfeldern wie das der NMR MOUSE von großer Bedeutung und ist die hauptsächlich im Rahmen dieser Arbeit verwendete Impulsfolge.

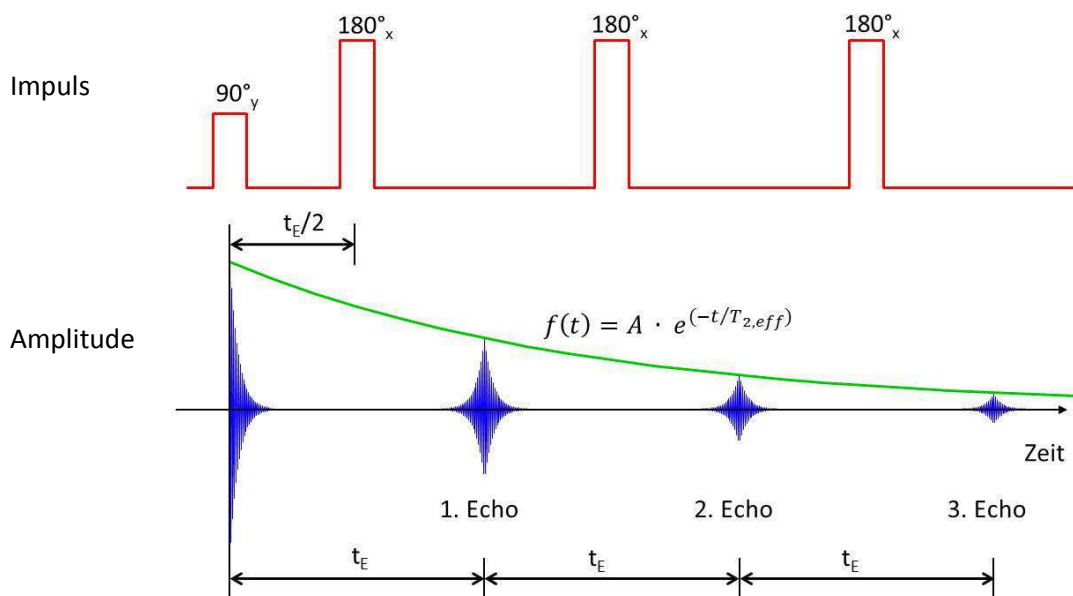


Abbildung 2-15: CPMG Impulsfolge

2.3.4. Der gemessene Signalzerfall

Wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben wird bei einer Messung mit der NMR MOUSE durch eine CPMG Impulsfolge der Spin-Spin Relaxationsverlauf aufgezeichnet. Hierbei sind nicht die zeitlichen Ausdehnungen des einzelnen Echos von Bedeutung sondern die Maxima ihrer Amplituden. Es gibt mehrere Effekte, welche den Betrag einer Amplitude und somit das gemessene Signal beeinflussen.

Anhand von NMR Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von Polymeren stellte [Koenig 1991] fest, dass die T_2 -Relaxationszeit beim Übergang von der flüssigen in die feste Phase abnimmt. Er führte dies auf Unterschiede in der Molekularbewegung zurück. In der flüssigen Phase wird der Einfluss von Spin-Spin-Wechselwirkungen aufgrund der schnellen molekularen Bewegung minimiert. Bei der chemischen Reaktion der Polymere werden die Molekularbewegungen zunehmend eingeschränkt wodurch sich die T_2 -Relaxationszeit verkürzt.

Einen Einfluss auf die verbleibende T_2 -Relaxationszeit im festen Zustand hat die Glasübergangstemperatur (T_g) der untersuchten Verbindung [Andreis 1989]. Im glasartigen Zustand

unterhalb T_G weist das Material wesentlich kürzere T_2 -Relaxationszeiten auf als oberhalb von T_G . Zudem haben Temperaturveränderungen unterhalb von T_G kaum einen signifikanten Einfluss während oberhalb von T_G eine deutliche Temperaturabhängigkeit vorliegt.

Im flüssigen Zustand haben die Umgebungsbedingungen einen signifikanten Einfluss auf die Relaxationszeit. [Brownstein und Tarr 1979] stellten fest, dass die T_2 -Relaxationszeit von Wasser in porösem Gestein sich von der des freien Wassers unterscheidet. Auf Basis dessen konnten sie eine Korrelation zwischen dem Durchmesser der gesättigten Poren und der festgestellten Relaxationszeiten aufstellen. [Prammer et al. 1996] zeigten zudem, dass Wasser in den Mikroporen von tonhaltigen Böden Charakteristika eines Feststoffes aufweist. Zudem konnte die Gesamtporosität von Böden bestimmt und Informationen über die Porengrößenverteilung gewonnen werden.

Aggregatzustand, Temperatur und Umgebungsrahmenbedingungen haben somit einen Einfluss auf den durch die T_2 -Relaxationszeit wiedergegebenen Signalzerfall und eröffnen ein weites Feld an Untersuchungsmöglichkeiten.

So beobachteten [Halperin et al. 1994] anhand von NMR Untersuchungen im homogenen Magnetfeld Veränderung der Porengrößenverteilung während der Hydratation eines Zementleims. [Mc. Donald et al. 2005] stellten zudem ein Auswertungsverfahren für Messungen im homogenen Magnetfeld vor, welches die Separation von Gelporen- und Kapillarporenwasser ermöglicht.

Aus Untersuchungen von [Keil et al. 2011] resultierte für Messungen im Gradientenfeld ein Kalibrierungsverfahren zur Bestimmung des Wassergehalts im Beton.

[Milachowski et al. 2011] konnten ebenfalls durch Messungen im Gradientenfeld, unter Verwendung einer Kupfersulfatlösung, Veränderungen der Porosität von Betonprobekörpern nach Frost-Tausalzbeanspruchung feststellen.

Allen Untersuchungen ist gemein, dass die zugrundeliegenden Messungen von einem „Weißen Rauschen“ (eng. Noise) überlagert werden. Es ist unabhängig vom Betrag der Amplitude. Da es jedoch eine statistisch verteilte Größe darstellt, kann ihr Einfluss durch Summenbildung mehrerer Messungen (Scans) verringert werden (Gleichung (35)) [Blümich et al 2014].

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(\sum_n \text{Noise}_n \right) = 0 \quad (35)$$

Das Verhältnis von Signal (gemessener Amplitude) zum weißen Rauschen (eng: signal to noise ratio, kurz: SNR) bestimmt die Interpretationsmöglichkeiten des Messergebnisses. Grundsätzlich gilt, je kleiner die Amplitude desto größer der Einfluss des weißen Rauschens.

Das erste Echo einer CPMG Impulsfolge kann bei $t_E/2$ nach Emittierung des 180_x^0 Impulses empfangen werden. Bedingt durch die Nutzung der Spule der NMR MOUSE PM 25 als Sender und Empfänger wird der Mindestabstand des Impulses zum Echo durch die sogenannte Totzeit des Messsystems limitiert. T_2 -Relaxationszeiten die innerhalb der Totzeit bereits abgeklungen sind können nicht wahrgenommen werden.

2.4. Analyse des Signalzerfalls

2.4.1. Einleitung

Wie in Abschnitt 2.3.1 anhand des Rückgangs der Magnetisierung gezeigt unterliegt die T_2 -Relaxation einem exponentiellen Zerfall. Zudem können mehrere der unter Abschnitt 2.3.4 beschriebenen Effekte gleichzeitig auftreten, was zu einer Vielzahl an überlagerten exponentiellen Zerfällen in der Gesamtkurve führt. Der Anteil jeder T_2 -Relaxationszeit am Signal wird durch ihre Amplitude wiedergegeben. Basierend auf dem Fokus der Untersuchung stehen unterschiedliche Analyse und Auswertungsmethoden zur Verfügung. Im Rahmen dieser Arbeit sind hauptsächlich die folgenden Methoden angewendet worden.

2.4.2. Einzelwerte und Summenbildung

Die einfachste Art der Analyse einer Signalzerfallskurve stellt die Betrachtung von Einzelwerten oder Summen dar. Zum Zeitpunkt $t=0$ steht die Amplitude in direkter Relation zur Anzahl der Wasserstoffatomkerne im sensitiven Volumen. Der erste Messwert zum Zeitpunkt $t = t_E$ unterliegt bereits einem Zerfall kommt jedoch ohne weitere mathematische Analyse den Verhältnissen zum Zeitpunkt $t=0$ am nächsten [Blümich et al 2014]. Im reziproken Verhältnis zur Anzahl der durchgeführten Scans hat das weiße Rauschen auf einen Einzelwert den größten Einfluss.

Durch die Bildung von Summen bzw. Mittelwerten über einen Abschnitt der Signalzerfallskurve kann der Einfluss des weißen Rauschens weiter reduziert werden. Die Anzahl der Summanden ist in diesem Fall jedoch auf die vorhandenen T_2 -Relaxationszeiten anzupassen.

2.4.3. Fitfunktionen

Um näher auf die einzelnen T_2 -Relaxationszeiten und ihren Anteil am Gesamtsignal eingehen zu können ist eine mathematische Approximation der Signalzerfallskurve notwendig. Grundsätzlich unterliegt das Signal einem exponentiellen Zerfall (siehe Abschnitt 2.3.1), welcher bei ausreichend großem Betrachtungszeitraum (Anzahl Echos $\cdot t_E < 5 \cdot T_1$) bis auf null zurückgeht.

2.4.3.1. Monoexponentieller Fit

Der monoexponentielle Fit gibt den in Gleichung (34) beschriebenen Rückgang der Transversalmagnetisierung wieder. Voraussetzung für eine zielführende Anwendbarkeit der monoexponentiellen Fitfunktion (36) ist die Anwesenheit lediglich einer dominanten T_2 -Relaxationszeit. Ein Beispiel hierfür ist eine Flüssigkeit ohne Randeinfluss (siehe Abschnitt 2.3.4).

$$f(t) = A_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (36)$$

Mit: A_1 : Amplitude zum Zeitpunkt $t = 0$ [-]
 T_2 : T_2 -Relaxationszeit [ms]
 t : Zeit [ms]

Liegen mehr als eine dominante T_2 -Relaxationszeit vor entspricht die errechnete T_2 -Relaxationszeit einem, durch die jeweiligen Anteile der real vorhandenen T_2 -Relaxationszeiten, gewichteten Mittel.

2.4.3.2. Bi-exponentieller Fit

Eine häufig verwendete Approximation der Signalzerfallskurve ist die bi-exponentielle Fitfunktion (37) [Blümich et al 2014].

$$f(t) = A_1 * \exp\left(-\frac{t}{T_{2a}}\right) + A_2 * \exp\left(-\frac{t}{T_{2b}}\right) \quad (37)$$

Mit: A_1 und A_2 : Anteile an der Gesamtamplitude zum Zeitpunkt $t = 0$ [-]
 T_{2a} und T_{2b} : T_2 -Relaxationszeiten [ms]
 t : Zeit [ms]

Vergleichbar mit der T_2 -Relaxationszeit eines monoexponentiellen Fits, stellen die berechneten T_2 -Relaxationszeit des bi-exponentiellen Fits gewichtete Mittelwerte der in ihrer Umgebung vorhandenen T_2 -Relaxationszeiten dar. Mittels Erweiterung der exponentiellen Fitfunktion um weitere Summanden können die in der Signalzerfallskurve enthaltenen T_2 -Relaxationszeiten weiter konkretisiert werden. Das zur Berechnung der Funktionsparameter verwendete Gauß-Newton-Verfahren stößt jedoch aufgrund des weißen Rauschens bei zunehmender Anzahl an Summanden an seine Grenzen.

2.4.3.3. Inverse Laplace Transformation

Eine inverse Laplace-Transformation bietet die Möglichkeit das Spektrum der T_2 -Relaxationszeiten auf Basis der ermittelten Zeit-Amplituden-Wertepaare der Signalzerfallskurve $f(t)$ zu berechnen. Hierbei wird eine Multiexponentialfunktion (38) zur Beschreibung des zeitlichen Verlaufs der Signalzerfallskurve in eine Spektrum der vorhandenen T_2 -Relaxationszeiten (T) und deren Amplituden ($A(T)$) zum Zeitpunkt $t = 0$ transformiert.

$$f(t) = \int_{T_{2,\min}}^{T_{2,\max}} A(T) \cdot e^{-t/T} dT \quad (38)$$

Ohne den Einfluss des weißen Rauschens würde diese Transformation ein „gut gestelltes“ Problem [Rieder 2003] darstellen, da:

- das über die Zeit t stetig fallende Integral in (38) für jedes gemessene Amplituden-Wertepaar der Signalzerfallskurve ($f(t)$) eine eindeutige Lösung hätte
- ihre inverse Abbildung in diesem Fall ebenfalls stetig wäre, d. h. die Lösung des inversen Problems, das Spektrum der T_2 -Relaxationszeiten, würde ebenfalls stetig von den gemessenen Zeit-Amplituden-Wertepaaren der Signalzerfallskurve ($f(t)$) abhängen

Aufgrund des weißen Rauschens liegt jedoch ein „schlecht gestelltes“ Problem vor. Die Stetigkeit der gemessenen Amplituden-Wertepaare der Signalzerfallskurve ist nicht gegeben und eine analytische Lösung des inversen Problems ist aus diesem Grund nicht möglich. Um der begrenzten Anzahl an diskreten Wertepaaren Rechnung zu tragen wird das Problem auf Gleichung (39) reduziert und um den Einfluss des weißen Rauschens (ε_i) erweitert.

$$f(t_j) = \sum_i \left(A(T_i) \cdot e^{-t_j/T_i} \right) + \varepsilon_j \quad (39)$$

Die numerische Lösung dieses Problems erfolgt über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate wobei eine Regularisierung aufgrund der Unstetigkeit der Signalzerfallskurve notwendig wird. Die im Rahmen dieser Arbeit zur Auswertung von Signalzerfallskurven hinsichtlich ihrer T_2 -Relaxationszeitspektren verwendete Routine (Matlab) "TwoDLaplaceInverse" [Godefroy et al 2008] greift zur Regularisierung der NMR-Messdaten auf eine von [Lawson und Hanson 1974] beschriebene Methode zurück (Gleichung (40)).

$$\min \left\{ \chi^2 = \sum_{j=1}^n \left(g_j - \sum_{i=1}^m A(T_i) \cdot e^{-t_j/T_i} \right)^2 + \frac{1}{\alpha} \sum_{i=1}^m (2A_i - A_{i-1} - A_{i+1})^2 \right\} \quad (40)$$

Der Glättungsfaktor α beschreibt hierbei das Maß der Regularisierung. Die Methode reduziert den Einfluss des weißen Rauschens, kann aber bei einer Überregularisierung zu Approximationsfehlern führen.

3. Materialien, Expositionen und Messmethoden

3.1. Betonprobekörper

3.1.1. Mischungszusammensetzungen und allgemeiner Herstellungsablauf

Zwei Betone auf Basis zweier unterschiedlicher Zementarten wurden im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Alle weiteren Komponenten, Wasser und Gesteinskörnung, waren in Art und Anteil in beiden Mischungen gleich. Die Zusammensetzung von Beton A beinhaltet einen Zement CEM I 32,5 R, die Zusammensetzung von Beton B hingegen einen CEM III/A 32,5 R gleicher Menge (Tabelle 3-1, Hauptbestandteile, chemische Analyse und Materialkennwerte der Zemente siehe Anhang: Tabelle A-2 bis Tabelle A-4). Beide Betone wurden mit einem Wasserzementwert von $w/z = 0,6$ hergestellt. Als Gesteinskörnung wurde jeweils eine Sieblinie A/B 16 [DIN EN 1045-2] mit einem Größtkorn von 16 mm verwendet (Stichprobenhaft ermittelte Sieblinie siehe Tabelle 3-2).

Tabelle 3-1: Mischungszusammensetzungen

Beton	Komponente	Anteil
-	-	kg/m ³
A	CEM I 32,5 R	300
	Wasser	180
	Gesteinskörnung	
	Sieblinie A/B 16	1850
B	CEM III/A 32,5 R	300
	Wasser	180
	Gesteinskörnung	
	Sieblinie A/B 16	1850

Tabelle 3-2: Sieblinie der Gesteinskörnung

Sieblochweite	Siebrückstand	Siebdurchgang
[mm]	[%]	[%]
0,25	94	6
0,5	83	17
1	72	28
2	61	39
4	46	54
8	25	75
16	0	100
32	0	100
63	0	100

Der Mischungsablauf sah vor, dass vor der Wasserzugabe Gesteinskörnung und Zement homogenisiert wurden. Nach Wasserzugabe folgte eine 3 minütige Mischung aller Komponenten. Im nächsten Schritt wurden Holzschalungen mit 30 x 30 cm Kantenlänge und einer Höhe von ca. 5 cm gefüllt und der Frischbeton für 45 Sekunden auf einem Rütteltisch verdichtet. Ein Trennmittel kam bei der Herstellung der Probekörper nicht zum Einsatz.

Nach einen Tag in der Schalung und unter Folie wurden alle 30 x 30 x 5 cm³ Platten ausgeschalt und zunächst bei 23 °C unter Wasser gelagert. Bedingt durch den Fokus der jeweiligen Untersuchung erfolgte im Anschluss eine darauf ausgelegte Nachbehandlung.

3.1.2. Probekörper zur Ermittlung des Hydratationseinflusses

Um eine Applikation der Hydrophobierungsmittel in einem frühen Betonalter ermöglichen zu können wurden die Platten lediglich für einen weiteren Tag unter Wasser gelagert. Gegen Ende dieses Zeitraums wurden aus den Platten Kerne mit einem Durchmesser von $d = 10$ cm entnommen und die Probekörper auf eine Dicke von $h = 3$ cm abgesägt (Abbildung 3-1, links und rechts). Die schalungsglatte Seite der Probekörper wurde hierbei nicht bearbeitet. Ab dem dritten Tag lagerten die Probekörper bei 23 °C und 50 % r.F. im Labor um eine oberflächennahe Austrocknung des Betons zu begünstigen. Nach fünf Tagen Trocknung im Labor erfolgte die Applikation der Hydrophobierungsmittel.



Abbildung 3-1: Probekörper; links: Aufsicht; rechts : mit Ausrichtungsmarkierung und Identifikationsnummer der ersten NMR-Messung

3.1.3. Probekörper zur Ermittlung der Karbonatisierungseinflusses

Die Platten verblieben nach dem Ausschalen für mindestens 28 Tage bei 23 °C unter Wasser um einen Hydratationseinfluss weitestgehend ausschließen zu können. Innerhalb dieses Zeitraums erfolgte analog zu Abschnitt 3.1.2 die Entnahme von Bohrkernen mit einem Durchmesser von $d = 10$ cm und eine Reduktion der Probekörperdicke auf $h = 3$ cm. Nach Abschluss der Lagerung unter Wasser folgte eine Trocknung der Probekörper in Glasexsikkatoren (Abbildung 3-2). Über den Trocknungszeitraum wurde der Luftaustausch unterbunden, wodurch das in der Luft enthaltene Kohlendioxid rasch gezehrt wurde ohne eine signifikante Karbonatisierung hervorzurufen. Der Luft innerhalb der Exsikkatoren wurde die Feuchtigkeit mittels Blaugel entzogen. Nach Ende der Trocknung erfolgte die Applikation der Hydrophobierungsmittel.



Abbildung 3-2: Probekörper gelagert in Glasexsikkatoren zur Trocknung unter Ausschluss von CO_2

3.1.4. Probekörper zur Ermittlung der Einflüsse aus UV Strahlung, Temperatur sowie Alkalienlagerung und der Applikation geringerer Wirkstoffmengen

Analog zu Abschnitt 3.1.3 lagerten die Probekörper für mindestens 28 Tage bei 23 °C unter Wasser und wurden innerhalb dieses Zeitraums in ihre endgültige Scheibenform ($d = 10 \text{ cm}$, $h = 3 \text{ cm}$) gebracht. Nach Abschluss der Lagerung unter Wasser wurden die Probekörper bei 23 °C und 60 % r.F. sowie 2 Vol.-% CO_2 beschleunigt karbonatisiert um eine spätere Überlagerung mit Karbonatisierungseffekten zu verhindern. Nachdem die Karbonatisierungsfront bis in eine Tiefe von 1 cm vorgedrungen war wurde die beschleunigte Karbonatisierung beendet und die Probekörper bis zur Applikation der Hydrophobierungsmittel bei 23 °C und 50 % r.F. gelagert.

3.2. Untersuchte Hydrophobierungen

Die untersuchten Hydrophobierungsmittel weisen Variationen in mehreren Punkten auf. Auf molekularer Ebene wurde

- die Größe der Alkoxygruppe (Methoxy vs. Ethoxy),
- die Größe der Alkylgruppe (Butyl vs. Octyl) und
- die Art der Atomanordnung innerhalb der Alkylgruppe (*n* vs. *Iso*) variiert.

Zudem wurde der Einfluss einer Verdünnung des Hydrophobierungsmittels mittels des aliphatischen Lösungsmittels Dodecan untersucht. Betrachtet wurden hierbei Wirkstoffgehalte von

- 40,
- 80 und
- 97 % (Reinform).

Zusätzlich wurde eine „Wasser in Öl“ Emulsion mit einem Wirkstoffgehalt von 80 % gegenüber ihrer Reform betrachtet. Alle verwendeten Hydrophobierungsmittel und ihre jeweiligen Wirkstoffbezeichnungen sind in Tabelle 3-3 zusammengestellt.

Tabelle 3-3: Wirkstoffbezeichnungen, Applikationsmengen und Wirkstoffgehalte

Mittel Nr.	Wirkstoff	Applikationsmenge	Wirkstoffgehalt	Wirkstoffmenge
-	-	g/m^2	%	g/m^2
1	<i>Iso</i> -Butyl-Trimethoxysilan	319	40	128
2		159	80	128
3		131	97	128
4	<i>n</i> -Octyl-Triethoxysilan	130	98	128
5	<i>Iso</i> -Butyl-Triethoxysilan	130	98	128
6	<i>Iso</i> -Octyl-Triethoxysilan	129	99	128
7	Alkoxysilancreme*	159	80	128

* auf Wasserbasis

Die Menge des aufgetragenen Wirkstoffes wurde bei allen Probekörpern, mit Ausnahme derer zur Ermittlung des Einflusses geringer Schichtdicken, konstant gehalten. Hieraus resultiert aufgrund der unterschiedlichen Reinheitsgrade der Hydrophobierungsmittel (Tabelle 3-3) eine Variation der absolut aufgetragenen Menge. Anhand von Vorversuchen wurde zudem mit 128 g/m^2 eine

Wirkstoffmenge bestimmt, welche bei karbonatisierten Probekörpern (Beton A) eine mittlere hydrophobe Schichtdicke von 5 mm erzeugt.

Abhängig von der aufzubringenden Wirkstoffmenge („weniger als“ oder „gleich“ 128 g/m^2) wurden zwei unterschiedliche Applikationsverfahren angewendet, welche im folgenden Abschnitt näher erläutert werden sollen.

3.3. Ablauf der Applikation

3.3.1. Wirkstoffmenge 128 g/m^2

Vor der Applikation der Hydrophobierungen wurden die Seitenflächen der Probekörper mit Klebeband vor einem Überlaufen und seitlichem Eindringen des Wirkstoffes geschützt. Die gesamte zu applizierende Menge wurde in einem Schritt mittels einer Pipette aufgebracht. Die Probekörper lagen zur Kontrolle über den Zeitraum der Applikation auf einer Präzisionswaage (Abbildung 3-3). Die Verteilung des Hydrophobierungsmittels auf der schalungsglatten Oberfläche des Probekörpers erfolgte mit einem Pinsel. Durch den Pinsel aufgenommenes Material wurde nachdosiert. Nach der Applikation verblieben die Probekörper für mindestens 7 Tage bei $23^\circ\text{C}/50\% \text{ r.F.}$ im Labor.

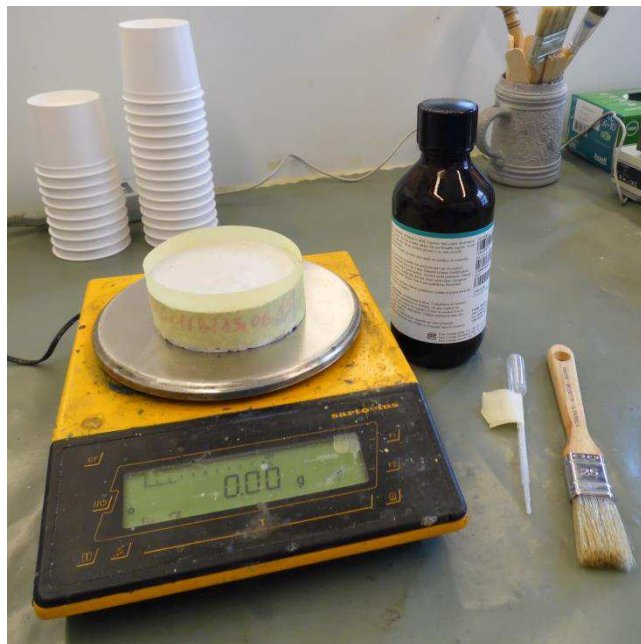


Abbildung 3-3: Für die Applikation präparierter Probekörper auf der Präzisionswaage

3.3.2. Wirkstoffmengen $< 128 \text{ g/m}^2$

Ebenfalls zum Schutz vor seitlichem Eindringen wurden analog zu Abschnitt 3.3.1 die Seitenflächen der Probekörper mit Klebeband versiegelt. Um die mitunter geringen Mengen gleichmäßig auf der schalungsglatten Oberfläche der Probekörper verteilen zu können, erfolgte die Applikation der Hydrophobierungsmittel im Sprühverfahren. Zur Kontrolle der flächendeckenden Applikation wurde die Farbveränderung der Oberfläche beobachtet. Nach der Applikation wurde die jeweils benötigte Menge Hydrophobierungsmittel gegengewogen und die Probekörper für mindestens 7 Tage bei $23^\circ\text{C}/50\% \text{ r.F.}$ im Labor gelagert.

3.4. Expositionen

3.4.1. Hydratation

Nach Abschluss der 7 tägigen Lagerung im Laborklima (siehe Abschnitt 3.3.1) wurden die Probekörper bei 23 °C unter Wasser gelagert (Abbildung 3-4) um die im oberflächennahen Bereich verlangsamte/unterbrochene Hydratation des Zementes wieder in Gang zu setzen. Während der Wasserlagerung erfolgten in periodischen Abständen NMR Messungen. Die Wasserlagerung wurde für mindestens 28 Tage aufrechterhalten und gegebenenfalls bei feststellbaren Veränderungen verlängert.

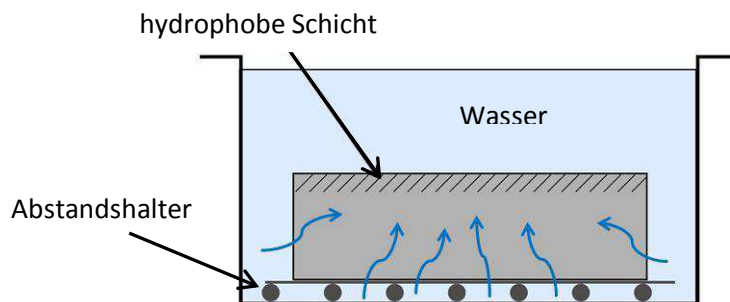


Abbildung 3-4: Probekorperlagerung unter Wasser

3.4.2. Temperatur

Die Auswirkungen von vier unterschiedlichen Temperaturen (23, 80, 200 und 350 °C) auf die Eigenschaften der hydrophoben Schicht im Beton wurden untersucht.

Die Raumtemperatur der im Rahmen dieser Arbeit genutzten Labore betrug 23 °C. Die Konditionierung der Probekörper vor und sowie die NMR Messungen selbst erfolgten bei dieser Temperatur. Des Weiteren wurden einige der in den folgenden Kapiteln beschriebenen Expositionen ebenfalls bei 23 °C durchgeführt.

Bei direkter Sonneneinstrahlung und günstigen Rahmenbedingungen können am Bauwerk Oberflächentemperatur von 75 bis 90 °C herrschen. Zudem wurden im Rahmen dieser Arbeit Probekörper bei 80 °C beschleunigt getrocknet. Der betrachtete Zeitraum der Exposition variierte zwischen einem Tag und mehreren Monaten.

Die Beaufschlagung der Probekörper mit erhöhten Temperaturen von 200 und 350 °C erfolgte um den Zeitpunkt der Zersetzung der siliziumorganischen Verbindungen im Kapillarporensystem grob eingrenzen zu können. Vor Beginn der Exposition wurden die Probekörper getrocknet um Schäden verursacht durch Wasserdampfdruck, zu verhindern. Die Probekörper wurden darauf folgend über einen Zeitraum von jeweils 4 Stunden im Hochtemperaturofen (Abbildung 3-5, links und rechts) gelagert.

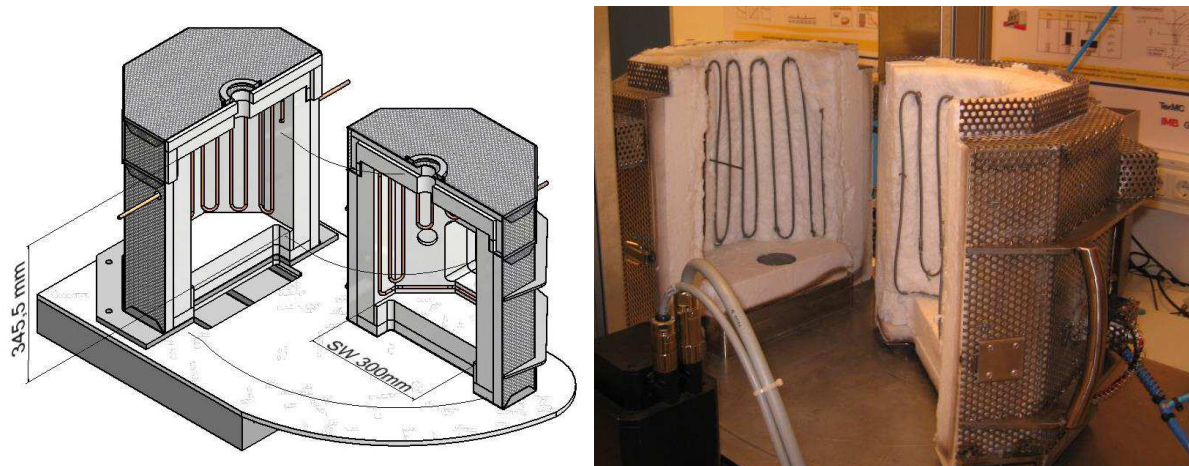


Abbildung 3-5: links: schematische Skizze des Hochtemperaturofens; rechts: geöffneter Ofenraum

Im Anschluss an die einzelnen Beaufschlagungen folgte entweder direkt eine NMR Messung, um den Grad der Trocknung festzustellen (nur bei 23 und 80 °C) oder die Probekörper wurden durch Lagerung unter Wasser gesättigt und darauf folgend mittels NMR untersucht.

3.4.3. UV Strahlung

Die Beaufschlagung der Probekörper erfolgte in einem Klimaschrank UV 200 der Firma Weiss Umwelttechnik GmbH (Abbildung 3-6, links und rechts). Die Strahlungsintensität auf Höhe der Probekörperoberfläche betrug hierbei $J = 28 \text{ W/m}^2$.

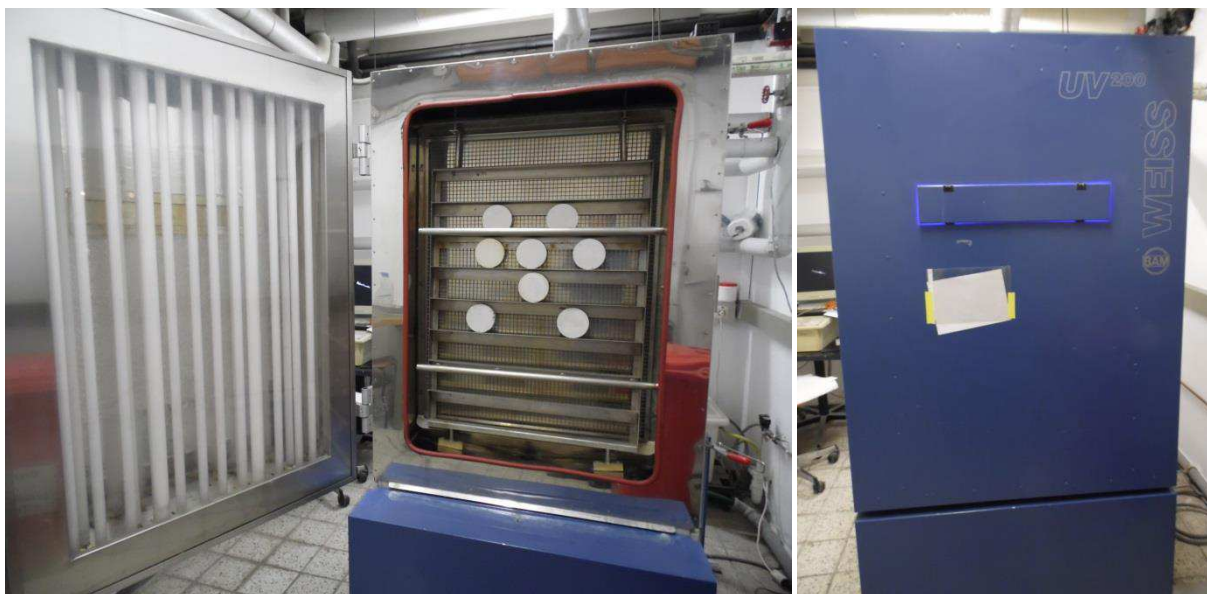


Abbildung 3-6: UV-Schrank: links: geöffneter Prüfraum mit Probekörpern; rechts: im Betrieb

Die Beaufschlagung erfolgte zyklisch in einem 6 Stunden Rhythmus. 5 Stunden 45 Minuten UV-Bestrahlung bei einer Umgebungstemperatur von 60 °C gefolgt von einer 15 minütigen Beregnung der Probekörper mit 14 °C kaltem demineralisierten Leitungswasser (Abbildung 3-7).

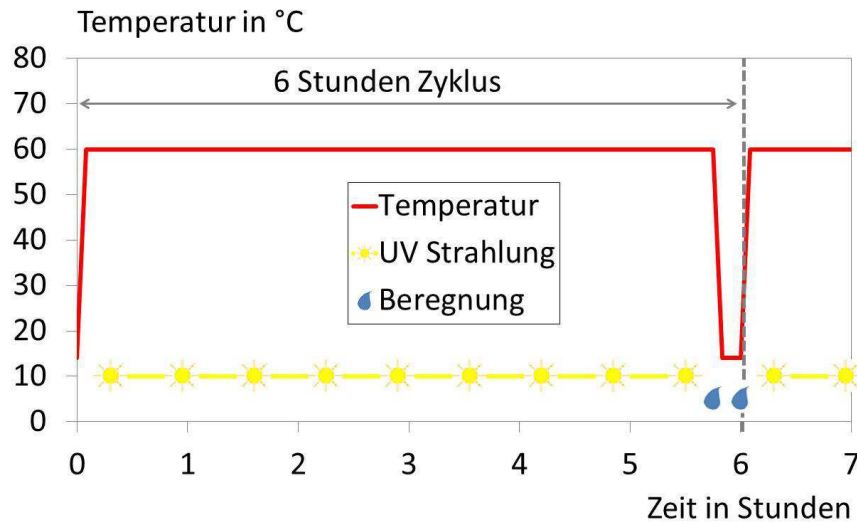


Abbildung 3-7: Bewitterungszyklus, 5h 45min UV-Strahlung gefolgt von 15 min Schlagregen

Die Probekörper wurden nach 1, 6, 13 und 27 Tagen Bewitterung aus dem UV-Schrank entnommen, unter Wasser gesättigt, mittels NMR gemessen und gegebenenfalls einer weiteren Beaufschlagung zugeführt.

3.4.4. CO₂

Die beschleunigte Karbonatisierung der Probekörper erfolgte bei einer Temperatur von 23 °C und einer relativen Luftfeuchte von 60 %. Der Kohlendioxidgehalt der Luft wurde zudem bei 2 Vol.-% konstant gehalten. Anhand von Vorversuchen wurde die benötigte Zeit zur Gewährleistung eines Karbonatisierungsfortschritts bis in eine Tiefe von 10 mm mit 2 Monaten abgeschätzt. Aufgrund von Unterschieden in Porosität und Wassersättigungsgrad variiert dieser Zeitraum jedoch von Probekörper zu Probekörper. Aus diesem Grund wurde zur Kontrolle der Karbonatisierungsfortschritt an Referenzprobekörpern überprüft.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Probekörper vor und nach der Applikation der Hydrophobierungsmittel karbonatisiert. Ersteres geschah im Rahmen der unter Abschnitt 3.1 beschriebenen Probekörperpräparation und soll an dieser Stelle nicht weiter ausgeführt werden.

Die Untersuchung des Einflusses der Karbonatisierung auf die Eigenschaften der hydrophoben Schicht erfolgte an Probekörpern, die zum Zeitpunkt der Applikation der Hydrophobierungsmittel noch keiner Karbonatisierung unterlagen. Nach einem und 2 Monaten in der Bewitterung wurden die Probekörper entnommen, wassergesättigt und mittels NMR gemessen.

3.4.5. Alkalien

Nach Abschluss der unter Abschnitt 3.1.4 beschriebenen Probekörperpräparation begann die Lagerung der Probekörper in einer hoch alkalischen künstlichen Porenlösung (pH $\approx$ 14). Die Lösung selbst setzte sich zusammen aus 170 mmol/l KOH und 17 mmol/l NaOH gelöst in Wasser, welches im Anschluss mit Ca(OH)₂ gesättigt wurde. Über einen Zeitraum von 3 Monaten verblieben die Probekörper bei 23 °C in der Lösung und wurden in periodischen Abständen entnommen, mittels NMR gemessen und wieder eingelagert. Nach 3 Monaten Beaufschlagung erfolgte eine Steigerung

der Temperatur auf 80 °C für weitere 6 Monate. Weiterhin wurden in periodischen Abständen NMR Messungen durchgeführt.

3.4.6. Durchlässigkeitstests

Die vorangegangenen Expositionen dienten dazu gegebenenfalls Auswirkungen auf die Eigenschaften der hydrophoben Schicht aufzudecken. Die Durchlässigkeitstests hatten hingegen den Fokus die Wirksamkeit der hydrophoben Schicht als Barriere gegenüber flüssigem Wasser zu untersuchen.



Abbildung 3-8: Probekörper vor (links) und nach (rechts) der Versiegelung des Seitenrandes

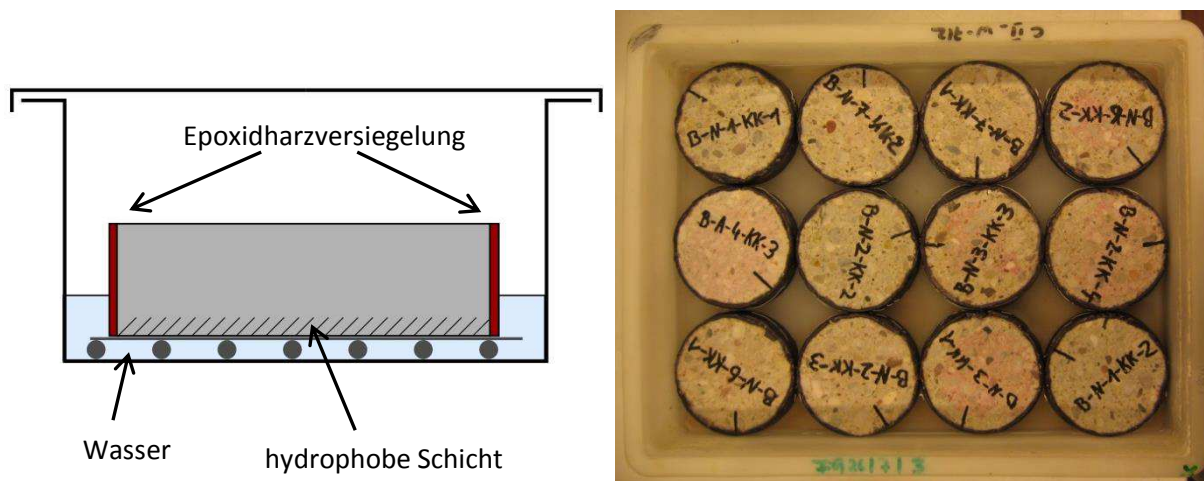


Abbildung 3-9: links: Skizze Probekörper in Fußbadlagerung; rechts: Aufsicht Probekörper in Fußbadlagerung

Vor Beginn der eigentlichen Beaufschlagung erfolgte eine Trocknung der Probekörper sowie eine Versiegelung der Seitenränder mit Epoxidharz um ein unerwünschtes Eindringen von Wasser über nicht hydrophobierte Flächen zu verhindern (Abbildung 3-8). Die Probekörper lagerten daraufhin mit der hydrophobierten Seite nach unten 1 bis 2 cm tief in Leitungswasser (Abbildung 3-9, links und rechts). Diese Lagerung wird im Folgenden als Fußbadlagerung bezeichnet. Der Beaufschlagungszeitraum variierte zwischen wenigen Tagen und mehr als 12 Monaten. Über diesen Zeitraum wurden die Probekörper in periodischen Abständen entnommen, mittels NMR gemessen und wieder eingelagert.

3.4.7. Hydrophobisierte Referenzprobekörper

Zur Bestimmung der Auswirkungen der Expositionen auf die Eigenschaften der hydrophoben Schicht wurden neben den zerstörungsfreien NMR Messungen an Probekörpern der jeweiligen Prüferien zusätzlich die Messergebnisse von Referenzprobekörpern mit einbezogen. In Tabelle 3-4 sind die Herstellungs- und Expositionsbedingungen von als Referenz genutzten Probekörpern zusammengestellt. Alle Referenzprobekörper wurden für mindestens 28 Tage bei 23 °C unter Wasser gelagert.

Tabelle 3-4: Karbonatisierungstiefe und Lagerungsbedingungen der als Referenz genutzten Probekörper

Referenzlagerung	Karbonatisierungstiefe bei Applikation	Lagerungsbedingungen nach Applikation
1	min 10 mm	23 °C / 50 % r.F.
2	min 10 mm	23 °C / 50 % r.F. und 2 Vol.-% CO ₂
3	0 mm	23 °C Fußbadlagerung
4	min 10 mm	80 °C

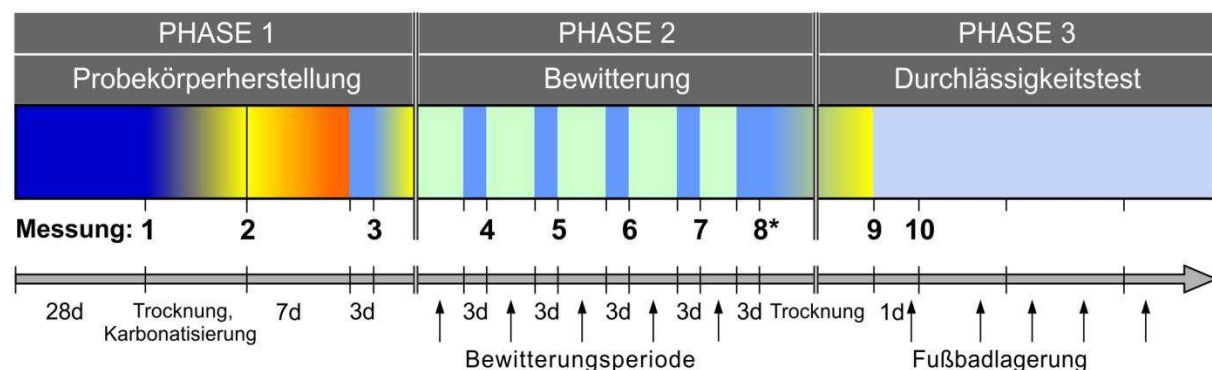
3.5. Untersuchungsmethoden

3.5.1. NMR Messungen

Das zerstörungsfreie NMR Messverfahren macht es möglich, über den Untersuchungszeitraum aufgetretenen Veränderungen der Feuchtigkeitsverteilung innerhalb eines Probekörpers festzustellen. Die Probekörper konnten zudem für die Untersuchung mehrerer Sachverhalte herangezogen werden.

- Bestimmung der nach der Applikation realisierten hydrophoben Schichtdicke
- Veränderungen der Amplituden-Tiefenprofile durch Exposition am gesättigten Probekörper
- Veränderungen der Amplituden-Tiefenprofile des Probekörpers nach Fußbadlagerung

Die einzelnen Messzeitpunkte können dementsprechend in drei Phasen eingeteilt werden (Abbildung 3-10).



* Je nach Art der Bewitterung kann die Anzahl der Messungen innerhalb dieser Phase variieren

Abbildung 3-10: Schematische Darstellung der Messzeitpunkte innerhalb der drei Phasen

Durch die NMR Messungen in der ersten Phase werden für die spätere Auswertung wichtige Ausgangsparameter bestimmt. Die an den Probekörpern durchgeführten Ausgangsmessungen dienten zur Ermittlung der Feuchteverteilung am

- gesättigten Probekörper vor der Applikation
- trockenen Probekörper vor der Applikation
- gesättigten Probekörper nach der Applikation

Gegen Ende der mindestens 28 täglichen Wasserlagerung der Probekörper erfolgte die erste Messung im wassergesättigten Zustand. Die zu diesem Zeitpunkt durchgeführten Messungen ermöglichen Rückschlüsse auf die Porosität des Betons. Durch die Messung des trockenen Probekörpers wird eine Basislinie bestimmt, welche bei der späteren Auswertung der Messreihen von Bedeutung ist. 7 Tage nach Applikation des Hydrophobierungsmittels wurden die Probekörper durch Lagerung unter Wasser erneut für 3 Tage gesättigt. Die Feuchteverteilung zu diesem Zeitpunkt zeigt die Auswirkungen des Hydrophobierungsmittels und definiert die Ausgangssituation der hydrophoben Schicht vor Beginn der jeweiligen Untersuchung.

In der zweiten Phase erfolgt die Exposition bzw. Referenzlagerung der Probekörper. Um einen Vergleich mit der Ausgangssituation der hydrophoben Schicht zu ermöglichen mussten die Probekörper vor jeder NMR Messung wieder wassergesättigt werden.

Nach der letzten NMR Messung in Phase 2 wurden die Probekörper getrocknet und an den Seitenrändern versiegelt. Vor Beginn der in der dritten Phase ablaufenden Fußbadlagerung erfolgt eine NMR Messung am trockenen Probekörper zur Bestimmung der Ausgangsfeuchteverteilung. Über den Zeitraum der Fußbadlagerung wurden in periodischen Abständen weitere NMR Messungen durchgeführt. Da der Fokus in dieser Phase auf der durch die hydrophobe Schicht transportierte Wasser lag erfolgt die Messung unter den bei der Entnahme aus dem Fußbad angetroffenen Verhältnissen.

Die Messeinstellungen der NMR-MOUSE[®] PM 25 wurden bei allen Messungen der drei Phasen beibehalten. Auf Basis von Vorversuche wurden vorab anhand von Parametervariationen geeignete Messeinstellungen ermittelt. Folgende Anforderungen wurden dabei vorgegeben:

- Hohe Auflösung des Tiefenprofils
- Möglichst kurze Messzeit
- Reproduzierbarkeit der Messergebnisse

Aus der Parameterstudie wurden für alle Messungen innerhalb dieses Forschungsprojektes folgende Messeinstellungen abgeleitet:

- Recycle delay: 280 ms
- Scananzahl: 192
- Sensitives Volumen: $30000 \times 30000 \times 200 \mu\text{m}^3$ (Breite x Länge x Höhe)
- Schrittweite: 500 μm
- Maximale Messtiefe: 10 mm

Aus diesen Einstellungen resultierte für ein Amplituden-Tiefenprofil mit 21 Messpunkten inklusive der Verfahzeiten zwischen den Messpunkten eine reine Messzeit von 23 min. Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse basieren in der Summe auf mehr als 4700 einzelnen Amplituden-Tiefenprofilen.

3.5.2. Gewichtsveränderung

Zu den gleichen Zeitpunkten wie die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen NMR Messungen wurde das Gewicht der Probekörper bestimmt (Abbildung 3-11).



Abbildung 3-11: Probekörper auf Waage

Die kurz vor dem Wiegen aus dem Wasser genommenen Probekörper wurden vor der Gewichtsbestimmung mit einem feuchten Tuch von überschüssigem Wasser befreit. Der auf der Oberfläche verbleibende Wasserfilm zeigte keine Neigung zur Tropfenbildung.

3.5.3. Wasseraufnahmekoeffizient nach Karsten

Die Wirksamkeit der hydrophoben Schicht wurde im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich anhand der unter Abschnitt 3.4.6 beschriebenen Fußbadlagerung untersucht. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit dem am Bauwerk am häufigsten angewandten Verfahren, Test 11.4 [RILEM Commission 25-PEM 1980] in Deutschland auch als Bestimmung des Wasseraufnahmekoeffizienten nach Karsten bekannt, ermöglichen zu können wurden zusätzlich Probekörper auf Basis dieses Standardverfahrens untersucht.

Für vertikale Flächen kommt ein Prüfröhrchen nach Karsten mit nach unten offenem Reservoir zur Anwendung (Abbildung 3-12). Die Kontaktfläche zwischen dem Glas des Prüfröhrchens und der Probekörperoberfläche wurde durch eine reversible pastöse Masse abgedichtet um einen ungewollten Wasserverlust zu vermeiden. Direkt nach Füllung des Reservoirs und des vom Reservoir ausgehenden Ableserohres mit Wasser begann der Messzeitraum. Über den Untersuchungszeitraum wurden Zeit-Volumen-Wertepaare anhand der von der Skalierung des Ableserohres abgelesenen Werte notiert. Auf Grundlage dieser Daten lässt sich der Wasseraufnahmekoeffizient w des Probekörpers über Gleichung (41) berechnen.

$$m_w = w \cdot \sqrt{t} \quad (41)$$

Mit: m_w : Aufgenommene Wassermenge [kg/m²]
 w : Wasseraufnahmekoeffizient [kg/(m²h^{0,5})]
 t : Aufnahmezeitraum [h]

[D'ham et al 2010] erweiterten Gleichung (41) um den Einfluss der Wasseraufnahmekapazität WAK und der vom sich ausbreitenden Wasser gebildeten geometrischen Form (Gleichung (42)).

$$V_{Kar} = 0,01014 \cdot d^2 \cdot w \cdot \sqrt{t} + \frac{0,0411 \cdot d \cdot w^2 \cdot t}{WAK} + \frac{0,045 \cdot w^3 \cdot t \cdot \sqrt{t}}{WAK^2} \quad (42)$$

Mit: V_{Kar} : Aufgenommene Wassermenge [ml]
 d : Durchmesser der beaufschlagten Fläche [cm]
 w : Wasseraufnahmekoeffizient [kg/(m²h^{0,5})]
WAK: Wasseraufnahmekapazität [Vol.-%]
 t : Aufnahmezeitraum [min]



Abbildung 3-12: Probekörper mit Karstenschem Röhrchen für horizontale Flächen

3.5.4. Tropfenaufsatz

Die genaue Bestimmung des Randwinkels zwischen einer hydrophobierten Betonoberfläche und eines aufgesetzten Wassertropfens ist aufgrund der porösen Struktur des Betons mit großen Unsicherheiten behaftet. Große Veränderungen des Randwinkels, z.B. verursacht durch einen Wechsel der Oberflächeneigenschaften von hydrophob zu hydrophil, sind hingegen bereits mit dem bloßen Auge gut zu erkennen (Abbildung 3-13). Eine weitere leicht zu beobachtende Eigenschaft ist die Farbe der Oberfläche unterhalb des aufgesetzten Wassertropfens. Bei einer hydrophilen Oberfläche kommt es aufgrund der veränderten Reflexionseigenschaften nach der Benetzung mit Wasser zu einer Verdunkelung des Farbtons.

