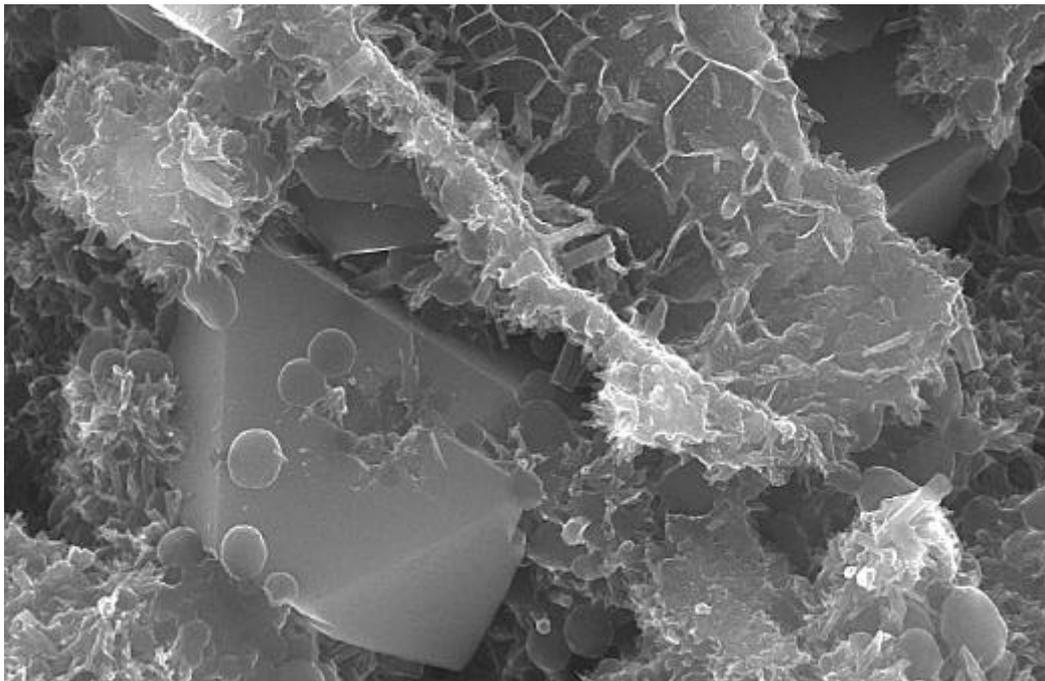


Andrea Dimmig

**Einflüsse von Polymeren auf die
Mikrostruktur und die Dauerhaftigkeit
kunststoffmodifizierter Mörtel (PCC)**



Dissertation

Einflüsse von Polymeren auf die Mikrostruktur und die Dauerhaftigkeit kunststoffmodifizierter Mörtel (PCC)

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur

an der Fakultät Bauingenieurwesen der
Bauhaus-Universität Weimar

vorgelegt von
Andrea Dimmig
aus Weimar

Gutachter: 1. Prof. Dr.-Ing. habil. J. Stark
 2. Prof. Dr.-Ing. habil. W.-P. Ettl
 3. Dr. B. Rothenhäußer

Tag der Disputation: 14. Mai 2002

Vorwort

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am F.A.Finger-Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität Weimar. Die Ergebnisse basieren zu einem Teil auf Untersuchungen, die von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 524 gefördert wurden.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. J. Stark für die Motivation zur Anfertigung dieser Arbeit, sowie für die fachliche Betreuung, produktiven Diskussionen und sein reges Interesse. Gleichmaßen bedanke ich mich bei Herrn Dr. Rothenhäuber und Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. W.-P. Ettl für das Interesse, die Diskussionsbereitschaft und die Begutachtung der Arbeit.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern herzlich bedanken, die mich aktiv durch fachliche Diskussionen bzw. bei der praktischen Realisierung der Arbeit oder auch nur durch ihr Wohlwollen unterstützt haben. In diesem Zusammenhang möchte ich Frau Dabbert, Frau Pleißner, Herrn Bode, Frau Dr. Stark, Herrn Dr. Freyburg, Herrn Dr. Möser, Frau Michalke, Frau Schmiedel, Herrn Wagner und Herrn Erfurt nennen.

Meiner Familie danke ich für ihre unendliche Geduld.

Weimar, im Juli 2002

Andrea Dimmig

Inhaltsverzeichnis

1	<i>Einleitung</i>	1
2	<i>Literaturübersicht</i>	3
2.1	Dauerhaftigkeit von PCC	15
2.1.1	Carbonatisierungswiderstand	16
2.1.2	Chlorid-Widerstand	22
2.1.3	Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand	27
2.1.4	Sulfat-Widerstand	40
2.1.5	Widerstand gegen umweltgefährdende Flüssigkeiten und Gase	49
2.1.6	Haftverbund von PCC	53
2.2	Wechselwirkungen von Gefüge und Eigenschaften	55
3	<i>Experimentelle Untersuchungen</i>	72
3.1	Charakterisierung der Kunststoffkomponenten	72
3.1.1	Charakterisierung mittels IR-Spektroskopie	72
3.1.2	Charakterisierung mittels Lasergranulometrie	72
3.2	Charakterisierung der Mörtel	74
3.2.1	Bestimmung der Frischmörtelkennwerte	74
3.2.2	Bestimmung der Festmörtelkennwerte	74
3.2.3	Prüfung des Frost-Tausalz-Widerstandes	76
3.2.4	Prüfung der Chemikalienbeständigkeit und des Carbonatisierungswiderstandes	77
3.2.5	Kalorimetrische Untersuchungen	78
3.2.6	Analytische Untersuchungen	78
3.2.7	Bestimmung der Porengrößenverteilung	79
3.2.8	Untersuchungen zur Mikrostruktur	79
3.3	Materialien	80
3.3.1	Zemente und Zuschläge	80
3.3.2	Kunststoffkomponenten	82
3.3.3	Mischungsentwurf, Herstellung und Lagerung der Probekörper	85
4	<i>Ergebnisse</i>	89
4.1	Untersuchungen zur Ausbildung der Mikrostruktur im frühen Stadium der Erhärtung der PCC	89
4.1.1	Lasergranulometrie	91
4.1.2	Mikroskopie mittels ESEM	99
4.1.3	Röntgendiffraktometrie	112
4.1.4	Untersuchung der Porenlösungen	116
4.2	Charakterisierung der PCC	121
4.2.1	Frischmörteleigenschaften	121
4.2.2	Festmörteleigenschaften	125
4.2.3	Frost-Tausalz-Widerstand	137
4.2.4	Chemische Beständigkeit	143
4.2.5	Carbonatisierungswiderstand	148

4.2.6	Haftverbund	149
4.3	Charakterisierung der Mikrostruktur der Mörtel	158
5	<i>Zusammenfassung</i>	168
6	<i>Literaturverzeichnis</i>	173

Bezeichnungen

Abkürzungen der Zementchemie

A	Al_2O_3
C	CaO
F	Fe_2O_3
H	H_2O
S	SiO_2
$\bar{\text{S}}$	SO_3

Abkürzungen der Polymerchemie

EVA	Ethylen-Vinylacetat
MMA/BA	Methymethacrylat-Butylacrylat
PA	Polyacrylat
PAE	Polyacrylsäureester
PBA	Polybutadienalkohol
PE	Polyethylen
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVAC	Polyvinylacetat
PVC	Polyvinylchlorid
PVOH	Polyvinylalkohol
SBR	Styren-Butadien-Rubber
St/BA	Styren-Butylacrylat
VA/VeoVa	Vinylacetat-Vinylcarboxylat
VP	Vinylpyrrolidon

Abkürzungen für Messmethoden

CDF	Capillary suction of Deicing solution and Freeze thaw test
CIF	Capillary suction, Internal damage and Freeze thaw test
DCA	Differentialkalorimetrie
DTA	Differenzthermoanalyse
DTG	Derivative Thermogravimetrie
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
REM	Rasterelektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
XRD	Röntgendiffraktometrie

Formelzeichen und Abkürzungen

A	Abwitterung
A_o	spezifische Oberfläche
AF	Abstandsfaktor
α_H	Hydratationsgrad
AFm	eisenhaltiges Monosulfat
AFt	eisenhaltiges Trisulfat
BSK	Biogene Schwefelsäurekorrosion
CEM	Zement
d	Tag
E	relativer dynamischer E-Modul
EB	Erstarrungsbeginn
ECC	Epoxy Cement Concrete oder Epoxy-modified Cement Concrete
EE	Erstarrungsende
eF	erhöhter Frostwiderstand von Zuschlag
eFT	erhöhter Frost-Taumittel-Widerstand von Zuschlag
EH	Härter für Epoxidharze
EP	Epoxidharz
FM	Fließmittel
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer
FTSW	je nach Zusammenhang Frost-Tausalz-Widerstand bzw. Frost-Tausalz-Wechsel
FTW	je nach Zusammenhang Frost-Tau-Widerstand bzw. Frost-Tau-Wechsel
ggf.	gegebenenfalls
G	Gesamtporosität, bestimmt mittels Quecksilberhochdruckporosimetrie
GP	Gelporen
GV	Glühverlust
h	Stunde
HOZ	Hochofenzement
HS	Kennzeichnung hoher Sulfatwiderstand des Zementes
IR	Infrarot
KP	Kapillarporen
LA	NaCl-Lösungsaufnahme
L 300	Mikroluftporengehalt im Festbeton
LMC	Latex-modified Concrete
LP	Luftporen
min	Minute
mind.	mindestens
MFT	Mindestfilmbildungstemperatur
P	Gesamtporosität, berechnet aus Roh- und Reindichte
PCC	Polymer Cement Concrete oder Polymer-modified Cement Concrete
PCM	Polymermodified Cement Mortar
pH	negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität
PZ	Portlandzement
p/z	Polymer/Zement-Wert
r	Porenradius

RBZ	Biegezugfestigkeit
RD	Druckfestigkeit
RGB	Radius-Gefrierpunkt-Beziehung
ρ	Reindichte
ρ_{roh}	Rohdichte
SEM	Scanning Electron Microscope
T	Temperatur
TV	Trockenverlust
u.a.	unter anderem
v	Variationskoeffizient
WA	Wasseranspruch
w/p	Wasser/Polymer-Wert
WRV	Wasserrückhaltevermögen
w/z	Wasser/Zement-Wert
z.B.	zum Beispiel
z.T.	zum Teil

1 Einleitung

Im Zuge der Entwicklung von Bauwerkstoffen zur Verbesserung der Langlebigkeit von Bauteilen und Bauwerken haben sich die kunststoffmodifizierten Mörtel und Betone fest etabliert. Zunehmende Bedeutung erfahren die kunststoffmodifizierten Mörtel in den Bereichen der Betoninstandsetzung und selbst im Neubau, wo sie bevorzugt bei erhöhten chemischen und mechanischen Nutzungsbeanspruchungen eingesetzt werden. Neben den vielen positiven sind auch negative Erfahrungen bei der Applikation und Nutzung dieser speziellen Baustoffgruppe gemacht worden. Nicht nur durch die Resultate in der Baupraxis, sondern auch aus den im nachfolgenden Kapitel dargestellten wissenschaftlichen Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit und Mikrostruktur der PCC wird deutlich, dass die Zusammenhänge von makroskopischen und mikroskopischen Eigenschaften unzureichend oder auch widersprüchlich dargestellt respektive nicht betrachtet werden. Die makroskopischen Eigenschaften beinhalten hierbei sowohl Frisch- als auch Festmörtelkennwerte, wie etwa die Biegezug- und die Druckfestigkeit, als auch Kennwerte, welche die Dauerhaftigkeit charakterisieren, beispielsweise den Frost-Tausalz-Widerstand und den Carbonatisierungswiderstand. Die mikroskopischen Eigenschaften betreffen die Strukturausbildung von organischen und anorganischen Phasen im Mörtel.

Ziel dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zur Aufklärung der Zusammenhänge von Mikrostruktur und Eigenschaften der kunststoffmodifizierten Mörtel zu leisten. Diese Schrift widmet sich dabei neben Betrachtungen zur Ausbildung der Mikrostruktur insbesondere den Aspekten der Dauerhaftigkeit der kunststoffmodifizierten Mörtel. Dabei steht die Frage im Vordergrund, inwieweit die Kunststoffkomponenten die Mikrostruktur und damit die Langlebigkeit der Mörtel determinieren. Ein weiterer Schwerpunkt der Untersuchungen besteht in der Beantwortung der Frage, ob durch die Kunststoffmodifizierung die Dauerhaftigkeit von Mörteln wirksamer beeinflusst werden kann, als dies mit betontechnologischen Maßnahmen, wie niedriger Wasser/Zement-Wert und gute Nachbehandlung, möglich ist.

Zur Realisierung dieser Ziele wurden für die Untersuchungen der Mörtel handelsübliche Komponenten ausgewählt, wie sie auch in der Baupraxis Anwendung finden. Dies betrifft sowohl die Zemente als auch die Kunststoffkomponenten, von denen zwei eine vergleichbare Zusammensetzung aber unterschiedliche Lieferformen aufweisen. Für die Untersuchungen zur Aufklärung der Ausbildung der Mikrostruktur wurden zusätzlich Klinkerminerale und eine Sprühhilfe, welche für die Herstellung von pulvrigen

Polymeren notwendig ist, eingesetzt. Weiterhin sollten die Variation der Zusammensetzung der Mischungen und deren unterschiedliche Expositionen verschiedene Strukturen zur Folge haben. Hierfür wurden neben der Kunststoffkomponente und der Zementart der Polymer/Zement-Wert und der Wasser/Zement-Wert variiert. Die Lagerungsbedingungen der Mörtel wurden so gewählt, dass zum einen die Strukturausbildung der organischen Phase (Trockenlagerung) und zum anderen die der anorganischen Phase (Wasserlagerung) bevorzugt erfolgen konnte. Hinzu kam eine Kombination aus beiden Expositionen.

Die Ausbildung der Mikrostruktur wurde hauptsächlich mittels Rasterelektronenmikroskopie und Quecksilberhochdruckporosimetrie charakterisiert. Einige Systeme konnten mit dem Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) und einem Lasergranulometer untersucht werden, um die Strukturausbildung unmittelbar nach dem Mischen der Komponenten charakterisieren zu können.

Zur Beschreibung der Mörtel wurden die Frischmörteleigenschaften Konsistenz, Konsistenzänderung, Luftgehalt und Wasserrückhaltevermögen bestimmt. Die üblichen Festmörteleigenschaften Rohdichte, dynamischer E-Modul, Biege- und Druckfestigkeit wurden ebenfalls geprüft. Zur Bewertung der Dauerhaftigkeit der PCC wurden der Frost-Tausalz-Widerstand, die Beständigkeit gegen sulfathaltige Wasser, Schwefelsäure sowie Chloridlösung und Kohlendioxid bestimmt. Ein weiterer Abschnitt ist den Untersuchungen zum Haftverbund dieser Mörtel zu einem Beton definierter Festigkeitsklasse gewidmet.

Die Ausbildung der Mikrostruktur der PCC wird dargestellt in Wechselwirkung zu der Zusammensetzung und dem Gehalt der modifizierenden Kunststoffe, zu den resultierenden mechanischen Eigenschaften, zu der Dauerhaftigkeit gegenüber betonangreifenden Flüssigkeiten und Gasen, zu dem Einfluss der Exposition sowie zu den Verbundeigenschaften.

Der überwiegende Teil der Untersuchungen konnte im Rahmen des Teilprojektes B3 „Dauerhaftigkeit von polymermodifizierten Baustoffen“ des von der DFG geförderten Sonderforschungsbereiches 524 „Werkstoffe und Konstruktionen für die Revitalisierung von Bauwerken“ realisiert werden.

2 Literaturübersicht

Es soll zunächst geklärt werden, was unter *kunststoffmodifizierten Mörteln – PCC* in dieser Arbeit zu verstehen ist.

Bei der Einteilung von Betonen mit Kunststoffen bilden die kunststoffmodifizierten Betone eine große Untergruppe. Eine Unterscheidung der Betone mit Kunststoffen kann getroffen werden in

- | | |
|---------------------------------|---|
| ▪ Reaktionsharzbeton | Reaktionsharze sind einziges Bindemittel, |
| ▪ Kunststoffmodifizierter Beton | Zement und Kunststoff erfüllen im Idealfall gemeinsam die Bindemittelfunktion, |
| ▪ Kunststoffgetränkter Beton | Kunststoff füllt die Kapillarporen eines zementgebundenen, bereits erhärteten Betons. [1] |

Diese Einteilung ist die in der nationalen und internationalen Fachliteratur am häufigsten getroffene.

PCC ist die Abkürzung der englischen Bezeichnung Polymer Cement Concrete oder auch Polymer-modified Cement Concrete, welche eine Gruppe der Beton-Polymer-Zusammensetzungen (Concrete Polymer Composite: CPC) nach Ohama [2] darstellt. Es wird in diesem Zusammenhang zwischen Beton (Polymer-modified Cement Concrete: PCC) und Mörtel (Polymer-modified Cement Mortar: PCM) unterschieden. Im allgemeinen handelt es sich bei den modifizierenden Kunststoffen/Polymeren um wässrige Dispersionen oder redispergierbare Pulver, welche sowohl zement- als auch wasserverträglich sein müssen.

Metha und Monteiro [3] bezeichnen die mit wässrigen Dispersionen modifizierten Betone als LMC: Latex Modified Concrete. Eine Abkürzung, welche sich in der internationalen Fachliteratur nicht durchgesetzt hat. Der Einsatz von Kunststoffen soll hier ausschließlich die Frischbetoneigenschaften, wie Konsistenz, Wasserrückhaltevermögen, Entmischungs- und Blutungsneigung beeinflussen.

Eine Untergruppe der PCC sind die ECC: Epoxy Cement Concrete oder Epoxy-modified Cement Concrete. Bei dieser Stoffgruppe werden die in Wasser emulgierten Gemische aus Epoxidharz und Härter dem Frischbeton bzw. –mörtel zugegeben. Die chemische Erhärtungsreaktion von Harz und Härter, welche unmittelbar bei der

Mischung dieser Komponenten einsetzt, verläuft idealer Weise parallel zur Zementerhärtung. [4, 5, 6]

Durchaus gängige Praxis ist es, jegliche Art von Mörtel oder Beton, welchen Kunststoffe zugesetzt wurden, als kunststoffmodifiziert oder gar kunststoffvergütet zu bezeichnen, unabhängig von der Funktion, die der Kunststoff übernimmt.

Nach der Richtlinie(RILI)-SIB des DAfStb [7] werden unter PCC Zementmörtel bzw. Beton mit Kunststoffzusatz sowie einem Größtkorndurchmesser des Zuschlags von maximal 8 mm verstanden und einheitlich als Mörtel bezeichnet. Dabei soll der Polymergehalt 5 % der Gesamttrockenmasse nicht überschreiten. Die ZTV-SIB 90 des BMV [8] fasst den Begriff noch weiter und definiert PCC (Polymer-Cement-Concrete) als Zementmörtel bzw. -beton mit Kunststoffzusatz.

Die aufgeführten Technischen Regelwerke gestatten zwar einen großzügigen Umgang mit der Bezeichnung kunststoffmodifizierter Mörtel/Beton, formulieren aber hohe Anforderungs- bzw. Prüfkriterien, welche einen guten Qualitätsstandard dieser Baustoffe sichern. [9]

In den nachfolgenden Ausführungen wird zwischen kunststoffmodifizierten Mörteln und Beton keine begriffliche Unterscheidung getroffen und generalisierend die Bezeichnungen PCC bzw. ECC für epoxidmodifizierte Systeme gewählt.

Die Anwendungen von Bitumen [10] außer acht lassend, welche sich bereits vor unsere Zeitrechnung datieren lassen, sind die Versuche, zementgebundene Baustoffe mit organischen, polymeren Stoffen zu kombinieren eng mit der Entwicklung der Polymerchemie verknüpft. Bereits im Jahre 1923 erhielt der Brite Cresson [11] ein Patent über eine Kombination aus Portlandzement und Kautschuk-Latex, wobei der Zement hier noch die Rolle eines reaktiven Füllstoffes übernahm. Das erste Patent, welches polymermodifizierte Systeme beschreibt, wurde ein Jahr später von Lefebure [12] veröffentlicht. Hier waren die ersten Ansätze zu finden, Mörtel oder Beton mit natürlichen Gummilatices zu modifizieren. Im Jahre 1932 beschrieb ein ebenfalls Britisches Patent [13] den Einsatz von synthetischem Latex in Mörtel und Beton.

Mit der Entwicklung der Bauchemie wurden bereits seit wenigen Jahrzehnten ernst zu nehmende Versuche unternommen, zementgebundene Baustoffe durch den Zusatz von Polymeren zu verbessern bzw. speziellen Anwendungen zu öffnen. Bereits in den 50er Jahren wurden systematische Arbeiten durchgeführt, die sich zum damaligen Zeitpunkt im wesentlichen auf das Labor beschränkten. Diese Versuche wurden zunächst mit Dispersionen auf der Basis von Polyvinylacetat (PVAC) durchgeführt [14, 15]. Trotz der teilweise erheblichen Verbesserung verschiedener Eigenschaften, es seien hier nur die Zug- und die Haftscherfestigkeit genannt, erfüllten sich zunächst die hohen Erwartungen an diese modifizierten Baustoffe nicht. Verantwortlich dafür war in erster Linie die große Empfindlichkeit dieser ersten Polymere gegen Feuchtigkeit, vor allem

in Verbindung mit der hohen Alkalität der zementösen Baustoffe. Quellerscheinungen sowie die Verseifung der Polymere führten zu erheblichen Eigenschaftseinbußen.

Die ersten Baustoffe wurden 1961 beschrieben, denen zur Verbesserung ihrer Eigenschaften Epoxidharzemulsionen zugesetzt wurden [16]. Diese konnten jedoch nicht die für bautechnische Zwecke verlangten Anforderungen erfüllen. Weitere Forschungen mit epoxidmodifizierten Mörteln bzw. Beton wurden vorerst eingestellt. In den 70er und 80er Jahren entwickelte die chemische Industrie neue, leistungsfähigere Harz-Härter-Systeme.

Der Gedanke, Kunststoffe mit den vorhandenen Baustoffen zu kombinieren, wurde durch die Notwendigkeit Betoninstandsetzungssysteme zu verwenden, die nicht nur den ursprünglichen Zustand wieder herstellen, sondern darüber hinaus die „Lebensdauer“ des Bauwerkes erheblich verlängern sollen, neu aufgegriffen. Die Tatsache, dass durch einen Kunststoffzusatz die Eigenschaften von Mörteln und Beton signifikant beeinflusst werden können, löste besonderes Interesse aus und führte zur vor allem anwendungstechnisch orientierten Zusammenarbeit von chemischer und Baustoffindustrie. [17, 18, 19]

Aus den Erfahrungen dieser beispielhaft genannten Untersuchungen heraus wurde eine neue Generation von Dispersionen entwickelt, die nicht nur für die Instandsetzung, sondern auch für den Neubau Bedeutung erlangt haben. Hier seien vor allem modifizierte Mörtel für Außenputze im Mauerwerksbau, Fliesenverlegemörtel und Mörtel für Industriefußböden genannt.

Heute werden überwiegend Trockenmörtel verwendet, bei denen Zement, i.d.R. Portlandzement, Zuschläge und pulverförmige Polymere neben anderen Zusätzen bereits werkseitig gemischt sind und so eine problemlose Anwendung ermöglichen sollen. Komplizierter stellt sich der Gebrauch von thermoplastischen oder Epoxid-Dispersionen dar. Diese müssen auf der Baustelle, also vor Ort, als ein- oder zweikomponentige Flüssigkeiten dem Trockengemisch aus Zement und Zuschlag zugesetzt werden. Somit ist das Risiko von Verarbeitungsfehlern deutlich erhöht.

Durch die Zugabe von Kunststoffen sollen bei den modifizierten Mörteln sowohl die Frisch- als auch die Festmörteleigenschaften günstig beeinflusst werden. Insbesondere werden die Verarbeitbarkeit, das Wasserrückhaltevermögen, die Dehnfähigkeit und die Haftscherfestigkeit verbessert. [16, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27]

Die Erhärtungsprozesse von Polymerdispersion und Zement können gleichzeitig oder gestaffelt erfolgen. Das sich in Abhängigkeit von Polymerart, -gehalt, reaktiven Eigenschaften und Wechselwirkungen ausbildende Stoffgefüge und die Mikrostruktur der PCC können sehr verschiedenartig sein und die Festmörteleigenschaften nachhaltig beeinflussen. [1, 2, 24, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34]

Nachfolgend sind die wichtigsten Anwendungsziele, welche durch den Zusatz von Polymeren zum überwiegend zementgebundenen Mörtel beeinflusst werden sollen, aufgeführt:

- Verbesserung der Verarbeitbarkeit des Frischmörtels,
- Reduzierung des Wasser-Zement-Wertes,
- Verbesserung der Haftung des Frischmörtels und des Festmörtels auf einem Untergrund, z.B. Altbeton,
- Regulierung der Abbindezeit und Verbesserung des Wasserrückhaltevermögens,
- Verringerung des Blutens,
- Verringerung des Schwindens des Festmörtels,
- Erhöhung der Dichtigkeit des Mörtelgefüges,
- Steigerung der Biegezugfestigkeit,
- Verbesserung der Elastizität des Festmörtels, damit Verringerung des Elastizitätsmoduls; dies geschieht allerdings i.d.R. zu Lasten der Druckfestigkeit.

Infolge eines Kunststoffzusatzes wird das Bindemittelvolumen verringert. Durch eine verflüssigende Wirkung des Polymers kann bei gleichbleibender Konsistenz der w/z-Wert verringert bzw. bei gleichem w/z-Wert ein leichter zu verarbeitender Mörtel hergestellt werden. Durch die Polymere soll ein Auffüllen des Porengefüges des Zementsteins sowie durch deren Vernetzung eine Steigerung der Dichtigkeit gegenüber Flüssigkeiten und Gasen bewirkt werden. Nach [21, 35] haben polymermodifizierte Mörtel einen größeren Widerstand gegen die Carbonatisierung. Da Thermoplaste quellfähig sind, wird bei der Einwirkung von Flüssigkeiten die Dichtigkeit zusätzlich erhöht. Somit kann eine verbesserte Widerstandsfähigkeit gegen betonangreifende Stoffe erzielt werden. [2, 4, 36, 37].

Es darf allerdings nicht davon ausgegangen werden, dass alle diese Aspekte gleichzeitig eintreten; je nach Art und Gehalt des Kunststoffes sind oft nur einzelne Eigenschaften zu erzielen. Ebenso ist zu bedenken, dass den Vorteilen der Modifizierung Nachteile gegenüber stehen. An dieser Stelle seien der höhere Herstellungsaufwand, die größeren Kosten sowie die mit der Modifizierung einhergehende Temperaturabhängigkeit der Eigenschaften der PCC genannt. [38, 39, 25, 40, 41]

Ein Hauptanwendungsgebiet der PCC ist die Brückensanierung. Nach dem Technischen Regelwerk ZTV-SIB [8] werden die PCC in 3 Gruppen eingeteilt. Dies soll die Auswahl des geeigneten Instandsetzungsmörtels bei bekannten Beanspruchungsparametern ermöglichen.

Tabelle 2.1: Einteilung der PCC nach ZTV-SIB [8]

kunststoffmodifizierter Zementmörtel	Anwendungsbereich	Beispiel
PCC I	befahrbare Flächen dynamisch beansprucht	Brückenbeläge
PCC II	nicht befahrbare Flächen dynamisch beansprucht	Brückenuntersichten
PCC III	nicht befahrbare Flächen nicht dynamisch beansprucht	Stützwände Widerlager

Daneben werden auch Parkdecks, Garagen- und Industriefußböden sowie Bauteile mit besonders hohen Anforderungen an die Wasserdichtigkeit unter Verwendung von PCC erstellt. Nach Schätzungen [42] wurden 1990 weltweit ca. 150.000 t Dispersionen bzw. redispergierbare Pulver, Tendenz steigend, in Verbindung mit Zement verarbeitet.

Für eine Modifizierung werden die Polymere in der Regel in Form von Dispersionen oder Pulvern zugesetzt. Die zweite Möglichkeit wird zunehmend angewendet, da sie die Risiken von Anwendungsfehlern minimiert.

Dispersionen. Vom Lateinischen „dispersio = Zerteilung“ abgeleitet, bezeichnet „Dispersion“ ein aus mehreren Phasen bestehendes System, von denen eine Phase kontinuierlich ist und mindestens eine weitere in dieser fein verteilt, also diskontinuierlich vorliegt. Die kontinuierliche Phase wird auch als Dispersionsmittel bezeichnet. Wasser ist das Dispersionsmittel für die in PCC zur Anwendung kommenden Dispersionen. Ist die diskontinuierliche oder auch disperse Phase flüssig, so wird eine derartige Dispersion als Emulsion bezeichnet, besteht sie hingegen aus Feststoffteilchen, wird der Begriff Suspension verwendet. Zur Herstellung oder Stabilisierung der Dispersionen werden in vielen Fällen grenzflächenaktive Stoffe als Dispergiermittel verwendet. [43]

Um die Dispersionen zu stabilisieren (z.B. Lagerstabilität) und die spätere Filmbildung/Aushärtung zu ermöglichen, enthalten sie Zusatzmittel in Form von Emulgatoren, Entschäumern, Schutzkolloiden und Filmbildungshilfsmitteln [44].

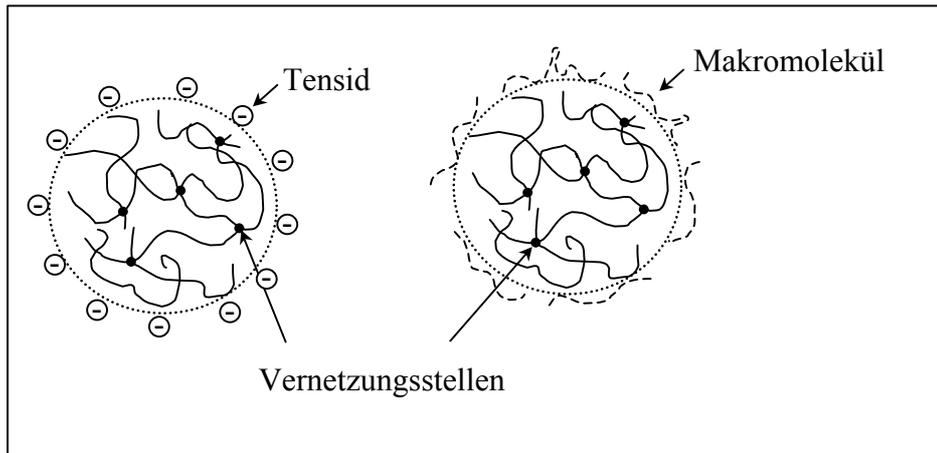


Abbildung 2.1: Stabilisierung von Dispersionsteilchen durch Tenside oder Makromoleküle, die als sterische Barriere wirken

Aufgrund ihrer hohen Grenzflächenenergie sind die Kunststoffdispersionen thermodynamisch instabil. Sie streben unter Zusammenlagerung der fein verteilten Partikel (z.B. Filmbildung oder Absetzen) eine Verkleinerung der Grenzflächen und damit einen thermodynamisch stabilen Zustand an [37]. Das Bestreben der Dispersionen sich zu trennen, wird auch als Demulgieren oder „Brechen“ bezeichnet.

Der Feststoffgehalt von Dispersionen, welche in PCC eingesetzt werden, beträgt meist zwischen 35 % und 55 %. Die in Wasser verteilten Kunststoffpartikel besitzen eine Teilchengröße im Bereich von 0,1 bis 100 μm . Bei milchig-weißen Dispersionen betragen die mittleren Partikeldurchmesser 1 μm und mehr, bläuliche bis bräunliche Färbungen weisen auf kleinere Teilchengrößen hin. Sehr geringe Teilchengrößen lassen die Dispersion transparent erscheinen, hier ist der Übergang zur Lösung gegeben. Je nach Feststoffgehalt und Kunststoffart sind die Dispersionen mittel- bis niedrigviskos.

Bei den für die Modifizierung von hydraulischen Baustoffen angewandten Kunststoffen handelt es sich um sogenannte Co- oder Homopolymerisate. Durch Emulsionspolymerisation werden entweder verschiedene Ausgangsstoffe (Monomere) - es entstehen Copolymerisate - oder auch gleiche Monomere - es entstehen Homopolymerisate - chemisch verknüpft. Damit können gezielte Eigenschaften der Dispersionen erzeugt werden. Als Monomere kommen Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylchlorid, Acrylsäureester, Styren (veraltet, aber noch gebräuchlich: Styrol), Ethylen, Butadien und weitere in Frage. Im Ergebnis der Polyreaktion entstehen Thermoplaste, das heißt in ihrer Struktur kettenförmige bzw. verzweigte, in der Regel schmelzbare Polymere.

Die Dispersionen müssen für die Anwendung in zementgebundenen Systemen hohen Anforderungen genügen. Zu den wichtigsten gehören:

- kein Koagulieren beim Mischen des Mörtels,
- Alkalibeständigkeit,

- keine wasserlöslichen Chloride,
- keine Störung der Hydratationsreaktionen des Zementes.

Wird der Dispersion Wasser entzogen, steigt deren Viskosität. Die Teilchen der diskontinuierlichen Phase berühren einander, verbinden sich im Idealfall in ihren Randzonen und bilden bei vollständigem Wasserentzug einen Film. Die Eigenschaften dieser Filme hängen von unterschiedlichen Faktoren ab, beispielsweise von der Art der Monomere, der Teilchengröße und der Temperatur. Die Temperatur, bei der sich ein Polymerfilm aus einer Dispersion heraus gerade noch bilden kann, wird als Mindestfilmbildungstemperatur (MFT) bezeichnet und sollte für modifizierende Dispersionen bei mindestens 5°C liegen. Die Filme können sowohl hart und spröde als auch weich und flexibel sein. Ebenso ist ihre Widerstandsfähigkeit gegen Wasser und andere Medien sehr unterschiedlich. Während die einen Filme resistent gegen Wasser sind, quellen andere und werden klebrig. Die Dispersionsfilme dürfen bei Wasserbelastung nicht redispersieren. Alkalität kann zur Zersetzung von Dispersionsfilmen führen.

Diese unterschiedlichen Eigenschaften der Dispersionsfilme sind hauptsächliche Ursachen für die widersprüchlichen Ergebnisse, welche vor allem in den Anfängen der Modifizierung von zementgebundenen Baustoffen erzielt wurden. Die Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit verschiedener Untersuchungen war und ist auch noch heute vielfach nicht gegeben. Die Hersteller von Kunststoffdispersionen bieten eine sehr große Palette der unterschiedlichsten Dispersionen an, welche teilweise gezielt für spezielle Anwendungsbereiche entwickelt wurden (Tabelle 2.2). [45, 4, 42]

Tabelle 2.2: Baudispersionen [44]

Polymer	Typ	Teilchen-	Polymer-	Viskosi-	Dichte	MFT*	pH-	Einsatz-
		größe	gehalt	tät	[g/cm ³]	[°C]	Wert	
		[µm]	[%]	[mPa · s]			[-]	bereiche
Polyvinyl- propionat + Copolymere	nicht- ionisch	0,5 – 3	50	1500 – 3000	≈ 1,09	20 – 30	4 – 6	Modifizierung hydraulischer Bindemittel
Polyvinyl- acetat + Copolymere	nicht- ionisch	0,1 – 2	50 – 55	500 – 7000	1,06 – 1,2	10 – 30	2,5 – 7	Modifizierung hydraulischer Bindemittel
Polyvinyl- chlorid + Copolymere	an- ionisch	≈ 0,1	55	10 – 20	≈ 1,25	≈ 5	≈ 2	Feuchtesperren
	nicht- ionisch	≈ 0,2	45 – 55	5 – 10	≈ 1,25		3 – 7	
Polyacrylat- Acrylnitril- Copolymere	an- ionisch	≈ 0,3	50	100 – 220	≈ 1,02	≈ 1	4 – 6	Modifizierung hydraulischer Bindemittel, Kleber
Polyacrylat- Styren- Copolymere	an- ionisch	≈ 0,1	50 – 60	200 – 2000	≈ 1,03	1 – 20	7 – 9	Kleber, Putze, Anstriche, Spachtel, Modifizierung hydraulischer Bindemittel
sonstige Polyacrylate	an- ionisch	0,1 – 0,6	≈ 50	10 – 1500	1,01 – 1,1	1 – 30	5 – 9	Baukleber, Anstriche, Put- ze, Spachtel, Modifizierung hydraulischer
	nicht- ionisch	0,3 – 0,5	45 – 50	100 – 1500	≈ 1,05		8,5 – 10	Bindemittel, Versiegelungen,
Styren- Butadien- Latices	nicht- ionisch	≈ 0,2	45 – 50	≈ 10	≈ 1,01		10 – 11	Nachbehand- lungsmittel, Modifizierung
	an- ionisch	≈ 0,2	45	≈ 50	≈ 1,01		≈ 7	von Bitumen, Feuchtesperren
Neopren- Latex	nicht- ionisch	-	≈ 40	10	≈ 1,1		≈ 9	

*Mindestfilmbildungstemperatur

Sogenannte reaktive Emulsionen bilden die wasseremulgierbaren Epoxid(EP)-Systeme. Die üblichen EP-Systeme aus Harz und Härter werden nach dem Mischen sofort appliziert und das organische Bindemittel härtet aus. In den Tröpfchen der EP-Emulsionen hingegen befinden sich sowohl Harz als auch Härter, deren chemische Reaktion unmittelbar mit dem Mischen der Komponenten beginnt. Aus diesem Grunde können diese Emulsionen nicht gelagert werden, sondern müssen nach dem Herstellen der Emulsion unmittelbar verarbeitet werden. Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten zur Erzeugung von EP-Emulsionen:

1. Harz und Härter werden intensiv gemischt und anschließend wird das Gemisch in Wasser emulgiert.
2. Es werden eine Harz-Emulsion und eine Härter-Lösung erzeugt und diese dann gemischt. Hier besteht die Möglichkeit der Lagerung der einzelnen wässrigen Komponenten. Dies würde allerdings bedeuten, dass das Wasser für eine Mörtelmischung mit den Komponenten transportiert wird, die Gebinde entsprechend groß sind. Weiterhin müssten die Emulsionen eine entsprechende Konzentration sowie Stabilisatoren aufweisen, damit sie nicht demulgieren.

Da EP-Harze von Natur aus in Wasser nicht emulgierbar sind, werden spezielle Emulgatoren benötigt.

Bei der Filmbildung härten die Komponenten und bilden dabei ein duroplastisches, d.h. dreidimensionales Netzwerk aus. Dies verleiht den EP-Systemen ihre hohe mechanische, thermische und chemische Beständigkeit. [6, 16] Für die derart modifizierten Mörtel wird eine höhere Dauerhaftigkeit erwartet, als dies durch die Modifikation mit den zuvor aufgeführten thermoplastischen Dispersionen möglich ist [5].

Derzeit werden Versuche unternommen, Mörtel mit speziellen Epoxidharzen zu modifizieren, die ohne Härter auskommen. Dadurch soll es möglich sein, dass sich bildende Mikrorisse durch Reaktionsprodukte dieses Harzes mit den Bestandteilen des Zementes selbständig wieder schließen. [46]

Der Gehalt und die Art der in den Dispersionen enthaltenen Hilfsstoffe beeinflusst die Wirksamkeit der Dispersionen maßgeblich. Ein wichtiger Aspekt, der in den Veröffentlichungen in der Regel nur geringe Beachtung erfährt. Dies scheint eine wesentliche Ursache dafür zu sein, dass Untersuchungen mit scheinbar vergleichbaren Dispersionen zu konträren Ergebnissen führten. Die Wechselbeziehung zwischen den Eigenschaften der Polymere, ihrer geometrischen Verteilung im Kolloidsystem und der Wirkung in der Zement-Wasser-Suspension bzw. im erhärtenden Zementstein sind überwiegend unbekannt. Das Know-how über die Eigenschaften und die detaillierte Zusammensetzung von Dispersionen liegt beim Hersteller und bleibt dem Untersuchenden und dem Anwender meist verschlossen. [4, 47]

Redispersionspulver bzw. redispergierbare Pulver. Diese werden durch Sprühtrocknung spezieller Dispersionen hergestellt. Durch die Zugabe von Wasser bei normalen Temperaturen soll sich das Pulver dann in die ursprüngliche Dispersion überführen lassen. Die Pulverteilchen zerfallen und die Teilchengrößenverteilung der Ausgangsdispersion wird im Idealfall erhalten. Da die Verfilmung von Dispersionen normalerweise irreversibel verläuft, ist die Herstellung von reversibel dispergierbaren Pulvern nicht ohne weiteres zu bewerkstelligen. Der durch Trocknen der Redispersionspulver erhaltene Film im Mörtel hingegen soll wasserfest sein, d.h. die Verfilmung/Trocknung soll dann irreversibel sein.

Das klebrige, in der ursprünglichen Dispersion fein verteilte Harz wird mit einem wasserlöslichen Schutzkolloid in ausreichender Menge überzogen. Dadurch wird verhindert, dass die Harzteilchen bei der Sprühtrocknung verkleben. Bei der Sprühtrocknung wird die Dispersion in feine Tröpfchen vernebelt. Die Dispersionsteilchen lagern sich bei dem Trocknungsvorgang trotzdem in gewissem Maße zusammen, das bedeutet, dass die Redispersionspulver immer eine gröbere Teilchengrößenverteilung aufweisen als die ursprüngliche Dispersion. Die Pulverkörner bestehen nun aus der Sprühhilfe, in welche die Harzkügelchen eingebettet sind. Um eine gute Lager- und Rieselfähigkeit der Redispersionspulver zu ermöglichen, werden Antiblockmittel eingesetzt, die gleichsam als Abstandhalter fungieren. [48, 49]

Die nachfolgenden REM-Aufnahmen zeigen den strukturellen Aufbau eines Polymerpulvers und dessen Redispersionspulver [50]. Als Folge des Sprühtrocknungsprozesses, bei dem die Dispersion in feine Tröpfchen zerteilt und in diesem Zustand getrocknet wird, weisen die Pulverteilchen eine Kugelstruktur auf (Abbildung 2.2).

Diese Kugeln sind hohl, wobei an deren Oberfläche kleine Krater zu erkennen sind. Diese sind dadurch bedingt, dass sich während des Sprühtrocknungsprozesses zuerst auf der Oberfläche des Tröpfchens eine Haut bildet, die dann durch das im Inneren verdampfende Wasser aufgerissen wird (Abbildung 2.3).

Bei Kontakt mit Wasser beginnt das Pulverkorn zu quellen und die ursprünglichen Dispersionsteilchen sind zu erkennen (Abbildung 2.4).

Nach vollständiger Auflösung zeigt sich dann das gewohnte Bild einer Dispersion, die allerdings eine große Anzahl von Agglomeraten sowie das Antiblockmittel aufweist (Abbildung 2.5).

Gebräuchlich sind Redispersionspulver, die als Copolymerisate auf der Basis von Polyvinylacetat (PVAC) hergestellt werden. Als Copolymere finden vorwiegend Maleinsäureester, Vinylacrylat bzw. Vinylversat Anwendung. Da der Einsatz von Polyacrylatdispersionen in PCC zu guten Ergebnissen führt, wird in der jüngeren Entwicklung versucht, Redispersionspulver auf dieser Basis zu erzeugen. [4]

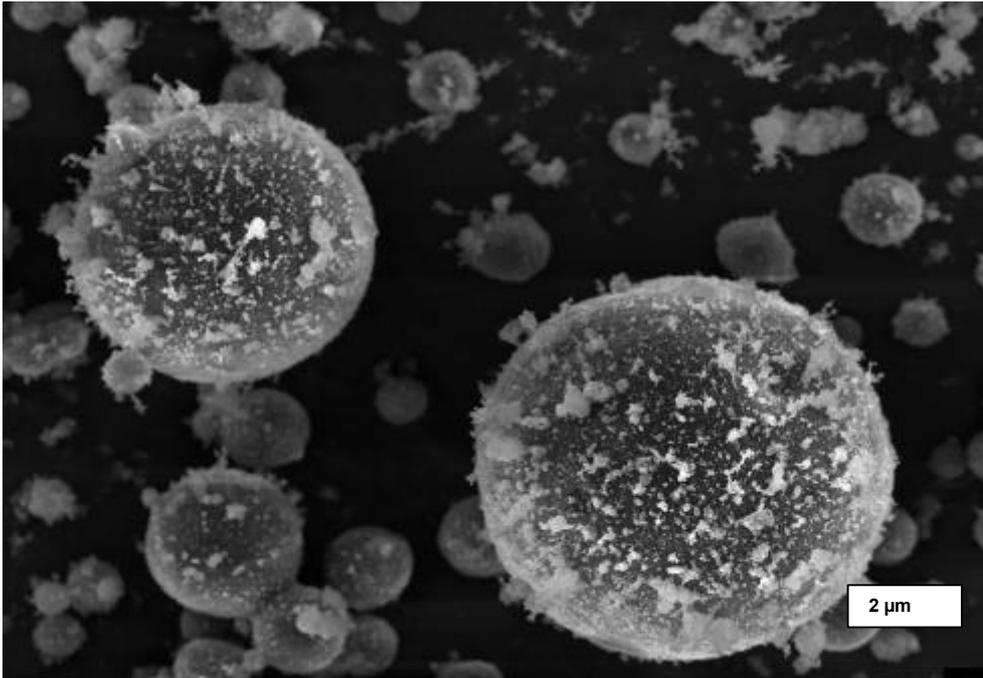


Abbildung 2.2: Pulverteilchen nach der Sprühtrocknung

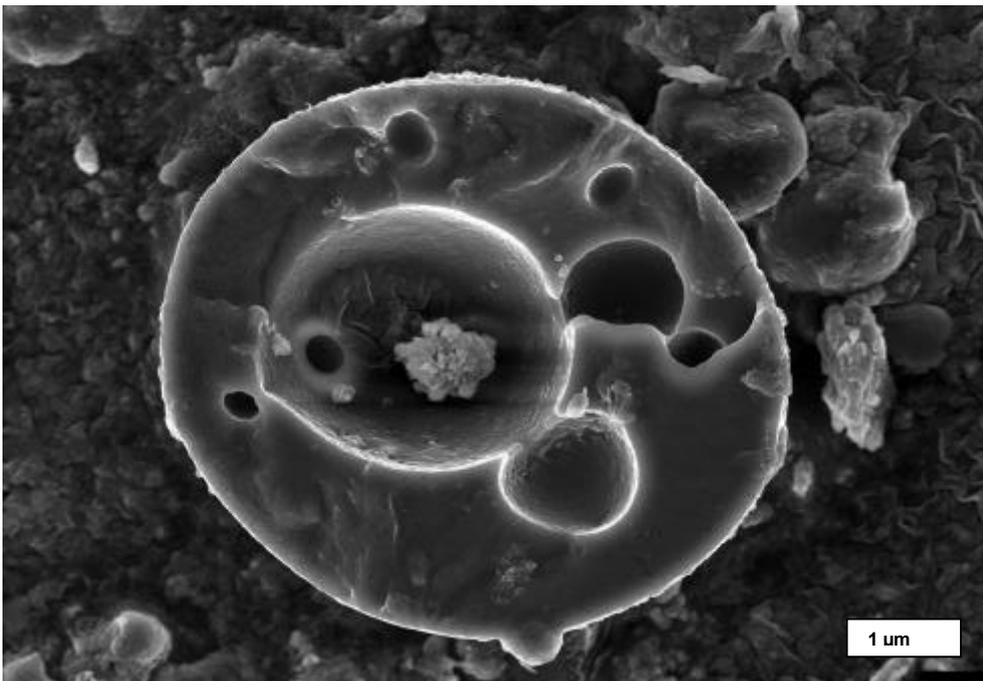


Abbildung 2.3: Bruch durch ein Pulverkorn (Kryotechnik)

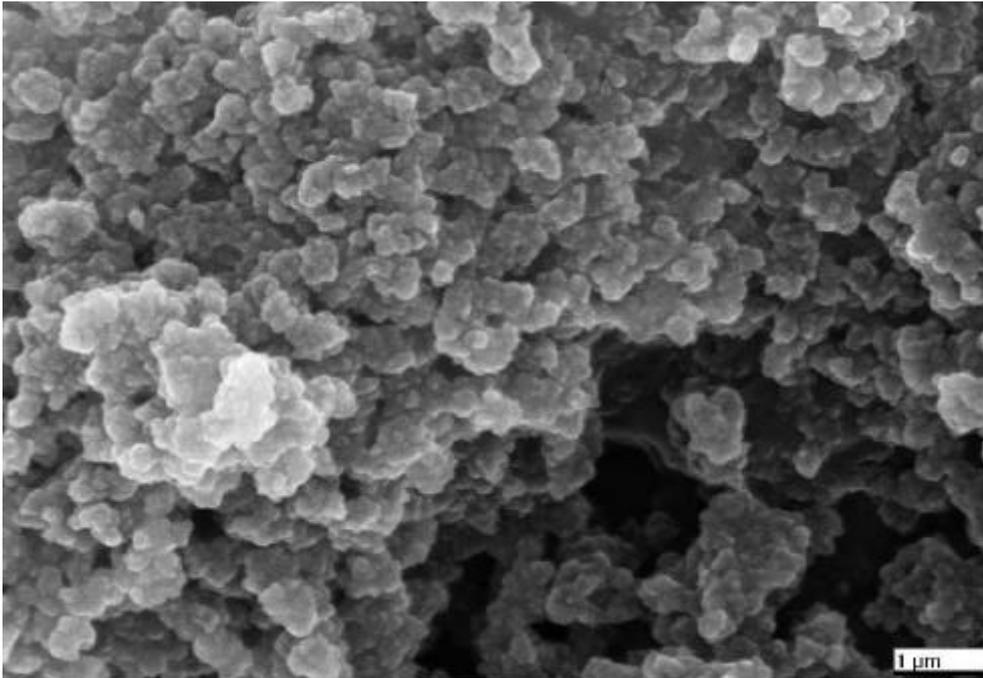


Abbildung 2.4: Pulver, in Auflösung begriffen

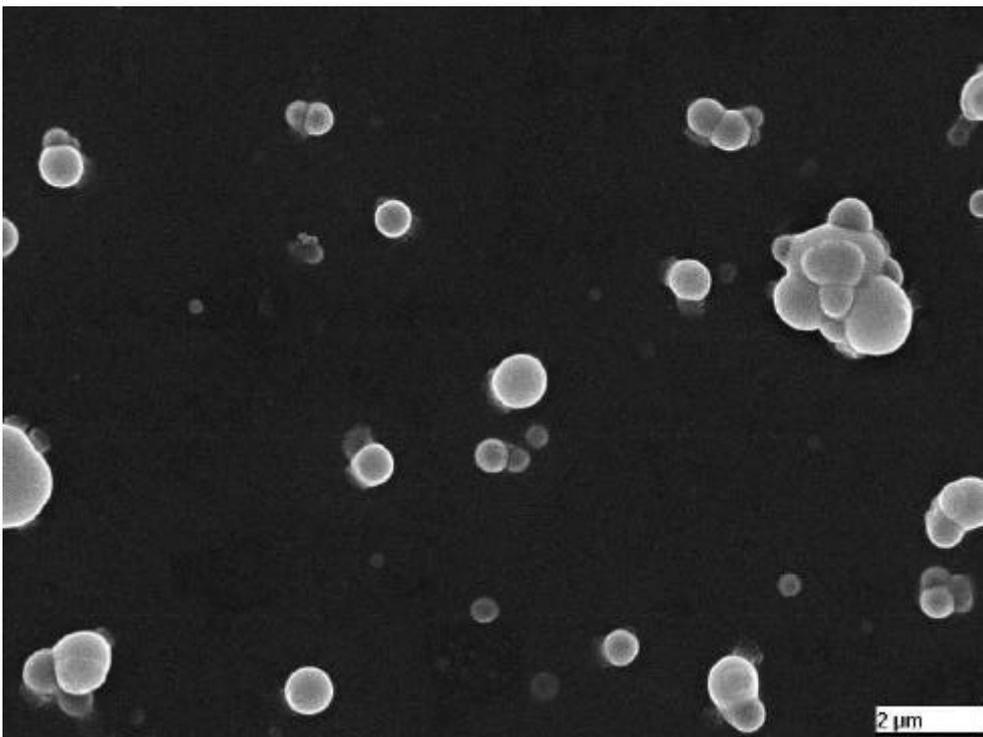


Abbildung 2.5: Redispersion des Polymerpulvers

2.1 Dauerhaftigkeit von PCC

Da die Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit aufgrund ihrer Praxisrelevanz einen größeren Anteil an den Veröffentlichungen aufweisen als die zur Ausbildung der Mikrostruktur, wird auch zunächst darauf eingegangen.