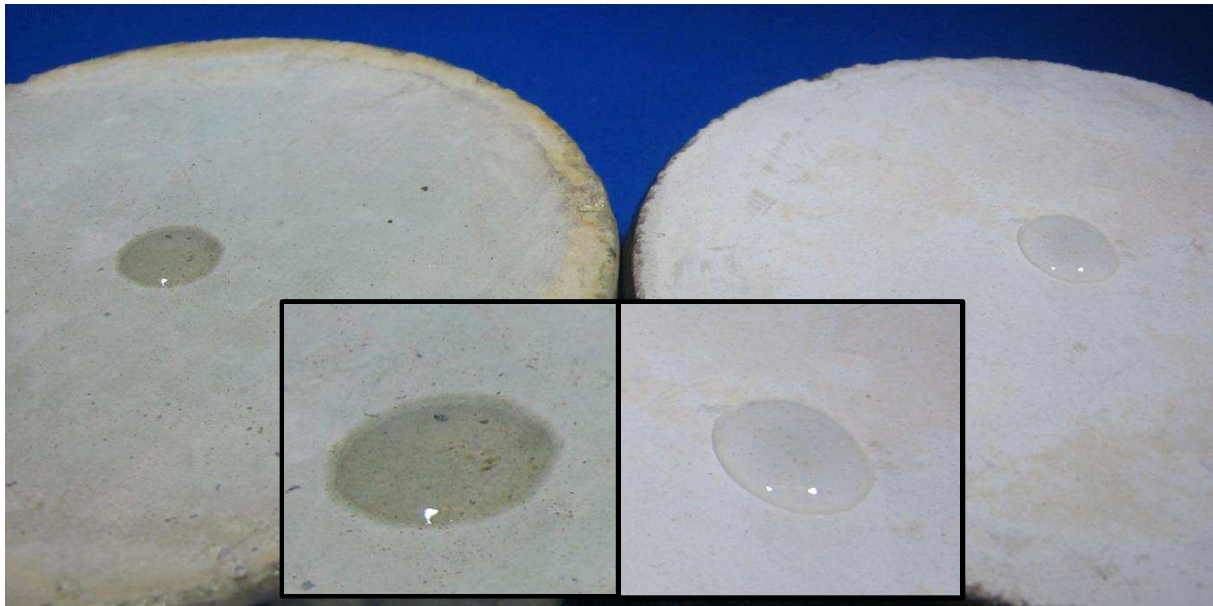


Abbildung 3-13: Wassertropfen auf hydrophiler (links) und hydrophober (rechts) Betonoberfläche

3.5.5. Sprühtest zur Bestimmung der hydrophoben Schichtdicke

Ein weiteres auf der Farbveränderung nach Benetzung einer hydrophilen Oberfläche mit Wasser beruhendes Untersuchungsverfahren wurde zur Ermittlung der hydrophoben Schichtdicke verwendet. Hierbei wurde der Probekörper gebrochen und die Bruchfläche mit Wasser besprüht (Abbildung 3-14).



Abbildung 3-14: Farbgebung nach Besprühen der Bruchfläche (Probekörper: A-A-7-KK-2)

Im Anschluss konnte die hydrophobe Schichtdicke ausgemessen werden. Um einen Vergleich mit NMR-Messergebnissen zu ermöglichen, wurden hierbei die hydrophoben Schichtdicken im Bereich der mittleren 3 cm der Probekörper ermittelt (Abbildung 3-15).

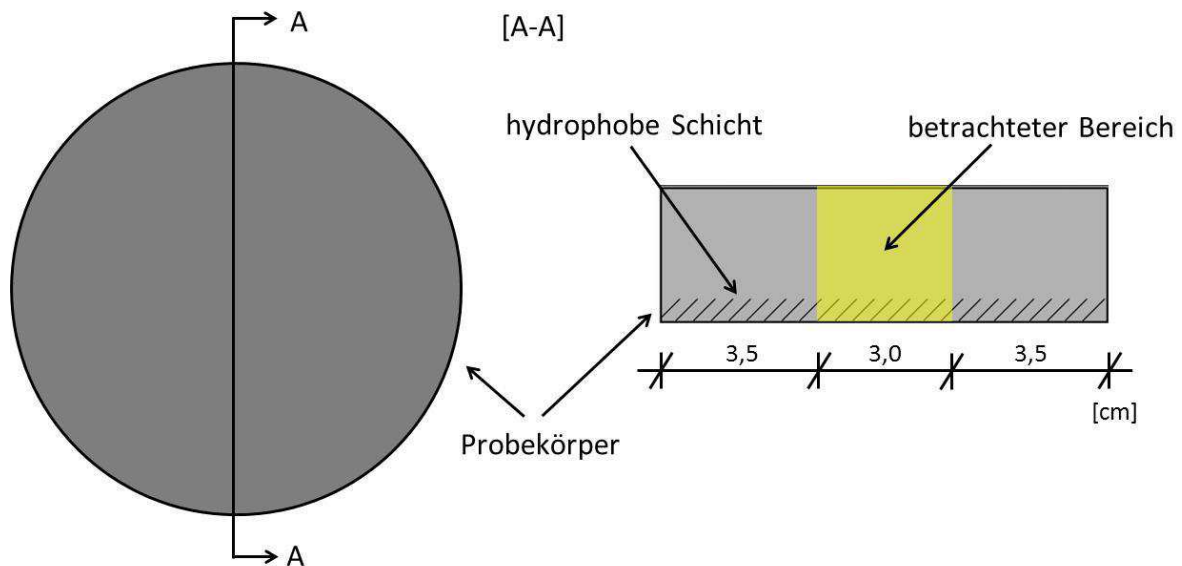


Abbildung 3-15: für die Bestimmung der hydrophoben Schichtdicke betrachteter Bereich

3.5.6. Sprühtest zur Bestimmung der Karbonatisierungstiefe

Analog zur Ermittlung der hydrophoben Schichtdicke wurde der Probekörper zur Bestimmung der Karbonatisierungstiefe gebrochen. In Anlehnung an [DIN EN 14630] diente der Farbumschlagpunkt einer Phenolphthaleinlösung als Indikator für die Karbonatisierungstiefe (Abbildung 3-16).



Abbildung 3-16: Farbgebung nach Besprühen der Bruchfläche mit Phenolphthaleinlösung (Probekörper: A-N-3-KK-4)

3.5.7. Porenvolumenverteilung durch Quecksilberintrusion

Zur Bestimmung der Porenvolumenverteilung wurden Proben der verwendeten Betone mittels Quecksilberintrusion [DIN 66133] untersucht. Der Kontaktwinkel von Quecksilber gegenüber den meisten Feststoffen liegt zwischen 135 und 142°. Ohne zusätzlich aufgebrachten Druck ist eine Benetzung von Betonoberflächen mit Quecksilber somit nicht möglich. Der bei der Untersuchung von mineralischen Baustoffen verwendete Druckbereich beginnt im Vakuum und endet bei bis zu 2000 bar wobei die kleinste penetrierte Porenradiengröße im reziproken Verhältnis zum aufgebrachten Druck steht. Ausgehend vom Vakuum steigt mit zunehmendem Druck die vom Beton aufgenommene Quecksilbermenge. Auf Basis der über den Druck aufgetragenen Mengenänderung kann durch Kenntnis der Oberflächenspannung des Quecksilbers die Porenradienverteilung für zylindrischer Poren mittels der Washburngleichung (43) berechnet werden.

$$r_p = - \frac{2 \cdot \sigma}{p} \cos \vartheta \quad (43)$$

Mit: r_p : Porenradius [m]
 σ : Oberflächenspannung des Quecksilbers [N/m]
 ϑ : Kontaktwinkel des Quecksilbers auf der Probe [°]
 P : Druck [N/m²]

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Methodenentwicklung

4.1.1. Grundlegende Überlegungen zur NMR Messmethodenentwicklung

Die Homogenität eines Materials hat großen Einfluss auf die Aussagekraft eines einzelnen Messergebnisses. Ursache hierfür ist die Größe des bei einer Messung betrachteten sensitiven Volumens. Die Zustände innerhalb eines Materials können aus Sicht der NMR Messtechnik dann als homogen angenommen werden, wenn Messungen an verschiedenen Stellen bei sonst gleichen Bedingungen identische Messergebnisse liefern.

In einem inhomogenen Material wie Beton liegen aufgrund der Korngrößenverteilung, dem Anteil der Gesteinskörnung, Hydratationsunterschieden des Zementes, des Wasserzementwertes und Lufteinschlüssen bei Verschiebung des sensitiven Volumens an jeder Stelle unterschiedliche Verhältnisse vor. Aus diesem Sachverhalt folgen zwei Anforderungen zur Untersuchung von inhomogenen Materialien:

- Um eine direkte Vergleichbarkeit von Messergebnissen eines Probekörpers über die Zeit zu ermöglichen muss die Position des sensitiven Volumens bei jeder Messung identisch sein
- Zur Korrelation mit anderen Untersuchungsmethoden müssen die Verhältnisse innerhalb der betrachteten Volumen (NMR, alternativen Untersuchungsmethode) einander entsprechen

Wie im Abschnitt 2.3.4 beschrieben, korreliert die Amplitude zum Zeitpunkt $t = 0$ mit der Anzahl der Wasserstoffatomkerne im sensitiven Volumen. Die T_2 -Relaxationszeiten des im Zementstein chemisch gebundenen Wassers fallen in die Totzeit des Messsystems (siehe Abschnitt 2.3.4) und tragen nicht signifikant zur detektierbaren Amplitude bei. Die bei der Messung von Beton aufgenommene Amplitude resultiert somit aus freiem Wasser im Porenraum und aus physikalisch an der Porenwandung gebundenem Wasser. Die zu berechnende Amplitude zum Zeitpunkt $t = 0$ korreliert, solange keine weiteren wasserstoffhaltigen Verbindungen anwesend sind, mit der Wassermenge im sensitiven Volumen.

Um den Wassergehalt an einer bestimmten Stelle im Probekörper anhand einer NMR Messung wiedergeben zu können sollten folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- Die unter den gegebenen Messeinstellungen maximal bei der Fokussierung auf Wasser mögliche Amplitude muss bekannt sein
- Die ermittelten Signalzerfallskurven müssen mathematisch approximierbar („fitbar“) sein, um die Amplitude zum Zeitpunkt $t = 0$ berechnen zu können

4.1.2. Bestimmung der maximal möglichen Amplitude von Wasser

Die maximal bei der Fokussierung auf Wasser mögliche Amplitude liegt bei der vollständigen Füllung des sensitiven Volumens vor. Zur Bestimmung des Maximalwertes wurde das Recycle delay, die Wartezeit zwischen zwei 90°_y Impulsen, aufgrund der längeren Spin-Gitterrelaxationszeit T_1 im freien Wasser, von 280 ms (siehe Abschnitt 3.5.1) auf 20000 ms verlängert und die Anzahl der Echos von 110 auf 3000 erhöht um den Signalzerfall über einen längeren Zeitraum verfolgen zu können. Alle übrigen Messparameter wurden beibehalten um eine Vergleichbarkeit der Messergebnisse mit den

am Beton durchgeführten Messungen zu gewährleisten. Der gemessene Signalzerfall ist exemplarisch in Abbildung 4-1 für die Messtiefe 2000 μm dargestellt.

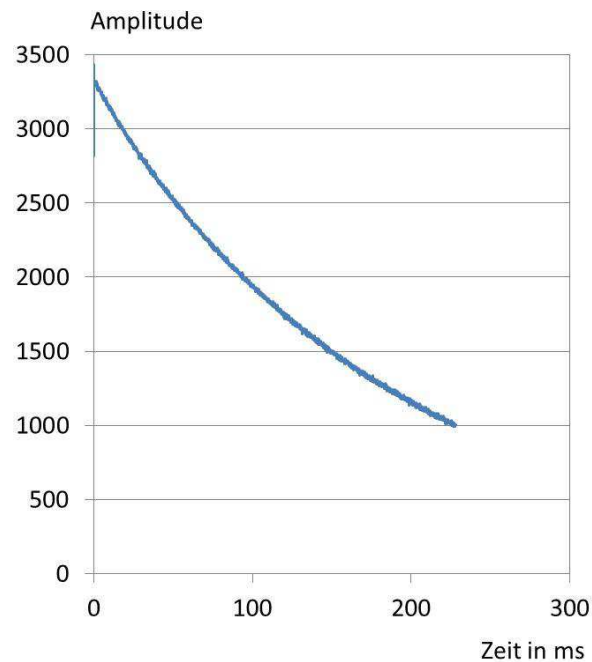


Abbildung 4-1: Signalzerfallskurve von freiem Wasser, Messtiefe 2000 μm , abweichende NMR Messeinstellungen: Recycle delay = 20000 ms, 3000 Echos ($t_{E,3000} = 228 \text{ ms}$)

Da die Umgebungsbedingungen der Wasserstoffatomkerne im flüssigen Wasser an jeder Stelle des sensitiven Volumens gleich sind, konnten die gemessenen Signalzerfallskurven monoexponentiell (Gleichung (36)) gefittet werden. Die berechneten Amplituden und T_2 -Relaxationszeiten des freien Wassers sind über die Messtiefe in Abbildung 4-2 links und rechts zusammengestellt.

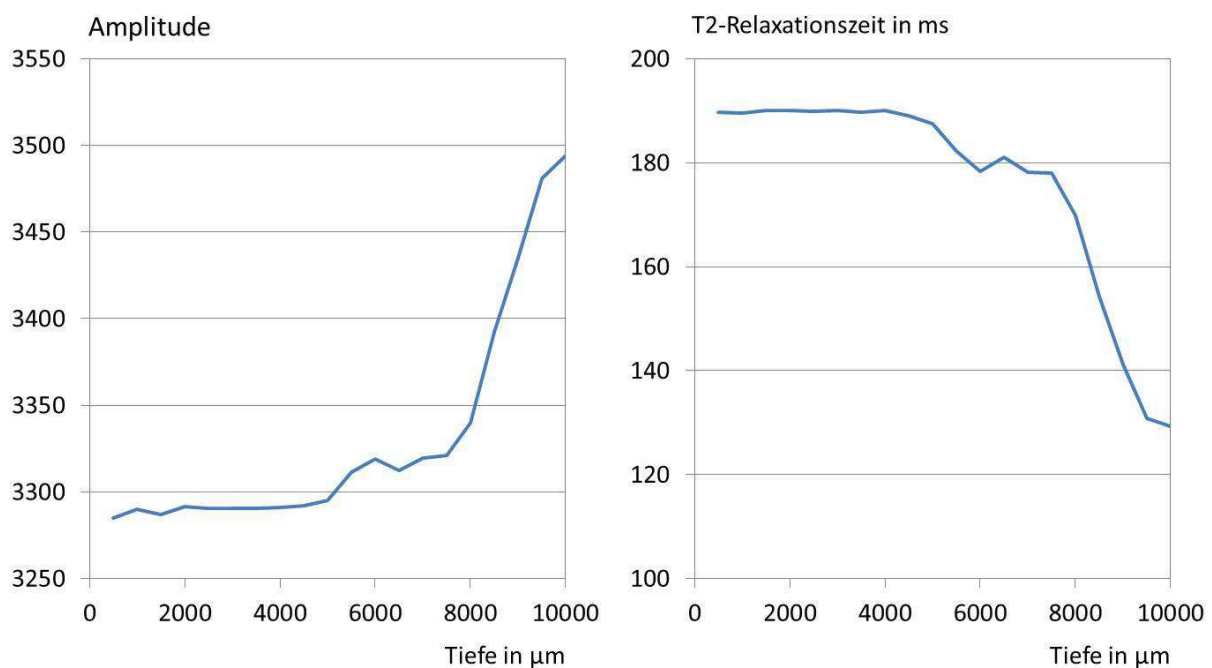


Abbildung 4-2: links: Tiefenabhängig berechnete Amplituden (A_1 , monoexponentieller Fit) von freiem Wasser; rechts: tiefenabhängig berechnete T_2 -Relaxationszeiten (monoexponentieller Fit) von freiem Wasser

In Abbildung 4-2 links ist zu erkennen, dass ab einer Tiefe von 5000 μm die Amplitude zunimmt. Zudem scheint der Zuwachs mit der Tiefe signifikant größer zu werden (10000 μm : + 6,1 %). Vergleichbar mit der ansteigenden Amplitude wird im Gegenzug die berechnete T_2 -Relaxationszeit kleiner (Abbildung 4-2, rechts). Beide Parameter weisen unter den gegebenen Rahmenbedingungen auf eine mit zunehmender Messtiefe größer werdende Verzerrung des Magnetfeldes hin. Eine größere Amplitude ist ein Indiz für mehr Wasserstoffatomkerne innerhalb des sensitiven Volumens. Beim Verfahren des Magnetfeldes in das freie Wasser scheint der Magnetfeldgradient kleiner zu werden. In Folge dessen wird der Abstand zwischen den Magnetfeldlinien und einhergehend das sensitive Volumen größer.

Reines Wasser (H_2O) ist diamagnetisch [Cabrera und Fahlenbrach 1933] und sollte aus diesem Grund das von der NMR MOUSE aufgebrachte Magnetfeld gegenüber den Verhältnissen in Luft leicht abschwächen und somit das sensitive Volumen verkleinern. Ursache für die Vergrößerung des sensitiven Volumens scheinen im Leitungswasser gelöste Stoffe wie Salze und Metalle zu sein, welche die Leitfähigkeit des Wassers und somit dessen magnetische Permeabilität erhöhen [Piccard 1913].

Für den Maximalwert der Amplitude und die dazugehörige T_2 -Relaxationszeit wurden die Mittelwerte der Ergebnisse aus 500 bis 4500 μm Messtiefen gebildet. In diesem Bereich scheint die Verzerrung des Magnetfeldes keinen signifikanten Einfluss auf das Messergebnis zu haben. Die Berechnung von Amplitude A_{max} und T_2 -Relaxationszeit $T_{2,\text{frei}}$ unter den gegebenen Messeinstellungen ergab folgende Werte.

- Amplitude: $A_{\text{max}} = 3290$ (Standardabweichung: 2,3)
- Relaxationszeit: $T_{2,\text{frei}} = 189,8 \text{ ms}$ (Standardabweichung: 0,3 ms)

4.1.3. Berechnung des Wassergehalts wassergesättigter Probekörper

Bei der Messung der Amplituden-Tiefenprofile der Betonprobekörper wurden die unter Abschnitt 3.5.1 beschriebenen Messeinstellungen verwendet. Das bei einem Amplituden-Tiefenprofil untersuchte Volumen beträgt 21-mal das des sensitiven Volumens ($V_{\text{sen}} = 21 \times 3 \times 3 \times 0,02 = 3,78 \text{ cm}^3$). Das Volumen eines Probekörpers ist hingegen mit $V_{\text{PK}} = 235,62 \text{ cm}^3$ wesentlich größer. Ein Amplituden-Tiefenprofil erfasst somit lediglich 1,6 Vol.-% des Probekörpers. Aufgrund der Sieblinie der bei beiden Betonen verwendeten Gesteinskörnung (Größtkorn $d = 16 \text{ mm}$) ist der Beton in Bezug auf das sensitive Volumen zudem inhomogen. Porosität und Porenradienverteilung außerhalb des untersuchten Volumens müssen aus diesem Grund nicht den Verhältnissen innerhalb entsprechen.

Es liegen somit, im Gegensatz zu den homogenen Umgebungsbedingungen der Wasserstoffatomkerne im freien Wasser (Abschnitt 4.1.2), im Beton eine Vielzahl unterschiedlicher Einflüsse vor, aus welchen ein ganzes T_2 -Relaxationszeitepektrum mit dazugehörigen Amplituden resultiert. Die gemessenen Signalzerfallskurven an wassergesättigtem Beton konnten jedoch mit einer bi-exponentiellen Fitfunktion (Gleichung (37)) hinreichend genau approximiert werden. Demzufolge ließen sich die im Beton vorliegenden T_2 -Relaxationszeiten auf zwei Domänen mit den gewichteten Mittelwerten, $T_{2,\text{kurz}}$ und $T_{2,\text{lang}}$ separieren. Eine längere T_2 -Relaxationszeit steht in diesem Zusammenhang für eine Domäne mit größeren Porenradien. In Abbildung 4-3 sind exemplarisch Signalzerfallskurven aus einer Messtiefe von 5000 μm zweier wassergesättigter Probekörper (Beton A) dargestellt. Zusätzlich sind die Ergebnisse der bi-exponentiellen Fits beider Signalzerfallskurven in Tabelle 4-1 zusammengestellt.

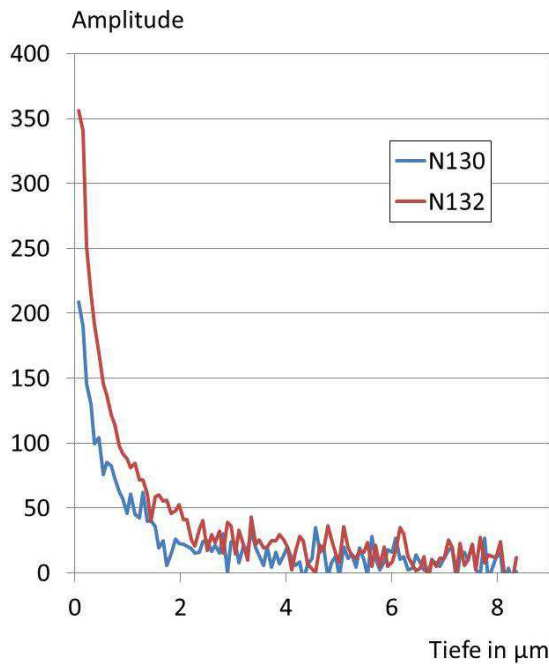


Tabelle 4-1: Ergebnisse des bi-exponentiellen Fits der in Abbildung 4-3 abgebildeten Zerfallskurven

Probekörper	N130	N132
A_{kurz}	187,40	351,09
A_{lang}	19,34	61,29
$T_{2,\text{kurz}}$	0,58	0,44
$T_{2,\text{lang}}$	9,07	3,90

Abbildung 4-3: Signalzerfallskurven von wassergesättigten Probekörpern (Beton A) N130 und N132, Messtiefe 5000 µm

Die Ergebnisse der bi-exponentiellen Fits (Tabelle 4-1) verdeutlichen die Auswirkungen der Inhomogenität des Betons. Zur Korrelation von NMR Messergebnissen mit Ergebnissen einer Porenvolumenbestimmung über das gesamte Volumen eines Probekörpers ist aus diesem Grund die Vergrößerung des durch NMR untersuchten Volumens notwendig. Unter der Voraussetzung gleicher Herstellungsbedingungen kann dies durch eine tiefenabhängige Mittelwertbildung aus NMR Messergebnissen mehrerer Probekörper geschehen. Auf diese Weise wird das in jeder Tiefe betrachtete Volumen um die Anzahl der zusätzlich miteinbezogenen Messungen erhöht. Bei hinreichender Anzahl an betrachteten Volumina spiegeln die Mittelwerte der NMR Messergebnisse die Verhältnisse im Probekörper wieder. Die in Abbildung 4-4 dargestellten tiefenabhängigen Mittelwerte und Standardabweichungen der T_2 -Relaxationszeiten und Amplituden basieren auf separat durchgeführten bi-exponentiellen Fits von wassergesättigten Probekörpern. Je Beton wurden Messungen an $n = 45$ Probekörpern (945 bi-exponentielle Fits) in die Mittelwertbildung mit einbezogen.

Vergleicht man die T_2 -Relaxationszeiten über die Messtiefe so ist eindeutig zu erkennen, dass bei beiden Betonen die Relaxationszeit $T_{2,\text{kurz}}$ und ihre Standardabweichung konstant bleiben, während $T_{2,\text{lang}}$ bei gleichbleibender Standardabweichung über die Messtiefe Unterschiede aufweist. Wie in Abschnitt 2.3.4 beschrieben ist die T_2 -Relaxationszeit von Porengröße und Eigenschaften der Porenoberfläche abhängig. Die Verhältnisse an den Porenoberflächen und in Poren mit kleinen Porenradien bleiben über die Messtiefe konstant. Es ist anzunehmen, dass $T_{2,\text{kurz}}$ für die Wasserstoffatomkerne in dieser Umgebung steht.

Nach [Kern 1998] ist der Anteil des Zementsteins in der Betonmatrix an der schalungsglatten Oberfläche am größten. Dies spiegelt sich bei beiden Betonen im Verlauf der zu $T_{2,\text{kurz}}$ gehörenden Amplitude A_{kurz} wieder. Ausgehend von der Oberfläche geht A_{kurz} über die ersten 1000 µm zurück und steigt erst ab einer Messtiefe von 5000 - 6000 µm wieder leicht an. Die Standardabweichung von A_{kurz} ist zudem bei beiden Betonen an der Probekörperoberfläche wesentlich größer als im restlichen Messbereich.

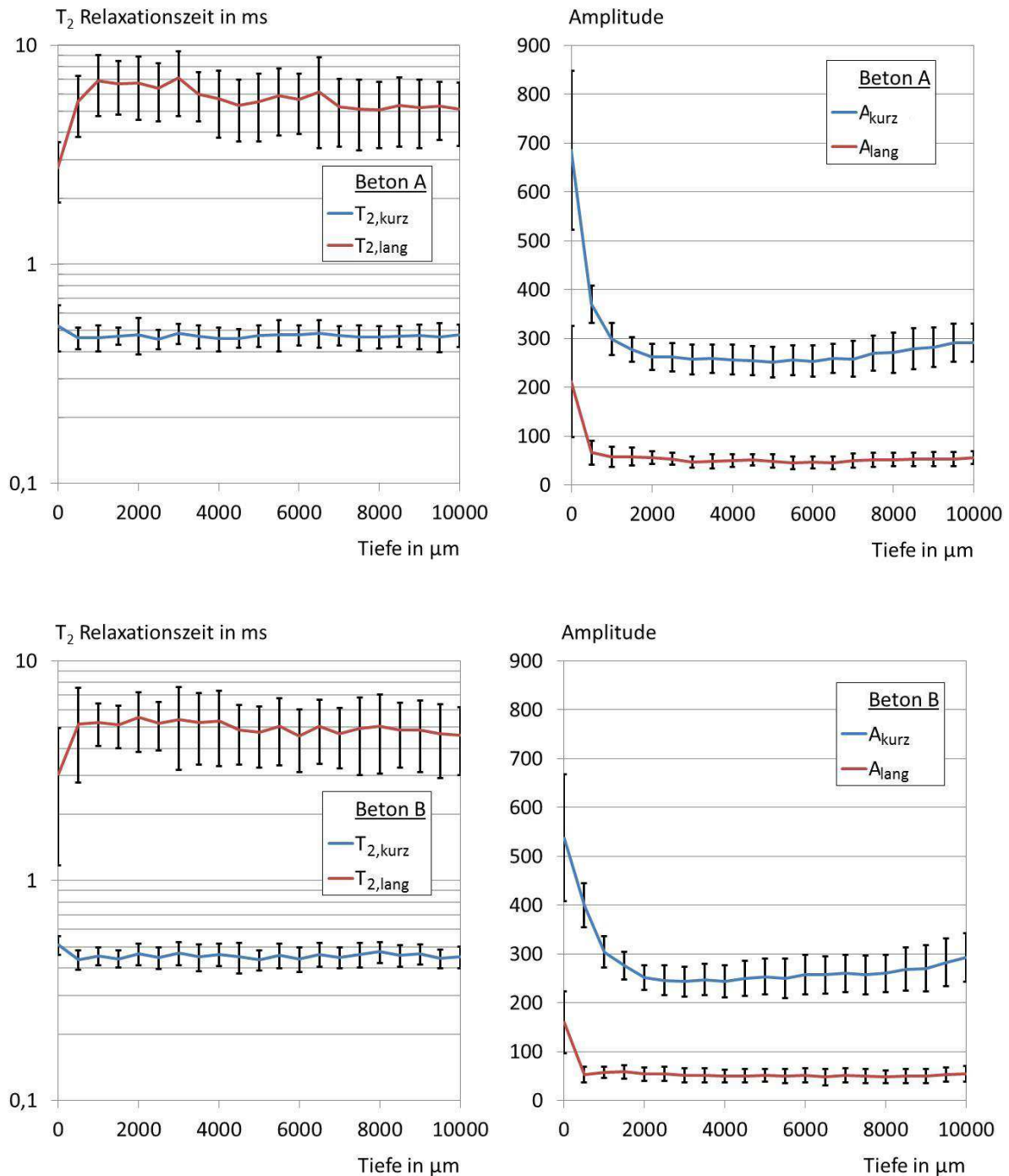


Abbildung 4-4: Mittelwerte und Standardabweichungen der Ergebnisse bi-exponentieller Fits an jeweils 45 wassergesättigten Probekörpern; oben links: Beton A, Relaxationszeiten $T_{2,\text{kurz}}$ und $T_{2,\text{lang}}$; oben rechts: Beton A, Amplituden A_{kurz} und A_{lang} ; unten links: Beton B, Relaxationszeiten $T_{2,\text{kurz}}$ und $T_{2,\text{lang}}$; unten rechts: Beton B, Amplituden A_{kurz} und A_{lang} ;

Die Relaxationszeit $T_{2,\text{lang}}$ wird von der Oberfläche ausgehend bis in eine Tiefe von 1000 μm bei beiden Betonen länger. Ursache hierfür könnte der mit zunehmendem Abstand zur Oberfläche größer werdende Anteil an Gesteinskörnung in der Betonmatrix sein. Die gegenüber dem Zementstein porösere Kontaktzone des Zementsteins zur Gesteinskörnung [Meyer 2007] ist in diesem Bereich möglicherweise für die Veränderung der Porenradienverteilung hin zu größeren Radien verantwortlich. Mit zunehmender Tiefe wird $T_{2,\text{lang}}$ leicht kürzer, was darauf hinweisen

könnte, dass die Porenradienverteilung sich ebenfalls wieder leicht zu kleineren Radien hin verschiebt. Die Standardabweichung von $T_{2,lang}$ ist bei beiden Betonen über den gesamten Messbereich nahezu konstant. Beim Vergleich der Betone fällt auf, dass Beton A gegenüber Beton B längere $T_{2,lang}$ Relaxationszeiten aufweist während $T_{2,kurz}$ bei beiden Betonen identisch ist. Die $T_{2,lang}$ beeinflussenden Porenradien scheinen bei Beton A gegenüber Beton B somit größer zu sein. Vergleichbar mit A_{kurz} sind bei beiden Betonen die Amplitude A_{lang} und ihre Standardabweichung an der Oberfläche des Probekörpers am größten. Im restlichen Messbereich bleibt A_{lang} bei geringer Standardabweichung nahezu konstant.

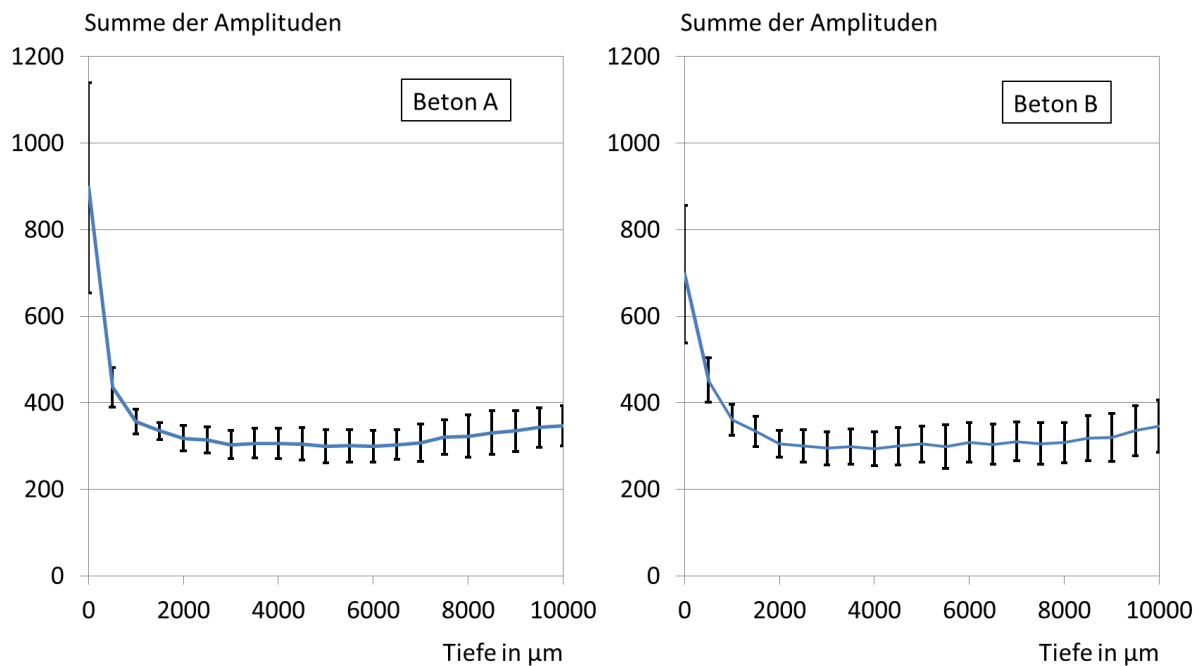


Abbildung 4-5: Tiefenabhängige Summe der Amplituden ($A_{kurz} + A_{lang}$) zum Zeitpunkt $t = 0$; links: Beton A; rechts: Beton B

Die Amplitude zum Zeitpunkt $t = 0$ (Abbildung 4-5, links Beton A; rechts Beton B) ergibt sich aus der Addition von A_{kurz} und A_{lang} . Ihre Standardabweichungen sind wie bei ihren Summanden an der Oberfläche des Probekörpers am größten und bleiben im restlichen Messbereich ebenfalls nahezu konstant. Beton A weist an der schalungsglatten Oberfläche gegenüber Beton B eine signifikant größere Summe der Amplituden auf. Über die restliche Messtiefe sind Größenordnung und Verlauf hingegen bei beiden Betonen quasi identisch.

Der Anteil des vom Wasser eingenommenen Volumens im Beton kann mittels Division der Summe der Amplituden zum Zeitpunkt $t = 0$ durch die maximal für Wasser mögliche Amplitude A_{max} berechnet werden (Abbildung 4-6, links und rechts). Im vollständig gesättigten Zustand entspricht das vom Wasser eingenommene Volumen dem Porenvolumen im Beton. Aus Vergleichsuntersuchungen zur Bestimmung des Porenvolumens kompletter Probekörper ($d = 10$ cm, $h = 3$ cm) resultierte für Beton A eine Porosität von $V_{A,150bar} = 10,4$ Vol.-% und für Beton B ebenfalls eine Porosität von $V_{B,150bar} = 10,4$ Vol.-% (siehe Anhang). Bei Vernachlässigung des für die Probekörperoberfläche berechneten Porenvolumens korreliert das mittels 150 bar Wasserdrucksättigung ermittelte Porenvolumen mit dem Mittelwert des berechneten Porenvolumens von 500 – 10.000 µm Messtiefe (Tabelle 4-2).

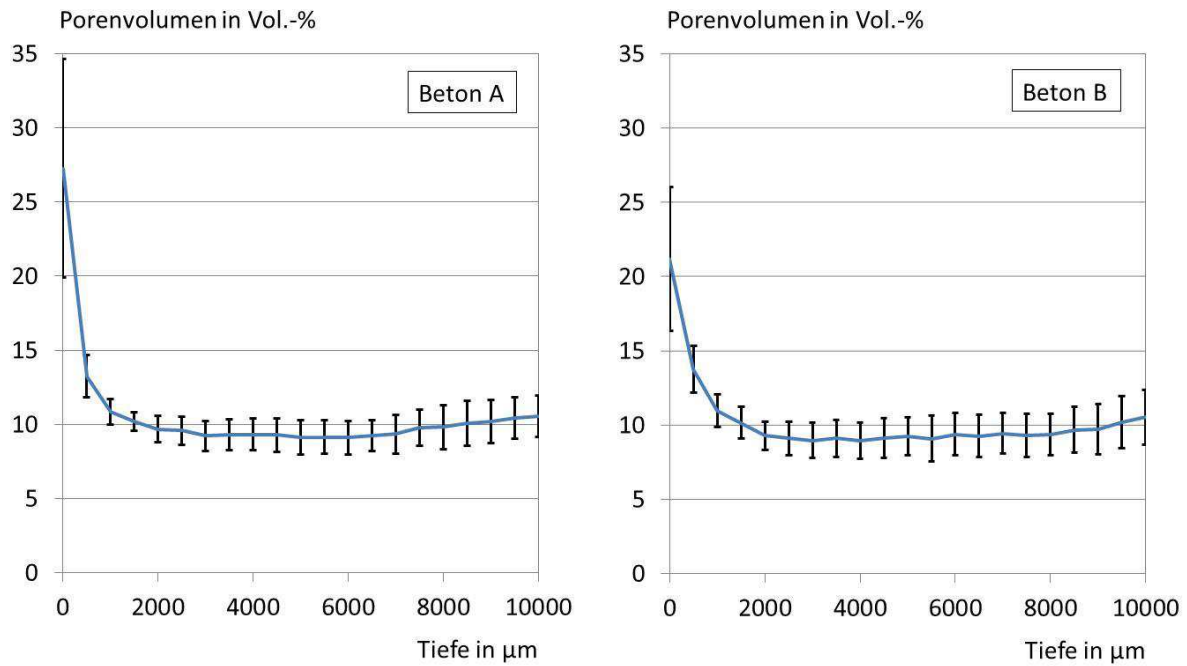


Abbildung 4-6: Tiefenabhängiges Porenvolumen; links: Beton A; rechts: Beton B

Tabelle 4-2: Tiefenabhängige Mittelwerte und Standardabweichungen der berechneten Porenvolumen für Beton A und Beton B

Messtiefe µm	Porenvolumen Beton A		Porenvolumen Beton B	
	Mittelwert	Standardabweichung	Mittelwert	Standardabweichung
	Vol.-%			
500	13,25	1,40	13,75	1,57
1000	10,83	0,87	10,96	1,09
1500	10,19	0,60	10,16	1,06
2000	9,67	0,88	9,28	0,95
2500	9,57	0,92	9,12	1,13
3000	9,23	1,00	8,97	1,18
3500	9,32	1,04	9,10	1,24
4000	9,31	1,07	8,93	1,20
4500	9,28	1,13	9,12	1,32
5000	9,12	1,17	9,26	1,27
5500	9,14	1,15	9,09	1,54
6000	9,11	1,13	9,39	1,40
6500	9,23	1,04	9,26	1,42
7000	9,34	1,32	9,44	1,35
7500	9,77	1,21	9,31	1,44
8000	9,81	1,49	9,37	1,41
8500	10,07	1,53	9,68	1,56
9000	10,19	1,44	9,74	1,69
9500	10,44	1,38	10,21	1,76
10000	10,55	1,41	10,54	1,84
MW _{berechnet}	9,87		9,73	
V _{150bar}	10,4		10,4	

Der im Beton vorliegende Wassergehalt kann durch Multiplikation des vom Wasser eingenommenen Volumens mit der Rohdichte des Wassers berechnet werden. Im vorliegenden Fall betrug die Temperatur des Wassers in den gesättigten Probekörpern 23 °C. Die Rohdichte ist in diesem Fall mit 997,54 kg/m³ anzusetzen. Die tiefenabhängigen Wassergehalte sind in Abbildung 4-7 (links: Beton A, rechts Beton B) dargestellt.

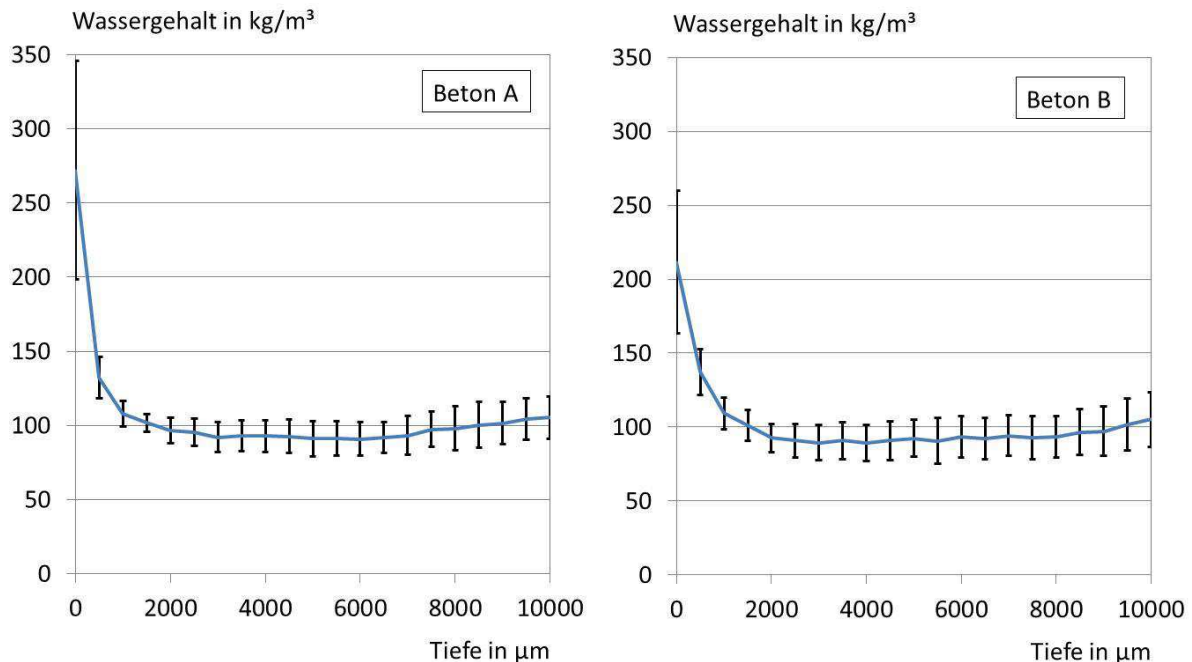


Abbildung 4-7: Wassergehalt über die Tiefe von gesättigten Probekörpern; links: Beton A; rechts Beton B

4.1.4. Berechnung des Wassergehalts nicht gesättigter Probekörper

Eine Voraussetzung zur Berechnung des Wassergehalts im Probekörper ist die Möglichkeit die Amplitude der Signalzerfallskurve zum Zeitpunkt $t = 0$ errechnen zu können. Wird der Wassergehalt im Probekörper verringert, wird gleichzeitig die Amplitude der Signalzerfallskurve kleiner. Die Quantität des Rauschens bleibt jedoch auf gleichem Niveau wodurch sich das Signal zu Rausch Verhältnis verschlechtert. Mit zunehmend schlechter werdendem Signal zu Rausch Verhältnis liefern exponentielle Fits einzelner Signalzerfallskurven keine verwertbaren Ergebnisse mehr. In Abbildung 4-8 links ist exemplarisch die Signalzerfallskurve eines Probekörpers (Beton A) in 2000 µm Tiefe nach Trocknung bis zur Massekonstanz bei 23 °C und 50 % r.F. abgebildet.

Unter diesen Bedingungen ist es zur Berechnung des Wassergehalts notwendig die Signalzerfallskurven mehrerer Probekörper tiefenabhängig zu mitteln. Die in Abbildung 4-8 rechts exemplarisch dargestellte Zerfallskurve ist das Ergebnis einer Mittelwertbildung von 45 Einzelkurven. Die auf diese Weise generierten tiefenabhängig gemittelten Signalzerfallskurven können wieder hinreichend genau mathematisch approximiert werden (Abbildung 4-9, links und rechts).

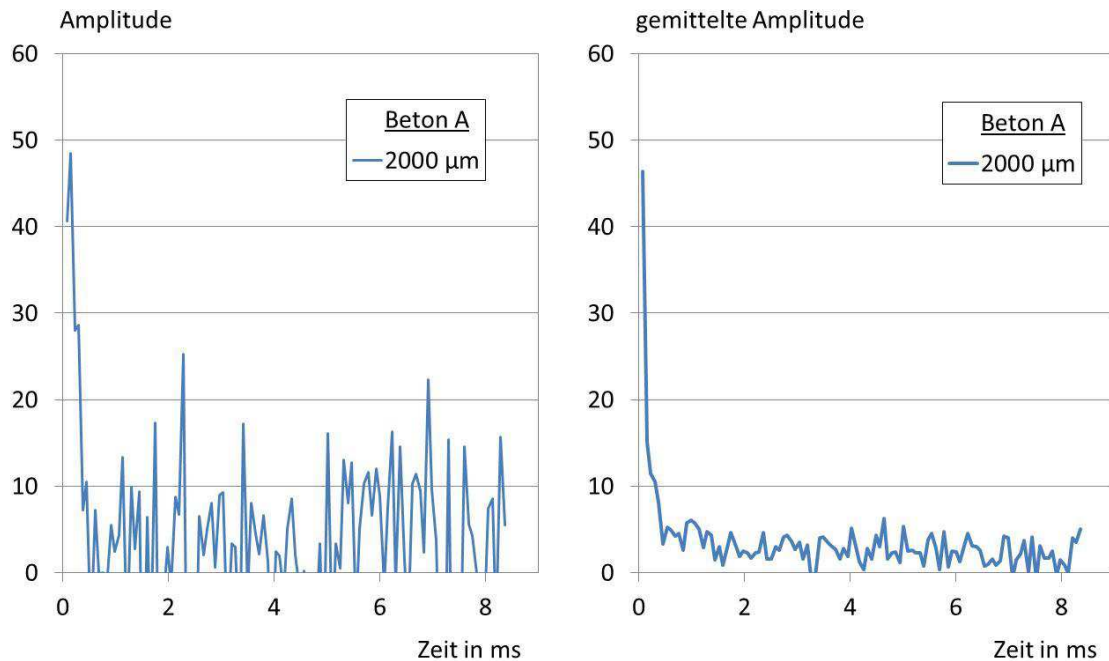


Abbildung 4-8: Beton A; links: Signalzerfallskurve 2000 µm Messtiefe eines trockenen Probekörpers; rechts: gemittelte Signalzerfallskurve 2000 µm Messtiefe auf Basis von 45 Einzelkurven

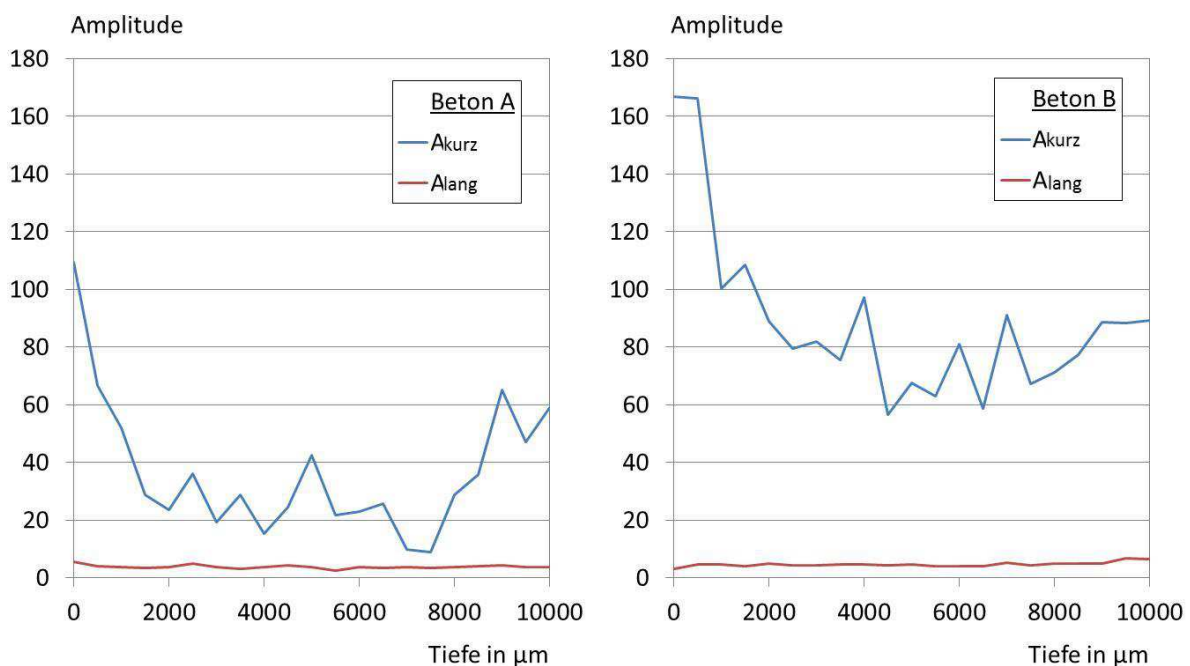


Abbildung 4-9: Ergebnisse der bi-exponentiellen Fits an tiefenabhängig gemittelten Signalzerfallskurven: links: Beton A, Amplituden A_{kurz} und A_{lang} ; rechts: Beton B, Amplituden A_{kurz} und A_{lang}

Beton B weist gegenüber Beton A über die Tiefe eine größere zur kurzen T_2 -Relaxationszeit gehörende Amplitude A_{kurz} auf (Abbildung 4-9, links und rechts). Dies könnte aus einem größeren Anteil an bei 23 °C vorhandenem Gelporenwasser im Beton B resultieren. A_{lang} liefert bei beiden Betonen im Gegensatz zu A_{kurz} keinen entscheidenden Beitrag zur Amplitude zum Zeitpunkt $t = 0$. Der im Beton vorliegende Wassergehalt kann analog zu Abschnitt 4.1.3 durch Multiplikation des vom

Wasser eingenommenen Volumens ($(A_{\text{kurz}} + A_{\text{lang}}) / A_{\text{max}}$) mit der Rohdichte des Wassers berechnet werden (Abbildung 4-10, links).

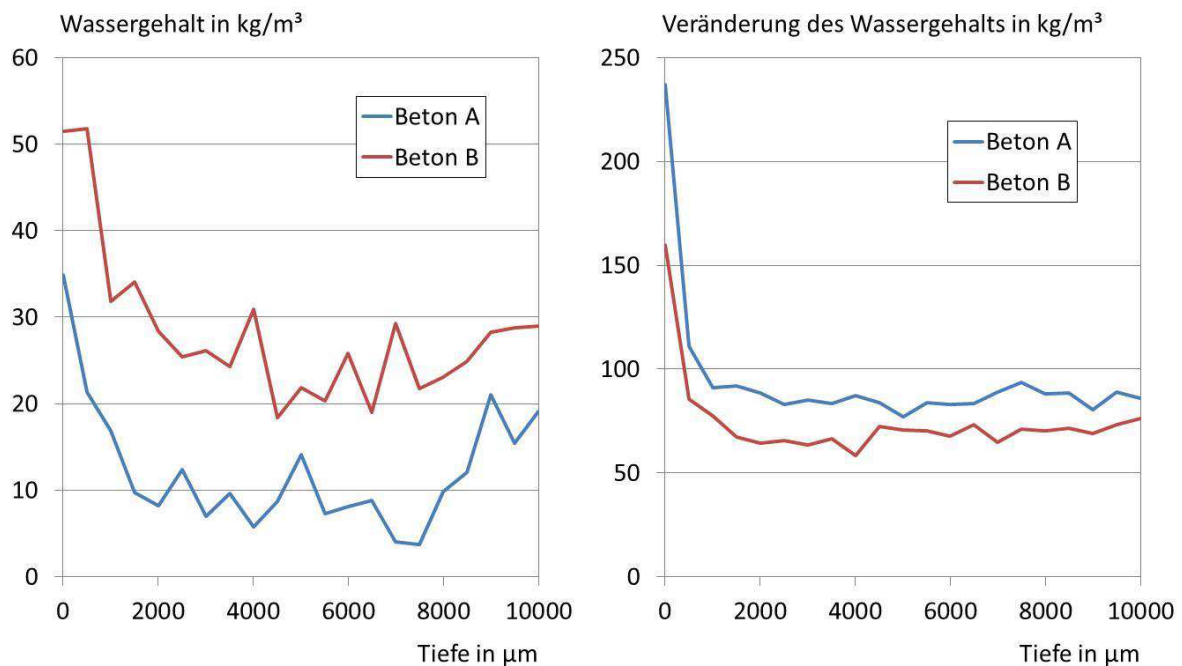


Abbildung 4-10: links: Wassergehalt über die Tiefe von bei 23 °C /50 % r.F. getrockneten Probekörpern, Beton A und Beton B; rechts: Veränderung des Wassergehalts durch den Trocknungsprozess über die Tiefe, Beton A und Beton B

Die tiefenabhängige Wassergehaltsbestimmung in Abschnitt 4.1.3 und 4.1.4 wurde an den gleichen Probekörpern durchgeführt. Zudem ist das Gewicht aller Probekörper vor und nach der Trocknung erfasst worden. Der Gewichtsunterschied (Tabelle 4-3) bei den jeweils 45 untersuchten Probekörpern betrug bei Beton A im Mittel $\Delta G_{\text{A,grav}} = 16,5 \text{ g}$ (Standardabweichung 1,17 g) und bei Beton B $\Delta G_{\text{B,grav}} = 10,3 \text{ g}$ (Standardabweichung 0,89 g).

Tabelle 4-3: Gegenüberstellung der berechneten und gravimetrisch bestimmten mittleren Gewichtsveränderung von Beton A und Beton B

Beton	A	B
Gravimetrischer Mittelwert ΔG_{grav}	16,5g	10,3g
Standardabweichung ΔG_{grav}	1,17g	0,89g
Rechnerischer Mittelwert ΔG_{rech}	16,3g	13,2g

Zur Berechnung des Gewichtsunterschiedes mittels der NMR Messergebnisse wurde der verbleibende Wassergehalt im trockenen Zustand vom Wassergehalt im gesättigten Zustand subtrahiert. Die resultierende tiefenabhängige Veränderung des Wassergehalts ist in Abbildung 4-10 rechts für Beton A und Beton B abgebildet. Es ist gut zu erkennen, dass abgesehen von der Probekörperoberfläche bei beiden Betonen über die Tiefe gleichbleibende Wassergehaltsveränderungen vorliegen. Unter Ausschluss des Messwertes an der Oberfläche ergibt sich für Beton A eine mittlere Veränderung des Wassergehalts von 87,3 kg/m^3 , für Beton B eine mittlere Veränderung von 69,9 kg/m^3 . Das Volumen der untersuchten Probekörper kann im Mittel mit $V_{\text{PK}} = 235,62 \text{ cm}^3$ angenommen werden. Hieraus folgt eine mittlere Gewichtsveränderung der

Beton A Probekörper von $\Delta G_{A, \text{rech}} = 16,3 \text{ g}$ und der Beton B Probekörper von $\Delta G_{B, \text{rech}} = 13,2 \text{ g}$. In Tabelle 4-3 sind gravimetrisch ermittelte und berechnete Gewichtsveränderungen nochmals zusammengestellt.

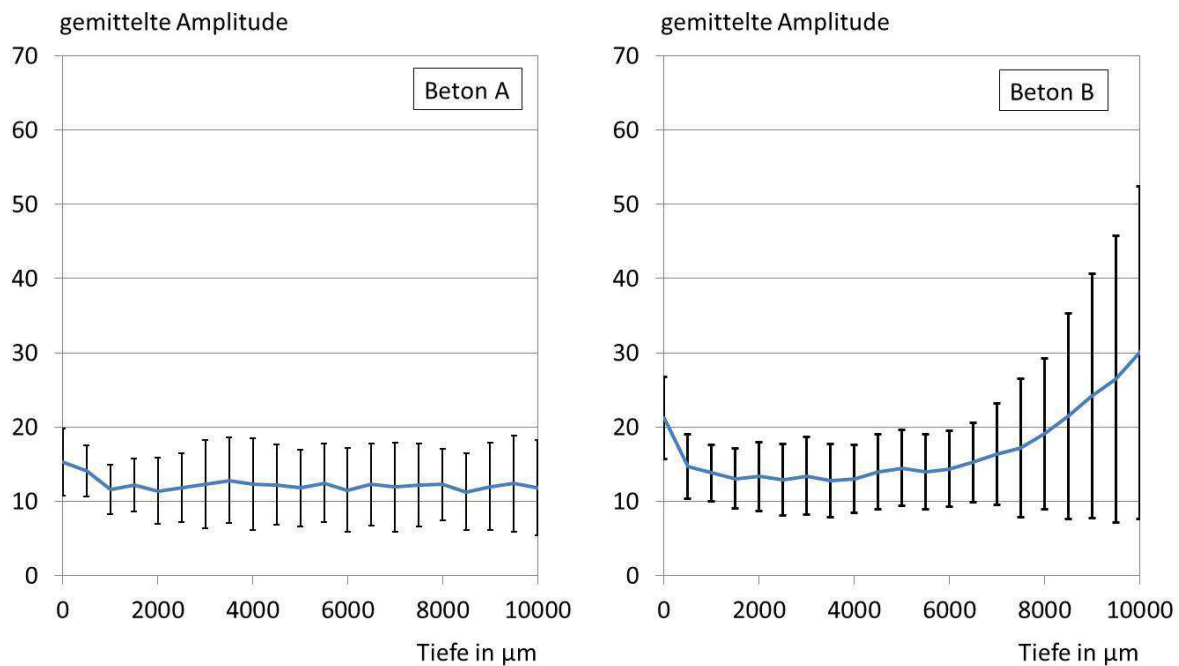


Abbildung 4-11: Tiefenabhängige Mittelwerte und Standardabweichungen der ersten 10 Messwerte der Signalzerfallskurve (Amplitude) gemittelt über 45 Probekörper im trockenen Zustand; links: Beton A; rechts Beton B

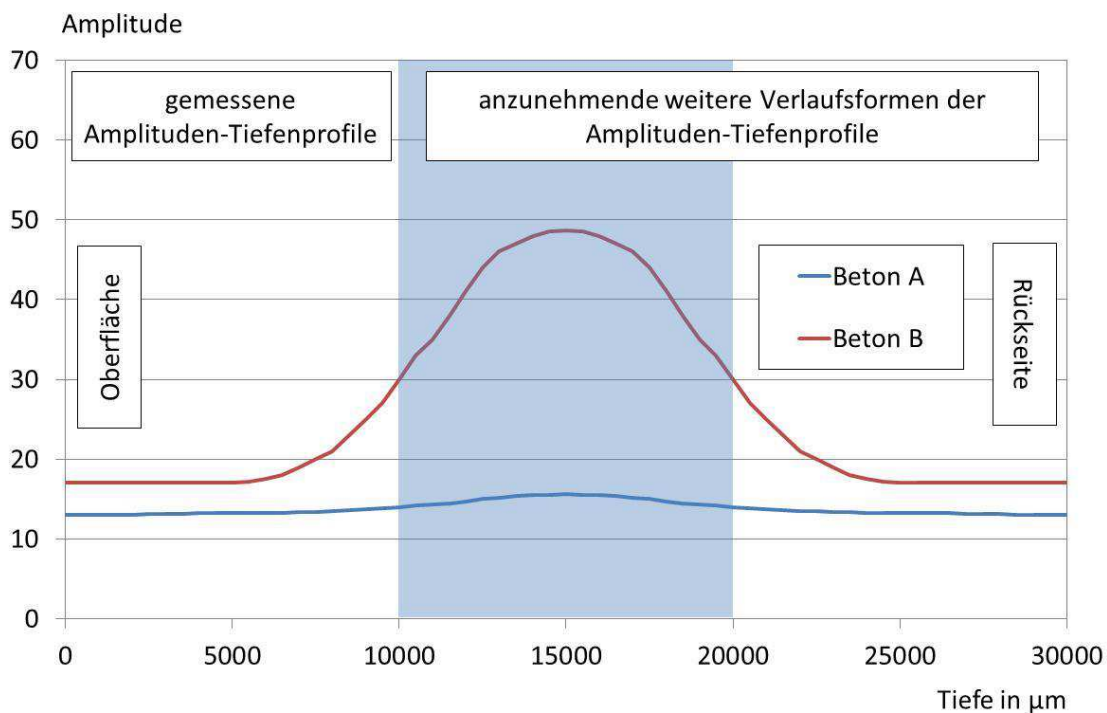


Abbildung 4-12: Amplituden-Tiefen Profile (Summe der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) zusammengesetzt aus oberflächennahen gemessenen Verläufen und anzunehmende weiteren Verlaufsformen für Beton A und Beton B aufgrund von Restfeuchte im Kern

Anhand einer alternativen Auswertung der NMR Messergebnisse über den Mittelwert der ersten 10 Messwerte der Signalzerfallskurve konnte bei Beton B festgestellt werden, dass der Mittelwert der Amplitude und einhergehend die Standardabweichung ab einer Messtiefe von ca. 7000 μm ansteigt (Abbildung 4-11, rechts). Das gemittelte Amplituden-Tiefenprofil der trockenen Beton A Probekörper weist diese Charakteristik nicht auf (Abbildung 4-11, links). Der Trocknungsprozess der Beton B Probekörper kann zum Zeitpunkt der NMR Messung nicht bei allen untersuchten Probekörpern vollständig abgeschlossen gewesen sein. Es ist anzunehmen, dass in der Mitte der 3 cm dicken Beton B Probekörper gegenüber denen aus Beton A noch signifikante Wassermengen anzutreffen waren (Abbildung 4-12), welche aufgrund der auf 10000 μm limitierten Messtiefe nicht durch die NMR-Messungen erfasst werden konnten. Aus diesem Grund ist der für Beton B errechnete Gewichtsverlust größer als der gravimetrisch bestimmte.

4.1.5. NMR Messungen zur Porenradienverteilung im Beton

Wie im Abschnitt 4.1.3 beschrieben kann am wassergesättigten Beton anhand von bi-exponentiellen Fits das Porenvolumen bestimmt werden. Beide Relaxationszeiten ($T_{2,\text{kurz}}$ und $T_{2,\text{lang}}$) können hierbei auf Basis ihrer Größenordnung Umgebungsbedingungen zugeordnet werden. Längere T_2 -Relaxationszeiten stehen in diesem Zusammenhang für größere Porenradien. Innerhalb des Betons liegt jedoch eine Vielzahl unterschiedlicher Porenradien vor (Abbildung 4-13). Die durch einen bi-exponentiellen Fit berechneten Relaxationszeiten $T_{2,\text{kurz}}$ und $T_{2,\text{lang}}$ stehen aus diesem Grund nicht für jeweils einen expliziten Porenradius. Sie sind vielmehr gewichtete Mittelwerte von Abschnitten des im Beton vorliegenden T_2 -Relaxationszeitenspektrums.

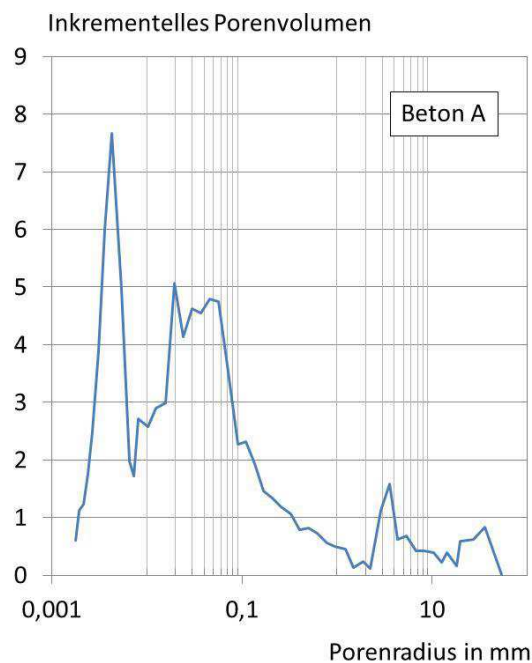


Abbildung 4-13: Porenradienverteilung über Quecksilberintrusion, Beton A

Um mehr Informationen über die Signalzerfallskurve und ihre T_2 -Relaxationszeiten zu erhalten ist die Analyse der Messdaten auf Basis einer inversen Laplace Transformation (siehe Abschnitt 2.4.3.3) sinnvoll. Nach [Coates et al 1999] konnte anhand von NMR Messungen an wassergesättigten Sandstein- und Carbonatgesteinproben unter Verwendung der inversen Laplace Transformation

deren Porosität und Porenradienverteilung bestimmt werden. Als Vergleichsuntersuchung wurde ebenfalls die Porenradienverteilung auf Basis von Quecksilberintrusion bestimmt. Es konnte eine gute Übereinstimmung erreicht werden, wobei die NMR Messergebnisse nach [Coates et al 1999] den wahren „Körper“ des Porenvolumens darstellt und die Quecksilberintrusion aufgrund der „Flaschenhalsproblematik“ das gleiche Porenvolumen verzerrt wiedergibt.

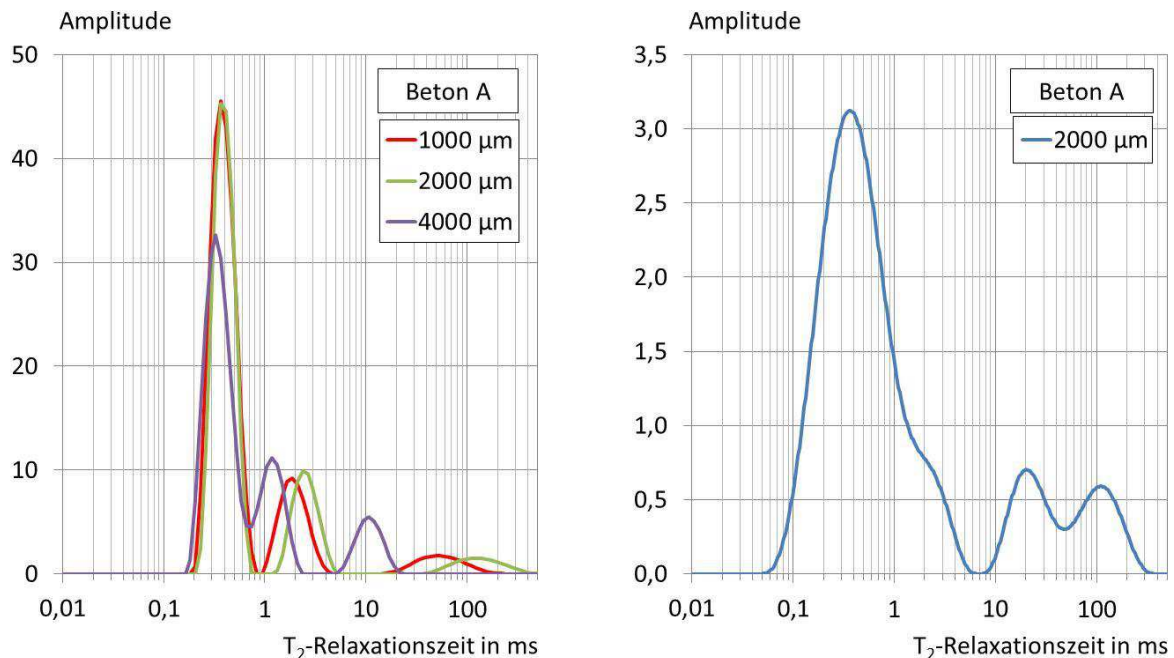


Abbildung 4-14: Relaxationszeiteinspektren von wassergesättigtem Beton A; links: Spektren über die Tiefe gemittelter Signalzerfallskurven (45 Einzelkurven) in den Tiefen 1000, 2000 und 4000 µm (100 T₂-Relaxationszeiten); rechts: Spektrum einer einzelnen Signalzerfallskurve (Recycle delay: 5000 ms, Echos: 2000) in 2000 µm Tiefe (500 T₂-Relaxationszeiten)

Die in Abbildung 4-14 links und rechts dargestellten T₂-Relaxationszeiteinspektren wurden mit Hilfe der Berechnungsroutine "TwoDLaplaceInverse" [Godefroy et al 2008] in Matlab berechnet. Grundlage der T₂-Relaxationszeiteinspektren in Abbildung 4-14 links sind tiefenabhängig gemittelte Signalzerfallskurven aus 45 wassergesättigten Probekörpern (siehe Abschnitt 4.1.3). Die resultierenden T₂-Relaxationszeiteinspektren bilden somit eine gemittelte Porenradienverteilung über ein Volumen von 45-mal dem des sensitiven Volumens ($V_{\text{sen}} = 3 \times 3 \times 0,02 = 0,18 \text{ cm}^3$) ab. Zudem ist die Anzahl der berechenbaren T₂-Relaxationszeiten durch die Anzahl der aufgezeichneten Echos (110) begrenzt, wodurch der Betrag der Amplitude aufgrund des größeren Einzugsbereichs ansteigen kann.

Für das in Abbildung 4-14 rechts dargestellte T₂-Relaxationszeiteinspektrum wurde das Recycle delay von 280 auf 5000 ms erhöht um eine größere Anzahl an Echos (2000) aufzeichnen zu können. Das auf 500 T₂-Relaxationszeiten basierende Spektrum weist an mehreren Stellen Ähnlichkeiten mit der über Quecksilberintrusion bestimmten Porenradienverteilung auf (Abbildung 4-13). Es ist somit anzunehmen, dass durch eine Optimierung der Messeinstellungen hinsichtlich der Bestimmung der Porenradienverteilung die Ergebnisse von Quecksilberintrusion und NMR am wassergesättigten Probekörper angeglichen werden könnten, wobei auch hier eine Verzerrung aufgrund der von [Coates et al 1999] beschriebenen „Flaschenhalsproblematik“ zu erwarten ist.

Um eine direkte Korrelation zwischen T_2 -Relaxationszeit und Porenradius ermöglichen zu können müssten die NMR Messeinstellungen weiter optimiert werden, um eine noch genauere Auflösung des T_2 -Relaxationszeitspektrums zu erreichen. Zusätzlich müsste die Bestimmung der Porenradienverteilung mittels Quecksilberintrusion am gleichen Volumen wie die NMR Messungen erfolgen. Die auf diese Weise generierten Datensätze sollten Aufschluss über die Möglichkeit eines Messverfahrens zur Bestimmung der Porenradienverteilung im Beton mittels NMR MOUSE geben.

4.1.6. Methode zum Vergleich von Amplituden-Tiefenprofilen bei unterschiedlichen Wassergehalten bzw. Wasserstoffverbindungen

Bei der Untersuchung einzelner Probekörper steht vor allem die Detektion von Veränderungen im Vordergrund. Hierfür müssen tiefenabhängig Einzelmessungen zu unterschiedlichen Zeitpunkten miteinander verglichen werden. Bi-exponentielle Fits von Einzelmessungen liefern bei Messungen im wassergesättigten Zustand reproduzierbare Ergebnisse. Verringert sich der Wassergehalt leidet aufgrund des schlechter werdenden Signal zu Rausch Verhältnisses die Reproduzierbarkeit. Bei geringen Wassergehalten konvergieren die Fitfunktionen nicht mehr und die Analysemethode ist nicht mehr ohne weiteres anwendbar. Gleiches gilt für inverse Laplace Transformationen von Einzelmessungen.

Die im Rahmen der Untersuchung von Hydrophobierungen interessanten Veränderungen des Wassergehalts treten hauptsächlich im Kapillarporenraum und im Übergangsbereich zum Gelporenraum auf. Der Fokus der Auswertung bzw. der Datenanalyse sollte somit auf längeren T_2 -Relaxationszeiten liegen. Veränderungen der Amplitude bei längeren T_2 -Relaxationszeiten sind über einen größeren Abschnitt der Signalzerfallskurve feststellbar als Veränderungen der Amplitude bei kurzen T_2 -Relaxationszeiten. Solange ein signifikanter Einfluss der Veränderung innerhalb des betrachteten Zeitabschnitts besteht, ist die Bildung von Summen bzw. Mittelwerten über diesen Zeitabschnitt der Signalzerfallskurve sinnvoll.

Einen weiteren Einfluss auf die Reproduzierbarkeit von Einzelergebnissen hat das Signal zu Rausch Verhältnis. Das Rauschen ist statistisch über die Signalzerfallskurve verteilt. Bei der Bildung einer Summe über mehrere Messpunkte der Signalzerfallskurve wird somit der Einfluss des Rauschens verkleinert.

Hieraus folgt für die Wahl des Zeitabschnittes:

- So kurz wie möglich, um einen signifikanten Einfluss der Veränderung des Wassergehaltes wahrnehmen zu können.
- So lang wie möglich, um den Einfluss des Rauschens zu minimieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Zeitabschnitte der Signalzerfallskurve betrachtet.

- Zur reproduzierbaren Messung von Amplituden-Tiefenprofilen bei unterschiedlichen Wassergehalten des Betons wurde der Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve gebildet.
- Bei der Fokussierung auf die Hydrophobierungsmittel wurden aufgrund der gegenüber Wasser im Beton wesentlich längeren T_2 -Relaxationszeit die ersten 110 Echos (komplette Signalzerfallskurve) aufsummiert.

Bei der Bildung von Summen oder Mittelwerten können ohne weiteres keine Aussagen zum expliziten Wassergehalt im Beton gemacht werden. Unterschiede in der Porenradienverteilung unterhalb der Messpunkte bei sonst gleichem Wassergehalt beeinflussen den resultierenden Mittelwert. Eine Kalibrierung hinsichtlich des Wassergehalts kann sich in diesem Zusammenhang nur auf eine explizite Porenradienverteilung beziehen und verliert bei größer werdender Abweichung an Genauigkeit. Aus diesem Grund wurde im Rahmen der weiteren Auswertung der NMR Messergebnisse auf die Berechnung des Wassergehalts verzichtet.

4.1.7. Zusammenfassung der bei der Methodenentwicklung gewonnenen Erkenntnisse

Die vorangegangenen Abschnitte zeigen, dass die Größe der Amplitude entscheidend für die Analyse der Signalzerfallskurve ist. Bei wassergesättigten Probekörpern mit großen Amplituden und einhergehendem guten Signal zu Rausch Verhältnis können anhand der über die Tiefe durchgeführten Einzelmessungen ortsbezogen Aussagen zum Porenvolumen bzw. Wassergehalt bis hin zur Porenradienverteilung gemacht werden.

Die Übertragbarkeit der Einzelmessungen auf den ganzen Probekörper ist von der Homogenität des untersuchten Materials abhängig. Liegen über das sensitive Volumen nicht die gleichen Verhältnisse vor wie über den Rest des Probekörpers, so ist eine Anwendung der Ergebnisse auf den ganzen Probekörper nicht möglich. Das untersuchte Volumen sollte in diesem Fall an die Inhomogenität des Materials angepasst werden. Sind die einzelnen gemessenen Signalzerfallskurven „fitbar“ eröffnet die Vergrößerung des untersuchten Volumens durch die Einbeziehung mehrerer Einzelmessungen zudem die Möglichkeit einer statistischen Auswertung über die Inhomogenität des Materials.

Bei kleinen Amplituden hat neben der Inhomogenität des untersuchten Materials auch das weiße Rauschen einen großen Einfluss auf die Signalzerfallskurven. Mathematische Analysen wie mono- oder bi-exponentielle Fits liefern aus diesem Grund bei der Anwendung auf Einzelmessungen mit zunehmend schlechter werdendem Signal zu Rausch Verhältnis keine zielführenden Ergebnisse mehr. Summen- oder Mittelwertbildungen über Abschnitte der Signalzerfallskurve können auf Einzelmessungen angewendet, bei kleinen Amplituden jedoch reproduzierbare Ergebnisse liefern.

Eine Vergrößerung des untersuchten Volumens bei kleinen Amplituden kann dazu genutzt werden sowohl der Inhomogenität des Materials als auch dem weißen Rauschen entgegenzuwirken. Die gemittelten Signalzerfallskurven sind bei ausreichender Anzahl an einbezogenen Einzelmessungen wieder mono- bzw. bi-exponentiell „fitbar“ und ermöglichen auf diesem Weg eine Aussage über den Wassergehalt im Probekörper. Eine statistische Auswertung wie bei großen Amplituden ist jedoch bei diesem Vorgehen nicht mehr möglich.

Auf Basis von NMR Messungen im wassergesättigten (große Amplituden) und trockenen (kleine Amplituden) Zustand konnte in den Abschnitten 4.1.3 und 4.1.4 gezeigt werden, dass bei Anwendung der in diesem Abschnitt beschriebenen Vorgehensweise quantitativ Rückschlüsse auf den Wassergehalt im Beton und Wassergehaltsveränderungen möglich sind.

4.2. NMR Messungen vor der Applikation der Hydrophobierungen

Vor der Applikation der Hydrophobierungsmittel wurden an den Probekörpern zwei Amplituden-Tiefenprofile bestimmt (Siehe Abschnitt 3.5.1). Die erste Messung erfolgte im wassergesättigten Zustand, die zweite kurz vor der Applikation mit meist nur geringer Restfeuchte.

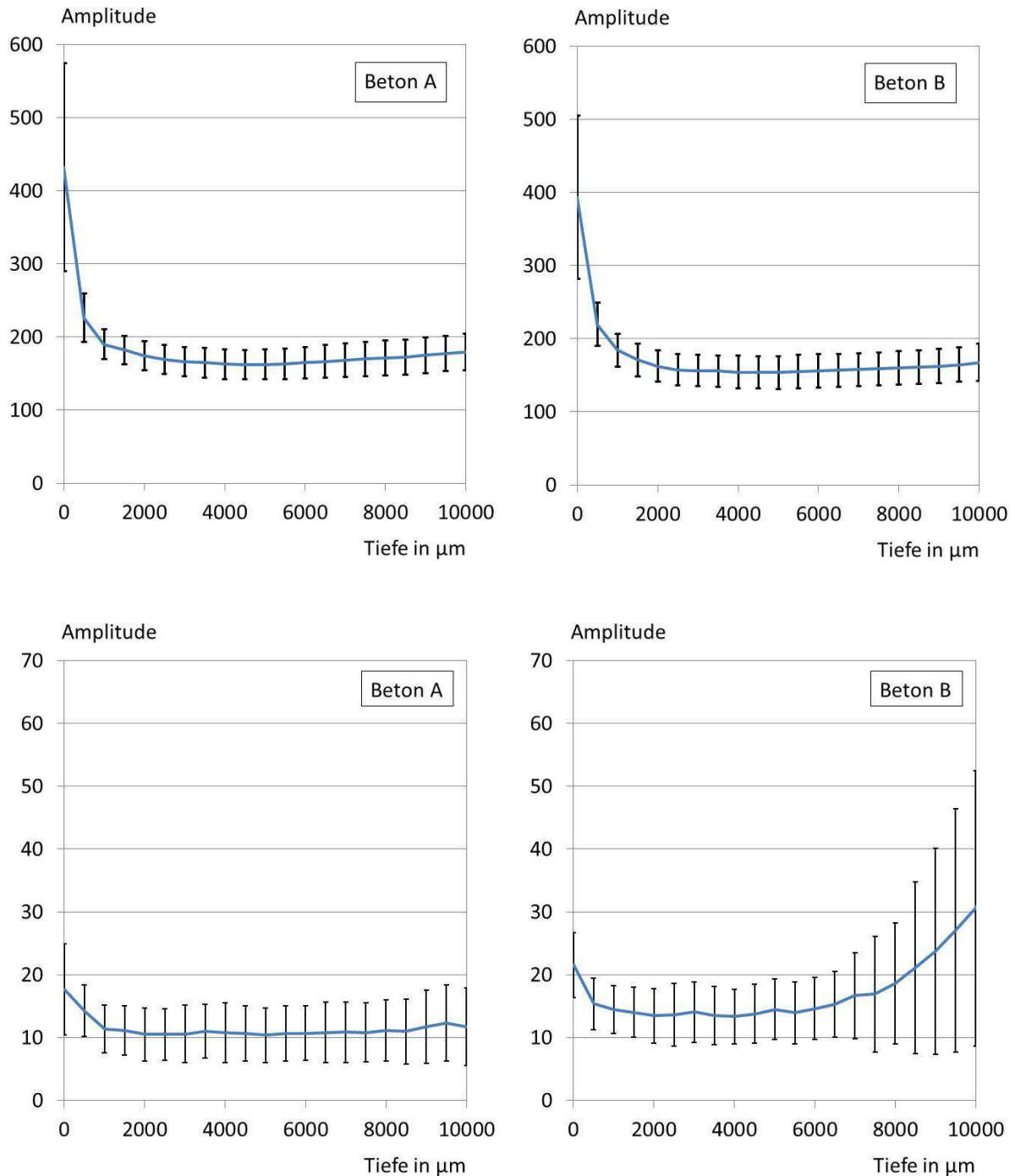


Abbildung 4-15: Tiefenabhängige Mittelwerte und Standardabweichungen der Amplitude auf Basis der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve; oben links: Beton A, $n = 295$ Probekörper (wassergesättigt); oben rechts: Beton B, $n = 399$ Probekörper (wassergesättigt); unten links: Beton A, $n = 154$ Probekörper (trocken); unten rechts: Beton B, $n = 58$ Probekörper (trocken)

Wie im vorangegangenen Abschnitt 4.1.6 beschrieben, können anhand der Messungen am wassergesättigten Probekörper Aussagen über das Porenvolumen gemacht werden. Die gegen Ende der Nachbehandlungszeit durchgeführte erste Messung gibt zudem tiefenabhängig die maximal im Probekörper zu erreichende Amplitude wieder. In Abbildung 4-15 oben links und oben rechts sind Mittelwerte und Standardabweichungen von 694 wassergesättigten Probekörpern (295 Beton A, 399 Beton B) dargestellt. Um die Messergebnisse im wassergesättigten Zustand später mit Messungen bei unterschiedlichen Wassergehalten vergleichen zu können basieren die Amplituden in Abbildung 4-15 auf den Mittelwerten der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve. Des Weiteren wurden Messungen kurz vor der Applikation durchgeführt. Hieran konnte zum einen überprüft werden, ob der zu hydrophobierende Probekörper ausreichend Zeit zum Trocknen hatte. Zu dem stellte die Messung bei geringer Restfeuchte einen Ausgangszustand dar, anhand dessen das Eindringverhalten von Hydrophobierungsmitteln bzw. Wasser beobachtet werden konnte. In Abbildung 4-15 unten links und unten rechts sind Mittelwerte und Standardabweichungen von 212 „trockenen“ Probekörpern (154 Beton A, 58 Beton B) dargestellt. Vergleichbar mit dem in Abschnitt 4.1.4 beschriebenen Sachverhalt lässt Abbildung 4-15 unten rechts erkennen, dass die Beton B Probekörper zum Zeitpunkt der Applikation eine geringe Restfeuchte im Kern aufwiesen.

4.3. NMR Messungen am hydrophobierten Beton

4.3.1. Eindring- und Reaktionsverhalten von Hydrophobierungsmittel in Beton

Wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben ist die Detektion des in den Hydrophobierungen enthaltenen Wasserstoffs und somit eine qualitative Bestimmung der Verteilung im Beton grundsätzlich mittels der verwendeten NMR Messtechnik möglich. Neben dem molekularen Aufbau haben auch die Art und der Grad der Umsetzung der reaktiven Hydrophobierungsmittel einen Einfluss auf ihre T_2 -Relaxationszeiten und somit auf die aus der Summe der ersten 110 Echos der Signalzerfallskurve resultierende Amplitude. Durch den Vergleich direkt aufeinanderfolgender Messungen von frisch hydrophobierten Probekörpern mit Messungen vor der Applikation kann das Eindringverhalten der Hydrophobierungsmittel sowie dessen Reaktion im Beton beobachtet werden. Überlagert werden diese Effekte durch den Transport und das Verdampfen von Lösungsmitteln und der bei der Reaktion gebildeten Alkohole.

In Abbildung 4-16 sind exemplarisch die zeitliche Entwicklung der Amplitude (Summe der ersten 110 Echos der Signalzerfallskurve) eines mit *Iso*-Butyl-Trimethoxysilan (Hydrophobierung Nr.3, Abbildung 4-16, links) und eines mit *Iso*-Octyl-Triethoxysilan (Hydrophobierung Nr.6, Abbildung 4-16, rechts) imprägnierten Probekörpers (Beton A) abgebildet. Appliziert wurde wie in Abschnitt 3.2 beschrieben jeweils eine Wirkstoffmenge von 128 g/m². Im frühen Stadium nach der Applikation geben die abgebildeten Amplituden-Tiefenprofile qualitativ die Verteilung des Hydrophobierungsmittels im Beton wieder. Mit fortschreitender Reaktion des Wirkstoffs geht die Möglichkeit dieser direkten Relation jedoch verloren.

Anhand von Abbildung 4-16 links und rechts ist gut zu erkennen, dass die chemische Struktur des Wirkstoffs der Hydrophobierungsmittel sich entscheidend auf die Reaktivität und das Eindringverhalten auswirkt. Zur Betrachtung des Reaktionsverhaltens im Beton wurden die Amplituden-Tiefenprofile von der Oberfläche bis zum Fußpunkt der Eindringkurve (Schnittpunkt der Eindringkurve mit der Kurve „trocken vor Applikation“) integriert. Um eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse für Hydrophobierungsmittel mit unterschiedlichen T_2 -Relaxationszeiten zu erreichen,

erfolgte zudem eine Normierung auf das jeweilige erste Integral nach Applikation des Hydrophobierungsmittels.

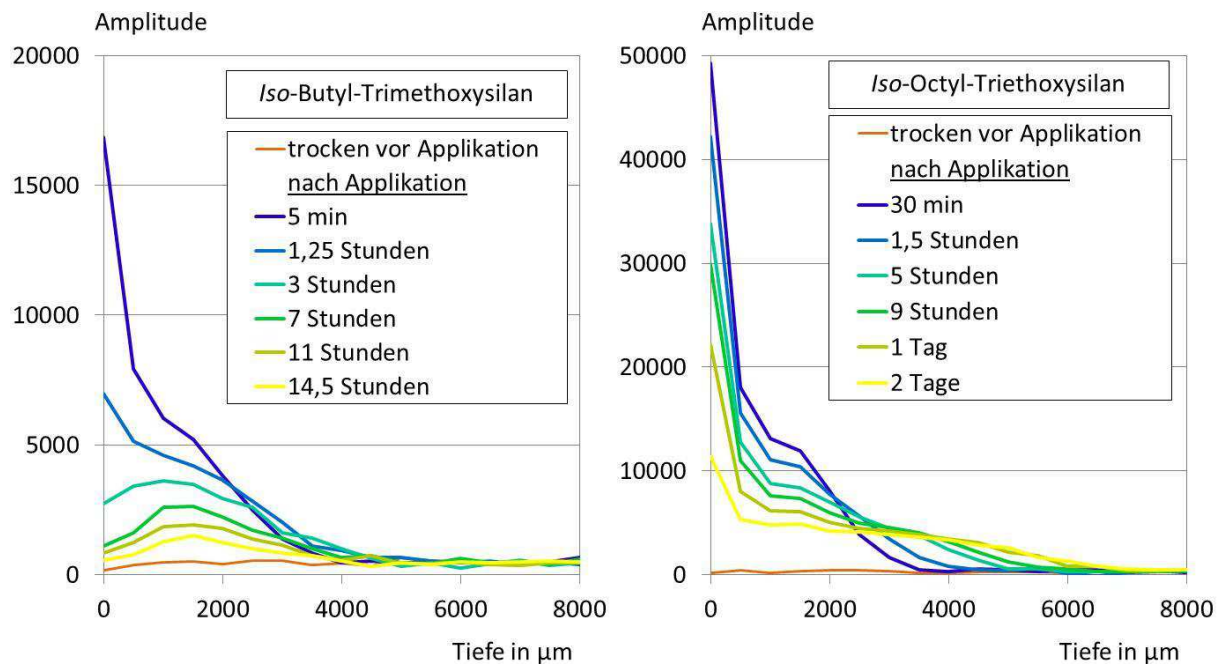


Abbildung 4-16: Amplituden-Tiefen Profile (Summe der ersten 110 Echos der Signalzerfallskurve) nach Applikation; links: Iso-Butyl-Trimethoxysilan; rechts: Iso-Octyl-Triethoxysilan

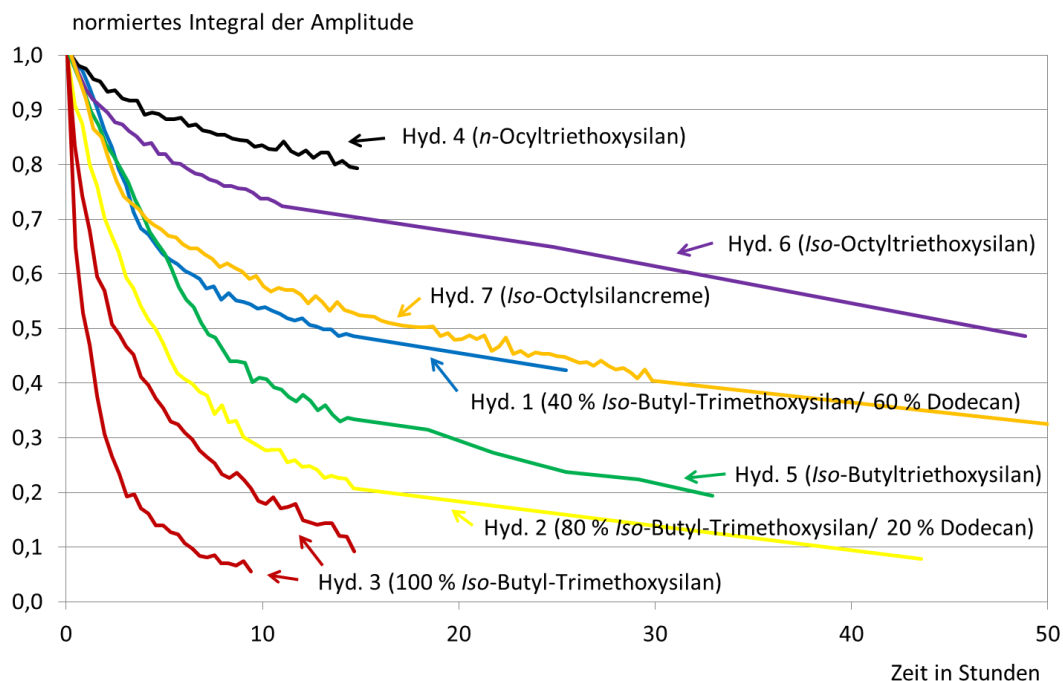


Abbildung 4-17: Normiertes Integral der Amplitude bis zum Fußpunkt der Eindringkurve über die Zeit nach Applikation der Hydrophobierungsmittel

In Abbildung 4-17 sind normiert und zeitabhängig die Integrale der Amplituden (Summe der ersten 110 Echos der Signalzerfallskurve) für alle Hydrophobierungen abgebildet. Aufgrund der Reaktions-

und Transportprozesse nehmen die Integrale der Amplitude über die Zeit stetig ab. Dieser Effekt soll im Folgenden als Signalverlust bezeichnet werden.

Die Reinform des einzigen untersuchten Wirkstoffs mit Methoxygruppen (Hydrophobierung 3, *Iso*-Butyl-Trimethoxysilan) weist den schnellsten Signalverlust über die Zeit auf. Eine signifikante Verdunstung des Wirkstoffes kann nach [Rödter 1987] ausgeschlossen werden. Wahrscheinliche Ursachen für den Signalverlust sind eine schnelle Reaktion des Silans und ein zügigerer Transport des bei der Reaktion gebildeten Methanols aus dem Messbereich.

Das normierte Integral eines vergleichbaren Silans mit gleicher Alkylgruppe jedoch größerer Alkoxygruppe (Hydrophobierung 5, *Iso*-Butyl-Triethoxysilan) unterliegt einem langsamen Signalverlust was auf eine Reduktion der Hydrolysegeschwindigkeit hindeutet. Zusätzlich werden die Messergebnisse der Alkyltriethoxysilane wahrscheinlich länger vom bei der Hydrolyse gebildeten Alkohol überlagert.

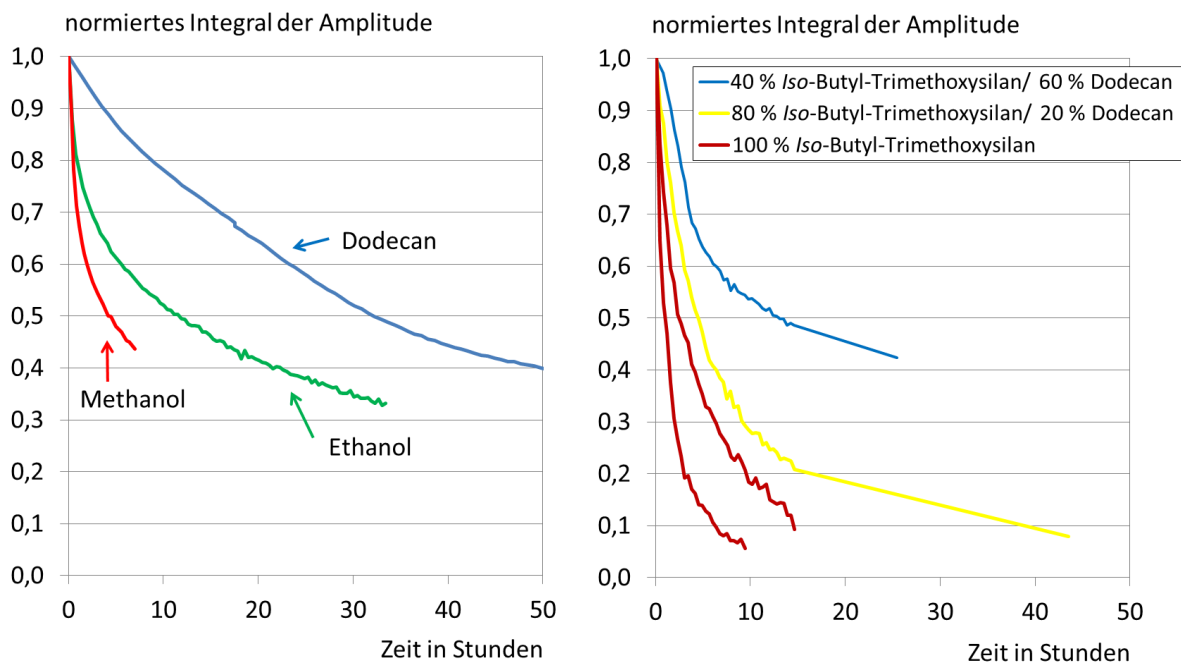


Abbildung 4-18: Normiertes Integral der Amplitude über die Zeit; links: von bei Beginn der Messung mit Methanol, Ethanol und Dodecan gesättigten Probekörpern; rechts: nach der Applikation von Hydrophobierung 1, 2 und 3

Der Transport aus dem Messbereich des bei der Reaktion der Alkyltriethoxysilane anfallenden Ethanols geht wie in Abbildung 4-18 links zu erkennen langsamer von statten als der des bei der Reaktion von Alkyltrimethoxysilan gebildeten Methanols.

Ein ähnlicher Effekt liegt der Verlangsamung des Signalverlustes der Hydrophobierungen 1 (40 % *Iso*-Butyl-Trimethoxysilan, 60 % Dodecan) und Hydrophobierung 2 (80 % *Iso*-Butyl-Trimethoxysilan, 20 % Dodecan) gegenüber Hydrophobierung 3 zugrunde (Abbildung 4-18, rechts). Hier überlagert das Lösungsmittel Dodecan die Amplitude des Wirkstoffes. Vergleicht man die Steigungen der Kurven wird deutlich, dass die grundlegende Charakteristik des Signalverlustes erhalten bleibt. Die Reaktionen des Wirkstoffes laufen bei Hydrophobierung 1, 2 und 3 wahrscheinlich mit der gleichen

Geschwindigkeit ab. Somit täuscht lediglich die Überlagerung mit der Amplitude des Dodecans eine Verlangsamung des Signalverlustes vor.

Die Länge der Alkylkette wirkt sich ebenfalls auf die Geschwindigkeit des Signalverlusts aus. Butyl (4 Kohlenstoffatome, Hydrophobierungen 1, 2, 3 und 5) weist gegenüber Octyl (8 Kohlenstoffatome, Hydrophobierungen 4, 6 und 7) einen schnelleren Signalverlust auf (Abbildung 4-17). Aus sterischen Gründen scheint beim Octyl mit fortschreitender Bildung von Si-O-Si Bindungen die weitere Reaktion mit Silanolen oder der Porenoberfläche erschwert zu sein. Dies korreliert mit der von [Öhmichen 2008] festgestellten Gesetzmäßigkeit, dass der Zeitraum, in welchem das bei der Hydrolyse gebildete Ethanol freigesetzt wird, bei gleicher Ausgangskonzentration, mit der Länge des Alkylrest des Silans größer wird.

Der direkte Vergleich von Hydrophobierung 4 (*n*-Octyl-Triethoxysilan) und Hydrophobierung 6 (*Iso*-Octyl-Triethoxysilan) weist auf keinen signifikanten Einfluss der Anordnung der Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe hin (Abbildung 4-17). Die Amplituden des in Reihe angeordneten *n*-Octyl und des verzweigten *Iso*-Octyl gehen über einen vergleichbar langen Zeitraum langsam zurück.

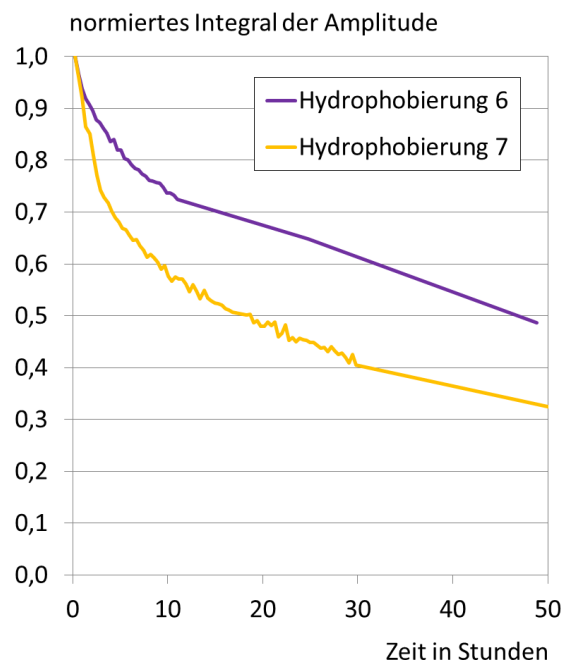


Abbildung 4-19: Normiertes Integral der Amplitude über die Zeit nach Applikation der Hydrophobierungen 6 und 7

Zusätzlich zu den niedrigviskosen flüssigen Hydrophobierungen wurde eine bei der Applikation viskosere Hydrophobierung auf Cremebasis (Hydrophobierung 7) untersucht. Gegenüber der Reinform ihres Wirkstoffes, *Iso*-Octyl-Triethoxysilan (Hydrophobierung 6), verzeichnet die Creme nach der Applikation einen schnelleren Signalverlust (Abbildung 4-19). Mögliche Ursache für diesen Effekt könnte das bei der Freisetzung des Wirkstoffs ebenfalls anfallende Wasser aus der Creme sein. Der Reinform steht bei der Applikation auf trockenem Beton lediglich das aus wenigen molekularen Schichten bestehende Wasser auf den Porenoberflächen für die Reaktion zur Verfügung. Aus der Creme dringt gleichzeitig mit dem Wirkstoff ebenfalls das freiwerdende Wasser in den Kapillarporenraum des Betons ein. Die Hydrolyse des Wirkstoffs der Hydrophobierung auf Cremebasis scheint so begünstigt zu werden.

4.3.2. Ermittlung der hydrophoben Schichtdicke am wassergesättigten Probekörper

Grundlage der Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit der Hydrophobierungen sind Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) von wassergesättigten Probekörpern. Durch den Vergleich von wassergesättigten Amplituden-Tiefenprofilen eines Probekörpers vor und nach der Applikation wird der Einfluss des Hydrophobierungsmittels (Abbildung 4-20, links, schraffierter Bereich) deutlich.

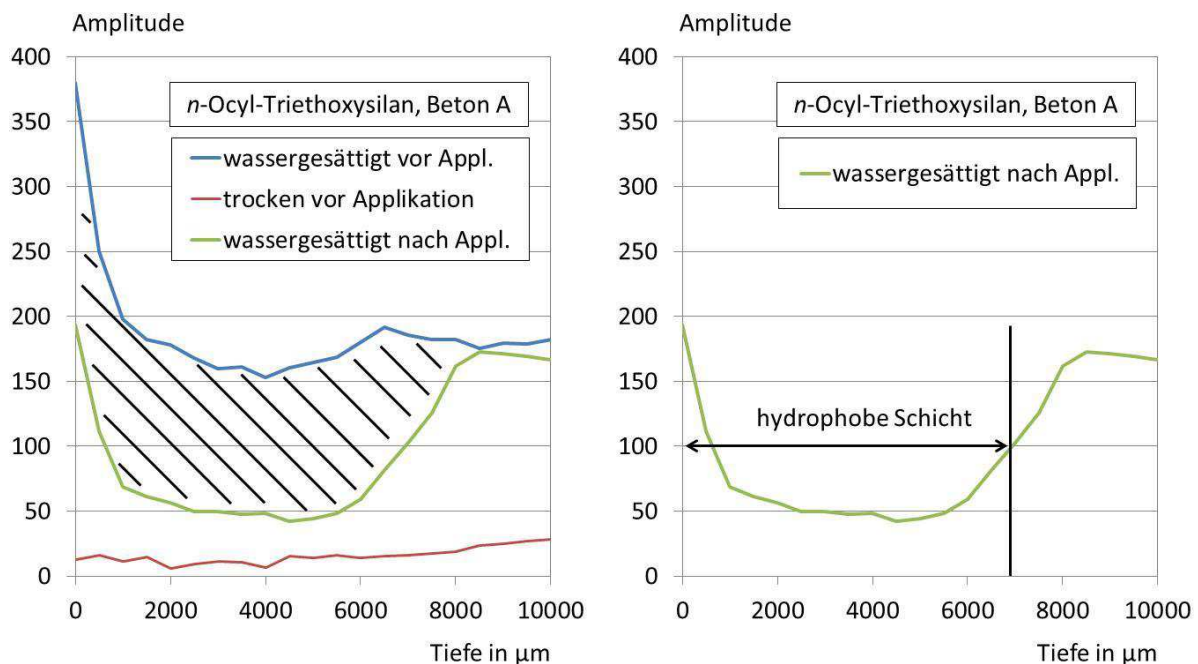


Abbildung 4-20: links: Einflussbereich (schraffierte Fläche) des Hydrophobierungsmittel 4 auf die wassergesättigten Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) eines Probekörpers; rechts: Bestimmung der hydrophoben Schichtdicke über einen Amplitudenwert von $A = 100$

Um Amplituden-Tiefenprofile mit real im Beton anzutreffenden hydrophoben Schichtdicken korrelieren zu können wurden die Probekörper nach Abschluss der Untersuchungen gebrochen und nach Besprühen der Bruchflächen mit Wasser die hydrophoben Schichtdicken bestimmt. Wie anhand der Bilder der besprühten Bruchflächen (Abbildung 4-21) zu erkennen ist, traten hydrophobe Schichten in den unterschiedlichsten Erscheinungsformen auf. Neben über den Querschnitt konstant dickeren oder dünneren hydrophoben Schichten (Abbildung 4-21, links, Mitte links) konnten auch ungleichmäßigere Formen mit Gradienten oder Wellen festgestellt werden (Abbildung 4-21, Mitte rechts, rechts). Um eine Korrelation der herkömmlich bestimmten Schichtdicken mit den NMR-Messergebnissen zu ermöglichen wurde die Dicke der hydrophoben Schicht anhand der Verhältnisse innerhalb der mittleren 3 cm des Probekörpers bestimmt.

Im Gegensatz zur herkömmlichen zweidimensionalen Betrachtung der Bruchfläche untersucht die NMR MOUSE ein $3 \times 3 \times 0,02 \text{ cm}^3$ großes sensitives Volumen. Die Ungleichmäßigkeit der hydrophoben Schichtdicke über das Volumen hat somit einen Einfluss auf das Messergebnis.



Abbildung 4-21: Erscheinungsformen der hydrophoben Schicht nach Bruchflächensprühtests; links: konstant dick; Mitte links: konstant dünn; Mitte rechts: schräg; rechts: wellig

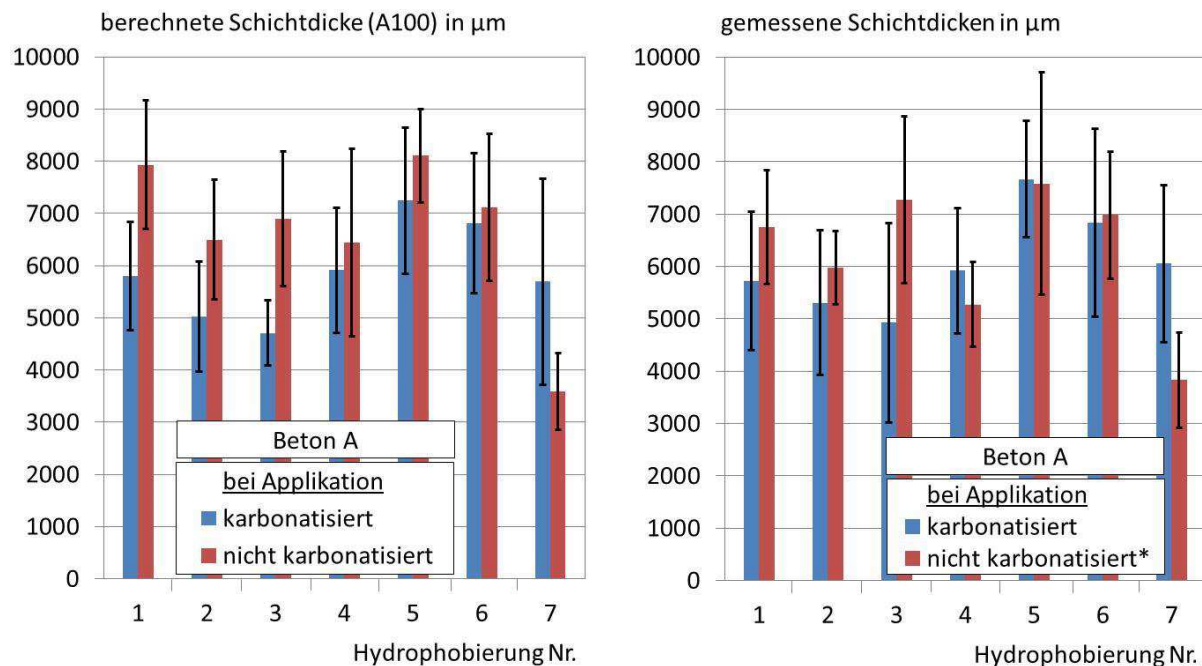
Auf Basis des Vergleichs von 171 Amplituden-Tiefenprofilen mit den dazugehörigen herkömmlich bestimmten Schichtdicken konnte festgestellt werden, dass unter den in Abschnitt 3.5.1 beschriebenen Messeinstellungen ein Amplitudenwert (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) von $A = 100$ das Ende der hydrophoben Schicht wiedergibt (Abbildung 4-20, rechts). Zur Bestätigung dieses Kriteriums wurde die herkömmlich bestimmte Schichtdicke von der errechneten Schichtdicke ($A = 100$) subtrahiert. Ein Fehler > 0 indiziert eine Überschätzung der herkömmlich bestimmten Schichtdicke durch das Kriterium, ein Fehler < 0 eine Unterschätzung. In Tabelle 4-4 sind Mittelwerte der Fehler (MW_{Fehler}), Standardabweichungen (STA_{Fehler}) sowie maximale Über- bzw. Unterschätzung (MAX_{Fehler} bzw. MIN_{Fehler}) zusammengestellt.