Nach Stark und Wicht [51] ist unter der **Dauerhaftigkeit von Beton** zu verstehen, dass Bauteile aus Beton über die vorgesehene Nutzungsdauer gegenüber allen Einwirkungen (Lasten, Zwänge aus Verformungen, Umwelteinflüsse) bei ausreichender Wartung und Instandhaltung genügend beständig sind.

Diese Definition ist inhaltlich gleichermaßen auf die PCC-Systeme übertragbar.

Es sind eine Reihe von Faktoren, welche die Dauerhaftigkeit determinieren. Auf die mitunter erheblichen Einflüsse mangelhafter Planung bei der Konstruktion und der Nutzung oder auf Fehler bei der Ausführung soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

Die Dauerhaftigkeit von Baustoffen ist grundlegend von nachfolgenden inneren und äußeren Einflussfaktoren abhängig [51, 52]:

- Zu den wichtigsten **inneren Einflussfaktoren** gehören der Zement bzw. die Zementzusammensetzung, der Zuschlag, die Zusätze und das Wasser mit seinen Bestandteilen.
- Als wesentliche **äußere Einflussfaktoren** sind die Feuchtigkeit, die Temperatur, Bestandteile von Luft, Wasser und Boden sowie chemische, mechanische und biologische Einwirkungen zu nennen.

Der Begriff „Dauerhaftigkeit“ beinhaltet letztendlich die Widerstandsfähigkeit von Beton oder Mörtel gegen diese Einflüsse.

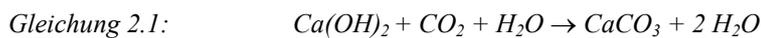
Je nach Ursache äußert sich eine mangelnde Dauerhaftigkeit in nur optischer Beeinträchtigung, im Vorhandensein von Rissen und Abplatzungen, Rostfahnen durch korrodierende Stahleinbauten (z.B. Bewehrung) bis hin zur Zerstörung eines Bauteils oder gar Bauwerkes.

Zum Erzielen der Dauerhaftigkeit von Beton, Mörtel und auch PCC müssen die genannten Einflüsse und Faktoren erkannt sowie entsprechende stoffliche und konstruktive Konzeptionen erstellt werden. Nach der Auswahl geeignet erscheinender Baustoffe ergibt sich häufig die Notwendigkeit, dass für absehbare Belastungen Kennwerte ermittelt bzw. Dauerhaftigkeitsuntersuchungen durchgeführt werden müssen.

Die nachfolgenden Ausführungen beziehen sich im wesentlichen auf Untersuchungen der Dauerhaftigkeit von Beton/Mörtel und PCC gegen von außen einwirkende Flüssigkeiten, Gase sowie Temperaturbelastungen und ggf. deren mögliche Kombination.

2.1.1 Carbonatisierungswiderstand

Als Carbonatisierung wird die Reaktion des Zementsteins mit Kohlendioxid bezeichnet, welche in mehreren Phasen abläuft. Im Ergebnis entstehen Calciumcarbonat und weitere Reaktionsprodukte, zudem kommt es zu einer Absenkung des pH-Wertes der Porenlösung. Dies ist insbesondere für die Dauerhaftigkeit von Stahlbeton von Bedeutung.



Unmittelbar nach dem Mischen von Zement und Wasser besitzt der Zementleim eine hohe Alkalität ($pH \approx 12,5$), die im wesentlichen auf die gesättigte Lösung von Calciumhydroxid (CH) zurückzuführen ist. Das Calciumhydroxid entsteht bei der Umsetzung von Tricalciumsilicat (C_3S) und Dicalciumsilicat (C_2S) mit Wasser:



Der pH-Wert steigt im weiteren Hydratationsverlauf je nach w/z-Wert auf Werte zwischen 13,0 und 14,0 aufgrund der in Lösung gehenden Alkalien an. Da bei fortschreitender Hydratation der Calciumhydroxidgehalt in der Porenlösung gegen Null geht, liegt eine hochalkalische KOH/NaOH-Lösung vor. [51]

Die Carbonatisierung erfolgt in mehreren Stufen. Die wichtigsten sind:

- Diffusion des Kohlendioxids durch die Kapillarporen des Betons oder Mörtels;
- Lösen des Kohlendioxids im Feuchtfilm an der Porenwandung, es entsteht instabile Kohlensäure;
- Reaktion des gelösten Calciumhydroxids mit der Kohlensäure unter Bildung des schwer löslichen Calciumcarbonats; Im Ergebnis dieser Fällungsreaktion wird ständig Calciumhydroxid aus dem Zementstein gelöst und umgesetzt.
- Carbonatisieren können ebenso die Alkalihydrate (NaOH, KOH), deren Carbonate sich wiederum mit Calciumhydroxid umsetzen, sowie die C-S-H-Phasen, AFt und/oder AFm.

Während die Dichtigkeit des Betongefüges durch die Carbonatisierung erheblich zunimmt (Senkung des Porenvolumens um 20 % – 28 %) und damit auch der Widerstand gegen eindringende Flüssigkeiten und Gase, ebenso die Betonfestigkeiten,

führt die Senkung des pH-Wertes der Porenflüssigkeit auf Werte $< 10,5$ zur Korrosion von Stahleinbauten (z.B. Bewehrung).

Die Carbonatisierung wird im wesentlichen beeinflusst von [51]:

- **der Kohlendioxidkonzentration**

Die durchschnittliche Konzentration des Kohlendioxids in der Luft beträgt ca. 0,03 %. Unter bestimmten Bedingungen (Abgase, Tunnel) kann sich diese Konzentration erheblich erhöhen, was die Carbonatisierung beschleunigt.
- **der Feuchtigkeit**

Optimale Bedingungen für die Carbonatisierung liegen bei 60 % bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit vor.
- **der Temperatur**

Während bei sinkender Temperatur die Löslichkeit von Calciumhydroxid steigt, vermindert sich die Kohlendioxid-Diffusion.
- **dem Wasser/Zement-Wert**

Da sich mit steigendem w/z-Wert der Kapillarporenraum erhöht, ist eine erhebliche Abhängigkeit gegeben. Nach Untersuchungen von Meyer et al. [53] besteht ein linearer Zusammenhang zwischen w/z-Wert und Carbonatisierungstiefe. Wenn der w/z-Wert kleiner als 0,4 ist, nähert sich die Carbonatisierungsgeschwindigkeit Null.
- **der Zementsorte**

Je höher das Angebot an Calciumhydroxid ist, desto mehr wird das Kohlendioxid gebunden, bevor die Carbonatisierungsfront fortschreiten kann. Durch die Verdichtung des Gefüges infolge der Carbonatisierung wird gleichfalls der Diffusionswiderstand erhöht [54, 55]. CEM I weisen somit unter sonst gleichen Bedingungen einen höheren Carbonatisierungswiderstand auf als CEM II und CEM III.
- **der Nachbehandlung**

Je dichter die Randzone eines Betons oder Mörtels ist, desto größer ist der Carbonatisierungswiderstand [56]. Saugfähige, wasserabführende Schalungsbahnen führen zu einer Senkung des w/z-Wertes und der Kapillarporosität in der Betonrandzone. Die Verwendung von Nachbehandlungsmitteln und eine hinreichende Nachbehandlungsdauer bewirken ebenfalls eine Verringerung der Carbonatisierungsgeschwindigkeit.
- weiteren Bestandteilen des Betons wie Zuschläge, Zusatzmittel und Zusatzstoffe.

Eine Forderung der ZTV-SIB [57] ist, dass für die in der Liste der geprüften Stoffe geführten PCC die Carbonatisierungstiefe nach 90 Tagen nicht mehr als 2 mm betragen darf.

Verschiedene Untersuchungen zur Carbonatisierung von PCC führten partiell zu divergierenden Ergebnissen.

In [58] werden Versuche beschrieben, bei denen modifizierte Mörtel 10 Jahre lang frei bewittert wurden. Als Kriterien der Dauerhaftigkeit wurden die Druckfestigkeit, die Biegezugfestigkeit und die Carbonatisierungstiefe herangezogen. Es wurden deutliche Abhängigkeiten der Carbonatisierungsgeschwindigkeit der PCC vom modifizierenden Kunststoff, vom Luftgehalt des Mörtels und den Lagerungsbedingungen bis zur Auslagerung ermittelt. Die schlechtesten Ergebnisse lieferten die Mörtel, die mit Polyvinylacetat modifiziert wurden.

Schorn [1] beschreibt eine zunehmende Carbonatisierungsgeschwindigkeit mit zunehmendem Polymergehalt. Es wird davon ausgegangen, dass nicht der Kunststoff unmittelbar beschleunigend wirkt, sondern dass die durch den Kunststoffzusatz verursachten Gefügeveränderungen, insbesondere die Veränderung des Porenvolumens, carbonatisierungsbeschleunigend wirken.

In [59] werden die Ergebnisse einjähriger Untersuchungen vorgestellt. Es wurden verschiedene Kunststoffe auf der Basis von Methacrylat, Styren-Acrylat, Epoxidharz, Vinylacetat sowie Methacrylat-Vinylacetat für die Modifizierung verwendet. Der Mörtel mit nur 0,6 % Methacrylat-Vinylacetat sowie die Mörtel auch mit höheren Anteilen von Styren-Acrylat-Polymer wiesen Carbonatisierungstiefen von ca. 3 mm auf. Alle anderen Systeme besaßen Carbonatisierungstiefen von 5 mm und mehr. Auch dies wird als ein Hinweis darauf gewertet, dass durch die Hilfsstoffe in den Dispersionen eine höhere Porigkeit und damit ein geringerer Widerstand gegen eindringendes Kohlendioxid bewirkt werden.

Ivanye und Eßer [60] untersuchten das Carbonatisierungsverhalten von PCC mittels Zeitraffertests über 270 Tage in Abhängigkeit von der Nachbehandlung. Es wurden u.a. eine Styren-Butadien-Dispersion und eine EP-Dispersionen für die Modifizierung verwendet. Wurden die PCC sieben Tage mit feuchten Tüchern abgedeckt, wiesen sie ca. 5 mm Carbonatisierungstiefe auf und hatten damit einen höheren Carbonatisierungswiderstand als die nichtmodifizierten Proben. Wurde allerdings die Nachbehandlung unterlassen, stiegen die Carbonatisierungstiefen unter sonst gleichen Bedingungen auf 15 mm und mehr an.

Dispersionshaltige Mörtel werden bevorzugt zur Betonsanierung verwendet. Daraus resultiert eine Hauptaufgabe der Reprofilierungsmörtel, den Zutritt von Kohlendioxid zu reduzieren, um eine Carbonatisierung des Mörtels und die damit verbundene Korrosionsgefahr für die Bewehrung zu vermeiden. Nachfolgende Tabelle 2.3 zeigt die durch einen Dispersionszusatz mögliche Verringerung der CO_2 -Diffusionsstromdichte (J) für einige Mörtel mit verschiedenen w/z- und p/z-Werten [44]. Es wird ausgeführt,

dass in Abhängigkeit von w/z-Wert, Dispersionstyp und Zugabemenge die Kohlendioxiddurchlässigkeit gezielt eingestellt werden kann bis hin zu praktisch CO₂-undurchlässigen Mörteln.

Tabelle 2.3: Verringerung der CO₂-Permeabilität von Mörteln durch Dispersionszusatz unter sonst gleichen Bedingungen [44]

w/z	p/z	Dispersion	J [g/m ² h]
0,45	0	ohne	14
0,45	0,2	VP/Copolymer	1,5
0,25	0,2	PA/Copolymer	0,01
0,37	0	ohne	17
0,40	0,1	PA/Copolymer	2
0,33	0,2	PA/Copolymer	0

Von Øye und Justness [61] wurde bei Untersuchungen latexmodifizierter Mörtel festgestellt, dass eine Kunststoffmodifizierung keine signifikante Verbesserung ergibt. Verwendet wurden u.a. Latices auf der Basis von Polymethylmethacrylat (PMMA), Polymethylmethacrylat/Polybutadienalkohol (PMMA/PBA), Polyvinylacetat/Polyethylen/Polyvinylchlorid (PVAC/PE/PVC), Styren-Butadien (SBR) sowie auf Bisphenol-A basierende Epoxidharze mit Polyamin- bzw. Polyamidhärtern.

In [10] werden Ergebnisse zum Chlorideindringen und zur Carbonatisierung von PCC vorgestellt. Danach steigt die Beständigkeit gegen das Eindringen von Chlorid mit zunehmendem Polymer/Zement-Wert. Der Carbonatisierungswiderstand ist deutlich höher als der von unmodifizierten Mörteln und Beton. Er steigt mit wachsendem Polymer/Zement-Wert und ist abhängig von der Polymerart, den Bedingungen der Kohlendioxidexposition und dem Vermögen, Chlorid aufzunehmen. Es wird geschlussfolgert, dass sich das Chlorideindringverhalten und die Carbonatisierung beeinflussen.

Von Rößler [35] wurden Einflüsse aus der Mörtelzusammensetzung, dem Mischvorgang, der Verarbeitungstemperatur und der Verdichtungsart sowie den Nachbehandlungs- und Lagerungsbedingungen auf das Carbonatisierungsverhalten von marktgängigen kunststoffmodifizierten Mörteln beschrieben. Es wurde festgestellt, dass die PCC im Vergleich zu einem reinen Zementmörtel sowohl erheblich geringere als auch größere Carbonatisierungstiefen aufweisen können. Günstig wirkte sich ein niedriger w/z-Wert aus, ebenso eine Erhöhung des Kunststoffgehaltes. Intensives und längeres Mischen in einem Zwangsmischer erhöhte den Carbonatisierungswiderstand. Während bei PCC älterer Rezeptur ein hoher Lufteintrag infolge Schaumbildung

beobachtet wurde, konnte dies für modernere PCC-Zusammensetzungen nicht festgestellt werden. Die Konsistenz der PCC sollte nicht zu steif sein, da sich dies negativ auf den Carbonatisierungswiderstand aufgrund der schlechten Verarbeitung auswirkt. Obwohl festgestellt wurde, dass PCC weniger empfindlich auf die Art der Nachbehandlung reagieren, wirkte sich eine längere Nachbehandlungszeit günstig auf das Carbonatisierungsverhalten aus. Bei einem Klima von 20°C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit wurde ein schnelleres Carbonatisieren der PCC festgestellt. Die Carbonatisierungsgeschwindigkeit der PCC differierte erheblich im Temperaturbereich von 5°C bis 30°C. Grundsätzlich führten niedrigere Temperaturen zu einem geringeren Carbonatisierungswiderstand.

Hochofenzementbeton wurde mit einer Styren-Butadien-Dispersion modifiziert [36]. Nach einem Jahr Versuchsdauer wurden für den PCC 3,0 mm und für den nicht modifizierten Beton 3,8 mm Carbonisierungstiefe festgestellt. Dies wird damit begründet, dass sich die Nachbehandlungsempfindlichkeit durch eine Kunststoff-modifizierung verringert.

Ursachen für die starken Streuungen und Widersprüche in vielen Veröffentlichungen zur Carbonatisierung von PCC werden in dem Problem der Vergleichbarkeit der Messmethoden (Labor/Witterung, normales/erhöhtes CO₂-Angebot, trockene/feuchte Lagerung, Schalungsfläche/Einfüllseite usw.) gesehen [47].

In [27] werden ebenfalls Untersuchungen zur Carbonatisierung von PCC vorgestellt. Einige Versuche wurden bei einer Kohlendioxidkonzentration von 5 % , bei 30°C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Weiterhin wurden Proben 10 Jahre lang einer Freibewitterung sowie einer Innenlagerung ausgesetzt. Für die freibewitterten PCC wurde folgende Beziehung gefunden:

Gleichung 2.4:
$$C = a \sqrt{t} + b$$

mit:	C	Carbonisierungstiefe
	a	Carbonisierungskoeffizient
	t	Auslagerungszeit
	b	empirische Konstante

Als generelles Ergebnis wird genannt, dass bei der 10jährigen Außenlagerung die Carbonisierungstiefe mit steigendem Kunststoffgehalt abnimmt. Der Vergleich von Außen- und Innenlagerung ergab, dass für die nichtmodifizierte Proben die Innenlagerung zu einer größeren Carbonisierungstiefe führte, während bei den PCC die Ergebnisse nicht verallgemeinert werden konnten.

Weitere Untersuchungen zur oben angeführten Bestimmung von Carbonisierungskoeffizienten führten Ohama und Demura [62] durch. Es wurden die Ergebnisse von Zeitrafferuntersuchungen und 5jährigen Auslagerungsversuchen gegenübergestellt. Zur Modifizierung wurden eine Ethylen-Vinylacetat-Emulsion (EVA) und ein Styren-

Butadien-Latex (SBR) verwendet, wobei den Dispersionen vor der Zugabe zum Mörtel 0,7 % Entschäumer zugesetzt wurde. Es wurde festgestellt, dass unabhängig von der Polymerart mit zunehmendem Polymergehalt die Carbonatisierungstiefe abnimmt. Die Carbonatisierung folgt der oben angeführten Gesetzmäßigkeit. Die Autoren belegen in ihren Ausführungen, dass die Carbonatisierung kunststoffmodifizierter Mörtel rechnerisch beschrieben werden kann als eine Funktion der Temperatur, der relativen Luftfeuchtigkeit während der Zeitrafferversuche und des Polymer/Zement-Wertes. Auf diese Weise sollen bessere Vorhersagen durch Zeitraffertests zum Carbonatisierungsverhalten von PCC unter realen Bedingungen möglich sein.

Vergleichende Untersuchungen zur Carbonatisierung Acrylat-modifizierter Mörtel werden in [63] präsentiert. Im Ergebnis des 3monatigen Zeitraffertests zeigte sich, dass der PCC ($p/z = 0,16$) im Vergleich zu den mit Flugasche bzw. Mikrosilica modifizierten Mörteln 4 bzw. 8 mal höhere Carbonatisierungstiefen aufwies. Dies wird auf seine höhere Porosität und größere innere Oberfläche zurückgeführt.

Der Einfluss von 6 Dispersionen und 4 redispergierbaren Pulvern auf den Carbonatisierungswiderstand wurde in Abhängigkeit vom w/z -Wert (0,35; 0,45; 0,55) und p/z -Wert (0; 5; 10; 15 Vol.-%) in [64] untersucht. Die besten Ergebnisse wiesen die mit Acrylat und Acetat modifizierten Mörtel auf, die schlechtesten Ergebnisse zeigten die mit Styren-Butadien-Latex modifizierten Mörtel. Die Effektivität der Polymere ist bei einem w/z -Wert von 0,35 am höchsten. Bei einem w/z -Wert von 0,55 sollte für einen guten Carbonatisierungswiderstand der Polymergehalt 15 Vol.-% betragen. Es wird davon ausgegangen, dass ein dreidimensionaler Polymerfilm im Mörtel die Kohlendioxiddiffusion behindern kann.

Durch die Kombination von Mikrosilica und Acrylatdispersion ist nach Untersuchungen in [65] eine erhebliche Verbesserung des Carbonatisierungswiderstandes zu erzielen, während sowohl die Modifizierung mit einer Kombination von Acrylatdispersion und Polymerfasern als auch die mit einer Styren-Butadien-Dispersion eine Verschlechterung bewirkten.

Maultzsch befasste sich in [66] mit Aspekten des frühen Schwindens, der Rissbildung, der Adhäsion und der Carbonatisierung von fünf PCC sowie mit der Verseifung der modifizierenden Polymere. Die Carbonatisierung von PCC, geprüft nach ZTV-SIB [8], wurde über einen Zeitraum von 5 Jahren beobachtet. Es wurde festgestellt, dass auch die Carbonatisierung der PCC dem Wurzel-Zeit-Gesetz folgt. Zwei der untersuchten PCC wiesen nach 5 Jahren bedenkliche 12 mm Carbonatisierungstiefe auf. Mit steigender Festigkeit der PCC nahmen deren Carbonatisierungstiefen ab, was eindeutig einem sinkenden w/z -Wert zugeordnet werden konnte. Es konnten aber keine klaren Zusammenhänge zwischen Carbonatisierungstiefe, Gehalten an Flugasche oder Mikrosilica, Verdichtung, Frischmörteleigenschaften und Polymerzugabe erkannt werden. Lediglich die Modifizierung mit Styren-Butadien-Copolymeren führte generell zu einer Reduzierung der Carbonatisierung. Es wurde empfohlen, dass der w/z -Wert der

PCC nicht größer als 0,40 sein soll, sowie die Carbonatisierungstiefen nach 5 Jahren nicht mehr als 10 mm und nach 20 Jahren nicht mehr als 20 mm betragen sollten.

Ohama et al. stellten in [21] Ergebnisse von 10jährigen Auslagerungsversuchen in Koriyama (ca. 170 km nördlich von Tokio) und Sapporo (auf der Insel Hokkaido im Norden Japans) dar. Mörtel wurden mit 10 % und 20 % Polymer modifiziert. Es wurden 8 Dispersionen und 2 Redispersionspulver eingesetzt. Die Carbonatisierungstiefe wurde an Bruchflächen mit dem Phenolphthaleintest ermittelt. Mit zunehmendem Polymergehalt verminderte sich die Carbonatisierungstiefe. Die besten Ergebnisse wies ein mit Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, die schlechtesten Ergebnisse wiesen die mit Acrylsäure-Polymer und mit Ethylen-Vinylacetat-Copolymer modifizierten Mörtel auf. Generell wurde festgestellt, dass Polymere scheinbar gleicher Zusammensetzung zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen führten.

Der Einfluss unterschiedlicher Zuschläge auf die Festigkeitsentwicklung, auf das Carbonatisierungsverhalten und die Chloridpenetration werden in [67] vorgestellt. Als Zuschläge wurden Granitsand, Flusssand und Normsand verwendet. Modifiziert wurde mit Dispersionen auf der Basis von Styren-Butadien, Ethylen-Vinylacetat und Acrylsäureester, wobei der p/z-Wert zwischen 0 % und 20 % betrug. Die Prüfung erfolgte über einen Zeitraum von 28 Tagen bei 30°C, 60 % relativer Luftfeuchtigkeit und einer Kohlendioxidkonzentration von 5 %. Die Carbonatisierungstiefe wurde nach dem Spalten der Probekörper mit 0,1%iger alkoholischer Phenolphthaleinlösung bestimmt. Durch den Granitsand wurde die Porengrößenverteilung der Mörtel hin zu kleineren Porenvolumina verschoben. Mit zunehmendem Kunststoffgehalt wurde der Carbonatisierungswiderstand verbessert. Die größten Carbonatisierungstiefen wiesen die Mörtel mit Normsand auf, die geringsten die Mörtel mit Granitsand.

2.1.2 Chlorid-Widerstand

Chloride sind Verbindungen, in denen Chlor als elektronegativer Bestandteil auftritt. Zu ihnen gehören die Salze der Salzsäure, wie z.B. Natriumchlorid (NaCl), Calciumchlorid (CaCl₂) und Magnesiumchlorid (MgCl₂). [43] Chloride sind mehr oder weniger gut in Wasser löslich, es bildet sich dabei das Chlorid-Anion Cl⁻ und das jeweilige Kation, z.B. Na⁺ und Mg²⁺. Wasserlösliche Chloride, beispielsweise aus Tausalzen, Meerwasser oder auch Brandgasen, sind beim Vorhandensein von Feuchtigkeit im Baustoff beweglich und können so ursächlich für Schäden werden. Von der Korrosion sind primär die Bewehrung – diese Schädigungsmechanismen werden hier nicht näher betrachtet – und erst sekundär der Zementstein betroffen.

Die Chloridionen werden sowohl durch Diffusion als auch durch Konvektion ins Innere des Baustoffs transportiert [68]. Die Chloridpenetration ist, wie andere

Transportvorgänge auch, von der Dichtigkeit des Zementsteins abhängig [69]. Diese Eigenschaft ist maßgeblich beeinflussbar durch [51, 70]:

- die **Zementart**

Senkung der Chloriddiffusionskoeffizienten in der Reihenfolge:

Portlandzement – Flugaschenzement – Hochofenzement

Zementsteine aus Hochofenzement sind in der Lage, Chloridionen adsorptiv zu binden und somit die für die Diffusion notwendigen Konzentrationsgefälle zu verhindern. [71]

- die **Zusatzstoffe**

Die Zugabe von Flugasche führt durch die Bildung von C-S-H-Phasen aus deren puzzolanischen Reaktionen zu einer kompakteren Struktur. Flugasche bildet dichtende Reaktionsprodukte bevorzugt in oder in der Nähe von Poren. Die Folge ist eine drastische Reduzierung des Ionentransportes im Zementstein. [72]

- den **Zementgehalt**

Untersuchungen von [73] haben ergeben, dass bei gleichbleibendem w/z-Wert der zunehmende Zementgehalt eines Betons zu geringeren Diffusionskoeffizienten führt. Um einen hohen Diffusionswiderstand zu erhalten, sollte der Zementgehalt mindestens 350 kg/m³ betragen.

- den **Wasser/Zement-Wert**

Eine Senkung des w/z-Wertes führt bekanntlich zu einem dichteren Gefüge. Vorzugsweise sollte der Wert nicht größer sein als 0,45. Beispielsweise gelingt es, durch die Senkung des w/z-Wertes von 0,60 auf 0,40 den Diffusionskoeffizienten für Chloridionen um 80 % zu senken.

- die **Nachbehandlung**

Eine ausreichend lange Nachbehandlung bewirkt besonders in der Randzone einen hohen Hydratationsgrad und damit zwangsläufig ein dichteres Gefüge.

- das **Zuschlaggrößtkorn**

Mit zunehmendem Zuschlaggrößtkorn wächst die Chlorideindringtiefe bei sonst gleichen Bedingungen. Nach [68] wandern die Chloridionen bevorzugt entlang der Grenzfläche zwischen Zuschlag und Zementstein.

- die **Carbonatisierung**

Obwohl durch die Carbonatisierung eine Verengung und Abnahme des Porenraumes hervorgerufen wird, können wässrige Lösungen und damit auch Chloridlösungen besser in carbonatisierten Beton eindringen [68]. Es wird davon ausgegangen, dass durch die Carbonatisierung chloridhaltige Hydratphasen zerfallen und somit die Chloridwanderung beschleunigt wird.

- die **Risse** und die **Oberflächenbeschaffenheit**

Dass die Zugänglichkeit eines Baustoffes durch korrodierende Medien mit zunehmender Rissbreite begünstigt wird, erklärt sich selbst. Durch das Abstreichen einer Oberfläche wird diese von Chloridionen besser penetriert als eine glatte, geschaltete Oberfläche.

- die **Frost-Tau(salz)-Wechsel**

Es bilden sich bei einem kombinierten Angriff von Natriumchlorid-Lösung und Frost-Tau-Wechseln in Abhängigkeit von der Zeit Chloridionenfronten unterschiedlicher Konzentrationen aus. Die kritische Chloridionenkonzentration (0,4 %) hat nach Untersuchungen von Hartl und Lukas [74] selbst nach 350 Frost-Tau-Wechseln eine mit 35 mm Beton überdeckte Bewehrung noch nicht erreicht.

- die **Temperatur**

Viele Stoffeigenschaften sind von der Temperatur abhängig, dies bezieht sich ebenso auf die Penetration von Beton oder Mörtel mit Chloridionen. Ein Temperaturanstieg von 15°C auf 25°C führt zu einem etwa verdoppelten Diffusionskoeffizienten.

Die Chloridionen können in den Hydratphasen des Zementsteins chemisch gebunden, als freie Ionen in der Porenlösung oder physikalisch gebunden in Anlagerungskomplexen vorliegen.

Alle Phasen des Zementklinkers können Chloride bei ihrer Hydratation binden. Dieser Anteil ist unschädlich, allerdings nur so lange, wie diese chloridhaltigen Hydratationsprodukte nicht zersetzt, beispielsweise durch Carbonatisierung, und die Chloridionen somit aktiviert werden. Zu den chloridhaltigen Hydratationsprodukten gehört das Friedelsche Salz:

Gleichung 2.5:
$$3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{aq.}$$

Nach [75] können in einem dichten Beton mit geringem w/z-Wert bis zu 0,4 % Chlorid (auf den Zement bezogen) gebunden sein. Durch die Einwirkung von Tausalzen kann zusätzlich Chlorid in stabile Aluminate eingebunden werden [76].

Untersuchungen zur Verbesserung der Widerstandsfähigkeit gegen Chloridpenetration durch eine Kunststoffmodifizierung sind in der Fachliteratur nur wenige zu finden. In [2] sind Versuche zur Chloridpenetration latexmodifizierter Mörtel und Betone beschrieben. Diese Tests zur Bestimmung von Chloriddiffusionskoeffizienten wurden mit 2,4%iger Natriumchloridlösung, als Ersatz von Meereswasser, durchgeführt. Zur

Modifizierung wurden Dispersionen auf der Basis von Styren-Butadien-Kautschuk(Rubber) SBR, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer EVA und Polyacrylsäure-ester PAE eingesetzt. Die nachfolgende Tabelle 2.4 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 2.4: Chloridionen-Diffusionskoeffizienten latexmodifizierter Mörtel und Betone [2, 77]

MÖRTEL	p/z-Wert	Diffusions- koeffizient	BETON	p/z-Wert	Diffusions- koeffizient
	[%]	[cm ² /s]		[%]	[cm ² /s]
unmodifiziert	0	$6,4 \cdot 10^{-8}$	unmodifiziert	0	$2,2 \cdot 10^{-8}$
SBR-modifiziert	10	$6,4 \cdot 10^{-8}$	SBR-modifiziert	10	$1,9 \cdot 10^{-8}$
	20	$3,9 \cdot 10^{-8}$		20	$9,3 \cdot 10^{-9}$
EVA-modifiziert	10	$4,4 \cdot 10^{-8}$	EVA-modifiziert	10	$7,9 \cdot 10^{-9}$
	20	$2,4 \cdot 10^{-8}$		20	$1,0 \cdot 10^{-8}$
PAE-modifiziert	10	$3,8 \cdot 10^{-8}$	PAE-modifiziert	10	$6,2 \cdot 10^{-9}$
	20	$4,4 \cdot 10^{-8}$		20	$5,8 \cdot 10^{-9}$

Die sich mit steigendem Polymer/Zement-Wert verbessernden Ergebnisse werden in erster Linie auf die Erhöhung der Dichtigkeit des Zementsteines, verbunden mit einer Reduzierung des Porenraumes zurückgeführt.

Sasse et al. [47] sehen als wesentlichen Grund für die Reduzierung der Chloridionendiffusion die Gefügeverdichtung infolge geringeren w/z-Wertes, veränderter Zementsteinmorphologie und geometrischer Verteilung der Polymerfilme an. Voraussetzung sei aber, dass der Luftgehalt durch die Modifizierung nicht wesentlich ansteigt.

Der Einfluss einer Dispersion auf der Basis von Acrylat (p/z = 0,16) mit Additiven zur Senkung der Oberflächenspannung wurde in [63] vergleichend zur Modifikation mit Flugasche bzw. Mikrosilica beschrieben. Zylindrische Probekörper wurden mit einer Calciumchlorid-Lösung, die eine Konzentration von 0,27 mol/l aufwies, bis zu 24 Monate oberflächlich beaufschlagt. Der Chloridgehalt wurde bis zu einer Tiefe von 6 cm bestimmt. Die besten Ergebnisse wies der PCC auf. Als Ursachen werden die höhere Porosität und die Hydrophobie des Mörtels angesehen.

Die Kombination von Mikrosilica und Acrylatdispersion steigerte nach Untersuchungen in [65] den Widerstand gegen einwirkende Chloridlösung und Wasser. Die Kombination von Acrylatdispersion und Polymerfasern führte ebenfalls zu einer Verbesserung, während die Modifikation mit Styren-Butadien-Dispersion eine Verschlechterung bewirkte.

Untersuchungen zur Wetterbeständigkeit und Chloridionenpenetration werden in [78] präsentiert. Modifiziert wurde mit einer Styren-Butadien-Dispersion und einer Polyacrylester-Emulsion mit einem p/z-Wert von 0,10. Die Wetterbeständigkeit wurde durch Wässerung-Trocknung-Zyklen anhand der Längenänderung geprüft. Es wurde festgestellt, dass die Modifizierung das Trocknungsschwinden und die Längenänderungen bei derartigen Wechsellagerungen wesentlich beschränkt. Für die Bestimmung der Chloridionenpenetration wurden 50 mm starke Betonplatten 30 mm dick mit den Mörteln beschichtet, 7 Tage feucht nachbehandelt und 14 Tage im Raumklima gelagert sowie weitere 7 Tage mit 12 Zyklen, bestehend aus Trocknung bzw. Eintauchen in 4%ige Natriumchloridlösung, belastet. Im Anschluss wurde alle 10 mm tief Bohrmehl entnommen und der säurelösliche Anteil an Chlorid bestimmt. Zusätzlich wurden Röntgenanalysen und mikroskopische Aufnahmen ausgeführt. Anhand der Ergebnisse wurde geschlussfolgert, dass durch die Beschichtung mit einem PCC die Chloridionenpenetration in einen Beton erheblich behindert werden kann.

Ohama et al. stellten in [21] Ergebnisse zur Chloridionenpenetration nach 10jährigen Auslagerungsversuchen in Koriyama und Sapporo vor. Es wurden 10 % und 20 % von 8 Dispersionen bzw. 2 Redispersionspulvern zur Modifizierung eingesetzt. Die Chlorideindringtiefe wurde an Bruchflächen durch Besprühen mittels 0,1%iger Natriumfluoresceinlösung und 0,1 n Silbernitratlösung ermittelt. Mit zunehmendem Polymergehalt verminderte sich die Chlorideindringtiefe. Die besten Ergebnisse wiesen die mit Ethylen-Vinylacetat-Copolymer modifizierten Mörtel auf. Es wurde weiterhin festgestellt, dass Polymere scheinbar gleicher Zusammensetzung zu unterschiedlichen Ergebnissen führten.

Der Einfluss unterschiedlicher Zuschläge u.a. auf die Chloridpenetration untersuchten Shirai und Ohama [67]. Als Zuschläge wurden Granitsand, Flusssand und Normsand verwendet. Modifiziert wurde mit Dispersionen auf der Basis von Styren-Butadien, Ethylen-Vinylacetat und Acrylsäureester, wobei der p/z-Wert zwischen 0 % und 20 % betrug. Die obere und untere Seite der Probekörper (40 x 40 x 80 mm) wurden mit einem EP-System abgedichtet. Anschließend wurden die Probekörper über einen Zeitraum von 28 Tagen bei 20°C in 2,5%ige Natriumchloridlösung getaucht. Danach wurden die Probekörper gespalten und die Bruchflächen mit 0,1%iger Natriumfluoresceinlösung und 0,1 n Silbernitratlösung besprüht. Die sich weiß färbenden Bereiche wurden ausgemessen. Generell wurde festgestellt, dass in der Reihenfolge Normsand, Flusssand und Granitsand die Porengrößenverteilungen der Mörtel hin zu kleineren Porenvolumina verschoben wurden. Mit zunehmendem Kunststoffgehalt wurde die Chloridionenpenetration reduziert. Zwischen den einzelnen PCC wurden kaum Unterschiede festgestellt.

In [79] werden Untersuchungen zum Einsatz von polymermodifizierten Zementsuspensionen als Barriere gegen das Eindringen von Chlorid dargestellt. Betonproben wurden mit handelsüblichen modifizierten Zementschlämmen beschichtet und in die Nordsee, in die Ostsee und in die Elbe eingelagert. Es wurden der

Haftverbund und die Chloridionenpenetration in unterschiedlichen Zeitabständen (bis zu 3 Jahren) bewertet. Es wurde festgestellt, dass durch die Beschichtung die Chloridionendiffusion erheblich reduziert werden kann. Weiterhin wird ausgeführt, dass die Wasseraufnahme ein guter Indikator für die Wirkung der Suspensionen als Chlorid-Barriere ist.

Eigene Untersuchungen zur Chloridionenpenetration mit verschiedenen Dispersionen (Copolymerisate auf der Basis von Styren-Butadien und Styren-Acrylsäureester) modifizierter Mörtel zeigten kein einheitliches Ergebnis [22]. Im Mittelpunkt dieser Versuche stand die Frage nach der Modifizierbarkeit von Mörteln fünf verschiedener Zemente. Der maximale Polymer/Zement-Wert betrug 0,085. Grundsätzlich konnte diese Fragestellung positiv beantwortet werden, wenngleich keine Verallgemeinerung der Resultate möglich war. Bereits geringfügige Variationen der Zusammensetzung der PCC führten zu abweichenden Eigenschaften, obwohl insgesamt deren Widerstand gegen Chloridionenpenetration deutlich höher war als der unmodifizierter Mörtel.

2.1.3 Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand

Die Mechanismen, die zur Schädigung oder gar zur Zerstörung eines Betons oder Mörtels infolge Frosteinwirkung führen können, sind sehr vielfältig. Auf wesentliche Faktoren wird unter Bezug auf [51] nachfolgend eingegangen.

Unter Atmosphärendruck, bei 0°C und auf Meereshöhe gefriert Wasser, wobei die Phasen Wasser und Eis aufgrund gleicher Reaktionsenthalpien nebeneinander existieren. Durch Veränderung der Gleichgewichtsbedingungen kann es zu einer Verschiebung des Gefrierpunktes kommen. Eine Verringerung der Gleichgewichtstemperatur, verbunden mit einer Gefrierpunkterniedrigung, kann durch

- hohe Drücke im Zementstein,
- gelöste Stoffe in der Porenflüssigkeit sowie
- die Wirkung von Oberflächenkräften

hervorgerufen werden. Dies bedeutet, dass unter mitteleuropäischen Klimabedingungen bei -20°C maximal 30 % des Gesamtwassers gefroren sind. Das Gelporenwasser gefriert beispielsweise erst bei Temperaturen weit unter -20°C.

Die innere Oberfläche des Zementsteins beträgt ca. 200 m²/g und beeinflusst die Porenlösung. Diese Oberflächenkräfte führen zu einer Verringerung des chemischen Potentials des Porenwassers und damit zu einer Senkung des Gefrierpunktes. Je kleiner der Porenradius ist, desto größer sind die Oberflächenkräfte. Der Zusammenhang

zwischen Porenradius und Gefrierpunkt wird durch die Porenradien-Gefrierpunkt-Beziehung (RGB) ausgedrückt [80].

Vielfältige Untersuchungen zur RGB führten zu einer Einteilung der Porengrößen, die sich an der Art des Porenwassers orientiert.

Tabelle 2.5: Porengrößeneinteilung und Wassermodifikationen [81]

Typ	Charakteristische Dimension (hydraulischer Radius r_h)	Art des Porenwassers
Grobporen	$r_h > 1 \text{ mm}$	leer
Makrokapillaren	$1 \text{ mm} > r_h > 30 \text{ }\mu\text{m}$	makroskopisches Wasser hoher Beweglichkeit, Gefrierpunkt bis -20°C entsprechend RGB
Mesokapillaren	$30 \text{ }\mu\text{m} > r_h > 1 \text{ }\mu\text{m}$	makroskopisches Wasser mittlerer Beweglichkeit, Gefrierpunkt bis -20°C entsprechend RGB
Mikrokapillaren	$1 \text{ }\mu\text{m} > r_h > 30 \text{ nm}$	makroskopisches Wasser geringer Beweglichkeit, Gefrierpunkt bis -20°C entsprechend RGB
Mesogelporen	$30 \text{ nm} > r_h > 1 \text{ nm}$	vorstrukturiertes Wasser, Gefrierphasenübergänge bei -24°C , -31°C und -39°C
Mikrogelporen	$r_h < 1 \text{ nm}$	strukturiertes Wasser, Gefrierphasenübergang bei -90°C

Für die detaillierte Betrachtung der Zerstörungsmechanismen durch eine Frost- oder eine Frost-Tausalz-Einwirkung ist es sinnvoll, zwischen makroskopischen und mikroskopischen Schadensursachen zu unterscheiden:

- **Makroskopische Schadensursachen**

Zu den makroskopischen Mechanismen gehören Spannungen im Beton oder Mörtel, die aus den ungleichen **Temperaturausdehnungskoeffizienten** α_T der Bestandteile Zementstein und Zuschläge resultieren. Hinzu kommen der wesentlich größere α_T -Wert von Eis und die Abhängigkeit des α_T -Wertes des Zementsteins von der Feuchtigkeit.

Das **schichtenweise Gefrieren** von Beton/Mörtel ist eine der Ursachen für die Abwitterung dünner Oberflächenschichten. Das Modell, welches zunächst für das Gefrieren von Beton in Anwesenheit von Tausalzen aufgestellt wurde [82], geht von dem Zusammenwirken von Temperatur- und Salzgradienten aus.

Ein **Temperatursturz** in der Betonrandzone, der zu inneren Druck- und Zugspannungen führt, ist eine weitere makroskopische Ursache für eine oberflächliche Abwitterung.

▪ **Mikroskopische Schadensursachen**

Der Übergang des Wassers vom flüssigen in den festen Aggregatzustand ist mit einer Volumenvergrößerung verbunden: 1 Volumenteil Wasser bildet bei 0°C 1,0909 Volumenteile Eis bzw. hat Eis bei 0°C eine Dichte von 0,9167 g/cm³ [43]. Beim Phasenübergang Wasser – Eis müssen also aufgrund der Dichteanomalie des Wassers 9 Vol.-% Wasser verdrängt werden können. Ist kein entsprechender Ausweichraum vorhanden, entsteht zwangsläufig ein Innendruck, der als **hydraulischer Druck** [83] bezeichnet wird. Der hydraulische Druck ist im wesentlichen von der Weglänge des verdrängten Wassers bis zum nächsten Ausdehnungsraum, von der Wassermenge und der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängig und ist einer der wichtigsten mikroskopischen Schädigungsfaktoren bei einer Frostbeanspruchung.

Zweite, wesentliche Schadensursache ist der sogenannte **kapillare Effekt**, der durch die Abhängigkeit des Gefrierpunktes von der Porengröße hervorgerufen wird [84]. Es konnte nachgewiesen werden, dass die positive Wirkung von Luftporenbildnern nicht nur auf den so zusätzlich für die Wasserverdrängung zur Verfügung stehenden Ausdehnungsraum (hydraulischer Druck) zurückzuführen ist, sondern auch darauf, dass dieser Raum ebenso für aufwachsendes Eis (kapillarer Effekt) zur Verfügung steht.

Diffusion und **Osmose** sind weitere Schadensursachen, wobei letztere als primär ursächlich ausgeschlossen wird.

Die Wirkung von Oberflächenkräften wurde im **thermodynamischen Modell** nach Setzer [80] erstmals berücksichtigt. Es wird davon ausgegangen, dass auf Partikeloberflächen eine Wasserschicht adsorbiert wird und die Porenlösung auch in den Gelporen gefriert. Im Poreneis entstehen Oberflächenspannungen, die auf die Grenzfläche zwischen der dünnen Wasserschicht und dem Eis zurückzuführen sind. Die Grenzflächenspannungen führen zu einer Senkung des Gefrierpunktes, wodurch es möglich wird, dass Wasserdampf, Wasser und Eis als stabile Phasen nebeneinander existieren können. Eine systematische Darstellung der Vorgänge beim Gefrieren des Wassers im porösen Zementstein wurde durch das **Modell der Mikroeislinnenbildung und der Mikroeislinnenpumpe** von Setzer [85, 86] möglich. Gefrier- und Tauvorgänge werden als dynamische Prozesse verstanden, die sich über die Frostangriffsfläche in den Beton hinein bewegen. Folgende wesentliche Effekte werden betrachtet:

1. Das Wasser wird zu den größeren Eiskristallen (in den Kapillarporen) transportiert, durch Verdunsten der Porenflüssigkeit oder durch Flüssigkeits-transport.

2. Im Ergebnis des Wassertransports aus dem Gel zum Eis, kommt es zur Volumenkontraktion (Gefrierschwinden), was dem Schwinden des Zementgels durch Austrocknen entspricht. Das Wasser wird aus den Gelporen heraus gedrückt und gefriert am makroskopischen „bulk“-Eis (Mikroeislinen) an. Dieser Vorgang beginnt an der Betonoberfläche und setzt sich nach innen fort.
3. Obwohl der Unterdruck im „ungefroren“ Wasser beim Auftauen wieder abnimmt, erfolgt der Rücktransport des Wassers vom Eis nicht in gleicher Weise, da die größeren Eispartikel erst beim makroskopischen Schmelzpunkt tauen. Das Eis schmilzt zunächst an der Betonoberfläche, der Druckunterschied zwischen „ungefrorenem“ Wasser und Eis baut sich ab. Das Volumen des Zementgels nimmt zu. Das Innere des Betons ist aber noch gefroren, was dazu führt, dass die schon flüssige Wasserschicht in den Festkörper gezogen wird. Dieser Vorgang verstärkt sich mit zunehmender Erwärmung und sättigt den Beton. Temperatursenkung und -erhöhung (Frost-Tau-Wechsel) wirken wie der Kolben einer Pumpe, der das Gel beim Gefrieren komprimiert und beim Tauen expandiert. Von außen zur Verfügung stehendes Wasser wird auf diese Weise in den Beton gedrückt, wobei die so erzielte Wassersättigung die normale kapillare Wasseraufnahme übertrifft. Im Ergebnis der Frost-Tau-Wechsel kommt es zu einer kritischen Sättigung und damit zur Zerstörung des Gefüges [87, 88]. Der **kritische Sättigungsgrad** wird an unterschiedlich gesättigten Betonen durch Bestimmung des Abfalls des relativen dynamischen E-Moduls bei der Frostprüfung in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel ermittelt. Bei Erreichen des kritischen Sättigungsgrades weist die Kurve einen markanten Knickpunkt auf.

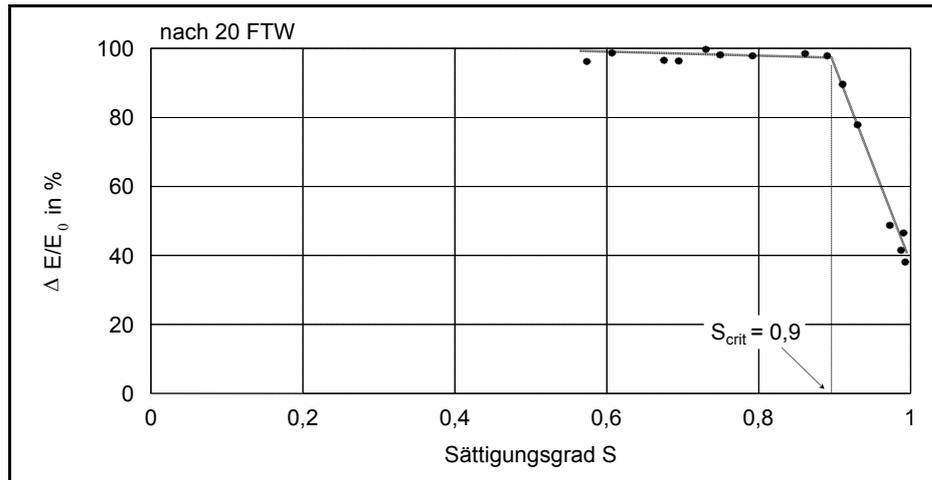


Abbildung 2.6: Ermittlung des kritischen Sättigungsgrades. Typischer Verlauf des relativen dynamischen E-Moduls mit steigendem Sättigungsgrad [87]

Wird bei dem Ausscheiden eines Feststoffes aus einer gesättigten Lösung diese Kristallisation aufgrund der geometrischen Gegebenheiten behindert, kann es zu einem Druckaufbau kommen (**Kristallisationsdruck**).