Tabelle 4-4: Mittelwerte, Standardabweichungen, maximale Über- bzw. Unterschätzung sowie Anzahl der für die Statistik herangezogenen Probekörper für Beton A und Beton B

	MW_{Fehler}	STA_{Fehler}	MAX_{Fehler}	MIN_{Fehler}	Anzahl
	mm				Probekörper
Beton A, karbonatisiert	0,02	0,9	2,3	-1,7	57
Beton A, nicht karb.	-0,09	0,6	1,1	-1,3	22
Beton B, karbonatisiert	-0,04	1,2	2,7	-2,3	92

Die geringen Mittelwerte der Fehler (Tabelle 4-4, MW_{Fehler}) belegen die Güte des Kriteriums zur Bestimmung der hydrophoben Schichtdicke über einen Amplitudenwert von $A = 100$. Anhand der Standardabweichungen und den maximal aufgetretenen Abweichungen ist jedoch ersichtlich, dass ungleichmäßige Schichtdicken und Unterschiede in Porenvolumen und Porenradienverteilung mitunter einen signifikanten Einfluss auf das Amplituden-Tiefenprofil und in Folge dessen auf die berechnete Dicke der hydrophoben Schicht haben können.

In Abbildung 4-22 links und rechts sind die Mittelwerte und Standardabweichungen der nach der Applikation einer Wirkstoffmenge von 128 g/m^2 auf Beton A (siehe Abschnitt 3.2) resultierenden hydrophoben Schichtdicken zusammengestellt. Hierbei werden hydrophobe Schichtdicken von bei der Applikation bereits karbonatisierten und nicht karbonatisierten Probekörpern gegenübergestellt. Abbildung 4-22 links beinhaltet zerstörungsfrei über die Amplitude (A_{100} , $n_{A100} = 110$) ermittelte Schichtdicken, Abbildung 4-22 rechts die nach Besprühen der Bruchfläche gemessenen Schichtdicken ($n_{\text{gem}} = 100$).



* gemessen nach Karbonatisierung der Probekörper

Abbildung 4-22: Mittelwerte und Standardabweichungen der hydrophoben Schichtdicken aller Hydrophobierungen auf Beton A Probekörpern; links: berechnet über eine Amplitude von $A = 100$; rechts: gemessen nach Besprühen der Bruchfläche mit Wasser

Die in Abbildung 4-23 dargestellten Mittelwerte und Standardabweichungen basieren auf $n_{A100} = 110$ berechneten und $n_{\text{gem}} = 65$ gemessenen hydrophoben Schichtdicken. Aufgrund einer aufgetretenen Veränderung der hydrophoben Schicht bei den im nicht karbonatisierten Zustand hydrophobierten Beton B Probekörpern (siehe Abschnitt 4.4.3.2) war ein Vergleich der NMR Messergebnisse vor der Karbonatisierung mit den nach Beendigung der Versuchsreihe herkömmlich bestimmten hydrophoben Schichtdicken nicht möglich. Des Weiteren wurden die mit geringerer Wirkstoffmenge behandelten Probekörper (siehe Abschnitt 3.3.2) ebenfalls aus der Ermittlung der erreichten Schichtdicken ausgeschlossen. Beide Serien konnten jedoch in die Validierung des A_{100} Kriteriums zur zerstörungsfreien Bestimmung der hydrophoben Schichtdicke mit einbezogen werden.

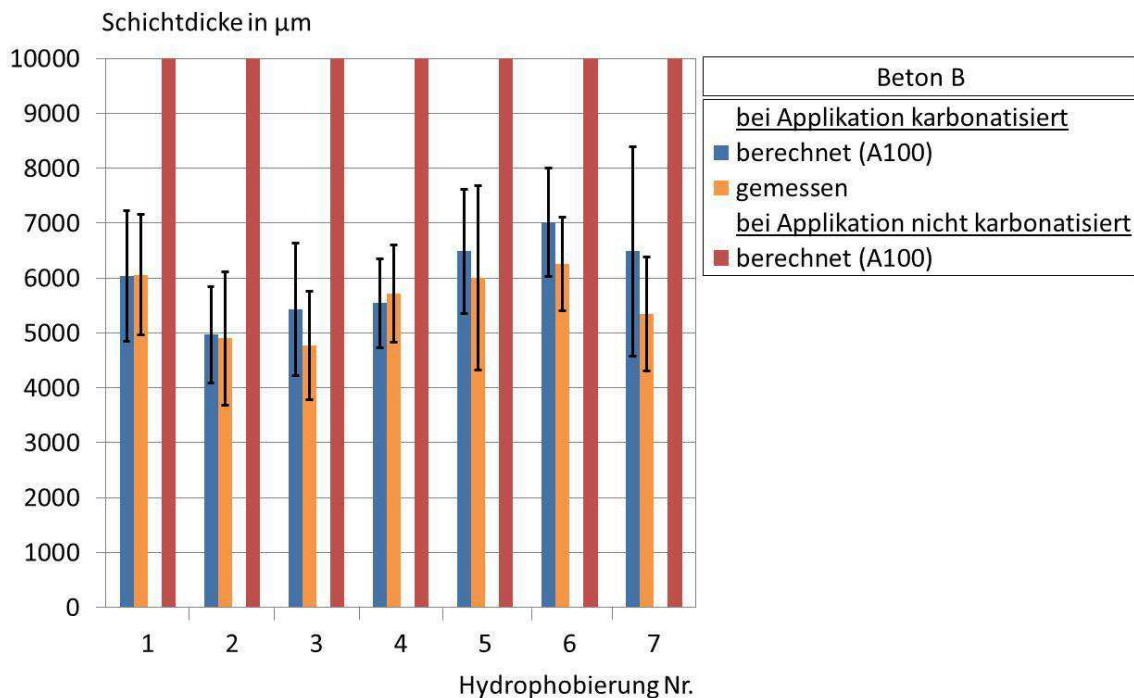


Abbildung 4-23: Mittelwerte und Standardabweichungen der hydrophoben Schichtdicken aller Hydrophobierungen auf Beton B Probekörpern, berechnet über eine Amplitude von $A = 100$ und gemessen nach Besprühen der Bruchfläche mit Wasser

4.3.3. Ermittlung der hydrophoben Schichtdicke während des Eindringens des Hydrophobierungsmittels in den Beton

Für eine Anwendung am Bauwerk stellt die Bestimmung der hydrophoben Schichtdicken durch Sättigung der imprägnierten Oberflächen mit Wasser, wie sie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben wurde, keine praktikable Lösung dar. Zum einen ist neben anderen negativen Aspekten eine überprüfbare Wassersättigung großer Bauteile und somit eine gesicherte Bestimmung der hydrophoben Schichtdicke quasi nicht möglich. Zum anderen wäre der Zeitaufwand aufgrund der Reaktionszeit des Hydrophobierungsmittels ($t > 7$ Tage) und der darauf folgenden Wassersättigung zu groß, was diese Methode als Werkzeug zur Qualitätssicherung bei der Applikation von Hydrophobierungen unattraktiv macht.

In Abschnitt 4.3.1 wurde gezeigt, dass durch den Vergleich direkt aufeinanderfolgender Amplituden-Tiefenprofile von frisch hydrophobierten Probekörpern das Reaktionsverhalten der Wirkstoffe im Beton beobachtet werden kann. Neben dem Reaktionsverhalten lässt sich anhand dieser Messungen ebenfalls das Eindringen des Hydrophobierungsmittels in den Beton verfolgen. Subtrahiert man von der Amplitude (Summe der ersten 110 Echos der Signalzerfallskurve) nach der Applikation die Amplitude im trockenen Zustand kurz vor der Applikation wird die Eindringfront des Hydrophobierungsmittels über die Zeit sichtbar (Abbildung 4-24, links). Die Position des Fußpunktes der Eindringfront wird über die größte Tiefe, in der ein Einfluss des Hydrophobierungsmittels auf die Amplitude festzustellen ist, definiert. Durch den Vergleich zeitlich aufeinander folgender Amplituden-Tiefenprofile kann so die maximale Eindringtiefe bestimmt werden. Der Zeitraum über welchen die maximale Eindringtiefe feststellbar ist hängt, wie in Abschnitt 4.3.1 beschrieben, entscheidend von

der chemischen Struktur des Wirkstoffes und den am Bauwerk herrschenden Rahmenbedingungen ab.

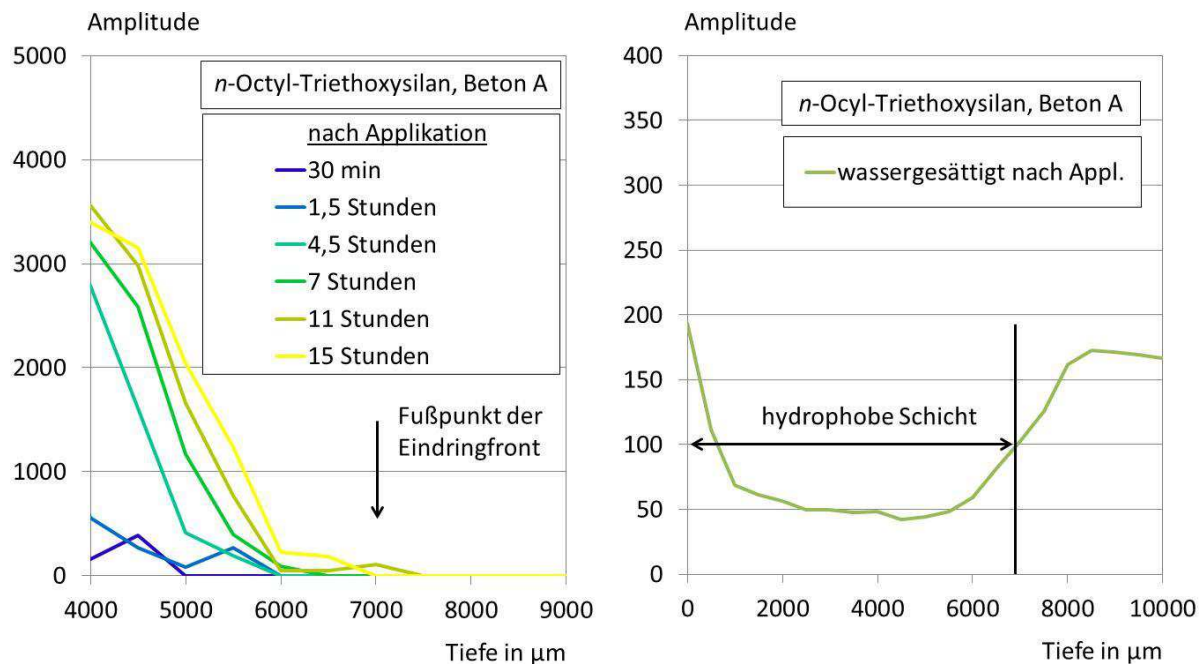


Abbildung 4-24: links: zeitabhängige Amplituden-Tiefenprofile (Summe der ersten 110 Echos der Signalzerfallskurve) des eindringenden *n*-Octyl-Triethoxysilans; rechts: wassergesättigtes Profil nach Applikation und Reaktion des Hydrophobierungsmittels des in Abbildung 4-23 links dargestellten Probekörpers

Anhand eines Vergleichs der über den Fußpunkt der Eindringfront bestimmten maximalen Eindringtiefe des Hydrophobierungsmittels (Abbildung 4-24, links) mit der Bestimmung der hydrophoben Schichtdicke im wassergesättigten Zustand mittels einer Amplitude von $A = 100$ (Abbildung 4-24, rechts) wird deutlich, dass die maximale Eindringtiefe mit dem Ende der hydrophoben Schicht zusammenfällt. Es ist somit möglich die hydrophobe Schichtdicke im Rahmen der Applikation der Hydrophobierungsmittel mittels NMR MOUSE direkt und ohne den Einsatz weiterer Indikatoren zu bestimmen. Zur Qualitätssicherung ist diese zerstörungsfreie Methode besonders geeignet, da sie bei Verpassen des richtigen Messzeitpunktes die Eindringtiefe auf der sicheren Seite liegend unterschätzt.

4.3.4. Zusammenfassung der bei der Messung von hydrophobierten Beton gewonnenen Erkenntnisse

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Auswertung von NMR Messungen an hydrophobierten Probekörpern mit dem Focus auf Hydrophobierungsmittel und auf Wasser beschrieben.

Anhand der Messungen im Rahmen der Applikation der Hydrophobierungsmittel wurde deutlich, dass aufgrund der im Beton ablaufenden Reaktionen das zu den Hydrophobierungsmitteln gehörende Signal über die Zeit abnimmt und bei ausreichend langer Wartezeit nicht mehr wahrzunehmen ist. Es konnte zudem gezeigt werden, dass die Geschwindigkeit des Signalverlustes

von der chemischen Struktur des Wirkstoffes abhängt. Hieraus resultierten für die betrachteten Hydrophobierungsmittel unterschiedlich lange Zeiträume in denen eine Weiterverteilung des Wirkstoffes festgestellt und das zum Hydrophobierungsmittel gehörende Signal wahrgenommen werden konnte.

Untersuchungen an hydrophobierten und nach Abschluss der Reaktionen wassergesättigten Probekörpern zeigten deutlich den Einflussbereich der Hydrophobierungsmittel auf die gemessenen Amplituden und somit auf den tiefenabhängigen Wassergehalt im Probekörper. Zerstörungsfreie NMR Messungen und zerstörende Prüfungen hinsichtlich der in den Probekörpern vorliegenden hydrophoben Schichtdicken konnten miteinander korreliert und ein Kriterium zur zerstörungsfreien Bestimmung der hydrophoben Schichtdicke in Abhängigkeit von den in Abschnitt 3.5.1 beschriebenen Messeinstellungen gefunden werden.

Bei der Auswertung der erzielten hydrophoben Schichtdicken (Abbildung 4-22 und Abbildung 4-23) konnte für die Applikation einer Wirkstoffmenge von 128 g/m² festgestellt werden, dass:

- nicht karbonatisierte Probekörper gegenüber karbonatisierten tendenziell ein tieferes Eindringen der Hydrophobierungen erlauben,
- alle Hydrophobierungen bei Anwendung auf nicht karbonatisiertem Hochofenzementbeton (Beton B) eine Schichtdicke von mehr als 10 mm erreichen,
- die hydrophobe Schichtdicke der unterschiedlichen Hydrophobierungsmittel weder durch die Alkylkettenlänge (Butyl, Octyl), deren Struktur (*iso*, *n*) noch durch die Größe der Alkoxygruppe (Methoxy, Ethoxy) signifikant beeinflusst wird.

Die für die Anwendung am Bauwerk wichtigste Korrelation konnte zwischen den zerstörend bestimmten hydrophoben Schichtdicken und dem Fußpunkt der Eindringfront des Hydrophobierungsmittels im Rahmen der Applikation festgestellt werden. Auf Grundlage dessen steht nun ein zerstörungsfreies Prüfverfahren zur Verfügung, durch welches die erzielte hydrophobe Schichtdicke bereits direkt im Anschluss an die Applikation bestimmt werden kann. Für die Qualitätssicherung von Hydrophobierungsmaßnahmen eröffnen sich somit gänzlich neue Möglichkeiten.

4.4. Einflüsse der Expositionen

4.4.1. Temperatur

Bei der Präparation sowie bei den unterschiedlichen Bewitterungen sind die Probekörper einem breiten Temperaturbereich ausgesetzt. Um einen möglichen Einfluss von Temperaturen isoliert zu betrachten wurden Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) wassergesättigter Probekörper vor und nach der Lagerung bei 23 °C, 80 °C, 200 °C und 350 °C ermittelt.

Die Untersuchungen bei 23 °C und 80 °C zeigten, dass nach mehrmonatiger Lagerung der Probekörper die Amplituden-Tiefenprofile keine Veränderungen aufwiesen. Ausgehend von diesem Ergebnis wurden Probekörper mit höheren Temperaturen beaufschlagt, um den temperaturbedingten Verlust der hydrophoben Wirkung eingrenzen zu können.

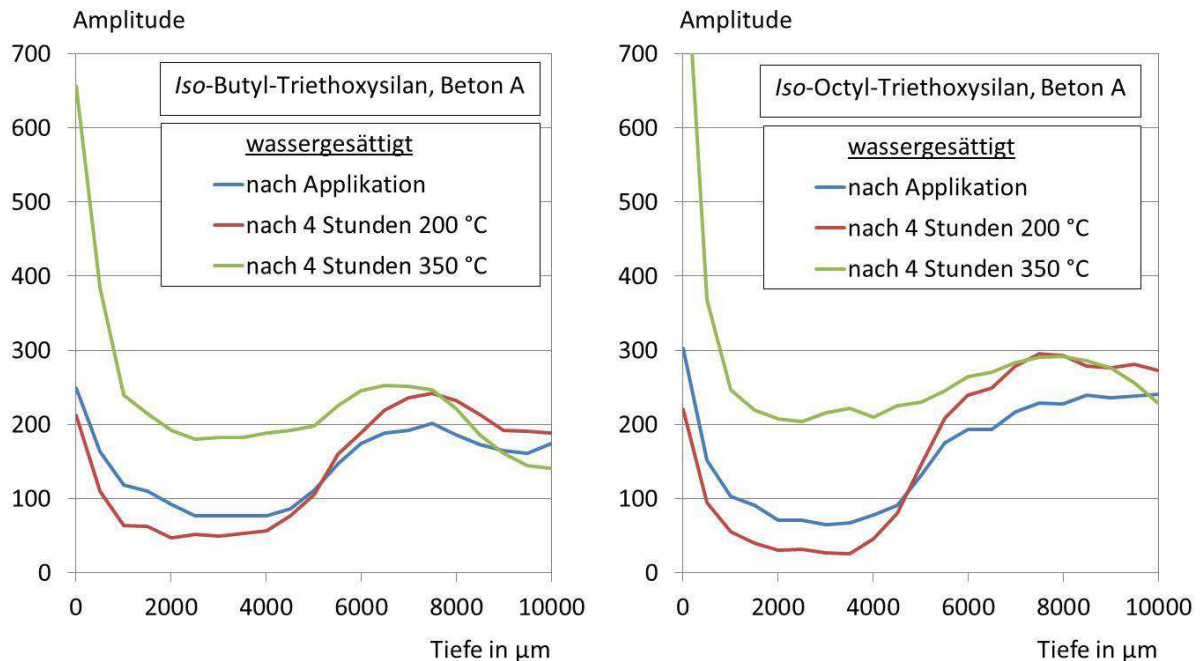


Abbildung 4-25: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) wassergesättigter Probekörper nach Applikation sowie nach 4 Stunden bei 200 und 350 °C; links: *Iso-Butyl-Triethoxysilan*, Beton A; rechts: *Iso-Octyl-Triethoxysilan*, Beton A

In Abbildung 4-25 links und rechts sind die Veränderungen der Amplituden-Tiefenprofile wassergesättigter Probekörper nach einer vierstündigen Lagerung bei 200 und 350 °C gegenüber der Ausgangssituation erkennbar. Nach vierstündiger Lagerung bei 200 °C konnte bei keiner Hydrophobierung eine Veränderung der hydrophoben Schichtdicke (Amplitude $A = 100$) festgestellt werden. Innerhalb der hydrophoben Schicht ging vielmehr die Amplitude gegenüber dem Ausgangszustand zurück, was darauf hinweist, dass während der Temperaturbeaufschlagung Wasser aus der hydrophoben Schicht entweichen konnte. Der Bereich hinter der hydrophoben Schicht weist nach der Temperaturbeaufschlagung eine größere Amplitude auf, was auf eine Veränderung des Porenvolumens und/oder Porenradienverteilung schließen lässt. Schneider et al. [1982] haben diese Art von Veränderungen bereits an Mörteln nachgewiesen (siehe Abschnitt 2.1.8). Die auftretenden Veränderungen scheinen bis 200 °C innerhalb der hydrophoben Schicht jedoch keine Auswirkungen auf dessen Wirksamkeit zu haben. Nach einer weiteren Lagerung für 4 Stunden bei 350 °C konnte bei keinem Probekörper weder mittels NMR noch durch Besprühen der Bruchfläche eine verbleibende hydrophobe Schicht festgestellt werden. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Wirkstoffe der Hydrophobierungsmittel innerhalb des Temperaturbereichs von 200 bis 350 °C im Beton zersetzt werden.

4.4.2. UV-Strahlung

Die im Laufe der Wechselbeaufschlagung mit UV-Strahlung und Schlagregen (siehe Abschnitt 3.4.3, Abbildung 3-7) aufgenommenen Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) wiesen keine Steigerung der Amplitude innerhalb der hydrophoben Schicht auf (Abbildung 4-26, links). Wie in Abbildung 4-26 rechts zu erkennen färbte sich die Betonoberfläche nach 27 tägiger Exposition bei Kontakt mit Wasser dunkel. Zudem war eine deutliche Veränderung des Kontaktwinkels von $\Theta > 90^\circ$ (hydrophob) vor der Exposition auf $\Theta < 90^\circ$ (hydrophil) nach der

Exposition zu beobachten. Beide Effekte weisen auf den Verlust der hydrophoben Eigenschaften der Oberfläche (Abperleffekt) hin. Ein weiteres Eindringen des auf die Oberfläche aufgesetzten Wassertropfens in den Probekörper konnte jedoch über den Beobachtungszeitraum (ca. 2 Stunden) nicht festgestellt werden.

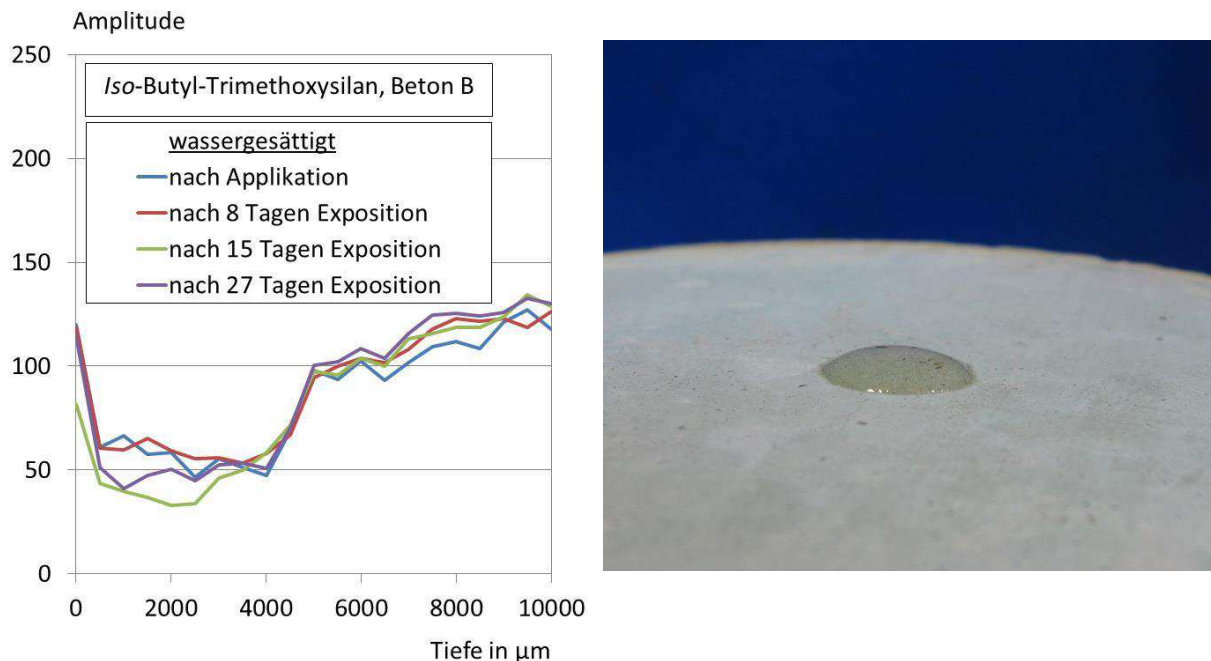


Abbildung 4-26: links: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) nach Applikation des Hydrophobierungsmittels sowie nach 8, 15 und 27 Tagen Exposition; rechts: Oberfläche mit Wassertropfen nach 27 Tagen UV-Bestrahlung

Eine Veränderung der Eigenschaften von hydrophob zu hydrophil aufgrund der UV-Bestrahlung scheint somit auf die Oberfläche des Probekörpers beschränkt zu bleiben. Ein Vergleich von Amplituden (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) der ersten 200 μm des Probekörpers (Messtiefe: 0 μm) vor und nach der 27 tägigen Exposition weist ebenfalls auf keinen Anstieg des Wassergehalts hin (Abbildung 4-26). Zusätzlich weisen die Ergebnisse bei einer Alkylgruppe aus Butyl tendenziell und bei einer Alkylgruppe aus Octyl signifikant auf einen Rückgang der Amplitude hin (Abbildung 4-27, links und rechts). Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt ist, dass die auf die Oberfläche treffende UV-Strahlung vom Beton absorbiert und ihre Strahlungsenergie in Wärmeenergie umgewandelt wird. Wie in Abschnitt 4.4.1 gezeigt haben Temperaturerhöhungen bis 200 °C jedoch keinen Einfluss auf die Eigenschaften der hydrophoben Schicht. Der Rückgang der Amplitude innerhalb der ersten 200 μm des Betons scheint auf ein weiteres Abreagieren des in diesem Bereich vorliegenden Wirkstoffes aufgrund der erhöhten Temperatur zurückzuführen zu sein.

Bei keinem der 56 untersuchten Probekörper konnte eine signifikante Veränderung der hydrophoben Schichtdicken durch UV-Strahlung festgestellt werden. Des Weiteren war eine Tiefenwirkung der UV-Strahlung weder anhand von NMR-Messdaten noch durch Besprühen der Bruchfläche feststellbar. Sollte dennoch eine Tiefenwirkung vorhanden sein, ist ihre Ausdehnung zu gering um einen signifikanten Einfluss auf die Amplitude eines 200 μm Dicken sensitiven Volumens zu haben.

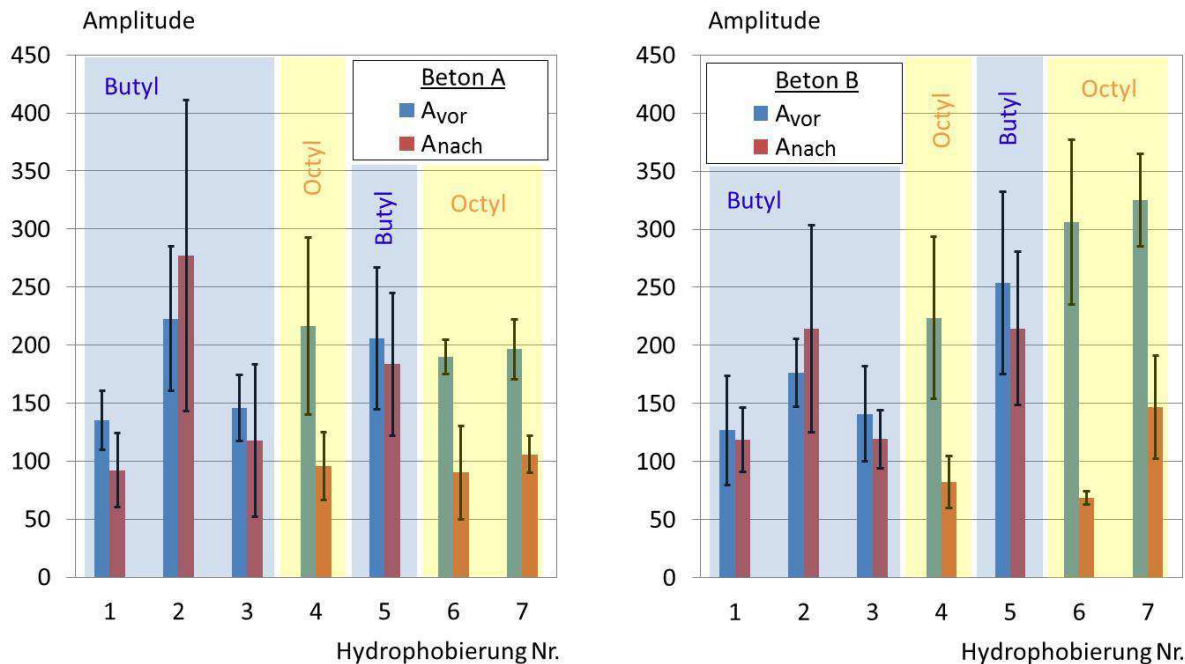


Abbildung 4-27: Mittelwerte und Standardabweichungen der oberflächennahen Amplitude (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve, Messtiefe: 0 μm) aller Hydrophobierungen vor und nach der 27 tägigen Exposition; links: Beton A; rechts: Beton B

4.4.3. CO₂

4.4.3.1. Beton A (Portlandzement)

Referenzprobekörper und Probekörper der Versuchsreihen zur Karbonatisierung lagerten zeitgleich in einem Klimaschrank in einer Atmosphäre mit 2 Vol.-% CO₂ sowie 23 °C und 60 % rel. Luftfeuchte. Einziger Unterschied zwischen den Probekorpersets war der Zeitpunkt der Applikation der Hydrophobierungsmittel. Die Probekörper der Versuchsreihe Karbonatisierung wurden wie in Abschnitt 3.4.4 beschrieben vor der Karbonatisierung des Betons imprägniert, während die Referenzprobekörper bei der Applikation bereits eine Karbonatisierungstiefe von 1 cm aufwiesen. Nach einer zweimonatigen Exposition der Probekörper war die Karbonatisierungsfrente im Beton der Probekörper der Versuchsreihe Karbonatisierung bis in eine Tiefe von mindestens 1 cm vorgedrungen (Abbildung 4-28).



Abbildung 4-28: Karbonatisierungstiefenbestimmung an einem Probekörper der Versuchsreihe Karbonatisierung, Beton A, Hydrophobierung 7 (A-N-7-KK-3) nach 2 Monaten Lagerung bei 2 Vol.-% CO_2

Zur Interpretation der Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) vor und nach der Exposition ist es sinnvoll den Messbereich in zwei Abschnitte zu unterteilen. Ausgehend von der schalungsglatten Oberfläche des Probekörpers bis hin zu einer Amplitude von $A = 100$ im Übergangsbereich zum unbeeinflussten Kernbeton erstreckt sich der erste Abschnitt, die hydrophobe Schicht (siehe Abschnitt 4.3.2). Innerhalb dieses Abschnittes lassen sich nach der Karbonatisierung des Portlandzementbetons keine Veränderungen des Amplituden-Tiefenprofils feststellen.

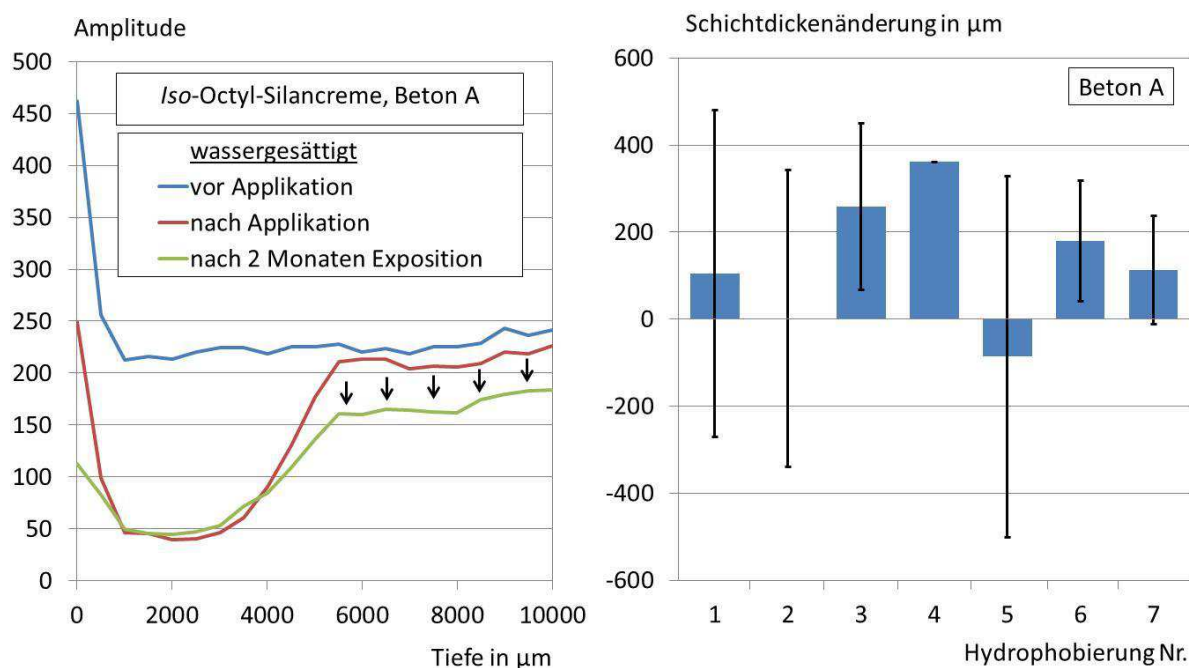


Abbildung 4-29: links: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) des wassergesättigten Probekörpers (A-N-7-KK-3) vor und nach der Applikation der Hydrophobierung sowie nach 2 Monaten CO_2 Lagerung; rechts: Mittelwert und Standardabweichung der Veränderungen der hydrophoben Schichtdicke in μm der Hydrophobierungen 1 bis 7 bei der Applikation auf nicht karbonatisiertem Beton A

Am Beispiel eines Probekörpers der Versuchsreihe Karbonatisierung (A-N-7-KK-3) ist dies in Abbildung 4-29 links von 500 bis 4500 μm gut zu erkennen. Die in Abbildung 4-29 rechts zusammengestellten Mittelwerte und Standardabweichungen der Veränderungen der hydrophoben Schichtdicken aller Probekörper weisen tendenziell nach der Karbonatisierung eine Vergrößerung der hydrophoben Schichtdicke auf. Dies ist wahrscheinlich auf die Reduktion des Porenvolumens und der Porenradien im Übergangsbereich von hydrophober Schicht zu unbeeinflusstem Kernbeton zurückzuführen.

Die einzigen Bereiche innerhalb der hydrophoben Schicht, in denen das notwendige Wasser für die Reaktion mit CO_2 zur Kohlensäure zur Verfügung steht, sind der Übergangsbereich von der Kapillarpore zum Gelporenbereich sowie der Gelporenbereich selbst. Die Karbonatisierung kann aus diesem Grund lediglich unterhalb der hydrophoben Auskleidung der Kapillarporen ablaufen (Abbildung 4-30, links). Vergleichbar mit den Verhältnissen bei nicht hydrophobiertem Portlandzementbeton (siehe Abschnitt 2.1.6) wird bei der Karbonatisierung hauptsächlich Calciumhydroxid umgewandelt. Diese Reaktion läuft in der flüssigen Phase ab und das gebildete Calciumkarbonat verbleibt nach Abschluss der Reaktion ebenfalls unterhalb der hydrophoben Auskleidung (Abbildung 4-30, rechts).

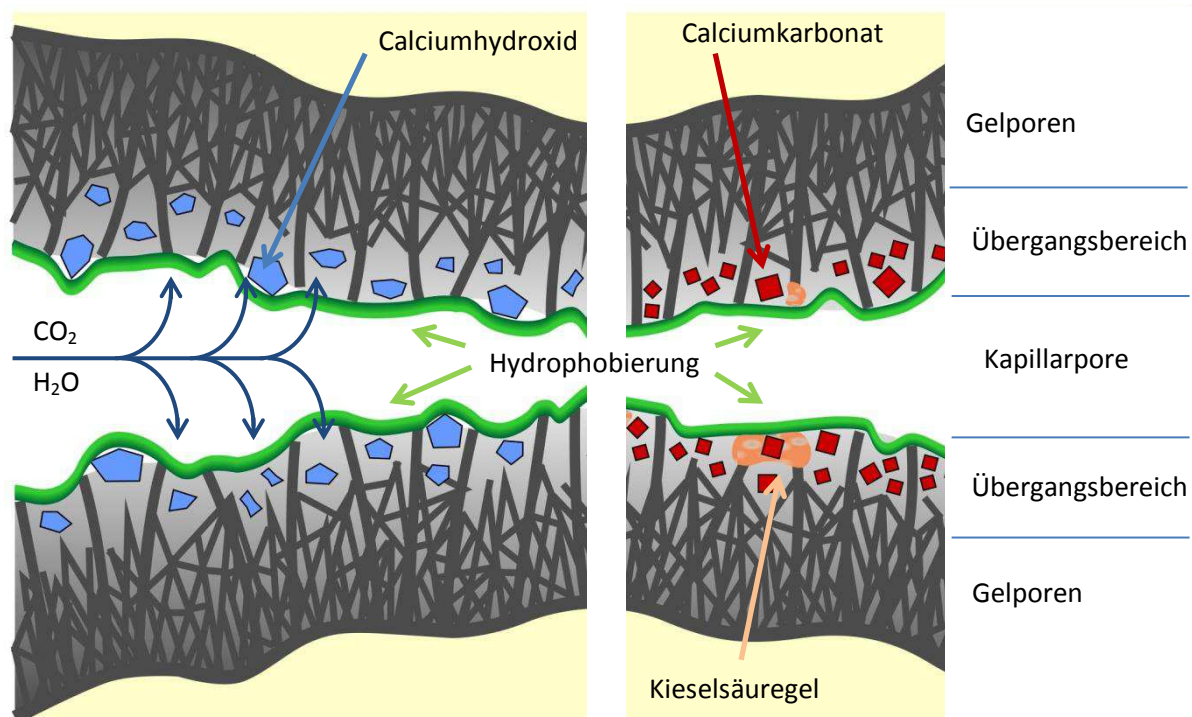


Abbildung 4-30: links: Porenraum eines hydrophobierten Portlandzementbetons vor der Karbonatisierung; rechts: Porenraum eines hydrophobierten Portlandzementbetons nach der Karbonatisierung (Hypothese)

In Abbildung 4-29 links ist zusätzlich hinter der hydrophoben Schicht ein Rückgang der Amplitude nach Abschluss der Karbonatisierung zu verzeichnen. Dieser Effekt ist vermutlich auf die Reduktion des Porenvolumens und der Porenradien im Beton durch die Karbonatisierung des CH zurückzuführen. Auch der Porenraum unterhalb der hydrophoben Auskleidung wird durch die Reaktion verändert (Abbildung 4-30, rechts). Eine Auswirkung auf das Messergebnis in diesem Bereich lässt sich jedoch aufgrund der Teilfüllung des Porenraums und der daraus resultierenden niedrigen Amplituden nicht beobachten. Der vor der Applikation der Hydrophobierung bei 23 °C und

50 % r.F. getrocknete Probekörper kann nach der Applikation nur durch die Dampfphase Wasser in die hydrophobe Schicht einlagern. Gegenüber der Sättigung über den Kapillarttransport benötigt dieser Mechanismus jedoch wesentlich längere Zeiträume. Der Porenraum unterhalb der hydrophoben Auskleidung der Kapillarporen war aufgrund der Bedingungen bei Trocknung und Karbonatisierung nur teilweise gefüllt. Der Wassergehalt innerhalb der hydrophoben Schicht kann zudem bei der nur wenige Tage andauernden Wasserlagerung nicht signifikant erhöht werden.

4.4.3.2. Beton B (Hochofenzement)

Analog zu Beton A war die Karbonatisierungsfront nach zwei Monaten unter den in Abschnitt 4.4.3.1 beschriebenen Rahmenbedingungen bis in eine Tiefe von mindestens 1 cm in die Beton B Probekörper vorgedrungen. Aufgrund der applizierten Menge an Hydrophobierungsmittel erstreckte sich die Dicke der hydrophoben Schichten in nicht karbonatisiertem Hochofenzementbeton (siehe Abschnitt 4.4.3) über den gesamten Messbereich (Abbildung 4-31, links und rechts, Kurve „nach Applikation“).

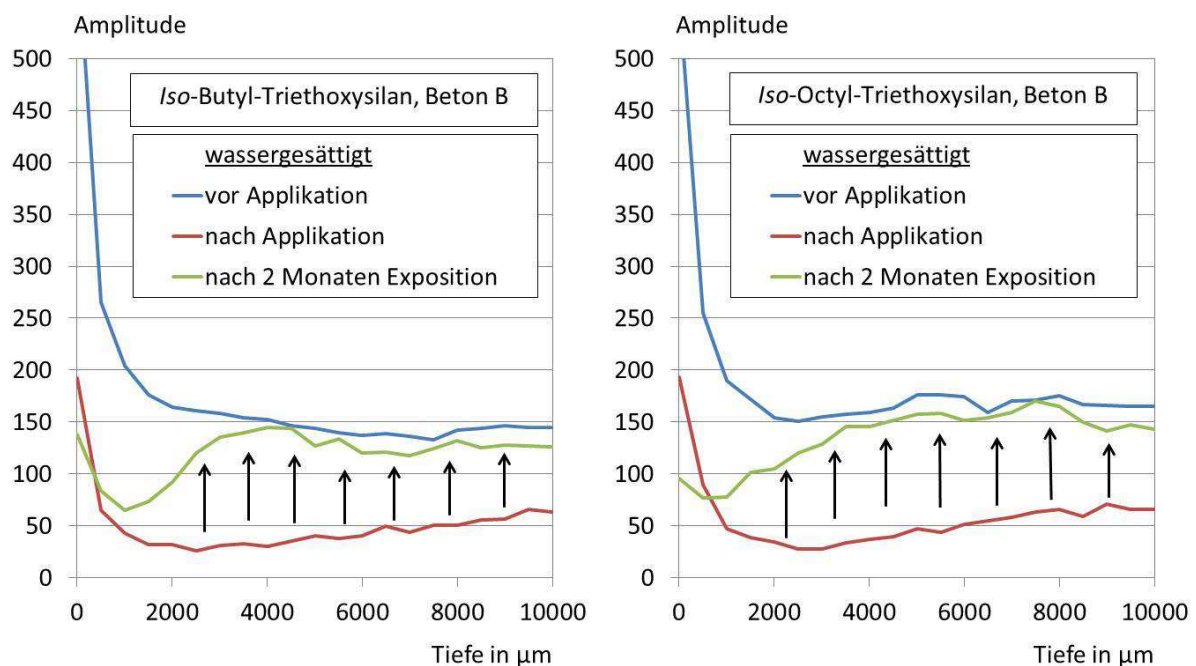


Abbildung 4-31: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) wassergesättigter Probekörper vor und nach der Applikation der Applikation sowie nach 2 Monaten Exposition; links: *Iso-Butyl-Triethoxysilan* appliziert auf nicht karbonatisiertem Beton B; rechts: *Iso-Octyl-Triethoxysilan* appliziert auf nicht karbonatisiertem Beton B

In Abbildung 4-31 links und rechts ist durch den Vergleich der Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) vor und nach der Karbonatisierung ein signifikanter Anstieg der Amplitude innerhalb der hydrophoben Schicht feststellbar. Die in Abbildung 4-32 zusammengestellten Schichtdickenveränderungen alle Hydrophobierungen zeigen den signifikanten Einfluss der Karbonatisierung von Beton B auf die hydrophoben Eigenschaften im Beton.

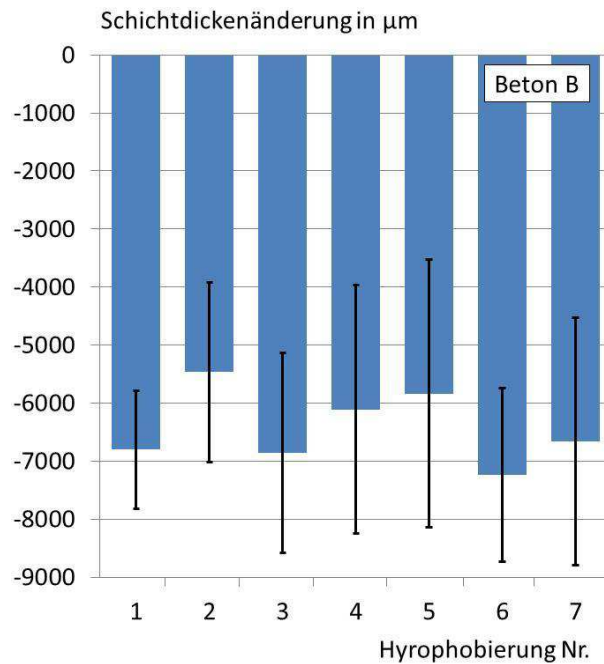


Abbildung 4-32: Mittelwert und Standardabweichung der Veränderungen der hydrophoben Schichtdicke in μm der Hydrophobierungen 1 bis 7 bei der Applikation auf nicht karbonatisiertem Beton B

Die Rahmenbedingungen für die Karbonatisierung innerhalb der hydrophoben Schicht sind grundsätzlich beim Beton B (Hochfenzementbeton) wie beim Beton A (Portlandzementbeton) identisch. Das für die Karbonatisierung notwendige Wasser steht nicht im Kapillarporenraum sondern im Übergangsbereich zum Gelporenraum und im Gelporenraum selbst zur Verfügung.

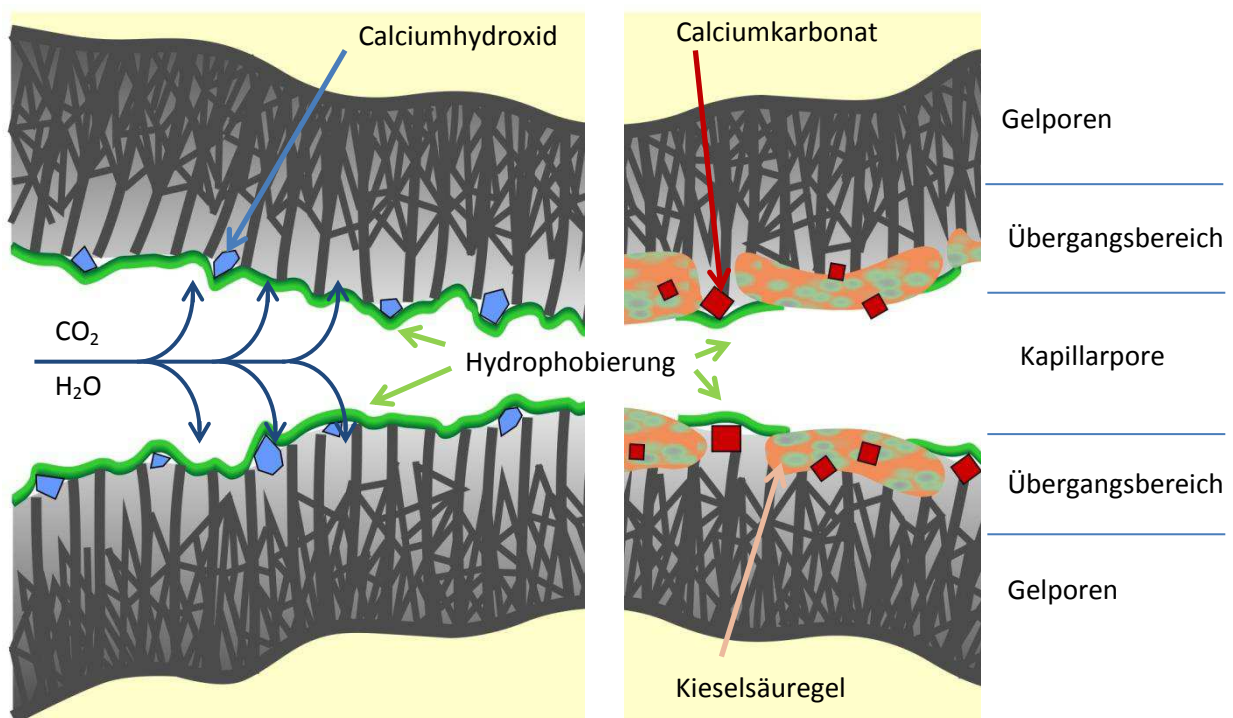


Abbildung 4-33: links: Porenraum eines hydrophobierten Hochfenzementbetons vor der Karbonatisierung; rechts: Porenraum eines hydrophobierten Hochfenzementbetons nach der Karbonatisierung (Hypothese)

Die Reaktionen laufen beim Hochofenzementbeton aus diesem Grund ebenfalls unter der hydrophoben Auskleidung der Kapillarporen ab (Abbildung 4-33, links). Wie schon für den nicht hydrophobierten Hochofenzementbeton beschrieben (siehe Abschnitt 2.1.6) kommt es im Laufe der Karbonatisierung jedoch zu einer signifikanten Umwandlung von CSH-Phasen zu Kieselsäuregel und Calciumkarbonat. Hierbei orientieren sich die in den CSH-Phasen enthaltenen Siliziumstrukturen neu. Aus dem Schichtsilikat wird das hochporöse Kieselsäuregel gebildet. Bei diesem Prozess scheinen die auf der Oberfläche der CSH-Phasen sitzenden Polysiloxane derart beeinflusst zu werden, dass die Kapillarporen ihre hydrophobe Auskleidung verlieren (Abbildung 4-33, rechts).

Nahe der Probekörperoberfläche bleibt wie in Abbildung 4-32 links zu erkennen oberflächennah ein Bereich mit hydrophoben Eigenschaften (Amplitude $A < 100$) bestehen. Nach den in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Messungen im frühen Stadium nach der Applikation liegt im oberflächennahen Beton die höchste Wirkstoffkonzentration vor. Es ist wahrscheinlich, dass die Kapillarporenoberflächen in diesem Bereich mit mehr Lagen Polysiloxanen ausgekleidet sind als tieferliegende Porenoberflächen. Die Beeinflussung mehrlagiger Polysiloxane durch die Bildung von Kieselsäuregel scheint nur begrenzt möglich zu sein, was wahrscheinlich die Ursache für die verbleibenden hydrophoben Eigenschaften im oberflächennahen Beton darstellt. Die Oberfläche der Probekörper weist wie exemplarisch in Abbildung 4-34 zu erkennen ist, weiterhin den von hydrophoben Flächen bekannten Abperleffekt auf.



Abbildung 4-34: Wassertropfen auf Probekörperoberfläche (Beton B) nach 2 monatiger Exposition

4.4.3.3. Einfluss einer imprägnierenden Hydrophobierung auf die Karbonatisierung

Wie in Abschnitt 2.1.6 beschrieben kann der zeitliche Ablauf der Karbonatisierung durch (Gleichung (25)) [fib 2013] abgebildet werden. Zudem wurde in Abschnitt 2.1.6 beschrieben, dass es neben der Diffusion des CO_2 durch den Kapillarporenraum zu einem ebenfalls diffusionsgetriebenen Transport von Calciumhydroxid aus tieferen Betonschichten kommt (Gleichung (24)). Beide Stoffe haben gegensätzliche Auswirkungen auf den Karbonatisierungsverlauf und ihr Transport wird auf unterschiedliche Weise vom Wassersättigungsgrad des Betons beeinflusst. Liegt kein Wasser im Kapillarporenraum vor wird die Diffusion von CO_2 am wenigsten behindert. Gänzlich ohne Wasser kommt es jedoch nicht zur Reaktion zur Kohlensäure, zur Lösung von Calciumhydroxid oder gar zur

Karbonatisierung. Ein Wasserfilm von wenigen Moleküllagen (ab einer relativen Luftfeuchte der Umgebungsluft von 40 %) reicht jedoch für die Lösung von Calciumhydroxid und die Karbonatisierung aus. Der Querschnitt des Luftraums in den Kapillarporen wird durch den dünnen Wasserfilm hingegen nur geringfügig reduziert und die Diffusion von CO_2 nur unwesentlich beeinflusst. Steigt der Sättigungsgrad des Betons wird zunehmend der Luftraum kleiner, die CO_2 -Diffusion erschwert und schlussendlich unterbunden.

Im wassergesättigten Zustand sind die Lösung und der Transport von Calciumhydroxid am effizientesten. Mit abnehmendem Sättigungsgrad wird nicht nur die in Lösung befindliche Menge reduziert sondern auch Ihre Diffusion durch das Porensystem erschwert. Liegt nur noch ein wenige Moleküllagen dicker Wasserfilm auf den Porenoberflächen vor muss die geringe Menge an Calciumhydroxid aufgrund der Oberflächenbeschaffenheit des Porenraums gegenüber dem direkten Weg in der Mitte der Kapillarpore eine wesentlich größere Strecke zurücklegen und benötigt hierfür dementsprechend mehr Zeit.

Obwohl eine Hydrophobierung den Wassergehalt im Beton signifikant beeinflusst kommt es unter den Rahmenbedingungen dieser Arbeit, den untersuchten Mitteln und applizierten Wirkstoffmengen weiterhin zur Karbonatisierung (Abbildung 4-28). Das unterhalb der hydrophoben Schicht vorhandene oder ebenfalls durch die Luft diffundierende Wasser reicht im vorliegenden Fall somit für die Karbonatisierung aus. Der von [Heinrichs und Gerdes 2005] postulierten Schutz vor Karbonatisierung durch den niedrigen Wassergehalt in der hydrophoben Schicht kann durch die vorliegenden Ergebnisse unter den Rahmenbedingungen dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Der Transport des Calciumhydroxids aus tieferen Betonschichten wird hingegen durch die hydrophobe Auskleidung der Kapillarporen wahrscheinlich erschwert, sodass es zu keinem signifikanten Einfluss auf den Karbonatisierungsfortschritt mehr kommt.

Nach [fib 2013] fließen über die Wetterfunktion $W(t)$ die Wahrscheinlichkeit von Regenereignissen (p_{sr}) und die Dauer des gesättigten Zustandes (ToW) in die Berechnung der Karbonatisierungstiefe mit ein. Innerhalb einer hydrophoben Schicht gilt $ToW = 0$, da der Kapillarporenraum frei von Wasser bleibt. Daraus folgt für alle Zeitpunkte $t > 0$, $W(t) = 1$. Setzt man dies in Gleichung (25) ein, resultiert daraus, dass für die Karbonatisierung innerhalb der hydrophoben Schicht zu jedem Zeitpunkt und unabhängig von Regenereignissen das Wurzel-Zeit-Gesetz gilt (44).

$$x_c(t) = W(t) \cdot k \cdot \sqrt{t} \xrightarrow{\text{für } W(t)=1} x_c(t) = k \cdot \sqrt{t} \quad (44)$$

Demzufolge müssten mit zunehmender Karbonatisierungszeit bei sonst gleicher Bewitterung zwischen hydrophobiertem und nicht hydrophobiertem Beton signifikant unterschiedliche Karbonatisierungstiefen auftreten. Die in Abschnitt 2.1.6 hergeleitete Gleichung (24) weist zudem darauf hin, dass eine gleichzeitige Beschleunigung beider Diffusionsprozesse aufgrund der unterschiedlichen Abhängigkeiten von Karbonatisierungstiefe x (CO_2) und Zeit t (Calciumhydroxid) nicht möglich ist.

$$Q_{\text{CO}_2}(x, t) = a \cdot F_D \cdot x + b \cdot m \cdot F_D \cdot t \quad (24)$$

Der Einfluss einer Hydrophobierung auf die Karbonatisierungsgeschwindigkeit kann somit nur durch den Vergleich bei natürlicher CO_2 -Konzentration und gleicher Luftfeuchtigkeit gelagerter Probekörper erfolgen. Da der Karbonatisierungsprozess bei natürlicher CO_2 -Konzentration sehr langsam abläuft konnte die hier dargestellte These im Rahmen dieser Arbeit nicht bewiesen werden.

4.4.4. Alkalienlagerung

Alle untersuchten Hydrophobierungsmittel (siehe Abschnitt 3.2, Tabelle 3-3) sind im Rahmen ihrer Eignungsprüfungen für die Anwendung auf Beton bereits auf ihre Alkalienstabilität nach [DIN EN 13580] überprüft worden. Gegenüber der Normprüfung wurde die Exposition im Laufe der Untersuchungen verschärft und der Expositionszeitraum ausgeweitet. Die Probekörper lagerten über den gesamten Zeitraum in einer hoch alkalischen Porenlösung (siehe Abschnitt 3.4.5). Des Weiteren wurde nach 3 Monaten bei 23 °C die Temperatur für weitere 6 Monate auf 80 °C erhöht. Zusätzlich zu den Hydrophobierungsmitteln aus Tabelle 3-3 wurde das nicht alkalienbeständige Methyl-Trimethoxysilan dem Probenumfang dieser Versuchsreihe hinzugefügt.

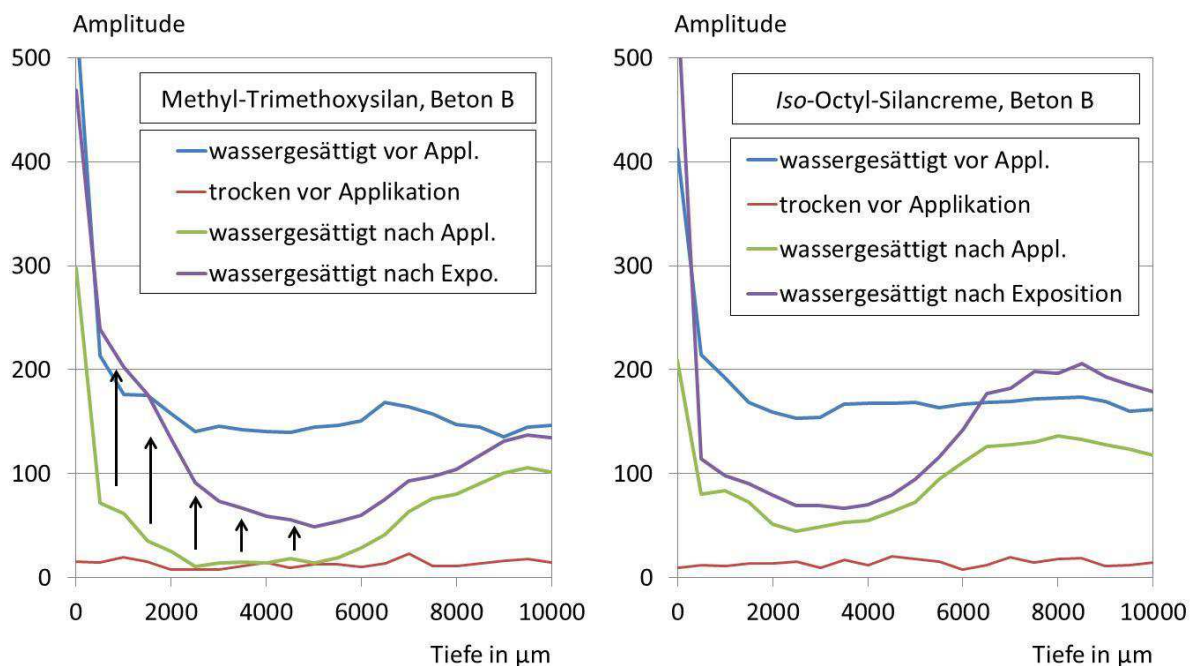


Abbildung 4-35: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve), zu verschiedenen Zeitpunkten vor und nach Applikation sowie Exposition; links: Methyl-Trimethoxysilan, Beton B; rechts: *Iso-Octyl-Triethoxysilan*, Beton B

Die Amplituden-Tiefenprofile in Abbildung 4-35 links indizieren, dass es der alkalischen Lösung möglich ist, die chemische Bindung des Methyl-Trimethoxysilans zum Substrat aufzuheben und den daraufhin in der Porenlösung befindlichen Wirkstoffen über das Kapillarporensystem wieder auszutragen. Ausgehend von der Oberfläche des Probekörpers scheint die hydrophobe Wirkung verloren gegangen zu sein. Bei den für die Anwendung auf Beton zugelassenen Hydrophobierungen konnte dieser Effekt nicht festgestellt werden (Abbildung 4-35, rechts). Die über die hydrophobe Schicht relativ gleichmäßig angestiegene Amplitude (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) beruht wahrscheinlich auf der Sättigung aller benetzbaren Flächen über die Gasphase während der 9 monatigen Lagerung in alkalischer Lösung.

An der Oberfläche des Probekörpers und im nicht imprägnierten Beton hinter der hydrophoben Schicht ist mitunter nach der Exposition ein Anstieg der Amplituden über das Niveau der Ausgangsmessung zu erkennen (Abbildung 4-35, rechts). Da der Beton der Probekörper (Beton B) bereits vor der Applikation künstlich bis in eine Tiefe von mindestens 1 cm karbonatisiert wurde befinden sich an den Oberflächen der Kapillarporen hauptsächlich Calciumkarbonat und Kieselsäuregel (siehe Abschnitt 2.1.6, Abbildung 2-6). Die Wasserlöslichkeit des Kieselsäuregels wird

vom pH-Wert des Wassers bestimmt [Benedix 2011]. Aufgrund des hohen pH-Werts der verwendeten alkalischen Lösung ($\text{pH} \approx 14$) ist zu vermuten, dass der Anstieg der Amplitude an der Probekörperoberfläche und im Bereich hinter der hydrophoben Schicht auf die Lösung des Kieselsäuregels aus den Porenwandungen und die daraus resultierende Vergrößerung des Porenvolumens und der Porenradien zurückzuführen ist.

4.4.5. Hydratation

Zwei Effekte beeinflussen das Eindringverhalten der Hydrophobierungsmittel im jungen Betonalter. Fünf Tage nach der Betonage (2 Tage bei 23°C / 100 % r.F. gefolgt von 3 Tagen 23°C / 50 % r.F.) liegt in der Zementsteinmatrix, bezogen auf die Verhältnisse nach 28 Tagen Hydratation bei Lagerung unter Wasser, ein größeres Porenvolumen vor. Nach [Powers 1958] verringert sich dieses Porenvolumen durch das Einwachsen von Hydratationsprodukten in den vom Anmachwasser eingenommenen Raum. Zudem weist die Porenradienverteilung im frühen Betonalter gegenüber späteren Zeitpunkten größere Porenradien auf.

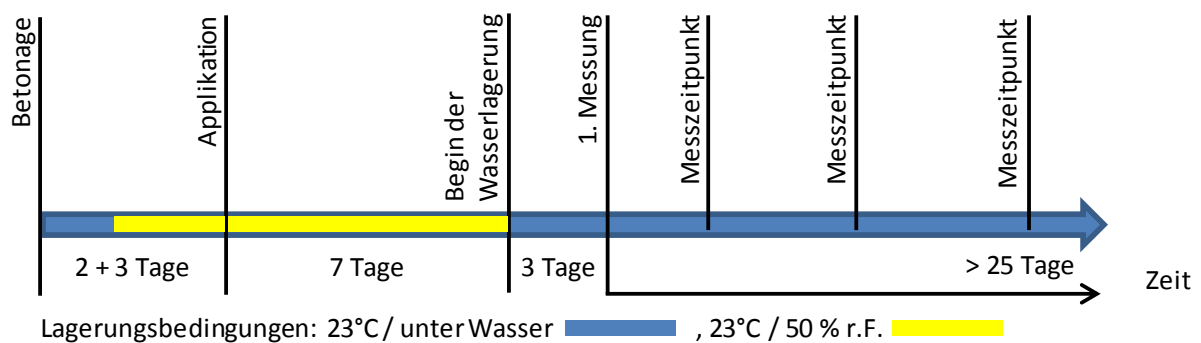


Abbildung 4-36: Herstellungs- und Messzeitplan der Hydratationsprobekörper

10 Tage (7 Tage Lagerung bei 23°C /50 % r.F. und 3 Tage 23°C unter Wasser) nach der Applikation der Hydrophobierungsmittel auf fünf Tage altem Beton erfolgten die ersten NMR Messungen zur Bestimmung der erzielten hydrophoben Schichtdicken (Abbildung 4-36). Die anhand dieser Messungen über eine Amplitude von $A = 100$ berechneten Schichtdicken liegen signifikant unter denen vergleichbarer Referenzprobekörper (Abbildung 4-37), welche bei der Applikation weitestgehend hydratisiert, nicht karbonatisiert und getrocknet waren. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte eine größere vom Hydrophobierungsmittel benetzbare Oberfläche sein, welche die notwendige Wirkstoffmenge je Millimeter Eindringtiefe erhöht. Des Weiteren steigt aufgrund der auf 3 Tage begrenzten Trocknungsphase mit zunehmender Tiefe der Sättigungsgrad des Kapillarporensystems. Dieses verhindert mit zunehmendem Grad der Füllung ein tieferes Eindringen des Hydrophobierungsmittels in den Beton.

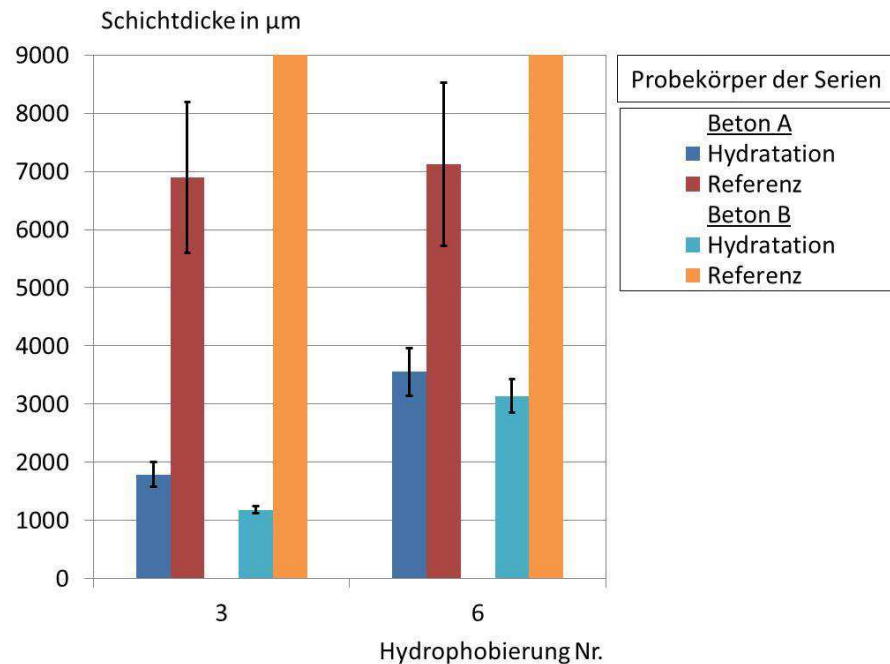


Abbildung 4-37: Mittelwerte und Standardabweichungen der hydrophoben Schichtdicken (Beton A und Beton B) bestimmt anhand der NMR Messungen 10 Tage nach Applikation an Hydratations- und Referenzprobekörpern (Amplitude A = 100)

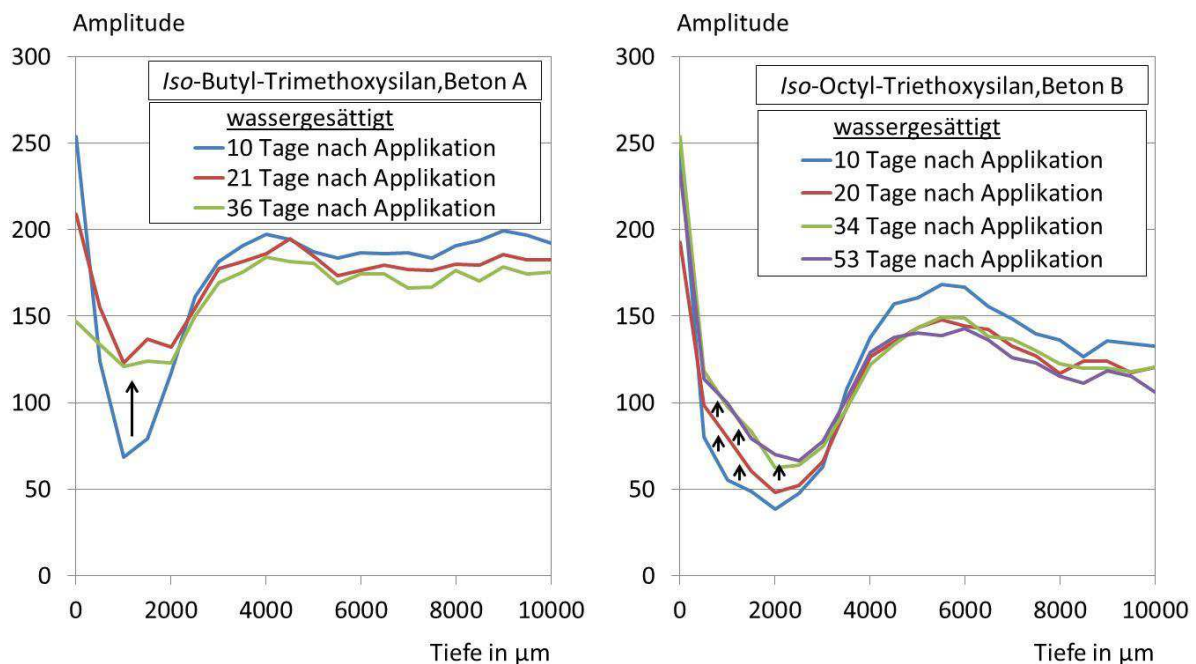


Abbildung 4-38: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) wassergesättigter Probekörper der Serie Hydratation; links: *Iso-Butyl-Trimethoxysilan*, Beton A; rechts: *Iso-Octyl-Triethoxysilan*, Beton B

Beginnend mit der Lagerung vor der ersten Messung verbleiben die Probekörper für mindestens 28 Tagen bei 23 °C unter Wasser (Abbildung 4-36). Über diesen Zeitraum war bei allen Probekörpern ein Anstieg der Amplitude innerhalb des hydrophobierten Bereichs zu beobachten (Abbildung 4-38, links und rechts). Begleituntersuchungen an nicht hydrophobierten Probekörpern gleichen Alters

(Abbildung 4-39, links) weisen hingegen eine Reduktion der Amplitude im oberflächennahen Bereich auf. Zusätzlich zeigen über vergleichbare Zeitabschnitte unter Wasser gelagerte Probekörper, welche erst nach mindestens 28 Tagen Wasserlagerung und anschließender Trocknung hydrophobiert wurden, keinen Anstieg der Amplitude innerhalb der hydrophoben Schicht (Abbildung 4-39, rechts).

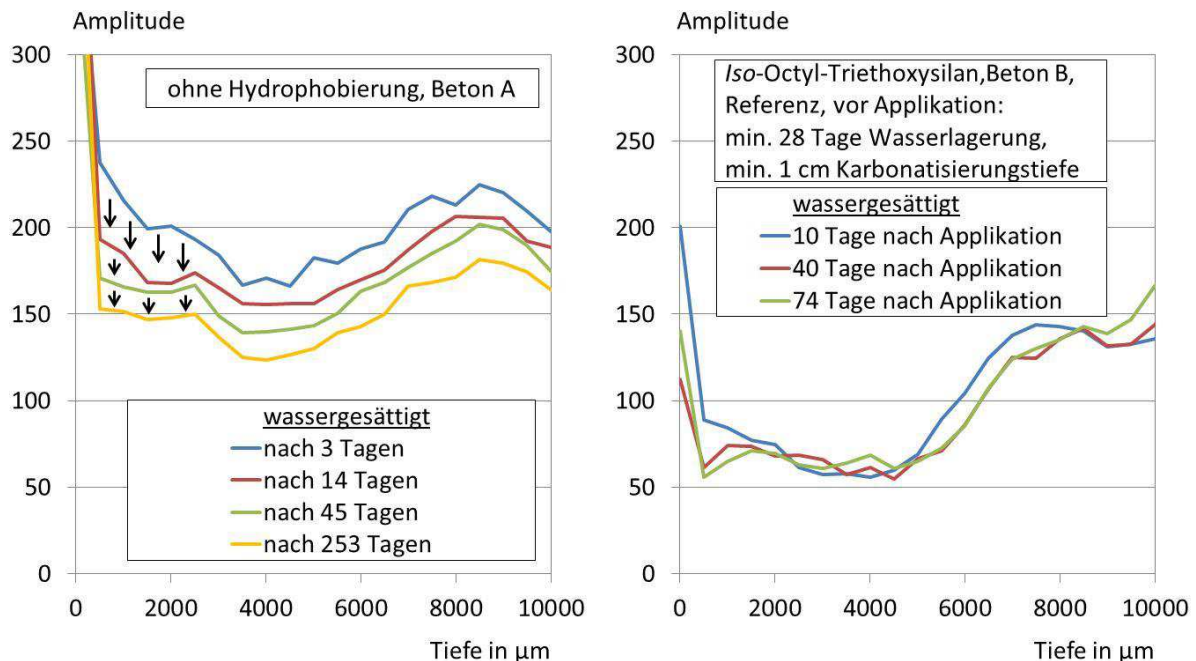


Abbildung 4-39: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) wassergesättigter Probekörper; links: Serie Hydratation, ohne Hydrophobierung, Beton A; rechts: Referenz, *Iso-Octyl-Triethoxysilan*, Beton B

Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass durch das Wachstum der Hydratationsprodukte die Verhältnisse innerhalb der hydrophoben Schicht beeinflusst werden (Abbildung 4-38, links und rechts). Im Gegensatz zum Porenvolumen, welches durch die fortschreitende Hydratation abnimmt, ist die größere Amplitude ein Indiz für einen gestiegenen Wassergehalt innerhalb des imprägnierten Bereichs. Auf die Auswirkungen und die Dauerhaftigkeit dieses Effekts soll in den Abschnitten 4.4.6 und 4.5.6 näher eingegangen werden.

4.4.6. CO₂ nach Hydratation

Ein Teil der Beton A Probekörper wurden nach Abschluss der Hydratationsuntersuchungen und der darauf folgenden Durchlässigkeitstests (siehe Abschnitt 4.5.6) bei 2 Vol.-% CO₂ und 60 % r.F. künstlich karbonatisiert. In Abbildung 4-40 links ist gut zu erkennen, dass die Amplituden nach der Karbonatisierung innerhalb des imprägnierten Bereichs gegenüber der letzten Messung vor der CO₂-Lagerung kleiner geworden sind. Ein Indiz für einen geringeren Wassergehalt innerhalb des imprägnierten Bereichs. Vergleichsuntersuchungen an Probekörpern, welche nach einer Wasserlagerung von mehr als 28 Tagen getrocknet und im Anschluss noch vor der Karbonatisierung wieder wassergesättigt wurden zeigen, dass die hierbei gemessenen Amplituden-Tiefenprofile einen vergleichbaren Effekt aufwiesen (Abbildung 4-40, rechts). Der beobachtete Effekt ist somit nicht von der Karbonatisierung des Betons durch das CO₂ abhängig, sondern scheint durch die Trocknung des Betons hervorgerufen worden zu sein.

Die in Abbildung 4-40 links und rechts dargestellten Amplituden-Tiefenprofile belegen, dass die in Abbildung 4-38, links und rechts aufgetretenen Steigerungen des Wassergehalts in den hydrophoben Schichten über den Zeitraum der größten hydratationsbedingten Strukturveränderungen reversibel sind. Mögliche Ursachen hierfür könnten eine Neuanelagerung der durch das Wachstum der Hydratationsprodukte mechanisch gestörten hydrophoben Auskleidung der Kapillarporen während des Trocknungsprozesses oder die Trocknung von Porenraum unterhalb einer intakten hydrophoben Auskleidung sein.

Des Weiteren weisen die Ergebnisse darauf hin, dass vergleichbar mit den in Abschnitt 4.4.3.1 beschriebenen Effekten die Karbonatisierung von im jungen Betonalter hydrophobiertem Beton A keinen Einfluss auf die hydrophobe Schicht zu haben scheint.

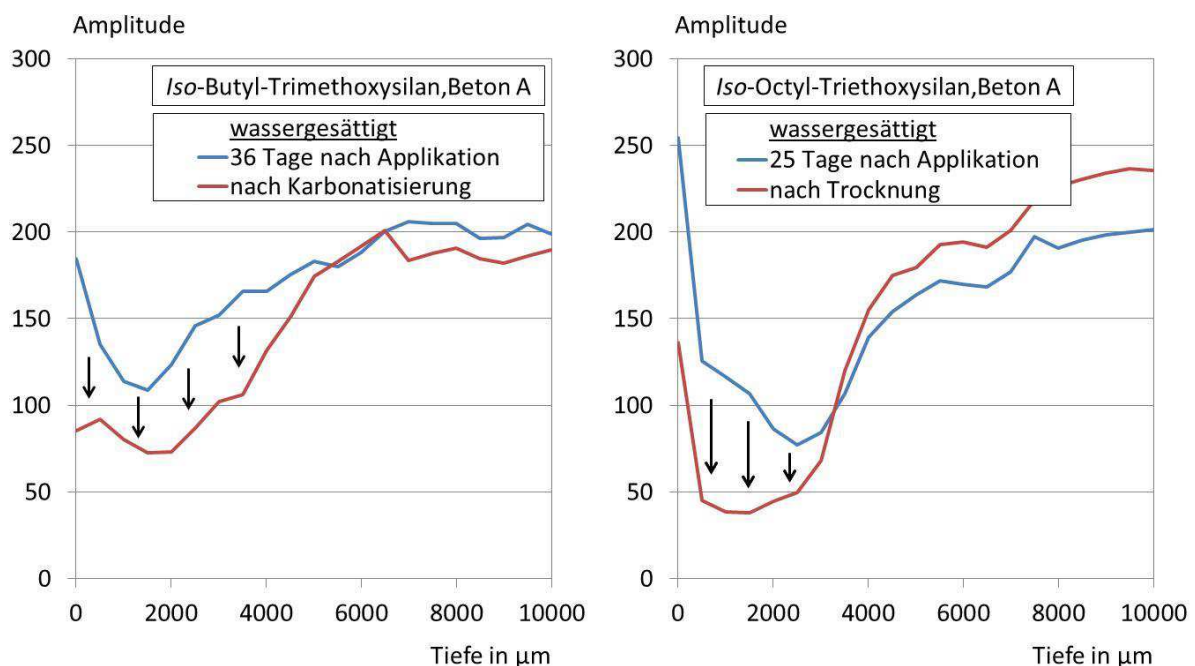


Abbildung 4-40: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) wassergesättigter Probekörper; links: *Iso-Butyl-Trimethoxysilan*, Beton A vor und nach Karbonatisierung; rechts: *Iso-Octyl-Triethoxysilan*, Beton A vor und nach Trocknung

4.4.7. Zusammenfassung der Einflüsse der Expositionen auf die hydrophobe Schicht

Die vorangegangenen Abschnitte beschreiben die über den Zeitraum der Exposition gemachten Beobachtungen an hydrophoben Schichten in wassergesättigten Probekörpern. Durch den direkten Vergleich von über die Expositionszeiträume durchgeführten NMR Messungen konnte hierbei festgestellt werden, ob und in welchem Ausmaß Veränderungen der Amplituden-Tiefenprofile, stellvertretend für den tiefenabhängigen Wassergehalt, innerhalb der hydrophoben Schicht auftreten. Mitunter wurden die Intensitäten der Expositionen weit über die im Regelfall am Bauwerk anzutreffenden Verhältnisse hinaus gesteigert um Veränderungen feststellen oder ausschließen zu können.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zu den Einflüssen von Temperatur, UV-Strahlung, CO₂, Alkalien und Hydratation basieren auf Messungen an insgesamt 250 Probekörpern.

Am Bauwerk treten Expositionen wie Temperatur und UV-Strahlung meist gemeinsam auf. Dunkle, direkt dem Sonnenlicht ausgesetzte Oberflächen können in ungünstigen Fällen Temperaturen bis 80 °C erreichen. Die Untersuchungen in Abschnitt 4.4.1 belegen jedoch, dass bis zu einer Temperatur von 200 °C die Wirkstoffe der Hydrophobierungsmittel nicht beeinflusst werden und die Strukturveränderungen im untersuchten Beton innerhalb der hydrophoben Schicht ebenfalls keinen signifikanten Einfluss auf die gemessenen Amplituden-Tiefenprofile haben. Die am Bauwerk auftretenden Temperaturen können somit für Hydrophobierungen auf Basis von Alkyl-Trialkoxysilanen als unkritisch angesehen werden.

Bei direkter Sonneneinstrahlung wird das Bauwerk, zusätzlich zur Temperaturbelastung, an der Oberfläche mit UV-Strahlung beaufschlagt. Es ist zu beobachten, dass abhängig von der Strahlungsintensität und der Häufigkeit der Exposition die hydrophoben Eigenschaften der Oberfläche verloren gehen. Die in Abschnitt 4.4.2 dargestellten Ergebnisse zeigen jedoch, dass es darüber hinaus zu keiner feststellbaren Tiefenwirkung der UV-Strahlung kommt. Auf die Dicke der hydrophoben Schicht unter der Betonoberfläche hat die UV-Strahlung keinen Einfluss, einzig direkt der UV-Strahlung ausgesetzte Oberflächen verlieren über die Zeit ihre hydrophoben Eigenschaften.

Das Kohlendioxid aus der Luft hat auf die Alkyl-Trialkoxysilane selbst keinen Einfluss. Im Gegensatz dazu ist es im Beton für die chemische Umwandlung von CH und CSH-Phasen und damit einhergehend für Strukturveränderungen in der Zementsteinmatrix verantwortlich. Wie die Abschnitte 4.4.3.1 und 4.4.3.2 zeigen, hat die in Lösung ablaufende Umwandlung des Calciumhydroxids zum Calciumkarbonat, welche beim Portlandzement basierten Beton (Beton A) dominiert, keinen erkennbaren Einfluss auf die gemessenen Amplituden-Tiefenprofile. Anders verhält es sich bei der Umwandlung der CSH-Phasen, welche bei Hochofenzementbetonen (Beton B) vermehrt anzutreffen ist. Hier wird bei der Karbonatisierung über eine topochemische Reaktion das Calcium aus der kristallinen Struktur der CSH-Phasen herausgelöst. Die zurückbleibende Siliziumstruktur wandelt sich infolge dessen von einem Schichtsilikat in ein Kieselsäuregel um. Die an den Oberflächen der CSH-Phasen gebundenen Wirkstoffe der Hydrophobierungsmittel scheinen bei diesem Prozess mit in das Kieselsäuregel eingebunden zu werden, wodurch die hydrophobe Auskleidung der Porenoberflächen beeinflusst wird. Nach der Karbonatisierung des Portlandzement basierten Betons konnte kein Einfluss auf die Amplituden-Tiefenprofile festgestellt werden. Wogegen nach der Karbonatisierung des Hochofenzementbetons signifikant größere Amplituden innerhalb der hydrophoben Schicht festzustellen waren.

In Umgebungen mit hohem pH-Wert ist prinzipiell die Lösung von Siliziumoxidverbindungen möglich. Die hydrophoben Alkylketten der in Tabelle 3-3 aufgeführten Wirkstoffe schirmen jedoch die Si-O-Si Verbindungen zum Substrat und unterhalb der Moleküle soweit ab, dass selbst nach mehrmonatiger Lagerung der Probekörper in einer Lösung mit pH = 14 und erhöhter Temperatur keine signifikante Steigerung der Amplituden innerhalb der hydrophoben Schicht feststellbar waren (Abschnitt 4.4.4).

Abschnitt 4.4.5 und 4.4.6 zeigen, dass die Hydratation des Zementes bei im jungen Alter hydrophobierten Probekörpern und im Anschluss unter Wasser gelagerten Probekörpern einen Einfluss auf die Amplituden-Tiefenprofile innerhalb und außerhalb der hydrophoben Schicht hat. Verkleinert sich der Porenraum und mit ihm die Amplitude außerhalb der hydrophoben Schicht, so ist innerhalb der hydrophoben Schicht trotz Verkleinerung der Porenraums ein Anstieg der Amplitude feststellbar. Letztgenannter Effekt erwies sich jedoch nach der Trocknung und erneuter Sättigung der Probekörper als reversibel. Die Ergebnisse zeigen, dass der Wirkstoff durch den

Hydratationsprozess nicht in die Zementsteinmatrix eingebunden wird sondern weiterhin im Porenraum vorliegt. Des Weiteren scheint die Wirksamkeit der hydrophoben Schicht nach der Trocknung der Probekörper wieder hergestellt zu sein.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Einflüsse auf die gemessenen Amplituden weisen im Falle von Karbonatisierung und Hydratation auf Veränderungen innerhalb der hydrophoben Schicht hin. Des Weiteren gingen die hydrophoben Eigenschaften der Probekörperoberflächen durch UV-Strahlung verloren. In wieweit durch diese Einflüsse die Wirksamkeit der hydrophoben Schicht als Barriere gegenüber flüssigem Wasser beeinflusst wird soll anhand der in Abschnitt 4.5 beschriebenen Durchlässigkeitstests weiter untersucht werden.

4.5. Durchlässigkeitstests

4.5.1. Umfang der Untersuchungen

Die Durchlässigkeitstests wurden, wie in Abschnitt 3.4.6 beschrieben, nach Abschluss der Expositionen zur Bestimmung der Wirksamkeit der hydrophoben Schicht als Barriere gegenüber flüssigem Wasser durchgeführt. Zusätzlich erfolgten Tests an Probekörpern, welche mit einer geringeren Wirkstoffmenge imprägniert wurden, sowie Messungen an hydrophobierten Referenzprobekörpern (Tabelle 4-5), um den Einfluss der hydrophoben Schichtdicke zu berücksichtigen und die Auswirkungen der Expositionen genauer eingrenzen zu können. Vor Beginn des Durchlässigkeitstests wurden die Probekörper an der Seitenfläche versiegelt. Die schalungsglatte Oberfläche und die Rückseite der Probekörper blieben dabei unverändert. Zur Bestimmung der Wirksamkeit der hydrophoben Schichten erfolgten im Rahmen der Durchlässigkeitstests Fußbadlagerungen an 148 hydrophobierten Probekörpern.

Tabelle 4-5: Expositionen, Betonarten und Zustand des Betons bei Applikation der Hydrophobierungsmittel der im Durchlässigkeitstest untersuchten Probekörper

Exposition	Beton	Beton bei Applikation	Bemerkung
keine	A und B	nicht karbonatisiert	Referenz für CO ₂ und Hydratation
Abschnitt 3.4.4 (CO ₂)	A und B	nicht karbonatisiert	
Abschnitt 3.4.1	A	5 Tage alt	Hydratationseinfluss
Abschnitt 3.4.4 (CO ₂)	A und B	karbonatisiert	Referenz für UV, CO ₂ und Wirkstoffmenge < 128 g/m ²
Abschnitt 3.4.3 (UV)	A und B	karbonatisiert	
keine	B	karbonatisiert	Wirkstoffmenge < 128 g/m ²

Aufgrund der Rahmenbedingungen des Durchlässigkeitstests läuft die Wasseraufnahme eindimensional (senkrecht) zur schalungsglaten Oberfläche ab. Über den Zeitraum der Fußbadlagerung wurden in größer werdenden Abständen NMR Messungen durchgeführt und gravimetrisch die Gewichtsveränderung bestimmt. Anhand der Amplituden-Tiefenprofile konnte hierdurch die räumliche Verteilung der aufgenommenen Wassermenge beobachtet und auf Grundlage der gravimetrisch bestimmten Gewichtsveränderungen der Wasseraufnahmekoeffizient der Probekörper anhand von Vergleichskurvenscharen abgeschätzt werden. Für die Vergleichskurven wurden die über die Zeit nach Gleichung (41) (siehe Abschnitt 3.5.3) theoretisch aufgenommene Wassermengen auf Basis unterschiedlicher Wasseraufnahmekoeffizienten berechnet. Die über die Zeit gravimetrisch bestimmte aufgenommene Wassermenge konnten daraufhin mit den berechneten Kurvenverläufen verglichen und der zugrundeliegende Wasseraufnahmekoeffizient abgeschätzt werden.

$$m_W = \frac{M_W}{A} = w * \sqrt{t} \quad (41)$$

Mit:

- m_w : Aufgenommene Wassermenge [kg/m²]
- M_w : Aufgenommene Wassermenge [kg]
- A : dem Wasser ausgesetzte Oberfläche [m²]
- w : Wasseraufnahmekoeffizient [kg/(m²h^{0,5})]
- t : Aufnahmezeitraum [h]

Zusätzlich zu den Untersuchungen an hydrophobierten Probekörpern wurde das Wasseraufnahmeverhalten von nicht hydrophobiertem und bei der Untersuchung weitestgehend karbonatisiertem Beton A bestimmt. Hierbei wurde zum Vergleich neben der bei hydrophobierten Probekörpern angewendeten Fußbadlagerung auch eine Beaufschlagung mittels Karstenschem Röhrchen durchgeführt. Des Weiteren erfolgte am nicht hydrophobierten Beton ein Vergleich von gravimetrisch bestimmter Wasseraufnahme mit auf unterschiedlichen Methoden ausgewerteten NMR-Messergebnissen.

4.5.2. Wasseraufnahme von nicht hydrophobiertem Beton

In Abbildung 4-41 ist die über die Zeit aufgenommene Wassermenge eines im Fußbad gelagerten nicht hydrophobierten Probekörpers (Beton A, karbonatisiert) dargestellt. Im Gegensatz zu den in den folgenden Abschnitten dargestellten hydrophobierten Probekörpern musste der Abstand der Messzeitpunkte im vorliegenden Fall erheblich verkleinert werden.

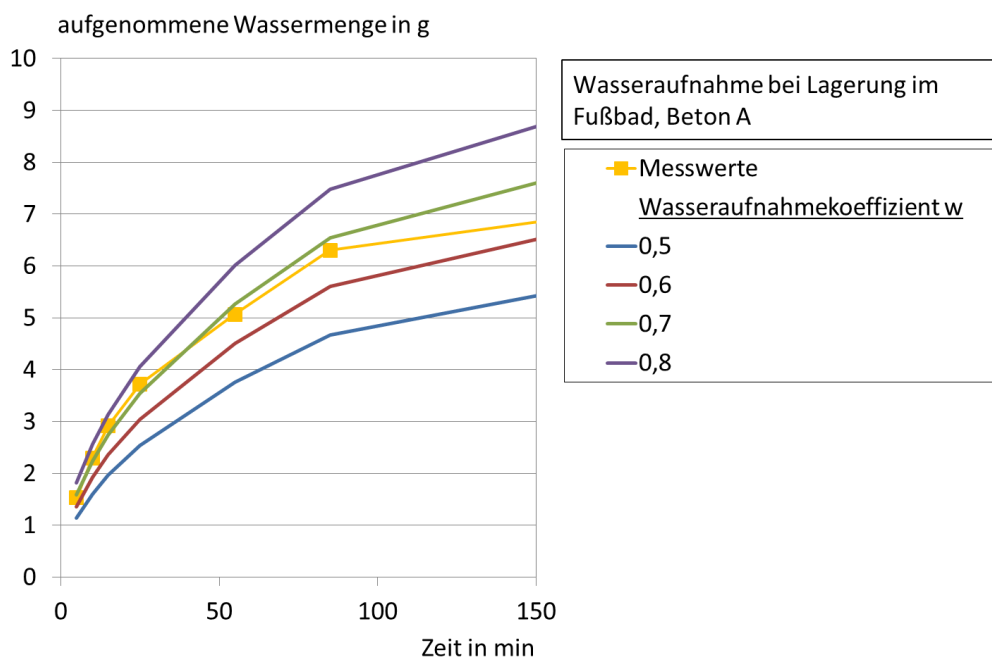


Abbildung 4-41: grav. Messwerte nach Fußbadlagerung (Beton A, karbonatisiert) im Vergleich zu berechneten Vergleichskurven auf Basis unterschiedlicher Wasseraufnahmekoeffizienten

Über die ersten 85 Minuten des Durchlässigkeitstests folgen die gravimetrisch bestimmten Messwerte einer Vergleichskurve mit einem Wasseraufnahmekoeffizient von $w = 0,7 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h}^{0,5})$. Im weiteren Verlauf der Untersuchung flacht die Kurve ab, was auf eine Reduktion des Wasseraufnahmekoeffizienten hinweist. Ursache hierfür ist, dass aufgrund der auf 3 cm begrenzten Höhe des Probekörpers die Wasseraufnahmegeschwindigkeit bei Erreichen der Rückseite des Probekörpers verlangsamt wurde. In Abbildung 4-42 ist dies anhand von Amplituden-Tiefenprofilen aufgenommen von der Rückseite des Probekörpers dargestellt. Es ist zu erkennen, dass nach 6 Stunden Saugzeit das über die Vorderseite kapillar aufgenommene Wasser die Rückseite erreicht hat. Des Weiteren gleichen sich die Amplituden innerhalb der darauf folgenden 2 Stunden über den gemessenen Bereich (20.000 – 30.000 μm) an. Erst danach kommt es zu einem weiteren über die

Tiefe gleichmäßigen Ansteigen der Amplitude, welcher wahrscheinlich auf die Füllung von Kapillarporen mit kleineren Porenradien und des Gelporenbereichs zurückzuführen ist.

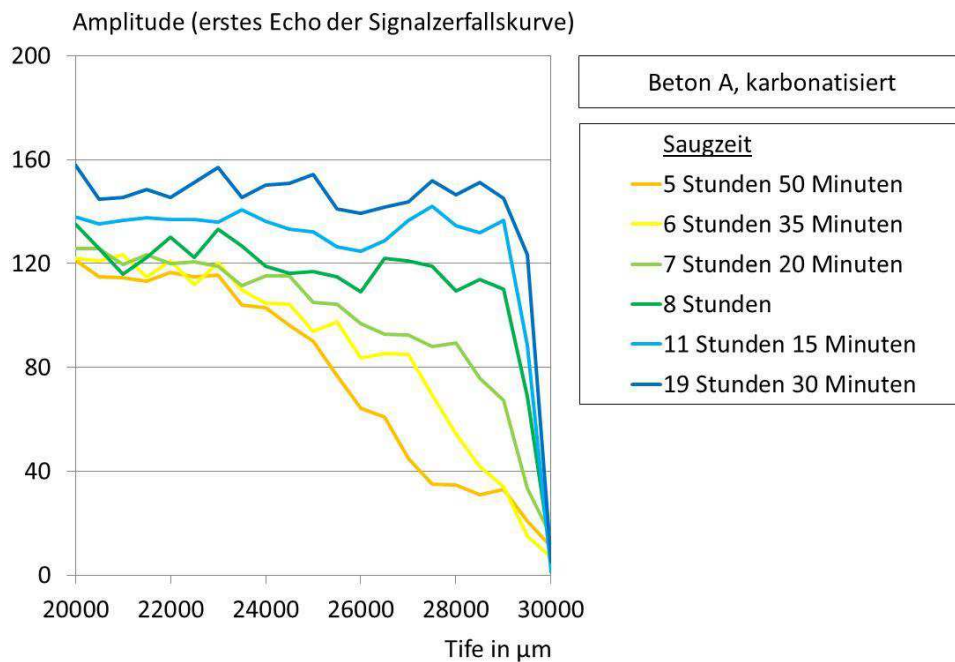


Abbildung 4-42: Amplituden-Tiefenprofile (erstes Echo der Signalzerfallskurve) aufgenommen von der Rückseite des Probekörpers nach unterschiedlichen Saugzeiten, Beton A

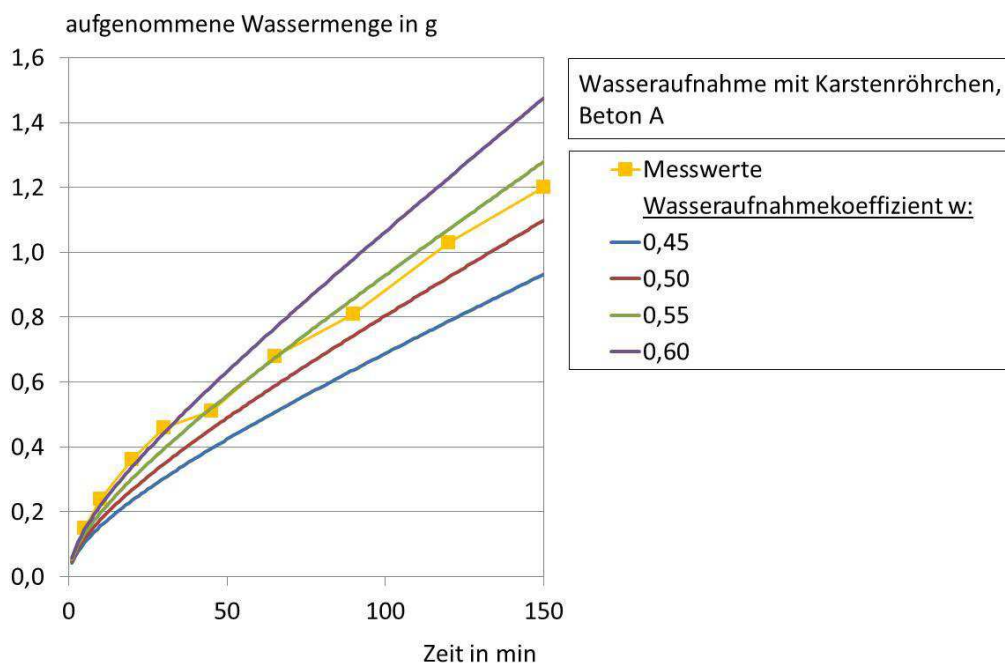


Abbildung 4-43: grav. Messwerte nach Test 11.4 (Beton A, karbonatisiert) im Vergleich zu berechneten Vergleichskurven auf Basis unterschiedlicher Wasseraufnahmekoeffizienten

Am gleichen Probekörper erfolgte zusätzlich eine Bestimmung des Wasseraufnahmekoeffizienten in Anlehnung an Test 11.4 [RILEM Commission 25-PEM 1980]. Die Berechnung der in Abbildung 4-43

dargestellten Vergleichskurvenschaar erfolgte aufgrund der dreidimensionalen Verteilung des aufgenommenen Wassers im Probekörper nach Gleichung (42) (siehe Abschnitt 3.5.3).

Die Messergebnisse der ersten 30 Minuten der Untersuchung folgen einer Vergleichskurve mit einem Wasseraufnahmekoeffizienten von $w = 0,6 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h}^{0,5})$. Im Zeitraum danach geht der Wasseraufnahmekoeffizient, vergleichbar mit den Beobachtungen bei Fußbadlagerung, auf $w = 0,5 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h}^{0,5})$ zurück. Die Ursache hierfür sollte, wie schon bei der Fußbadlagerung, das Vordringen der Wassereindringfront bis zu den Rändern des Probekörpers sein.

Die Ergebnisse beider Untersuchungsmethoden liegen mit $w_{\text{Fußbad}} = 0,7 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h}^{0,5})$ und $w_{\text{Karsten}} = 0,6 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h}^{0,5})$ nah beieinander. Aufgrund der größeren Testfläche geben die Ergebnisse der Fußbadlagerung jedoch die Verhältnisse des heterogenen Betons besser wieder. Untersuchungen nach Test 11.4 an hydrophobierten Probekörpern zeigten zudem, dass aufgrund sehr geringer transportierter Wassermengen keine Rückschlüsse auf die vorliegenden Wasseraufnahmekoeffizienten möglich waren. Aus diesem Grund wurden die Wasseraufnahmekoeffizienten im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich mittels Fußbadlagerung bestimmt.

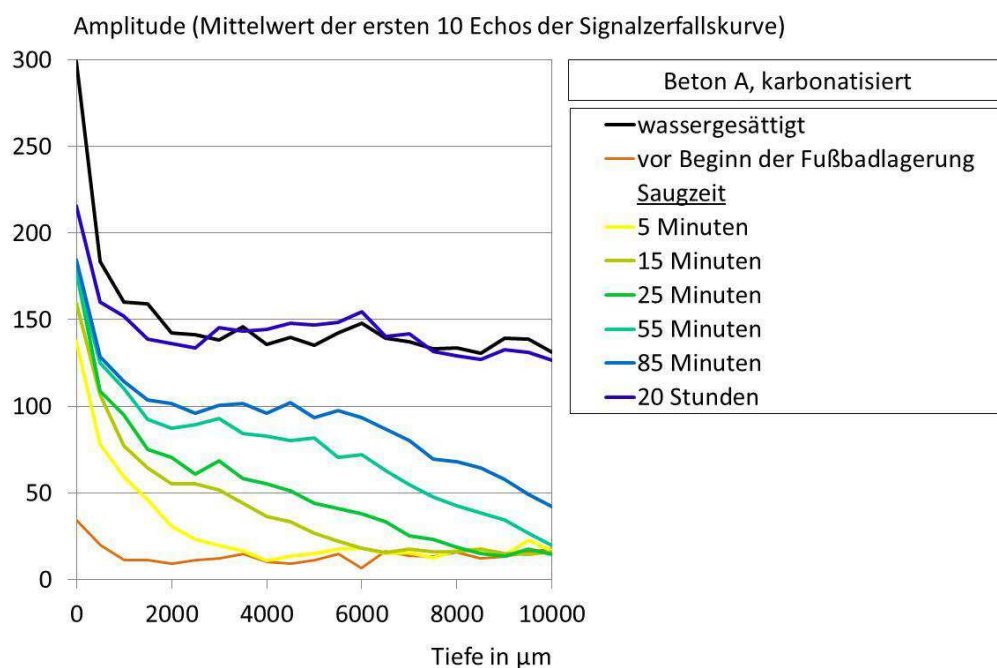


Abbildung 4-44: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) wassergesättigt und trocken vor Beginn der Fußbadlagerung sowie nach unterschiedlichen Saugzeiten, Beton A

Parallel zur gravimetrischen Bestimmung der Gewichtsveränderung erfolgten an den Probekörpern NMR Messungen. In Abbildung 4-44 sind Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) kommunizierend zu den Messzeitpunkten in Abbildung 4-41 zusammengestellt. Im Gegensatz zu den scharf begrenzten Saugprofilen von Feinbetonen mit 4 mm Größtkorn und einem Wasser-Zementwert von $w/z = 0,43$ [Keil 2011] dringt das Wasser in Abbildung 4-44 zunächst tiefer in den Beton vor bevor es zu einem weiteren Anstieg der Amplitude kommt. Dies ist wahrscheinlich auf die Unterschiede im Porenvolumen und der Porenradienverteilung der untersuchten Betone zurückzuführen (Beton A, $w/z = 0,6$, 16 mm Größtkorn). Aufgrund der niedrigen

Amplituden der dem Amplituden-Tiefenprofil zugrundeliegenden Signalzerfallskurve und die Limitierung auf lediglich ein sensitives Volumen je Tiefe ist eine Berechnung der tiefenabhängigen Wassermenge wie in Abschnitt 4.1.3 und 4.1.4 vorgestellt hier nicht möglich.

Anhand des Verlaufs innerhalb der ersten 85 Minuten der Fußbadlagerung ist gut das Eindringen des Wassers in den Probekörper zu beobachten. Nach 20 Stunden liegt das Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) auf dem Niveau des wassergesättigten Zustands vor Beginn der Fußbadlagerung. Wie in Abschnitt 4.1.5 beschrieben unterliegt die Signalzerfallskurve an jedem Messpunkt eines Tiefenprofils den aus den Umgebungsbedingungen des Wassers resultierenden T_2 -Relaxationszeiten. Kürzere T_2 -Relaxationszeiten weisen auf Wasser im Einfluss der Porenwandung und im Porenraum von kleineren Poren hin. Wogegen längere T_2 -Relaxationszeiten für freies Wasser in Porenraum und größere Porenradien stehen. Längere T_2 -Relaxationszeiten werden in diesem Zusammenhang bei einer Mittelwertbildung der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve stärker hervorgehoben.

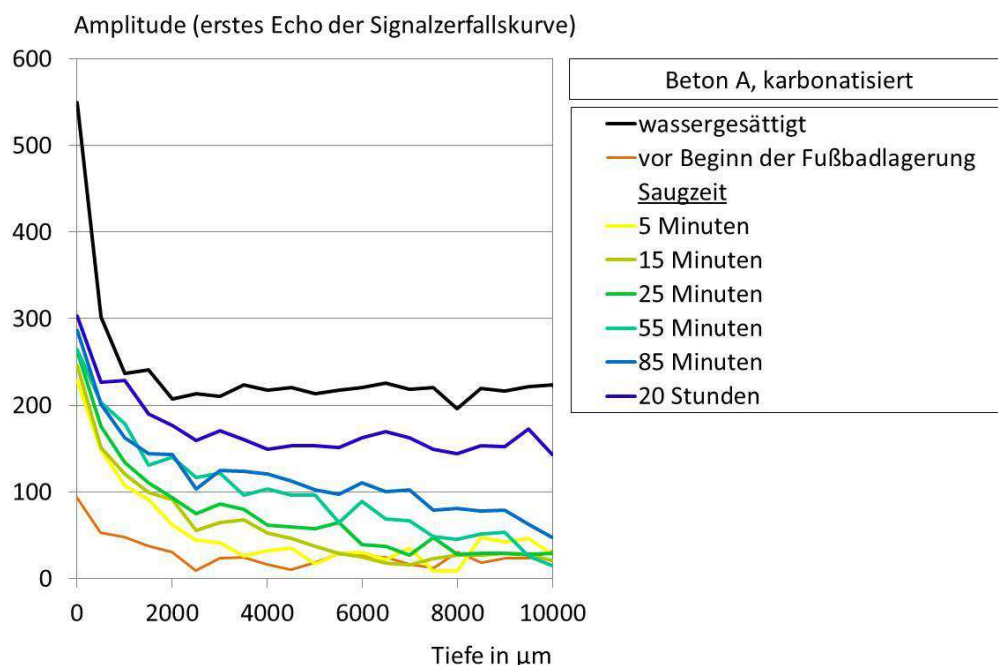


Abbildung 4-45: Amplituden-Tiefenprofile (erstes Echo der Signalzerfallskurve) wassergesättigt und trocken vor Beginn der Fußbadlagerung sowie nach unterschiedlichen Saugzeiten, Beton A

In Abbildung 4-45 sind Amplituden-Tiefenprofile auf Basis des ersten Echos der Signalzerfallskurve zusammengestellt. Man erkennt deutlich, dass die Kurve nach 20 Stunden Saugzeit nicht das Niveau der wassergesättigten Kurve erreicht hat. Da kürzere T_2 -Relaxationszeiten einen größeren Einfluss auf das erste Echo der Signalzerfallskurve haben als auf den Mittelwert der ersten 10 Echos muss davon ausgegangen werden, dass das kapillare Saugen zunächst durch die größeren Kapillarporen bestimmt wird und sich der Porenraum mit kleineren Porenradien erst sukzessive danach füllt [Keil et al 2011].