Wesentliche Einflussgrößen auf die Frost- und Frost-Tausalz-Beständigkeit von Mörtel und Beton sind die Betonzusammensetzung, die Betontechnologie und äußere Einwirkungen:

- die **Betonzusammensetzung**

Da die Kapillarporosität einen herausragenden Einfluss auf den FTW/FTSW und auch alle anderen Transportvorgänge im Zementstein ausübt, ist der **Wasser/Zement-Wert** von entscheidender Bedeutung. Ausgehend von einer vollständigen Hydratation werden in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Zementes bezogen auf die Zementmasse nur etwa 25 % des Anmachwassers unter Bildung der Hydratphasen (chemisch) und etwa 15 % adsorptiv (physikalisch) gebunden [89]. Obwohl demzufolge ein w/z-Wert von 0,4 für die Hydratation des gesamten Zementes ausreichend wäre, sind für eine gute Verarbeitbarkeit in der Regel größere Mengen notwendig. Wasser, welches nicht gebunden wird, verdunstet und hinterlässt im Zementstein Kapillarporen. Um zu verhindern, dass ein System untereinander verbundener Kapillarporen entsteht (ab 25 % Kapillarporenanteil), sollte der w/z-Wert nicht größer als 0,5 sein. Grenzwerte für die Zusammensetzung und die Eigenschaften von Beton bei Frostangriff sind in DIN EN 206-1 [90] definiert.

Mit einem Anteil von ca. 70 % am Betonvolumen ist die Auswahl der geeigneten **Zuschläge** bedeutsam. Lokale Absprengungen an der Betonoberfläche (popouts)

und/oder eine den gesamten Beton durchziehende Rissbildung (D-cracking) sind das Ergebnis ungeeigneter Zuschläge. Die Frostbeständigkeit der Zuschläge hängt von ihrer Porosität, Festigkeit, Korngröße und Zusammensetzung ab. Die Anforderungen an Zuschlag für Beton mit hoher Frost- bzw. Frost-Tausalz-Beständigkeit sind in DIN 4226 [91] aufgeführt. Zuschlag wird unterschieden in erhöht widerstandsfähig gegenüber Frostbeanspruchung (eF) und erhöht widerstandsfähig gegenüber Frost-Taumittel-Bbeanspruchung (eFT).

Durch die Einführung **künstlicher Luftporen** ins Gefüge kann der FTW/FTSW wesentlich erhöht werden. Luftporenbildner sind meist organische, bipolare Stoffe, die kleine, fein verteilte Luftporen im Zementleim bilden bzw. stabilisieren. Dadurch wird auch die Verarbeitbarkeit verbessert (Kugellagereffekt), wesentlicher ist aber die Schaffung eines zusätzlichen Expansionsraumes und die Herabsetzung der kapillaren Wasseraufnahme durch die Störung des Kapillarporensystems. Zur Charakterisierung ihrer Wirksamkeit wurden die Kennwerte Gesamtluftporengehalt L, Mikroluftporengehalt L_{300} (Durchmesser zwischen 10 μm und 300 μm) und Abstandsfaktor AF (größte Entfernung eines Punktes im Zementstein bis zur nächsten Pore) eingeführt. Für einen LP-Beton sind bei der Eignungsprüfung von LP-Mitteln einzuhalten: $AF \leq 0,20 \text{ mm}$ und $L_{300} \geq 1,8 \text{ Vol.-%}$.

Zum Einfluss des Zementes auf den FTW/FTSW wurden sehr unterschiedliche und sich auch widersprechende Untersuchungen veröffentlicht. Ursache hierfür dürfte sein, dass sowohl chemische als auch physikalische Charakteristika der Zemente nicht einheitlich waren. Die nachfolgend vorgestellten Erkenntnisse beziehen sich im wesentlichen auf die Untersuchungen von Stark und Ludwig [92, 93, 94].

Um die Schadensmechanismen bei Verwendung von **Portlandzement** bei einem reinen **Frostangriff** zu erforschen, wurde C_3A mit Gips stöchiometrisch zu Monosulfat und Gips hydratisiert. Anschließend wurden die Proben verschiedenen Lagerungen ausgesetzt (Frost-Tau-Wechsel, Wasser, Luft). Während sich Ettringit als stabil erwies, wurden Ettringitneubildungen aus Monosulfat festgestellt. Die Ursache ist die thermodynamisch begünstigte Bildung von Trisulfat bei tiefen Temperaturen. Durch die teilweise Carbonatisierung des Monosulfats (AFm) wird das notwendige Sulfat freigesetzt, welches mit dem noch nicht carbonatisierten Monosulfat zu Ettringit (AFt) reagiert.

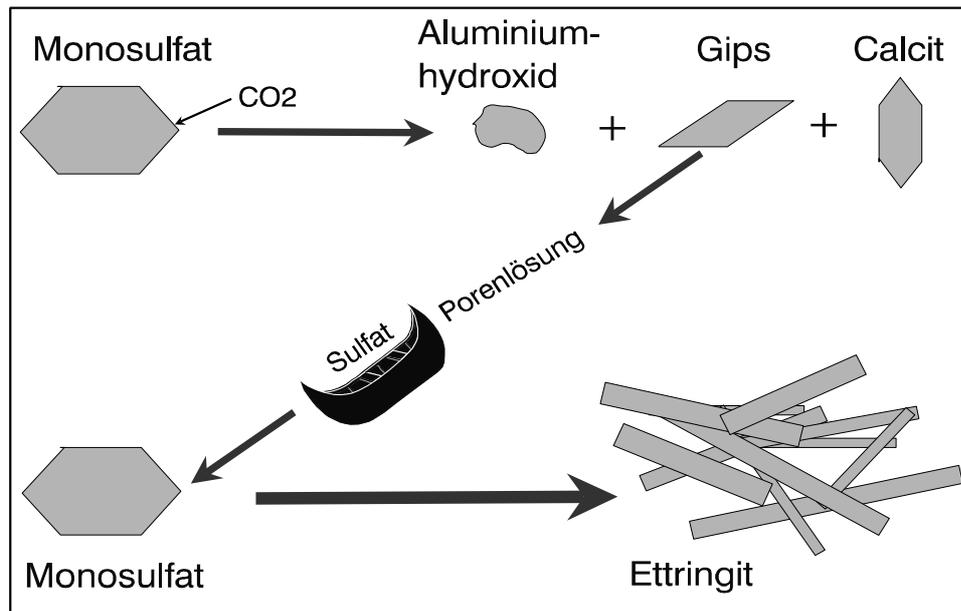


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung zur Ettringitbildung beim Frostangriff [94]

Analoge Untersuchungen, die zum gleichen Ergebnis führten, wurden mit synthetischem C_4AF durchgeführt. Somit ist keine direkte Abhängigkeit des FTW vom C_3A -Gehalt gegeben. Die unterschiedlichen Mengen AFm vor dem Frostangriff sind vermutlich entscheidend.

Bezüglich eines **Frost-Tausalz-Angriffes** wurde der Schwerpunkt der Untersuchungen auf den Einfluss der Lösungskonzentration und der Temperatur gerichtet. In verdünnten Chloridlösungen kann es zur Umwandlung von Monosulfat in Ettringit, Friedelsches Salz, einem Mischkristall zwischen Monosulfat und Monochlorid und der Bildung eines Komplexsalzes (Calciumoxichlorid) kommen. Bei konzentrierten Chloridlösungen bildet sich nur Friedelsches Salz. Die chloridhaltigen Phasenneubildungen entstehen nur bei niedrigen und mittleren Sulfatgehalten. Die Monosulfatumwandlung wird andererseits bei niedrigen Temperaturen thermodynamisch begünstigt. Das bei der Umwandlung von Monosulfat in Monochlorid freigesetzte Sulfat ist Reaktionspartner für die Ettringitbildung. In [95] findet diese Annahme Bestätigung.

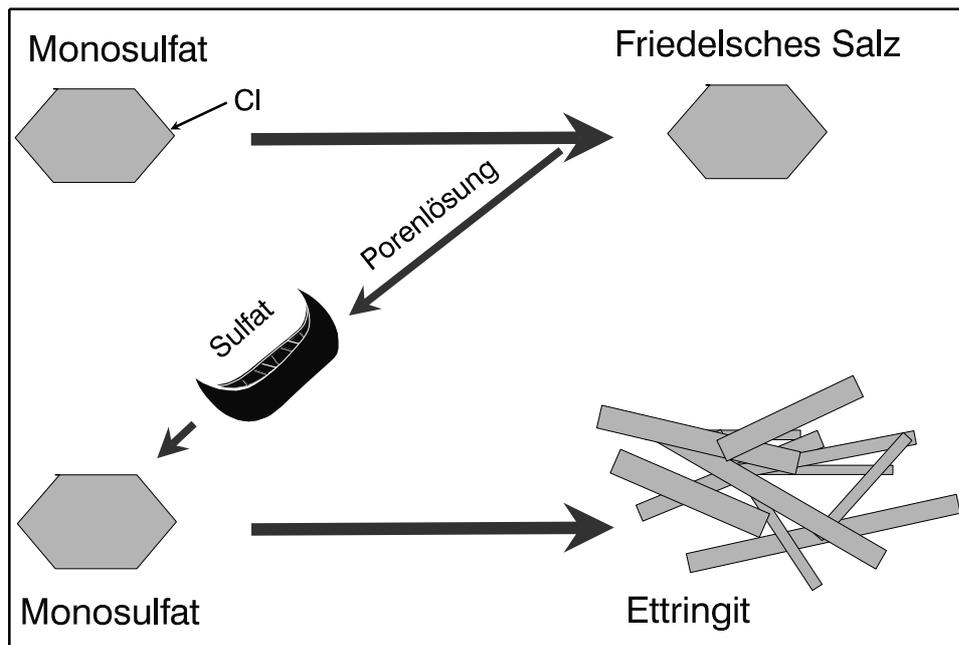


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung zur Ettringitbildung beim Frost-Tausalz-Angriff [94]

Die nachfolgende Tabelle 2.6 zeigt auf, dass bei der Umwandlung von Monosulfat (AFm) in Ettringit (AFt) infolge der Volumenzunahme mit einer Schädigung gerechnet werden muss. Untersuchungen an Betonen haben diesen Zusammenhang belegt. Bei der Einwirkung von Tausalzen ist für Beton die Verwendung von Luftporenbildnern vorgeschrieben. Für die Phasenneubildungen steht somit genügend Expansionsraum zur Verfügung, so dass der sekundär gebildete Ettringit für die Schädigung durch Frost-Tausalz-Einwirkung eine untergeordnete Rolle spielt. Werden allerdings die Luftporen durch Phasenneubildungen ausgefüllt, kann es durch eine Frost- bzw. Frost-Tausalz-Einwirkung zur Schädigung kommen [96]. Ursachen hierfür sind das durch die feinnadeligen Neubildungen in den Poren erhöhte kapillare Saugen und der Mangel an Ausdehnungsraum für das Eis bei Frostbelastung.

Tabelle 2.6: Mögliche Phasenumwandlungen und ihre Auswirkungen auf das Volumen [51]

	Umwandlung		Volumenentwicklung
	Monosulfat → Trisulfat		
Dichte [g/cm ³]	2,01	1,72	Zunahme um das 2,4fache
Molvolumen [cm ³]	309	726	
	Monosulfat → Monochlorid		
Dichte [g/cm ³]	2,01	2,03	Abnahme um das 0,95fache
Molvolumen [cm ³]	309	294	
	Trisulfat → Trichlorid		
Dichte [g/cm ³]	1,72	1,54	Zunahme um das 1,05fache
Molvolumen [cm ³]	726	764	

Der Hüttensandanteil der **Hochofenzemente** bestimmt ihren FTW bzw. FTSW. Der reine **Frostangriff** führt neben Oberflächenabplatzungen zu inneren Gefügestörungen. Da für den Frostwiderstand der Gefügestand zu Beginn der Befrostung entscheidend ist, Hochofenzement bei gleichem Hydratationsgrad wie ein Portlandzement ein dichteres Gefüge ausbildet, die Hydratation aber wesentlich langsamer abläuft, kommt dem Zeitpunkt der Befrostung besondere Bedeutung zu. Ab einem Hydratationsgrad von 50 % kann ein Hochofenzement ein dichteres Gefüge ausgebildet haben als ein Portlandzement. Hochofenzemente können in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad α_H in drei Klassen eingeteilt werden:

$\alpha_H < 50 \%$	ausgeprägt kapillarporiges Gefüge; FTW niedriger als der von Betonen und Mörteln aus Portlandzement;
$\alpha_H = 50 \% - 60 \%$	dichteres Gefüge trotz niedrigen Hydratationsgrades; FTW entspricht dem von Betonen und Mörteln aus Portlandzement;
$\alpha_H > 60 \%$	sehr dichtes Gefüge; höherer FTW als der von Betonen und Mörteln aus Portlandzement.

Der Frostwiderstand von Hochofenzementbetonen ist wesentlich von der Zementqualität, der Qualität des Hüttensandes, vom w/z-Wert und von der Nachbehandlung abhängig.

In hüttensandreichen Hochofenzementen (ab ca. 50 % Hüttensand) sind Luftporenbildner, wie sie für einen **Frost-Tausalz-Angriff** vorgeschrieben sind, nicht wirksam. Hochofenzemente weisen eine starke Anfangsabwitterung auf, welche sich auf die Carbonatisierung der dünnen Oberflächenschicht zurückführen lässt. Ist diese carbonatisierte Randzone abgewittert, weist der Beton eine

ausreichende Frost-Tausalz-Beständigkeit auf. Anders als beim Portlandzement bewirkt die Carbonatisierung im Hochofenzementbeton eine erhebliche Vergrößerung des Gefüges verbunden mit einer Zunahme der Kapillarporosität. Während beim Portlandzement nur Calcit im Ergebnis der Carbonatisierung entsteht, bilden sich beim Hochofenzement ab einem Hüttensandanteil von 50 % die metastabilen Calciumcarbonat-Modifikationen Vaterit und Aragonit. Diese metastabilen Calciumcarbonate werden durch einen Frost-Tausalz-Angriff in schlecht kristallisierten Calcit umgewandelt. Durch eine Verdichtung der Oberfläche (gute Nachbehandlung; Verwendung von Schalungsbahnen; w/z-Wert 0,35 ... 0,40) kann die Anfangsabwitterung drastisch reduziert werden.

- die **Betontechnologie**

Für einen guten FTW/FTSW ist ein ausreichender Hydratationsgrad notwendig. Aus diesem Grunde muss der Beton bzw. Mörtel eine entsprechende **Nachbehandlung** erfahren. Die Dauer der Nachbehandlung richtet sich nach der Zementart, der Betontemperatur, der Bauteildicke sowie den Umweltbedingungen und liegt zwischen ein und zehn Tagen.

Verdichtung und **Transport** können sich negativ auf die Bildung und Stabilität der Luftporen auswirken. Eine mangelhafte Verdichtung führt zu Gefügestörungen im Beton und beeinträchtigt somit seine Dauerhaftigkeit.

Eine fachgerecht ausgeführte **Oberflächenschutzmaßnahme** [7, 8] kann Beton dauerhaft vor Frost- und Frost-Tausalz-Schädigungen bewahren.

- die **äußeren Einflüsse**

Zu den äußeren Einflüssen gehört der Einsatz von **Taumitteln** (üblich sind Natriumchlorid, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid und deren Mischungen). Tausalze verstärken die meisten Schädigungsmechanismen.

Das **Feuchteangebot** hat den größten Einfluss auf die Frost- und Frost-Tausalz-Beständigkeit von Beton/Mörtel, da es den Wassergehalt bestimmt. Um den gefügeabhängigen kritischen Wassersättigungsgrad zu unterschreiten, sind ein ausreichend dichter Beton mit geringer Wasseraufnahme und entsprechende konstruktive Maßnahmen notwendig.

Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor sind die jeweiligen Temperaturverhältnisse. Die Schädigungen sind um so größer, je niedriger die Minimaltemperatur, je höher die Abkühlgeschwindigkeit und je größer die Anzahl der Frost-Tau-Wechsel sind.

In [97] wird zur Dauerhaftigkeit von reaktionsharzmodifizierten Zementmörteln berichtet. Entgegen den sonst üblichen Bewertungskriterien wurden die relative Druckfestigkeit und die relative Biegezugfestigkeit von Prismen (40 x 40 x 160 mm)

nach einer bestimmten Anzahl von Frost-Tau-Wechseln im Vergleich zu bei 20°C und 55 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagerten Proben bestimmt. Diese Wechsellagerungen wurden in Wasser und in Luft durchgeführt. Die 55 Frost-Tau-Wechsel unter Wasser führten nur bei der Vergleichsprobe zu einem Druckfestigkeitsverlust von ca. 25 %, während sich die Biegezugfestigkeiten mit zunehmenden Harzanteil deutlich verringerten. Die 65 Frost-Tau-Wechsel in Luft bewirkten bei allen Proben kaum eine Einbuße der Druckfestigkeit, allerdings wurden wiederum für die Biegezugfestigkeit mit steigendem Harzanteil höhere Verluste registriert. Diese Ergebnisse wurden nicht kommentiert.

Nägele [44] beobachtete für alle untersuchten PCC, unabhängig von der Dispersion, dass p/z-Werte von 0,05 wesentlich höhere Frost- und Frost-Tau-Widerstände bewirken als höhere Dispersionsgehalte. Es wurden Dispersionen auf der Basis von Styren-Butadien, Acrylat und Vinylacetat bis 20 % bezogen auf die Zementmenge zugesetzt. Als Ursache der Wirksamkeit wird der Luftporengehalt, ähnlich dem konventioneller Luftporenbildner, angesehen. Allerdings ist aufgrund der Verseifung von Polyvinylacetat keine Witterungsbeständigkeit eines damit modifizierten Mörtels gegeben.

Nach [10] besitzen PCC einen verbesserten Widerstand gegen Frost-Tau-Angriffe. Das wird auf die Reduzierung der Porosität infolge des reduzierten w/z-Wertes und der mit Kunststoff ausgefüllten Poren zurückgeführt. Ein steigender p/z-Wert muss nicht zu einem erhöhten Frostwiderstand führen, vielmehr ist hierfür die Kombination von Polymermodifikation und Luftgehalt verantwortlich. Die Wetterbeständigkeit von PCC ist nach diesen Untersuchungen größer als die unmodifizierter Mörtel.

Die in [36] vorgestellten Untersuchungen bescheinigen den PCC nach 100 Frost-Tau-Wechseln einen deutlich verbesserten Frost-Tau-Widerstand. Es wurde mit einer Styren-Butadien-Dispersion modifiziert, der p/z-Wert betrug nur rund 0,08. Es wird vermutet, dass durch die Dispersion in den Beton Luftporen eingetragen werden, die eine ähnliche Größe wie durch Luftporenbildner eingebrachte Mikroluftporen haben. Diese Aussagen wurden durch Untersuchungen, die an Betonbruchflächen mit einem Stereomikroskop durchgeführt wurden, unterstrichen.

Tu und Kruger [98] führen den guten Frost-Tau-Widerstand von ECC auf deren höheren Luftgehalt und geringe kapillare Wasseraufnahme zurück.

Untersuchungen zum Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand von PCC wurden in [99] beschrieben. Es wurden bis zu 10 % (die Bezugsgröße geht nicht aus dem Text hervor: Zementgehalt oder Mörtelmenge) einer Acrylat- bzw. einer Butadien-Styren-Dispersion zugesetzt. Die gute Frost- und Frost-Tausalz-Beständigkeit beider PCC wird mit der Verringerung der Kapillarporosität und der Erhöhung des Luftporengehaltes durch die Dispersionen erklärt.

Ergebnisse der Ermittlung des Frost-Tau-Widerstandes von PCC werden in [100] dargestellt. Das Ziel der Untersuchungen war der Vergleich der Wirksamkeit von redispergierbaren Pulvern bzw. Polymerdispersionen auf den Frostwiderstand von

Mörteln bei unterschiedlichen Polymer/Zement-Werten. Es wurden Pulver auf der Basis von Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA), Vinylacetat-Vinylcarboxylat-Copolymer (VA/VoeVa), Methylmethacrylat-Butylacrylat-Copolymer (MMA/BA) und Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (St/BA) sowie die Dispersionen aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA) und Styren-Butadien-Kautschuk (SBR) für die Modifizierung eingesetzt. Die Polymer/Zement-Werte variierten zwischen 0 % und 20 %. Es wurden 300 Frost-Tau-Wechsel ausgeführt und festgestellt, dass mit redispergierbaren Pulvern der FTW von Mörteln in gleicher Weise verbessert werden kann wie mit Polymerdispersionen. Der Frost-Tau-Widerstand hing von der Polymerkonzentration und von der Art des Kunststoffes ab. Ein höherer p/z-Wert führte nicht zwangsläufig zu einem besseren FTW. Die größte Steigerung der Beständigkeit wurde bereits mit 5 % Polymerzugabe erzielt. Höhere Polymergehalte führten zu geringen Steigerungen oder gar zu einer Senkung des FTW, wenngleich die Dauerhaftigkeit dann immer noch deutlich über der unmodifizierter Mörtel lag. Weiterhin wurde ausgeführt, dass der FTW von den Filmbildungseigenschaften der Polymere in der Mörtelmatrix abhängt, d.h. je besser die Filmbildung der Polymere war, desto höher war auch die Dauerhaftigkeit der Mörtel.

In [101] wird der Einfluss eines Styren-Butadien-Copolymerisats ($p/z = 0,07$) auf die mechanischen Eigenschaften und auf die Dauerhaftigkeit von hochfestem PCC ($w/z = 0,40$) beschrieben. Während die Druckfestigkeit um ca. 10 % abfiel, wurde eine Steigerung der Biegezugfestigkeit um 10 % bis 15 % festgestellt. Die Abwitterung nach 50 Frost-Tau-Belastungen betrug im Vergleich zum nicht modifiziertem Beton nur noch ca. 50 %. Solche Eigenschaften wie die Abriebfestigkeit und das frühe sowie das Langzeitschwinden konnten durch die Polymerzugabe kaum verbessert werden.

Soh et al. [21] untersuchten die Beständigkeit von faserverstärkten PCC. Es wurde eine Polypropylenfaser ($l = 19 \text{ mm}$; $d = 0,6 - 0,8 \text{ }\mu\text{m}$) und für die Modifizierung eine Polyacrylester-Dispersion ($p/z = 0,10$) verwendet. Durch die Kunststoffmodifizierung und mit steigendem Fasergehalt (0, 1, 2 Vol.-%) wurde eine Verbesserung der Frostbeständigkeit erzielt. Es wurden 240 Frost-Tau-Zyklen ausgeführt.

Untersuchungen zur Gefügestabilität und zur Struktur Frost-Tausalz-beanspruchter polymermodifizierter zementgebundener Betone (PCC) beschreibt Herrmann in seiner Dissertation [102]. Es wurden 5 wässrige Dispersionen auf der Basis von Vinylacetat-Ethylen, Reinacrylat, Styren-Butadien und Styren-Acrylat sowie ein redispergierbares Pulver auf der Basis von Polymethylmethacrylat verwendet. Der Kunststoffanteil am Bindemittelvolumen betrug 10 % bis 15 %. Der FTSW wurde durch die Polymerzusätze auf Basis von Styren-Butadien und Vinylacetat-Ethylen vorteilhaft beeinflusst. Der gute FTSW der PCC wird auf ihren vergleichsweise hohen Anteil an Luftporen zurückgeführt. Dass die geringere Wasseraufnahme der PCC zu einer höheren Frost-Tausalz-Beständigkeit führt, wird nicht bestätigt. Es wird angenommen, dass der Einfluss der Dispersionen nicht auf die Polymerart zurückgeführt werden kann, sondern auf die enthaltenen Emulgatoren, Schutzkolloide oder andere Zusätze. Es wird

bezweifelt, dass die Abwitterung für die Einschätzung der Dauerhaftigkeit der PCC ein geeignetes Kriterium ist. Um die durch den kohäsiven Zusammenhalt der Polymermatrix verdeckten Gefügeschäden aufzuzeigen, wird empfohlen, die in den gültigen Regelwerken [7, 8] vorgeschriebene Haftzugprüfung nach Wechsellagerung heranzuziehen.

In [103] wird festgestellt, dass die Abwitterung als Kriterium zur Beurteilung des Frost-Tausalz-Widerstandes [104] von PCC nicht geeignet ist, weil die zerstörte Zementsteinstruktur durch elastische Kunststoffnetzwerke soweit zusammengehalten werden kann, dass kaum Ablösungen auftreten würden, auch nicht bei Behandlung im Ultraschallbad. Für die Modifizierung wurden Dispersionen auf der Basis von Acrylat, Epoxidharz, Styren-Acrylat, Styren-Butadien und Vinylacetat-Ethylen mit p/z-Werten bis 0,20 verwendet. Es wird ausgeführt, dass der FTSW durch eine Kunststoffmodifizierung wesentlich verbessert werden kann. Der zweiaxiale Ring-Biegeversuch wird als sehr gut geeignet herausgestellt, um die strukturelle Schädigung eines Mörtels infolge Frost-Tausalz-Beanspruchung zu quantifizieren. Eigene Untersuchungen [105, 106] konnten diese Aussagen nicht bestätigen. Die Bestimmung der zweiaxialen Biegezugfestigkeit ist nicht nur sehr aufwendig, da die zylindrischen Probekörper nach der Befrostung in planparallele, dünne Scheiben gesägt werden müssen, sondern zudem mit einer großen Streuung der Ergebnisse behaftet. Wesentlich effektiver bzgl. des Aufwandes und der Aussage ist das Rastern mittels Ultraschall entlang der Mantelfläche des zylindrischen Probekörpers. Auf diese Weise sind sehr gut und reproduzierbar Schädigungsgradienten nach einer Frostbelastung bestimmbar.

Der Einfluss einer Dispersion auf der Basis von Acrylat auf den Frost-Tau-Widerstand von hochfestem Beton wurde von Chandra [107] untersucht. Außerdem wurde Beton mit Mikrosilica und Hochleistungsverflüssigern hergestellt. Es wird herausgestellt, dass zwischen Abstandsfaktor und Frost-Tausalz-Widerstand keine Abhängigkeit besteht. Obwohl der Vergleichsbeton einen geringeren Abstandsfaktor aufwies, war seine Beständigkeit wesentlich geringer. Es wird diskutiert, dass der Polymerzusatz als Isolation in der Mikrostruktur wirkt, was zu einer Senkung der thermischen Längenänderung und damit zu einer Steigerung der Beständigkeit gegen Frost-Tau-Einwirkungen führt. Weitere Ursache sei der gute Haftverbund zwischen Zuschlägen und modifiziertem Zementleim, welcher durch die Interaktionsprodukte zwischen Zement und Polymer hervorgerufen wird. Diese und die Polymerfilme sollen weiterhin für die Reduzierung von Mikrorissen verantwortlich sein.

Labor- und Feldversuche zur Entwicklung frostbeständiger PCC für die Anwendung als Straßenbeton werden in [108] beschrieben. Diese porösen PCC sollen als Drainage dienen und den Geräuschpegel senken. Optimale Eigenschaften wurden für p/z-Werte um 0,10 ermittelt.

2.1.4 Sulfat-Widerstand

Seit dem Jahr 1877 ist der schädigende Einfluss von Sulfaten bekannt. Von Candlot [109] und Michaelis [110] wurden die ersten systematischen Untersuchungen über die durch das Einwirken von Sulfaten im Zementstein ablaufenden schädigenden Reaktionen durchgeführt. Als ursächlich für die mitunter erheblichen Gefügeschäden wurde eine komplexe, kristallwasserreiche Verbindung ermittelt, die anfänglich den bezeichnenden Namen „Zementbazillus“, später den mineralogischen Namen „Ettringit“ erhielt.

Aufgrund der teilweise spektakulären Schadensfälle infolge Sulfatangriffs wurde frühzeitig nach Möglichkeiten zur Erhöhung der Sulfatwiderstandsfähigkeit von Beton gesucht. Die resultierenden betontechnologischen Maßnahmen besitzen z.T. noch heute uneingeschränkte Gültigkeit. [111, 51]

Nur in Anwesenheit von Feuchtigkeit kann die Einwirkung von Sulfaten zu einem lösenden oder einem treibenden Angriff führen. Der **lösende Angriff** zieht einen Substanzverlust nach sich, welcher hauptsächlich durch das Lösen und Auswaschen von Calciumhydroxid verursacht wird. Im Gegensatz hierzu entstehen beim **treibenden Sulfatangriff** im Vergleich zu den Ausgangsphasen voluminösere Umsetzungsprodukte. Infolge der zwangsläufig resultierenden Druckspannungen kommt es zur Zerstörung des Gefüges, welche sich in Quellen, Rissbildungen sowie Festigkeitsverlust äußert. [51]

Hinsichtlich der Wirkung der nur unter Anwesenheit von Wasser freien Sulfationen (SO_4^{2-}) wird zwischen **innerem** und **äußerem Sulfatangriff** unterschieden:

- **Innerer Sulfatangriff**

Als Ursachen kommen ein zu hoher Gipsgehalt im Zement oder der Kontakt von Gips mit Zementmörtel in Frage.

- **Äußerer Sulfatangriff**

Von außen einwirkende Sulfationen aus Wässern, Böden oder Schwefeldioxid aus der Luft sind hier vorrangig zu nennen.

Während der innere Sulfatangriff schnell erfolgt und die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit abnimmt, ist die Reaktion beim äußeren Sulfatangriff zeitabhängig und wesentlich durch die Sulfationenkonzentration in den Poren bestimmt. Weiterhin ist eine deutliche Abhängigkeit der zeitlichen Entwicklung und des Schädigungsgrades vom Kation zu verzeichnen ($\text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$). In der nachfolgenden Tabelle sind die Reaktionspartner im Zement und die Umsetzungsprodukte eines Sulfatangriffs aufgeführt.

Tabelle 2.7: Reaktionen von angreifenden Sulfaten mit Bestandteilen des Zements und die dabei vorwiegend entstehenden Reaktionsprodukte [51]

Angreifendes Medium	Reaktionspartner im Zement	Reaktionsprodukt
CaSO ₄	4 CaO · Al ₂ O ₃ · 13 H ₂ O	CaSO ₄ · 2 H ₂ O
	3 CaO · CaSO ₄ · 12 H ₂ O	3 CaO · Al ₂ O ₃ · CaSO ₄ · 12 H ₂ O
		3 CaO · Al ₂ O ₃ · 3 CaSO ₄ · 32 H ₂ O
Na ₂ SO ₄	Ca(OH) ₂	CaSO ₄ · 2 H ₂ O
	4 CaO · Al ₂ O ₃ · 13 H ₂ O	3 CaO · Al ₂ O ₃ · CaSO ₄ · 12 H ₂ O
	3 CaO · Al ₂ O ₃ · CaSO ₄ · 12 H ₂ O	3 CaO · Al ₂ O ₃ · 3 CaSO ₄ · 32 H ₂ O
MgSO ₄	Ca(OH) ₂	CaSO ₄ · 2 H ₂ O
	3 CaO · 2 SiO ₂ · n H ₂ O	Mg(OH) ₂ · n H ₂ O
	4 CaO · Al ₂ O ₃ · 13 H ₂ O	3 CaO · Al ₂ O ₃ · CaSO ₄ · 12 H ₂ O
	3 CaO · Al ₂ O ₃ · CaSO ₄ · 12 H ₂ O	Ettringit wird durch MgSO ₄ -Lösung zersetzt

Während das schwach lösliche Calciumsulfat im wesentlichen mit den Aluminathydraten oder mit Monosulfat unter Bildung von Ettringit, eventuell über die Zwischenstufe Monosulfat reagiert, sind die Reaktionen mit Natriumsulfat- und Magnesiumsulfatlösungen wesentlich komplexer. Es kommt zusätzlich zu Reaktionen mit Portlandit. Magnesiumhydroxid ist nahezu unlöslich, was zu einer Senkung des pH-Wertes führt und den Zerfall der C-S-H-Phasen einleitet. Eine kontinuierliche Kontamination mit Ammoniumsulfatlösung führt zu einem stetigen Abbau von Portlandit unter Bildung von NH₃, was mit einer erheblichen Auflockerung des Zementsteingefüges verbunden ist. Ammoniumsulfatlösung bewirkt die stärkste Korrosion aller Sulfatlösungen.

Außer vom Kation und der Konzentration des Sulfats ist die Sulfatwiderstandsfähigkeit des Mörtels oder Betons von weiteren Faktoren abhängig. Hierzu zählen die Zusammensetzung des Zementes, die Umgebungsbedingungen, der pH-Wert und die Betoneigenschaften. [47, 112] Von Bedeutung ist weiterhin die Geschwindigkeit mit der die Sulfationen ins Gefüge eindringen. Sulfationen gelangen durch Diffusion in die Porenlösung, was auch zu lokal unterschiedlichen Konzentrationen führen kann. Der Diffusionswiderstand ist erheblich von der Porenstruktur abhängig, d.h. je geringer die Gesamtporosität und je geringer die Porendurchmesser sind, desto höher ist der Widerstand gegen die Sulfationendiffusion. [47, 51, 112, 113] Andererseits ist die Diffusionsgeschwindigkeit auch davon abhängig, wie schnell die OH⁻-Ionen aus dem Zementstein heraus diffundieren. Zementsteine hüttensandreicher oder puzzolanhaltiger

Zemente nehmen durch den partiellen Verbrauch an Calciumhydroxid und der somit vergleichsweise geringen OH⁻-Ionenkonzentration in der Porenlösung weniger Sulfationen auf. [51]

Die Sulfatkorrosion wird durch die Konzentration an Sulfationen bestimmt, wenngleich es keinen linearen Zusammenhang hierfür gibt. Durch einwirkendes Sulfat entstehen im Zementstein im wesentlichen Monosulfat, Ettringit und sekundärer Gips. Die Bildung von Gips erfolgt allerdings erst, wenn die Sulfationenkonzentration mehr als 1000 mg/l beträgt. [51, 112]

Die Sulfatkorrosion hängt im starken Maße von der Temperatur ab. Temperaturen unter 10°C führen zu deutlich höheren Dehnungen als beispielsweise Raumtemperatur. Ebenso ist dann kaum ein Unterschied zwischen HS-Zementen und Portlandzement festzustellen. Eine Temperaturerhöhung auf 40°C und darüber führt zu keiner Dehnung [114]. Temperaturen um 5°C begünstigen insbesondere bei Anwesenheit von CaCO₃ die Bildung von Thaumasit:



Das erforderliche SiO₂ wird den C-S-H-Phasen entzogen, was einen Festigkeitsverlust des Betons bedeutet. Im Vergleich zum Ettringit ist die Volumenzunahme des Thaumasits geringer. Allerdings wird durch das bei der Thaumasitbildung entstehende Al₂O₃ die Entstehung von Ettringit begünstigt. [51, 115]

Der infolge Volumenzunahme entstehende Kristallisationsdruck, welcher bei der Kristallisation von Salzen oder bei der Kristallisation und dem Wachstum von Reaktionsprodukten im festen Gefüge entsteht, ist die Ursache für das sogenannte Sulfatreiben. Dies betrifft insbesondere die Bildung von eisenarmem Ettringit und Gips. [111, 112] Bei geringer Sulfationenkonzentration soll ebenfalls die Bildung von Monosulfat aus Aluminathydrat eine Expansion hervorrufen. Weiterhin soll nicht nur die Ettringitbildung ursächlich für das Sulfatreiben sein, sondern auch die Wasseraufnahme, die zu einem Quellen bereits vorhandenen Ettringits führt. [112]

Die Bildung von Ettringit durch Sulfatangriff ist wesentlich von der Zusammensetzung des Klinkeranteils des Zements und von der Zusammensetzung der Porenlösung abhängig. Zemente mit hohem Sulfatwiderstand, d.h. C₃A-freie oder C₃A-arme Portlandzemente, bilden ebenfalls Ettringit, der allerdings nicht zum Treiben führt. Die eisenhaltigen Aluminathydratphasen reagieren mit den Sulfationen unter Bildung von eisenhaltigem Ettringit. Das Kristallwachstum ist sehr langsam, so dass kein lokal gerichteter Kristallisationsdruck entsteht. Für die Sulfatbeständigkeit ist nicht nur der C₃A-Gehalt allein maßgeblich, sondern das Verhältnis C₃A/C₄AF. Je niedriger dieses Verhältnis ist, desto geringer ist die Treibneigung. [51, 112]

Eisenarmer, treibender Ettringit kann nur in Gegenwart von gelöstem Calciumhydroxid entstehen. Ein Mangel an Calciumhydroxid führt zur Bildung von kalkarmen

Aluminathydraten, z.B. Gehlenithydrat (C_2ASH_6) und Hydrogranat ($C_3A(F)H_6$). Ein Überschuss von SiO_2 in der Porenlösung führt bei der Hydratation von C_3A und C_4AF zur Mischkristallbildung unter Einbau von SiO_2 . Dies begründet die gute Sulfatbeständigkeit von C_4AF -reichen Portlandzementen und Hochofenzementen. [51]

Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Sulfatbeständigkeit ist der Austausch von Portlandzement durch Puzzolane, z.B. Flugaschen [51, 112, 47]. Dadurch wird die Gefügedichtigkeit verbessert und somit der Diffusionswiderstand gegen eindringende aggressive Medien erhöht. Die Reaktion von Flugasche und Calciumhydroxid hat zur Folge, dass weniger Calciumhydroxid für die Bildung von Ettringit und Gips zur Verfügung steht. Die puzzolanische Aktivität der Flugasche ist entscheidend für den Einfluss auf die Sulfatwiderstandsfähigkeit. Die bei der puzzolanischen Reaktion entstehenden Calciumsilicathydrate bilden auf den noch nicht hydratisierten Klinkerteilchen eine schwer durchlässige Schicht, wodurch die weitere Reaktion zwischen Sulfationen und Aluminathydraten behindert wird. Ebenso verbessert sich der Sulfatwiderstand mit sinkendem C_3A -Gehalt. Die Beigabe von Zumahlstoffen bewirkt einen Verdünnungseffekt, der C_3A -Anteil wird reduziert und die Ettringitbildung somit eingeschränkt. [112]

Untersuchungen von Locher [113] zeigten, dass der Sulfatwiderstand unabhängig vom C_3A -Gehalt des Klinkers mit zunehmendem Hüttensandanteil zunächst abnimmt, sich allerdings bei Hüttensandgehalten über 60 % erhöht. Zwischen 20 % und 55 % wurde ein ausgeprägtes Minimum des Sulfatwiderstandes erhalten.

Aus den zuvor genannten Aspekten der Sulfatkorrosion ergeben sich die Maßnahmen zur Verbesserung des Sulfatwiderstandes von Mörtel und Beton. Nach DIN EN 206-1 [90] erfolgt bei einem chemischen Angriff des Betons durch natürliche Böden, Grundwasser oder Meerwasser eine Einordnung in Expositionsklassen (Tabelle 2.8).

Tabelle 2.8: Expositionsklassen bei chemischen Angriff nach [90]

XA 1	chemisch schwach angreifende Umgebung nach Tabelle 2.9	Behälter von Kläranlagen; Güllebehälter
XA 2	chemisch mäßig angreifende Umgebung nach Tabelle 2.9 und Meeresbauwerke	Betonbauteile, die mit Meerwasser in Berührung kommen; Bauteile in betonangreifenden Böden
XA 3	chemisch stark angreifende Umgebung nach Tabelle 2.9	Industrieabwasseranlagen mit chemisch angreifenden Abwässern; Gärfuttersilos und Futtertische der Landwirtschaft; Kühltürme mit Rauchgasableitung

Die folgende Tabelle enthält die Grenzwerte der chemischen Merkmale für die entsprechenden Expositionsklassen. Diese Einteilung gilt für natürliche Umgebungen mit einer Wasser- bzw. Bodentemperatur zwischen 5°C und 25°C sowie einer Fließ-

geschwindigkeit des Wassers, die ausreichend gering ist, um annähernd hydrostatische Bedingungen anzunehmen. Der höchste Angriffsgrad ist auch dann maßgebend, wenn er nur von einem der Werte erreicht wird. Der Angriffsgrad erhöht sich um eine Stufe (Ausnahme: Meer- und Niederschlagswasser) wenn zwei oder mehrere Werte im oberen Viertel eines Bereiches (Ausnahme: pH-Wert im unteren Viertel) liegen.

Tabelle 2.9: Grenzwerte für die chemischen Merkmale der Expositionsklassen XA 1 – XA 3 nach [90]

Chemisches Merkmal	Referenzprüfverfahren	XA 1	XA 2	XA 3
Grundwasser				
SO ₄ ²⁻ mg/l in Wasser	EN 196-2 [116]	≥ 200 und ≤ 600	> 600 und ≤ 3000	> 3000 und ≤ 6000
pH-Wert	ISO 4316 [117]	≤ 6,5 und ≥ 5,5	< 5,5 und ≥ 4,5	< 4,5 und ≥ 4,0
CO ₂ mg/l angreifend	prEN13577 [118]	≥ 15 und ≤ 40	> 40 und ≤ 100	> 100 bis zur Sättigung
NH ₄ ⁺ mg/l	ISO 7150-1 [119] oder ISO 7150-2 [120]	≥ 15 und ≤ 30	> 30 und ≤ 60	> 60 und ≤ 100
Mg ²⁺ mg/l	ISO 7980 [121]	≥ 300 und ≤ 1000	> 1000 und ≤ 3000	> 3000 bis zur Sättigung
Boden				
SO ₄ ²⁻ mg/kg insgesamt ¹⁾	EN 196-2 ²⁾ [116]	≥ 2000 und ≤ 3000 ³⁾	> 3000 ³⁾ und ≤ 12000	>12000 und ≤ 24000
Säuregrad in ml/kg	DIN 4030-2 [122]	> 200	in der Praxis nicht anzutreffen Baumann-Gully	

- 1) Tonböden mit einer Durchlässigkeit von weniger als 10⁻⁵ m/s dürfen in eine niedrigere Klasse eingestuft werden.
- 2) Das Prüfverfahren beschreibt die Auslaugung von SO₄²⁻ durch Salzsäure; Wasser- auslaugung darf statt dessen angewandt werden, wenn am Ort der Verwendung des Betons Erfahrung hierfür vorhanden ist.
- 3) Falls die Gefahr der Anhäufung von Sulfationen im Beton – zurückzuführen auf wechselndes Trocknen und Durchfeuchten oder kapillares Saugen – besteht, ist der Grenzwert von 3000 mg/kg auf 2000 mg/kg zu vermindern.

Die gebotenen Anforderungen an die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Betons bei einem chemischen Angriff sind in DIN EN 206-1 [90] festgelegt (Tabelle 2.10).

Tabelle 2.10: Grenzwerte für die Zusammensetzung und Eigenschaften von Beton bei chemischem Angriff nach [90]

Expositionsklasse	Aggressive chemische Umgebung		
	XA 1	XA 2	XA 3
höchstzulässiger w/z-Wert	0,60	0,50	0,45
Mindestdruckfestigkeitsklasse ¹⁾	C 25 / 30	C 35 / 45	C 35 / 45
Mindestzementgehalt ²⁾ in kg/m ³	280	320	320
Mindestzementgehalt bei Anrechnung von Zusatzstoffen in kg/m ³	270	270	270
verwendbare Zementarten	Alle Zementarten nach DIN 1164 [123]	Alle Zementarten nach DIN 1164 ³⁾ [123]	

1) gilt nicht für Leichtbeton

2) bei einem Größtkorn der Gesteinskörnung von 63 mm darf der Zementgehalt um 30 kg/m³ reduziert werden

3) Bei chemischem Angriff durch Sulfat (ausgenommen Meerwasser) muss oberhalb der Expositionsklasse XA 1 Zement mit hohem Sulfatwiderstand (HS-Zement) verwendet werden. Bei einem Sulfatgehalt des angreifenden Wassers von $\text{SO}_4^{2-} \leq 1500 \text{ mg/l}$ darf anstelle von HS-Zement eine Mischung aus Zement und Flugasche verwendet werden.

Je nach Stärke des chemischen Angriffs sind die erforderlichen Maßnahmen zu ergreifen, um die Dauerhaftigkeit des Betons – und auch Mörtels – zu gewährleisten. Hierzu gehören eine hohe Dichtigkeit und Festigkeit, sowie ggf. Zemente mit hohem Sulfatwiderstand. Dies sind sowohl Portlandzemente mit einem C₃A-Gehalt $\leq 3 \%$ und einem Al₂O₃-Gehalt $\leq 5 \%$ als auch Hochofenzemente CEM III/B mit mindestens 65 % Hüttensandanteil. [111, 124]

Das Porensystem des Zementsteins wird neben der Art des Bindemittels durch den w/z-Wert, den Zementgehalt, die spezifische Oberfläche des Zements und die Verdichtung des Betons beeinflusst [51]. Nach [51, 125] steigt die Dauerhaftigkeit gegen äußeren Sulfatangriff bei niedrigem w/z-Wert, hohem Zementgehalt, niedriger Zementfeinheit und Zugabe von Flugasche. Bei innerem Sulfatangriff ist eine höhere Sulfatbeständigkeit durch niedrigen Zementgehalt, niedrigen w/z-Wert, niedrige Mahlfeinheit, Zugabe von Flugasche sowie einen großen Porenraum zur Aufnahme von sekundär gebildeten Phasen zu erzielen.

Einen lösenden Angriff auf den Zementstein übt die sogenannte „biogene Schwefelsäure“ aus. Die „Biogene Schwefelsäurekorrosion“ (BSK) ist hauptsächlich ein Problem der Abwasseranlagen, wo Mikroorganismen unter entsprechenden Bedingungen Schwefelsäure bilden. Voraussetzung für diese Schädigung ist das Vorhandensein von Schwefelverbindungen. Der Gehalt an schwefelhaltigen Inhaltsstoffen der Abwässer aus den privaten Haushalten beträgt heute ca. 1250 g Schwefel pro Kopf und Jahr, zurückzuführen auf den Eintrag von Nahrungs- und Waschmitteln [126]. Industrieabwässer weisen in der Regel noch höhere Gehalte schwefelhaltiger Verbindungen auf.

Mikroorganismen wandeln die Schwefelverbindungen in Schwefelwasserstoff und in organische Polysulfide um. Schwefelwasserstoff wird unter anaeroben Bedingungen durch sulfatreduzierende Bakterien produziert. Die organischen Polysulfide entstehen durch den mikrobiellen Abbau von Eiweiß, wobei dieser Prozess kaum durch Sauerstoff beeinflusst wird. Die aus dem Abwasser entweichenden Umsetzungsprodukte schlagen sich auf der feuchten Betonwandung oberhalb des Wasserspiegels nieder. Die flüchtigen Schwefelverbindungen werden durch Luftsauerstoff und ggf. unter Einwirkung anderer Mikroben zu elementarem Schwefel oxidiert, der durch Mikroorganismen der Gattung Thiobacillus zu Schwefelsäure umgesetzt wird. [127] Thiobazillen sind erst auf Betonoberflächen mit einem pH-Wert kleiner als 9 lebensfähig, d.h. der carbonatisierte Beton ist durch BSK besonders gefährdet. Auf durch BSK geschädigten Betonoberflächen wurden pH-Werte kleiner als 1,0 ermittelt. [128] Die Mikroorganismen haben bei Temperaturen um 29°C und pH-Werten zwischen 2,0 und 3,5 optimale Lebens- und Entwicklungsbedingungen.

Die Schwefelsäure setzt sich mit dem Kalk der Zementsteinmatrix zu Calciumsulfat oder, bei dem Vorhandensein von Aluminaten, zu Ettringit um. Ein Säureüberschuss führt zu einem lösenden Säureangriff. Um die BSK zu verhindern, sind Maßnahmen zu ergreifen, die das Entstehen und die Emission der flüchtigen Schwefelverbindungen verhindert. Dazu gehören die fachgerechte konstruktive Ausbildung und Betreibung der Abwassernetze. Zu den betontechnologischen Maßnahmen zählen [129, 130]:

- Wasser/Zement-Wert $\leq 0,45$; Wassereindringtiefe ≤ 2 mm,
- Hochleistungsbeton mind. C 76/85 mit die Dichtigkeit verbessernden Zusatzstoffen,
- Modifizierung mit Kunststoffdispersionen,
- Verwendung von Tonerdezement – die sich beim Abbinden bildenden Calciumaluminathydrate sind wesentlich säurebeständiger als Portlandit.

Bewährt haben sich weiterhin der Einsatz von PCC, ECC sowie Auskleidungen von Abwasseranlagen beispielsweise mit PVC-Elementen und glasfaserverstärkten Kunststoffen. [51]

Trotz ihres empfohlenen Einsatzes im Abwasserbereich wird der Sulfatbeständigkeit kunststoffmodifizierter Mörtel in der Fachliteratur vergleichsweise wenig Aufmerksamkeit gewidmet.

Bereits 1969 veröffentlichten Schwiete et al. [19] Untersuchungen zur Beeinflussung der Frisch- und Festmörteleigenschaften sowie zur Beständigkeit gegen 0,31 molare Natriumsulfatlösung durch eine Kunststoffmodifizierung. Es wurden Dispersionen auf der Basis von Acrylsäureester, Vinylpropionat sowie Butadien-Styren verwendet. Die Polymer/Zement-Werte betragen 0, 0,10 und 0,20. Für die Beständigkeitsuntersuchungen wurden Flachprismen (1 cm · 4 cm · 16 cm) hergestellt, die vor der Einlagerung in die Sulfatlösung 14 Tage in Wasser vorgelagert wurden. Als Grenzwert der Beständigkeit wurden 0,5 mm/m nach 56 Tagen Sulfatlagerung definiert. Nur die Vergleichsprobe und der PCC mit Vinylpropionat erwiesen sich als ausreichend beständig. Begründet wird die gute Beständigkeit mit der hohen Festigkeit der Mörtel und ihrer geringen offenen Porosität.

In [27] werden Ergebnisse von Dauerhaftigkeitsuntersuchungen gegen verdünnte Schwefelsäure und organische Säuren vorgestellt. Die PCC enthalten 20 % Polymere bezogen auf den Zementanteil, was einen kaum praxisrelevanten, sehr hohen Gehalt darstellt. Modifiziert wurde mit 4 Thermoplasten und mit 4 Elastomeren. Obwohl die Elastomere für sich betrachtet eine höhere Beständigkeit gegen die einwirkenden Chemikalien aufwiesen als die Thermoplaste, konnte die gleiche Relation für die modifizierten Mörtel nicht bestätigt werden. Der Masseverlust der mit Elastomeren modifizierten Mörtel war z.T. 4 mal so groß. Während bei den thermoplastisch modifizierten Mörteln meist eine höhere Beständigkeit gegen verdünnte Schwefelsäure nachgewiesen wurde (Ausnahme: Modifizierung mit Polyacrylester), war sie für die elastomer-modifizierten Mörtel generell geringer. Erklärungen hierfür wurden nicht gegeben.

Bei den in [63] dargestellten vergleichenden Untersuchungen zur Sulfateindringtiefe Acrylat-, Flugasche- und Mikrosilica-modifizierter Mörtel wurden diese oberflächlich mit Natriumsulfatlösung (0,5 mol/l) beaufschlagt. Nach 24 Monaten wurde bis zu einer Tiefe von 6 cm der Sulfationen-Gehalt bestimmt. Der höhere Widerstand des PCC gegen Sulfate wird auf dessen höhere Porosität und Hydrophobie zurückgeführt.

Über Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit von PCC in Abwasserkanälen wird in [131] berichtet. Der Einfluss dreier Dispersionen wurde im Vergleich zu nicht modifiziertem und mit Mikrosilica modifiziertem Mörtel bzw. einer Kombination der Modifizierungen auf die Säurebeständigkeit ermittelt. Es wurde das in Deutschland übliche Verfahren zur Prüfung der Beständigkeit gegen BSK angewandt [132]. Der pH-Wert der Schwefelsäure wurde zwischen 2 und 4,5 variiert. Für die Modifizierung der Mörtel wurden zwei verschiedene Butadien-Styren-Dispersionen und eine Styren-Acrylat-Dispersion verwendet. Es wurden ein Portland-, ein Sulfathütten- und ein Hochofenzement eingesetzt sowie Mikrosilica mit einer spezifischen Oberfläche von

14600 cm²/g. Es wurde festgestellt, dass durch die Kunststoffzusätze eine sehr gute Verarbeitbarkeit erzielt wurde, die Biegezugfestigkeit wurde bis auf das Doppelte gesteigert. Der Abfall der Druckfestigkeit, wie er bei einer Kunststoffmodifizierung in der Regel eintritt, konnte durch die Kombination von Kunststoffmodifizierung und Zugabe von Mikrosilica kompensiert werden. Der Zusatz von 8 % bis 10 % Polymer bezogen auf das Zementgewicht führte zu einer Verbesserung der Widerstandsfähigkeit gegen den Säureangriff. Der Zusatz von Mikrosilica oder die Senkung des Wasser/Zement-Wertes erwirkten geringere Verbesserungen der Dauerhaftigkeit.

Vergleichende Untersuchungen zur Eignung unterschiedlicher Sanierungssysteme in Abwasserkanälen werden in [133] beschrieben. Neben Einscheibensicherheitsglas und einem PUR-Sprühelastomer wurden zwei PCC und ein ECC für eine In-situ-Sanierung eines Kanals (1997) eingesetzt. Die Baustoffeigenschaften wurden und werden in jährlichen Intervallen geprüft, d.h. optische Inspektionen und umfassende Prüfungen zu Festigkeitseigenschaften und strukturellen Veränderungen durchgeführt. Parallel hierzu wurde in Laborversuchen die Widerstandsfähigkeit der unterschiedlichen Sanierungsmaterialien gegen Schwefelsäure mit pH-Werten von 0, 1 und 2 über Einlagerungsversuche ermittelt. Während bei pH-Werten von 0 und 1 die Mörtelsysteme erheblich geschädigt wurden, wiesen diese im Kanal nach 4 Jahren weder Risse noch andere Schädigungen auf.

Eigene Untersuchungen zur Beständigkeit von PCC gegen sulfathaltige Wässer und verdünnte Schwefelsäure werden in [22] vorgestellt. Es wurden Mörtel aus 5 verschiedenen Zementen mit 2 Dispersionen modifiziert und bis zur Beaufschlagung trocken oder unter Wasser gelagert. Nicht in jedem Fall konnte eine Verbesserung der Beständigkeit erzielt werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen ließen keine verallgemeinernden Aussagen zu.

In [134] werden die Einlagerungen mit unterschiedlichen Kunststoffkomponenten hergestellter Mörtel in 0,5%ige Schwefelsäure und in einen Bioreaktor zur Simulation der Biogenen Schwefelsäurekorrosion gegenübergestellt. Modifiziert wurde mit Polymeren auf der Basis von Styren-Acrylsäureester, Acrylat, Styren-Butadien und Vinylcopolymer. Die Korrosionsrate im Bioreaktor war doppelt so groß wie die durch Einlagerung in Schwefelsäure ermittelte. Dies wird nicht nur mit dem biologischen Angriff begründet, sondern mit den unterschiedlichen Prüfbedingungen und der unterschiedlichen Probekörpergeometrie. Die besten Ergebnisse wurden durch die Modifikation mit dem Styren-Acrylester-Copolymeren erzielt.

Gegenstand eigener Untersuchungen in [135, 136, 137] war es, die Wirkung verschiedenartiger Polymere auf die Beständigkeit gegen Sulfatangriff mit unterschiedlichen Zementen hergestellter Mörtel zu ermitteln. Der Einfluss der Temperatur und des Kations der wässrigen Sulfatlösungen standen im Vordergrund der Einlagerungsversuche. Weiterhin wurden die Beständigkeitsprüfungen gegen lösenden Sulfatangriff durch Einlagerungen in verdünnte Schwefelsäure, wie dies für Sielbauwerke relevant ist, sowie in einen Bioreaktor realisiert. Im Ergebnis der

Einlagerungen in sulfathaltige Wasser wurde festgestellt, dass die Modifizierung mit Kunststoffen nicht zwangsläufig zu einer Verbesserung der Widerstandsfähigkeit führt. Es zeichneten sich aber die gleichen Tendenzen bezüglich Temperatur und Kation ab, wie dies für die nicht modifizierten Mörtel erwartet wurde. Durch die Modifizierung war generell eine hohe Dauerhaftigkeit gegen einwirkende Säure zu verzeichnen, mehr als dies durch einen niedrigen w/z-Wert und die Verwendung von HS-Zementen realisiert werden konnte. Bemerkenswert war, dass der biogene Angriff (biogene Schwefelsäure) stärker ausfiel als der einer 2 n Schwefelsäure.

2.1.5 Widerstand gegen umweltgefährdende Flüssigkeiten und Gase

Es werden in der chemischen und weiterverarbeitenden Industrie Flüssigkeiten produziert, verarbeitet, gelagert und umgeschlagen, die umwelt- und grundwassergefährdend sind. Beton muss beim Umgang mit wassergefährdenden Stoffen als eine temporär dichtende Sekundärbarriere wirken, die das Eindringen umwelt- und grundwassergefährdender Stoffe verhindern soll, wenn die Primärbarrieren (beispielsweise Stahlbehälter) versagen [36]. Nach der DAfStb-Richtlinie [138] beinhaltet Dichtheit, dass die Eindringfront des schädigenden Mediums als Flüssigkeit im Beaufschlagungszeitraum mit einem Sicherheitsabstand die der Beaufschlagung abgewandten Seite des Betonbauteils nachweislich nicht erreicht.

Nach [44] ist der Widerstand von PCC gegen chemischen Angriff schwer zu beurteilen, da er neben den übliche Parametern auch von der Art und Menge der zugesetzten Dispersion abhängig sei. Eine qualitative Übersicht wurde in nachfolgender Tabelle zusammengestellt. Voraussetzung für die Wirksamkeit der Dispersion ist, dass der Polymerfilm selbst ausreichend beständig ist und die Dispersion ausgeprägt dichtende Eigenschaften besitzt.

Tabelle 2.11: Widerstand dispersionsmodifizierter Mörtel gegen chemischen Angriff [44]

Medium	Konzentration [%]	Widerstand eines Mörtels modifiziert mit Dispersion im Vergleich zum unmodifizierten Mörtel		
		Natur- kautschuk	Synthese- kautschuk	SBR
Säuren				
Schwefelsäure	5	deutlich schlechter	deutlich schlechter	etwas schlechter
Salzsäure	5	geringfügig besser	geringfügig besser	geringfügig besser
Essigsäure	5	besser	-	deutlich besser
Laugen				
Natriumhydroxid	40	deutlich besser	-	-
Salzlösungen				
Natriumsulfat	10	geringfügig besser	deutlich besser	-
Magnesiumsulfat	gesättigt	besser	besser	-
Ammoniumsulfat	gesättigt	gleich	gleich	gleich
Natriumchlorid	gesättigt	deutlich besser	deutlich besser	deutlich besser
organische Lösungsmittel				
Benzen	-	deutlich schlechter	deutlich besser	-
Trichlorethylen	-	deutlich schlechter	deutlich besser	-
Benzin	-	deutlich schlechter	deutlich besser	deutlich besser
Dieselöl	-	deutlich schlechter	deutlich besser	deutlich besser

Welche Beurteilungskriterien angesetzt wurden, geht aus dem Beitrag nicht hervor. Weiterhin wurden keine Angaben bezüglich der Zementsorte, des Wasser/Zement-Wertes oder des Polymer/Zement-Wertes der Mörtel gemacht.

Schießl et al. [36] stellten die Ergebnisse der ersten Zulassungsprüfung für eine wässrige Kunststoff-Dispersion als organischer Zusatzstoff, durchgeführt nach DIN 1045 [139], vor. Es wurde die Wirksamkeit einer Styren-Butadien-Dispersion bei einer Dispersionszugabe von 17 % bezogen auf den Zementgehalt untersucht. Dies entspricht beim Feststoffgehalt von ca. 47 % einem p/z-Wert von rund 0,08. Es wurden Frischbetonkennwerte und die üblichen Festigkeitskennwerte bestimmt. Weiterhin wurden Aussagen zum Verbundverhalten (Ausziehversuch), zur Dauerhaftigkeit (Carbonatisierung und Frostwiderstand) und Nachbehandlung, zum Brandverhalten sowie zur Wirksamkeit gegen kapillares Eindringen von Prüfflüssigkeiten und Gasen getroffen. Es wird ausgeführt, dass bezogen auf die Zementmasse mindestens 5 % Kunststoffdispersionen dem Beton zugesetzt werden müssen, um einen zusätzlichen Abdichtungseffekt im Beton zu erreichen. Bei gleichem w/z-Wert und gutem Zusammenhaltevermögen zeigte der modifizierte Beton eine wesentlich weichere Konsistenz. Es wird geschlussfolgert, dass bei Anrechnung der gesamten Dispersionsmenge zum Wassergehalt des Betons das für Beton gültige Walzdiagramm zur Abschätzung der Festigkeit angewendet werden kann – aufgrund der Vielfalt der Eigenschaftsbeeinflussungen durch Kunststoffmodifikationen hat sich dieser Ansatz nicht bewährt. Hinsichtlich des Verformungsverhaltens (E-Modul, Schwinden, Kriechen) wurde festgestellt, dass die Bemessungsansätze der DIN 1045 [139] angewendet werden können. Das Verbundverhalten zu Betonstahl wurde günstiger eingeschätzt ebenso die Empfindlichkeit gegen mangelhafte Nachbehandlung. Es wurden 10 Prüfflüssigkeiten (n-Heptan, Toluol, n-Butanol, Ethylacetat, Methylethylketon, n-Butylamin, Methylenchlorid, 25%ige Essigsäure, Chlorbenzol, Wasser) zur Bestimmung des Eindringverhaltens ausgewählt. Es wurde eine verminderte Eindringtiefe der organischen Flüssigkeiten festgestellt, weiterhin eine erhöhte Gasdichtigkeit und tendenziell eine verbesserte Beständigkeit bei Einlagerung in betonangreifende Flüssigkeiten (Essigsäure und Ethylacetat).

Als Vorteil der Kunststoffmodifizierung wird die Erhöhung der Dichtigkeit gegen die unterschiedlichsten Einwirkungen in [140] herausgestellt. Ein mit 40 % Dispersion modifizierter Estrich wird als absolut öldicht herausgestellt, eine Eigenschaft, die für Werkstätten bedeutsam ist. Weiterhin wird kunststoffmodifizierten Estrichen eine erhöhte Beständigkeit gegen Tausalze und Säuren testiert. Plattenförmige Prüfkörper wurden in einem Neigungswinkel von 45° gelagert und aus einem Tropfrichter wurde die Prüfflüssigkeit mit einer Menge von ca. 1500 cm³ in 72 h aufgetropft. Sowohl bei der Prüfung mit 10%iger Salzsäure als auch mit 10%iger Ameisensäure wurde bei den mit 20 % Kunststoff modifizierten Proben lediglich eine Verfärbung der Oberfläche festgestellt. Die Vergleichsproben wiesen starke Schädigungen des Mörtelgefüges im Einwirkungsbereich der Säuren auf. Allerdings trat bei der Einwirkung von Schwefelsäure (Batteriesäure) bereits nach kurzer Zeit an den modifizierten Estrichen die gleiche Zerstörung auf, wie sie bei den normalen Estrichmischungen gegeben war.

Die Belastbarkeit praxisüblicher hydraulischer Fugenmörtel mit und ohne Kunststoffvergütung gegenüber schwefeldioxidhaltiger Atmosphäre wurde von Hinsche

[141] untersucht. Ziel war die Auswahl eines geeigneten Mörtels für die Sanierung eines Kraftwerksskamins. Es wurden 10 Zementmörtel auf der Basis von Hochofenzement, Trasszement und Hochofentrasszement, 10 mit Dispersionen vergütete Zementmörtel, 5 handelsübliche, kunststoffvergütete Spezialfertigmörtel und 4 speziell formulierte Mörtel untersucht. Zylindrische Probekörper (Höhe: 25 mm; Durchmesser: 23 mm) wurden manuell verdichtet und nach dem Entschalen 28 Tage im Raumklima gelagert. Anschließend wurden die Proben an Fäden in eine spezielle Apparatur gehängt und dort ca. 5 Wochen einem Kondenswasser-Wechselklima mit schwefeldioxidhaltiger Atmosphäre [142, Ausgabe: 1978-05] ausgesetzt. Die Schwefeldioxidkonzentration betrug 0,33 Vol.-%. Nur ein Teil der Spezialmörtel erwies sich als geeignet. Die Auswahl fiel auf einen ECC mit dem sehr hohen Polymer/Zement-Wert von 0,75. Dieser Mörtel wies eine sehr gute Widerstandsfähigkeit, eine ausreichende Festigkeit sowie einen niedrigen Elastizitätsmodul auf. Die gute Beständigkeit wird mit der außerordentlich geringen Kapillarporigkeit des ECC und guten chemischen Beständigkeit des EP-Bindemittels begründet. Im Vergleich zu einem üblichen Sanierungsmörtel wurden die Gesamtkosten aus Lohn und Material als 3½ mal so hoch eingeschätzt.

Tubbesing [33] beurteilte die Chemikalienbeständigkeit von kunststoffmodifizierten Zementsteinen anhand von Schüttelversuchen in Salpetersäure. Es wird festgestellt, dass sowohl nach 6monatiger Trockenlagerung als auch nach gleich langer Unterwasserlagerung eine sehr gute Säurebeständigkeit besteht. Die besten Ergebnisse wurden mit einer EP-Modifizierung bei niedrigem p/z-Wert erzielt. Allerdings waren diese Resultate auf die Versuche unter Verwendung von Schwefelsäure mit lösendem und treibendem Angriff nicht übertragbar.

Nach Sasse et al. [47] wird das räumliche Kapillarporennetz durch die sich bildenden flächenhaften Polymerstrukturen, die das Ergebnis der Verfilmung der Dispersionspartikel bzw. der Reaktionharzkomponenten im Zementsteingefüge sind, unterbrochen. Durchströmende Medien, wie Flüssigkeiten und Gase, werden durch diese Barrieren zu Umwegen gezwungen, was letztendlich zu einer Reduktion der Permeabilität führt. Werden allerdings durch die oberflächenaktiven Dispersionshilfsstoffe größere Luftmengen in den Mörtel eingetragen, ergibt sich eine gegenläufige Tendenz. Durch die Zugabe von Entschäumern kann dieser negativen Eigenschaft entgegen gewirkt werden und die Morphologie des Zementsteins in Richtung kleinere Porenradien verändert werden.

Mit der Erhöhung der Widerstandsfähigkeit von Beton gegen einwirkende organische Flüssigkeiten durch Kunststoffzusatz befassten sich Grube et al. [143]. Damit der Beton eine ausreichende Dauerhaftigkeit gegen umweltgefährdende Flüssigkeiten aufweisen kann, sollte sein w/z-Wert nicht höher sein als 0,50. Es wurde der Einfluss und die Wirkungsweise von Additiven in zwei Modellen dargestellt. Ein Modell geht davon aus, dass die Additive mit der penetrierenden Flüssigkeit dahingehend reagieren, dass deren Viskosität ansteigt und sich somit die Penetration vermindert. Dies wurde im

Experiment mit Polystyren realisiert. Beim zweiten Modell wird davon ausgegangen, dass die Additive (z.B. Styren-Butadien-Copolymer) durch die Einwirkung der penetrierenden Flüssigkeiten quellen und somit die Poren verschließen bzw. die Porendurchmesser reduzieren. Durch die Zugabe von 3 % bis 5 % Additiven bezogen auf das Zementgewicht konnte beispielsweise die Penetration von Dichlormethan, welches in unmodifizierten Beton doppelt so schnell wie Wasser eindringt, um mehr als die Hälfte reduziert werden. Damit war die Modifizierung wesentlich effektiver als die ausschließliche Reduzierung des Wasser/Zement-Wertes. Andererseits wurden vergleichende Untersuchungen zur Beständigkeit gegen Hypochlorige Säure (HOCl) durchgeführt. Es wurden Dispersionen auf der Basis von Styren-Butadien- und Styren-Acrylsäureester-Copolymerisat verwendet. Der w/z-Wert betrug 0,50, die p/z-Werte 0, 0,5 und 0,1. Zwischen modifiziertem und nicht modifiziertem Beton wurden kaum Unterschiede ermittelt. Trotz der geringen Effekte auf die Säurebeständigkeit wird es als besonderer Vorteil angesehen, dass ein Kunststoffzusatz die Flexibilität von Beton mit niedrigem w/z-Wert erhöht, also den Elastizitätsmodul senkt.

Ergebnisse von Untersuchungen zur Chemikalienbeständigkeit polymermodifizierter Industrieestriche, welche in Anlehnung an das Wasserhaushaltsgesetz durchgeführt wurden, werden in [144] vorgestellt. Die Beaufschlagung erfolgte im Probenalter von 28 Tagen über einen Zeitraum von 42 Tagen und mit einem Druck von 1 bar. Modifiziert wurde mit ca. 10 % vom Zementgewicht mittels Reinacrylat-Dispersion und Styren-Butadien-Dispersion. Die Oberflächen der Probekörper wurden am stärksten von 10%iger Essigsäure und 20%iger Schwefelsäure angegriffen, während gegen andere Chemikalien die Beständigkeit gegeben war.

In [145] wird über die Ergebnisse einer Instandsetzung von Abwasserleitungen mit großem Durchmesser in Johannesburg, Südafrika berichtet. Nach 3jähriger Nutzung konnte dem verwendeten PCC sehr gute Nutzungseigenschaften bescheinigt werden.

Die Widerstandsfähigkeit handelsüblicher PCC und SPCC gegen Meerwasser wurde in [146] anhand der Festigkeitskennwerte von Normprismen (40 mm · 40 mm · 160 mm) beurteilt, dafür wurden die Probekörper Feuchte-/Trockenzyklen ausgesetzt. Es wurde als wichtiges Ergebnis festgehalten, dass nach 91 Tagen Lagerung die Bestimmung der Biegezugfestigkeit zu einer signifikanten Aussage über die Dauerhaftigkeit führt. Es wurde keine deutliche Abhängigkeit der Resistenz von der Art des Polymers ermittelt.

2.1.6 Haftverbund von PCC

Kunststoffmodifizierte Mörtel werden vorrangig auf dem Gebiet der Instandsetzung von Betonbauteilen angewendet. Durch die Modifizierung wird i.d.R. ein verbesserter Verbund erzielt. Die Dauerhaftigkeit eines PCC setzt somit den haltbaren Verbund zu einem in der Regel zementgebundenen Untergrund und die Rissefreiheit, auch ohne

schädigende Einwirkungen in Form von Flüssigkeiten oder Gasen, voraus. Als Beurteilungskriterium für die Güte des Haftverbundes wird allgemein die Haftzugfestigkeit bzw. Abreißfestigkeit herangezogen [7, 8].

Nach [147] kommt es durch das Schwinden infolge der Erhärtungsreaktion und auch durch Wärmeverlust bereits kurze Zeit nach dem Aufbringen eines PCC zu Zugspannungen in der Beschichtung. Schubspannungen in der Beschichtungsebene und Zugspannungen senkrecht dazu werden bei der Übertragung der aus diesen Zugspannungen resultierenden Kräften erzeugt. Dies führt zum Versagen in Form von Rissen in der Beschichtung oder Ablösungen. Es wird vorgeschlagen, mit Reißrahmen, bei denen die Verformung behindert ist, diese Zugspannungen unter unterschiedlichen Erhärtungsbedingungen zu messen.

Versuche zur numerischen Simulation zu Eigen- und Zwängungsspannungszuständen als Folge thermischer Gradienten an reprofilierten Betonprüfkörpern werden in [38] vorgestellt. Mit Hilfe realistischer Werkstoffgesetze wurde versucht, zeitabhängige Temperaturprofile in Instandsetzungssystemen vorherzusagen und sowohl die Rissbildung als auch die Rissöffnung zu beschreiben.

Yamamoto et al. [148] untersuchten den Haftverbund von PCC, welche mit 6 verschiedenen Redispersionspulvern hergestellt wurden. Die Dicke der PCC und die Luftfeuchtigkeit bei der Nachbehandlung werden als entscheidender für die Adhäsion angesehen als die Nachbehandlungstemperatur oder die Wasseraufnahme. Schichtdicken von weniger als 2 mm und eine relative Luftfeuchtigkeit unter 50 % führten zu einem schlechten Haftverbund. Mit steigendem Polymeranteil wurde unter diesen schlechten Bedingungen eine höhere Haftzugfestigkeit ermittelt.

Maultzsch beschreibt in [149] den Einfluss der Nachbehandlung auf den Haftverbund unter normalen Laborklima-Bedingungen. In diesen Untersuchungen wurde kein Einfluss der Nachbehandlungsdauer auf den Verbund festgestellt, aber auf das Rissbild. Ein Feuchthalten von mehr als 3 Tagen soll das Rissbild ungünstig beeinflussen, allerdings wurde mit zunehmender Nachbehandlungszeit ein feinporigeres Gefüge verminderter Durchlässigkeit nachgewiesen. Dies sei aber vernachlässigbar, wenn die Dauerhaftigkeit auch mit dem durchlässigeren, gröberen Porengefüge gemäß den Grundprüfungen nach den entsprechenden Regelwerken nachgewiesen wird.

Eigene Untersuchungen [40, 41] befassten sich vorrangig mit dem Haftverbund von ECC. Die Vorbereitungsmaßnahmen des Untergrundes, die Zusammensetzung der Haftbrücke und des Instandsetzungsmörtels sowie die Nachbehandlungsmaßnahmen beeinflussen den Haftverbund. In erheblichem Maße wird der Haftverbund von PCC zu einem ausreichend tragfähigen Untergrund durch eine Wechsellagerung beeinträchtigt. Obwohl der Haftverbund meist noch ausreichend war, waren die PCC mit vielen Haarrissen durchzogen. Die untersuchten ECC versprödeten durch die Klimawechsellagerung.

2.2 Wechselwirkungen von Gefüge und Eigenschaften

Mit der Verbesserung der Untersuchungsmethoden gelingt es heute immer besser und detaillierter, die mikroskopischen Vorgänge der Zementhydratation zu beschreiben. Dies führt dazu, dass fundierte Erkenntnisse der Grundlagenforschung aus den 60er und 70er Jahren korrigiert werden müssen. Sowohl die Erkenntnisse zur Morphologie und Identität der Hydratphasen als auch die zur zeitlichen Abfolge der Hydratation wurden grundsätzlich erweitert. Die nachfolgenden Ausführungen beziehen sich im wesentlichen auf die Veröffentlichungen von Stark, Möser und Eckart [150, 151] sowie auf die Arbeit von Hader [152]. Die darin vorgestellten Untersuchungen wurden im ESEM/REM durchgeführt und konzentrierten sich auf die frühe Hydratation verschiedener Klinkermineralien und von Portlandzement.

Der zeitliche Verlauf der Hydratation von C_3A und Portlandzement kann in 5 Stufen (Tabelle 2.12) eingeteilt werden, die sich ebenso mit differentialkalorimetrischen Messungen ermitteln lassen.

Tabelle 2.12: Stadien der C_3S -Hydratation [150]

Periode	Zeit	Reaktionskinetik	Chemische Prozesse	Phasenbeschreibung
Anfangshydrolyse	erste Minute nach dem Anmachen	chemisch kontrollierte, schnelle Reaktion	Beginn der Hydrolyse, Inlösungsgehen der Ionen	Ausbildung einer enganliegenden Reaktionsschicht von ca. 20 bis 30 nm
Ruheperiode	ca. 20 min bis 2 h	kernkontrollierte, langsame Reaktion	kontinuierliche Lösung von Ionen	erste heterogene Keimbildung
Beschleunigungsperiode	2 h bis 11 h	chemisch kontrollierte, schnelle Reaktion	Beginn der Bildung von Hydratationsprodukten	große, dünnplattige Portlanditkristalle (CH), kurze, stumpfnadelige C-S-H-Faserbündel
Verzögerungsperiode	11 h bis 26 h	chemisch und diffusionskontrollierte Reaktion	kontinuierliche Bildung von Hydratationsprodukten	eindimensionales Wachstum der C-S-H-Fasern, stärkere Verzahnung der Partikel, Verwachsungen der plattigen CH-Kristalle
stetige Periode	ab ca. 26 h	diffusionskontrollierte Reaktion	langsame Bildung von Hydratationsprodukten	weiteres Längenwachstum des C-S-H-Fasern, Verzahnung

Beim Portlandzement setzt unmittelbar nach dem Mischen unter Mitwirkung des Sulfatträgers die erste Reaktion des C_3A zu Ettringit und Syngenit ein. Die Hauptwachstumsphase des zunächst prismatischen Ettringits in Längsrichtung liegt zwischen 12 und 24 Stunden. Syngenit ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$) bildet sich bevorzugt bei alkalireichen Portlandzementen, wobei sich nach ca. 5 h die Syngenitkristalle wieder zersetzen und sich sekundärer Gips und Kaliumsulfat bilden. Dieser Prozess beginnt etwa zur gleichen Zeit wie die C-S-H-Phasen-Bildung und ist am Ende der Beschleunigungsphase abgeschlossen. Die zu Beginn der Beschleunigungsphase zunächst büschelartig auf dem C_3S wachsenden C-S-H-Phasen erreichen nach ca. 24 Stunden eine Länge von rund 600 nm, wobei deren nadelförmige Spitzen etwa 5 nm Dicke erreichen. Diese Morphologie führt zu einer guten Gefügeverzahnung. Während des Lösungsprozesses von Ionen aus einem Klinkerkorn wächst einerseits die Reaktionsschicht, andererseits bildet sich ein Hohlraum zwischen dieser Schicht und dem sich verbrauchenden Korn. Im Verlauf der Beschleunigungs- und Verzögerungsphase verwächst dieser Hohlraum mit in Längsrichtung wachsenden Ettringitkristallen und C-S-H-Phasen. In den letzten beiden Perioden der Hydratation verdichtet sich das Gefüge erheblich durch das langsame Weiterwachsen der C-S-H-Phasen. Diese Untersuchungen belegen, dass die Mikrogelporen (< 1 nm) durch den Raum zwischen den Spitzen der C-S-H-Phasen und die Mesogelporen (1 – 30 nm) durch den Raum zwischen den C-S-H-Phasen und den anderen Hydratphasen ihren Ursprung haben.

Weiterhin wurde die Hydratation der Hauptklinkerphasen des Portlandzements C_3S , β - C_2S , C_3A und C_4AF (exakter ist die Bezeichnung $C_2(A,F)$) untersucht. Nadelförmige, röntgenamorphe C-S-H-Phasen entstehen als Hydratationsprodukte des C_3S und β - C_2S . Diese festigkeitsbildenden Phasen sind durch ein eindimensionales, verzahnendes Wachstum gekennzeichnet. Welche Reaktionsprodukte bei der Hydratation des C_3A entstehen (Tabelle 2.13), hängt in erster Linie vom Sulfatgehalt ab.

Tabelle 2.13: Hydratationsprodukte von synthetischem C_3A in Abhängigkeit vom Sulfatgehalt [150]

$C\bar{S} \cdot H_2/C_3A$	stabile Hydratationsprodukte
$> 3,0$	Trisulfat und Gips (führt zum Sulfattreiben)
3,0	Trisulfat
1,0 bis 3,0	Trisulfat und Monosulfat
1,0	Monosulfat
$< 1,0$	Monosulfat und C_4AH_{13} , C_2AH_6 bzw. $C_3A (C\bar{S}, CH)H_{12}$
0	C_3AH_6

Als Hydratationsprodukt des $C_2(A,F)$ konnte nur reiner Aluminatettringit nachgewiesen werden oder es wurden aluminiumverarmte bzw. eisenangereicherte $C_2(A,F)$ -Körner im Gefüge des Zementsteins gefunden. Nur bei der Hydratation von C_2F konnte Calciumferrittrisulfat (AFt) identifiziert werden. Es wird empfohlen, die Hydratationsprodukte des $C_2(A,F)$ nur als AFt bzw. AFm zu bezeichnen, wenn die Existenz der eisenhaltigen Hydratphase eindeutig nachweisbar ist.

Es wurden erhebliche Inhomogenitäten im Gefüge hydratisierten Zementsteins festgestellt. Die Zusammensetzung der Zementklinker, die Mahlfeinheit und die Transportvorgänge im Gefüge des hydratisierenden Zements bestimmen die Gefüge- und Phasenausbildung des Zementsteins. Welche Einflüsse die Hydratationsprodukte, Poren und Wasser auf den Zementstein ausüben veranschaulicht die nachfolgende Tabelle.

Tabelle 2.14: Einflüsse auf die Eigenschaften von Zementstein [153]

	Festigkeit	Formänderungen	Dauerhaftigkeit
C-S-H-Phasen	Aktiv festigkeitsbildend durch den Aufbau chemischer und Van der Waals'scher Bindungen, passiv festigkeitsbildend durch die Verringerung der Porosität.	Liefern durch ihre feinfaserige Struktur und Partikelgröße die Voraussetzungen für Quellen, Schwinden und Kriechen.	Fördern die Dauerhaftigkeit durch die Verringerung der Porosität sowie infolge ihrer geringen Löslichkeit und Reaktionsfähigkeit.
CH	Passiv festigkeitsbildend durch das Ausfüllen von Poren, gleichzeitig festigkeitsbegrenzend durch die Tendenz bei Scherbelastung zu spalten.		Verursacht die hohe Alkalität der Porenlösung von Zementstein und schützt dadurch die Bewehrung von Korrosion. Beeinträchtigt die Dauerhaftigkeit durch Carbonatisierung und vergleichsweise gute Löslichkeit.
AFm, AFt	Bewirken das Ansteifen und Erstarren, sind aber kaum festigkeitsbildend	Einflüsse vorhanden, aber noch nicht quantifizierbar.	Bei gleichzeitigem Vorhandensein von AFm-Phase und Sulfat sind Treiberscheinungen möglich.
CH und AFt	Beide Phasen sind in der Grenzschicht Zuschlag – Zementstein besonders angereichert, stellen im Beton also z.T. den Verbund zwischen Zuschlag und Zementstein dar.		CH- und AFt-reiche Phasengrenzfläche ist Schwachstelle im Beton.
Aluminat- bzw. Ferrit-hydrat	Passive Rolle bei der Festigkeitsbildung durch Ausfüllen der Poren.		
Poren	Gelporosität „fördert“, Kapillarporosität senkt die Festigkeit.		Kapillarporen sind für Transportphänomene im Zementstein verantwortlich, Mikroluftporen erhöhen den Frost- bzw. Frost-Tausalz-Widerstand.
Wasser	10 % Festigkeitsabnahme bei wassergesättigtem gegenüber trockenem Beton, eventuell durch Verringerung der Bindungsenergie zwischen den C-S-H-Teilchen.	Wirkt als Quellmittel, durch Verringerung der Bindungsenergie zwischen den C-S-H-Teilchen oder als Gleitmittel.	Kann zusammen mit anderen Faktoren Schäden verursachen.

Es stellt sich zwangsläufig die Frage, wie durch eine Kunststoffmodifizierung die sich ausbildende Mikrostruktur des Zementsteins und in welcher Weise daraus resultierend die Eigenschaften der Mörtel beeinflusst werden. Die Theorien zur Strukturausbildung von PCC basieren im wesentlichen auf mindestens einen Tag alten Proben und Aufnahmen mit konventionellen Elektronenmikroskopen. Es wundert so auch nicht, dass diese Theorien durchaus recht widersprüchlich sind. Hinzu kommt, dass die Stoffzusammensetzungen, die Misch- und Lagerregime bei diesen Untersuchungen nicht nur sehr unterschiedlich sondern mitunter auch nicht nachvollziehbar sind und somit den Vergleich nicht erlauben.

Die Veröffentlichung von Sirotkina [154] gehört zu den ersten, die sich mit der Wechselwirkung von Polymeren und Zement befassen. Es wird von der Adsorption von Polymeren auf der Zementoberfläche ausgegangen, die zu einer verlangsamten Hydratation führen kann. Der eindeutige Beweis gelang allerdings nicht.

Wesentliche Beiträge zur Thematik Mikrostrukturuntersuchungen an PCC sind jedoch seit Mitte der achtziger Jahre zu finden, was auch auf die Entwicklung entsprechender Analysetechnik zurückgeführt werden kann.

Kolonko [155] geht davon aus, dass das Gefüge des Zementsteins lediglich durch darin eingelagerte, lokal begrenzte, homogen verteilte Polymerdomänen aufgelockert wird.

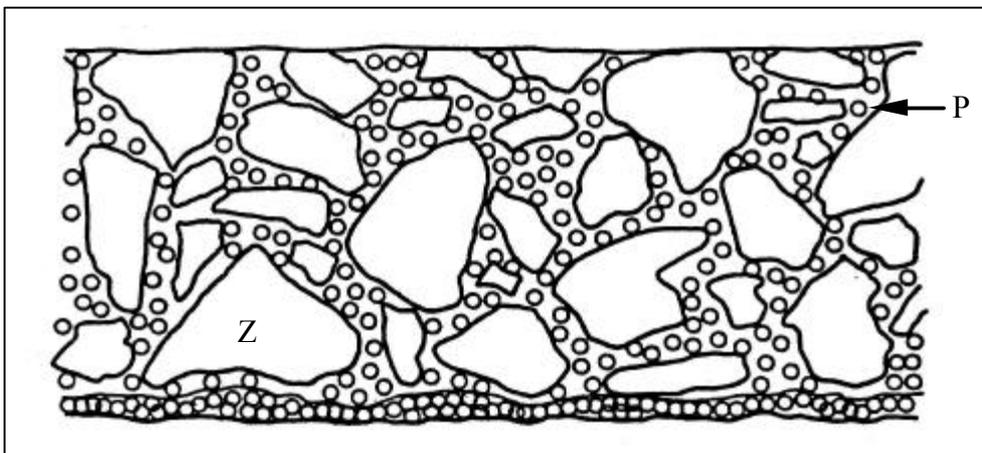


Abbildung 2.9: Strukturmodell von PCC nach Kolonko [155] – Z: Zementkorn; P: Polymerpartikel

Conrad berichtet in [16] über die Aushärtung von ECC. Es wird deutlich gemacht, dass die Polymerbildung dem Hydratationsablauf des Zementsteins angepasst sein muss, d.h. möglichst parallel verlaufen soll. Wenn das EP-System oder ein Teil davon bereits im Zementleim erhärten, verfestigen sich die Emulsionströpfchen in kugelförmiger Form und fallen so als teurer Füllstoff an. In der Epoxid-Emulsion sind die Reaktionspartner Harz und Härter durch die relativ große Wassermenge (meist um 50 %) voneinander getrennt

und somit an einer schnellen Reaktion gehindert. Conrad geht von einem 3stufigen Reaktionsverlauf aus:

- 1) In der ersten, der sogenannten Orientierungsphase entstehen bereits unmittelbar nach dem Mischen einzelne Verknüpfungen. Eine Festigkeitsentwicklung ist noch nicht erkennbar.
- 2) Nach etwa einer Stunde erfolgt der Übergang in die Reaktionsphase. Es steigt die Viskosität und das Netzwerk beginnt sich auszubilden. Das noch reaktionsfähige Polymer ist noch sehr weich. Diese noch in Reaktion befindliche Masse wird von entstehenden Hydratphasen durchwachsen sowie in Zwickel und zwischen die sich bildenden Kristalle verdrängt. Am Ende dieser Phase sind ca. 20 - 30 % der Epoxidharzumsatzung abgelaufen und eine geringe Festigkeit ist vorhanden.
- 3) In der letzten Phase wird der größte Festigkeitszuwachs sowohl durch die Hydratphasen als auch durch das EP-System erzeugt.

Ohama beschreibt in [156] und [157] folgende Schritte der Gefügeentwicklung (Abbildung 2.10):

- Die Polymerpartikel liegen im frisch angemachten Zementmörtel bzw. -beton homogen verteilt vor. Während der Hydratation entsteht Zementgel, an dessen Oberfläche und an die Oberfläche der Klinkerreste lagern sich Polymerpartikel an. Die wässrige Phase ist mit Calciumhydroxid gesättigt.
- Durch die fortschreitende Hydratation werden die Polymerteilchen in den Kapillarporen immer weiter zurückgedrängt und bilden eine dicht gepackte Schicht. Diese ist sowohl auf den Zement/Zementgel-Oberflächen als auch auf den Zuschlagkörnern adsorbiert.
- Es kommt zu einem Verschmelzen der dicht aneinander gelagerten Teilchen zu einem durchgehenden Film bzw. zu Membranen.
- Polymerphase und Zementphasen durchdringen sich gegenseitig und bilden eine Matrix, in die Zuschläge integriert sind. Im Idealfall kann dies zu einer besonders guten Haftung zwischen Zuschlägen und Zementstein führen, was ebenfalls von Su et al. [158] aufgezeigt wurde.

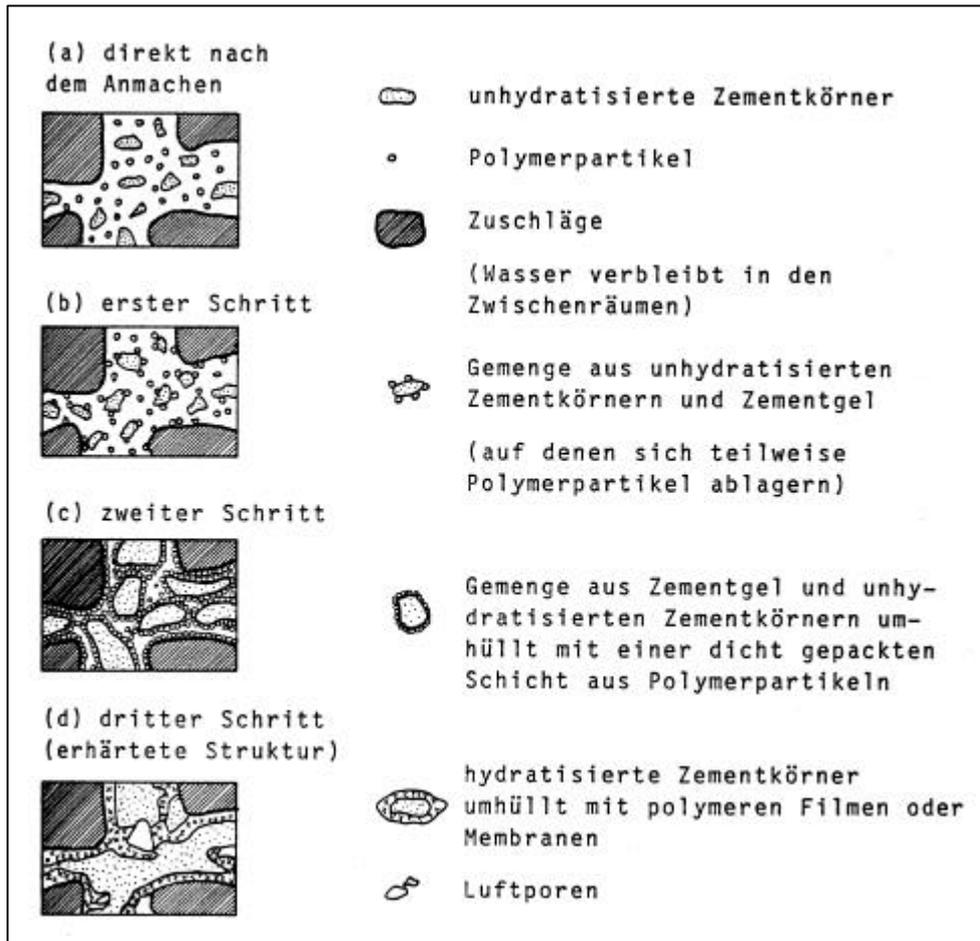


Abbildung 2.10: Stufenmodell zur Gefügeverfestigung von PCC nach Ohama [156, 27]

In [159] werden Untersuchungen mit dem konventionellen REM an modifizierten Proben beschrieben. Es wurde mit Dispersionen auf der Basis von Acrylat, Styren-Butadien und Epoxidharz modifiziert, wobei der genaue p/z -Wert nicht mehr nachvollziehbar ist, da die Wasseranteile der Dispersionen nicht angegeben wurden. Er lag wahrscheinlich in der Größenordnung von 0,10 bis 0,15. Anhand von 20fachen Vergrößerungen wurden die Porenverteilungen (Luft-), die Porenform und Porengrößen der PCC im Vergleich zu dem nichtmodifizierten Mörtel beschrieben. Da der Vergleichsmörtel einen w/z -Wert von 0,44, die PCC aber w/z -Werte zwischen 0,26 und 0,34 aufwies, überlagern sich die Effekte von Polymerzusatz und Wasserangebot, so dass die Interpretation der Ergebnisse in Frage zu stellen ist. Im Probenalter von 7 Tagen wurde bei 10000facher Vergrößerung beim Vergleichsmörtel ein ausgeprägt faseriges Wachstum der C-S-H-Phasen bestimmt, welches in den modifizierten Mörteln dagegen nur in Teilbereichen und auch dort in vermindertem Ausmaß sichtbar wurde. Dies kann auf eine verzögerte Hydratation, aber auch auf generell veränderte Hydratationsprozesse hinweisen.

Für detailliertere Gefügebetrachtungen erwies es sich als sinnvoll, die Polymermatrix vom anorganischen Bindemittel zu trennen. Großkurth und Konietzko [160] entwickelten hierfür eine Ätzmethode, die Konietzko in seiner Dissertation [161] vervollkommnete. Sie untersuchten polymermorphologische Auswirkungen auf die Lastabtragung in modifizierten zementgebundenen Betonen (PCC). Die mit Styren-Acrylat-Copolymeren modifizierten Proben wurden mit Salpetersäure geätzt. Die Mörtel mit einem p/z-Wert von 0,15 wiesen eine geschlossenzellige Polymermatrix auf, während bei einem p/z-Wert von 0,05 ein wesentlich grobmaschigeres Gerüst gefunden wurde. Es wird weiterhin ein adhäsiver Anschluss der Polymermatrix an die Zuschläge diskutiert, welcher als weiteres Element für die Kraftübertragung angesehen werden könnte.

Conrad et al. [162] führten Strukturuntersuchungen an ECC durch, um die EP-Matrix sichtbar zu machen. Es wurde mit Salpeter-, Salz- und Essigsäure geätzt. Bei einem Harzgehalt von 10 % wurden Lamellen einer Dicke zwischen 50 und 120 nm gefunden. Deren wabenähnliche Struktur konnte nur durch die Aufnahme von Stereobildern sichtbar gemacht werden.

Als untere Grenze der Ausbildung einer geschlossenen Polymermatrix wird in [163] ein p/z-Wert von 0,05 angegeben. Durch das Polymernetzwerk steigt neben der Biegezugfestigkeit auch die chemische Beständigkeit der PCC. Bei der Präparation der Proben zeigte sich, dass die unteren Zementschichten aufgrund der schützenden Polymerschicht durch die Säure nicht angegriffen wurden. Da die Zementkörner von einem Polymerfilm umgeben sind, wird deren Hydratation behindert.

Weiterhin wird von Ohama [157] die mögliche Wechselwirkung von Calciumhydroxid und bestimmten Polymeren diskutiert, auf welche auch Chandra [164] verweist. Polymerdispersionen auf der Basis von Styren-Methacrylsäureester wurden pulverförmigem Calciumhydroxid zugegeben. Das Filmbildevermögen der Dispersionen verschlechterte sich mit zunehmenden Calciumhydroxidgehalt. Bei einem Verhältnis von Calciumhydroxid zu Polymer größer als 4 : 1 entstand kein Film. Dieses Phänomen wird mit einer ionischen Bindung der Ca^{2+} -Ionen der Lösung und den Carboxylionen des Polymers erklärt. Es wird davon ausgegangen, dass am festen Calciumhydroxid die Carboxylgruppen mit den freien Valenzen des Calciums reagieren. Da die Carboxylgruppen auf der gesamten Oberfläche der Polymerpartikel zur Verfügung stehen, können mehrere Calciumhydroxidkristalle an ein Teilchen gebunden werden, so dass der Kunststoff zum Klebstoff zwischen den Calciumhydroxidkristallen wird. Bei der Zugabe von Natriumhydroxid hingegen wurde das Filmbildungsvermögen der Dispersionen nicht beeinflusst. Aus diesem Grund schließt Chandra die Zersetzung (Verseifung) des Polymers im alkalischen Milieu als Ursache für den Verlust der Filmbildungsfähigkeit aus.

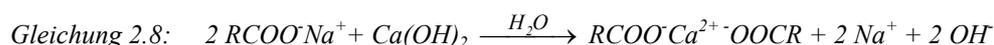
Dieser Auffassung waren auch Bhattacharya et al. [165]. Sie postulierten, dass das „cross-linking“ von Carboxylgruppen und Calciumionen zu einer verstärkten Bindung zwischen Zement und Polymeren führt.

Von Larbi und Bijen [166] hingegen wird gerade die Verseifung als Vorstufe einer chemischen Reaktion zwischen den Carboxylgruppen und dem Calciumhydroxid angesehen. Sie beschreiben die Reaktion als zweistufig:

1) Verseifungsreaktion mit Natriumhydroxid:



2) Reaktion mit Calciumhydroxid:



In [167] wird über die Beeinflussung der Zusammensetzung der Hydratphasen, ihrer Korngröße und ihrer Kompaktheit durch eine Modifizierung mit Polyglykol und Polyvinylpyrrolidon berichtet. Es wurde eine bevorzugte Orientierung des Calciumhydroxids festgestellt, die auf eine chemische Reaktion zwischen Calciumhydroxid und Polymer zurückgeführt wird.

Gierloff [168] untersuchte 3 Jahre alte, mit Acrylat modifizierte Betonproben. Das Fehlen der Ester-Bande (-COOR) bei 1720 cm^{-1} und das Vorhandensein der $-COO^-$ -Bande bei 1560 cm^{-1} im IR-Spektrum des extrahierbaren organischen Anteils wurde als Hinweis auf die Bildung von Calciumacrylat gedeutet. Diese These wird durch die Beobachtung untermauert, dass sich trotz Verwendung polarer Lösungsmittel nur etwa ein Drittel der organischen Komponente aus dem Beton löste.

Konietzko [161] befasste sich in seiner Dissertation mit den polymerspezifischen Auswirkungen auf das Tragverhalten modifizierter zementgebundener Betone. Er unterscheidet streng in film- und nichtfilmbildende Systeme. Die nichtfilmbildenden Polymerpartikel verharren in ihrer kugelförmigen Gestalt im Zementstein und dienen demnach nur als passiver Füllstoff, der sich aufgrund seines fehlenden mechanischen Verbundes zu den angrenzenden Teilchen nicht stabilisierend an dem komplexen Kräftefluss innerhalb des heterogenen Werkstoffs beteiligen kann. Es wurde das von Ohama [156] entwickelte Stufenmodell erweitert (Abbildung 2.11).