Das erste Echo der Signalzerfallskurve bildet ohne weitere Analyse am besten den Wassergehalt im sensitiven Volumen ab. Aus diesem Grund wurden die Flächen unter den Amplituden-Tiefenprofilen aus Abbildung 4-45 berechnet, auf den wassergesättigten Zustand normiert und mit der

gravimetrisch bestimmten Gewichtszunahme verglichen. Abbildung 4-46 stellt beide auf den wassergesättigten Zustand normierten Kurven gegenüber.

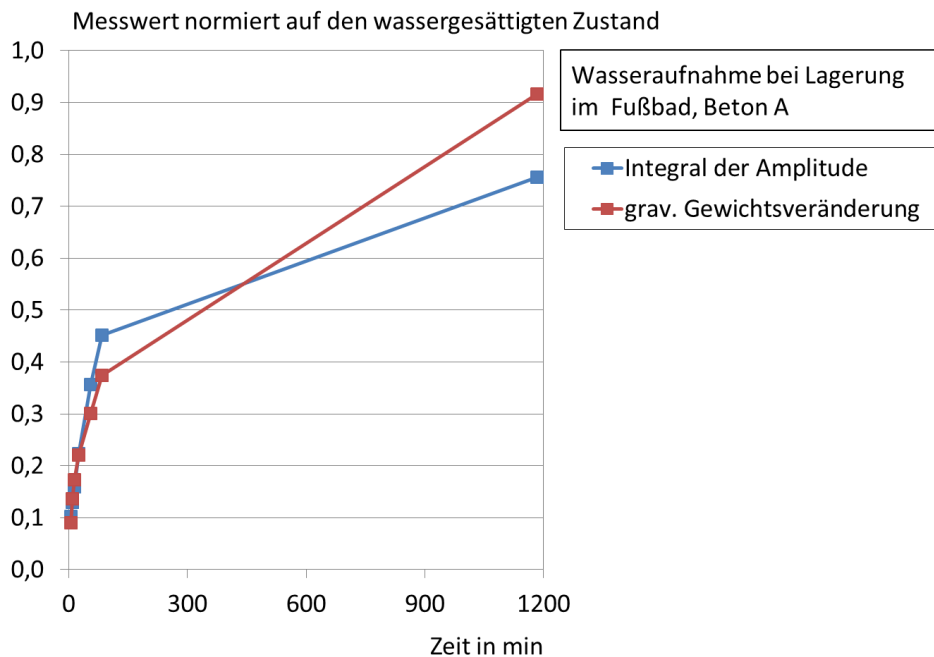


Abbildung 4-46: Vergleich Integral der Amplitude (erstes Echo der Signalzerfallskurve) mit gravimetrisch bestimmter Gewichtsveränderung normiert auf den gesättigten Zustand

Über den Zeitraum der ersten 85 Minuten nimmt das Integral der Amplitude (erstes Echo der Signalzerfallskurve) gegenüber der Gewichtsveränderung stärker zu, was auf einen größeren Anteil an Wasser mit längeren T_2 -Relaxationszeiten hinweist. Nach 20 Stunden haben sich die Verhältnisse umgekehrt. Die Gewichtsveränderung hat über 90 % des gesättigten Zustandes erreicht während das Integral der Amplitude lediglich auf 75 % gestiegen ist. Das Ergebnis lässt vermuten, dass es im Zeitraum zwischen den Messungen 85 Minuten und 20 Stunden zu einer vermehrten Füllung von Porenraum mit kleineren Porenradien gekommen ist.

Aufgrund der großen Anzahl unterschiedlicher Einflüsse auf das NMR Messergebnis wäre eine direkte Vergleichbarkeit von NMR Messergebnissen und gravimetrisch bestimmter Gewichtsveränderungen im Laufe der Durchlässigkeitstests nur nach einem weitreichenden Kalibrierverfahren möglich. Im Folgenden soll aus diesem Grund lediglich auf Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) zurückgegriffen werden, um Veränderungen im Kapillarporenraum visualisieren zu können. Die Durchlässigkeit selbst soll anhand des auf die gemessenen Gewichtsveränderungen basierenden Wasseraufnahmekoeffizienten bewertet werden.

4.5.3. Referenzprobekörper (bei der Applikation nicht karbonatisiert)

Vergleichsgrundlage für die Auswirkungen der Expositionen auf die Wirksamkeit der hydrophoben Schicht sind Untersuchungen an Referenzprobekörpern. Um Veränderungen des Wasseraufnahmekoeffizienten nach Hydratation bzw. Karbonatisierung des Betons feststellen zu können wurden nicht karbonatisierte Probekörper (Alter > 28 Tage) hydrophobiert. Zudem begann im direkten Anschluss an die Messungen der ersten Phase (siehe Abschnitt 3.5.1) der Durchlässigkeitstest.

Es konnte weder ein signifikanter Unterschied in der über die Zeit aufgenommenen Wassermenge zwischen Beton A (Abbildung 4-47) und Beton B (Abbildung 4-48) noch auf Basis der untersuchten Hydrophobierungsmittel (Tabelle 1-1) festgestellt werden.

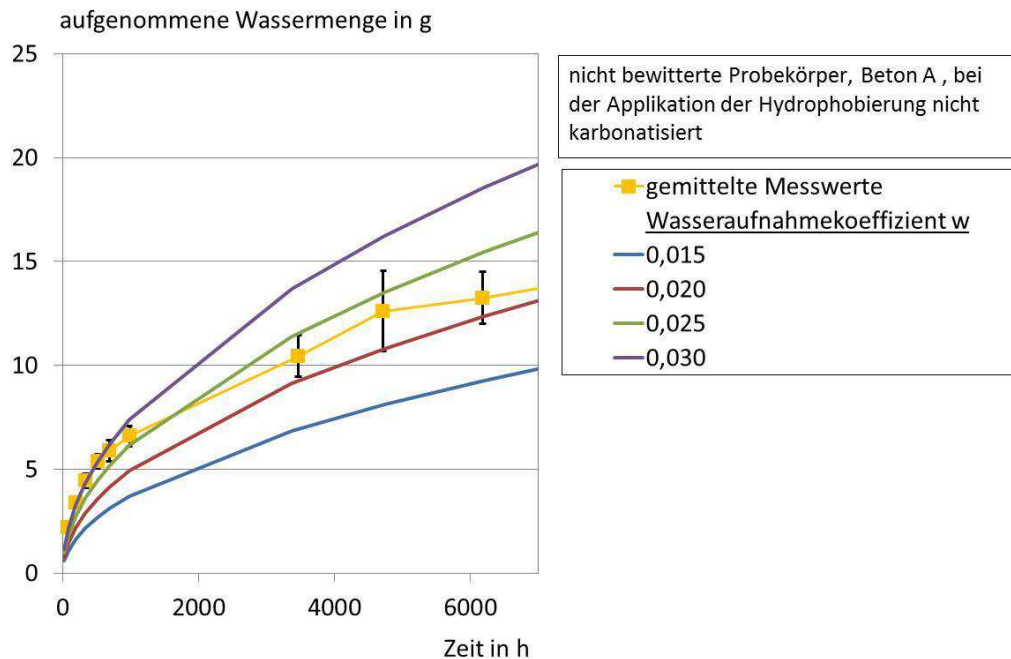


Abbildung 4-47: gemittelte Messwerte von nicht karbonatisierten Referenzprobekörpern Beton A und aller Hydrophobierungen im Vergleich zu berechneten Vergleichskurven auf Basis unterschiedlicher Wasseraufnahmekoeffizienten

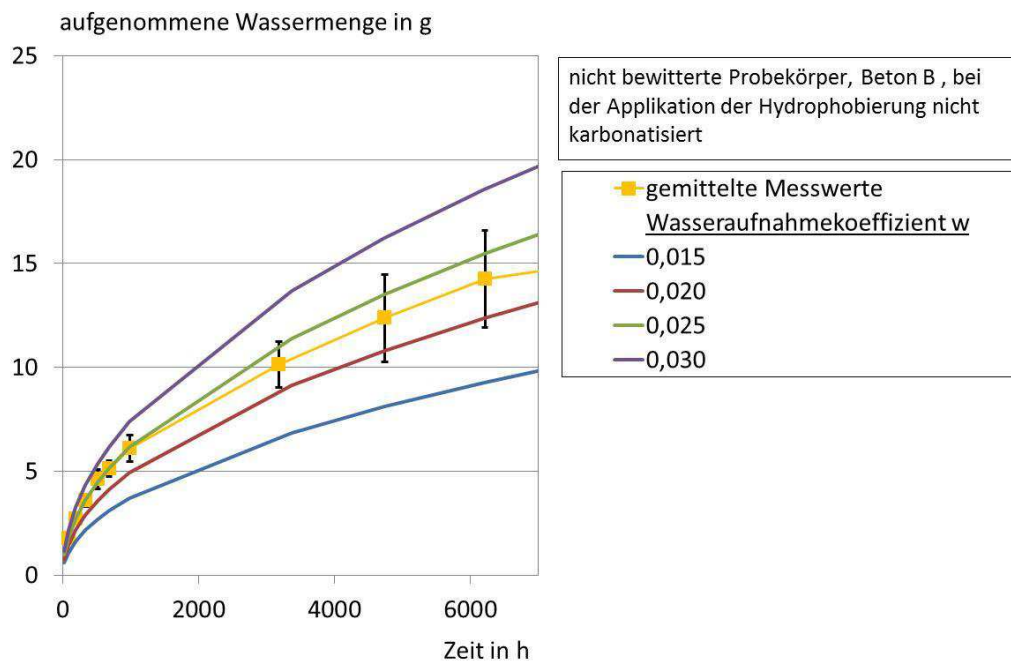


Abbildung 4-48: gemittelte Messwerte von nicht karbonatisierten Referenzprobekörpern Beton B und aller Hydrophobierungen im Vergleich zu berechneten Vergleichskurven auf Basis unterschiedlicher Wasseraufnahmekoeffizienten

Über den Zeitraum der ersten Tage nach Beginn der Fußbadlagerung folgen die Kurven der gemittelten Messwerte von Beton A (Abbildung 4-47) und Beton B (Abbildung 4-48) dem Verlauf von Vergleichskurven mit Wasseraufnahmekoeffizienten von $w_{\text{ref}} = 0,02 - 0,03 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h}^{0,5})$. Im Zeitraum danach flacht die Kurve immer weiter ab, was wahrscheinlich auf die einsetzende Verdunstung des bis zur Rückseite der Probekörper hindurchdiffundierten Wassers zurückzuführen ist. Zusätzlich sind anhand der Amplituden-Tiefenprofile in Abbildung 4-49 selbst nach 270 Tagen Fußbadlagerung keine signifikant größeren Amplituden innerhalb oder hinter der hydrophoben Schicht feststellbar.

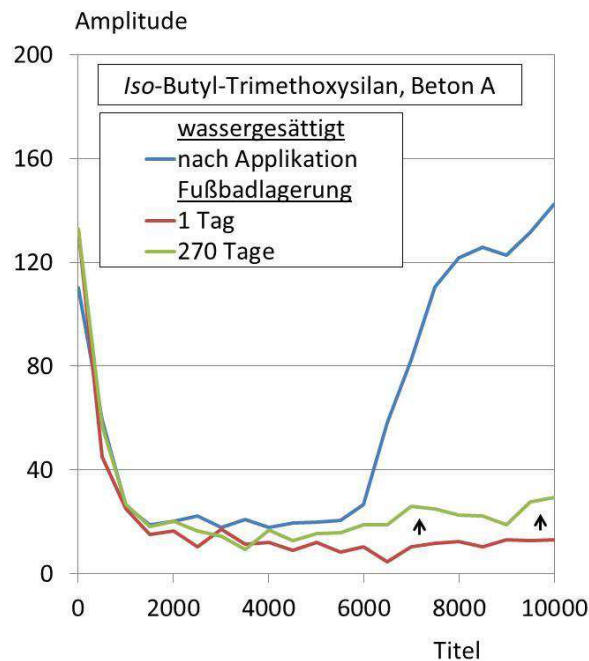


Abbildung 4-49: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) wassergesättigt nach Applikation sowie nach 1 und 270 Tagen Fußbadlagerung, Referenzprobekörper, Beton A, Hydrophobierung Nr. 3

4.5.4. Probekörper nach CO₂-Beaufschlagung

Aufgrund der nach der Karbonatisierung der Betone unterschiedlich beeinflussten hydrophoben Schichten wurden die Fußbadlagerungen nach CO₂-Exposition getrennt nach Zementart und Karbonatisierungsgrad bei Applikation ausgewertet. In diesem Zusammenhang sollen die bei der Applikation bereits karbonatisierten Probekörper als Referenzen für Probekörper nach UV- und CO₂-Lagerung sowie nach Applikation einer Wirkstoffmenge < 128 g/m² dienen.

4.5.4.1. Beton A (Portlandzement)

Wie bereits in Abschnitt 4.4.3.1 gezeigt scheint die Karbonatisierung von Portlandzementbeton auf die Wirksamkeit der hydrophoben Schicht keinen signifikanten Einfluss zu haben. Sowohl vor als auch nach der Karbonatisierung des Betons hydrophobierte Probekörper weisen nach CO₂-Exposition einen mit $w_{K-AN} = 0,010 - 0,015 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h}^{0,5})$ (vor Karbonatisierung, Abbildung 4-50) und $w_{K-AA} = 0,01 - 0,02 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h}^{0,5})$ (nach Karbonatisierung, Abbildung 4-51) gegenüber den in Abschnitt 4.5.3 beschriebenen Referenzprobekörpern ($w_{ref} = 0,02 - 0,03 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h}^{0,5})$) einen leicht geringeren Wasseraufnahmekoeffizienten auf. Anhand der Amplituden-Tiefenprofile in Abbildung 4-52 links und rechts ist hingegen nach mehrmonatiger Lagerung im Fußbad ein Anstieg der Amplituden hinter der hydrophoben Schicht feststellbar. Die Amplituden-Tiefenprofile beider exemplarisch dargestellten Probekörper stagnierten jedoch bereits über einen längeren Zeitraum.

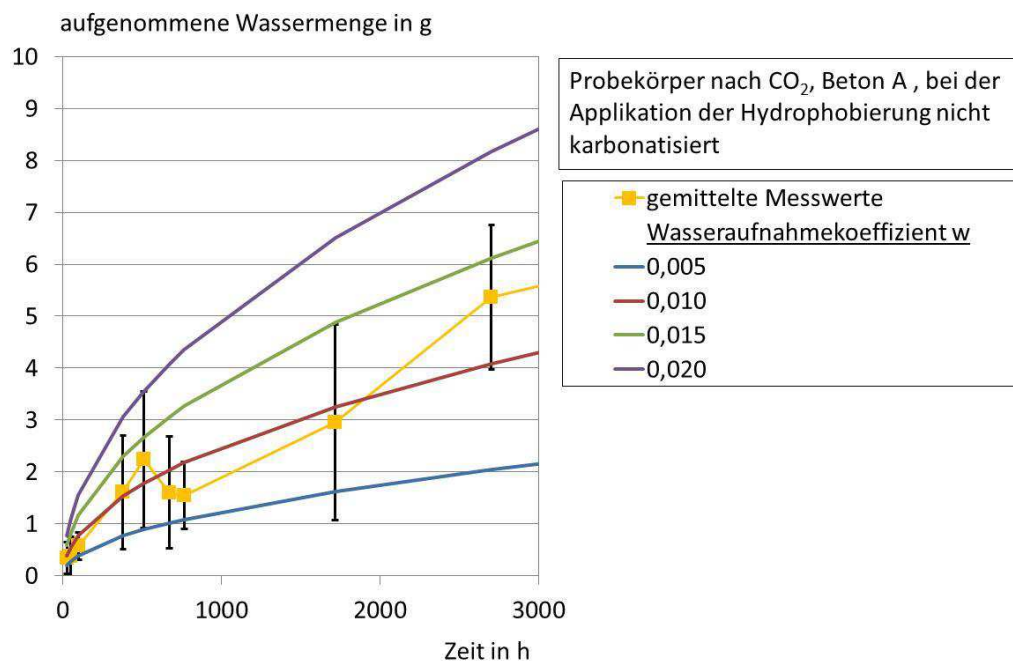


Abbildung 4-50: gemittelte Messwerte von bei der Applikation nicht karbonatisierten Probekörpern Beton A und aller Hydrophobierungen nach CO₂-Lagerung im Vergleich zu berechneten Vergleichskurven auf Basis unterschiedlicher Wasseraufnahmekoeffizienten

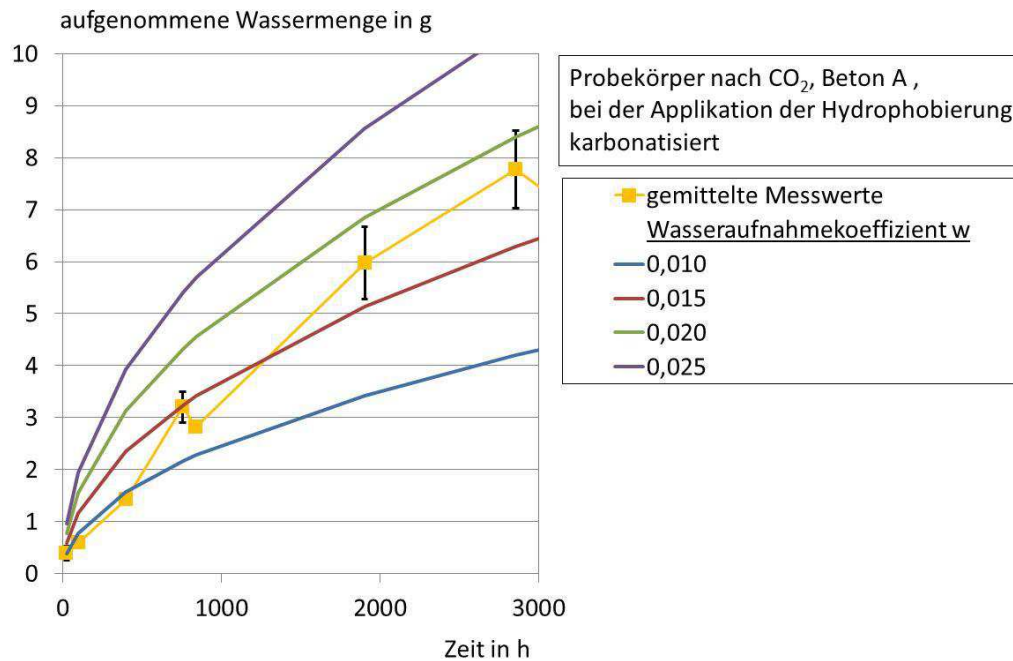


Abbildung 4-51: gemittelte Messwerte von bei der Applikation karbonatisierten Probekörpern Beton A und aller Hydrophobierungen nach CO₂-Lagerung im Vergleich zu berechneten Vergleichskurven auf Basis unterschiedlicher Wasseraufnahmekoeffizienten

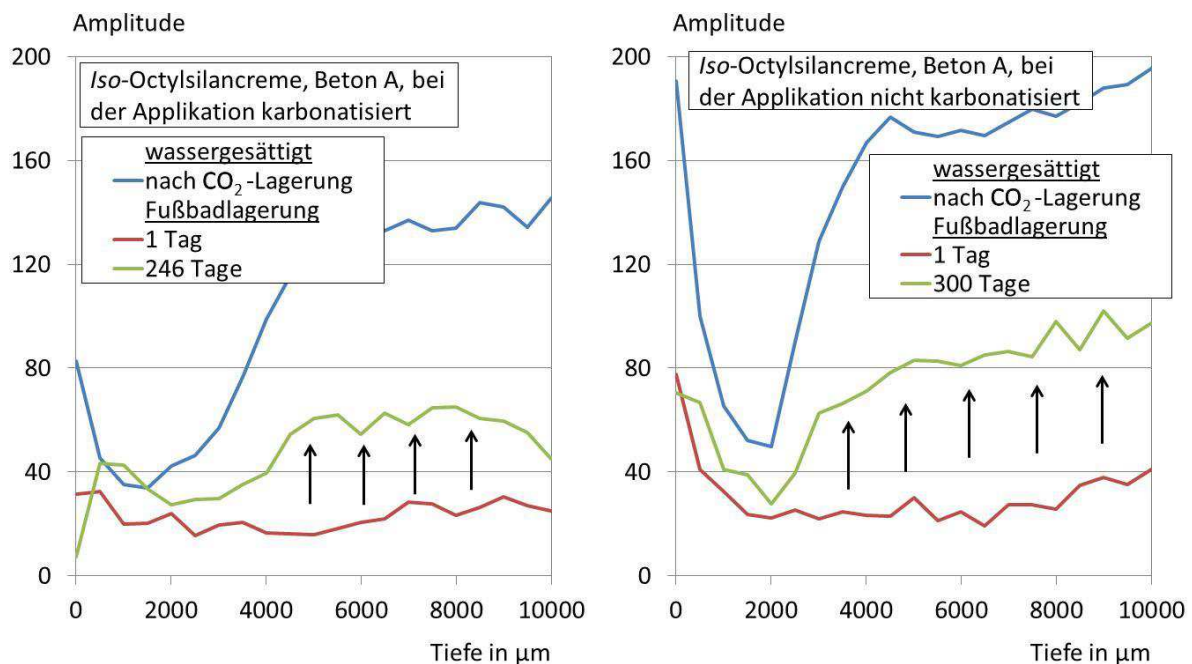


Abbildung 4-52: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) wassergesättigt nach CO₂-Lagerung, Hydrophobierung Nr. 7; links: Beton A, bei der Applikation karbonatisiert, nach 1 und 246 Tagen Fußbadlagerung; rechts: Beton A, bei der Applikation nicht karbonatisiert, nach 1 und 300 Tagen Fußbadlagerung

4.5.4.2. Beton B (Hochofenzement)

In Übereinstimmung mit den unveränderten Amplituden-Tiefenprofilen im wassergesättigten Zustand (Abschnitt 4.4.3.2) weisen vor der Applikation der Hydrophobierung bereits karbonatisierte Probekörper mit $w_{K-BA} = 0,015 - 0,020 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h}^{0,5})$ gegenüber den in Abschnitt 4.5.3 beschriebenen Referenzprobekörpern einen leicht geringeren Wasseraufnahmekoeffizienten auf (Abbildung 4-53).

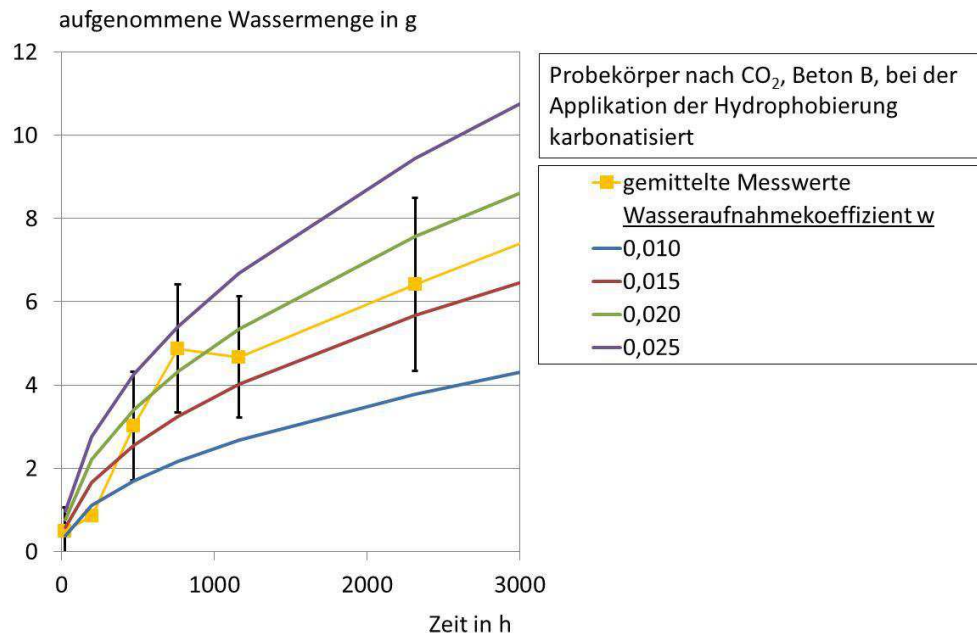


Abbildung 4-53: gemittelte Messwerte von bei der Applikation karbonatisierten Probekörpern Beton B und aller Hydrophobierungen nach CO₂-Lagerung im Vergleich zu berechneten Vergleichskurven auf Basis unterschiedlicher Wasseraufnahmekoeffizienten

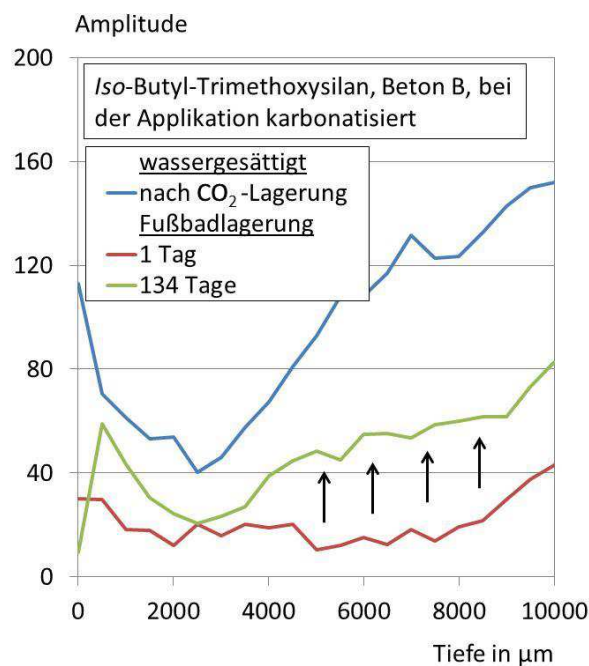


Abbildung 4-54: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve), Hydrophobierung Nr. 3, Beton B, bei der Applikation karbonatisiert, wassergesättigt nach CO₂-Lagerung und nach 1 und 246 Tagen Fußbadlagerung

Anhand der exemplarisch in Abbildung 4-54 dargestellten Amplituden-Tiefenprofile zeigte sich, dass der bei der Applikation der Hydrophobierung bereits karbonatisierte Beton B, vergleichbar mit den Beobachtungen bei karbonatisiertem Portlandzementbeton (Abschnitt 4.5.4.1), hinter der hydrophoben Schicht einen Anstieg der Amplitude aufweist.

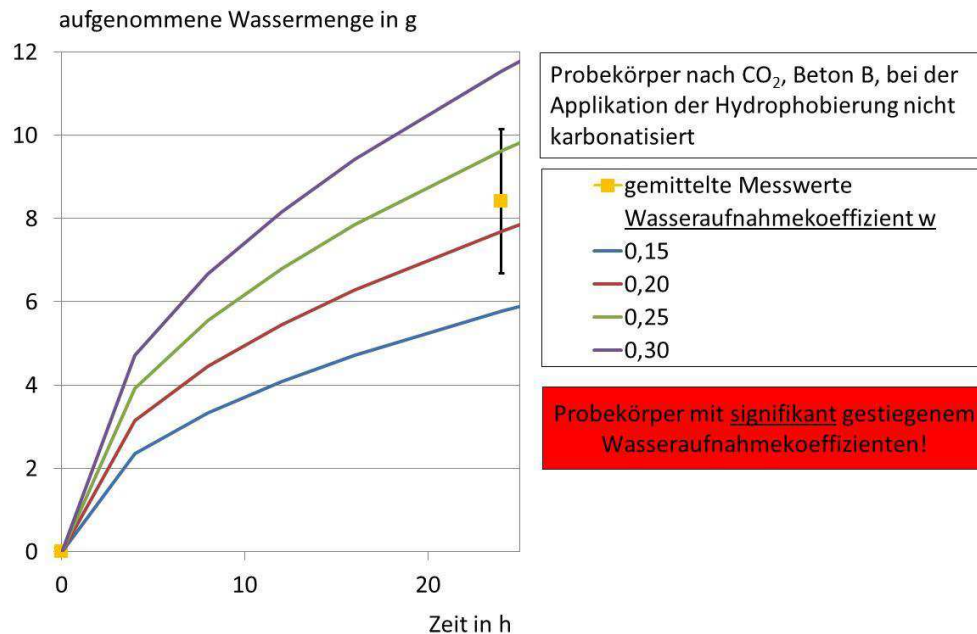


Abbildung 4-55: gemittelte Messwerte von Probekörpern mit signifikant gestiegenem Wasseraufnahmekoeffizienten, bei der Applikation auf nicht karbonatisiertem Beton B und allen Hydrophobierungen nach CO₂-Lagerung im Vergleich zu berechneten Vergleichskurven auf Basis unterschiedlicher Wasseraufnahmekoeffizienten

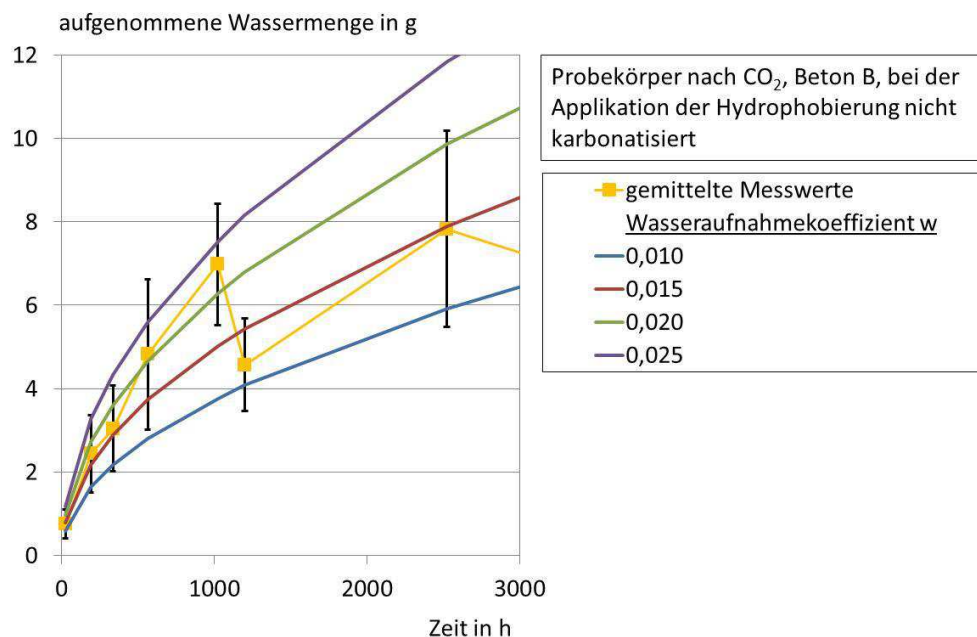


Abbildung 4-56: gemittelte Messwerte (gegenüber der Referenz unauffällig) von bei der Applikation nicht karbonatisierten Probekörpern Beton B und aller Hydrophobierungen nach CO₂-Lagerung im Vergleich zu berechneten Vergleichskurven auf Basis unterschiedlicher Wasseraufnahmekoeffizienten

Bei Probekörpern, deren Beton bei der Applikation nicht karbonatisiert war konnte anhand der wassergesättigten Amplituden-Tiefenprofile vor und nach der CO₂-Lagerung eine deutliche Veränderung der Eigenschaften der hydrophoben Schicht festgestellt werden. Die Dicke der hydrophoben Schicht war durch die Karbonatisierung von über 10.000 µm auf 1000 – 2000 µm an der Oberfläche zurückgegangen (siehe Abschnitt 4.4.3.2). Die Ergebnisse der Fußbadlagerung bestätigen diese Beobachtung. Bei einem Teil der Probekörper konnte eine drastische Steigerung des Wasseraufnahmekoeffizienten auf $w_{K-BN-S} = 0,20 - 0,25 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h}^{0,5})$ festgestellt werden (Abbildung 4-55). Hierbei ist anzumerken, dass die Wasseraufnahme zum Zeitpunkt der ersten Messung (nach 24 Stunden Fußbadlagerung) nahezu ihr Maximum erreicht hatte. Es ist wahrscheinlich, dass der real vorliegende Wasseraufnahmekoeffizient dieser Probekörper größer anzusetzen ist. Eine zweite Gruppe Probekörper mit identischen Applikationsbedingungen wies hingegen, wie in Abbildung 4-56 dargestellt, auch nach der Karbonatisierung noch einen mit den in Abschnitt 4.5.3 beschriebenen Referenzprobekörpern vergleichbaren Wasseraufnahmekoeffizienten von $w_{K-BN-L} = 0,020 - 0,025 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h}^{0,5})$ auf.

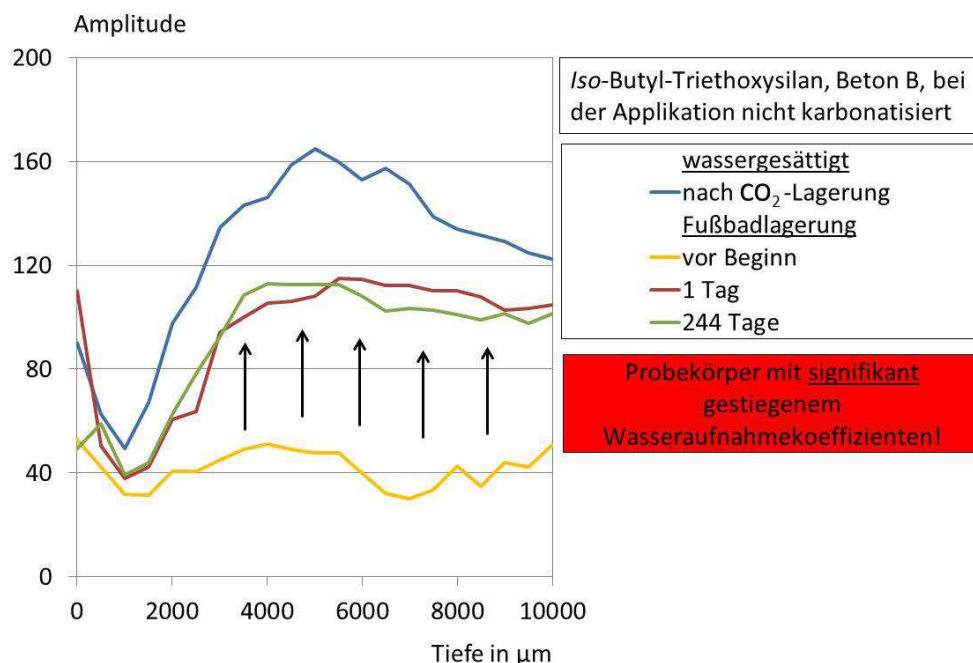


Abbildung 4-57: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve), Hydrophobierung Nr. 5, Beton B, bei der Applikation nicht karbonatisiert, wassergesättigt nach CO₂-Lagerung, vor Beginn sowie nach 1 und 244 Tagen Fußbadlagerung, Probekörper mit signifikant verändertem Wasseraufnahmekoeffizienten

Eine Erklärung für die unterschiedlichen Wasseraufnahmekoeffizienten liefern die Amplituden-Tiefenprofile in Abbildung 4-57 und Abbildung 4-58. Probekörper mit signifikant gestiegenem Wasseraufnahmekoeffizienten (Abbildung 4-57) haben nach 24 Stunden im Messbereich bereits ihr Maximum (Amplitude = Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) erreicht. Dies ist ein Indiz für ein weitestgehend unbehindertes kapillares Saugen. Die Amplituden-Tiefenprofile aus Abbildung 4-58 steigen über die Zeit langsamer an erreichen jedoch ebenfalls nach wenigen Tagen ein hohes Niveau. Auch hier ist eindeutig kapillares Saugen der maßgebende Transportmechanismus. Zusätzlich scheinen einige Probekörper dieser Serie bei Beginn der Fußbadlagerung nicht ausreichend

getrocknet gewesen zu sein. Der real vorliegende Wasseraufnahmekoeffizient ist aus diesem Grund wahrscheinlich größer.

Die Untersuchungen belegen, dass die Karbonatisierung eines Hochofenzementbetons eine Auswirkung auf die Wirksamkeit der hydrophoben Schicht als Barriere gegenüber flüssigem Wasser hat. Anhand der Amplituden-Tiefenprofile im wassergesättigten Zustand (Abbildung 4-57 und Abbildung 4-58) ist jedoch zu erkennen, dass oberflächennah auch nach der Karbonatisierung noch hydrophobe Bereiche vorliegen. Im Gegensatz zu der von [Meier 2002] postulierten „Katzenbuckel-Wirkstoffverteilung“ weisen diese Ergebnisse darauf hin, dass an der Oberfläche des Probekörpers die größte Wirkstoffmenge vorliegt. Ausgehend von der Oberfläche nimmt mit zunehmender Tiefe die im Porenraum vorhandene Wirkstoffmenge ab. Nach der Karbonatisierung ist in tieferliegenden Bereichen weder anhand der NMR-Messergebnisse noch durch Besprühen der Bruchfläche eine hydrophobe Wirkung feststellbar. Oberflächennah liegen aufgrund der vorhandenen Wirkstoffmenge wahrscheinlich eine größere Anzahl Moleküllagen übereinander als dies in tieferen Bereichen der Fall ist. Bei der Umwandlung der CSH-Phasen zu Kieselsäuregel (siehe Abschnitt 2.1.6) scheint die Anzahl der Moleküllagen ausschlaggebend für den Verbleib einer hydrophoben Wirkung zu sein.

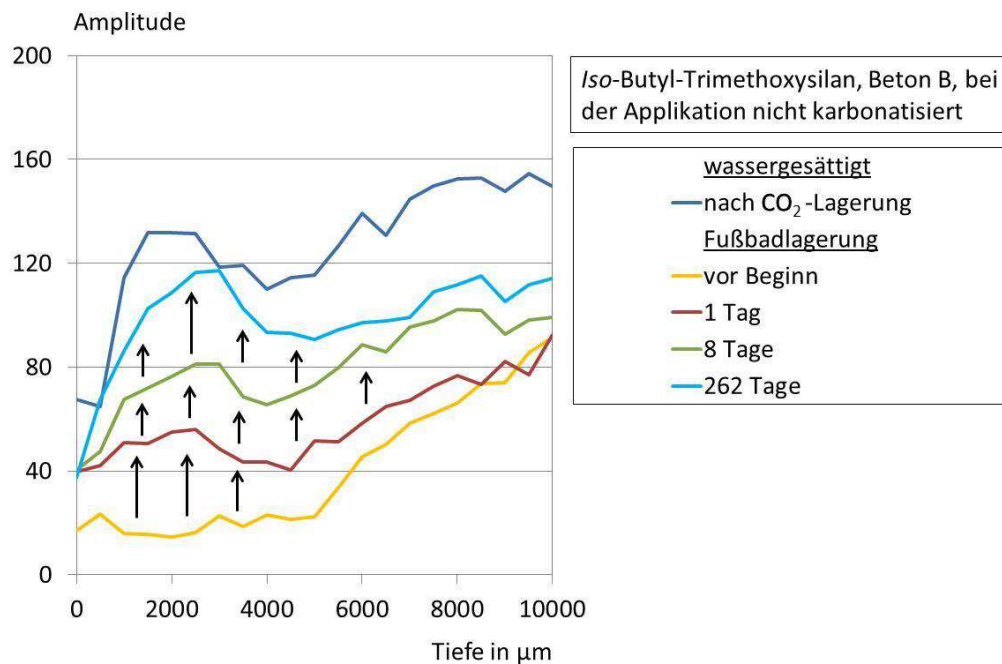


Abbildung 4-58: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve), Hydrophobierung Nr. 3, Beton B, bei der Applikation nicht karbonatisiert, wassergesättigt nach CO₂-Lagerung, vor Beginn sowie nach 1, 8 und 262 Tagen Fußbadlagerung

Die Amplituden-Tiefenprofile im wassergesättigten Zustand in Abbildung 4-57 und Abbildung 4-58 weisen ebenfalls Unterschiede in der Dicke der verbleibenden hydrophoben Schicht auf. Anders als zu erwarten ist die verbleibende hydrophobe Schicht innerhalb des Messbereichs des Probekörpers mit signifikant gestiegenem Wasseraufnahmekoeffizienten dicker als die des Probekörpers mit unauffälligem Wasseraufnahmekoeffizienten. Es ist davon auszugehen, dass vergleichbar mit der Eindringtiefe die applizierte Wirkstoffmenge über die Oberfläche des Probekörpers streut. Je weniger Wirkstoff appliziert wird, umso größer wird das Risiko von Fehlstellen. Bei der Applikation auf nicht karbonatisiertem Hochofenzementbeton verstärkt sich zudem dieser Effekt. Die unterschiedlichen

Wasseraufnahmekoeffizienten beruhen wahrscheinlich auf der Anzahl und der Größe der entstandenen Fehlstellen des jeweiligen Probekörpers

4.5.5. Probekörper nach UV-Bestrahlung

Vergleichbar mit den Ergebnissen der in Abschnitt 4.5.3 beschriebenen Referenzprobekörpern wiesen die Probekörper beider Betone und aller Hydrophobierungen vergleichbare Charakteristika bei der Wasseraufnahme auf. Aus diesem Grund sind in den gemittelten Messwerten für Beton A (Abbildung 4-59) und Beton B (Abbildung 4-60) die Daten aller Hydrophobierungen enthalten.

In Abbildung 4-59 ist zwischen 170 und 330 Stunden Fußbadlagerung ein Sprung in der aufgenommenen Wassermenge zu erkennen. Dieser beruht wahrscheinlich auf der Benetzung der Rückseiten einiger Probekörper während der Lagerung im Fußbad. Die Kurve gleicht im übrigen Verlauf einer Vergleichskurve mit einem Wasseraufnahmekoeffizienten von $w = 0,02 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h}^{0,5})$ und liegt somit im Streubereich der in Abschnitt 4.5.4.1 beschriebenen, bei der Applikation bereits karbonatisierten Referenzprobekörper. Die exemplarisch in Abbildung 4-61 links zusammengestellten Amplituden-Tiefenprofile weisen, vergleichbar zu den Referenzprobekörpern, nach 141 Tagen Fußbadlagerung eine gestiegene Amplitude hinter der hydrophoben Schicht auf. Der in Abbildung 4-61 rechts dargestellte Vergleich der Amplituden-Tiefenprofile nach 53. und 141. Tag Fußbadlagerung weist jedoch darauf hin, dass auch durch eine längere Lagerung im Fußbad keine Steigerung der Amplitude mehr zu erwarten ist.

Der in Abbildung 4-59 zu erkennende Sprung in der aufgenommenen Wassermenge ist ebenfalls in Abbildung 4-60 zu erkennen. Die Kurve ähnelt in ihrem Verlauf Vergleichskurven mit Wasseraufnahmekoeffizienten von $w = 0,03 - 0,04 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h}^{0,5})$ und liegt leicht über den in Abschnitt 4.5.4.2 beschriebenen Referenzprobekörpern ($w_{\text{K-BA}} = 0,015 - 0,020 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h}^{0,5})$).

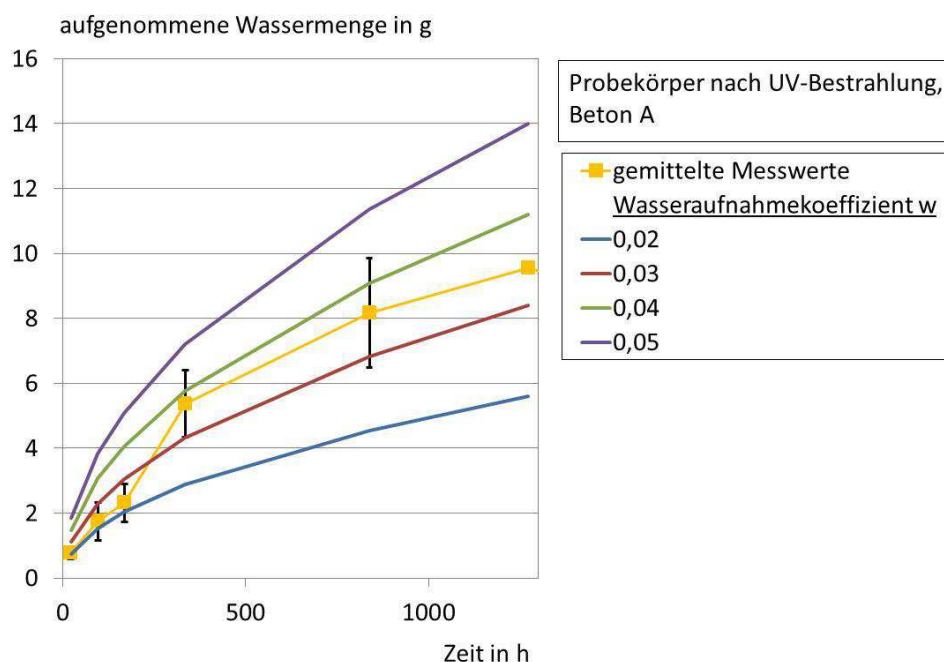


Abbildung 4-59: gemittelte Messwerte von bei der Applikation karbonatisierten Probekörpern Beton A und aller Hydrophobierungen nach UV-Bestrahlung im Vergleich zu berechneten Vergleichskurven auf Basis unterschiedlicher Wasseraufnahmekoeffizienten

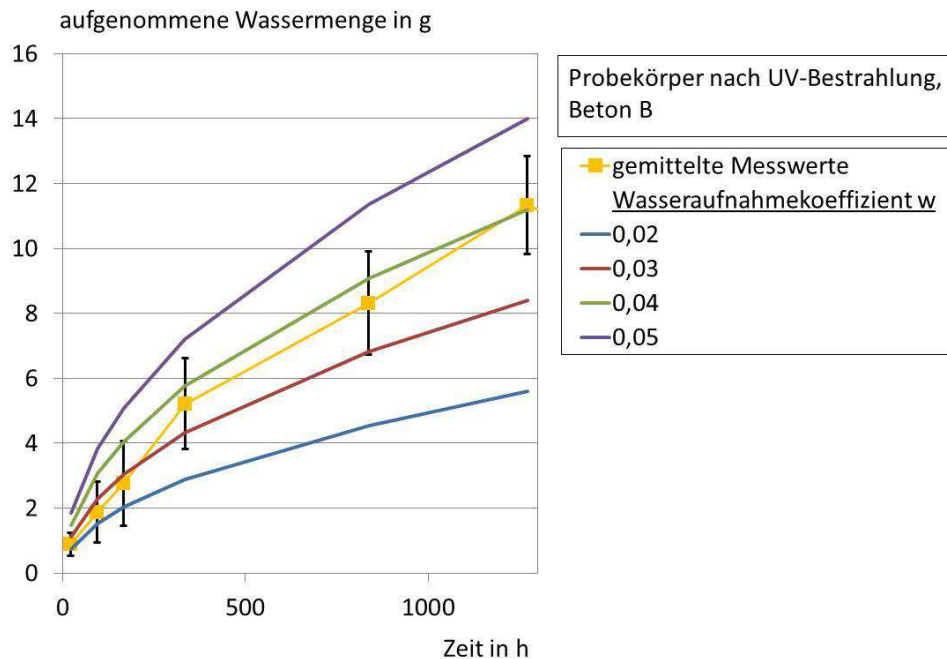


Abbildung 4-60: gemittelte Messwerte von bei der Applikation karbonatisierten Probekörpern Beton B und aller Hydrophobierungen nach UV-Bestrahlung im Vergleich zu berechneten Vergleichskurven auf Basis unterschiedlicher Wasseraufnahmekoeffizienten

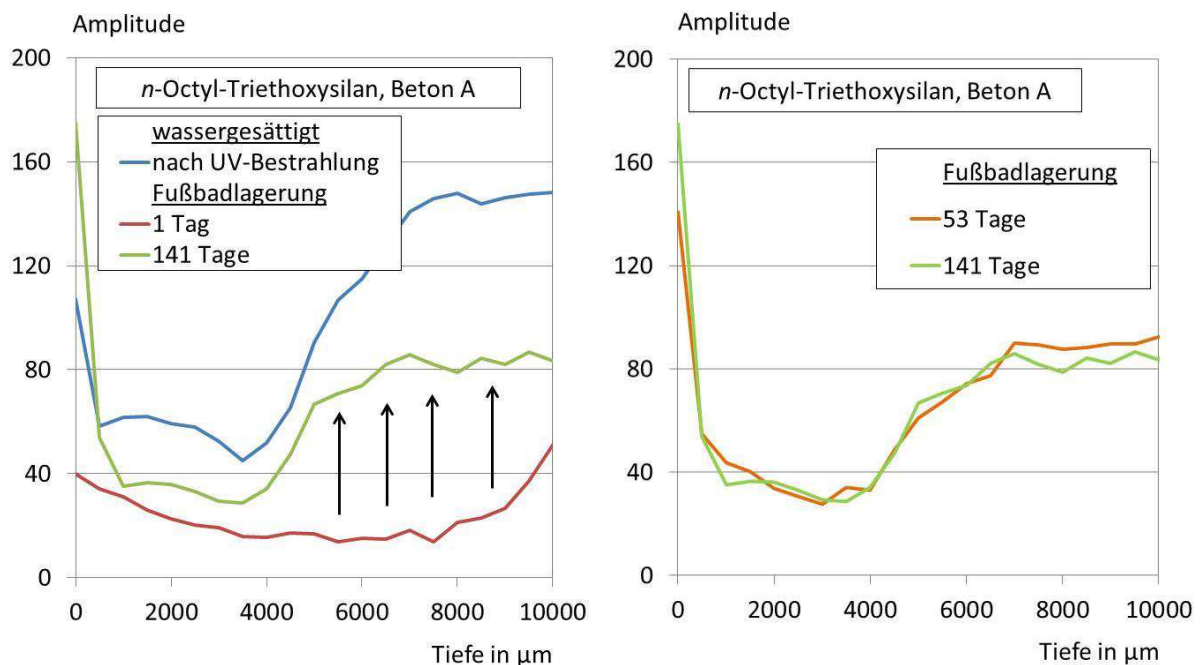


Abbildung 4-61: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve), Beton A, Hydrophobierung Nr. 4: links: wassergesättigt nach UV-Bestrahlung sowie nach 1 und 141 Tagen Fußbadlagerung; rechts: nach 53 und 141 Tagen Fußbadlagerung

4.5.6. Hydratation

Bei den im frühen Betonalter (5 Tage) hydrophobierten Probekörpern war über den Zeitraum der größten hydrationsbedingten Strukturveränderungen eine Zunahme der Amplitude innerhalb der hydrophoben Schicht zu beobachten (Abschnitt 4.4.5). Der Wasseraufnahmekoeffizient liegt mit $w_{HY-A} = 0,010 - 0,015 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h}^{0,5})$ unter dem der in Abschnitt 4.5.3 beschriebenen Referenzprobekörpern (Abbildung 4-62). Bestätigt wird dieses Ergebnis durch die Amplituden-Tiefenprofile in Abbildung 4-63 links und rechts.

Das Amplituden-Tiefenprofil nach 101 Tagen Hydratation im wassergesättigten Zustand (Abbildung 4-63, rechts) liefert hierzu einen Hinweis. Im Laufe der Wasserlagerung fiel der Wasserspiegel soweit, dass der Probekörper trocknen konnte. Die Amplituden-Tiefenprofile vor dieser ungewollten Trocknung wiesen, wie in Abschnitt 4.4.5 dargestellt, einen Anstieg der Amplitude innerhalb der hydrophoben Schicht auf. Nach der erneuten Wassersättigung des Probekörpers wurden die hohen Amplituden innerhalb der hydrophoben Schicht nicht mehr erreicht.

Durch die Hydratation kommt es im wassergesättigten Zustand zu einer Beeinflussung der Verhältnisse innerhalb der hydrophoben Schicht. Es scheint, dass im Laufe des Hydrationsprozesses mehr Wasser in den hydrophoben Bereich eindringen kann. Nach der Trocknung kann über kapillares Saugen transportiertes Wasser jedoch nicht mehr den gesamten vormals gesättigten Porenraum erreichen. Zudem weist der Wasseraufnahmekoeffizient darauf hin, dass nach größtenteils abgeschlossener Hydratation keine Beeinträchtigung der Wirksamkeit der hydrophoben Schicht vorliegt.