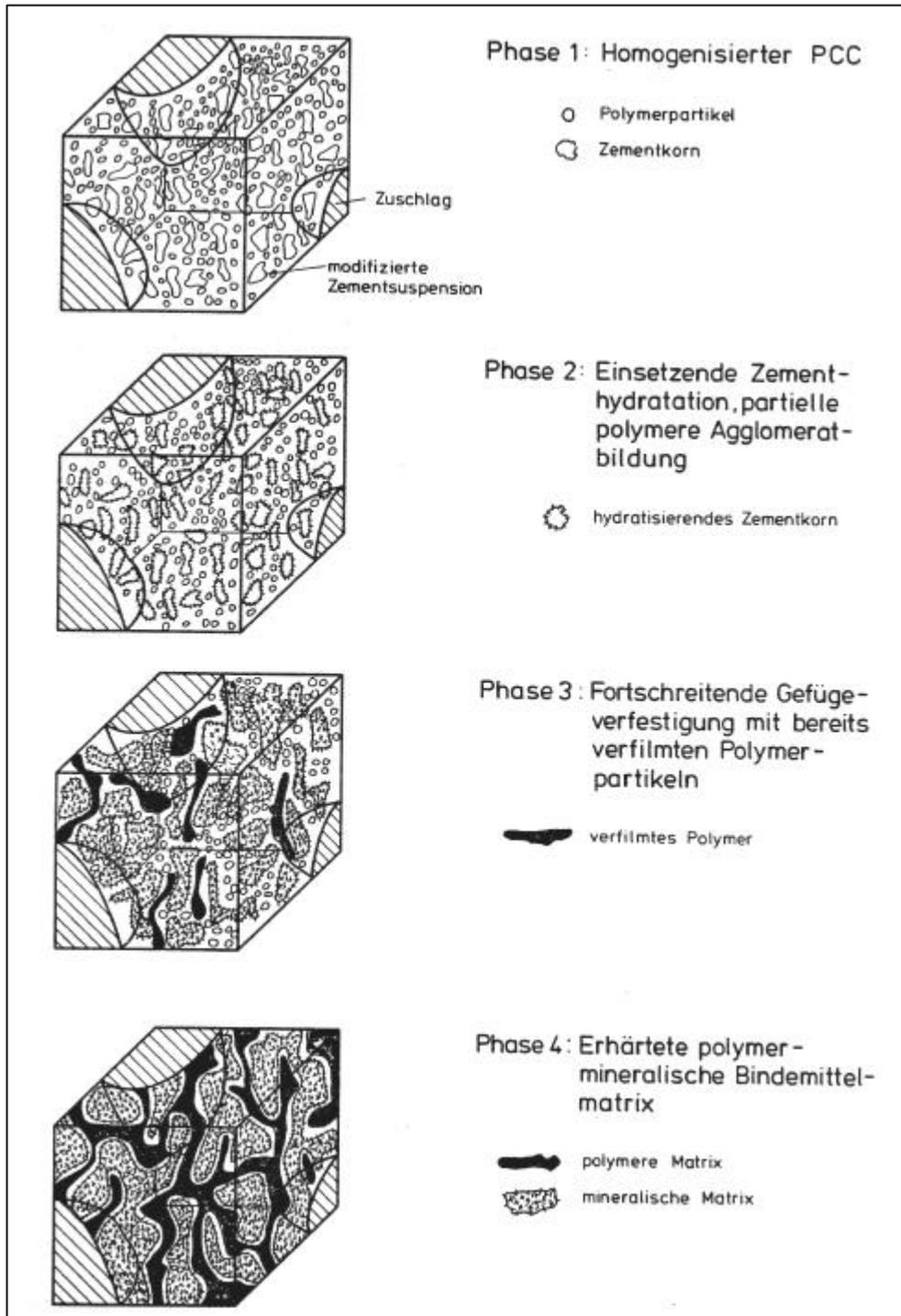


Abbildung 2.11: PCC-Strukturmodell nach Konietzko [161]

Während Ohama [156] von einem aus Membranen aufgespannten Netzwerk mit eingelagerten, voneinander separierten Zementsteininseln ausgeht, werden hier zwei überlagerte, mechanisch selbsttragende und hinsichtlich in ihrer Form stabwerkartige Gerüststrukturen zugrunde gelegt. Es wird diskutiert, dass Acrylatadditive den Hydratationsgrad erheblich mindern, während dies bei der Styren-Acrylat-Dispersion

nicht der Fall ist. Die Acrylatdispersion weitete das Porensystem auf, während bei gleichem p/z-Wert die Styren-Acrylat-Dispersion zum dichtesten Bindemittelsystem geführt hatte. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Porosität in der Verbundzone zwischen der modifizierten Bindemittelmatrix und den Zuschlägen unabhängig von der Dispersionsart mit steigendem Polymergehalt reduziert wurde.

Schorn [1] beschreibt 4 Gefügetypen:

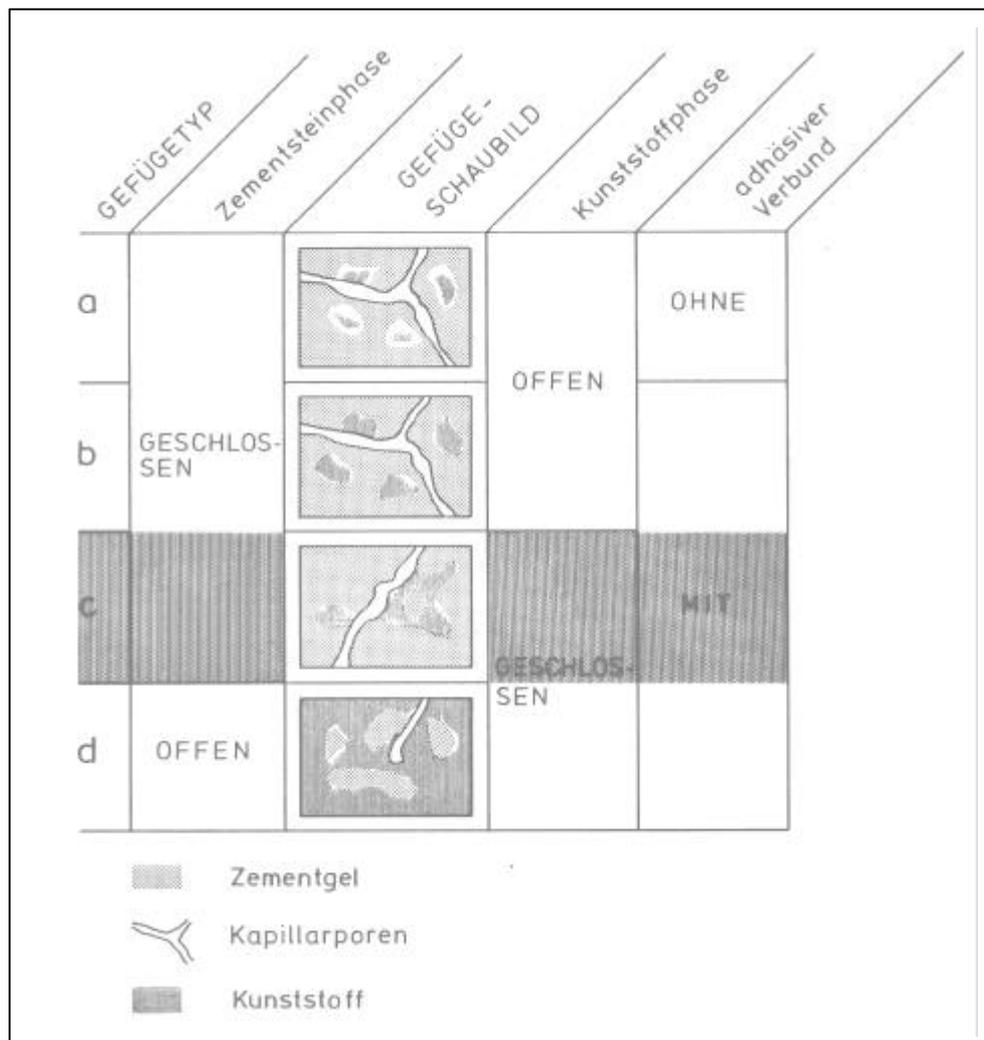


Abbildung 2.12: Einteilung der Gefüge von PCC-Materialien nach Schorn [1]

- Der Gefügetyp a ist durch eine geschlossene Zementsteinphase mit darin liegenden Kunststoffpartikeln, die keinen Verbund aufweisen, gekennzeichnet. Diese Einschlüsse wirken wie Gefügaporen und sind festigkeitsmindernd.
- Beim Gefügetyp b liegt die gleiche Struktur wie beim a-Typ vor, mit dem Unterschied, dass der Verbund zwischen anorganischer Bindemittelmatrix und Polymerpartikeln gegeben ist. Obwohl die Druckfestigkeit durch den Kunststoff sinkt, führt der adhäsive Verbund zu einer Steigerung der Zugfestigkeit.

- Eine geschlossene Zementsteinphase und eine geschlossene Kunststoffphase, die sich gegenseitig durchdringen und einen adhäsiven Verbund aufweisen, kennzeichnen den Gefügetyp c. Die Kapillarporigkeit kann minimiert werden. Bei diesem Gefügetyp sinkt ebenfalls die Druckfestigkeit und die Zugfestigkeit wird erhöht. Die gemeinschaftliche Bindemittelwirkung ist sicher, aus diesem Grund sollte eine derartige Struktur angestrebt werden.
- Beim Gefügetyp d überwiegt der Kunststoffanteil, so dass neben einer geschlossenen Kunststoffphase mit adhäsivem Verbund eine offene Zementsteinphase vorliegt. Der Zement fungiert als reaktiver Füllstoff. Diese Materialien haben als Dichtschlämmen Bedeutung erlangt.

Tubbesing [33] befasste sich in ihrer Dissertation mit der Ausbildung und Analyse der Mikrostruktur von kunststoffmodifizierten Zementsteinen. Lichtmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen bildeten den Kern der Arbeit, ergänzt durch röntgendiffraktometrische, thermoanalytische und nasschemische Versuche. Es wird ausgeführt, dass sich bereits im frühen Stadium der Hydratation Kunststoffaschen im Zementstein ausbilden, in welchen große, idiomorphe Calciumhydroxidkristalle eingebettet vorliegen. Die Plättchen dieser lamellenartig aufgebauten Kristalle werden mit steigendem Kunststoffgehalt dünner und zahlreicher. Die Filmbildung soll sich unabhängig von der Lagerungsart vollziehen können, d.h. der Zementstein muss nicht unbedingt ausgetrocknet sein, damit es zu der Verschmelzung der in der Dispersion vorliegenden Kunststoffteilchen kommt. Weiterhin wird festgehalten, dass die Hydratationsgeschwindigkeit der polymermodifizierten Zementsteine zunächst vermindert wird, der Hydratationsgrad nach ca. 3 Monaten dem der unmodifizierten Zementsteine entspricht. Dies bedeutet, dass die innere Filmbildung und das dadurch bedingte separierte Wachstum des Calciumhydroxids vorrangig die Hydratation der Calciumsilikate C_3S und C_2S beeinflusst. Im Ergebnis der Untersuchungen mit reinem C_3S wird beschrieben, dass das isolierte Wachstum des Calciumhydroxids die Ausbildung der Hydratphasen ändert. Diese Annahme wird nicht detailliert untersetzt. Folgende Phasen des Erhärtungsverlaufs polymermodifizierten Zementes werden als Thesen formuliert:

1) Anmachen und Erstarren des Zementes

Zu Beginn liegen die Polymerteilchen in Form von statistischen Knäueln der Makromoleküle im Anmachwasser dispergiert vor. Das durch die Reaktion des C_3A bestimmte Erstarren des Zementleims und die Hydratation der Aluminatphasen werden durch die Kunststoffe nicht beeinflusst.

2) Erhärtung

Das sich nach einigen Stunden durch die Hydratation von C_3S und C_2S bildende Calciumsilicathydrat wächst langfaserig und überbrückt die Zwischenräume zwischen den anhydratisierten Zementkörnern. Am dritten Tag füllen sich die Zwischenräume mit kurzfasriger C-S-H-Phasen. Die bereits oben angeführte

Mikrostruktur der modifizierten Zementsteine konnte erst zu diesem Zeitpunkt mikroskopisch sichtbar gemacht werden. Die Polymerfilme liegen bereits vor. Durch den verlangsamten Wassertransport wird das Wachstum großer Calciumhydroxidkristalle ermöglicht. Es bilden sich die calciumhydroxidgefüllten Kunststoffaschen.

3) Festigkeitsentwicklung

Es entwickelt sich ein Gefüge mit ähnlichen mechanischen Eigenschaften wie beim Normalzement. Die Struktur der untereinander verbundenen Kunststoffaschen bildet sich ab einer Kunststoffzugabe von mindestens 6 % bezogen auf das Zementgewicht. Durch den Verschluss der Kapillarporenräume trägt der Kunststoff zu einer erhöhten Dichtigkeit des modifizierten Zementsteines bei.

Diese Thesen zur Hydratation von C_3S und C_2S stimmen nicht mit den neueren Erkenntnissen in [150, 151] überein und sind im wesentlichen auf die grundlegend andere Gerätetechnik und Präparation der Proben zurückzuführen. An anderer Stelle wird darauf noch eingegangen werden.

Su, Bijen und Larbi [34, 158, 166] widmeten sich Studien über die Mikrostruktur kunststoffmodifizierter Mörtel und Betone. Die Untersuchungen wurden hauptsächlich mit dem konventionellen Rasterelektronenmikroskop, aber auch mit einem ESEM und mit Geräten zur Korngrößenermittlung durchgeführt. Weitere Untersuchungen wurden mittels Röntgendiffraktometrie und Mikrohärtetesters unternommen. Es wurden die Auswirkungen verschiedener Polymere (u.a. Styren-Acrylsäureester-Copolymerisat SA, Polyvinylidenchlorid PVDC), Polymer/Zement-Verhältnisse und Wasser/Zement-Werte auf die Mikrostruktur von Zementleim bzw. -stein ermittelt.

Über die Bestimmung von Korngrößenverteilungen mittels Laserbeugungsgranulometers wurde festgestellt, dass die Adsorption der Polymerpartikel der PVDC-Dispersion vom Zement fast vollständig ist. Bei der SA-Dispersion sinkt der Anteil der vom Zement absorbierten Anteile mit steigendem Polymeranteil. Wurde statt Zement Quarz verwendet, findet keine Adsorption statt. Es wird davon ausgegangen, dass nur die nicht adsorbierten Polymere einen Film bilden können.

Die Untersuchungen zum Hydratationsgrad wurden dahingehend diskutiert, dass Polymere auf der Basis von Acrylsäureestern die Hydratation von Portlandzement erheblich verzögern. Als Ursache werden die Adsorption der Polymere auf die Zementpartikel, die Adsorption von Tensiden und die Wechselwirkung der Polymere mit den Calciumionen gesehen. Die Mikrohärte der modifizierten Zementsteine wurde mit zunehmendem Zementgehalt kleiner. Dies deckt sich mit den Untersuchungen von Satio [169]. Während für die nichtmodifizierten Zementsteine eine ungleichmäßig verteilte, d.h. in der Nähe der Zuschläge größere Mikrohärte festgestellt wurde, ist sie in modifizierten Zementsteinen gleichmäßig verteilt.

Mit einem ESEM wurde mit Styren-Acrylsäureester-Copolymerisat modifizierter Portlandzementleim untersucht. Die Proben wurden 2 Minuten und 4 Stunden nach dem Mischen und im Alter von einem und drei Tagen untersucht. Unmittelbar nach dem

Mischen der Komponenten wurde für den nichtmodifizierten Zementleim sekundärer Gips in der Länge von ca. 5 μm identifiziert. Die Zementpartikel der modifizierte Probe wiesen unscharfe Grenzbereiche auf, was auf die Adsorption und Filmbildung der Polymere zurückgeführt wurde. Nach 4 Stunden wurden für die Vergleichsprobe C-S-H-Phasen auf den Zementkörnern ermittelt, während für die modifizierte Probe dünne Polymerfilme und nur wenige C-S-H-Phasen auf der Zementoberfläche festgestellt wurden. Dieser Effekt wird auf die Handhabung der Proben im Mikroskop zurückgeführt. Nach einem Tag wurden für die Kontrollprobe C-S-H-Phasen auf und zwischen den Zementkörnern festgestellt. Die 8 % Polymer enthaltende Probe zeigte eine sehr ähnliche Struktur, während bei einer Modifikation mit 25 % Polymer keine Hydratationsprodukte gefunden wurden, sondern ausgeprägte Polymerfilme. Nach drei Tagen wurden dichtere Strukturen ermittelt. Es wurden platten- und nadelförmige Hydratationsprodukte determiniert, diese wurden nicht näher bezeichnet. Mittels Elektronenstrahlmikroanalyse wurden hauptsächlich Calcium sowie kleine Mengen Silicium, Sauerstoff, Aluminium, Schwefel und Kohlenstoff bestimmt. Auch für die mit 25 % Polymer modifizierte Probe konnten Hydratationsprodukte festgestellt werden. Wie zuvor, muss auch für diese Untersuchungen die Identifikation der Hydratationsprodukte im frühen Stadium der Hydratation angezweifelt werden.

Folgende Strukturausbildung wird diskutiert:

- Unmittelbar nach dem Mischen wird ein Teil der Polymere von den Zementpartikeln adsorbiert. Die Menge der adsorbierten Polymere ist abhängig von der Art des Polymers, von weiteren Inhaltsstoffen, von der Zementsorte und der Polymermenge.
- Der Rest bleibt solange in der Dispersion zurück, bis die Verminderung des freien Wassers zur Filmbildung führt. Es wird angenommen, dass dieser Anteil an Polymeren die Eigenschaften der Mörtel mehr beeinflusst als der adsorbierte Anteil.
- Im Verlauf der Hydratation werden die dispergierten Polymere zunehmend auf die Bereiche begrenzt, wo die Kapillartätigkeit am größten ist.
- Die Polymere bilden schließlich einen Film.
- Bei gleichem w/z-Wert ist die Porenstruktur der polymermodifizierten Zementsteine und Betone gröber als die unmodifizierter.

Puterman und Malorny [28] stellten Ergebnisse der Untersuchungen der Mikrostruktur von PCC vor, die mit einem herkömmlichen REM durchgeführt wurden. Es wurden jeweils 20 % der Polymere auf der Basis von Styren-Butadien, Styren-Acrylat, Acrylester und Styren einerseits Zement und andererseits Normmörteln mit einem Wasser/Zement-Wert von 0,7 zugesetzt. Die Proben wurden nach 24 Stunden untersucht. Bekannte Theorien wurden bestätigt, das Modell des stufenweisen Filmbildungsprozesses wurde für die Zementsuspension und die PCC (Abbildung 2.13) folgendermaßen untersetzt:

1) Zementsuspension

- Nach dem Mischen der Komponenten werden die Polymerpartikel sehr schnell von den Zementkörnern adsorbiert.
- Gleichzeitig mit der Hydratation des Zementes bilden sich Polymerfilme aus.
- Je nach dem, wie dicht diese Filme die Zementkörner umschließen, können sich auf den Zementkörnern Hydratationsprodukte ausbilden.
- Die Hydratation schreitet voran. Hydratationsprodukte und Polymerfilme durchdringen sich wechselseitig.

2) PCC

- Nach dem Mischen der Dispersion mit dem Zement und den Zuschlägen werden die Polymerteilchen auf der Mineraloberfläche adsorbiert und bilden dort einen Film.
- In Abhängigkeit vom Polymergehalt und der zur Verfügung stehenden Oberfläche der mineralischen Teilchen, können die Polymerteilchen vollständig oder nur teilweise adsorbiert werden. – Hier besteht keine Übereinstimmung mit der zuvor beschriebenen Theorie der Filmbildung von Su, Bijen und Larbi [158, 166, 34].

Die Polymerteilchen schließen sich zusammen und bilden zusammenhängende Filme. Voraussetzung ist, dass es sich unter diesen Bedingungen um filmbildende Polymere handelt. Der Filmbildung hängt vom Wasserangebot, vom Polymergehalt und den intermolekularen Kräften ab. Gleichzeitig beginnt die Zementhydratation überall dort, wo Wasser die Zementkornoberfläche kontaktiert.

- Es bilden sich amorphe und kristalline Hydratationsprodukte. Die wachsenden Hydratationsprodukte durchstoßen die Polymerfilme und verbinden sich. Im Ergebnis entsteht eine sich gegenseitig durchdringende Struktur aus Hydratationsprodukten und Polymerfilmen, in welche Zementpartikel und Zuschläge integriert sind.

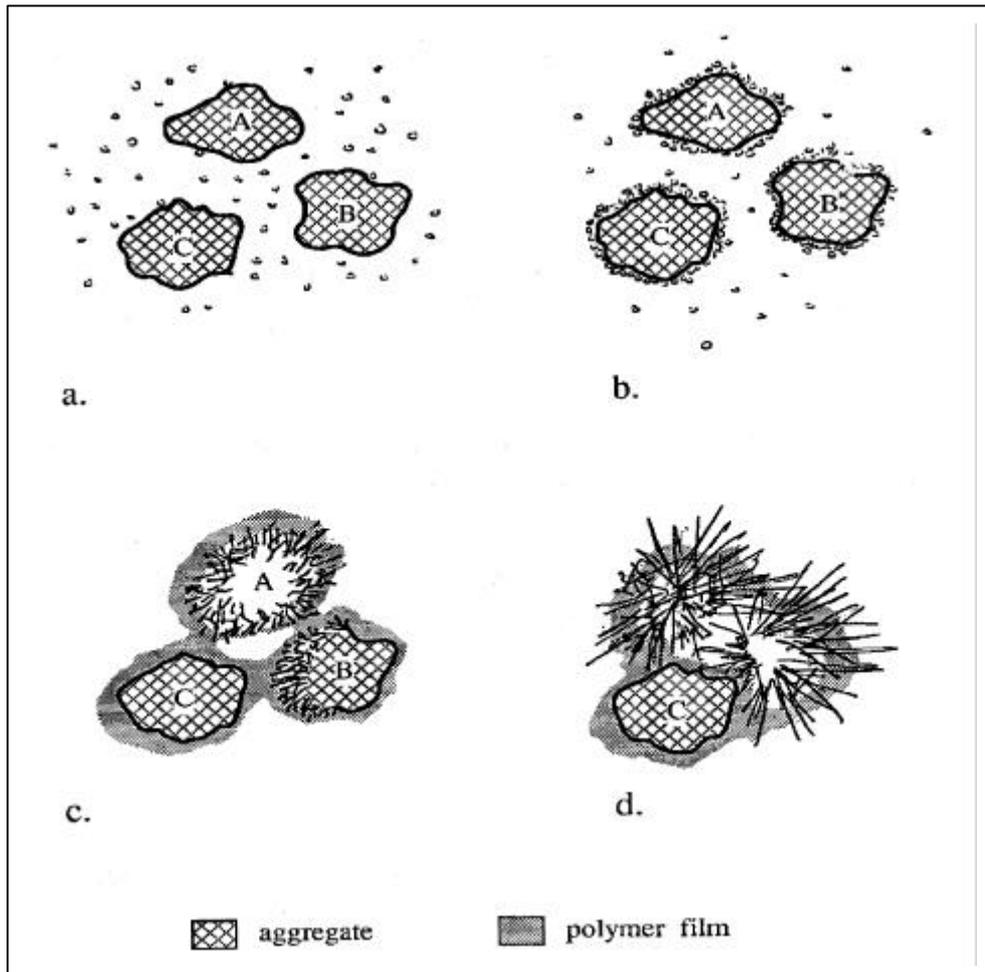


Abbildung 2.13: Modell der verschiedenen Stadien der Ausbildung der Mikrostruktur von PCC nach Putermann und Malorny [28]

In [30] wird festgestellt, dass der Prozess der Koagulation und Aushärtung von Polymeremulsionen zu Filmen von der Umgebungstemperatur und -feuchtigkeit abhängt. Wenn die Umgebungstemperatur größer als die Mindestfilmbildungstemperatur ist, verknüpfen sich die Polymerteilchen durch Polymerisation, ist die Temperatur geringer, behalten die Polymere ihre Kugelstruktur, verknüpfen sich nicht und können auch nicht die mechanischen Eigenschaften des Betons verbessern. Es wird die mittels REM bestimmte Mikrostruktur von Zementsteinen, Mörtel und Beton diskutiert, die mit einem Terpolymeren auf der Basis von Acetat, Ethylen und Vinylchlorid modifiziert wurden. Bei p/z -Werten zwischen 0,05 und 0,10 bildeten sich Polymerfilme in Form von Lamellen aus, welche die mechanischen Eigenschaften wesentlich bestimmen sollen.

Chandra beschreibt in [170] die Wechselwirkung von Polymeren mit C_3A und Zement. Es wird davon ausgegangen, dass Acryl-Polymere mit den zweiwertigen Calciumionen reagieren und Calciumkomplexe bilden. Diese beeinflussen den Kristallisationsprozess dahingehend, dass keine großen Portlanditkristalle entstehen. Im Gegensatz zum C_3S

entsteht bei der Hydratation von C_3A kein $Ca(OH)_2$. Es wurde bis zu 10 % Polymer zugesetzt, um den Einfluss auf die Hydratation von synthetischem C_3A und Zement zu untersuchen. Bei konstantem Feststoff/Flüssigkeit-Verhältnis wurde das Sedimentationsverhalten der Mischungen im Messzylinder untersucht. Mit steigendem Polymerzusatz kam es zu einer erheblichen Sedimentation und Transparenz der abgesetzten flüssigen Phase. Ab einem bestimmten Prozentsatz an Polymer wurde die Flüssigphase milchig. Daraus wurde geschlussfolgert, dass es zu einer Interaktion zwischen den Phasen gekommen sein muss. Der jeweilige Bodensatz wurde mittels REM, DTA und XRD untersucht. Der mit steigendem Polymergehalt zunehmende Background der XRD-Aufnahmen und die Verlagerung von Banden wird als Interaktion und Bildung von Komplexen interpretiert. Ein exothermer Peak bei 375 °C in der DTA-Aufzeichnung unterstützt diese These.

Pera und Ambroise [171] untersuchten den Einfluss unterschiedlicher Polymere auf der Basis von Acrylat, Ethylen-Vinylacetat, Styren-Acrylat, Vinylacetat-Vinylester und Styren-Butadien auf die Eigenschaften von zementgebundenen Materialien. Die Wirkung der Polymeradditive auf die Mikrostruktur wurde mittels FTIR-Spektrometer und Rasterelektronenmikroskop ermittelt. Sie stellten u.a. fest, dass die auf Vinylacetat basierenden Polymere im Mörtel verseifen. Die Bande bei 1570 cm^{-1} des IR-Spektrums wurde dem Calciumacetat zugeordnet, da sie in den Spektren der Ausgangskomponenten nicht auftrat. Im REM wurden Kristallformationen als Calciumacetat identifiziert. Anhand der veröffentlichten Bilder ist dies nicht nachvollziehbar.

Schorn und Schiekel stellten in [172] ihre neuesten Ergebnisse mikroskopischer Untersuchungen mittels ESEM vor. Es wurden zwei Polymerdispersionen mit unterschiedlichen Mindestfilmbildungstemperaturen für die Modifizierung von Mörtel und Zementleim ($w/z = 0,45$; $p/z = 0,20$) verwendet. Begründet wurde der hohe Polymeranteil damit, dass sich der Filmbildungsprozess, der für die Untersuchungen im Vordergrund stand, besser verfolgen lässt. Es wurde die Strukturausbildung der Polymerphase vom Zeitpunkt des Mischens der Komponenten beobachtet. Liegt die Mindestfilmbildungstemperatur unterhalb der Verarbeitungstemperatur, bilden sich zusammenhängende Filme aus. Zementstein und Polymerphase entwickeln sich nebeneinander und durchdringen sich. Es wurde lediglich auf C-S-H-Phasen als Hydratationsprodukte hingewiesen, die in der Lage sind, die Polymerfilme zu durchdringen.

3 Experimentelle Untersuchungen

3.1 Charakterisierung der Kunststoffkomponenten

3.1.1 Charakterisierung mittels IR-Spektroskopie

Die IR(Infrarot)-Spektroskopie ist ein Verfahren der optischen Spektroskopie, bei dem die Absorptionsspektren von anorganischen und organischen festen, flüssigen und gasförmigen Verbindungen im Bereich des nahen (NIR: Wellenlängen von 0,8 – 3 μm), mittleren (MIR: Wellenlängen von 3 – 30 μm) und fernen (FIR: Wellenlängen von 30 – 1000 μm) Infrarot zur qualitativen und quantitativen Analyse und zur Konstitutionsermittlung herangezogen werden. Quantitative Analysen sind über Eichkurven ebenso möglich wie qualitative Analysen durch Spektrenvergleich und Spektrensubtraktion.

Die zu untersuchende Probe wird mit Infrarot-Strahlung durchstrahlt und die prozentuale Durchlässigkeit bzw. Transmission T (Verhältnis von durchgelassener zu eintretender Strahlungsleistung) oder die spektrale dekadische Absorption bzw. Extinktion E (dekadischer Logarithmus des Verhältnisses von eintretender und durchgelassener Strahlungsleistung) in Abhängigkeit der Wellenzahl dargestellt. Die Wellenzahl ist der reziproke Wert der Wellenlänge. [43]

Als Prüfgerät für diese Untersuchungen, die der Charakterisierung der in den PCC eingesetzten Polymere dient, wurde ein Fourier-Transform-IR-Spektrometer (FTIR) 175 C der Firma BIO RAD eingesetzt. Vorteile eines FTIR liegen in der kurzen Messzeit, den geringen Substanzmengen und in der hohen Auflösung der Spektren.

Als Einbettungsmittel für die Kunststoffproben wurde Kaliumbromid verwendet. Aus dem Kaliumbromid-Polymer-Gemisch wurden Presslinge hergestellt. Das Spektrum des reinen Kaliumbromids (Backgroundspektrum) wird von dem des Presslings abgezogen. Das Differenzspektrum wird für die Analyse des Kunststoffes herangezogen.

3.1.2 Charakterisierung mittels Lasergranulometrie

Mit der Lasergranulometrie ist eine Beschreibung der Korn-/Teilchengrößenverteilung von Stoffen in Abhängigkeit von der Zeit möglich. Die Untersuchungen zu den Teilchengrößenverteilungen wurden am COULTER LS 230 der Firma Beckmann durchgeführt. Mit dem Gerät ist es möglich, sowohl die Teilchengrößenverteilungen der

Kunststoffe als auch die der Zemente zu messen. Mit dieser Methode wird der Zusammenhang zwischen Korngröße und Menge, in der die jeweilige Korngröße oder Kornklasse vorhanden ist, analysiert. Die resultierenden Verteilungskurven werden als Durchgangskennlinien bezeichnet. Eine Korngrößenverteilung wird durch den mittleren Korndurchmesser sowie durch die d_{10} -, d_{50} - und d_{90} -Werte charakterisiert. Der d_{10} -Wert zeigt den Korndurchmesser an, bei dem 10 % der Partikel detektiert wurden. Bei dem d_{50} -Wert sind es 50 % und bei dem d_{90} -Wert 90 % der Teilchen. Die mittlere Korngröße d_m stellt ein arithmetisches Mittel aller Korndurchmesser dar und ist nicht mit dem d_{50} -Wert identisch.

Diese Methode diene nicht nur der Charakterisierung der Polymere sondern auch der Beurteilung der Wechselwirkungen von Polymeren und Zement unmittelbar nach dem Mischen der Komponenten.

3.2 Charakterisierung der Mörtel

3.2.1 Bestimmung der Frischmörtelkennwerte

Die **Konsistenz** wurde nach DIN 18555-2 [173] bestimmt. Es werden 3 Konsistenzbereiche unterschieden, die durch das Ausbreitmaß charakterisiert werden:

K 1	steif	⇒	Ausbreitmaß < 140 mm
K 2	plastisch	⇒	Ausbreitmaß 140 mm – 200 mm
K 3	weich	⇒	Ausbreitmaß > 200 mm

Für die praktische Anwendung von PCC ist die zeitliche Veränderung der Konsistenz besonders wichtig. Für einige Systeme wurde die Änderung der Konsistenz über einen Zeitraum von 6 Stunden nach [7] gemessen.

Der **Luftgehalt** wurde nach DIN 18555-2 [173] unmittelbar nach dem Mischen ermittelt.

Das **Wasserrückhaltevermögen** wird als prozentualer Wasseranteil bezogen auf den Gesamtwassergehalt des Frischmörtels bestimmt, der nach kapillarem Wasserentzug durch eine saugfähige Unterlage im Mörtel verbleibt. Ermittelt wurde das Wasserrückhaltevermögen als Mittelwert zweier Mischungen nach DIN 18555-7 [174].

3.2.2 Bestimmung der Festmörtelkennwerte

Die Ermittlung der **Rohdichte** der Mörtel erfolgte an Bruchstücken. Die Messungen wurden mit einem Rohdichtemessgerät micromeritics Geopyc 1360 durchgeführt. Für die Bestimmung der **Reindichte** wurden entsprechende Mengen der Mörtel auf eine Korngröße unter 63 µm gemahlen. Die Messung erfolgte dann mit dem Helium-Vergleichspyknometer micromeritics Accu Pyc 1330. Die **Gesamtporosität** wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{Gleichung 3.1} \quad P = \left(1 - \frac{\rho_{\text{roh}}}{\rho}\right) \cdot 100$$

mit:	P	Gesamtporosität [%]
	ρ_{roh}	Rohdichte [g/cm ³]
	ρ	Reindichte [g/cm ³]

Zur Bestimmung der **Biege-** und **Druckfestigkeitsentwicklung** wurden Prüfkörper mit den Abmessungen 40 mm · 40 mm · 160 mm hergestellt. Die Verdichtung erfolgte auf einem Vibrationstisch nach DIN 18555-3 [175] mit einer Schwingbreite von 0,75 mm. Die Kennwerte wurden mittels einer der DIN entsprechenden Prüfmaschine ermittelt.

Der **dynamische E-Modul** wurde durch Resonanzfrequenzmessung [176] mit einem EG-Meter bestimmt. Es wird die Eigenfrequenz der Prüfkörper gemessen, die im Resonanzfall zu einer Amplitudenverstärkung der anliegenden Erregerfrequenz führt.

Der dynamische E-Modul wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{Gleichung 3.2} \quad E_D = 4,002 \cdot 10^4 \cdot Ma \cdot f_D \cdot m \cdot \left[\frac{s}{a} \right]^2$$

mit:	E_D	Dynamischer Elastizitätsmodul [N/mm ²]
	Ma	Korrekturfaktor: $f(a/s; \mu) = 1,005$
	f_D	Resonanzfrequenz der Dehnwelle
	m	Masse des Probekörpers
	s, a	Länge, Breite des Probekörpers

Die **Längenänderung** der PCC wurde an Prüfkörpern mit den Maßen 40 mm · 40 mm · 160 mm nach DIN 52450 [177] bei verschiedenen Expositionen ermittelt.

Für die Beurteilung des **Haftverbundes** ausgewählter PCC auf einem Beton der Festigkeitsklasse B 55 wurde nach [7] verfahren. Die mattfeuchten Betonplatten der Abmessungen 300 mm · 300 mm · 100 mm wurden 15 mm dick mit den Mörteln beschichtet. Die seitlich abgedichteten Probekörper wurden 3 Tage mittels feuchter Tücher und Folie abgedeckt und danach bis zum 28. Tag bei 20°C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagert. Bis zum Beginn der eigentlichen Klimawechselbeanspruchung lagerten die Probekörper noch weitere 3 Tage unter Wasser. Es wurden 20 Zyklen durchlaufen, die folgendermaßen ablaufen:

- 2 h Wasserlagerung bei $T = (20 \pm 2)^\circ\text{C}$
(einschließlich Entleeren innerhalb von maximal 15 min am Ende)
- 3 h Abkühlen mit Luft auf $T = (-15 \pm 2)^\circ\text{C}$
(zulässige Abweichung vom linearen Temperaturverlauf zwischen 20°C und -15°C: ± 3 K)
- 4 h Lagerung bei $T = (-15 \pm 2)^\circ\text{C}$
- 0,25 h Erwärmung mit Wasser auf $T = (20 \pm 2)^\circ\text{C}$
(Fluten innerhalb von maximal 15 min am Ende)
- 1,25 h Wasserlagerung bei $T = (20 \pm 2)^\circ\text{C}$
(einschließlich Entleeren innerhalb von maximal 15 min am Ende)

- 1,5 h Aufheizen mit Luft auf $T = (60 \pm 2)^\circ\text{C}$
(zulässige Abweichung vom linearen Temperaturverlauf zwischen 20°C und 60°C : $\pm 3\text{ K}$)
- 10 h Luftlagerung bei $T = (20 \pm 2)^\circ\text{C}$
- 0,25 h Abkühlen mit Wasser auf $T = (20 \pm 2)^\circ\text{C}$
(Fluten innerhalb von maximal 15 min; $62^\circ\text{C} > T > 18^\circ\text{C}$)
- 1,75 h Wasserlagerung bei $T = (20 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Die Haftzugfestigkeit wurde mit einem Gerät der Fa. Freundl ermittelt. Hierfür wurden nach der Wechsellagerung Ringnuten mit einem Innendurchmesser von 50 mm durch den Mörtel bis zu 5 mm, aber maximal 10 mm tief in den Beton gebohrt. Stahlstempel wurden mit einem Spezialkleber aufgeklebt und abgezogen.

3.2.3 Prüfung des Frost-Tausalz-Widerstandes

Diese Prüfung wurde an ausgewählten Mischungen durchgeführt. Der Frost-Tausalz-Widerstand wurde jeweils an 5 Probekörpern mit den Abmessungen $80\text{ mm} \cdot 80\text{ mm} \cdot 250\text{ mm}$ ermittelt. Es wurden der CDF-Test (Capillary suction of Deicing solution and Freeze thaw test) und der CIF-Test (Capillary suction, Internal damage and Freeze thaw test) angewendet [178, 179, 180, 181]. Nach unterschiedlichen Vorlagerungen wurden die an den Seitenflächen abgedichteten Probekörper zum kapillaren Saugen für 7 Tage bei 20°C mit der zu befestigenden Seite in eine 3%ige NaCl-Lösung gestellt. Ein Frost-Tau-Wechsel wird während 12 Stunden realisiert. Innerhalb von 4 Stunden wird hierbei die Temperatur mit einer Geschwindigkeit von 10 K/h von $+20^\circ\text{C}$ auf -20°C gesenkt. Nach dem 3stündigen Halten dieser Temperatur wird mit 10 K/h in weiteren 4 Stunden die Temperatur auf $+20^\circ\text{C}$ gebracht und auf diesem Niveau eine Stunde gehalten. Nach 4, 10, 14, 18, 24 und 28 Frost-Tau-Wechseln wird entsprechend der Prüfvorschrift die Abwitterung ermittelt. Als Abnahmekriterium für Beton mit einem erhöhten Frost-Tausalz-Widerstand gilt eine maximale Abwitterung von 1500 g/m^2 nach 28 Frost-Tau-Wechseln. Die Mindestfläche für eine Prüfung beträgt 800 cm^2 , was mit $5 \cdot 200\text{ cm}^2$ erfüllt ist.

Zusätzlich wurde der CIF-Test durchgeführt. Mit diesem Verfahren wird die innere Schädigung nachgewiesen, die über die reine Abwitterung nicht zu beurteilen ist. Als Maß der inneren Schädigung wird der relative dynamische E-Modul berechnet. Dieser wird aus der Ultraschall-Laufzeit bestimmt [182]. Der Probekörper wird in einer Achse, die in einem Abstand von 35 mm parallel zur Prüffläche liegt, durchschallt. Die Ankopplungsstellen liegen dabei mittig zwischen den beiden Prüfkörperkanten. Die Messungen wurden vor und nach dem kapillaren Saugen, nach 14 und 28 Frost-Tau-Wechseln durchgeführt. Für die Mörtel der gemischten Lagerung C wurde der relative dynamische E-Modul zusätzlich zu den gleichen Zeitpunkten und nach einer weiteren

3wöchigen Lagerung bei 20°C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit mittels Dehnwellenresonanzmessung bestimmt.

3.2.4 Prüfung der Chemikalienbeständigkeit und des Carbonatisierungswiderstandes

Die Ermittlung der Chemikalienbeständigkeit erfolgte an ausgewählten Mischungen, welche an entsprechender Stelle benannt werden.

Für die Bestimmung der **Chlorideindringtiefe** wurden die Normprismen 28 Tage nach der Herstellung halbiert, so dass Prüfkörper mit den Abmessungen 40 mm · 40 mm · 80 mm entstanden. Diese Prüfkörper wurden über einen Zeitraum von 28 Tagen bei 20°C mit der gesägten Fläche (40 mm · 40 mm) in eine 3%ige NaCl-Lösung ca. 5 mm tief gestellt, wobei die Seitenflächen mit einem geeigneten EP-System zuvor abgedichtet wurden. Die Chloridlösung wurde wöchentlich erneuert. Zur Ermittlung der Eindringtiefe der Chloridionen wurde mittels Spiralbohrers in 5 mm Abständen Bohrmehl bis zu einer Tiefe von 3 cm entnommen. Da vor allem die wasserlöslichen Chloridionen Stahlteile im Beton schädigen können, wurden nur diese mittels potentiometrischer Titration bestimmt.

Die Beständigkeit gegen **sulfathaltiges Wasser** wurde in Anlehnung an das Verfahren nach [183] geprüft, da es hierfür kein genormtes Prüfverfahren gibt. Die 28 Tage alten Kleinstprismen mit den Maßen 10 mm · 10 mm · 60 mm wurden in 4,4%ige Natriumsulfat-Lösung bei 20°C über einen Zeitraum von 56 Tagen gehängt. Die Prüflösung wurde wöchentlich erneuert. Parallel hierzu wurden Kleinstprismen in Wasser gelagert. Aus dem Verhältnis der Biegezugfestigkeit der in Sulfatlösung und der in Wasser gelagerten Proben wurde die relative Biegezugfestigkeit berechnet. Die Prüfung gilt als bestanden, wenn der Quotient nicht kleiner als 0,7 ist.

Die Widerstandsfähigkeit gegen **Schwefelsäure** mit einem pH-Wert von 2 wurde nach dem für Sielbauwerke ausgerichteten Verfahren bestimmt [184, 185]. Es wurde jeweils die zweite Hälfte der für die Chloridwiderstandsprüfung halbierten Normprismen verwendet. Diese 28 Tage alten Proben wurden 6 Tage in Wasser eingelagert. Zu Beginn der Schwefelsäurelagerung wurden die Proben gewogen und innerhalb von 35 Tagen 5 Zyklen folgender Beanspruchung ausgesetzt:

- 6 Tage Lagerung im Schwefelsäurebad, pH = 2,
- 1 Tag Lagerung in fließendem Wasser,
- 5 min Lagerung im Ultraschallbad, um alle losen Partikel zu entfernen und erfassen des Gewichtsverlustes.

Der pH-Wert der Schwefelsäure wurde während der Einlagerung automatisch korrigiert. Die Masseänderung wurde während der 35tägigen Einlagerung bestimmt.

Der **Carbonatisierungswiderstand** wurde an den zur Beurteilung der Festigkeitsentwicklung hergestellten Prüfkörper ermittelt. Die nach der Biegezugfestigkeitsprüfung entstandenen Bruchflächen wurden unmittelbar mit 0,1%iger alkoholischer Phenolphthaleinlösung besprüht. Der sich abzeichnende carbonatisierte Bereich wurde ausgemessen.

3.2.5 Kalorimetrische Untersuchungen

Die Messungen der Hydratationswärme mit einem Differentialkalorimeter (DCA) wurden für die Beurteilung der Beeinflussung der Hydratation der Zemente durch die Kunststoffe herangezogen. Die Hydratationswärmeentwicklung wurde über einen Zeitraum von 72 Stunden verfolgt. Zur Beurteilung der Wechselwirkungen von Zementen und Polymeren war die Wärmeentwicklung der ersten 24 Stunden besonders interessant. Anhand der Kurven wurden die Zeitpunkte für die Untersuchungen im ESEM festgelegt.

3.2.6 Analytische Untersuchungen

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) wurde für die Beurteilung der Beeinflussung der Hydratation des Zementes durch die Kunststoffe herangezogen. Es wurde der Abbau von C_3S und die Bildung von Portlandit und Ettringit verfolgt. Hierfür erfolgte die Aufnahme der Röntgendiffraktogramme unmittelbar nach dem Mischen der Komponenten bis zum Probenalter von 28 Tagen immer an der selben Probe. Der Zementleim wurde innerhalb von 5 Minuten hergestellt, in den Probenträger eingefüllt, abgestrichen, mit einer Spezialfolie abgedeckt und abgedichtet. Ein Nachteil dieser Methode ist es, dass eine XRD-Aufnahme über einen Zeitraum von 1 h 15 min erfolgt. Bei der Auswertung wird immer die Zeit zu Messbeginn angegeben. Die Ergebnisse werden im Zusammenhang mit den kalorimetrischen Untersuchungen und den ESEM-Aufnahmen betrachtet. Die Aufnahmen erfolgten mit dem Diffraktometer D 5000 der Fa. Siemens.

Zur Einschätzung der Beeinflussung der Zementhydratation durch die Polymere bzw. deren Umsetzungen wurden Zementleime hergestellt, welche in kleinen, dicht schließenden Kunststoffbehältern erhärteten. In verschiedenen zeitlichen Abständen wurden die Porenlösungen ausgepresst und unmittelbar analysiert. Die verschiedenen Ionenkonzentrationen wurden mittels Emissionsspektroskopie ICP-OES der Fa. Perkin-Elmer bestimmt. Die Messung der pH-Werte erfolgte mit speziellen pH-Elektroden aus

alkalibeständigem Glas der Fa. WTW. Die Glaselektrode muss für die Messung mit Pufferlösungen kalibriert werden. Da ein Teil der gemessenen Werte außerhalb des kalibrierten Bereiches liegt, erfolgte die Bestimmung der pH-Werte unter der Annahme, dass der Verlauf des pH-Wertes in diesem Bereich linear ist.

3.2.7 Bestimmung der Porengrößenverteilung

Da die Dauerhaftigkeit von Mörteln oder Beton wesentlich von deren Porenstruktur beeinflusst wird, wurden die Porengrößenverteilungen der Mörtel bestimmt. Verwendet wurden Bruchstücke der Mörtel, die für die Beurteilung der Festigkeitsentwicklung hergestellt wurden.

Das Messverfahren der Quecksilberhochdruckporosimetrie beruht auf der Beziehung zwischen Quecksilberdruck und den bei diesem Druck füllbaren Kapillarradien. Gemessen wurde mit dem micromeritics Autopore II 9220.

3.2.8 Untersuchungen zur Mikrostruktur

Um die Mikrostruktur der PCC sichtbar zu machen, wurde die Rasterelektronenmikroskopie angewendet. Beim traditionellen REM müssen die Proben getrocknet und mit einem dünnen leitfähigen Film beschichtet werden. Die Probenoberfläche wird im Vakuum mit einem gebündelten Elektronenstrahl abgetastet. Um die Verteilung und Filmbildung der Kunststoffe im Gefüge zu erfassen, wurden die Proben angeätzt. Die Aufnahmen erfolgten mit dem Gerät „Hitachi S-2700-LB“

Die mikroskopischen Untersuchungen zu den Wechselwirkungen zwischen Zement und Polymer im frühen Stadium der Erhärtung wurden im XL 30 ESEM-FEG (Environmental Scanning Electron Microscope mit Field Emission Gun) mit integriertem EDX-System der Firma Philips vorgenommen. Die etwa erbsengroßen Proben wurden in die Probenkammer geschleust, in der anschließend eine kurzzeitige Drucksenkung auf 8 Torr erfolgte. Während das physikalisch und chemisch gebundene Wasser dabei erhalten bleiben, wird den Proben das Überschusswasser entzogen und der Gefügestand „eingefroren“. Weil diese Untersuchungen der verschiedenen Präparate in einem ESEM und nicht in einem konventionellen Rasterelektronenmikroskop durchgeführt wurden, konnte auf eine aufwendige Trocknung und das Auftragen einer leitfähigen Beschichtung verzichtet werden. Dadurch wurde die Beobachtung der Proben in ihrem ursprünglichen Zustand ermöglicht. Die Aufnahmen erfolgten bei 20°C. [176]

3.3 Materialien

3.3.1 Zemente und Zuschläge

Üblicherweise werden für PCC Portlandzemente verwendet. In den Regelwerken [7, 8, 186] sind für die unterschiedlichen Anwendungsbereiche die einzuhaltenden Kennwerte vorgegeben, so dass die Zemente einer entsprechenden Festigkeitsklasse gewählt werden müssen. Die Verwendung von Hochofenzementen ist aufgrund der meist zu geringen Frühfestigkeit nicht üblich.

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen wurden zwei Zemente der Festigkeitsklasse 42,5 ausgewählt:

- CEM I 42,5 R – Portlandzement
- CEM III/A 42,5 – Hochofenzement.

Der Hochofenzement wurde in die Untersuchungen einbezogen, um die Modifizierbarkeit damit hergestellter Mörtel zu prüfen.

Die aus der Zementanalyse gewonnenen Kennwerte sind in der nachfolgenden Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Beide Zemente erreichen nach 28 Tagen Druckfestigkeiten von mehr als 45 N/mm². Die Obergrenze für die Festigkeitsklasse 42,5 von $\leq 62,5$ N/mm² wird nicht überschritten. Die Forderungen der DIN EN 197-1 [187] hinsichtlich der Festigkeit sind somit eingehalten. Dies betrifft ebenso die Reindichten, die zwischen 3,0 g/cm³ und 3,2 g/cm³ liegen sollen.

Als Zuschlag für die Herstellung der Mörtel wurde Normsand nach DIN EN 196-1 [188] mit einem Größtkorn von 2 mm verwendet.