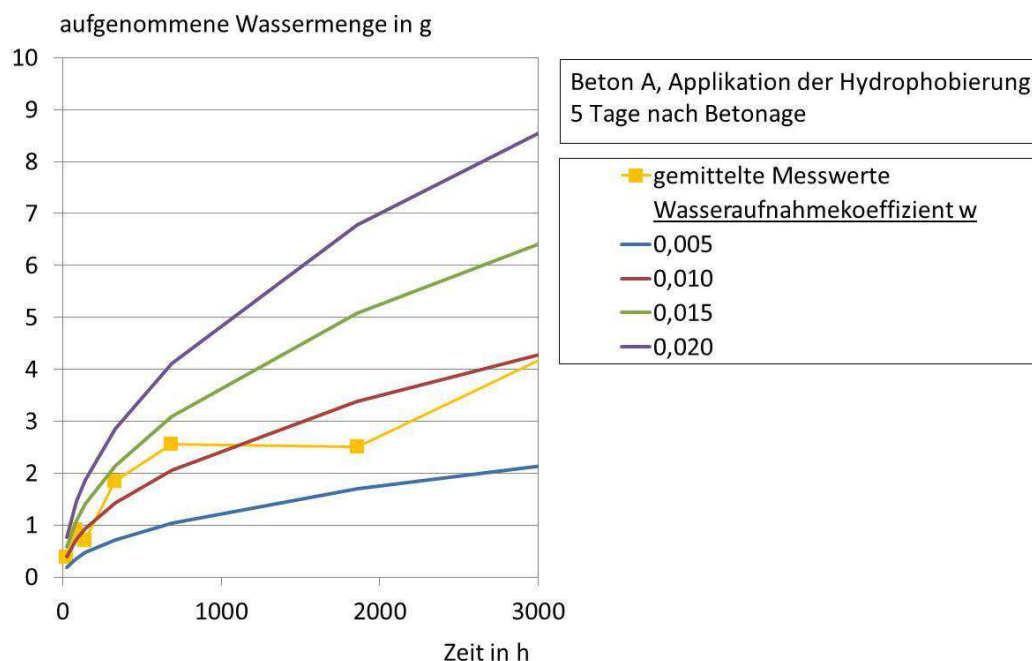


Abbildung 4-62: gemittelte Messwerte von 5 Tage nach Betonage hydrophobierten Probekörpern Beton A, Hydrophobierungen 3 und 6, nach Wasserlagerung im Vergleich zu berechneten Vergleichskurven auf Basis unterschiedlicher Wasseraufnahmekoeffizienten

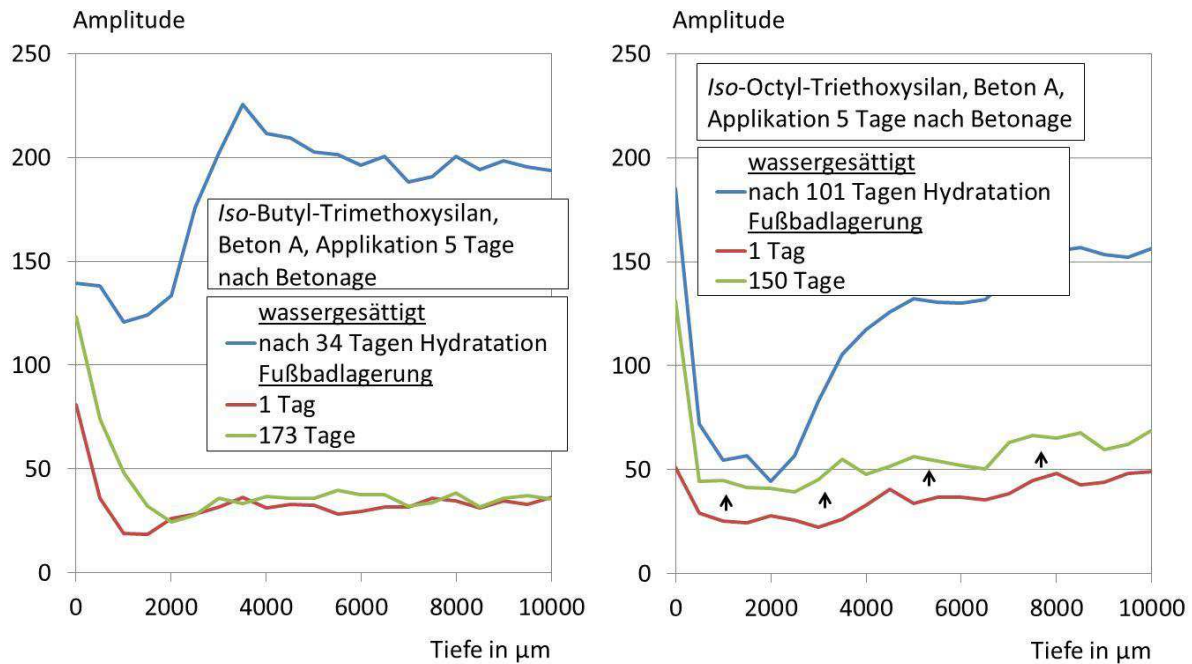


Abbildung 4-63: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve); links: Beton A, nach 34 Tagen Hydratation sowie nach 1 und 173 Tagen Fußbadlagerung, Hydrophobierung 3; rechts: Beton A, nach 101 Tagen Hydratation sowie nach 1 und 150 Tagen Fußbadlagerung, Hydrophobierung 6 (Erläuterungen im Text)

4.5.7. Applikationsmenge < 128 g/m²

Aus der Applikation einer geringeren Wirkstoffmenge resultiert ein Anstieg des Wasseraufnahmekoeffizienten. Im Mittel wurde bei der Applikation im Sprühverfahren eine Wirkstoffmenge von 55,0 g/m² (Standardabweichung: 15,4 g/m²) aufgebracht. Die daraus resultierenden hydrophoben Schichtdicken lassen sich, auf Basis der erzielten hydrophoben Schichtdicke und damit einhergehend aufgrund des beobachteten Wassereindringverhaltens in drei Gruppen unterteilen.

Die erste Gruppe wird von Probekörpern mit einer hydrophoben Schichtdicke > 3 mm gebildet. Ihr Wasseraufnahmekoeffizient ist mit $w_{SD>3} = 0,03 - 0,05 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h}^{0,5})$ gegenüber der in Abschnitt 4.5.3 beschriebenen Referenzprobekörpern leicht erhöht (Abbildung 4-64). Die in Abbildung 4-65 zusammengestellten Amplituden-Tiefenprofile weisen jedoch nicht auf kapillares Saugen als maßgebenden Transportmechanismus des Wassers hin.

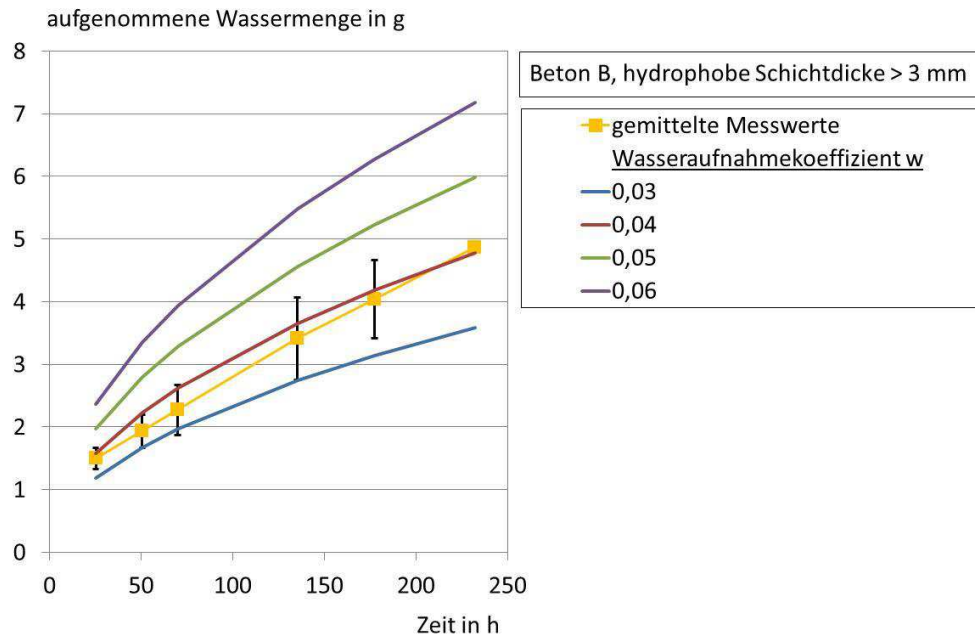


Abbildung 4-64: gemittelte Messwerte von bei der Applikation karbonatisierten Probekörpern, Beton B, Hydrophobierung Nr. 3, Applikationsmenge $\approx 55 \text{ g/m}^2$, hydrophobe Schichtdicke > 3 mm, im Vergleich zu berechneten Vergleichskurven auf Basis unterschiedlicher Wasseraufnahmekoeffizienten

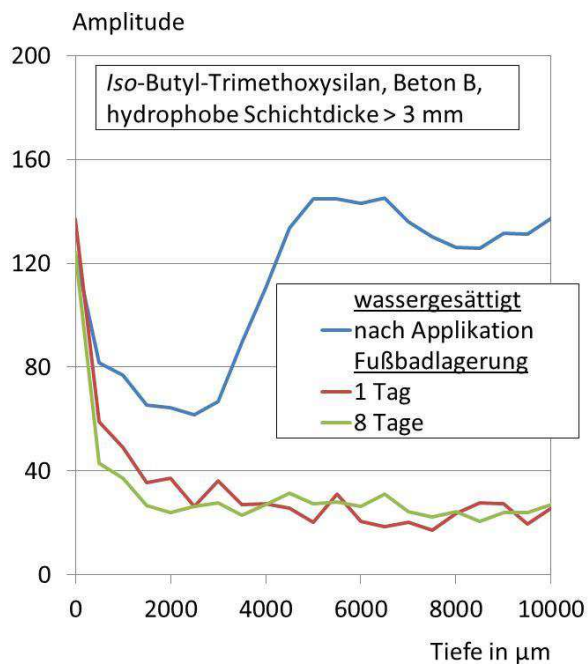


Abbildung 4-65: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve), Hydrophobierung Nr. 3, Beton B, Applikation von $89,1 \text{ g/m}^2$, hydrophobe Schichtdicke > 3 mm, wassergesättigt nach Applikation, sowie nach 1 und 8 Tagen Fußbadlagerung

Probekörper mit hydrophoben Schichtdicken zwischen 1 mm und 3 mm bilden die zweite Gruppe. Ihr Wasseraufnahmekoeffizient ist mit $w_{SD,1 < d < 3} = 0,07 - 0,08 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{h}^{0,5})$ signifikant größer als der der Referenzprobekörper (Abbildung 4-66). Ihre Amplituden-Tiefenprofile weisen zudem auf einen kapillaren Wassertransport hin (Abbildung 4-67).

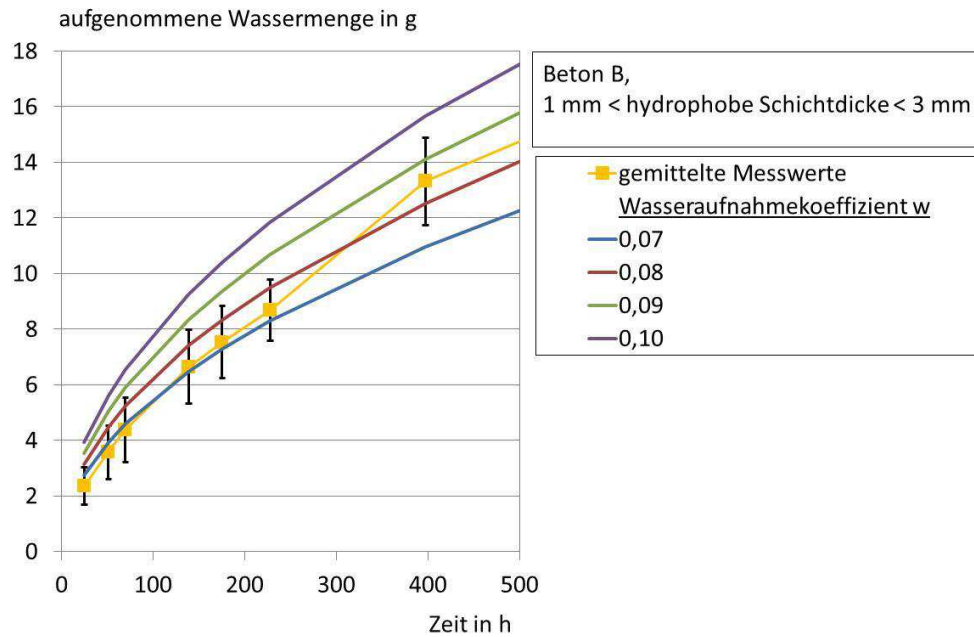


Abbildung 4-66: gemittelte Messwerte von bei der Applikation karbonatisierten Probekörpern, Beton B, Hydrophobierung Nr. 3, Applikationsmenge $\approx 55 \text{ g/m}^2$, 1 mm < hydrophobe Schichtdicke < 3 mm, im Vergleich zu berechneten Vergleichskurven auf Basis unterschiedlicher Wasseraufnahmekoeffizienten

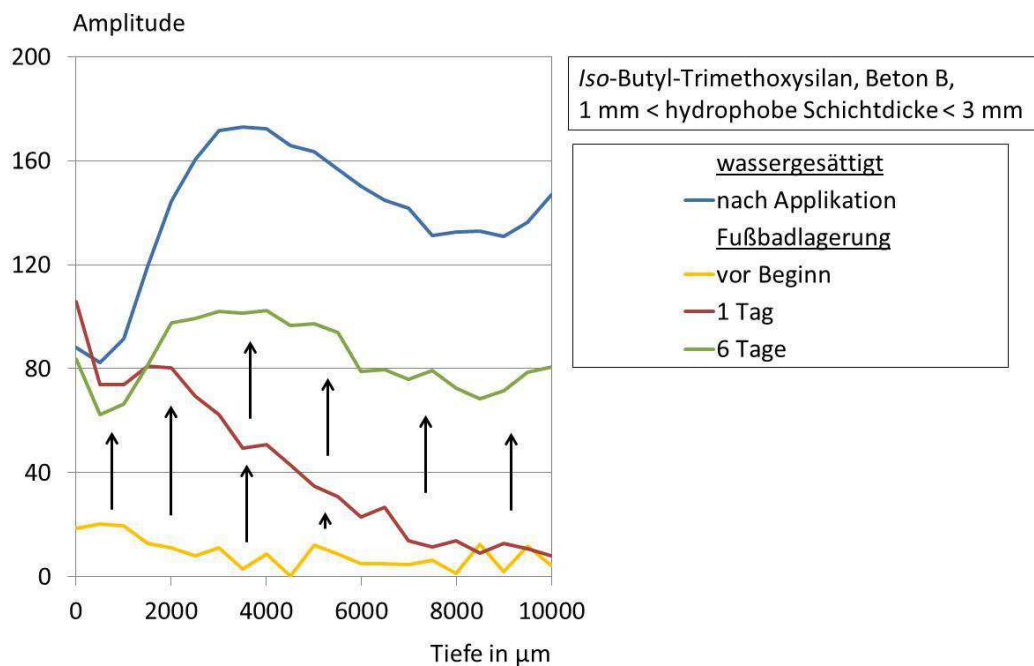


Abbildung 4-67: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve), Hydrophobierung Nr. 3, Beton B, Applikation von $89,1 \text{ g/m}^2$, 1 mm < hydrophobe Schichtdicke < 3 mm, wassergesättigt nach Applikation, vor Beginn sowie nach 1 und 6 Tagen Fußbadlagerung

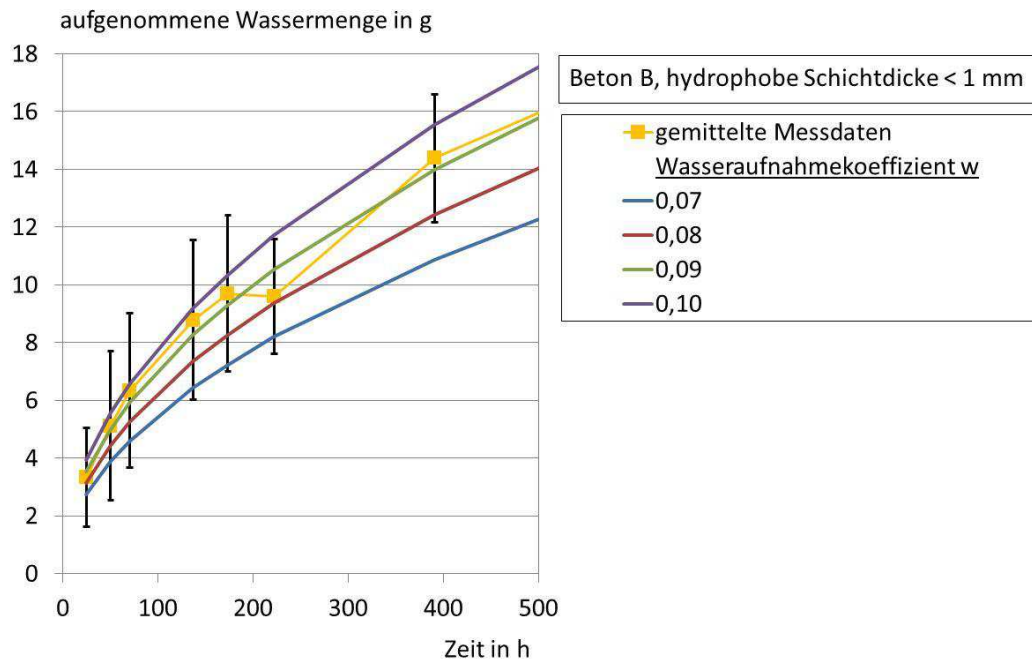


Abbildung 4-68: gemittelte Messwerte von bei der Applikation karbonatisierten Probekörpern, Beton B, Hydrophobierung Nr. 3, Applikationsmenge $\approx 55 \text{ g/m}^2$, hydrophobe Schichtdicke < 1 mm, im Vergleich zu berechneten Vergleichskurven auf Basis unterschiedlicher Wasseraufnahmekoeffizienten

Der Wasseraufnahmekoeffizient der dritten Gruppe mit einer hydrophoben Schichtdicke < 1mm ist gegenüber der zweiten Gruppe nochmals angestiegen. Mit $w_{SD<1} = 0,09 - 0,10 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h}^{0,5})$ liegt er jedoch noch unter dem von durch Karbonatisierung (Beton B) beeinflussten hydrophoben Schichten (Abbildung 4-68). Ihre Amplituden-Tiefenprofile weisen zudem einen gegenüber der zweiten Gruppe schnelleren Anstieg der Amplituden hinter der hydrophoben Schicht auf (Abbildung 4-69). Kapillarer Wassertransport scheint demzufolge an wesentlich mehr Stellen möglich zu sein als dies noch bei der zweiten Gruppe der Fall war.

Die dargestellten Ergebnisse verdeutlichen, dass bei einer Verringerung der applizierten Wirkstoffmenge das Risiko von Fehlstellen wächst. Hierbei wirken sich die geringe Wirkstoffmenge, deren ungleichmäßige Verteilung und die über die Fläche variierende Porosität negativ auf die Wirksamkeit der Hydrophobierungsmaßnahme aus.

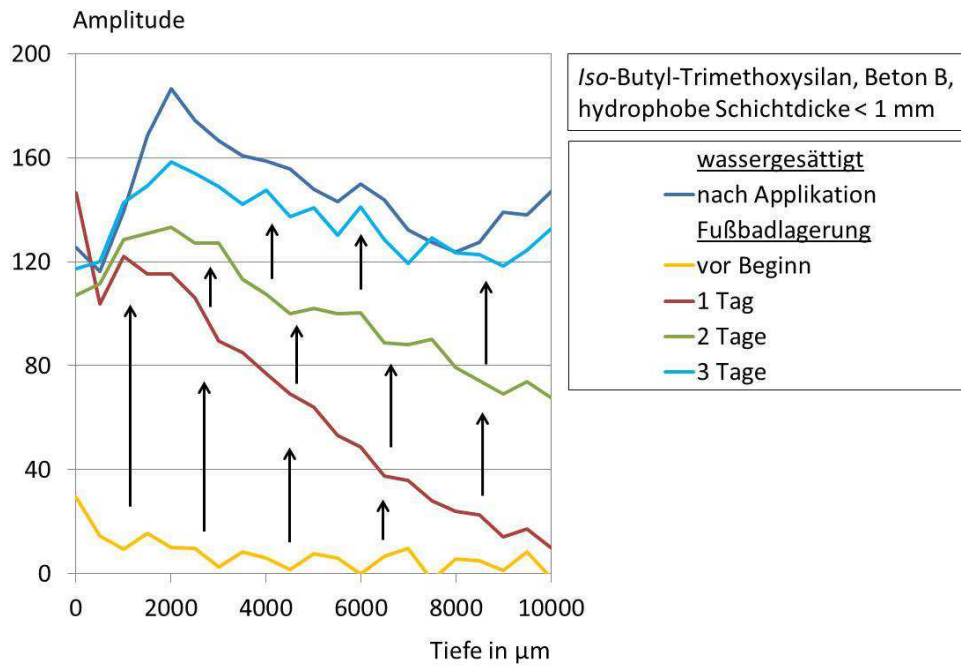


Abbildung 4-69: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve), Hydrophobierung Nr. 3, Beton B, Applikation von 57,3 g/m², hydrophobe Schichtdicke < 1 mm, wassergesättigt nach Applikation, vor Beginn sowie nach 1, 2 und 3 Tagen Fußbadlagerung

4.5.8. Zusammenfassung der Durchlässigkeitstests

In Tabelle 4-6 sind die durch Lagerung im Fußbad bestimmten Wasseraufnahmekoeffizienten der Probekörper zusammengefasst. Die Ergebnisse belegen, dass mit Ausnahme der Karbonatisierung von Hochofenzementbeton (Beton B) bei korrekter Applikation und Applikationsmenge keiner der untersuchten Einflüsse signifikante Auswirkungen auf die Wirksamkeit einer hydrophoben Schicht hat.

Die Ergebnisse nach Applikation einer Wirkstoffmenge $< 128 \text{ g/m}^2$ verdeutlichen, dass bei einer Verringerung der applizierten Wirkstoffmenge das Risiko von Fehlstellen wächst. Die Wirksamkeit der hydrophoben Schicht als Barriere gegenüber flüssigem Wasser ist zudem von der gleichmäßigen Verteilung des Wirkstoffes über die Oberfläche sowie der ortsabhängigen Porosität im Beton abhängig.

Tabelle 4-6: Expositionen, Betonarten und Zustand des Betons bei Applikation der Hydrophobierungsmittel (Tabelle 3-3) der im Durchlässigkeitstest untersuchten Probekörper

Probekörper	Beton bei Applikation	Wasseraufnahmekoeffizient	
		Beton A	Beton B
-	-	$\text{kg}/(\text{m}^2\text{h}^{0,5})$	$\text{kg}/(\text{m}^2\text{h}^{0,5})$
Referenz (karbonatisiert)	(nicht hydrophobiert)	0,70	0,65
Referenz	nicht karbonatisiert	0,02 – 0,03	0,02 – 0,03
CO ₂	nicht karbonatisiert	0,010 – 0,015	0,020 – 0,25
Hydratation	5 Tage alt	0,010 – 0,015	-
Referenz	karbonatisiert	0,010 – 0,020	0,015 – 0,020
UV	karbonatisiert	0,02	0,03 – 0,04
Wirkstoffmenge $< 128 \text{ g/m}^2$ hydrophobe Schicht $> 3 \text{ mm}$	karbonatisiert	-	0,03 – 0,05
Wirkstoffmenge $< 128 \text{ g/m}^2$ 1mm $<$ hyd. Schicht $< 3\text{mm}$	karbonatisiert	-	0,07 – 0,08
Wirkstoffmenge $< 128 \text{ g/m}^2$ hydrophobe Schicht $< 1 \text{ mm}$	karbonatisiert	-	0,09 – 0,10

Wie in Abschnitt 4.4.3.2 gezeigt wird die hydrophobe Schichtdicke aufgrund der Karbonatisierung des Hochofenzementbetons bei allen Probekörpern reduziert. Der ermittelte Wasseraufnahmekoeffizient dieser Probekörper variiert hingegen stark (Tabelle 4-6). Ursache hierfür könnte das mit zurückgehender Dicke der hydrophoben Schicht häufiger werdende Auftreten von Fehlstellen und die damit einhergehende größere aufgenommene Wassermenge sein.

Unter günstigen Rahmenbedingungen kommt es bei den in dieser Arbeit verwendeten Probekörpern mit einem Durchmesser von 10 cm selbst bei geringer Dicke der hydrophoben Schicht nicht oder nur zu einem verminderten kapillaren Wassertransport. Am Bauwerk muss hingegen aufgrund der Größe der hydrophobierten Fläche davon ausgegangen werden, dass Teilflächen signifikant höhere Wasseraufnahmekoeffizienten aufweisen.

5. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Aufgrund der meist phänomenologischen Betrachtungsweise herrschte bis dato Unklarheit über die Dauerhaftigkeit von hydrophoben Schichten im Beton. Am Bauwerk unterliegen der Beton und die applizierten Hydrophobierungsmittel einer Vielzahl gleichzeitig und/oder nacheinander ablaufender Expositionen. Die Ursachen von Wirksamkeitsverlusten konnten aus diesem Grund in vielen Fällen nicht eindeutig isoliert werden. Zudem wurde durch die Anwendung zerstörender Prüfverfahren und applikationsbedingten großen Streuungen in Wirkstoffverteilung und Eindringtiefe der Hydrophobierungsmittel die Auswertung der gewonnenen Daten erschwert. Des Weiteren war am Bauwerk aufgrund der unzureichenden Möglichkeiten der Qualitätssicherung eine flächendeckende Ermittlung der vorliegenden hydrophoben Schichtdicken nicht ohne den Einsatz zerstörender Prüfungen möglich.

Aus diesen Gründen befasste sich diese Arbeit mit den beiden Kernfragen:

- Gibt es Möglichkeiten zur Verbesserung der Qualitätskontrolle im Rahmen der Durchführung einer Hydrophobierungsmaßnahme am Bauwerk?
- Welche Mechanismen haben einen negativen Einfluss auf die Wirksamkeit einer Hydrophobierungsmaßnahme als Barriere gegenüber flüssigem Wasser?

Hierfür wurden zunächst Methoden auf Basis der unilateralen NMR-Messtechnologie entwickelt, welche es ermöglichen:

- direkt im Anschluss an die Applikation die Eindringtiefe der Hydrophobierungsmittel und damit einhergehend die später am Bauwerk vorliegende Dicke der hydrophoben Schicht zerstörungsfrei zu bestimmen,
- anhand von Feuchteprofilen Veränderungen der hydrophoben Schicht festzustellen und
- den Wassergehalt im Beton tiefenabhängig zu bestimmen.

Des Weiteren wurden die Auswirkungen auf die Wirksamkeit hydrophober Schichten separat nach den jeweiligen Mechanismen betrachtet. Hierfür wurden über 4600 Amplituden-Tiefenprofile von mehr als 350 Probekörper auf Basis zweier Betone und sieben Hydrophobierungsmitteln hinsichtlich der Auswirkungen von

- Temperatur,
- UV-Strahlung,
- Karbonatisierung,
- Alkalien,
- Hydratation und
- geringer Applikationsmenge

unter Anwendung der entwickelten Methoden ausgewertet.

Im Rahmen der Methodenentwicklung konnte gezeigt werden wie das mittels NMR gemessene Volumen an begleitende Untersuchungsmethoden angepasst werden muss und wie die Signalzerfallskurven zu optimieren sind um den tiefenabhängigen Wassergehalt im Beton quantifizieren zu können. Im Ergebnis liegt nun eine Methode zur Berechnung des tiefenabhängigen Wassergehalts [kg/m^3] im Beton vor.

Die der Methodenentwicklung zugrundeliegenden NMR Messungen zeigten, dass aus der Inhomogenität des untersuchten Betons eine signifikante Streuung der Messergebnisse resultiert. Die Messungen zweier benachbarter oder teilweise überlappender sensitiver Volumina können aus diesem Grund nicht direkt miteinander verglichen werden. Aus diesem Sachverhalt folgten zwei Anforderungen zur Korrelation von NMR-Messungen an inhomogenen Materialien:

- Um eine direkte Vergleichbarkeit von Messergebnissen über die Zeit zu ermöglichen muss die Position des sensitiven Volumens innerhalb des Probekörpers bei jeder Messung identisch sein!
- Zur Korrelation mit anderen Untersuchungsmethoden muss das mittels NMR untersuchte Volumen an das Volumen der alternativen Untersuchungsmethode angepasst werden oder mindestens dessen Eigenschaften widerspiegeln!

Diese Anforderungen hatten Auswirkungen auf die Vorgehensweise zur Bestimmung des Wassergehalts im Beton. Für einen Vergleich mit gravimetrisch bestimmten Gewichtsveränderungen mussten die Verhältnisse in dem mittels NMR untersuchten Volumen denen des gesamten Probekörpers entsprechen. Es stellte sich zudem heraus, dass basierend auf den gewählten Messeinstellungen für die Berechnung des Wassergehalts im Beton zudem zwei weitere Anforderungen erfüllt sein mussten:

- Die unter den gewählten Messeinstellungen maximal bei der Messung von Wasser mögliche Amplitude musste ermittelt werden.
- Die im Beton gemessenen Signalzerfallskurven mussten mathematisch approximiert werden um den Wassergehalt bestimmen zu können.

Aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher T_2 -Relaxationszeiten im gemessenen Volumen war es für die Bestimmung des Wassergehalts notwendig die Signalzerfallskurve mathematisch zu approximieren um die Amplitude zum Zeitpunkt $t = 0$ berechnen zu können. Zu diesem Zeitpunkt steht die Amplitude im direkten Verhältnis zur Wassermenge im betrachteten Volumen und kann, unter Einbeziehung der maximalen bei der Messung von Wasser möglichen Amplitude, zur Berechnung des real im Beton vorliegenden Wassergehalts genutzt werden.

Zusätzlich wurde im Rahmen der Methodenentwicklung deutlich, dass das Signal-zu-Rausch Verhältnis mit zunehmend kleiner werdenden Amplituden einen großen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit von Einzelergebnissen hat. Auf Basis der verwendeten Messeinstellungen war aus diesem Grund in trockeneren Bereichen mit niedrigen Amplituden eine Berechnung des Wassergehalts anhand von Einzelmessergebnissen nicht möglich. Das Rauschen ist jedoch statistisch über die Signalzerfallskurve verteilt. Es konnte gezeigt werden, dass durch Bildung einer Summe über mehrere Echos der Signalzerfallskurve der Einfluss des Rauschens auf ein Einzelmessergebnis verkleinert werden kann. Limitiert wird die Anzahl der sinnvoll mit einzubeziehenden Summanden durch die vorherrschenden T_2 -Relaxationszeiten. Hierbei gilt, je kürzer die T_2 -Relaxationszeit umso weniger Echos sollten aufsummiert werden. Für die Anzahl der mit einzubeziehenden Echos folgt hieraus:

- So wenige wie nötig um Veränderungen der Amplitude bestmöglich wahrnehmen zu können
- So viele wie möglich um den Einfluss des Rauschens zu minimieren

Auf Grundlage dieser Erkenntnisse wurde bei der Auswertung von Messungen im Rahmen dieser Arbeit an Probekörpern mit unterschiedlichen Wassergehalten der Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve gebildet. Aufgrund der gegenüber Wasser im Beton wesentlich längeren T_2 -Relaxationszeit erfolgte bei der Fokussierung auf flüssige Hydrophobierungsmittel im Beton hingegen eine Aufsummierung der ersten 110 Echos.

Auf Basis dieser Methodik konnte zwischen den herkömmlich bestimmten hydrophoben Schichtdicken und den Eindringprofilen von Hydrophobierungsmitteln im Beton eine Korrelation nachgewiesen werden. Zum Zeitpunkt des tiefsten messbaren Eindringens der Hydrophobierungsmittel korreliert die Eindringtiefe mit dem Ende der herkömmlich bestimmten hydrophoben Schicht überein. Dies eröffnet für die Qualitätssicherung am Bauwerk gänzlich neue Perspektiven. Durch die flächendeckende Messung der Eindringtiefe direkt im Anschluss an die Applikation des Hydrophobierungsmittels, ist nun zu einem wesentlich früheren Zeitpunkt eine Aussage über Gleichmäßigkeit und Dicke der hydrophoben Schicht am Bauwerk möglich. Fehler würden so frühzeitig erkennbar.

Anhand von Amplituden-Tiefenprofilen (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) gemessen an wassergesättigten Probekörpern vor sowie nach der Applikation konnte tiefenabhängig der Einfluss der Hydrophobierungsmittel auf den Wassergehalt sichtbar gemacht werden. Zudem wurde ein Kriterium ermittelt, mit welchem die zerstörungsfreie Bestimmung der hydrophoben Schichtdicken am wassergesättigten Beton möglich ist. Durch den Vergleich von NMR-Messungen und den dazugehörigen herkömmlich bestimmten hydrophoben Schichtdicken konnte eine Amplitude von $A = 100$ als Kriterium für das Ende der hydrophoben Schicht hin zum Kernbeton bestimmt werden. An wassergesättigtem Beton ist somit die zerstörungsfreie Bestimmung der Dicke der hydrophoben Schicht mittels NMR-MOUSE möglich.

Zur Untersuchung der Dauerhaftigkeit erfolgten über den Zeitraum der Exposition Messungen an wassergesättigten Probekörpern. Hieran konnte durch den direkten Vergleich von Messungen vor, während und nach der Exposition die jeweiligen hydrophoben Schichtdicken bestimmt und potentiell Veränderungen innerhalb der hydrophoben Schicht festgestellt werden. Des Weiteren wurde im Anschluss an die Exposition die Wasseraufnahme durch die hydrophoben Schichten im Rahmen von Fußbadlagerungen untersucht.

Anhand von Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) konnten nach einer Beaufschlagung der Probekörper bis einschließlich 200 °C keine signifikante Veränderung der hydrophoben Schichtdicke festgestellt werden. Da zudem bei am Bauwerk üblichen Temperaturen (bis 80 °C) keine Veränderungen am Substrat auftreten kann davon ausgegangen werden, dass es zu keinem Verlust der Wirksamkeit einer hydrophoben Schicht aufgrund von Temperatureinwirkung am Bauwerk kommt.

Die Auswirkungen von UV-Strahlung auf die siliziumorganischen Verbindungen an der Oberfläche des Betons sind aufgrund des offensichtlichen Abbaus des Abperleffekts hinlänglich bekannt. Einen Einfluss auf die Amplituden-Tiefenprofile und besonders auf die Amplitude der ersten $200\text{ }\mu\text{m}$ unter der Oberfläche konnte jedoch nicht festgestellt werden. Der im Anschluss an die Exposition bestimmte Wasseraufnahmekoeffizient wies gegenüber der Referenz lediglich eine geringfügige Steigerung auf. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Tiefenwirkung von UV-Strahlen zu gering ist um einen Einfluss auf die Amplitude eines $200\text{ }\mu\text{m}$ Dicken sensitiven Volumens zu haben oder die Wasseraufnahme durch die hydrophobe Schicht signifikant zu erhöhen.

Beim Einfluss der Karbonatisierung spielt die Zementart eine entscheidende Rolle. Sowohl Amplituden-Tiefenprofile als auch Wasseraufnahmekoeffizient von Portlandzementbeton wiesen auf keine Veränderung der hydrophoben Schichtdicke oder ihrer Wirksamkeit hin. Die Karbonatisierung von Portlandzementbeton hat somit keine Auswirkung auf die hydrophobe Schicht.

Nach der Karbonatisierung von Hochofenzementbeton war hingegen ein deutlicher Anstieg der Amplituden innerhalb des vorher hydrophoben Bereichs feststellbar. Die Dicke der hydrophoben Schicht ging zudem auf einen schmalen Bereich an der Betonoberfläche zurück. Bestätigt wurde der negative Einfluss zudem durch einen drastisch gestiegenen Wasseraufnahmekoeffizienten. Nach der Karbonatisierung von Hochofenzementbeton ist eindeutig kapillares Saugen der maßgebende Transportmechanismus des Wassers durch den vormals hydrophoben Bereich. Die Untersuchungsergebnisse weisen darauf hin, dass die durch die Karbonatisierung hervorgerufenen Strukturveränderungen der CSH-Phasen das direkt auf der Oberfläche der Porenwandungen sitzende Hydrophobierungsmittel beeinflussen.

Eine mögliche Erklärung für die nach der Karbonatisierung des Hochofenzementbetons verbleibenden hydrophoben Eigenschaften an der Betonoberfläche und in einem schmalen Bereich darunter sowie für den gegenüber unbehandeltem Beton geringerem Wasseraufnahmekoeffizienten könnte die mehrlagige Auskleidung des Porenraums aufgrund des höheren Wirkstoffgehalts an der Oberfläche sein. Die Beeinflussung der Wirksamkeit scheint hier aufgrund der größeren Anzahl der auf der Oberfläche der CSH-Phasen angeordneten Moleküllagen zurückzugehen.

Im Rahmen der Beaufschlagung mit einer hoch alkalischen Lösung konnte die Stabilität ausgewählter bereits für die Anwendung auf Beton in Deutschland zugelassener Hydrophobierungsmittel bestätigt werden. Selbst Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) von Probekörpern nach mehrmonatiger Lagerung und gegenüber dem Zulassungsverfahren extrem gesteigerten Rahmenbedingungen wiesen keine signifikanten Veränderungen auf.

An 5 Tage nach Betonage hydrophobierten Probekörpern konnte nach mehrtägiger Lagerung unter Wasser ein Anstieg der Amplitude innerhalb des hydrophoben Bereichs festgestellt werden. Dieser Anstieg erwies sich jedoch nach Trocknung des Probekörpers als reversibel. Die hydrophoben Schichten der nach der Trocknung wieder wassergesättigten Probekörper wiesen keine signifikant größeren Amplituden mehr auf. Anhand der im Anschluss durchgeführten Bestimmung des Wasseraufnahmekoeffizienten konnte gegenüber der Referenz zudem keine Steigerung festgestellt werden. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass es im Zuge der Hydratation und gleichzeitiger Lagerung unter Wasser zu einer Steigerung der Amplitude und somit wahrscheinlich zu einer Zunahme des Wassergehalts innerhalb der hydrophoben Schicht kommt. Nach Trocknung und erneuter Wassersättigung tritt dieser Effekt nicht mehr auf. Gleiches trifft auch für eine langfristige Lagerung im Fußbad zu.

Durch die Hydratation des Zementes gebildete, nicht hydrophobe Oberflächen unterhalb der hydrophoben Auskleidung des Porenraums könnten den zuerst beobachteten Anstieg der Amplitude sowie die nach der Trocknung aufgetretenen niedrigeren Amplituden erklären. Über den Zeitraum der Fußbadlagerung hätte jedoch die Amplitude aufgrund der Wasserdampfdiffusion stetig zunehmen müssen. Dies war eindeutig nicht der Fall. Eine weitere, auf Basis der vorliegenden Daten jedoch nicht zu beweisende These zur Klärung dieses Sachverhalts könnte eine durch das Wachstum der Hydratationsprodukte bedingte mechanische Schädigung der hydrophoben Auskleidung des Porenraums sein. Vergleichbar mit einer Öl-in-Wasser-Emulsion könnte der Wirkstoff daraufhin im

wassergefüllten Porenraum verbleiben. Möglicherweise zusätzlich an einzelnen Punkten an den Porenwandungen fixiert. Im Laufe der Trocknung könnte es wieder zu einer Anlagerung des Wirkstoffes an den Porenwandungen kommen, wobei möglicherweise auch ein Teil der neu gebildeten Oberflächen mit einer hydrophoben Auskleidung versehen werden könnten.

Durch die Applikation wesentlich geringerer Wirkstoffmengen wurde der Einfluss der Schichtdicke auf die Wirksamkeit der hydrophoben Schicht untersucht. Die Ergebnisse verdeutlichten, dass der Wasseraufnahmekoeffizient bei der Applikation von 55 anstatt 128 g/m² maßgeblich von der Gleichmäßigkeit der Verteilung des Wirkstoffes und dem Anspruch des Substrates abhängt. Das Risiko von Fehlstellen, welche kapillaren Wassertransport durch den imprägnierten Bereich zulassen, wächst eindeutig mit der Reduktion der applizierten Wirkstoffmenge.

Die vorangegangene Ausführungen verdeutlichen, dass die Wirksamkeit von Hydrophobierungsmitteln in bzw. auf der Oberfläche von Beton im Rahmen der in dieser Arbeit betrachteten Expositionen lediglich durch die vermehrte Karbonatisierung von CSH-Phasen im Hochofenzementbeton und durch direkte UV-Bestrahlung an der Betonoberfläche beeinflusst werden. Diese beiden Schädigungsmechanismen können am Bauwerk mit unterschiedlichen, von der Intensität der jeweiligen Exposition abhängigen, Geschwindigkeiten auftreten. Beide Mechanismen bedingen, dass zur Wiederherstellung der Wirksamkeit der hydrophoben Schicht als Barriere gegenüber flüssigem Wasser eine erneute Applikation von Hydrophobierungsmittel notwendig wird. Im Falle der Karbonatisierung muss dies bestenfalls nur einmal erfolgen, da eine Beeinflussung der Wirksamkeit der hydrophoben Schicht im karbonatisierten Beton im Rahmen dieser Arbeit nicht festgestellt werden konnte.

Als größter Einfluss auf die Wirksamkeit einer hydrophoben Schicht hat sich, neben UV-Strahlung und Karbonatisierung von Hochofenzementbeton, die Applikation des Hydrophobierungsmittels selbst herausgestellt. Beeinflusst von der Gleichmäßigkeit der Wirkstoffverteilung, der Porosität und des Wirkstoffanspruches des Betons können starke Schwankungen der Eindringtiefe auftreten. Auch bei der Applikation einer auf die Gesamtfläche bezogenen Menge an Hydrophobierungsmittel können so lokal geringe hydrophobe Schichtdicken und sogar Fehlstellen auftreten.

Um diesem Sachverhalt entgegen treten zu können steht nun mit der vorgestellten NMR Messmethode ein zerstörungsfreies Mittel der Qualitätssicherung zur Verfügung, mit welchem die Eindringtiefe des Hydrophobierungsmittels und deren Gleichmäßigkeit durch flächendeckende punktuelle Messungen direkt bei der Applikation am Bauwerk zerstörungsfrei bestimmt werden kann.

Als nächster Schritt ist die für die Anwendung im Labor konzipierte NMR Messtechnologie auf die Anforderungen am Bauwerk zu adaptieren und die Messmethodik an einer Vielzahl von Rahmenbedingungen zu erproben. Es wird von Anwendungsfall zu Anwendungsfall abzuwägen sein, wann Messtiefe, Gewicht der Messtechnik, benötigte Messzeit und Messgenauigkeit ausschlaggebendes Kriterium für eine erfolgreiche Anwendung sein werden.

Neben der Anpassung der Hardware und Messmethode müssen zudem die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse hinsichtlich ihrer Übertragbarkeit auf weitere Baustoffe wie z.B. Holz und Mauerwerk überprüft werden. Ins Besondere im Fall der zerstörungsfreien Bestimmung der Dicke einer hydrophoben Schicht während der Applikation des Hydrophobierungsmittels ist zu untersuchen, in wie weit Abweichungen von der in dieser Arbeit vorherrschenden Porosität einen

Einfluss auf die notwendige Größe der Amplitude zur sicheren hydrophoben Auskleidung des Substrates hat.

Die gegenseitige Beeinflussung von Karbonatisierung und Hydrophobierung war bereits ein Thema in dieser Arbeit. Die zur Beeinflussung der Karbonatisierungsgeschwindigkeit aufgestellte These konnte aufgrund der zur Validierung notwendigen Rahmenbedingungen im Rahmen dieser Arbeit nicht belegt werden.

Neben imprägnierenden Hydrophobierungen kommen besonders zur Erhöhung des Widerstandes gegenüber Frost integrale Hydrophobierungen, welche bereits beim Mischprozess dem Beton zugegeben zum Einsatz. Es ist noch zu klären, ob die Karbonatisierung eines Hochofenzementbetons einen Einfluss auf die Wirksamkeit dieser integralen Hydrophobierungen hat

Literatur:

Adam, T.: *Ein Modell zur Beschreibung der Hydratation von Beton in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2006)

Aelion, R.; Loebel, A.; Eirich, F.: *Hydrolysis of Ethyl Silicate*, in: Journal of the American Chemical Society, 72, S. 5702-5712 (1950)

Andreis, M.; Koenig, J.L.: *Application of NMR to Crosslinked Polymer Systems*, in: Advances in Polymer Science, 89, S. 69 - 160 (1989)

Benedix, R.: *Bauchemie, Einführung in die Chemie für Bauingenieure und Architekten*, 5. Auflage, Vieweg + Teubner Verlag (2011)

Bier, T.A.: *Karbonatisierung und Realkalisierung von Zementstein und Beton*, Dissertation, Universität Fridericana zu Karlsruhe (1988)

Bloembergen, N.; Purcell, E. M.; Pound, R. V.: *Relaxation Effects*, In: Nuclear Magnetic Resonance Absorption. Physical Review, 73(7): S.679–712 (1948)

Blümich, B.; Haber-Pohlmeier, S.; Zia, W.: *Compact NMR*, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, ISBN 978-3-11-026628-3 (2014)

Blümich, B.; Casanova, F.; Dabrowski, M.; Danieli, E.; Evertz, L.; Haber, A.; Van Landeghem, M.; Haber-Pohlmeier, S.; Olaru, A.; Perlo, A.; Sucre, O.: *Small-scale instrumentation for nuclear magnetic resonance of porous media*, In: New Journal of Physics 13 (2011)

Blümich, B.; Perlo, A.; Casanova, F.: *Mobile single-sided NMR*, In: Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy 52, S. 197-269 (2008)

Blümich, B.; Casanova, F.: *Mobile NMR*, In: Modern Magnetic Resonance, S. 369-378 (2006)

Blümich, B.; Anferova, S.; Pechnig, R.; Pape, H.; Arnold, J.; Clauser, C.: *Mobile NMR for porosity analysis of drill core sections*, In: JOURNAL OF GEOPHYSICS AND ENGINEERING 1, S. 177–180 (2004)

Brand, M.; Frings, A.; Jenkner, P.; Lehnert, R.; Metternich, H.J.; Monkiewicz, J.; Schram, J.: *NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Hydrolyse von funktionellen Trialkoxysilanen*, in Zeitschrift für Naturforschung B, 54 b, S. 155-164 (1999)

Brownstein, K.R.; Tarr, C.E.: *Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells*, In: Physical Review, Series A, v. 19, S. 2446–2453 (1979)

Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.: *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journ. American Chemical Society 60, S. 309-319 (1938)

Bundesanstalt für Straßenwesen (bast): *Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen und Richtlinien für Ingenieurbauten (ZTV-ING)*, Teil 1 -10, Bergisch Gladbach (2007)

Bundesanstalt für Straßenwesen (bast): *Technische Lieferbedingungen für Oberflächenschutzsysteme/ Technische Prüfvorschriften für Oberflächenschutzsysteme (TL OS/ TP OS)*, Bergisch Gladbach (1996)

Bunte, D.: *Zum karbonatisierungsbedingten Verlust der Dauerhaftigkeit von Außenbauteilen aus Stahlbeton*. Dissertation, Braunschweig (1994)

Cabrera, B.; Fahlenbrach, H.: *Diamagnetismus von Wasser bei verschiedenen Temperaturen. I*, In: Zeitschrift für Physik, Vol. 82, Issue 11-12, S. 759-764 (1933)

Carr, H.Y.; Purcell, E.M.: *Effect of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments*, In: Phys. Rev. 94, S. 630–638 (1954)

Christodoulou, C.; Goodier, C.; Austin, S.; Glass, G.; Webb, J.: *Assessing the long-term Durability of Silanes on Reinforced Concrete Structures*, In: Proceedings of the 1st International Congress on Durability of Concrete, Trondheim, Norway, 17 - 21 June (2012)

Coates, G.R.; Xiao, L.; Prammer, M.G.: *NMR Logging Principles & Applications*, Halliburton Energy Services Publication (1999)

D'ham, G.; Meinhardt, J.; Niemeyer, R.: *Bestimmung der kapillaren Wasseraufnahme mit Messröhrchen nach Karsten und Mirowski*, In: Auras, M.; Meinhardt, J.; Snethlage, R. (Hrsg.): Leitfaden Naturstein-Monitoring, S. 82 – 92; IRB-Verlag, Stuttgart (2010)

Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: *Schutz und Instandsetzung von Betonbauteilen (Instandsetzungsrichtlinie)*, Teil 1-4, Berlin (2001)

DIN 66133 (06.93): *Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion*, Deutsches Institut für Normung e. V., Beuth Verlag, Berlin

DIN EN 197 (11.2011): Teil 1: *Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement*, Deutsches Institut für Normung e. V., Beuth Verlag, Berlin

DIN EN 1045 (08.2008): *Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton*, Teil 2: *Beton - Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität - Anwendungsregeln zu DIN EN 206-1*, Deutsches Institut für Normung e. V., Beuth Verlag, Berlin

DIN EN 1504: *Produkte und Systeme für den Schutz und die Instandsetzung von Betontragwerken – Definitionen, Anforderungen, Qualitätsüberwachung und Beurteilung der Konformität*, Teil 1: Definitionen (10.2005); Teil 2: *Oberflächenschutzsysteme für Beton* (01.2005); Teil 3: *Statisch und nicht statisch relevante Instandsetzung* (03.2006); Teil 4: *Kleber für Bauzwecke* (02.2005); Teil 5: *Injektion von Betonbauteilen* (06.2013); Teil 6: *Verankerung von Bewehrungsstäben* (11.2006); Teil 7: *Korrosionsschutz der Bewehrung* (11.2006); Teil 8: *Qualitätsüberwachung und Beurteilung der Konformität* (02.2005); Teil 9: *Allgemeine Grundsätze für die Anwendung von Produkten und Systemen* (11.2008); Teil 10: *Anwendung von Stoffen und Systemen auf der Baustelle, Qualitätsüberwachung der Ausführung* (10.2006), Deutsches Institut für Normung e. V., Beuth Verlag, Berlin

DIN EN 1766 (03.2000) *Produkte und Systeme für den Schutz und die Instandsetzung von Betontragwerken, Prüfverfahren, Referenzbetone für Prüfungen*, Deutsches Institut für Normung e. V., Beuth Verlag, Berlin

DIN EN 12504-1 (07.2009): *Prüfung von Beton in Bauwerken, Teil 1: Bohrkernproben, Herstellung, Untersuchung und Prüfung der Druckfestigkeit*, Deutsches Institut für Normung e. V., Beuth Verlag, Berlin

DIN EN 13579 (12.2002): *Produkte und Systeme für den Schutz und die Instandsetzung von Betontragwerken, Prüfverfahren, Trocknungsprüfung für hydrophobierende Imprägnierungen*, Deutsches Institut für Normung e. V., Beuth Verlag, Berlin

DIN EN 13580 (12.2002): *Produkte und Systeme für den Schutz und die Instandsetzung von Betontragwerken, Prüfverfahren, Wasseraufnahme und Alkalibeständigkeit für hydrophobierende Imprägnierungen*, Deutsches Institut für Normung e. V., Beuth Verlag, Berlin

DIN EN 13581 (12.2002): *Produkte und Systeme für den Schutz und die Instandsetzung von Betontragwerken, Prüfverfahren, Bestimmung des Masseverlustes von hydrophobiertem Beton nach der Beanspruchung durch Frost-Tausalz-Wechsel*, Deutsches Institut für Normung e. V., Beuth Verlag, Berlin

DIN EN 14630 (01.2007): *Produkte und Systeme für den Schutz und die Instandsetzung von Betontragwerken, Prüfverfahren, Bestimmung der Karbonatisierungstiefe im Festbeton mit der Phenolphthalein-Prüfung*, Deutsches Institut für Normung e. V., Beuth Verlag, Berlin

DIN EN ISO 2808 (05.2007): *Beschichtungsstoffe, Bestimmung der Schichtdicke*, Deutsches Institut für Normung e. V., Beuth Verlag, Berlin

DIN V 18026 (06.2006): *Oberflächenschutzsysteme für Beton aus Produkten nach DIN EN 1504-2:2005-01*, Deutsches Institut für Normung e. V., Beuth Verlag, Berlin

Eitel, W.: *The Physical Chemistry of the Silicates*. University of Chicago press, Chicago (1954)

Fabry, B.: *Tenside, Eigenschaften, Rohstoffe, Produktion, Anwendungen*. In: *Chemie in unserer Zeit*. 25, Nr. 4, S. 214–222 (1991)

Friberg, S.; Jones, S.: *Emulsions*, In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edition, Volume 9, J. Wiley & Sons, New York, S. 393 – 413 (1997)

(fib) *The International Federation for Structural Concrete: fib Model Code for Concrete Structures 2010*, Ernst & Sohn, ISBN: 978-3-433-03061-5 (2013)

Georgi, U.: *Funktionalisierte Gelschichten aus Tetraethoxysilan und Alkyltriethoxysilanen*; Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg (1998)

Gerdies, A.: *Transport und chemische Reaktion siliciumorganischer Verbindungen in der Betonrandzone*; Building Materials Reports No.15., Aedificio Verlag Freiburg, (2002)

Godefroy, S.; Ryland, B.: *twodlaplaceinverse.m*, TwoDLaplaceInverse, Magritek Limited, Wellington New Zealand, Letzte Programmänderung von Marcel Gratz 03-Dec-2008

Hahn, E.L.: *Spin Echoes*, In: *Physical Review*, 80(4): S. 580–594 (1950)

Halperin, W.P.; Jyh-Yuar Jehng; Yi-Qiao Song: *Application of Spin-Spin Relaxation to Measurement of Surface Area and Pore Size Distribution in a Hydrating Cement Paste*, In: Magnetic Resonance Imaging, Vol. 12, No. 2, S. 169-173, Elsevier Science Ltd (1994)