Tabelle 3.1: Charakteristika der Zemente

Zement		CEM I 42,5 R	CEM III/A 42,5	
Dichte	g/cm ³	3,124	3,075	
spezifische Oberfläche A₀	cm ² /g	4450	4120	
Erstarrungsbeginn EB	h : min	2 : 15	3 : 00	
Erstarrungsende EE	h : min	2 : 55	4 : 05	
Wasseranspruch WA	%	29,6	29,8	
Raubeständigkeit	mm	1,25	1,0	
Druckfestigkeit RD 2	N/mm ²	38	16	
Druckfestigkeit RD 7	N/mm ²	48	30	
Druckfestigkeit RD 28	N/mm ²	57	54	
Biegezugfestigkeit RBZ 2	N/mm ²	6,9	3,9	
Biegezugfestigkeit RBZ 7	N/mm ²	8,5	5,8	
Biegezugfestigkeit RBZ 28	N/mm ²	8,3	8,3	
Trockenverlust TV	%	0,0	0,1	
Glühverlust GV	%	1,7	1,8	
SiO₂	%	21,1	26,3	
Al₂O₃	%	4,9	7,5	
Fe₂O₃	%	2,6	2,8	
CaO	%	63,3	54,3	
MgO	%	1,7	4,2	
MnO	%	0,03	0,14	
TiO₂	%	0,19	0,4	
K₂O	%	1,24	0,42	wl. 0,19
Na₂O	%	0,22	0,14	wl. 0,03
SO₃	%	3,2	1,6	
S	%		0,464	
Cl	%	0,057	0,015	
CaO frei	%	1,9	0,8	
C₃S	%	43,8		
C₂S	%	27,5		
C₃A	%	8,6		
C₄AF	%	7,9		

* wasserlöslich

Die Hauptklinkerphasen sind Bestandteil aller Zementarten. Um die für die Mikrostrukturausbildung wesentlichen Wechselwirkungen zwischen Zement und Polymer zu charakterisieren, kamen für die entsprechenden Untersuchungen die im Labor synthetisierten Hauptklinkerminerale des Portlandzements C₃S und C₃A zur Anwendung. Deren chemische Charakterisierung ist nachfolgend aufgeführt (Tabelle 3.2).

Tabelle 3.2: Zusammensetzung der synthetisierten Klinkerminerale C_3S und C_3A

Klinkerphasen		C_3S	C_3A
SiO₂	%	26,41	1,01
Al₂O₃	%	0,45	36,75
Fe₂O₃	%	0,16	0,24
CaO	%	71,51	60,06
K₂O	%	0,00	0,00
Na₂O	%	0,00	0,22
MgO	%	0,36	0,24
CaO frei (in der Summe nicht enthalten)	%	0,54	0,75
Summe	%	98,89	98,52
spezifische Oberfläche A₀	cm ² /g	4015	4025

3.3.2 Kunststoffkomponenten

Für die Untersuchungen wurden 4 Polymere unterschiedlicher Zusammensetzung bzw. Lieferform ausgewählt, die in der folgenden Tabelle 3.3 charakterisiert werden. Dabei handelte es sich um ein flüssiges EP-System (Polymer 1), 2 redispergierbare Pulver (Polymer 2 und Polymer 3) und eine Dispersion (Polymer 4).

Da die Teilchengrößenverteilung der Polymere nach Auswertung der Fachliteratur von Bedeutung für die Eigenschaften der PCC ist, wurde sie für das EP-System in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Emulsion bestimmt. Für die anderen Polymere sind in der Tabelle die Angaben der Hersteller angeführt.

Tabelle 3.3: Charakteristika der Kunststoffkomponenten nach den Angaben der Hersteller

	Polymer 1	Polymer 2	Polymer 3	Polymer 4
Lieferform	flüssig	pulvrig	pulvrig	flüssig
Hauptbestandteile	Epoxidharz (EP) Härter (EH) (Emulgatoren)	Styren Acrylsäureester (Polyvinylalkohol als Schutzkolloid- Emulgatorsystem)	Vinylacetat Versätsäure- vinylester (Polyvinylalkohol als Sprühhilfe)	Styren Acrylsäureester (oberflächenaktive Stoffe und Entschäumer)
Feststoffgehalt [%]	100 (EP) 80 ± 1 (EH)	99 ± 1	100	50 ± 2
pH-Wert	(ca. 10)**	(ca. 8)**	5	8 ± 1
MFT [°C]	10 (Mindestverarbeitungstemperatur)	5	2	30
Viskosität [Pa·s]	1,0 – 1,3 (EP) 2 (EH)	-	-	0,040 ± 0,015
Dichte [g/cm³]	1,14 (EP) 1,06 (EH)	-	-	1,03 ± 0,02
Teilchengröße [µm]	(1 – 50)* (Emulsion EP + EH + Wasser)	max. 400 (Pulver) 0,5 – 10 (Dispersion)	- 1 – 50 (Dispersion)	0,15 – 0,25

*in Abhängigkeit vom Wassergehalt bestimmt

** bestimmt mittels pH-Papier an der 50prozentigen Dispersion

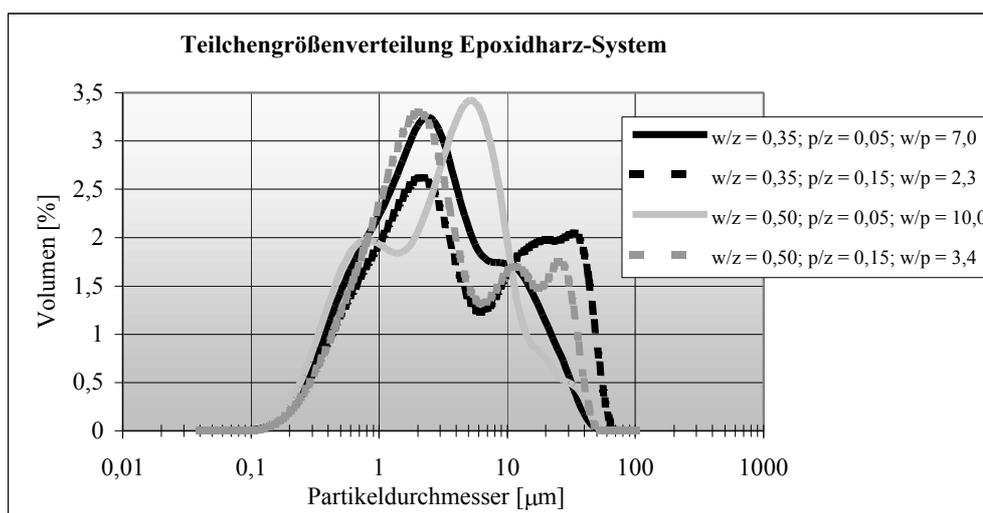


Abbildung 3.1: Teilchengrößenverteilung des Epoxidharz-Systems in Abhängigkeit vom Wasseranteil

Da die Polymere 2 und 4 eine nahezu analoge Zusammensetzung, aber unterschiedliche Lieferformen aufweisen, wurden sie für die Untersuchungen zur Ausbildung der

Mikrostruktur – unmittelbar nach dem Mischen der Komponenten Zement, Polymer und Wasser – verwendet. Hauptunterscheidungsmerkmale dieser polymeren Zusätze sind, dass es sich einerseits um ein Redispersionspulver und andererseits um eine Dispersion handelt, die ungleiche MFT-Werte sowie Teilchengrößenverteilungen aufweisen. Weiterhin müssen sie sich aufgrund der verschiedenen Lieferformen in den Additiven unterscheiden, was für die Untersuchungen von besonderem Interesse war. Polymer 4 dürfte bei der MFT von 30°C in den Mörteln keine Filme bilden können.

Die IR-Spektroskopie kann für die Identifizierung von Polymeren im Sinne eines „Fingerabdruckes“ herangezogen werden. Das EP-System musste hierfür nach den Vorschriften gemischt und ausgehärtet werden. Die Dispersion (Polymer 4) wurde bei 60°C getrocknet, da sonst die Banden des Wassers alle anderen überlagern würden. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen deutlich, dass sich die Polymere 2 und 4 strukturell erheblich voneinander unterscheiden. Aus den Angaben der Hersteller geht beispielsweise nicht hervor, wie hoch die Anteile der jeweiligen Hauptbestandteile Styren und Acrylsäureester sind, was für ein Acrylsäureester und welche Additive enthalten sind.

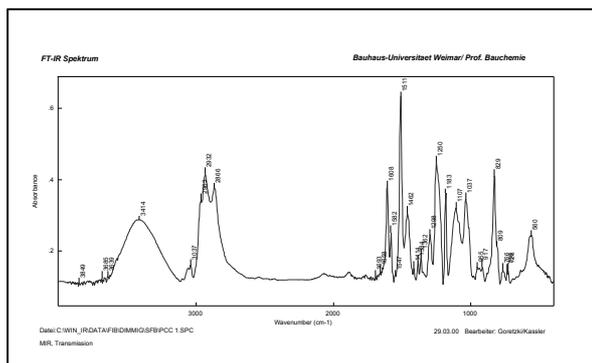


Abbildung 3.2: IR-Spektrum Polymer 1

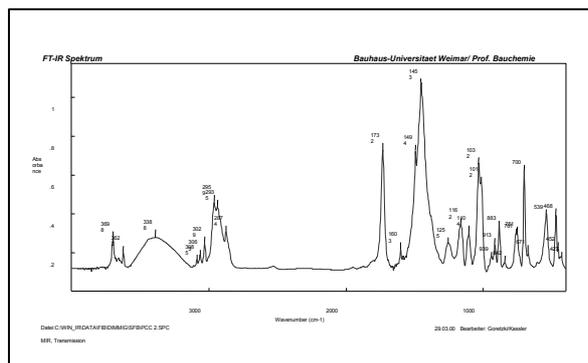


Abbildung 3.3: IR-Spektrum Polymer 2

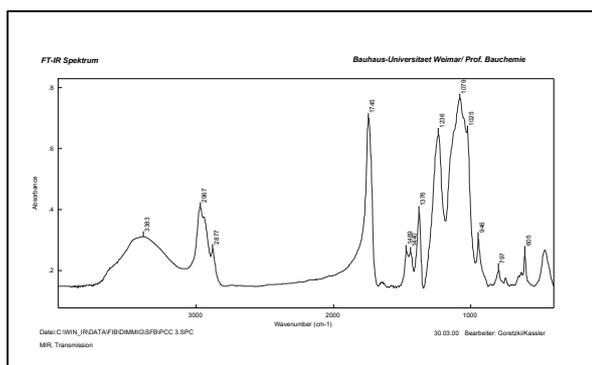


Abbildung 3.4: IR-Spektrum Polymer 3

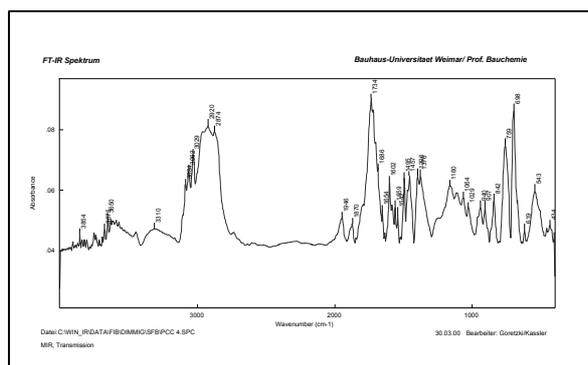


Abbildung 3.5: IR-Spektrum Polymer 4

Die Herstellung der Vergleichsmörtel mit geringerem w/z-Wert erforderte die Verwendung eines Fließmittels, dessen Menge sich nach der Verarbeitbarkeit der Mischungen richtete und die maximal zulässige nicht überschritt. Ein direkter Vergleich

der Eigenschaften der einzelnen Mörtel ist somit nur für die fließmittelfreien Mischungen gegeben.

Tabelle 3.4: Charakteristika des Fließmittels nach den Angaben des Herstellers

Rohstoffbasis	Polycarboxylatether
Farbe und Lieferform	hellbraune, trübe Flüssigkeit
Dichte	1,08 g/cm ³
Chloridgehalt	≤ 0,1 %
Zulässige Dosierung	max. 10 ml/kg

Der Wassergehalt der Dispersion, des EP-Systems und des Fließmittels wurde immer dem Wasser/Zement-Wert der Mischungen angerechnet. Der Polymer/Zement-Wert wurde über den Feststoffgehalt der Polymere berechnet.

3.3.3 Mischungsentwurf, Herstellung und Lagerung der Probekörper

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nachfolgend die Bezeichnungen der Mörtel und der Mischungen aufgeführt.

Die Mörtel und auch Zementsteine mit Polymer 1 werden als PCC 1, mit Polymer 2 als PCC 2 usw. allgemein bezeichnet. Aus der Einzelbezeichnung ist die jeweilige genaue Zusammensetzung und Lagerung ablesbar.

Bezeichnung:

1. Stelle:	Polymer	0	Vergleichsprobe
		1	EP-System
		2	Pulver Styren/Acrylsäureester
		3	Pulver Vinylacetat/ Versaticsäurevinylester
2. Stelle:	Zement	4	Dispersion Styren/Acrylsäureester
		I	CEM I 42,5 R
3. Stelle:	Lagerung	III	CEM III/A 42,5
		A	1 d Schalung 20°C/95 % relative Luftfeuchtigkeit, anschließend Wasserlagerung
		B	1 d Schalung (siehe oben), anschließend 20°C und 65 % relative Luftfeuchtigkeit
4. Stelle:	Nummer des Einschlages	C	1 d Schalung (siehe oben), 6 d unter Wasser, anschließend 20°C/65 % relative Luftfeuchtigkeit

Es wurden Polymergehalte von 5 % und 15 % bezogen auf den Zement angewendet, weil sie der praxisrelevanten Größenordnung der minimalen und maximalen Menge entsprechen.

Mit den Lagerungsbedingungen A und B wurden 2 Extreme gewählt, um zum einen gute Bedingungen für die Zementhydratation zu gewährleisten (Lagerung A) und zum anderen die Filmbildung der Polymere zu forcieren (Lagerung B). Weiterhin entsprechen diese Expositionen den Prüfbedingungen der Regelwerke [7, 186]. Die Lagerung C stellt eine übliche Lagerungsart für Laboruntersuchungen an Mörtel bzw. Beton dar und würde einer sehr guten Nachbehandlung entsprechen.

Die einzelnen Mischungszusammensetzungen sind in den folgenden Tabellen aufgeführt.

Tabelle 3.5: Mischungsentwurf der Vergleichsproben (0-Mörtel)

Bezeichnung	p/z-Wert	w/z-Wert	Normsand	Zement	Wasser	Polymer	FM
			[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
0-I-A/B/C-1...8	0,00	0,35	1350	450	154,5	0,0	4,9
0-I-A/B/C-9...16	0,00	0,40	1350	450	177,0	0,0	4,0
0-I-A/B/C-17...24	0,00	0,50	1350	450	225,0	0,0	0,0
0-III-A/B/C-1...8	0,00	0,35	1350	450	154,5	0,0	4,5
0-III-A/B/C-9...16	0,00	0,40	1350	450	179,0	0,0	1,5
0-III-A/B/C-17...24	0,00	0,50	1350	450	225,0	0,0	0,0

Tabelle 3.6: Mischungsentwurf der PCC 1

Bezeichnung	p/z-Wert	w/z-Wert	Normsand	Zement	Wasser	Polymer	FM
			[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
1-I-A/B/C-25...32	0,05	0,35	1350	450	156,0	EP = 15,7 EH = 8,5	0,0
1-I-A/B/C-33...40	0,05	0,40	1350	450	178,5	EP = 15,7 EH = 8,5	0,0
1-I-A/B/C-41...48	0,05	0,50	1350	450	223,5	EP = 15,7 EH = 8,5	0,0
1-III-A/B/C-49...56	0,15	0,35	1350	450	153,0	EP = 47 EH = 25	0,0
1-III-A/B/C-57...64	0,15	0,40	1350	450	175,5	EP = 47 EH = 25	0,0
1-III-A/B/C-65...72	0,15	0,50	1350	450	220	EP = 47 EH = 25	0,0

Tabelle 3.7: Mischungsentwurf der PCC 2

Bezeichnung	p/z-Wert	w/z-Wert	Normsand	Zement	Wasser	Polymer	FM
			[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
2-I-A/B/C-25...32	0,05	0,35	1350	450	157,5	22,5	0,0
2-I-A/B/C-33...40	0,05	0,40	1350	450	180,0	22,5	0,0
2-I-A/B/C-41...48	0,05	0,50	1350	450	225,0	22,5	0,0
2-III-A/B/C-49...56	0,15	0,35	1350	450	157,5	67,5	0,0
2-III-A/B/C-57...64	0,15	0,40	1350	450	180,0	67,5	0,0
2-III-A/B/C-65...72	0,15	0,50	1350	450	225,0	67,5	0,0

Tabelle 3.8: Mischungsentwurf der PCC 3

Bezeichnung	p/z-Wert	w/z-Wert	Normsand	Zement	Wasser	Polymer	FM
			[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
3-I-A/B/C-25...32	0,05	0,35	1350	450	157,5	22,5	0,0
3-I-A/B/C-33...40	0,05	0,40	1350	450	180,0	22,5	0,0
3-I-A/B/C-41...48	0,05	0,50	1350	450	225,0	22,5	0,0
3-III-A/B/C-49...56	0,15	0,35	1350	450	157,5	67,5	0,0
3-III-A/B/C-57...64	0,15	0,40	1350	450	180,0	67,5	0,0
3-III-A/B/C-65...72	0,15	0,50	1350	450	225,0	67,5	0,0

Tabelle 3.9: Mischungsentwurf der PCC 4

Bezeichnung	p/z-Wert	w/z-Wert	Normsand	Zement	Wasser	Polymer	FM
			[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
4-I-A/B/C-25...32	0,05	0,35	1350	450	135,0	45,0	0,0
4-I-A/B/C-33...40	0,05	0,40	1350	450	157,5	45,0	0,0
4-I-A/B/C-41...48	0,05	0,50	1350	450	202,5	45,0	0,0
4-III-A/B/C-49...56	0,15	0,35	1350	450	90,0	135,0	0,0
4-III-A/B/C-57...64	0,15	0,40	1350	450	112,5	135,0	0,0
4-III-A/B/C-65...72	0,15	0,50	1350	450	157,5	135,0	0,0

Eine homogene Verteilung der Polymere in den Mischungen ist für ihre optimale Wirkung unerlässlich. Das EP-System wurde mit einem Spezialmischer im Anmachwasser emulgiert. Die Dispersion wurde ebenfalls mit dem Anmachwasser sorgfältig vermischt. Die pulverigen Polymere hingegen wurden mit dem Zement der jeweiligen Mischungen homogenisiert.

Der Mischungsablauf der Mörtel erfolgte prinzipiell nach DIN EN 196 [188].

Die nachfolgende Tabelle 3.10 enthält eine Zusammenfassung der durchgeführten Versuche.

Tabelle 3.10: Zusammenstellung der Untersuchungen

Untersuchungen zur Strukturausbildung an Zementleimen:	CEM I 42,5 R; CEM III/A 42,5; C ₃ A; C ₃ S 2 bzw. 4 Polymere; PVOH p/z = 0,15; w/z = 0,50	
▪ Granulometrie	▪ ESEM (CEM I 42,5 R; Polymere 2 und 4)*	▪ XRD (CEM I 42,5 R)*
Mörteluntersuchungen:	CEM I 42,5 R; CEM III/A 42,5; 4 Polymere; w/z = 0,35; 0,40; 0,50; p/z = 0; 0,05; 0,015; 3 Lagerungen	
Frischmörtel	Festmörtel	Dauerhaftigkeit*
▪ Konsistenz	▪ Rohdichte	▪ Frost-Tausalz-Widerstand
▪ Konsistenzänderung (p/z = 0; 0,15; w/z = 0,40)*	▪ dynamischer E-Modul	▪ Chloridwiderstand
▪ Luftgehalt	▪ Biegezugfestigkeit	▪ Sulfatwiderstand
▪ Wasserrückhaltevermögen	▪ Druckfestigkeit	▪ Säurewiderstand
	▪ Längenänderung	▪ Carbonatisierungswiderstand
	▪ Porengrößenverteilung (p/z = 0; 0,15)*	▪ Haftverbund
	▪ REM	

* es erfolgte eine Auswahl der Parameter

4 Ergebnisse

4.1 Untersuchungen zur Ausbildung der Mikrostruktur im frühen Stadium der Erhärtung der PCC

Im Vordergrund dieser Untersuchungen zur Ausbildung der Mikrostruktur im frühen Stadium der Erhärtung standen die Betrachtungen zum Verlauf bzw. der Beeinflussung der Hydratation der Zemente durch die Modifizierung mit Polymeren sowie zur Erhärtung der Polymere selbst im Zementstein. Es wurde als zweckmäßig erachtet, diese Untersuchungen an Zementleimen bzw. Zementsteinen durchzuführen.

Für alle Untersuchungen wurden die Zemente mit 15 % des jeweiligen Polymers versetzt, der w/z-Wert betrug 0,5. Die Festlegung der Untersuchungszeiten im ESEM erfolgte anhand der differentialkalorimetrischen Analysen (DCA) der Zementleime (Abbildungen 4.1 und 4.2).

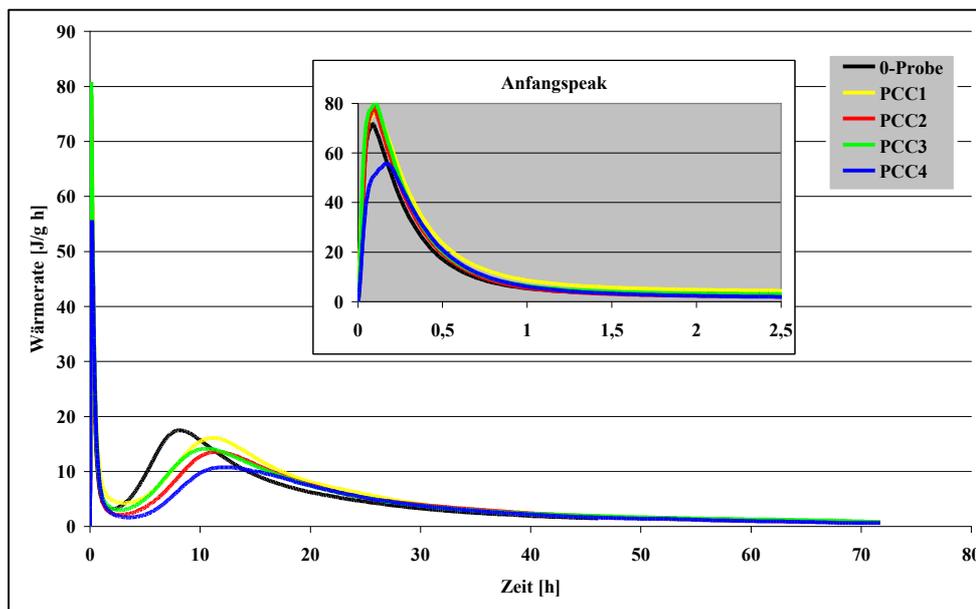


Abbildung 4.1: Wärmeraten der CEM I 45,5 R – Mischungen

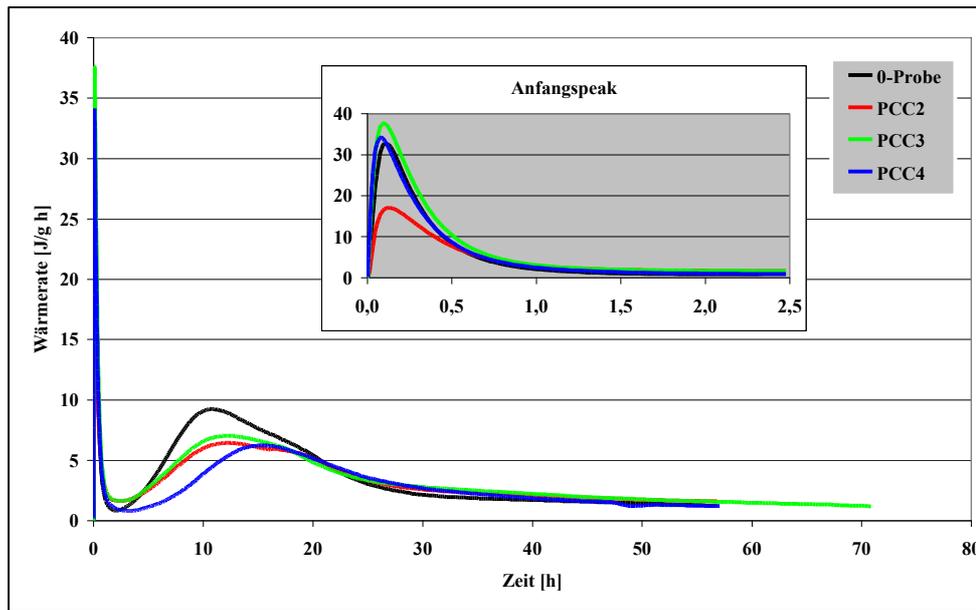


Abbildung 4.2: Wärmeraten der CEM III/A 42,5 – Mischungen

(Aufgrund der komplizierten Handhabung und schlechten Reproduzierbarkeit wurde auf die DCA-Aufnahme des PCC 1 verzichtet.)

Die nachfolgende Tabelle enthält die Hydratationswärmern, die bis zu einem Zeitpunkt von 72 Stunden gemessen wurden.

Tabelle 4.1: Hydratationswärme nach 72 Stunden Reaktionszeit

Bezeichnung	Hydratationswärme [J/g]	
	CEM I 42,5 R	CEM III/A 42,5
Vergleichsprobe	331,4	219,0
PCC 1	359,1	-
PCC 2	290,3	208,3
PCC 3	312,0	221,5
PCC 4	266,7	184,8

Deutliche Unterschiede sind zwischen den einzelnen Mischungen festzustellen. Der zeitliche Verlauf und die Größe der Wärmeraten der beiden reinen Zementleime entsprechen den Erwartungen. Der zur Beurteilung interessante Zeitabschnitt der ersten 24 Stunden ist durch Extreme der Wärmeabgabe charakterisiert. Diese werden durch die neben- und nacheinander ablaufende Reaktionen der Klinkerphasen verursacht [150, 151]. Die Beeinflussung der Hydratationswärmeentwicklung durch die Polymere ist in den ersten 24 Stunden am größten. Insbesondere die Beschleunigungsperiode wird durch die Polymere verzögert. Ebenso ist der Einfluss der unterschiedlichen Polymere differenziert. Da die Polymere 2 und 4 trotz ihrer analogen chemischen Zusammensetzung die Hydratation sehr unterschiedlich zu beeinflussen scheinen, wurden sie für

die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen ausgewählt. Einige Versuche wurden mit Polyvinylalkohol durchgeführt.

Durch das Polymer 3 scheint die Hydratation nach 72 h kaum noch beeinflusst zu werden. Die Erhöhung der Hydratationswärme des PCC 1 des CEM I 42,5 R ist auf die exotherme Erhärtungsreaktion zwischen Epoxidharz und Härter zurückzuführen.

Wenngleich Unterschiede zwischen den Zementen festzustellen sind, wurde für die in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen mit dem ESEM der CEM I ausgewählt.

4.1.1 Lasergranulometrie

Die Korngrößenverteilungen wurden von den Ausgangsstoffen und verschiedenen Zementleimen ermittelt. Alle pulverigen Stoffe wurden als Trockenaufgabe in die Probenschale des Messgerätes gegeben. Von der Dispersion wurden einige Tropfen mit einer Pipette eingebracht. Bei der Herstellung der Zementleime wurden die Komponenten zwei Minuten mit einem elektrischen Rührgerät gemischt und eine kleine Menge davon in die Probenschale des COULTERS aufgegeben. Die Messungen der Mischungen wurden nach 2, 30, 60 und 120 Minuten vorgenommen.

Zur Charakterisierung der Ausgangsstoffe wurden deren Korngrößenverteilungen zunächst in unterschiedlichen Medien bestimmt. Um mögliche Wechselwirkungen (z.B. Hydratation) mit dem Messmedium zu vermeiden, wurde anfänglich in Isopropanol gemessen. Da diese Vorversuche zeigten, dass die Polymere in Isopropanol agglomerieren, wurden deren Messungen und die der modifizierten Zementleime in Wasser durchgeführt. Es wurde festgestellt, dass das Polymerpulver 2 hierbei sofort redispersiert.

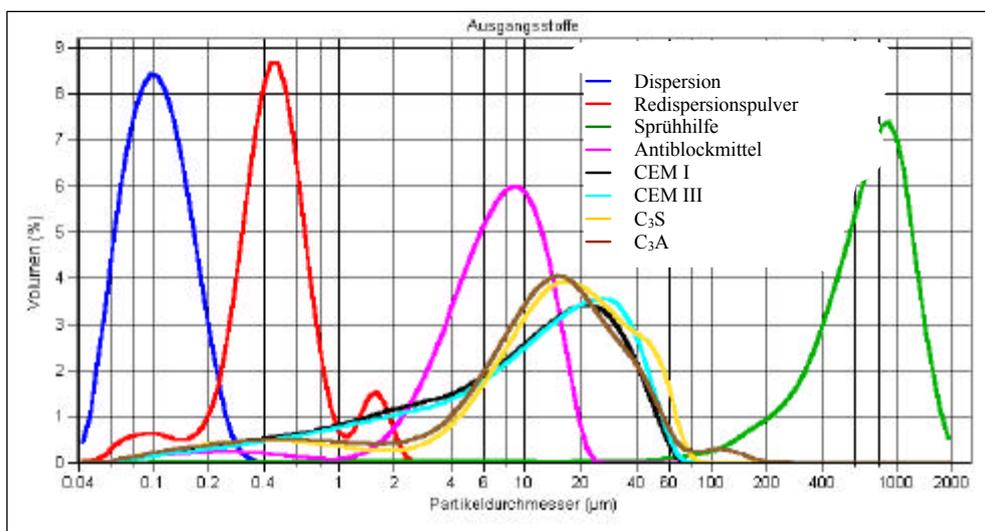


Abbildung 4.3: Korn- bzw. Teilchengrößenverteilungen der Ausgangsstoffe

Obwohl die Sprühhilfe (Polyvinylalkohol) als Einzelkomponente einen großen mittleren Teilchendurchmesser aufweist, ist davon auszugehen, dass sie nicht in gleicher Weise die Teilchendurchmesser des Redispersionspulvers (Polymer 2) bestimmt. Bei der Anwendung des Polyvinylalkohols als Sprühhilfe wird dieser zuvor in Wasser gelöst und somit eine molekulare Verteilung auf den Pulverkörnern erzeugt, die mittels Lasergranulometrie nicht erfasst werden kann. Anders verhält es sich mit dem Antiblockmittel (amorphes Aluminiumsilikat), welches in nicht bekannter Konzentration in dem Redispersionspulver enthalten ist. Die Abbildung zeigt deutlich, dass sich die Teilchengrößenverteilungen des Redispersionspulvers (Polymer 2) und der Dispersion (Polymer 4) erheblich voneinander unterscheiden, während die der Zemente und der Klinkerphasen jeweils sehr ähnlich sind. Da die Ausgangsstoffe durch sehr unterschiedliche Korngrößenverteilungen gekennzeichnet sind, war zu erwarten, dass sich Wechselwirkungen zwischen den Komponenten durch entsprechende Änderungen der Teilchengrößenverteilungen feststellen lassen. Die Darstellung der zeitlichen Abhängigkeit der Teilchengrößenverteilungen erfolgt an ausgewählten Beispielen.

Nachfolgend sind zur Charakterisierung der Wechselwirkungen zwischen dem Zement CEM I und den Polymeren die berechneten und die gemessenen Teilchengrößenverteilungen gegenübergestellt (Abbildung 4.4).

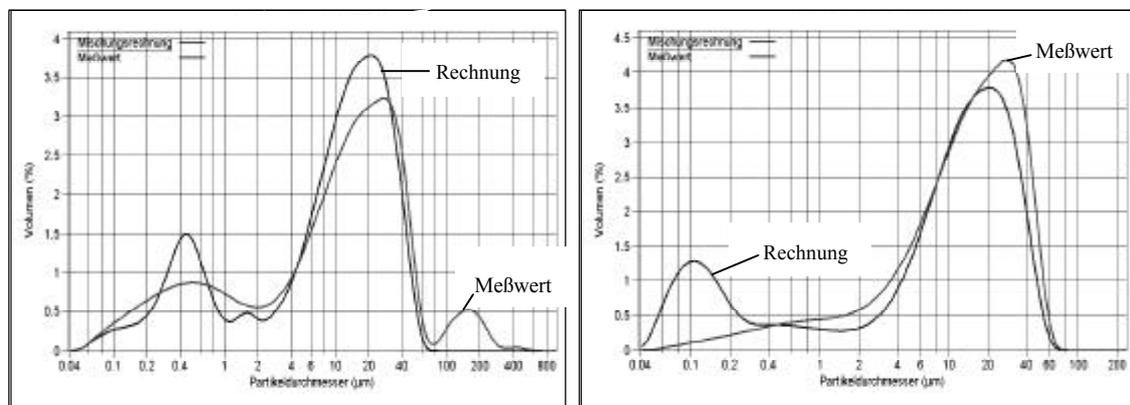


Abbildung 4.4: Teilchengrößenverteilung von CEM I 42,5 R + Polymere + Wasser nach 2 min
links: Polymer 2 rechts: Polymer 4

Die berechneten Verteilungen (blaue Kurven), welche sich durch Addition der Einzelverteilungen von Zement und Polymeren ergeben, enthalten Maxima, welche durch die Polymere und durch den Zement bestimmt sind. Die Kurve der realen Messwerte (rote Kurve) der Teilchengrößenverteilung des mit dem Pulver (Polymer 2) modifizierten Zementleims zeigt 3 Maxima. Das erste ist durch die Pulverpartikel bestimmt, das zweite im wesentlichen durch den Zement und das dritte durch Agglomerate. Durch die Modifizierung mit der Dispersion wurde nur ein Maximum erhalten, was auf eine nahezu vollständige Adsorption der Polymerpartikel auf die

Zementteilchen schließen lässt. Die Interaktionen der Polymerteilchen mit dem Zement werden durch die Differenzen zwischen berechneten und tatsächlich erhaltenen Verteilungskurven deutlich. Diese Wechselwirkungen bestehen zunächst im wesentlichen aus der Adsorption und der Bildung von Agglomeraten.

Eine Abhängigkeit der Teilchengrößenverteilung von der Zementart wurde nicht festgestellt (Abbildung 4.5). Lediglich die Kombination des CEM I 42,5 R mit dem Redispersionspulver führte abweichend zu wenigen Agglomeraten um 150 μm .

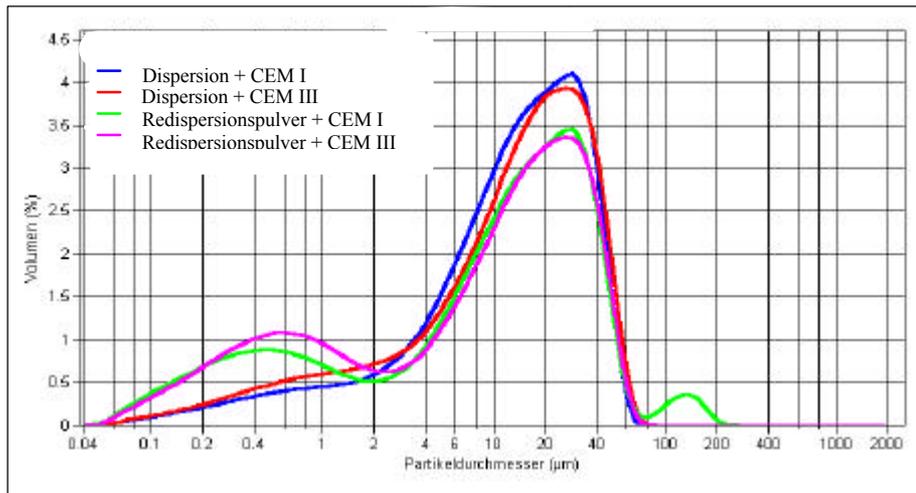


Abbildung 4.5: Teilchengrößenverteilungen CEM I 42,5 R und CEM III/A 42,5 + Polymere + Wasser nach 2 min

Die Wechselwirkungen dieser Polymere mit den Hauptklinkermineralien veranschaulichen die nachfolgenden Abbildungen. Zu berücksichtigen ist, dass das Verhältnis von Klinker zu Polymer deutlich über dem in den Zementmischungen liegt. Es sollten auf diese Weise Effekte überhöht werden.

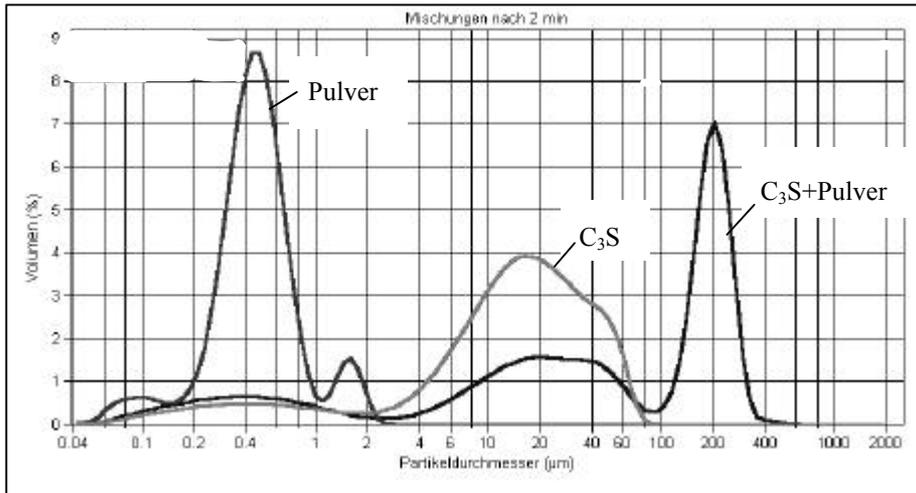


Abbildung 4.6: Teilchengrößenverteilung C₃S, Polymer 2 und deren Mischung mit Wasser nach 2 min

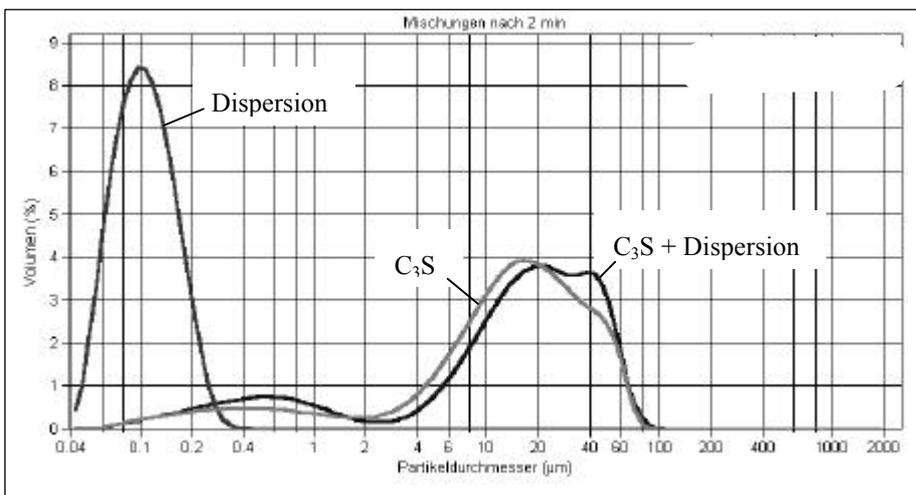


Abbildung 4.7: Teilchengrößenverteilung C₃S, Polymer 4 und deren Mischung mit Wasser nach 2 min

Während die Polymerteilchen der Dispersion vom C₃S im wesentlichen adsorbiert werden, bildet sich bei der Modifikation mit dem Redispersionspulver ein großer Anteil von Agglomeraten. Anders stellt sich die Wechselwirkung der Polymere mit dem C₃A dar (Abbildungen 4.8 und 4.9). Diese Kurven sind durch die deutlich stärkere Reaktivität des C₃A im Vergleich zum C₃S gekennzeichnet. Adsorption, Agglomeration und Erstarren des C₃A verlaufen parallel zueinander. Der differenzierte Einfluss der Polymere ist nicht so deutlich wie bei der Modifizierung des C₃S.

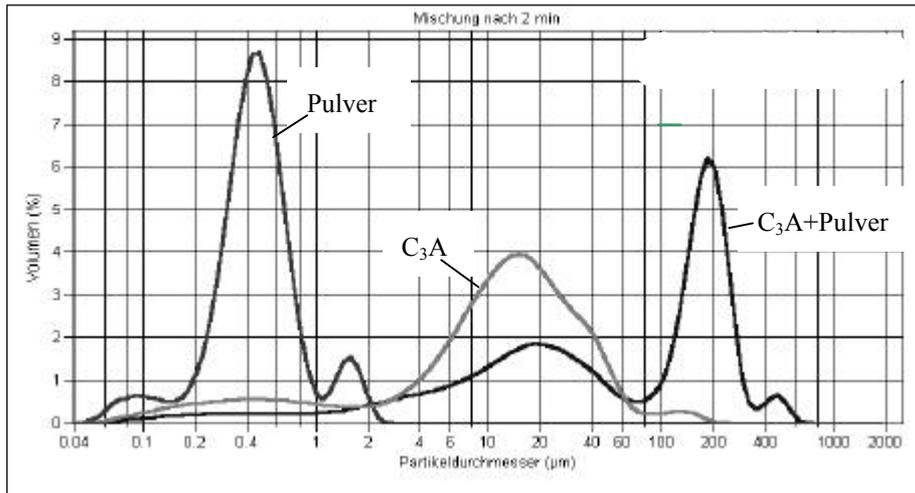


Abbildung 4.8: Teilchengrößenverteilung C_3A , Polymer 2 und deren Mischung mit Wasser nach 2 min

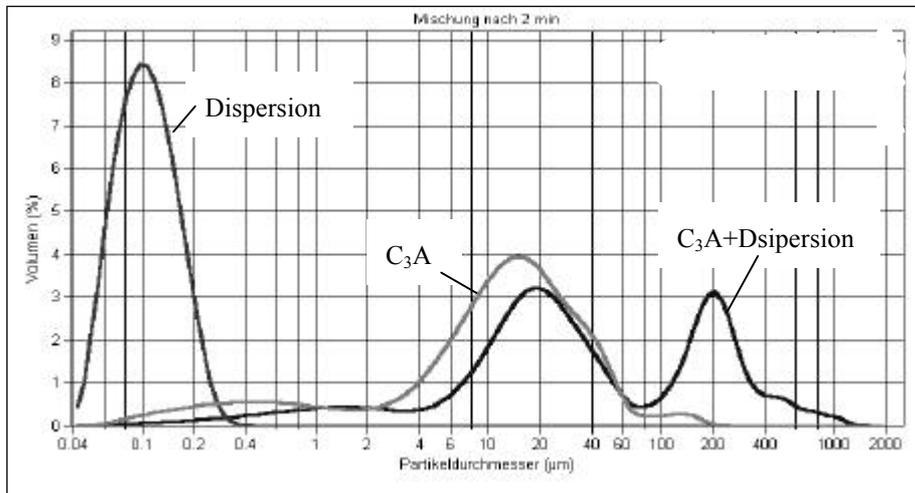


Abbildung 4.9: Teilchengrößenverteilung C_3A , Polymer 4 und deren Mischung mit Wasser nach 2 min

Unmittelbar nach dem Mischen der Komponenten, ob nun Zement oder Klinkerminerale mit den Polymeren sowie Wasser, kommt es zu erheblichen Änderungen der Teilchengrößenverteilungen.

Nachfolgend soll nun auf die Veränderung der Teilchengrößenverteilungen im Zeitraum bis 120 min eingegangen werden, allerdings konnten für die C_3A -Mischungen aufgrund des schnellen Ansteifens der Mischungen keine Verteilungskurven aufgenommen werden. Für die Hochofenzement-Mischungen wurden keine nennenswerten Veränderungen der Teilchengrößenverteilungen in diesem Zeitraum festgestellt. Vermutlich ist dies in seinem niedrigeren Alkaligehalt und der langsameren Hydratation begründet.

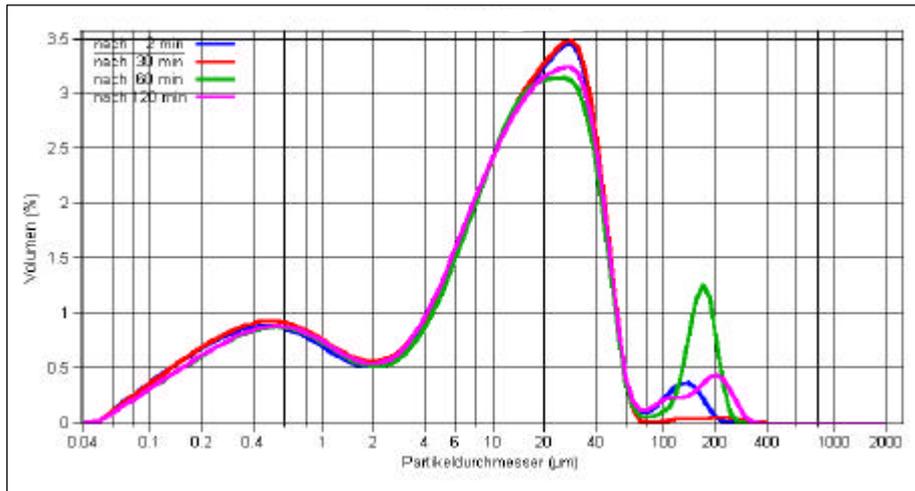


Abbildung 4.10: Teilchengrößenverteilung CEM I 42,5 R + Polymer 2 + Wasser in Abhängigkeit von der Zeit

Bei der Modifikation mit dem Redispersionspulver findet keine vollständige Adsorption des Polymerpulvers statt, daran zu erkennen, dass das Maximum bei ca. $0,4 \mu\text{m}$ bestehen bleibt. Das durch den Zement bestimmte Maximum bei ca. $25 \mu\text{m}$ hingegen nimmt im Laufe der Zeit ab, während der Anteil der Partikel ansteigt, die größer als $100 \mu\text{m}$ sind. Da ein erheblicher Teil an Redispersionspulver im Wasser verbleibt, also nicht adsorbiert wird, werden die Zementpartikel vermutlich nicht vollständig umhüllt, so dass die nicht bedeckten Zementbestandteile mit Wasser reagieren können.

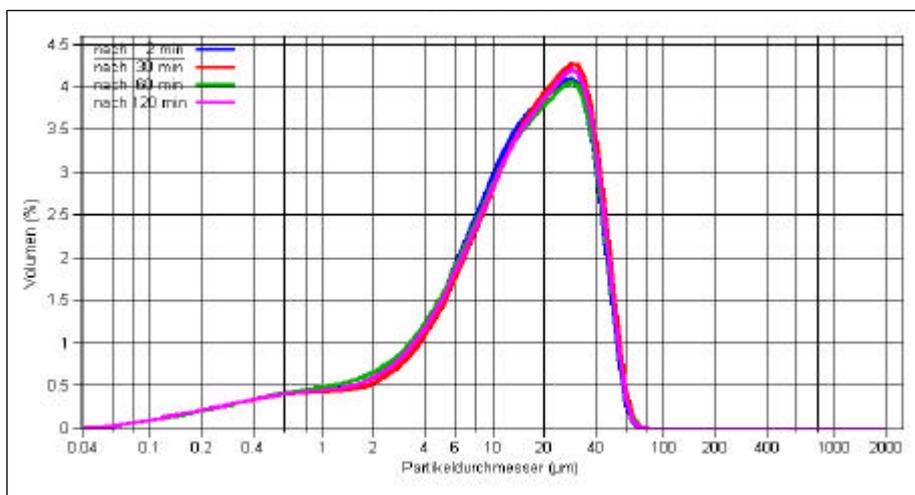


Abbildung 4.11: Teilchengrößenverteilung CEM I 42,5 R + Polymer 4 + Wasser in Abhängigkeit von der Zeit

Die praktisch vollständige Adsorption der Polymerteilchen der Dispersion unmittelbar nach dem Mischen führt dazu, dass die Hydratation im Untersuchungszeitraum verzögert wird und somit die Teilchengrößenverteilung über diese Zeitspanne relativ konstant bleibt.

Die Untersuchungen zum zeitlichen Verlauf der Teilchengrößenverteilungen des modifizierten C_3S führten zu anderen Ergebnissen.

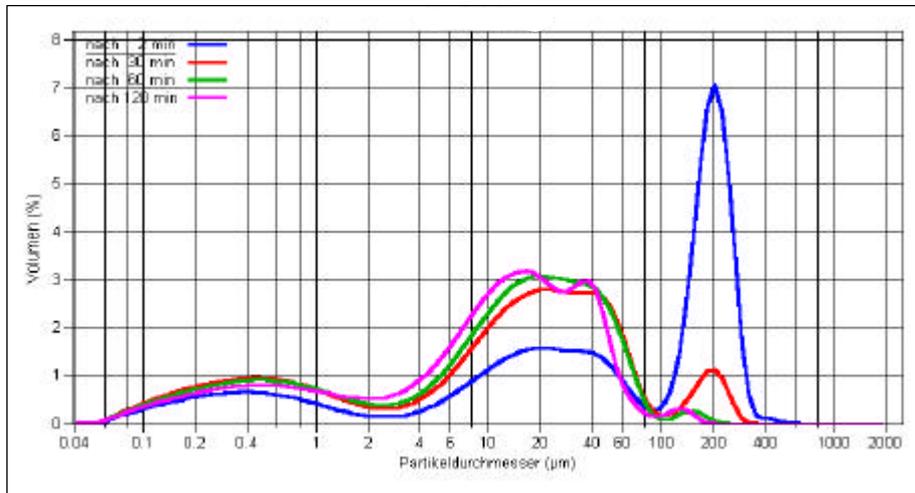


Abbildung 4.12: Teilchengrößenverteilung C_3S + Polymer 2 + Wasser in Abhängigkeit von der Zeit

Die sich zunächst gebildeten Agglomerate lösten sich im Untersuchungszeitraum zum Teil wieder auf. Es sind also gegenläufige Tendenzen der Änderung der Teilchengrößenverteilung festzustellen, die Bildung bzw. das Auflösen von Agglomeraten und die Vergrößerung der Korngröße durch die Hydratation. Ebenso kann das Redispersieren und das gleichzeitige Agglomerieren von Polymerpartikeln nicht ausgeschlossen werden.

Anders stellt sich der zeitliche Verlauf bei der Modifikation mit dem Polymer 4 dar. Die Verteilungskurven sind durch 3 Maxima gekennzeichnet. Im Untersuchungszeitraum kommt es zu einer kontinuierlichen Vergrößerung der Teilchengrößenverteilung.

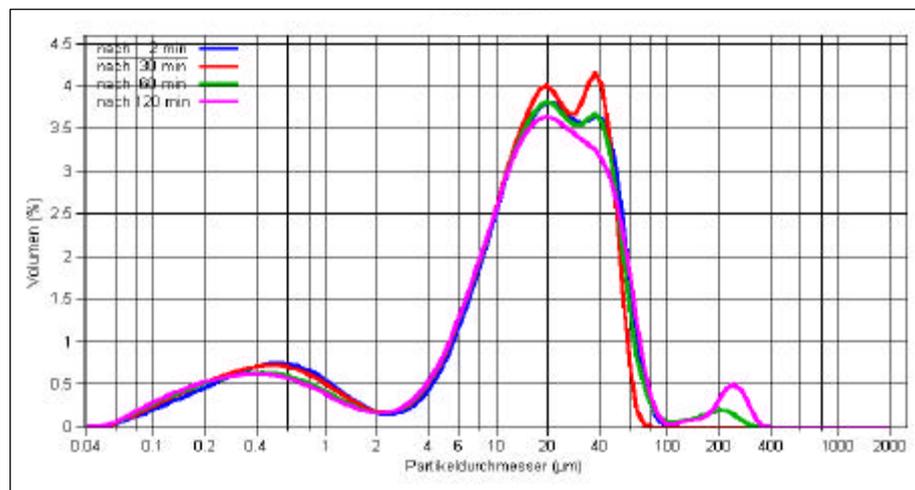


Abbildung 4.13: Teilchengrößenverteilung C_3S + Polymer 4 + Wasser in Abhängigkeit von der Zeit

Die mit der Sprühhilfe modifizierten Zementleime erstarrten bereits kurze Zeit nach dem Mischen, so dass keine zeitabhängigen Verteilungskurven gemessen werden konnten. Es ist also durchaus möglich, dass die im Redispersionspulver enthaltene Sprühhilfe die Hydratation der Zemente beschleunigt. Beim Zusatz von Antiblockmittel wurden zeitabhängige Verteilungen festgestellt. Unabhängig von der Zementart wurde eine Zunahme der Teilchendurchmesser gemessen. Der hohe Adsorptionsgrad des Antiblockmittels vom Zement lässt vermuten, dass hierdurch der Zutritt von Wasser und damit die Hydratation behindert werden. Antiblockmittel und Sprühhilfe sind insgesamt in der Größenordnung von ca. 15 % in Redispersionspulvern enthalten, so dass ihr Einfluss auf die Hydratation im Mörtel vermutlich geringfügig ist.

Es muss davon ausgegangen werden, dass der pH-Wert der Mischungen, resultierend beispielsweise aus der unterschiedlichen Zementzusammensetzung, die Verteilungsfunktionen beeinflusst. So wurden synthetische Porenlösungen aus Natrium- und Kaliumhydroxid hergestellt, die pH-Werte aufweisen, wie sie sich bei den nichtmodifizierten CEM I- bzw. CEM III-Leimen bei einem Wasser/Zement-Wert von 0,5 in deren realen Porenlösungen nach einem Tag einstellen. Mit einem pH-Wert der Porenlösung des CEM I von 13,71 ist dieser deutlich über dem der Porenlösung des CEM III (13,05). Sowohl für das Redispersionspulver als auch für die Dispersion wurde bei der Porenlösung mit dem höheren pH-Wert eine stetige Zunahme der mittleren Teilchendurchmesser ermittelt, während bei einem pH-Wert von 13,0 die Teilchengrößenverteilungen der Polymere über den Zeitraum von 120 min nahezu konstant blieben. Nach ca. 60 min wurde für die Mischungen mit der CEM I-Porenlösung eine pH-Wert-Senkung festgestellt, die mit von da an gleichbleibenden mittleren Teilchendurchmessern einher geht. Die pH-Wert-Senkung könnte auf die Verseifung der Carboxylgruppe zurückgeführt werden. Dementsprechende Feststellungen von Ohama [157] sowie Larbi und Bijen [166] wurden bereits beschrieben. Allerdings konnten mittels IR-Spektroskopie, Röntgendiffraktometrie und Elektronenmikroskopie keine Umsetzungsprodukte nachgewiesen werden, die diese Annahme bestätigen würden.

4.1.2 Mikroskopie mittels ESEM

Im Ergebnis der zuvor beschriebenen Untersuchungen wurden am Portlandzementleim und an den kunststoffmodifizierten Portlandzementleimen sowie an unmodifizierten und modifizierten C_3A -Mischungen Strukturuntersuchungen mit dem ESEM durchgeführt. Im wesentlichen wurden diese Untersuchungen innerhalb der ersten 10 Minuten, nach 1 Stunde, 4 bzw. 5 Stunden und 24 bzw. 36 Stunden nach dem Mischen der Komponenten durchgeführt. Die von Hand gemischten Präparate wurden in dicht verschlossenen Behältern aufbewahrt. Zu den entsprechenden Zeiten wurden die etwa erbsengroßen Proben entnommen und in die Probenkammer des ESEM geschleust.

Portlandzement + Wasser. Innerhalb der ersten 10 Minuten (Abbildung 4.14) bilden sich Ettringit und Syngenit. Die unregelmäßig verteilten Ettringite sind mit einem Durchmesser von 50 nm bis 250 nm und einer Länge von höchstens 500 nm äußerst kleine prismatische Kristalle, während die Syngenite als längliche Platten bzw. Leisten ausgebildet sind. Auffällig ist, dass Syngenit besonders an der Probenoberfläche angereichert und besser ausgebildet ist. Im Gefüge liegen sehr dünne Syngenit-Leisten vor, an der Oberfläche dagegen vorwiegend lange Platten. Weiterhin wurde die Bildung von Ettringit auf der Oberfläche von Syngenit beobachtet.

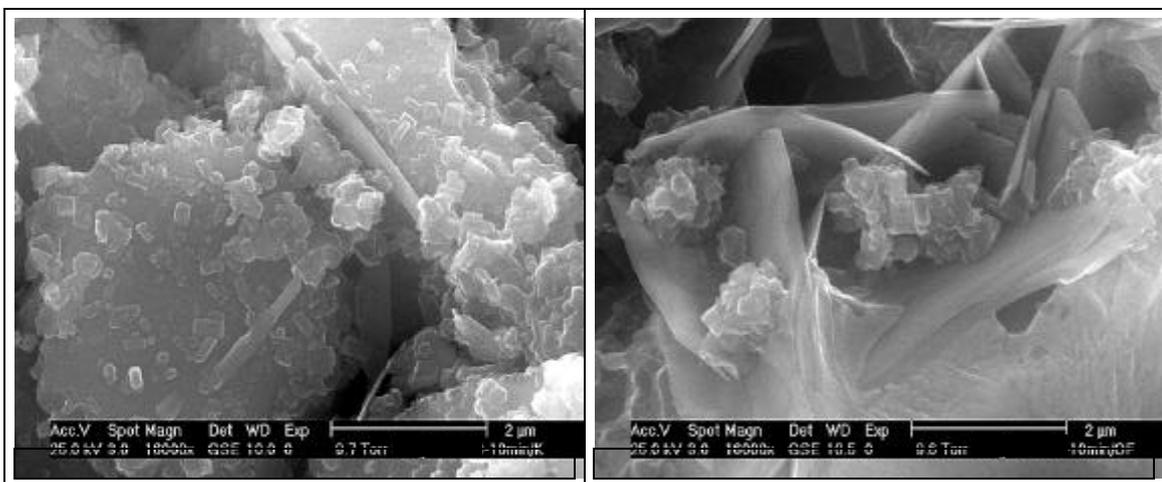


Abbildung 4.14: CEM I 42,5 R + Wasser nach 10 min

links: Gefüge

rechts: Oberfläche

Nach 1 Stunde haben sich sowohl an der Oberfläche als auch im Gefüge verstärkt kleine Ettringite und leistenförmige Syngenite gebildet. Die im Gefüge vorliegenden Syngenite weisen nun eine kompaktere Struktur auf. Nach einer Hydrationsdauer von 5 Stunden konnten die ersten C-S-H-Phasen beobachtet werden. Für den verstärkt

vorhandenen Ettringit ist nur ein geringes Wachstum festzustellen, dies gilt auch für die Syngenitanreicherungen. Nach 24 Stunden wurde kein Syngenit mehr nachgewiesen (Abbildung 4.15). Der Anteil an C-S-H-Phasen hat jedoch beträchtlich zugenommen. An der Oberfläche der kompakt ausgebildeten Portlandite treten stark ineinander verwachsene C-S-H-Phasen auf. Der Ettringit ist auf Längen von 1,5 µm bis 2,5 µm gewachsen. Dadurch ist eine Überbrückung von Hohlräumen möglich. Neben Ettringit wurde vereinzelt die Anreicherung von Monosulfat beobachtet. [151]

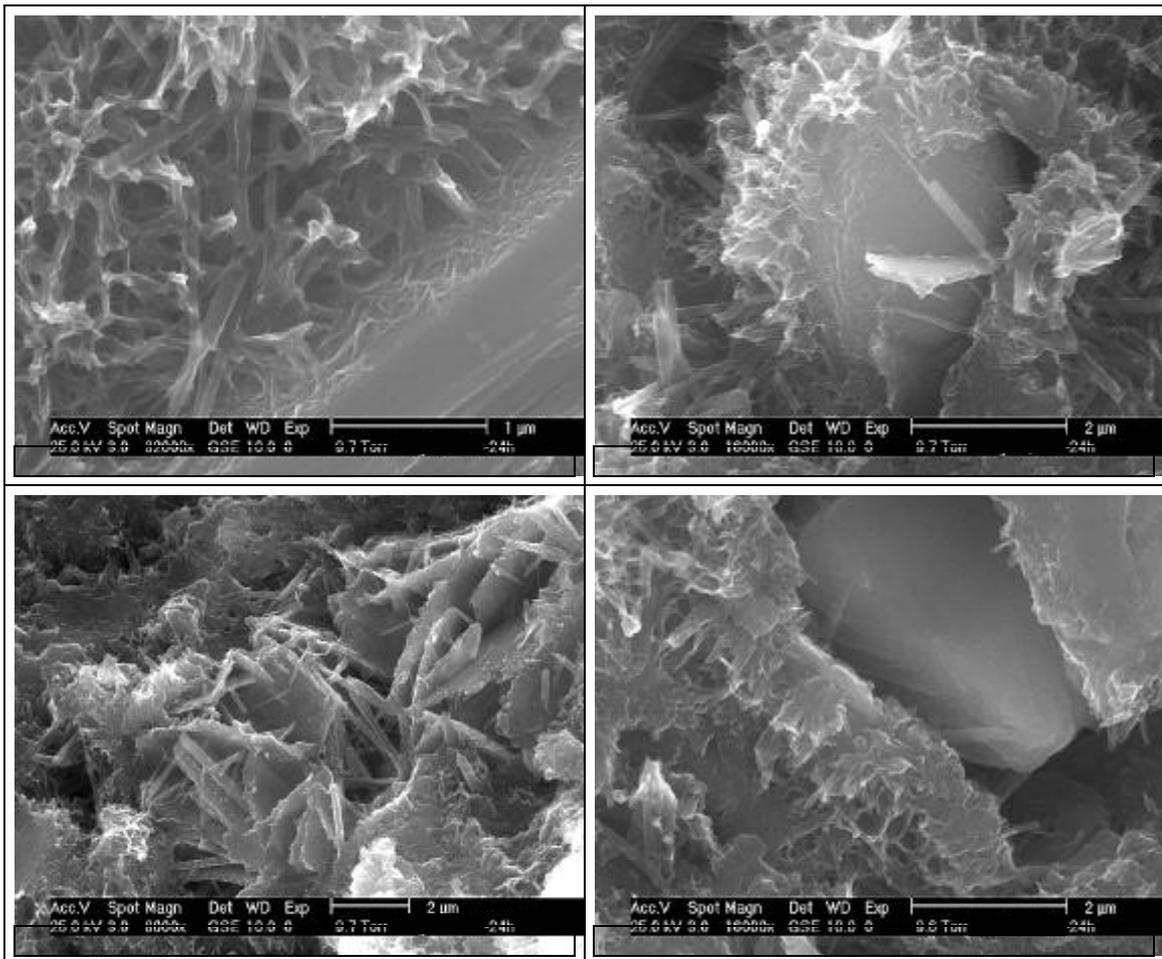


Abbildung 4.15: CEM I 42,5 R + Wasser nach 24 h

Gefüge:	oben links:	auf Portlandit gewachsene C-S-H-Phasen
	oben rechts:	verwachsene C-S-H-Phasen
	unten links:	Ettringit und sulfatarme Verbindungen
	unten rechts:	um Zementkorn entstandener Spalt, Reaktionsschicht löst sich vom Korn ab

Portlandzement + Polymer 2 + Wasser. Nach einer Minute wird ein fast die gesamte Oberfläche bedeckender wässriger Film, der unzählige kugelförmigen Polymerpartikeln des Pulvers enthält, beobachtet. Diese Polymerpartikel haben kleine Durchmesser. Die Redispersion des Pulvers ist in diesem Zusammenhang als sehr gut einzuschätzen.

Weiterhin wurden einige Syngenite und kleine Ettringite festgestellt (nachfolgende Abbildung 4.16 rechts).

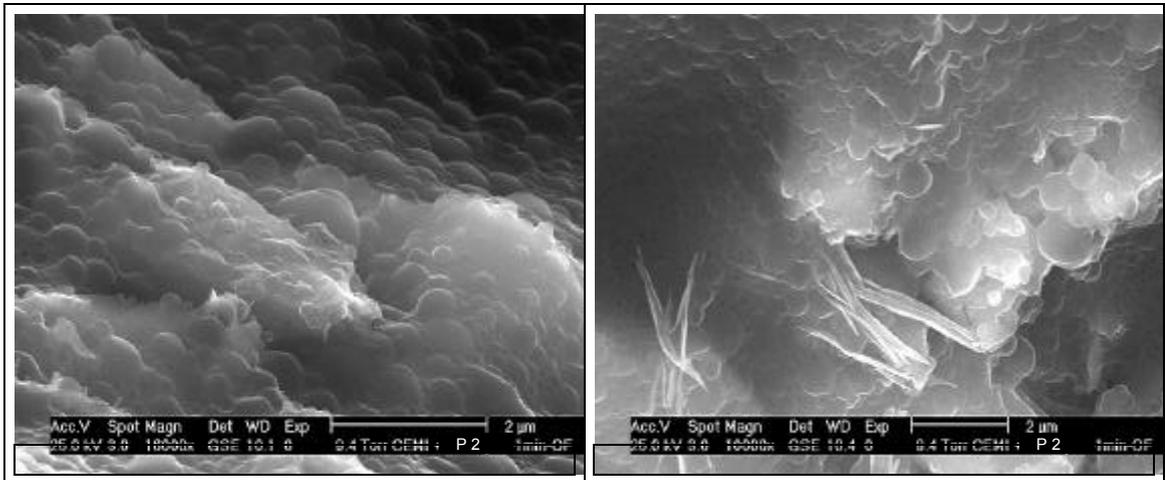


Abbildung 4.16: CEM I 42,5 R + Redispersionspulver + Wasser nach 1 min
Oberfläche

Nach einstündiger Reaktionszeit sind vereinzelt plattenförmige Syngenitkristalle sichtbar und kleinere Ettringite als im nicht modifizierten Zementleim (Abbildung 4.17).

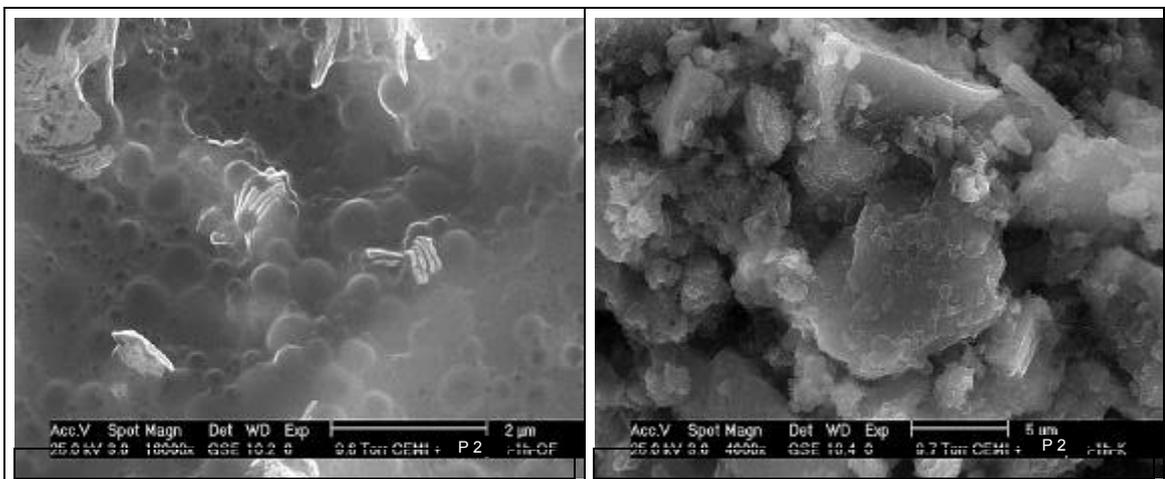


Abbildung 4.17: CEM I 42,5 R + Redispersionspulver + Wasser nach 1 h
links: Oberfläche rechts: Gefüge

Die Zementpartikel sind größtenteils mit sich verfilmenden Polymerteilchen überzogen, während die nicht adsorbierten Polymere in der übrigen Masse zurück bleiben und so den Raum zwischen den Zementkörnern ausfüllen. Nach 4 Stunden ist der Polymerfilm auf der Oberfläche etwas dicker geworden, bedeckt sie aber nicht vollständig

(Abbildung 4.18). Zu diesem Zeitpunkt haben sich noch keine C-S-H-Phasen entwickelt. Die Polymerschicht auf den Zementkörnern ist nicht homogen verteilt, d.h. es gibt dünn und dichter bedeckte Bereiche.

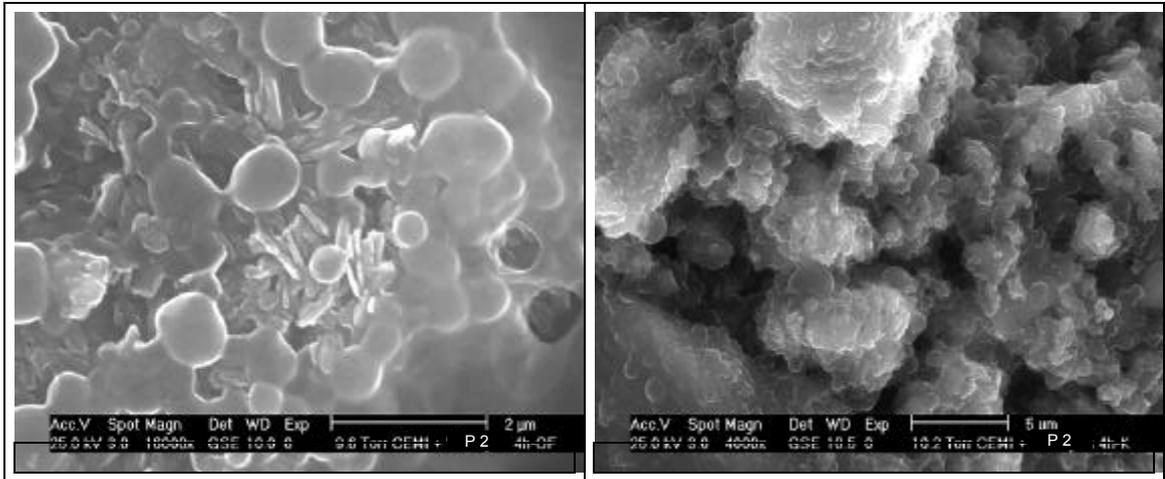


Abbildung 4.18: CEM I 42,5 R + Redispersionspulver + Wasser nach 4 h

links: Oberfläche

rechts: Gefüge

Nach 24 Stunden wurden die C-S-H-Phasen beobachtet (Abbildung 4.19). Fast alle Teilchen weisen eine Umhüllung mit kleinen Ettringiten auf. Auf der Oberfläche der kompakt ausgebildeten Portlandite lagern sich vereinzelt Polymerkugeln und C-S-H-Phasen an. Die anorganische Phase und die organische Phase durchdringen einander.

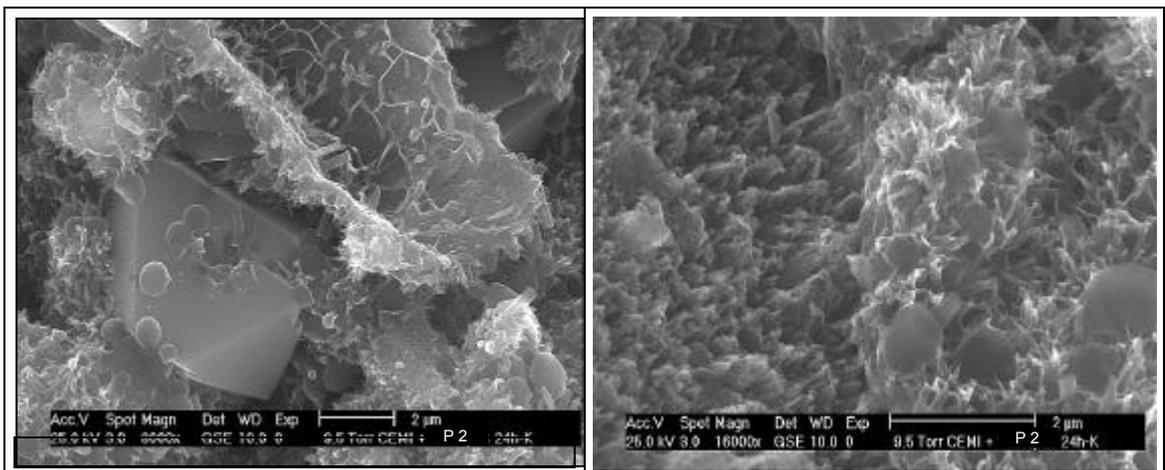


Abbildung 4.19: CEM I 42,5 R + Redispersionspulver + Wasser nach 24 Stunden

Gefüge

Portlandzement + Polymer 4 + Wasser. Eine Minute nach dem Mischen wurden eindeutig längliche Platten bzw. Leisten von Syngenit mit einer Dicke von 20 nm bis 50 nm auf der Oberfläche und im Gefüge festgestellt (Abbildung 4.20). Die Dispersion lagert sich auf der Oberfläche des Zementes an und bildet einen wässrigen Film, in dem die sehr kleinen Polymerpartikel homogen verteilt vorliegen.

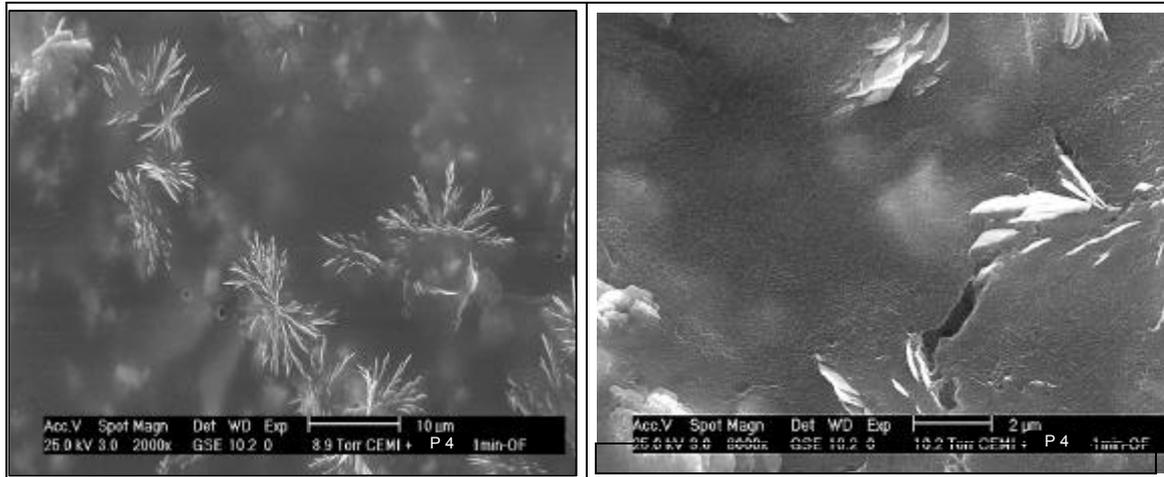


Abbildung 4.20: CEM I 42,5 R + Dispersion + Wasser nach 1 min
Oberfläche

Im Gefüge wurden kleine prismatische Ettringite mit einem Durchmesser von 50 nm bis 250 nm und einer Länge von 500 nm beobachtet. Die in [34] beschriebene Bildung von sekundärem Gips wurde für beide Modifikationen nicht bestätigt.

Nach einer Stunde zeigte sich, dass die auf der Oberfläche der Zementpartikel beobachtete wässrige Schicht, in der viele kugelförmige Partikel enthalten sind, immer dichter wurde (Abbildung 4.21). Im Gefüge hingegen sind vermehrt Ettringite zu finden, die Zementkörner sind fast vollständig von den adsorbierten Polymeren umhüllt. Zu diesem Zeitpunkt wurden weder auf der Oberfläche noch im Gefüge Syngenitkristalle gefunden.

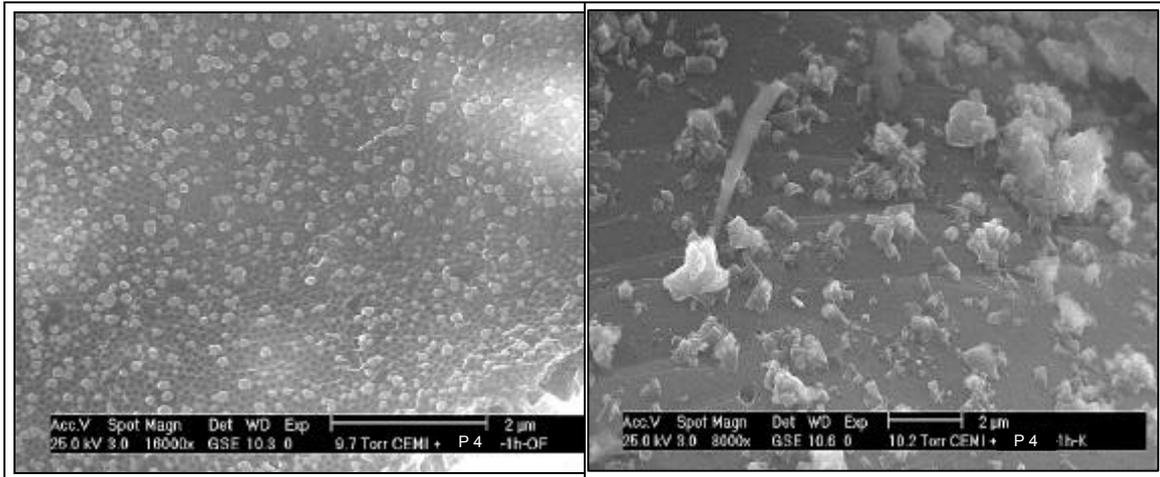


Abbildung 4.21: CEM I 42,5 R + Dispersion + Wasser nach 1 h

links: Oberfläche

rechts: Gefüge

Nach 4 Stunden Hydrationszeit wurden nur geringfügige Änderungen beobachtet. Die Ettringite sind etwas gewachsen, aber kleiner als im nicht modifizierten Zementleim gleichen Alters. Nach 24 Stunden bildeten sich ineinander verwachsene C-S-H-Phasen (Abbildung 4.22). Es findet eine Durchdringung der organischen Phase und der anorganischen Phase statt.

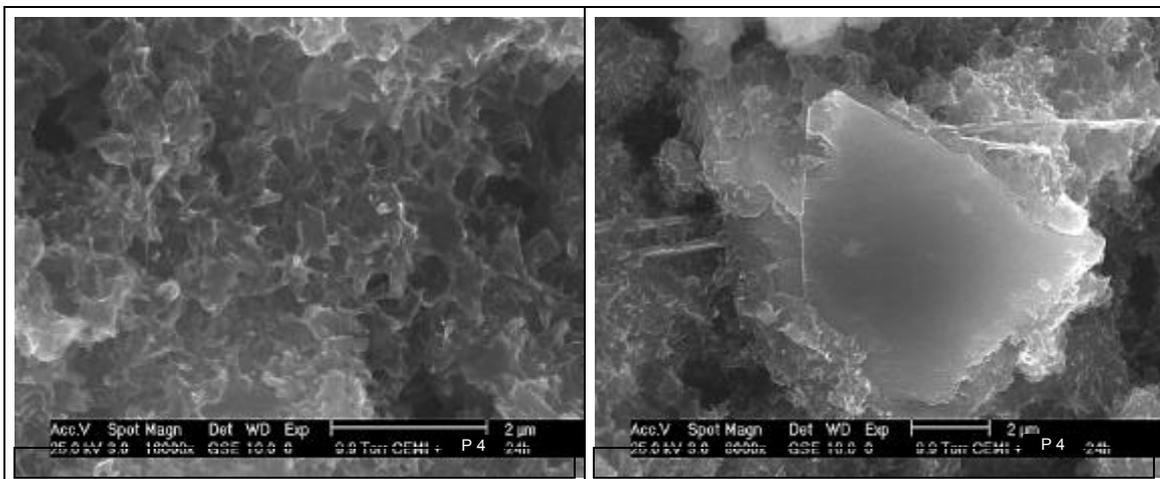


Abbildung 4.22: CEM I 42,5 R + Dispersion + Wasser nach 24 h

Gefüge

Im Ergebnis der Adsorption der Polymerpartikel vom Zement und durch die chemische Einbindung des Wassers bei der Hydratation bildet sich bei beiden Modifizierungen eine mehr oder weniger dichte Polymerschicht um die Zementpartikel. Dieser Prozess verläuft parallel zur dadurch behinderten Hydratation. Die Teilchen des Redispersionspulvers wurden im Gegensatz zu den Polymerpartikeln der Dispersion nicht vollständig adsorbiert, ein erheblicher Anteil dieser Partikel verbleibt zwischen den Zementteilchen.

Während beim Redispersionspulver, welches eine MFT von 5°C besitzt, die Filmbildung in den ersten 24 Stunden sichtbar gemacht werden konnte, wurde für die Dispersion (MFT rd. 30°C) zwar eine dichte Packung der sehr kleinen Partikel festgestellt, aber keine Filmbildung beobachtet. Weiterhin konnten keine Phasen ermittelt werden, die auf eine chemische Umsetzung zwischen den Polymeren und dem Zement schließen lassen.

Die im ESEM durchgeführten Untersuchungen bestätigten die Vermutungen der Interaktionen zwischen den Polymeren und dem Zement, die im Ergebnis der Bestimmung der Teilchengrößenverteilungen zu den unterschiedlichen Zeiten aufgestellt wurden. Wesentliche Veränderungen der Teilchengrößenverteilungen, d.h. die Umstrukturierungen der Komponenten geschehen unmittelbar nach dem Mischen.

Portlandzement + Polyvinylalkohol + Wasser. Das Problem dieses Versuches ist darin zu sehen, dass auf den Redispersionspulvern der Polyvinylalkohol homogen und molekular verteilt vorliegt. Hier musste sich das PVOH-Pulver im Anmachwasser erst lösen, was zwangsläufig den Reaktionsablauf beeinflusst. Die überhöhte Menge des PVOH sollte eventuelle Effekte verstärken.

Nach 2 Minuten sind neben Bereichen, wo sich der PVOH in Auflösung befindet und der wässrige Film die Zementpartikel zu überziehen scheint, größtenteils solche zu finden, wo bereits sehr viele, kleine prismatische Ettringite auf den Zementpartikeln wachsen (Abbildung 4.23).

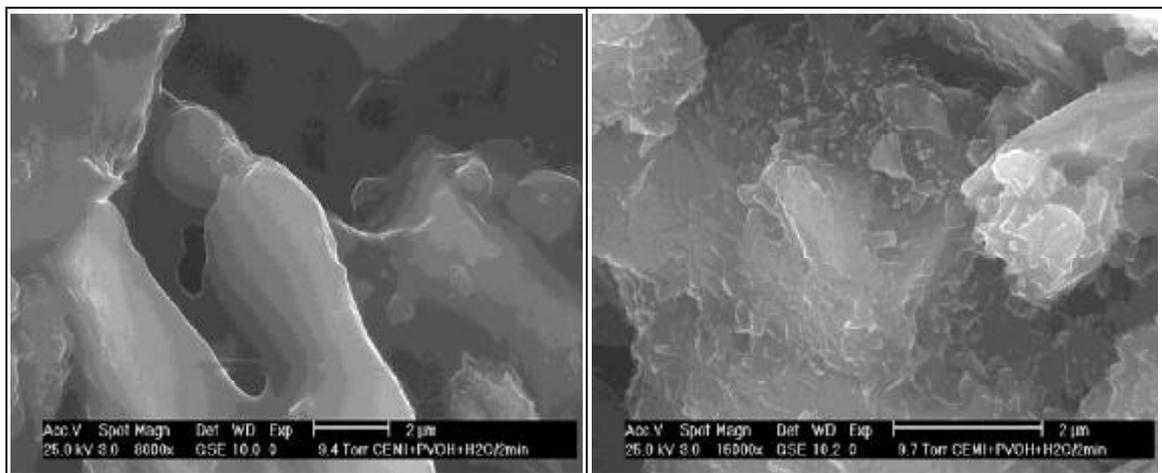


Abbildung 4.23: CEM I 42,5 R + PVOH + Wasser nach 2 min

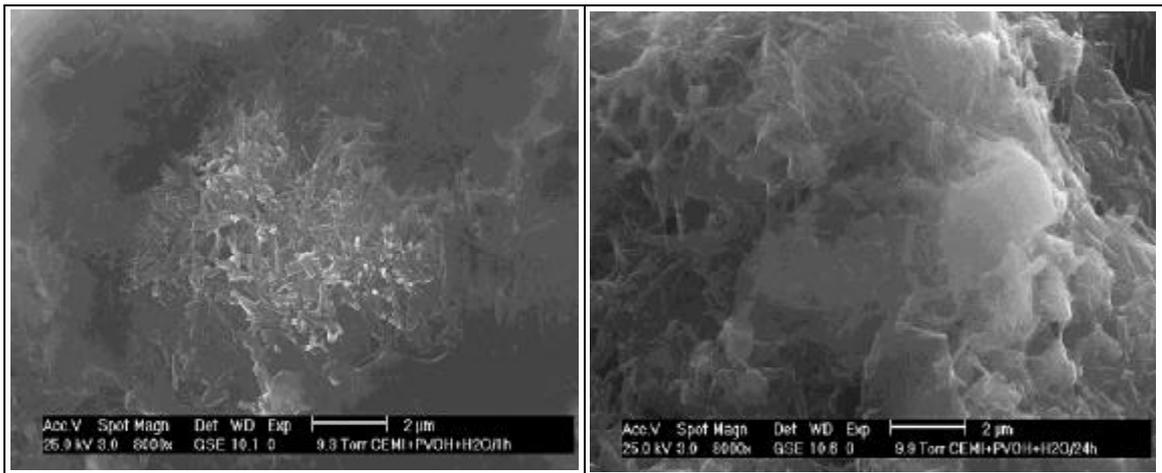


Abbildung 4.24: CEM I 42,5 R + PVOH + Wasser

links: nach 1 h

rechts: nach 24 h

Um die Hydratphasen besser bestimmen zu können, musste von der Probenoberfläche der klebrige Film der PVOH-Lösung abgekratzt werden. Oben links im Bild verdampfte durch die Einwirkung des Elektronenstrahls dieser PVOH-Wasser-Film (Abbildung 4.24). Nach 1 Stunde waren die Ettringite erheblich gewachsen, Syngenit konnte hingegen nicht nachgewiesen werden. Weiter gewachsene Ettringite und C-S-H-Phasen wurden nach 24 Stunden festgestellt. Der Polyvinylalkohol beschleunigte trotz der klebrigen Filme die Hydratation eher als sie zu verzögern.

Da in der Fachliteratur mehrfach beschrieben wurde, dass das C_3A der Hauptpartner für die Wechselwirkungen und eventuellen Umsetzungen mit den Polymeren, insbesondere den Acrylaten ist, wurden analoge Versuche zu den vorhergehenden durchgeführt. Das Verhältnis aus Tricalciumaluminat und Polymerfeststoff betrug für diese Untersuchungen 0,10.

C₃A + Wasser. Unmittelbar nach dem Mischen bilden sich wasserreiche, dünntafelige Calciumaluminathydrate, was mit einem schnellen Ansteifen der Mischung verbunden ist (Abbildung 4.25).

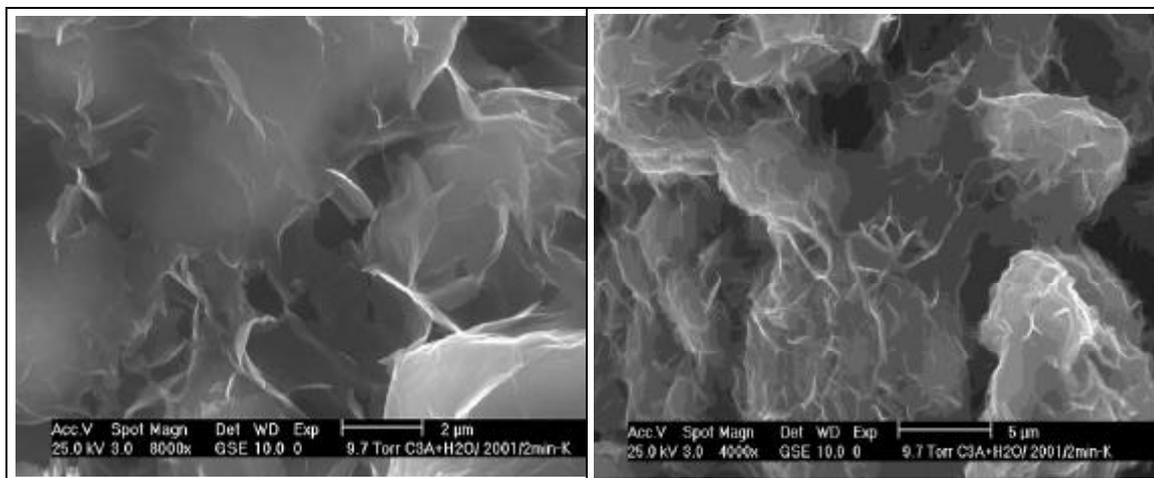


Abbildung 4.25: C₃A + Wasser nach 2 min

Diese instabilen Hydratphasen wandeln sich in stabiles, wasserärmeres, gut strukturiertes Katoit C₃AH₆ um. Gleichzeitig mit diesem Prozess setzt die Mischung wieder Wasser frei, was sich in einem Wasserüberstand auf der Probe äußert.

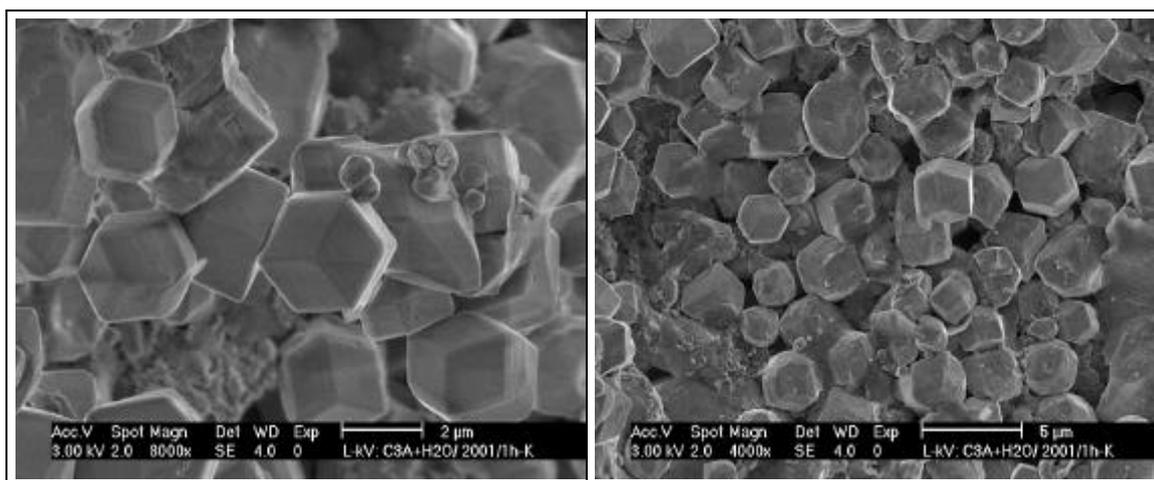


Abbildung 4.26: C₃A + Wasser nach 1 h

Die folgende Abbildung zeigt sehr anschaulich, dass im Ergebnis der Hydratation des C₃A sehr unterschiedliche Modifikationen dieses stabilen Calciumaluminathydrates entstehen können. [150, 151, 153]

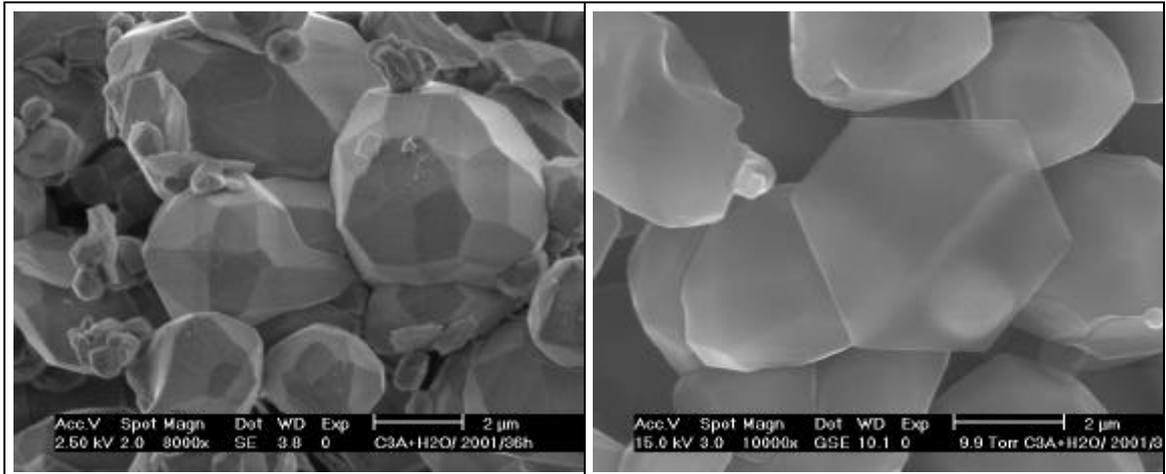


Abbildung 4.27: C_3A + Wasser nach 36 h

C_3A + Polymer 2 / Polymer 4 + Wasser. Wie auch beim Zement findet unmittelbar nach dem Mischen eine Anlagerung der Polymere auf die C_3A -Oberfläche statt (Abbildung 4.28). Die Mischungen steifen nicht so rasch an. Die Bildung der wasserreichen, dünntafeligen Calciumaluminathydrate findet ebenfalls statt, wird aber durch die adsorbierten Polymerpartikel merklich behindert. Deutlich ist zu sehen, dass die Polymerteilchen der Dispersion wesentlich feiner verteilt vorliegen. Das Redispersionspulver bildet verfilmende Domänen aus.

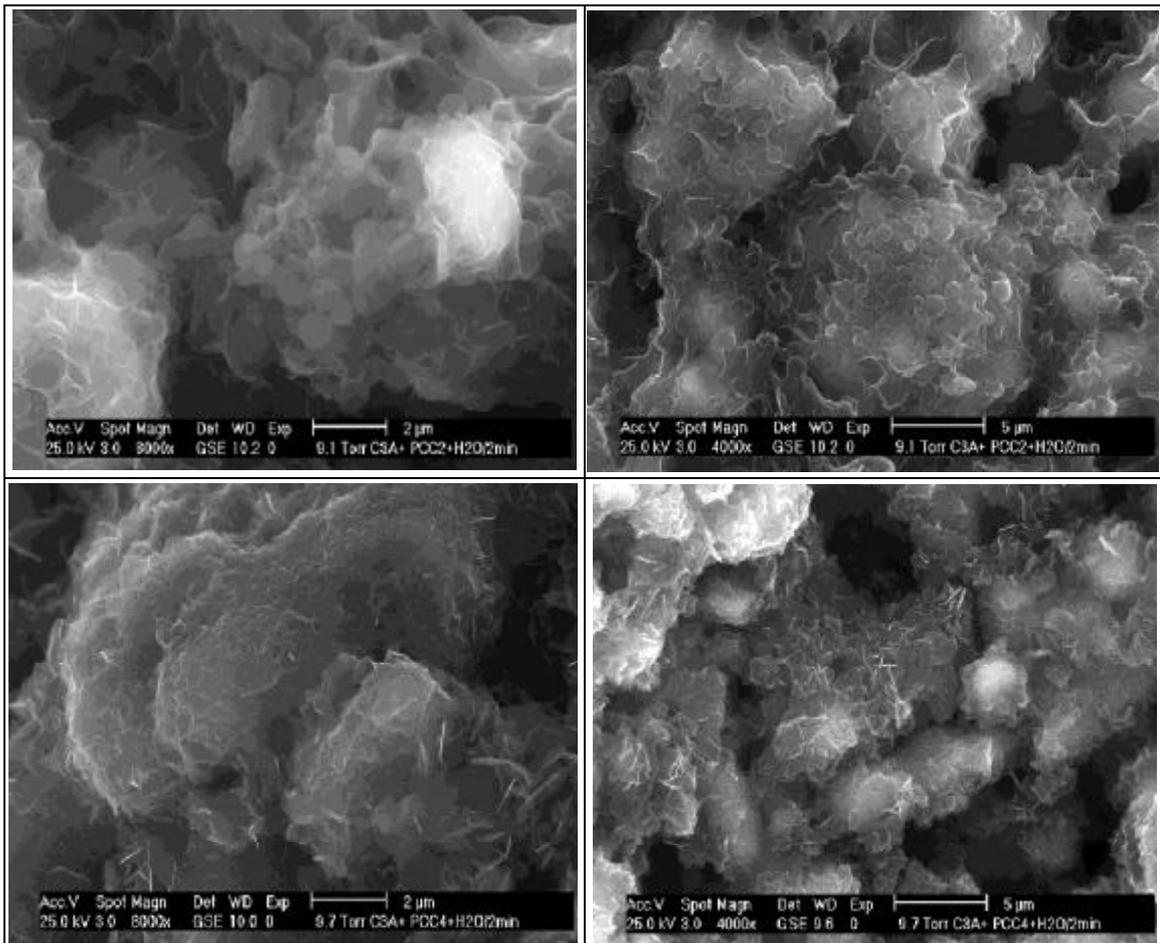


Abbildung 4.28: C_3A + Polymere + Wasser nach 2 min

oben: Redispersionspulver
 unten: Dispersion

Während beim nicht modifizierten C_3A -Leim nach 1 Stunde Hydratationszeit (Abbildung 4.28) vorwiegend wasserarmes Katoit vorliegt, sind bei den modifizierten Mischungen sowohl die dünntafeligen wasserreichen Hydratphasen als auch Katoit festzustellen. Die Modifizierung mit dem Redispersionspulver führt dazu, dass die Kristallstrukturen verwischen, wahrscheinlich von einem dickeren Polymerfilm überzogen sind. Andererseits sind in den Zwischenräumen nicht adsorbierte kugelförmige Polymerpartikel festzustellen. Die feinen Partikel der Dispersionen hingegen sind offensichtlich vollständig adsorbiert.