Heinrichs, J.; Gerdes, A.: *Numerische Berechnungen zum Einfluss der Hydrophobierung auf die Carbonatisierung von Beton*, In: Proceedings of the COMSOL Multiphysics User's Conference 2005, Frankfurt (2005)

Henning, O.; Knöfel, D.: *Baustoffchemie, Eine Einführung für Bauingenieure und Architekten*, 5. Auflage, Vieweg + Teubner Verlag (2012)

International Federation for Structural Concrete (fib): *Model Code 2010*, First complete draft, Vol. 2 (2010)

Keil, A.; Orlowsky, J.; Raupach, M.: *Einsatz eines mobilen NMR-Sensors als zerstörungsfreies Messsystem in der Bauwerkserhaltung*. In: Bautechnik 88, Nr. 11, S. 741-748, ISSN 0932-8351 (2011)

Kern, R.: *Der Einfluß der Austrocknung auf die Wasserbindung und Eigenschaften des Betons*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (1998)

Kiessl, K.: *Kapillarer und dampfförmiger Feuchtetransport in mehrschichtigen Bauteilen, rechnerische Erfassung und bauphysikalische Anwendung*, Dissertation, Essen (1983)

Koenig, J.L.: *Spectroscopy of Polymers*, In: ACS Publications, New York, S. 260 (1991)

Lawson, C.L.; R. J. Hanson, R.J.: *solving least squares problems*, Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall (1974)

McDonald, P. J.; Korb, J.-P.; J. Mitchell, J.; Monteilhet, L.: *Surface relaxation and chemical exchange in hydrating cement pastes: A two-dimensional NMR relaxation study*, In: Physical Review E 72 (2005)

Meiboom, S.; Gill, D.: Rev. Sci. Instr., 29, S. 688–691 (1958)

Meier, S.: *Grundlagen und Möglichkeiten einer Hydrophobierung von Betonbauteilen*, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich (2002)

Meier, S.J.; Wittmann, F.H.: Recommendations for Water Repellent Surface Impregnation of Concrete, In: Restoration of Buildings and Monuments, Vol. 17, No. 6, S. 347 -358 (2011)

Meier, S.J.; Wittmann, F.H.: Hydrophobieren von Betonoberflächen – Empfehlungen für Planung und Applikation, ASTRA Report No. 591, Schweiz, Bundesamt für Strassenbau (2005)

Meng, B.: *Charakterisierung der Porenstruktur im Hinblick auf die Interpretation von Feuchtetransportvorgängen*, Dissertation, RWTH Aachen (1993)

Meyer, L.: *Zum Einfluss der Kontaktzone bei der Modellierung des Elastizitätsmoduls von Beton*, Dissertation, RWTH Aachen University (2007)

Milachowski, C.; Lowke, D.; Gehlen, C.: *Detection of transport processes during Freeze-Thaw deicing salt attack using single sided NMR*, In: proceedings of the second international conference on Microstructural-related Durability of cementitious composites, 11-13 April 2012, Amsterdam, the Netherlands (2012)

Müller, R.G.: Deutsches Reichspatent. Anmeldung. C 57411 (Juni 1942); D.W.P. 5348; Chem. Techn. 2, 41 (1950)

Neroth, G.; Engelfried, R.; Gerhardt, U.; Großkurth, K.P.; Krampe, P.; Raupach, M.; Weller, B.; Zander, U.: *Wendehorst Baustoffkunde, Grundlagen – Baustoffe – Oberflächenschutz*, 27. Auflage, Dieter Vollenschaar (Hrsg.), Vieweg + Teubner Verlag (2011)

Öhmichen, D.S.: *Mechanismen der Hydrophobierung zementgebundener Werkstoffe mit siliciumorganischen Verbindungen*. Dissertation, Universität Fridericiana zu Karlsruhe (2008)

Piccard, A.: *Die Magnetisierungskoeffizienten des Wassers und des Sauerstoffs*, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich (1913)

Powers, T.C.: *Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste*, In: Journal of the American Ceramic Society, Vol. 41, No. 1 (1958)

Prammer, M.G.; Drack, E.D.; Bouton, J.; Gardner, J.S.; Coates, G.R.; Chandler, R.N.; Miller, M.N.: *Measurements of clay-bound water and total porosity by magnetic resonance logging*, In: The Log Analyst, v. 37, no. 5, S. 61–69 (1996)

Rieder, A.: *Keine Problem mit inversen Problemen*, 1. Auflage, Vieweg Verlag (2003)

RILEM CPC 11.2: *Absorption of Water by Concrete by Capillarity*, in RILEM Technical Recommendations for the Testing and Use of Construction Materials, E & FN Spon, London, S. 34-35 (1994)

RILEM Commission 25-PEM: *Recommended tests to measure the deterioration of stone and to assess the effectiveness of treatment methods*, In: Materials and Structures, Vol. 13, No. 75, S. 175- 254 (1980)

Rochow, E.G.: *Methyl Silicones and related products*. U.S. Patent No. 2,258,218. 7 (1941)

Rödter, K.-M.: *Flüchtigkeit von Alkylsilan-Hydrophobiermitteln*, In: Bautenschutz und Bausanierung, 10 (1987)

Sasse, H.R.; Riecken, B.: *Zum Kapillartransport in porösen Festkörpern*, In: Advances in Building Materials Science, Aedificatio Publishers, Freiburg, S. 317-344 (1996)

Schaefer, D.W.; Keefer, K.D.: *Structure of Random Porous Materials: Silica Aerogel*, in Physical Review Letters 56 (1986) DOI:<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.2199>

Schießl, P.: *Zur Frage der zulässigen Rißbreite und der erforderlichen Betondeckung im Stahlbetonbau unter besonderer Berücksichtigung der Karbonatisierungstiefe des Betons*. Heft 255 der Schriftenreihe des Deutschen Ausschuss für Stahlbetonbau, Berlin (1976)

Schneider, U.; Diederichs, U.; Hinrichsmeyer, K.: *Nachweis von Strukturveränderungen beim Erhitzen von Zementstein und Mörteln*, In: TIZ-Fachberichte, Vol.107, No.2 (1983)

Schneider, U.: *Zur Kinetik festigkeitsmindernder Reaktionen in Normalbetonen bei hohen Temperaturen*, Dissertation, Technische Universität Braunschweig (1973)

Schueremans, L.; Van Gemert, D.; Giessler, S.: Chloride penetration in RC-structures in marine environment – Long term assessment of a preventive hydrophobic treatment, In: Construction and Building Materials 21, S. 1238 – 1249 (2007)

Stark, J.; Möser, B.; Bellmann, F.: *Ein neues Modell der Zementhydratation*, In 15. Ibausil, Weimar, 24.-26.09 Vol.1, S. 15-31 (2003)

Stoppek-Langner, K.: *Untersuchungen zur Hydrophobierung von Festkörperoberflächen mit siliciumorganischen Steinschutzmitteln*; Dissertation, Westfälische Wilhelms – Universität Münster (1991)

Taylor, H.F.W.: *Cement Chemistry*; 2nd edition; Thomas Telford; London (1997)

Viallis-Terrisse H., Nonat A., Petit J.-C.: *Zeta-Potential Study of Calcium Silicate Hydrates Interacting with Alkaline Cations*; Journal of Colloid and Interface Science 244, S. 58-65 (2001)

Wendler, E.: *Pro und Kontra hydrophobierende Tiefenimprägnierung, Erfahrungen aus 35 Jahren Anwendung*, In: Bausubstanz, Nr. 2, Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart (2013)

Wittmann F.H.; Meier S.J.; Gerdes A.: *Hydrophobieren von Betonoberflächen*, In: NRWWorkshop, Paul-Scherr-Institut, S. 36-39, (2001)

Wittmann, F.H.; Müller, T.: *Beständigkeit einer Hydrophobierung, Ergebnisse einer Bestandsaufnahme*, In: Eidgenössisches Verkehrs- und Energiewirtschaftsdepartement, Band 523, Schweiz, Bundesamt für Strassenbau (1996)

WTA Merkblatt 3-17 (06.2010): *Hydrophobierende Imprägnierung von mineralischen Baustoffen*, Wissenschaftlich-Technische Arbeitsgemeinschaft für Bauwerkserhaltung und Denkmalpflege e.V., WTA Publications

Zisman, W.A.: *Influence of Constitution on Adhesion*, In: Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 55 No.10 (1963)

<http://sdb.s.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 13.03.2015)

Abbildungsverzeichnis

Seite:

Abbildung 2-1: Erweitertes Schema zur Hydratation von Portlandzement [Stark et al 2003]	6
Abbildung 2-2: Untersuchungen zur Entwicklung des Porenraums eines Portlandzementes mittels Quecksilberintrusion nach 1, 3 und 28 Tagen sowie nach 1,5 Jahren nach Anmischung [Taylor 1997]	8
Abbildung 2-3: Portlandzementsteinmatrix	8
Abbildung 2-4: Hochofenzementsteinmatrix	9
Abbildung 2-5: Portlandzementsteinmatrix nach Karbonatisierung	13
Abbildung 2-6: Hochofenzementsteinmatrix nach Karbonatisierung	14
Abbildung 2-7: Tiefenabhängige Wassergehalte; links: bezogen auf die trockene Einwaage (Annahme: homogene Verteilung über die Tiefe); rechts: bezogen auf den tiefenabhängig ermittelten Zementgehalt [Kern 1998]	17
Abbildung 2-8: Porenradienverteilung von thermisch beanspruchten Portlandzement-Mörtelproben (PZ 35 F - Sand 0/4 mm - Wasser, 1:3:0,5) [Schneider et al. 1983]	18
Abbildung 2-9: Porenradienverteilung von thermisch beanspruchten Hochofenzement-Mörtelproben (HOZ 35 L - Sand 0/4 mm - Wasser, 1:3:0,5) [Schneider et al. 1983]	18
Abbildung 2-10: Darstellung der möglichen Bindungen zur Betonporenwandung: Einfache bzw. zweifache kovalente Bindungen, Wasserstoffbrückenbindung	22
Abbildung 2-11: Tröpfchenbildung nach [Friberg und Jones 1997]; links: Wasser-in-Öl Emulsion; rechts: Öl-in-Wasser Emulsion	23
Abbildung 2-12: Kernspin und resultierende Präzession um die Richtung der Magnetfeldstärke B_0	23
Abbildung 2-13: Strukturanalyse von <i>n-Octyl-Triethoxysilan</i> im homogenen Magnetfeld (Quelle: http://sdb.sdb.aist.go.jp (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 13.03.2015))	25
Abbildung 2-14: links: NMR-MOUSE PM25 mit Probekörper; rechts: schematische Zeichnung NMR MOUSE PM 25	26
Abbildung 2-15: CPMG Impulsfolge	27
Abbildung 3-1: Probekörper; links: Aufsicht; rechts : mit Ausrichtungsmarkierung und Identifikationsnummer der ersten NMR-Messung	33
Abbildung 3-2: Probekörper gelagert in Glasexsikkatoren zur Trocknung unter Ausschluss von CO_2	33
Abbildung 3-3: Für die Applikation präparierter Probekörper auf der Präzisionswaage	35
Abbildung 3-4: Probekörperlagerung unter Wasser	36

Seite:

Abbildung 3-5: links: schematische Skizze des Hochtemperaturofens; rechts: geöffneter Ofenraum	37
Abbildung 3-6: UV-Schrank: links: geöffneter Prüfraum mit Probekörpern; rechts: im Betrieb	37
Abbildung 3-7: Bewitterungszyklus, 5h 45min UV-Strahlung gefolgt von 15 min Schlagregen	38
Abbildung 3-8: Probekörper vor (links) und nach (rechts) der Versiegelung des Seitenrandes	39
Abbildung 3-9: links: Skizze Probekörper in Fußbadlagerung; rechts: Aufsicht Probekörper in Fußbadlagerung	39
Abbildung 3-10: Schematische Darstellung der Messzeitpunkte innerhalb der drei Phasen	40
Abbildung 3-11: Probekörper auf Waage	42
Abbildung 3-12: Probekörper mit Karstenschem Röhrchen für horizontale Flächen	43
Abbildung 3-13: Wassertropfen auf hydrophiler (links) und hydrophober (rechts) Betonoberfläche	44
Abbildung 3-14: Farbgebung nach Besprühen der Bruchfläche (Probekörper: A-A-7-KK-2)	44
Abbildung 3-15: für die Bestimmung der hydrophoben Schichtdicke betrachteter Bereich	45
Abbildung 3-16: Farbgebung nach Besprühen der Bruchfläche mit Phenolphthaleinlösung (Probekörper: A-N-3-KK-4)	45
Abbildung 4-1: Signalzerfallskurve von freiem Wasser, Messtiefe 2000 μm , abweichende NMR Messeinstellungen: Recycle delay = 20000 ms, 3000 Echos	48
Abbildung 4-2: links: Tiefenabhängig berechnete Amplituden (A_1 , monoexponentieller Fit) von freiem Wasser; rechts: tiefenabhängig berechnete T_2 -Relaxationszeiten (monoexponentieller Fit) von freiem Wasser	48
Abbildung 4-3: Signalzerfallskurven von wassergesättigten Probekörpern (Beton A) N130 und N132, Messtiefe 5000 μm	50
Abbildung 4-4: Mittelwerte und Standardabweichungen der Ergebnisse bi-exponentieller Fits an jeweils 45 wassergesättigten Probekörpern; oben links: Beton A, Relaxationszeiten $T_{2,\text{kurz}}$ und $T_{2,\text{lang}}$; oben rechts: Beton A, Amplituden A_{kurz} und A_{lang} ; unten links: Beton B, Relaxationszeiten $T_{2,\text{kurz}}$ und $T_{2,\text{lang}}$; unten rechts: Beton B, Amplituden A_{kurz} und A_{lang} ,	51
Abbildung 4-5: Tiefenabhängige Summe der Amplituden ($A_{\text{kurz}} + A_{\text{lang}}$) zum Zeitpunkt $t = 0$; links: Beton A; rechts: Beton B	52
Abbildung 4-6: Tiefenabhängiges Porenvolumen; links: Beton A; rechts: Beton B	53
Abbildung 4-7: Wassergehalt über die Tiefe von gesättigten Probekörpern; links: Beton A; rechts: Beton B	54
Abbildung 4-8: Beton A; links: Signalzerfallskurve 2000 μm Messtiefe eines trockenen Probekörpers; rechts: gemittelte Signalzerfallskurve 2000 μm Messtiefe auf Basis von 45 Einzelkurven	55

Seite:

- Abbildung 4-9: Ergebnisse der bi-exponentiellen Fits an tiefenabhängig gemittelten Signalzerfallskurven: links: Beton A, Amplituden Akurz und Alang; rechts: Beton B, Amplituden Akurz und Alang 55
- Abbildung 4-10: links: Wassergehalt über die Tiefe von bei 23 °C /50 % r.F. getrockneten Probekörpern, Beton A und Beton B; rechts: Veränderung des Wassergehalts durch den Trocknungsprozess über die Tiefe, Beton A und Beton B 56
- Abbildung 4-11: Tiefenabhängige Mittelwerte und Standardabweichungen der ersten 10 Messwerte der Signalzerfallskurve (Amplitude) gemittelt über 45 Probekörper im trockenen Zustand; links: Beton A; rechts Beton B 57
- Abbildung 4-12: Amplituden-Tiefen Profile (Summe der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) zusammengesetzt aus oberflächennahen gemessenen Verläufen und anzunehmende weiteren Verlaufsformen für Beton A und Beton B aufgrund von Restfeuchte im **Kern** 57
- Abbildung 4-13: Porenradienverteilung über Quecksilberintrusion, Beton A 58
- Abbildung 4-14: Relaxationszeitspektren von wassergesättigtem Beton A; links: Spektren über die Tiefe gemittelter Signalzerfallskurven (45 Einzelkurven) in den Tiefen 1000, 2000 und 4000 µm (100 T2-Relaxationszeiten); rechts: Spektrum einer einzelnen Signalzerfallskurve (Recycle delay: 5000 ms, Echos: 2000) in 2000 µm Tiefe (500 T2-Relaxationszeiten) 59
- Abbildung 4-15: Tiefenabhängige Mittelwerte und Standardabweichungen der Amplitude auf Basis der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve; oben links: Beton A, n = 295 Probekörper (wassergesättigt); oben rechts : Beton B, n = 399 Probekörper (wassergesättigt); unten links: Beton A, n = 154 Probekörper (trocken); unten rechts: Beton B, n = 58 Probekörper (trocken) 62
- Abbildung 4-16: Amplituden-Tiefen Profile (Summe der ersten 110 Echos der Signalzerfallskurve) nach Applikation; links: Iso-Butyl-Trimethoxysilan; rechts: Iso-Octyl-Triethoxysilan 64
- Abbildung 4-17: Normiertes Integral der Amplitude bis zum Fußpunkt der Eindringkurve über die Zeit nach Applikation der Hydrophobierungsmittel 64
- Abbildung 4-18: Normiertes Integral der Amplitude über die Zeit; links: von bei Beginn der Messung mit Methanol, Ethanol und Dodecan gesättigten Probekörpern; rechts: nach der Applikation von Hydrophobierung 1, 2 und 3 65
- Abbildung 4-19: Normiertes Integral der Amplitude über die Zeit nach Applikation der Hydrophobierungen 6 und 7 66
- Abbildung 4-20: links: Einflussbereich (schraffierte Fläche) des Hydrophobierungsmittel 4 auf die wassergesättigten Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) eines Probekörpers; rechts: Bestimmung der hydrophoben Schichtdicke über einen Amplitudenwert von A = 100 67
- Abbildung 4-21: Erscheinungsformen der hydrophoben Schicht nach Bruchflächensprühtests; links: konstant dick; Mitte links: konstant dünn; Mitte rechts: schräg; rechts: wellig 68

Seite:

Abbildung 4-22: Mittelwerte und Standardabweichungen der hydrophoben Schichtdicken aller Hydrophobierungen auf Beton A Probekörpern; links: berechnet über eine Amplitude von $A = 100$; rechts: gemessen nach Besprühen der Bruchfläche mit Wasser 69

Abbildung 4-23: Mittelwerte und Standardabweichungen der hydrophoben Schichtdicken aller Hydrophobierungen auf Beton B Probekörpern, berechnet über eine Amplitude von $A = 100$ und gemessen nach Besprühen der Bruchfläche mit Wasser 70

Abbildung 4-24: links: zeitabhängige Amplituden-Tiefenprofile (Summe der ersten 110 Echos der Signalzerfallskurve) des eindringenden *n*-Octyl-Triethoxysilans; rechts: wassergesättigtes Profil nach Applikation und Reaktion des Hydrophobierungsmittels des in Abbildung 4-23 links dargestellten Probekörpers 71

Abbildung 4-25: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) wassergesättigter Probekörper nach Applikation sowie nach 4 Stunden bei 200 und 350 °C; links: *Iso-Butyl-Triethoxysilan*, Beton A; rechts: *Iso-Octyl-Triethoxysilan*, Beton A 73

Abbildung 4-26: links: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) nach Applikation des Hydrophobierungsmittels sowie nach 8, 15 und 27 Tagen Exposition; rechts: Oberfläche mit Wassertropfen nach 27 Tagen UV-Bestrahlung 74

Abbildung 4-27: Mittelwerte und Standardabweichungen der oberflächennahen Amplitude (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve, Messtiefe: 0 μm) aller Hydrophobierungen vor und nach der 27 tägigen Exposition; links: Beton A; rechts: Beton B 75

Abbildung 4-28: Karbonatisierungstiefenbestimmung an einem Probekörper der Versuchsreihe Karbonatisierung, Beton A, Hydrophobierung 7 (A-N-7-KK-3) nach 2 Monaten Lagerung bei 2 Vol.-% CO_2 76

Abbildung 4-29: links: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) des wassergesättigten Probekörpers (A-N-7-KK-3) vor und nach der Applikation der Hydrophobierung sowie nach 2 Monaten CO_2 Lagerung; rechts: Mittelwert und Standardabweichung der Veränderungen der hydrophoben Schichtdicke in μm der Hydrophobierungen 1 bis 7 bei der Applikation auf nicht karbonatisiertem Beton A 76

Abbildung 4-30: links: Porenraum eines hydrophobierten Portlandzementbetons vor der Karbonatisierung; rechts: Porenraum eines hydrophobierten Portlandzementbetons nach der Karbonatisierung (Hypothese) 77

Abbildung 4-31: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) wassergesättigter Probekörper vor und nach der Applikation der Applikation sowie nach 2 Monaten Exposition; links: *Iso-Butyl-Triethoxysilan* appliziert auf nicht karbonatisiertem Beton B; rechts: *Iso-Octyl-Triethoxysilan* appliziert auf nicht karbonatisiertem Beton B 78

Abbildung 4-32: Mittelwert und Standardabweichung der Veränderungen der hydrophoben Schichtdicke in μm der Hydrophobierungen 1 bis 7 bei der Applikation auf nicht karbonatisiertem Beton B 79

Seite:

- Abbildung 4-33: links: Porenraum eines hydrophobierten Hochofenzementbetons vor der Karbonatisierung; rechts: Porenraum eines hydrophobierten Hochofenzementbetons nach der Karbonatisierung (Hypothese) 79
- Abbildung 4-34: Wassertropfen auf Probekörperoberfläche (Beton B) nach 2 monatiger Exposition 80
- Abbildung 4-35: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve), zu verschiedenen Zeitpunkten vor und nach Applikation sowie Exposition; links: Methyl-Trimethoxysilan, Beton B; rechts: *Iso-Octyl-Triethoxysilan*, Beton B 82
- Abbildung 4-36: Herstellungs- und Messzeitplan der Hydratationsprobekörper 83
- Abbildung 4-37: Mittelwerte und Standardabweichungen der hydrophoben Schichtdicken (Beton A und Beton B) bestimmt anhand der NMR Messungen 10 Tage nach Applikation an Hydratations- und Referenzprobekörpern (Amplitude A = 100) 84
- Abbildung 4-38: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) wassergesättigter Probekörper der Serie Hydratation; links: *Iso-Butyl-Trimethoxysilan*, Beton A; rechts: *Iso-Octyl-Triethoxysilan*, Beton B 84
- Abbildung 4-39: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) wassergesättigter Probekörper; links: Serie Hydratation, ohne Hydrophobierung, Beton A; rechts: Referenz, *Iso-Octyl-Triethoxysilan*, Beton B 85
- Abbildung 4-40: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) wassergesättigter Probekörper; links: *Iso-Butyl-Trimethoxysilan*, Beton A vor und nach Karbonatisierung; rechts: *Iso-Octyl-Triethoxysilan*, Beton A vor und nach Trocknung 86
- Abbildung 4-41: grav. Messwerte nach Fußbadlagerung (Beton A, karbonatisiert) im Vergleich zu berechneten Vergleichskurven auf Basis unterschiedlicher Wasseraufnahmekoeffizienten 90
- Abbildung 4-42: Amplituden-Tiefenprofile (erstes Echo der Signalzerfallskurve) aufgenommen von der Rückseite des Probekörpers nach unterschiedlichen Saugzeiten, Beton A 91
- Abbildung 4-43: grav. Messwerte nach Test 11.4 (Beton A, karbonatisiert) im Vergleich zu berechneten Vergleichskurven auf Basis unterschiedlicher Wasseraufnahmekoeffizienten 91
- Abbildung 4-44: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) wassergesättigt und trocken vor Beginn der Fußbadlagerung sowie nach unterschiedlichen Saugzeiten, Beton A 92
- Abbildung 4-45: Amplituden-Tiefenprofile (erstes Echo der Signalzerfallskurve) wassergesättigt und trocken vor Beginn der Fußbadlagerung sowie nach unterschiedlichen Saugzeiten, Beton A 93
- Abbildung 4-46: Vergleich Integral der Amplitude (erstes Echo der Signalzerfallskurve) mit gravimetrisch bestimmter Gewichtsveränderung normiert auf den gesättigten Zustand 94

Seite:

Abbildung 4-47: gemittelte Messwerte von nicht karbonatisierten Referenzprobekörpern Beton A und aller Hydrophobierungen im Vergleich zu berechneten Vergleichskurven auf Basis unterschiedlicher Wasseraufnahmekoeffizienten 95

Abbildung 4-48: gemittelte Messwerte von nicht karbonatisierten Referenzprobekörpern Beton B und aller Hydrophobierungen im Vergleich zu berechneten Vergleichskurven auf Basis unterschiedlicher Wasseraufnahmekoeffizienten 95

Abbildung 4-49: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) wassergesättigt nach Applikation sowie nach 1 und 270 Tagen Fußbadlagerung, Referenzprobekörper, Beton A, Hydrophobierung Nr. 3 96

Abbildung 4-50: gemittelte Messwerte von bei der Applikation nicht karbonatisierten Probekörpern Beton A und aller Hydrophobierungen nach CO₂-Lagerung im Vergleich zu berechneten Vergleichskurven auf Basis unterschiedlicher Wasseraufnahmekoeffizienten 97

Abbildung 4-51: gemittelte Messwerte von bei der Applikation karbonatisierten Probekörpern Beton A und aller Hydrophobierungen nach CO₂-Lagerung im Vergleich zu berechneten Vergleichskurven auf Basis unterschiedlicher Wasseraufnahmekoeffizienten 98

Abbildung 4-52: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) wassergesättigt nach CO₂-Lagerung, Hydrophobierung Nr. 7; links: Beton A, bei der Applikation karbonatisiert, nach 1 und 246 Tagen Fußbadlagerung; rechts: Beton A, bei der Applikation nicht karbonatisiert, nach 1 und 300 Tagen Fußbadlagerung 98

Abbildung 4-53: gemittelte Messwerte von bei der Applikation karbonatisierten Probekörpern Beton B und aller Hydrophobierungen nach CO₂-Lagerung im Vergleich zu berechneten Vergleichskurven auf Basis unterschiedlicher Wasseraufnahmekoeffizienten 99

Abbildung 4-54: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve), Hydrophobierung Nr. 3, Beton B, bei der Applikation karbonatisiert, wassergesättigt nach CO₂-Lagerung und nach 1 und 246 Tagen Fußbadlagerung 99

Abbildung 4-55: gemittelte Messwerte von Probekörpern mit signifikant gestiegenem Wasseraufnahmekoeffizienten, bei der Applikation auf nicht karbonatisiertem Beton B und allen Hydrophobierungen nach CO₂-Lagerung im Vergleich zu berechneten Vergleichskurven auf Basis unterschiedlicher Wasseraufnahmekoeffizienten 100

Abbildung 4-56: gemittelte Messwerte (gegenüber der Referenz unauffällig) von bei der Applikation nicht karbonatisierten Probekörpern Beton B und aller Hydrophobierungen nach CO₂-Lagerung im Vergleich zu berechneten Vergleichskurven auf Basis unterschiedlicher Wasseraufnahmekoeffizienten 100

Abbildung 4-57: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve), Hydrophobierung Nr. 5, Beton B, bei der Applikation nicht karbonatisiert, wassergesättigt nach CO₂-Lagerung, vor Beginn sowie nach 1 und 244 Tagen Fußbadlagerung, Probekörper mit signifikant verändertem Wasseraufnahmekoeffizienten 101

Seite:

- Abbildung 4-58: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve), Hydrophobierung Nr. 3, Beton B, bei der Applikation nicht karbonatisiert, wassergesättigt nach CO₂-Lagerung, vor Beginn sowie nach 1, 8 und 262 Tagen Fußbadlagerung 102
- Abbildung 4-59: gemittelte Messwerte von bei der Applikation karbonatisierten Probekörpern Beton A und aller Hydrophobierungen nach UV-Bestrahlung im Vergleich zu berechneten Vergleichskurven auf Basis unterschiedlicher Wasseraufnahmekoeffizienten 103
- Abbildung 4-60: gemittelte Messwerte von bei der Applikation karbonatisierten Probekörpern Beton B und aller Hydrophobierungen nach UV-Bestrahlung im Vergleich zu berechneten Vergleichskurven auf Basis unterschiedlicher Wasseraufnahmekoeffizienten 104
- Abbildung 4-61: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve) , Beton A, Hydrophobierung Nr. 4: links: wassergesättigt nach UV-Bestrahlung sowie nach 1 und 141 Tagen Fußbadlagerung; rechts: nach 53 und 141 Tagen Fußbadlagerung 104
- Abbildung 4-62: gemittelte Messwerte von 5 Tage nach Betonage hydrophobierten Probekörpern Beton A, Hydrophobierungen 3 und 6, nach Wasserlagerung im Vergleich zu berechneten Vergleichskurven auf Basis unterschiedlicher Wasseraufnahmekoeffizienten 105
- Abbildung 4-63: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve); links: Beton A, nach 34 Tagen Hydratation sowie nach 1 und 173 Tagen Fußbadlagerung, Hydrophobierung 3; rechts: Beton A, nach 101 Tagen Hydratation sowie nach 1 und 150 Tagen Fußbadlagerung, Hydrophobierung 6 (Erläuterungen im Text) 106
- Abbildung 4-64: gemittelte Messwerte von bei der Applikation karbonatisierten Probekörpern, Beton B, Hydrophobierung Nr. 3, Applikationsmenge $\approx 55 \text{ g/m}^2$, hydrophobe Schichtdicke $> 3 \text{ mm}$, im Vergleich zu berechneten Vergleichskurven auf Basis unterschiedlicher Wasseraufnahmekoeffizienten 107
- Abbildung 4-65: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve), Hydrophobierung Nr. 3, Beton B, Applikation von $89,1 \text{ g/m}^2$, hydrophobe Schichtdicke $> 3 \text{ mm}$, wassergesättigt nach Applikation, sowie nach 1 und 8 Tagen Fußbadlagerung 107
- Abbildung 4-66: gemittelte Messwerte von bei der Applikation karbonatisierten Probekörpern, Beton B, Hydrophobierung Nr. 3, Applikationsmenge $\approx 55 \text{ g/m}^2$, $1 \text{ mm} < \text{hydrophobe Schichtdicke} < 3 \text{ mm}$, im Vergleich zu berechneten Vergleichskurven auf Basis unterschiedlicher Wasseraufnahmekoeffizienten 108
- Abbildung 4-67: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve), Hydrophobierung Nr. 3, Beton B, Applikation von $89,1 \text{ g/m}^2$, $1 \text{ mm} < \text{hydrophobe Schichtdicke} < 3 \text{ mm}$, wassergesättigt nach Applikation, vor Beginn sowie nach 1 und 6 Tagen Fußbadlagerung 108
- Abbildung 4-68: gemittelte Messwerte von bei der Applikation karbonatisierten Probekörpern, Beton B, Hydrophobierung Nr. 3, Applikationsmenge $\approx 55 \text{ g/m}^2$, hydrophobe Schichtdicke $< 1 \text{ mm}$, im Vergleich zu berechneten Vergleichskurven auf Basis unterschiedlicher Wasseraufnahmekoeffizienten 109

Seite:

Abbildung 4-69: Amplituden-Tiefenprofile (Mittelwert der ersten 10 Echos der Signalzerfallskurve), Hydrophobierung Nr. 3, Beton B, Applikation von 57,3 g/m², hydrophobe Schichtdicke < 1 mm, wassergesättigt nach Applikation, vor Beginn sowie nach 1, 2 und 3 Tagen Fußbadlagerung 110

Tabelle A-2: Hauptbestandteile der verwendeten Zemente

Hauptbestandteil	Beton A: CEM I 32,5 R		Beton B: CEM III/A 32,5 R	
	Gehalt bezogen auf			
	gipshaltig	gipsfrei	gipshaltig	gipsfrei
	M.-%			
1	3	4	5	6
Klinker	92,53	96,60	37,58	38,96
Hüttensand	0,00	0,00	58,87	61,04
Kalkstein	3,26	3,40	0,00	0,00
Kieselsäurehaltiger Füller	0,00	0,00	0,00	0,00
Erstarrungsregler	4,21	0,00	3,55	0,00
Summe	100	100	100	100

Tabelle A-3: Chemische Analyse der verwendeten Zemente

Bestandteil	Beton A: CEM I 32,5 R		Beton B: CEM III/A 32,5 R	
	Gehalt			
	getrocknet	geglüht	getrocknet	geglüht
	M.-%			
1	2	3	4	5
Gesamtschwefel als SO ₃ , CSA	2,63			
Gesamtkohlenstoff als CO ₂ , CSA	1,63			
CO ₂ , gravimetrisch				
Sulfid				
Chlorid	0,023		0,042	
Na ₂ O		0,11		0,25
MgO		1,62		3,87
Al ₂ O ₃		5,1		9,3
SiO ₂		21,43		28,83
P ₂ O ₅		0,22		0,19
SO ₃		2,95		4,94
K ₂ O		0,4		0,61
CaO		64,43		49,78
TiO ₂		0,28		0,84
V ₂ O ₅		0,01		0,01
Cr ₂ O ₃		0,01		0,01
MnO		0,06		0,19
Fe ₂ O ₃		2,42		1,097
Total		99,04		99,917

Tabelle A-4: Materialkennwerte der verwendeten Zemente

Zement	Dichte	Druckfestigkeit im Alter von			Erstarrungs- beginn	Erstarrungs- ende
		2 d	7 d	28 d		
	kg/m³	MPa			min	
1	2	3	4	5	6	7
CEM I 32,5 R	3140	18,0	36,6	45,2	180	225
CEM III/A 32,5 R	2980	12,5	28,7	45,3	225	275

Die verwendeten Zemente wurden in einer größeren Menge zentral vom Institut für Bauforschung der RWTH Aachen University beschafft und kamen im Rahmen mehrerer Projekte zum Einsatz. Bei Wareneingang lautete die Bezeichnung des Hochofenzements: CEM III/B 32,5 N. Aufgrund der Ergebnisse der chemischen Analyse und der ermittelten Materialkennwerte wurde die Bezeichnung intern auf: CEM III/A 32,5 R geändert.

Für die in Tabelle A-6 bis Tabelle A-15 verwendeten Probekörperbezeichnungen nach Zuordnung wurde eine Codierung gemäß Tabelle A-5 verwendet. Hierbei steht der erste Buchstabe für den Beton nach Tabelle 3-1, der zweite Buchstabe für den Grad der Karbonatisierung bei der Applikation der Hydrophobierung. Die darauf folgende Zahl gibt den Wirkstoff, die Applikationsmenge etc. nach Tabelle 3-3 sowie Tabelle A-5 an. Die dritte Buchstabengruppe gibt die Art der Lagerung (Einfluss) an. Zuletzt folgt die fortlaufende Nummerierung zur Unterscheidung von Probekörpern mit gleichen Rahmenbedingungen.

Tabelle A-5: Probekörpercodierung

Beton	Beton bei Applikation karbonatisiert	Hydrophobierung	Lagerung (Einfluss)	
A	A für ja	0*	T	Temperatur
B	N für nein	1	UV	UV Strahlung
		2	KK	CO ₂
		3	AL	Porenlösung
		4	HY	Hydratation
		5	DL	Referenz Wasseraufnahme
		6	SD	Geringere Applikationsmenge
		7	R	Referenz
		10**	V	Eindringverhalten (Hydrophobierung)
			FT	Frost-Tau-Wechsel***

* keine

** Methyl-Trimethoxysilan

***Die Lagerung „Frost-Tau-Wechsel“ wird im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet. Messungen wassergesättigt und trocken vor Applikation sowie zur erreichten hydrophoben Schichtdicke wurden jedoch in die Ergebnisse dieser Arbeit mit einbezogen.

Tabelle A-6: Probekörper

Exposition	Beton	Probekörperbezeichnung		bei Applikation karbonatisiert	Messungen
		erste Messung	nach Zuordnung		
Temperatur	A	N159	A-A-1-T-1	ja	5
		N142	A-A-1-T-2		5
		N146	A-A-2-T-1		5
		N147	A-A-2-T-2		5
		N160	A-A-3-T-1		5
		N153	A-A-3-T-2		5
		N140	A-A-4-T-1		5
		N157	A-A-4-T-2		5
		N144	A-A-5-T-1		6
		N164	A-A-5-T-2		7
		N158	A-A-6-T-1		7
		N155	A-A-6-T-2		7
		N141	A-A-7-T-1		6
		N150	A-A-7-T-2		6

Tabelle A-7: Probekörper

Exposition	Beton	Probekörperbezeichnung		bei Applikation karbonatisiert	Messungen
		erste Messung	nach Zuordnung		
UV-Strahlung & Schlagregen	A	N195	A-A-1-UV-1	ja	11
		N189	A-A-1-UV-2		9
		N188	A-A-1-UV-3		16
		N187	A-A-1-UV-4		8
		N208	A-A-2-UV-1		10
		N173	A-A-2-UV-2		9
		N186	A-A-2-UV-3		8
		N183	A-A-2-UV-4		8
		N191	A-A-3-UV-1		9
		N171	A-A-3-UV-2		8
		N185	A-A-3-UV-3		11
		N167	A-A-3-UV-4		19
		N170	A-A-4-UV-1		8
		N184	A-A-4-UV-2		18
		N182	A-A-4-UV-3		8
		N190	A-A-4-UV-4		20
		N169	A-A-5-UV-1		8
		N168	A-A-5-UV-2		8
		N165	A-A-5-UV-3		8
		N193	A-A-5-UV-4		17
		N215	A-A-6-UV-1		8
		N226	A-A-6-UV-2		9
		N227	A-A-6-UV-3		16
		N210	A-A-6-UV-4		8
		N211	A-A-7-UV-1		8
		N194	A-A-7-UV-2		9
		N218	A-A-7-UV-3		8
		N217	A-A-7-UV-4		8
UV-Strahlung & Schlagregen	B	N306	B-A-1-UV-2	ja	19
		N393	B-A-1-UV-3		19
		N340	B-A-1-UV-4		19
		N329	B-A-1-UV-6		18
		N339	B-A-2-UV-1		9
		N292	B-A-2-UV-2		17
		N398	B-A-2-UV-3		18
		N399	B-A-2-UV-4		18
		N243	B-A-3-UV-1		19
		N310	B-A-3-UV-2		9
		N290	B-A-3-UV-3		8
		N291	B-A-3-UV-4		8

Tabelle A-8: Probekörper

Exposition	Beton	Probekörperbezeichnung		bei Applikation karbonatisiert	Messungen
		erste Messung	nach Zuordnung		
UV-Strahlung & Schlagregen	B	N295	B-A-4-UV-1	ja	18
		N298	B-A-4-UV-2		16
		N348	B-A-4-UV-3		9
		N346	B-A-4-UV-4		17
		N325	B-A-5-UV-1		19
		N349	B-A-5-UV-2		18
		N326	B-A-5-UV-3		19
		N327	B-A-5-UV-4		8
		N318	B-A-6-UV-1		9
		N324	B-A-6-UV-2		19
		N392	B-A-6-UV-3		17
		N391	B-A-6-UV-4		7
		N343	B-A-7-UV-1		8
		N302	B-A-7-UV-2		19
		N305	B-A-7-UV-3		19
		N300	B-A-7-UV-4		8
CO ₂	A	N135	A-A-1-KK-1	ja	8
		N134	A-A-1-KK-2		15
		N132	A-A-1-KK-3		5
		N133	A-A-1-KK-4		5
		N430	A-N-1-KK-1	nein	30
		N429	A-N-1-KK-2		14
		N416	A-N-1-KK-3		13
		N419	A-N-1-KK-4		8
		N123	A-A-2-KK-1	ja	16
		N119	A-A-2-KK-2		7
		N151	A-A-2-KK-3		12
		N154	A-A-2-KK-4		5
		N427	A-N-2-KK-1	nein	19
		N428	A-N-2-KK-2		15
		N406	A-N-2-KK-3		28
		N423	A-N-2-KK-4		6
		N121	A-A-3-KK-1	ja	15
		N122	A-A-3-KK-2		7
		N148	A-A-3-KK-3		27
		N163	A-A-3-KK-4		5
		N425	A-N-3-KK-1	nein	7
		N426	A-N-3-KK-2		14
		N409	A-N-3-KK-3		12
		N410	A-N-3-KK-4		7

Tabelle A-9: Probekörper

Exposition	Beton	Probekörperbezeichnung		bei Applikation karbonatisiert	Messungen
		erste Messung	nach Zuordnung		
CO ₂	A	N111	A-A-4-KK-1	ja	15
		N110	A-A-4-KK-2		15
		N152	A-A-4-KK-3		5
		N131	A-A-4-KK-4		5
		N418	A-N-4-KK-1	nein	22
		N420	A-N-4-KK-2		18
		N404	A-N-4-KK-3		28
		N407	A-N-4-KK-4		9
		N117	A-A-5-KK-1	ja	8
		N118	A-A-5-KK-2		15
		N149	A-A-5-KK-3		13
		N156	A-A-5-KK-4		5
		N421	A-N-5-KK-1	nein	29
		N424	A-N-5-KK-2		20
		N403	A-N-5-KK-3		18
		N405	A-N-5-KK-4		6
		N125	A-A-6-KK-1	ja	14
		N126	A-A-6-KK-2		22
		N124	A-A-6-KK-3		14
		N120	A-A-6-KK-4		14
		N161	A-A-6-KK-5		5
		N162	A-A-6-KK-6		5
		N417	A-N-6-KK-1	nein	17
		N415	A-N-6-KK-2		14
		N412	A-N-6-KK-3		13
		N411	A-N-6-KK-4		6
		N402	A-N-6-KK-5		13
		N408	A-N-6-KK-6		14
		N129	A-A-7-KK-1	ja	15
		N130	A-A-7-KK-2		4
		N143	A-A-7-KK-3		12
		N145	A-A-7-KK-4		5
		N422	A-N-7-KK-1	nein	5
		N414	A-N-7-KK-2		19
		N413	A-N-7-KK-3		6

Tabelle A-10: Probekörper

Exposition	Beton	Probekörperbezeichnung		bei Applikation karbonatisiert	Messungen
		erste Messung	nach Zuordnung		
CO ₂	B	N270	B-A-1-KK-1	ja	12
		N271	B-A-1-KK-2		13
		N374	B-A-1-KK-3		13
		N381	B-A-1-KK-4		13
		N475	B-N-1-KK-3	nein	17
		N477	B-N-1-KK-4		26
		N632	B-N-1-KK-5		10
		N630	B-N-1-KK-6		10
		N272	B-A-2-KK-1	ja	13
		N273	B-A-2-KK-2		13
		N383	B-A-2-KK-3		13
		N376	B-A-2-KK-4		15
		N493	B-N-2-KK-3	nein	18
		N492	B-N-2-KK-4		18
		N636	B-N-2-KK-5		9
		N638	B-N-2-KK-6		9
		N274	B-A-3-KK-1	ja	11
		N275	B-A-3-KK-2		11
		N382	B-A-3-KK-3		15
		N379	B-A-3-KK-4		13
		N471	B-N-3-KK-1	nein	18
		N479	B-N-3-KK-3		27
		N624	B-N-3-KK-5		9
		N648	B-N-3-KK-6		9
		N276	B-A-4-KK-1	ja	11
		N277	B-A-4-KK-2		12
		N377	B-A-4-KK-3		10
		N380	B-A-4-KK-4		5
		N496	B-N-4-KK-1	nein	18
		N474	B-N-4-KK-2		27
		N642	B-N-4-KK-3		9
		N626	B-N-4-KK-4		9
		N278	B-A-5-KK-1	ja	13
		N279	B-A-5-KK-2		12
		N378	B-A-5-KK-3		23
		N380	B-A-5-KK-4		13
		N487	B-N-5-KK-1	nein	18
		N483	B-N-5-KK-2		17
		N640	B-N-5-KK-3		9
		N637	B-N-5-KK-4		9

Tabelle A-11: Probekörper

Exposition	Beton	Probekörperbezeichnung		bei Applikation karbonatisiert	Messungen
		erste Messung	nach Zuordnung		
CO ₂	B	N280	B-A-6-KK-1	ja	13
		N281	B-A-6-KK-2		13
		N389	B-A-6-KK-3		5
		N388	B-A-6-KK-4		14
		N495	B-N-6-KK-1	nein	21
		N481	B-N-6-KK-2		27
		N622	B-N-6-KK-3		8
		N649	B-N-6-KK-4		8
		N282	B-A-7-KK-1	ja	13
		N283	B-A-7-KK-2		14
		N387	B-A-7-KK-3		22
		N384	B-A-7-KK-4		13
		N494	B-N-7-KK-1	nein	19
		N473	B-N-7-KK-2		20
		N646	B-N-7-KK-3		10
		N645	B-N-7-KK-4		8
Alkalien	B	N238	B-A-1-AL-1	ja	11
		N245	B-A-1-AL-2		10
		N246	B-A-2-AL-1		11
		N247	B-A-2-AL-2		10
		N253	B-A-3-AL-1		10
		N254	B-A-3-AL-2		10
		N260	B-A-4-AL-1		10
		N264	B-A-4-AL-2		9
		N267	B-A-5-AL-1		12
		N287	B-A-5-AL-2		10
		N288	B-A-6-AL-1		10
		N289	B-A-6-AL-2		10
		N341	B-A-7-AL-1		9
		N307	B-A-7-AL-2		10
		N309	B-A-10-AL-1		16
		N335	B-A-10-AL-2		9
		N370	B-A-10-AL-3		11
		N308	B-A-10-AL-4		10
		N268	B-A-10-AL-5		7
		N240	B-A-10-AL-6		13
		N241	B-A-10-AL-7		8
		N242	B-A-10-AL-8		6

Tabelle A-12: Probekörper

Exposition	Beton	Probekörperbezeichnung		bei Applikation karbonatisiert	Messungen
		erste Messung	nach Zuordnung		
Hydratation	A	A-A-3-HY-1 ^a	A-A-3-HY-1 ^a	nein	8
		A-A-3-HY-2 ^a	A-A-3-HY-2 ^a		7
		A-N-3-HY-1	A-N-3-HY-1		8
		A-N-3-HY-2	A-N-3-HY-2		10
		A-N-3-HY-10	A-N-3-HY-10		22
		A-N-3-HY-11	A-N-3-HY-11		21
		A-N-3-HY-21	A-N-3-HY-21		5
		A-N-3-HY-22	A-N-3-HY-22		7
		A-N-3-HY-23	A-N-3-HY-23		16
		A-N-3-HY-24	A-N-3-HY-24		6
		A-N-3-HY-25	A-N-3-HY-25		17
		A-N-3-HY-27	A-N-3-HY-27		6
		A-N-3-HY-28	A-N-3-HY-28		16
		A-N-3-HY-29	A-N-3-HY-29		6
		A-N-3-HY-30	A-N-3-HY-30		16
		A-N-3-HY-31	A-N-3-HY-31		16
		A-A-6-HY-1 ^a	A-A-6-HY-1 ^a		7
		A-A-6-HY-2 ^a	A-A-6-HY-2 ^a		7
		A-A-6-HY-3 ^a	A-A-6-HY-3 ^a		7
		A-N-6-HY-1	A-N-6-HY-1		12
		A-N-6-HY-2	A-N-6-HY-2		11
		A-N-6-HY-3	A-N-6-HY-3		10
		A-N-6-HY-4	A-N-6-HY-4		14
		A-N-6-HY-5	A-N-6-HY-5		11
		A-N-6-HY-6	A-N-6-HY-6		11
		A-N-6-HY-7	A-N-6-HY-7		10
		A-N-6-HY-8	A-N-6-HY-8		10
		A-N-6-HY-9	A-N-6-HY-9		11
		A-N-6-HY-10	A-N-6-HY-10		21
		A-N-6-HY-11	A-N-6-HY-11		19
		A-N-6-HY-12	A-N-6-HY-12		11
		A-N-6-HY-13	A-N-6-HY-13		12
		A-N-6-HY-14	A-N-6-HY-14		11
	B	B-N-3-HY-1	B-N-3-HY-1		8
		B-N-3-HY-2	B-N-3-HY-2		10
		B-N-3-HY-3	B-N-3-HY-3		9
		B-N-6-HY-1	B-N-6-HY-1		7
		B-N-6-HY-2	B-N-6-HY-2		7
		B-N-6-HY-3	B-N-6-HY-3		8

^a falsche Deklaration

Tabelle A-13: Probekörper

Exposition	Beton	Probekörperbezeichnung		bei Applikation karbonatisiert	Messungen
		erste Messung	nach Zuordnung		
Referenz Wasseraufnahme	A	N550	A-N-1-DL-1	nein	17
		N571	A-N-1-DL-2		13
		N545	A-N-2-DL-1		13
		N562	A-N-2-DL-2		15
		N566	A-N-3-DL-1		15
		N554	A-N-3-DL-2		15
		N560	A-N-4-DL-1		15
		N561	A-N-4-DL-2		14
		N572	A-N-5-DL-1		15
		N569	A-N-5-DL-2		13
		N539	A-N-6-DL-1		14
		N555	A-N-6-DL-2		13
		N568	A-N-7-DL-1		13
		N558	A-N-7-DL-2		13
	B	N485	B-N-1-DL-1		15
		N488	B-N-1-DL-2		15
		N491	B-N-2-DL-1		15
		N486	B-N-2-DL-2		14
		N480	B-N-3-DL-1		13
		N497	B-N-4-DL-1		13
		N489	B-N-5-DL-1		15
		N490	B-N-6-DL-1		13
		N484	B-N-7-DL-1		15
Applikationsmenge < 128 g/m ²	B	N891	B-A-3-SD-1	ja	20
		N908	B-A-3-SD-2		23
		N783	B-A-3-SD-3		19
		N913	B-A-3-SD-4		18
		N902	B-A-3-SD-5		23
		N916	B-A-3-SD-6		19
		N872	B-A-3-SD-7		23
		N869	B-A-3-SD-9		23
		N888	B-A-3-SD-10		19
		N904	B-A-3-SD-11		12
		N874	B-A-3-SD-12		19
		N901	B-A-3-SD-13		13
		N871	B-A-3-SD-14		11
		N880	B-A-3-SD-15		11
		N882	B-A-3-SD-16		13
		N992	B-A-3-SD-18		11
		N917	B-A-3-SD-19		13
		N883	B-A-3-SD-20		11
		N881	B-A-3-SD-21		18
		N889	B-A-3-SD-22		12

Tabelle A-14: Probekörper

Exposition	Beton	Probekörperbezeichnung		bei Applikation karbonatisiert	Messungen
		erste Messung	nach Zuordnung		
Referenz	A	N744	A-A-0-R-5	ja	21
		N745	A-A-0-R-10		6
		A-N-0-R-1	A-N-0-R-1	nein	6
		A-N-0-R-26	A-N-0-R-26		8
		A-N-0-R-32	A-N-0-R-32		5
Referenz	B	N926	B-A-0-R-10	ja	7
Eindringverhalten	A	N576	A-A-1-V-1	ja	44
		N593	A-A-2-V-1		44
		N606	A-A-3-V-1		43
		N578	A-A-4-V-1		43
		N589	A-A-4-V-2		62
		N546	A-A-5-V-1		48
		N588	A-A-5-V-2		53
		N220	A-A-7-V-1		84
		N544	A-A-10-V-1		13
		N585	A-A-10-V-2		13
	B	N396	B-A-3-V-1	ja	34
Frost-Tau-Wechsel	A	N138	A-A-1-FT-1	ja	26
		N431	A-A-1-FT-2		5
		N102	A-A-1-FT-3		6
		N127	A-A-2-FT-1		20
		N432	A-A-2-FT-2		10
		N112	A-A-2-FT-3		4
		N437	A-A-3-FT-1		41
		N433	A-A-3-FT-2		4
		N109	A-A-3-FT-3		5
		N128	A-A-4-FT-1		10
		N434	A-A-4-FT-2		7
		N103	A-A-4-FT-3		4
		N116	A-A-5-FT-1		5
		N435	A-A-5-FT-2		10
		N114	A-A-5-FT-3		9
		N136	A-A-6-FT-1		38
		N436	A-A-6-FT-2		5
		N104	A-A-6-FT-3		4
		N108	A-A-7-FT-1		10
		N101	A-A-7-FT-2		4
		N115	A-A-7-FT-3		9

Tabelle A-15: Probekörper

Exposition	Beton	Probekörperbezeichnung		bei Applikation karbonatisiert	Messungen
		erste Messung	nach Zuordnung		
Frost-Tau-Wechsel	B	N373	B-A-1-FT-3	ja	8
		N338	B-A-1-FT-5		7
		N366	B-A-1-FT-6		6
		N364	B-A-1-FT-7		6
		N372	B-A-2-FT-1		6
		N351	B-A-2-FT-2		11
		N352	B-A-2-FT-3		6
		N353	B-A-2-FT-4		6
		N371	B-A-3-FT-1		6
		N355	B-A-3-FT-2		6
		N361	B-A-3-FT-3		11
		N359	B-A-3-FT-4		7
		N358	B-A-4-FT-1		6
		N360	B-A-4-FT-2		6
		N362	B-A-4-FT-3		36
		N363	B-A-4-FT-4		6
		N357	B-A-5-FT-1		6
		N365	B-A-5-FT-2		6
		N332	B-A-5-FT-3		7
		N333	B-A-5-FT-4		6
		N354	B-A-6-FT-1		6
		N334	B-A-6-FT-2		6
		N336	B-A-6-FT-3		11
		N337	B-A-6-FT-4		6
		N356	B-A-7-FT-1		6
		N369	B-A-7-FT-2		6
		N368	B-A-7-FT-3		11
		N367	B-A-7-FT-4		11