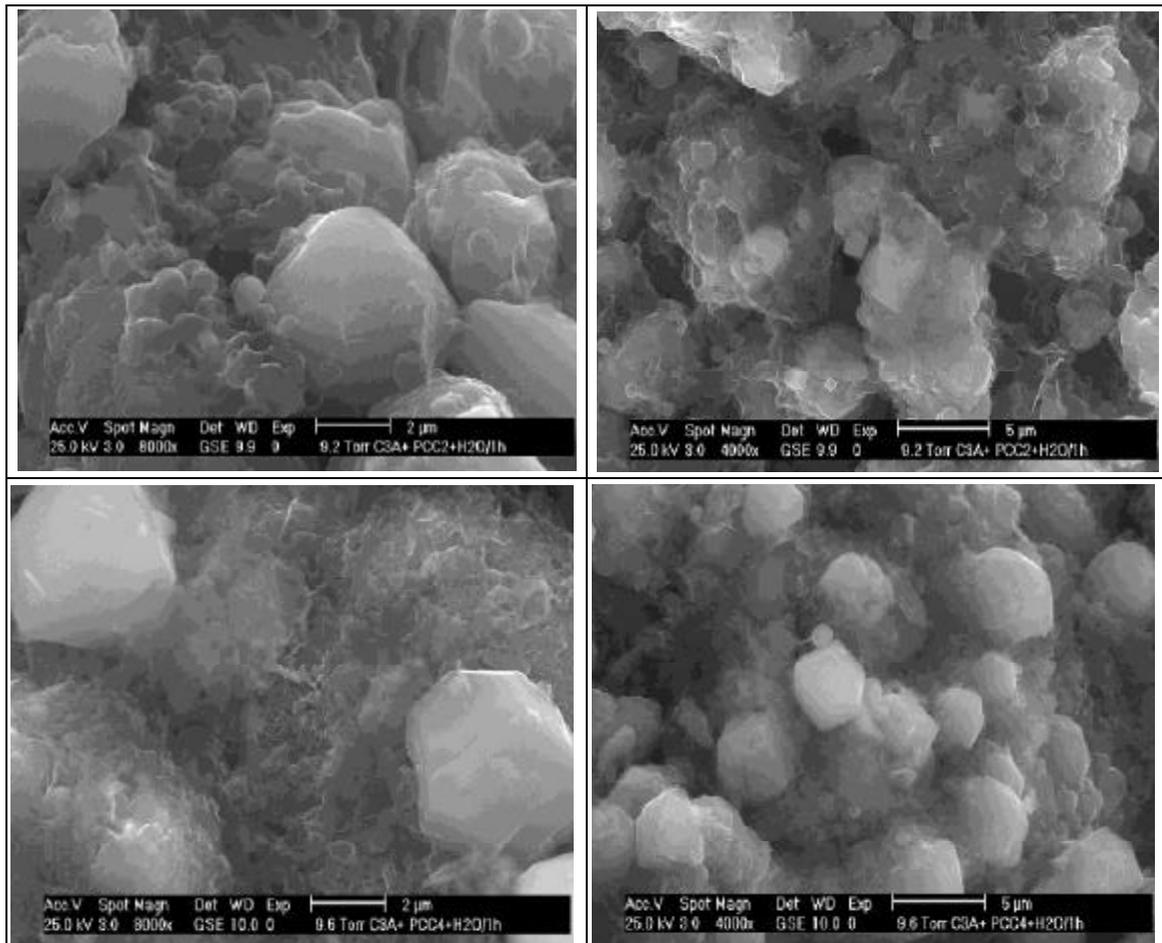


Abbildung 4.29: C_3A + Polymere + Wasser nach 1 h

oben: Redispersionspulver
unten: Dispersion

Nach 24 Stunden (Abbildung 4.30) bildete sich zunehmend Katoit, trotzdem ist noch eine Vielzahl an wasserreichen, instabilen Calciumaluminathydraten vorhanden. Die Kristalle sind nicht so klar strukturiert, was auf eine Belegung ihrer Oberfläche mit Polymerpartikeln zurückgeführt werden kann. Dieser Effekt ist besonders augenscheinlich für die Modifizierung mit dem größeren Redispersionspulver.

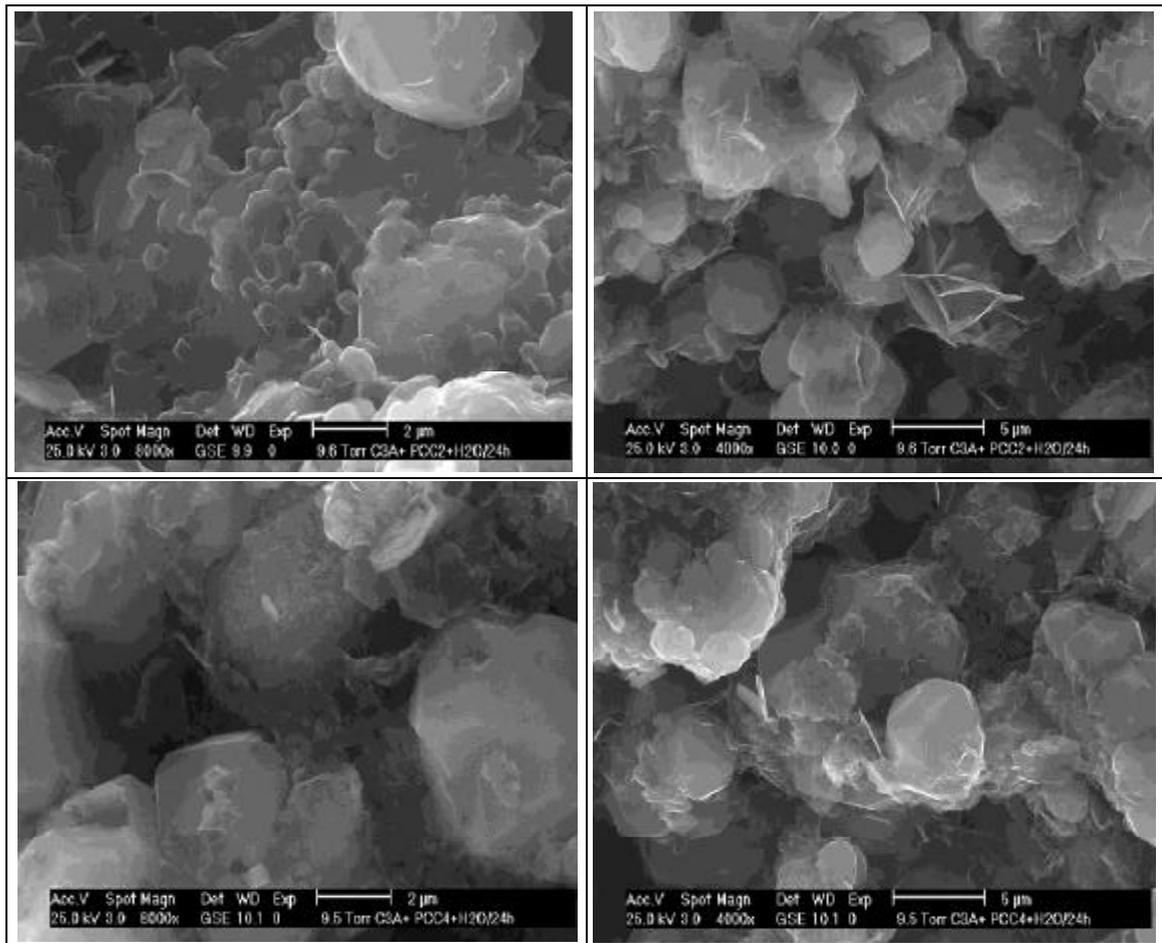


Abbildung 4.30: C_3A + Polymere + Wasser nach 24 h

oben: Redispersionspulver
 unten: Dispersion

Die Hydratation des Tricalciumaluminats wird durch die Modifizierung mit Polymeren erheblich behindert bzw. verzögert. Die wesentlich feinere Teilchengrößenverteilung der Dispersionpartikel sowie deren Adsorption führen im Verlauf der Hydratation zu einer homogenen Struktur.

Aufgrund der ESEM-Untersuchungen kann ein differenzierter Einfluss der Polymere zwar auf die sich ausbildende Struktur, aber nicht auf den Hydratationsgrad abgeleitet werden. Weiterhin wurden keine Strukturen gefunden, die auf Umsetzungen zwischen dem C_3A und den Polymeren schließen lassen.

4.1.3 Röntgendiffraktometrie

Für diese Untersuchungen wurde der CEM I 42,5 R mit den 4 Polymeren und zusätzlich mit einem überhöhten Anteil an Sprühhilfe versetzt. Es wurde wie unter Punkt 3.2.6 beschrieben verfahren. Ein Vorteil dieser Art der Röntgendiffraktometrie ist es, dass der Hydratationsverlauf unmittelbar nach dem Mischen der Komponenten und zu unterschiedlichen Zeitpunkten an ein und derselben Probe – quasi „online“ – beurteilt werden kann. Nachteilig ist allerdings, dass eine XRD-Aufnahme im ausgewähltem Bereich von $2\theta = 14^\circ$ bis $2\theta = 37^\circ$ etwa 1 h 15 min dauert. Es wurde bei den Beschriftungen der Diagramme immer der Messbeginn gewählt. Ein weiterer Nachteil dieser Methode besteht darin, dass Texturen auftreten können, wie dies beispielsweise an den Aufnahmen des PCC 1 zu sehen ist. Diese Probe wurde am Ende des Versuchs mittels REM untersucht, anschließend gemahlen und nochmals mittels Röntgendiffraktometrie geprüft. Die sehr starke Ausprägung des Portlandit-Peaks bei $2\theta = 18^\circ$ konnte auf die Strukturierung des Portlandits zurückgeführt werden (Abbildung 4.33).

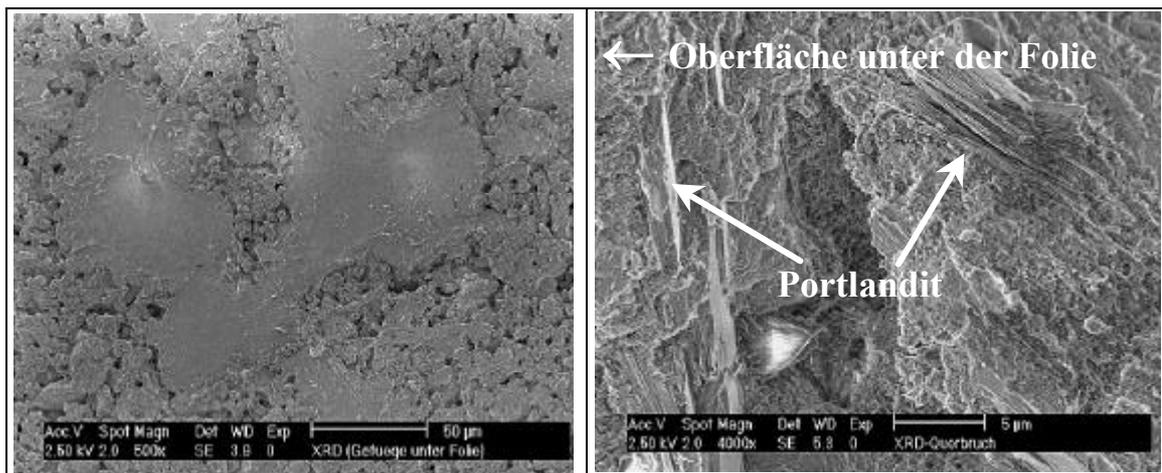


Abbildung 4.31: REM-Aufnahmen des PCC 1-Zementsteins nach 28 d XRD-online-Messung

links: Oberfläche unter der Folien

rechts: Querbruch

Durch die aufliegende Folie können vereinzelt Wasser bzw. flüssige Gemische an die Oberfläche gezogen werden. Dies beeinflusst das Ergebnis der röntgendiffraktometrischen Messung. Trotzdem werden mit dieser Methode wertvolle Ergebnisse gewonnen.

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen den zeitlichen Verlauf der Hydratation des nicht modifizierten und der modifizierten Zementleime.

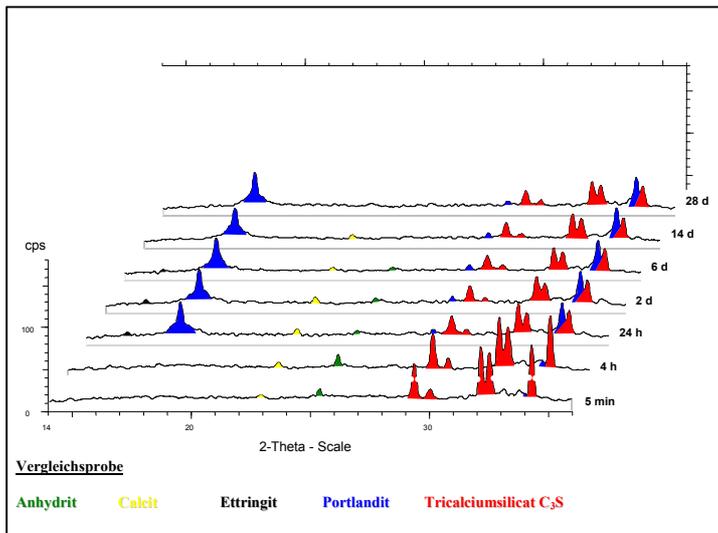


Abbildung 4.32: XRD-Aufnahmen der Vergleichsprobe

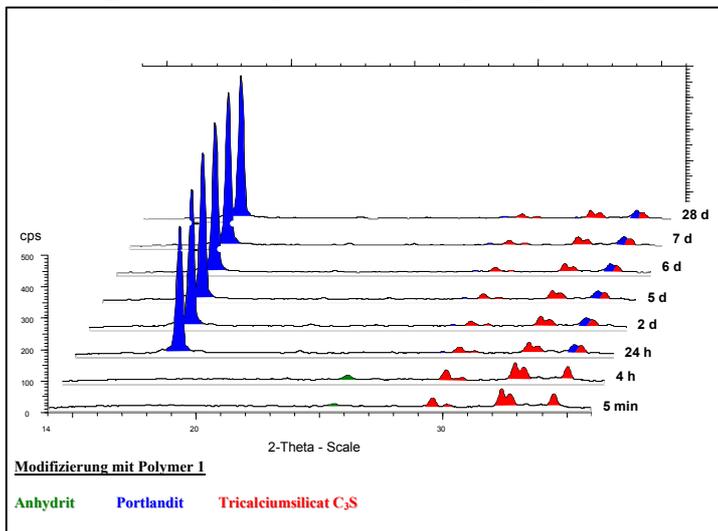


Abbildung 4.33: XRD-Aufnahmen des CEM I 42,5 R + Polymer 1 + Wasser

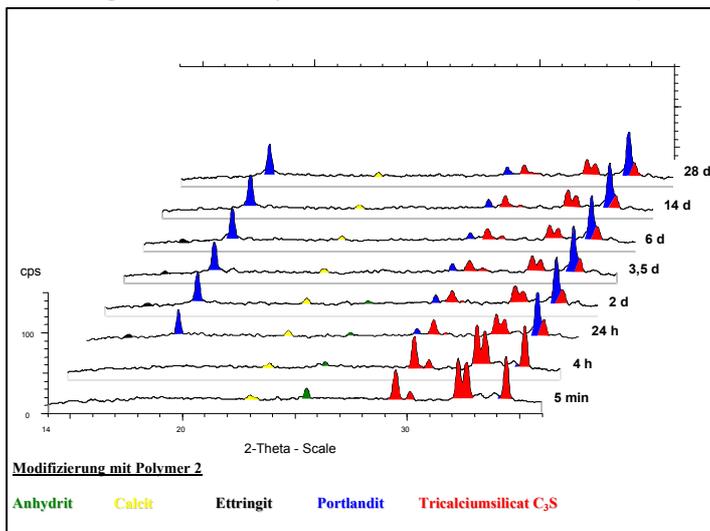


Abbildung 4.34: XRD-Aufnahmen des CEM I 42,5 R + Polymer 2 + Wasser

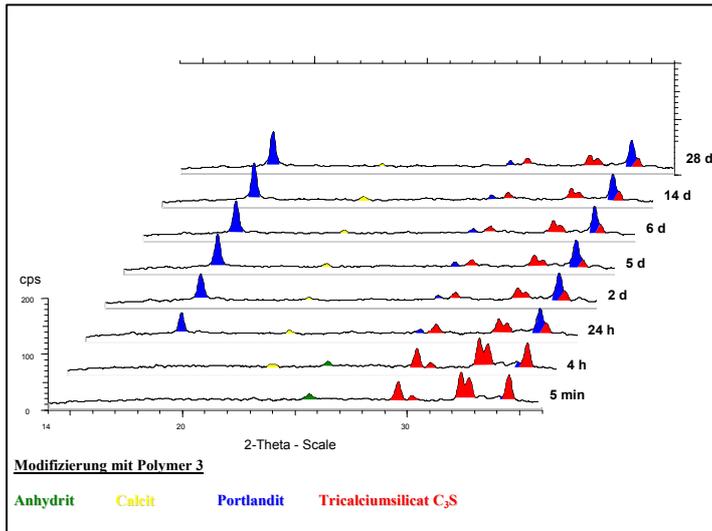


Abbildung 4.35: XRD-Aufnahmen des CEM I 42,5 R + Polymer 3 + Wasser

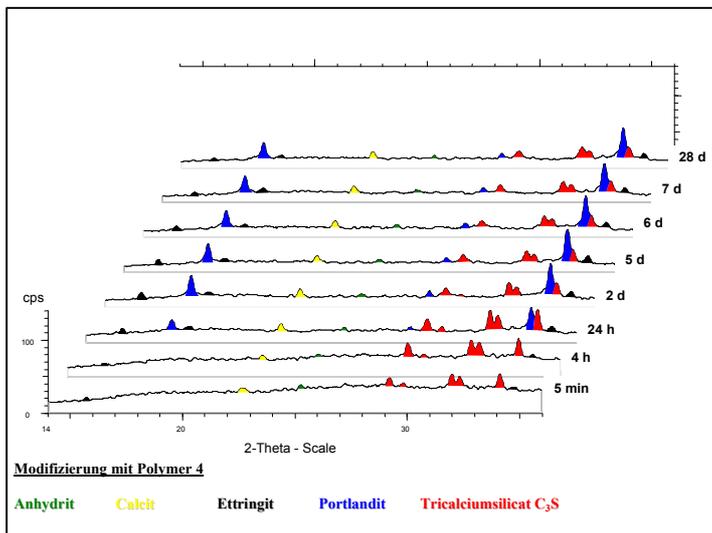


Abbildung 4.36: XRD-Aufnahmen des CEM I 42,5 R + Polymer 4 + Wasser

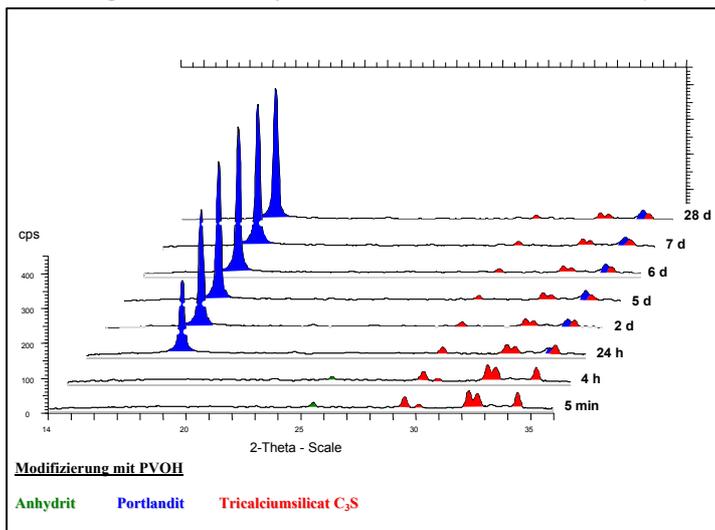


Abbildung 4.37: XRD-Aufnahmen CEM I 42,5 R + PVOH + Wasser

Zur Charakterisierung der Beeinflussung der Hydratation durch die Polymere wurde der C_3S -Abbau über die Änderung der Summe der Reflexhöhen bei $2\theta = 28,4^\circ$, $32,2^\circ$ und $34,3^\circ$ betrachtet (Abbildung 4.38). Es wurde der Wert der Messung, die 5 min nach dem Mischen begann gleich 100 % gesetzt wurde.

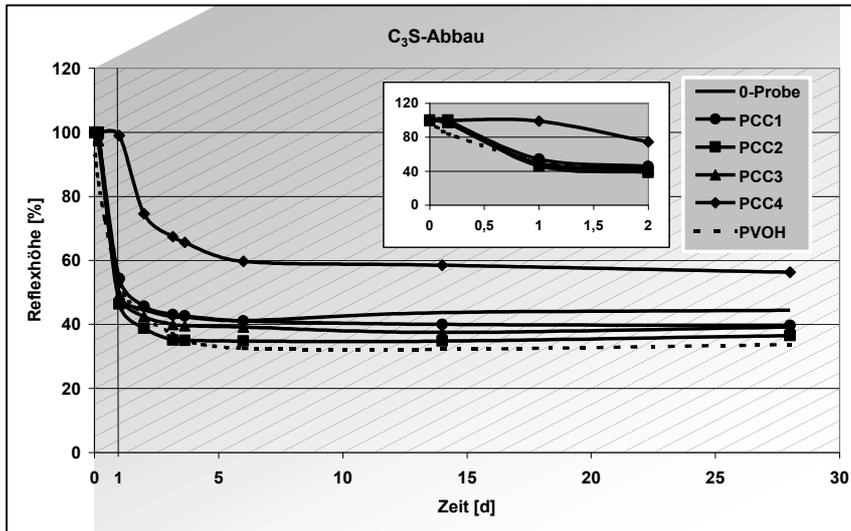


Abbildung 4.38: C_3S -Abbau der Mischungen in Abhängigkeit von der Zeit

Ungewöhnlich ist die erhebliche Verzögerung des C_3S -Abbaus durch die Modifizierung mit der Dispersion, für die mit dem Polymer 2 modifizierte Mischung trifft dies lediglich noch für den 4-Stunden-Wert zu. Bei den Untersuchungen mittels ESEM stellte sich die unterschiedliche Beeinflussung der Hydratation nicht so deutlich dar. Dass die Verzögerung des C_3S -Abbaus auf die Behinderung der Hydratation durch die Adsorption der Dispersionsteilchen zurückzuführen ist, begründet sich auch mit der verzögerten und reduzierten Wärmeentwicklung, die mittels DCA ermittelt wurde. Oberflächeneffekte der Probe, die durch diese Art der Röntgendiffraktometrie verursacht werden, können allerdings nicht ausgeschlossen werden. Andererseits wurde nach 24 h bereits Portlandit determiniert. Der nach 28tägiger Hydratationszeit festgestellte geringere C_3S -Abbau der mit der Dispersion modifizierten Probe muss in diesem Zusammenhang ebenfalls in Frage gestellt werden.

Der Polyvinylalkohol wirkt offenbar beschleunigend, so dass bei der Modifizierung mit den PVOH-haltigen Pulvern 2 und 3 diese beschleunigende Wirkung der Hydratationsverzögerung durch die Polymere entgegenwirkt. Natürlich darf auch hier der Einfluss der Probenpräparation nicht außer acht gelassen werden.

Mittels dieser XRD-online-Methode gelang es ebenfalls nicht, Umsetzungen zwischen den Polymeren und dem Zement nachzuweisen.

4.1.4 Untersuchung der Porenlösungen

Diese Untersuchungen wurden nur für die Zementleime bzw. Zementsteine des CEM I 42,5 R durchgeführt und waren nur für den w/z-Wert von 0,5 sinnvoll, da bei den niedrigeren w/z-Werten die Vergleichsmörtel mit einem Fließmittel hergestellt wurden. Es ist davon auszugehen, dass das Fließmittel die Zusammensetzung der Porenlösungen beeinflusst und damit die Aussagen über die Auswirkungen, die auf eine Kunststoffmodifizierung zurückzuführen sind, nicht zulässt. Die Verläufe der Ionenkonzentrationen und der pH-Werte wurden über einen Zeitraum von 28 Tagen betrachtet. Es wurden die Gehalte an Calcium-, Sulfat-, Kalium-, Natrium- und Hydroxidionen bestimmt.

Um zu ermitteln, ob die Polymere bzw. deren Additive diese Ionen mit in die Zementleime einbringen, wurden entsprechende chemische Analysen an den polymeren Zusätzen durchgeführt (Tabelle 4.2). Die interessierenden Elemente wurden als Oxide bestimmt, d.h. damit kann nicht geklärt werden, in welcher Form diese Elemente in den Polymeren bzw. Additiven tatsächlich vorliegen. Ebenso besteht Unklarheit darüber, ob diese interessierenden Elemente ohne weiteres als frei bewegliche Ionen in die Porenlösung übergehen. Um diese Frage zu klären, sind Modellversuche mit synthetischen Porenlösungen erforderlich.

Tabelle 4.2: Ergebnisse der chemischen Analyse der Polymere

Probe	CaO [mg/kg]	Na ₂ O [mg/kg]	K ₂ O [mg/kg]	SO ₃ [mg/kg]
Polymer 1	u. d. N.*	104	173	7256
Polymer 2	28200	1000	85	2060
Polymer 3	50	320	178	3030
Polymer 4	u. d. N.	4300	12	6170

* u. d. N.: unterhalb der Nachweisgrenze

Für den nicht carbonatisierten Zementstein kann davon ausgegangen werden, dass die Porenlösung mit Calciumhydroxid gesättigt vorliegt. Durch den hohen Alkaligehalt der Porenlösung ist jedoch der Gehalt an gelöstem Ca(OH)₂ nahezu Null. Die Alkaliverbindungen weisen eine wesentlich höhere Löslichkeit auf (Tabelle 4.3). Bei Wasserzugabe lösen sich die vorwiegend als Sulfate gebundenen Alkalien und bilden Hydroxide, die eine wesentlich höhere Löslichkeit als die Sulfate besitzen.

Tabelle 4.3: Löslichkeit relevanter Verbindungen bei 20 °C [189]

Verbindung	Löslichkeit [g / 100 g Wasser]	Verbindung	Löslichkeit [g / 100 g Wasser]
Ca(OH) ₂	0,17	CaSO ₄	0,2
KOH	112,0	K ₂ SO ₄	11,2
NaOH	107,0	Na ₂ SO ₄	19,1

Frei werdendes Sulfat wird teilweise im Ettringit und bei entsprechend hohen Alkaligehalten zunächst in Syngenit und erst nach der Ruheperiode im Ettringit gebunden [150, 151]. Dies bestätigen die Untersuchungen mittels ESEM.

Bollmann [190] befaßte sich ausführlich mit den zeitlichen Verläufen der Ionenkonzentrationen und den unterschiedlichsten Einflüssen auf die Zusammensetzung von Porenlösungen. Sie geht davon aus, dass bei Zementen mit durchschnittlichem Alkaligehalt der pH-Wert der Porenlösung im abgeschlossenen System bereits nach 1 h größer als 13,0 ist und im Verlaufe der Hydratation durch den Verbrauch der Lösungsphase kontinuierlich ansteigt. Dies wird darauf zurückgeführt, dass durch die Hydratation, also den Verbrauch von Wasser auch die Hydroxidionenkonzentration in der Porenflüssigkeit ansteigt. Es wurde festgestellt, dass Porenlösungen von Portlandzementen vorwiegend eine Kaliumhydroxidlösung darstellen.

Die nachfolgenden Diagramme sollen die Ergebnisse der Analyse der Porenlösungen der PCC im Vergleich zur nicht modifizierten Probe veranschaulichen.

Während für den PCC 2 noch von einem hohen Eigenbeitrag an Calcium ausgegangen werden könnte, ist dies für den PCC 4 aufgrund der chemischen Analyse auszuschließen. Wahrscheinlicher ist, dass durch die bereits beschriebene Hydratationsverzögerung die Calciumionenkonzentration in der Porenlösung dieses PCC nach einem Tag noch vergleichsweise hoch ist. Dies bedeutet aber gleichzeitig, dass durch das Polymer 3 diese Verzögerung nicht eintritt. Die in der Literatur häufiger vermutete Reaktion zwischen Zementbestandteile und Acrylaten, die zur Bildung von Calciumacrylat führt, müsste eine Senkung der Calciumionenkonzentration im Vergleich zur Porenlösung des 0-Mörtels zur Folge haben. Dies zeichnet sich nicht ab. Bei Modifizierungen mit EP-Systemen wird davon ausgegangen, dass das Harz auch durch die Reaktion mit den Calciumionen des Zementes erhärtet [46]. Dies würde die niedrige Anfangskonzentration in der Porenlösung des PCC 1 erklären.

Die Konzentration der Calciumionen ist so gering (< 5 mmol/l), daß die Unterschiede zwischen den PCC und der Vergleichsprobe kaum der Diskussion bedürfen.

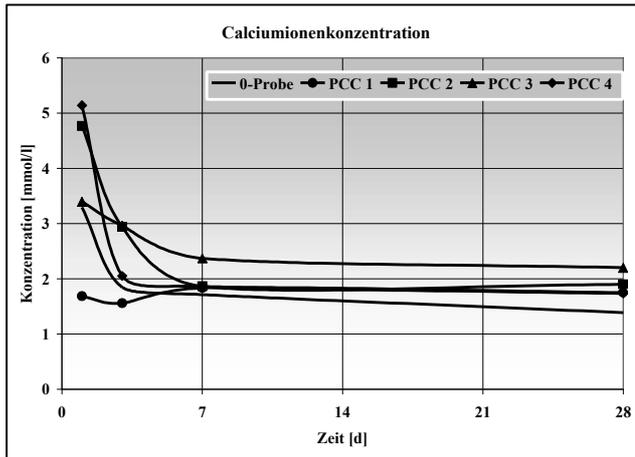


Abbildung 4.39: Veränderung der Calciumionenkonzentration in der Porenlösung

Nur für den PCC 4 wurde eine sehr hohe Konzentration an Sulfationen nach einem Tag ermittelt. Dies ist auf die Hydratationsverzögerung und vermutlich auch auf die in der Dispersion enthaltenen, Sulfationen freisetzenden oberflächenaktiven Stoffe zurückzuführen. Nach 28 Tagen beträgt die Sulfationenkonzentration das Doppelte der anderen Systeme, was durchaus ein Potential für eine spätere Ettringitbildung darstellt. Bei den anderen Polymeren ist davon auszugehen, dass das Sulfat fest gebunden in den Polymeren oder nicht löslich in den Additiven vorliegt.

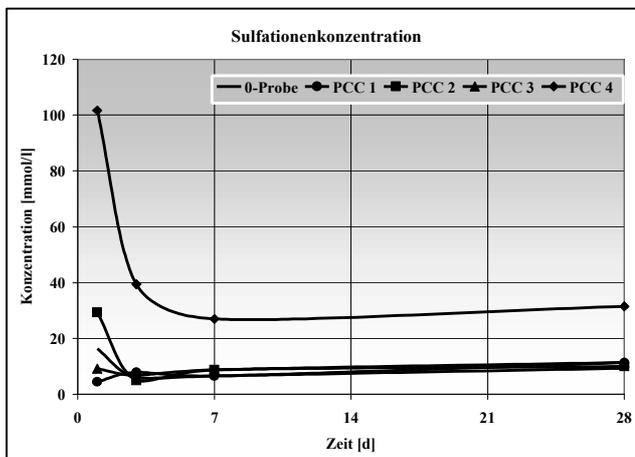


Abbildung 4.40: Veränderung der Sulfationenkonzentration in der Porenlösung

Die vergleichsweise höhere Kaliumionenkonzentration der Lösung des PCC 1 korrespondiert mit der hohen Hydroxidionenkonzentration (Abbildung 4.41). Während die relativ niedrige Konzentration an Kaliumionen der Porenlösung des PCC 4 wieder ein Indiz für die verzögernde Wirkung des Polymeren 4 ist.

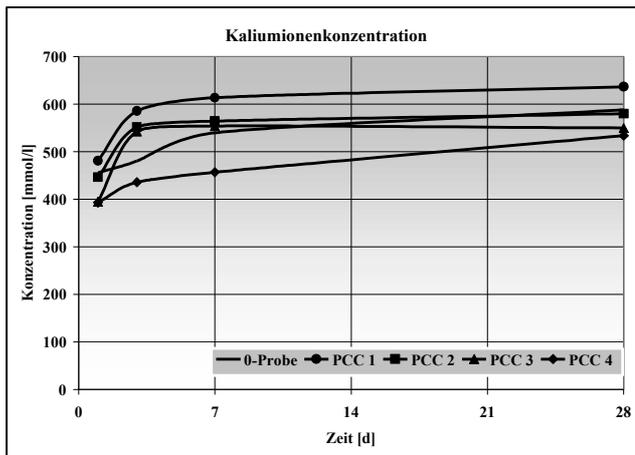


Abbildung 4.41 Veränderung der Kaliumionenkonzentration in der Porenlösung

Die Ursachen für den relativ hohen Gehalt an Natriumionen der Porenlösung des PCC 3 sind nicht klar, allerdings sind Analysenfehler auszuschließen, da mindestens eine Doppelbestimmung durchgeführt wurde. Für das Polymer 4 hingegen wurde ein hoher Anteil an Na_2O analysiert, was sich in der erhöhten Natriumionenkonzentration der entsprechenden Porenlösung widerspiegelt.

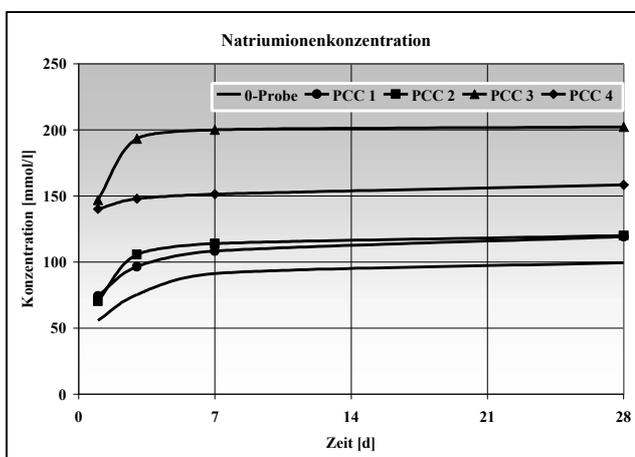


Abbildung 4.42: Veränderung der Natriumionenkonzentration in der Porenlösung

Die Polymere wurden mit einem zementbezogenen Anteil von 15 % den Zementleimen zugesetzt. Aus diesem Grund dürfte der eigene pH-Wert der Polymere bzw. ihrer Dispersionen auch die Hydroxidionenkonzentrationen bzw. die pH-Werte der Porenlösungen beeinflussen.

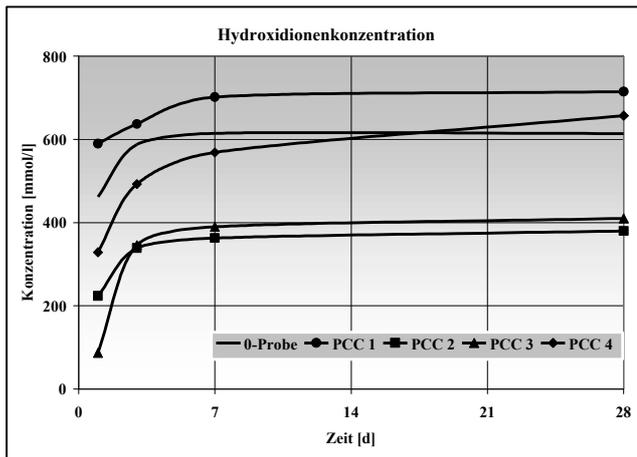


Abbildung 4.43: Veränderung der Hydroxidionenkonzentration in der Porenlösung

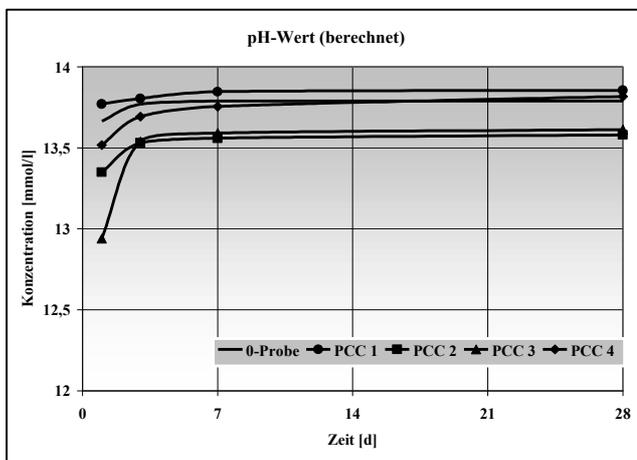


Abbildung 4.44: Veränderung der pH-Werte

Das EP-Gemisch weist einen pH-Wert von ca. 10 auf, während die Dispersion des Polymeren 3 nur einen pH-Wert von 5 besitzt und deutlich nach Essigsäure riecht. Es kommt gesetzmäßig zur Neutralisationsreaktion. Der pH-Wert der einen Tag alten Porenlösungen ist somit erklärbar. Hinzu kommt für das EP-System, dass es Calciumionen bindet, was die Lösung der Alkalien forciert.

Die Dispersionen der Polymere 2 und 4 besitzen pH-Werte von ca. 8. Für die Zusammensetzung der Porenlösungen beider PCC dürfte die bereits beschriebene Hydratationsverzögerung ausschlaggebend sein.

Insgesamt gesehen liegen die pH-Werte aller Porenlösungen über 13,5 und damit in dem für Portlandzemente typischen Bereich.

4.2 Charakterisierung der PCC

4.2.1 Frischmörteleigenschaften

Nachfolgend wird auf die Frischmörteleigenschaften Konsistenz, Konsistenzänderung, Luftgehalt und Wasserrückhaltevermögen eingegangen. Diese Merkmale der Mörtel wurden aus mindestens je 2 Einzelversuchen ermittelt.

▪ Konsistenz und Konsistenzänderung

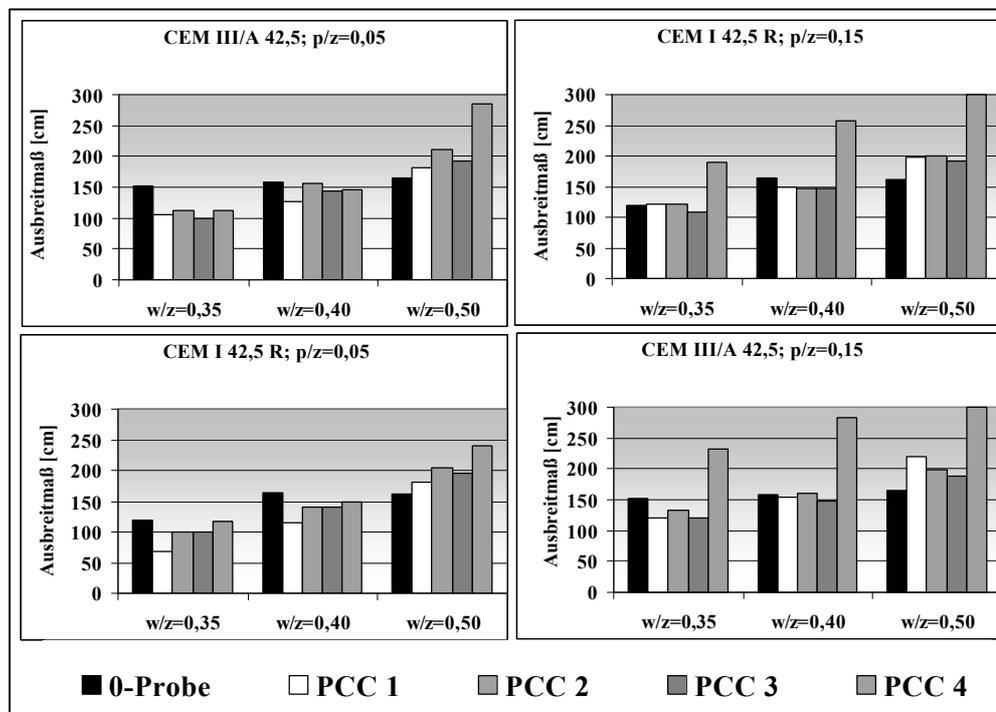


Abbildung 4.45: Konsistenz der Mörtel

oben: CEM I 42,5 R
unten: CEM III/A 42,5

Mit zunehmendem Wasser/Zement-Wert und Polymer/Zement-Wert wird die Konsistenz der Mörtel erwartungsgemäß weicher. Der direkte Vergleich mit den unmodifizierten Mischungen ist nur für den w/z-Wert von 0,5 möglich, da diese kein Fließmittel enthalten. Mit einem w/z-Wert von 0,35 wird für die PCC bei niedrigem p/z-Wert die Grenze der Verarbeitbarkeit erreicht. Die Dispersion erzielt die größte verflüssigende Wirkung, was andererseits bei einem w/z-Wert von 0,5 und dem höheren

Polymergehalt zu einer gewissen Entmischung führt. Gute Verarbeitungseigenschaften werden bei einem w/z-Wert von 0,4 erzielt.

Die Konsistenzänderung von Mörteln ist für ihre Anwendung in der Baupraxis besonders interessant. Es wurde die Konsistenzänderung über einen Zeitraum von 6 Stunden für die Mischungen mit einem w/z-Wert von 0,4 und einem p/z-Wert von 0,15 bzw. 0 bestimmt.

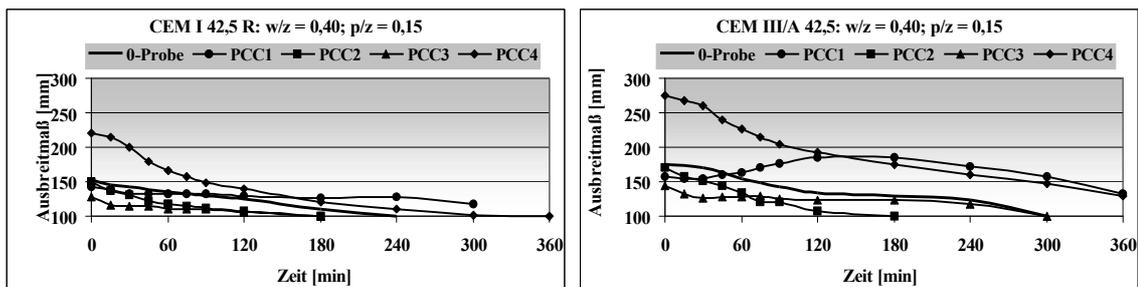


Abbildung 4.46: Konsistenzänderung der Mörtel über einen Zeitraum von 6 Stunden

links: CEM I 42,5 R – Mörtel

rechts: CEM III/A 42,5 - Mörtel

Die Konsistenz und deren zeitlicher Verlauf der Mörtel einer Zementsorte werden von den Polymeren unterschiedlich beeinflusst. Ein und dasselbe Polymer hat diesbezüglich auf die Mörtel beider Zemente sehr verschiedene Auswirkungen. Der Anstieg des Ausbreitmaßes im Verlaufe der Zeit für die PCC 1 erklärt sich aus der chemischen Reaktion der Komponenten Harz und Härter und der damit im Zusammenhang stehenden Freisetzung des im wesentlichen vom Härter gebundenen Wassers. Die höheren Ausbreitmaße der PCC 4 sind auf die feine Verteilung des Polymers und des damit verbundenen Kugellagereffekts zurückzuführen, ggf. auch auf die oberflächenaktiven Additive, welche die Oberflächenspannung senken. Eingemischte Luft bzw. durch die Additive in den Mischungen zurückgehaltenen fein verteilten Luftbläschen führen ebenfalls zu diesem Kugellagereffekt. Nur die flüssigen Polymere 1 und 4 bewirkten deutlich verlängerte Verarbeitungszeiten.

Die Modifikation mit den Redispersionspulvern führt zu den schlechtesten Verarbeitungseigenschaften, so dass sich schon nach weniger als 2 Stunden eine steife Konsistenz einstellte. Anforderungskriterien für die Verarbeitungseigenschaften von PCC sind nicht geregelt. Für die Baupraxis müssten diese PCC allerdings in ihren Verarbeitungseigenschaften optimiert werden.

▪ Luftgehalt

Der Luftgehalt der Frischmörtel wird durch die Redispersionspulver 2 und 3 wesentlich erhöht, insbesondere durch Polymer 3 beim höheren p/z-Wert. Der in den Redispersionspulvern enthaltene Polyvinylalkohol wirkt wie ein Luftporenbildner.

Während das EP-System den Luftgehalt nur unwesentlich beeinflusst, führt die Dispersion durch die immense Verflüssigung bei höherem Polymergehalt und durch den enthaltenen Entschäumer zu einem kaum messbaren Luftgehalt im Frischmörtel.

Es wurde erwartet, dass sich ein erhöhter Luftgehalt negativ auf die Festmörtel-eigenschaften und ggf. Dauerhaftigkeit auswirkt.

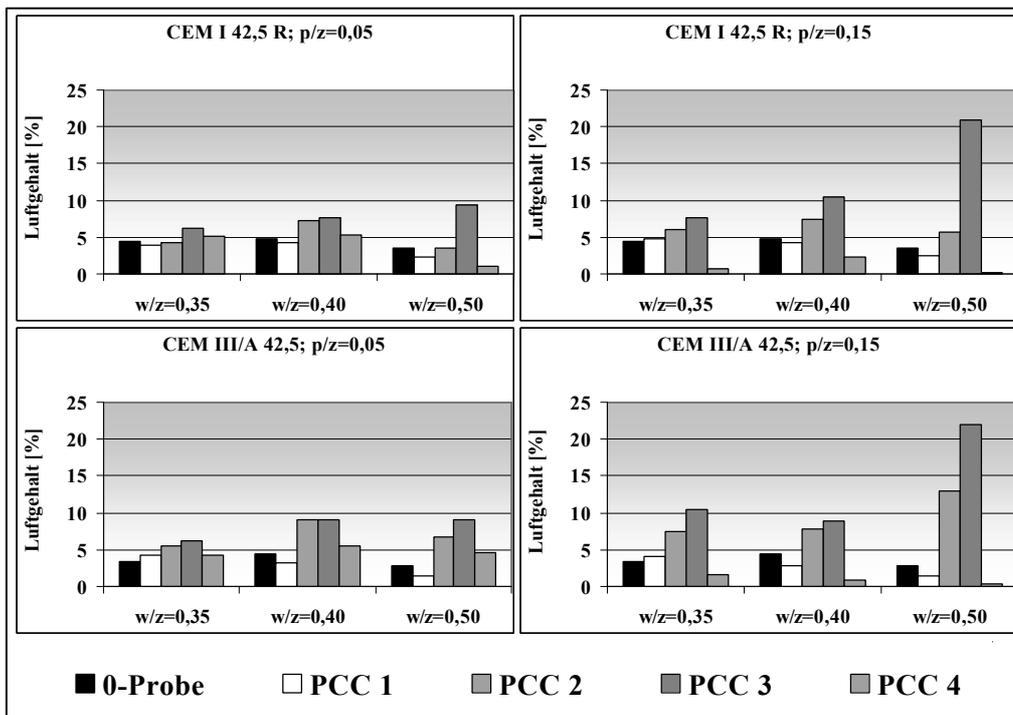


Abbildung 4.47: Luftgehalt der Frischmörtel

oben: CEM I 42,5 R

unten: CEM III/A 42,5

▪ Wasserrückhaltevermögen

Für das Wasserrückhaltevermögen ist gleichermaßen festzustellen, dass die Polymere diese Eigenschaft sehr unterschiedlich beeinflussen. Das EP-System 1 führt zu einer Verringerung des Wasserrückhaltevermögens. Obwohl die Polymere 2 und 4 eine analoge chemische Basis aufweisen, beeinflussen sie die Frischmörtel-eigenschaften sehr unterschiedlich. Hingegen bewirken die mit analogen Additiven ausgestatteten Redispersionspulver 2 und 3, mit Ausnahme des Luftgehalts, bei hohem p/z-Wert sehr ähnliche Eigenschaften.

Insgesamt wird das Wasserrückhaltevermögen mit steigendem Polymergehalt erhöht. Allgemein sind die Polymere an sich wasserabweisend. In dem gewissermaßen zwangsgemischtem System Polymer – Wasser – Zement – Zuschlag wird das Wasser in höherem Maße zurückgehalten, da die Wassertransportvorgänge durch den polymeren Zusatz behindert werden, also das Wasser festgehalten wird. Je höher der Anteil eines

solchen Zusatzes ist, desto höher ist das Wasserrückhaltevermögen. Bei den ECC liegt zu Beginn, d.h. im Frischmörtel noch kein Polymer vor, sondern Harz und Härter, die zuvor emulgiert wurden. Die Hydrophobie eines ausgehärteten EP-Systems kann sich im Frischmörtel demzufolge noch nicht auswirken.

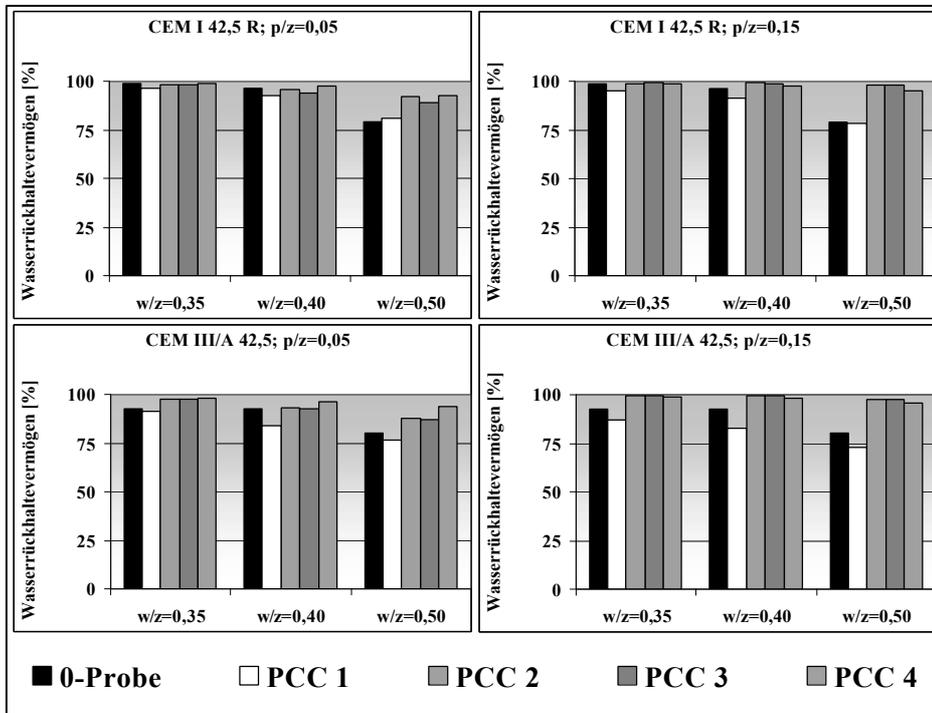


Abbildung 4.48: Wasserrückhaltevermögen der Mörtel

oben: CEM I 42,5 R
unten: CEM III/A 42,5

4.2.2 Festmörteleigenschaften

Im Rahmen der Charakterisierung der Festmörtel wurden die Rohdichte, der dynamische E-Modul, die Biegezugfestigkeit, die Druckfestigkeit und die Längenänderung bei den 3 Lagerungen über einen Zeitraum von 90 Tagen bewertet. Die Messwerte wurden statistisch ausgewertet, d.h. es wurden die Mittelwerte aus mindestens 3 Einzelwerten bestimmt, die Standardabweichungen und die Variationskoeffizienten wurden berechnet. Die Untersuchungsergebnisse wurden einem Ausreißertest unterzogen, wobei von einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % ausgegangen wurde. Weiterhin wurde der t-Test mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % durchgeführt. Werden Unterschiede zwischen den Vergleichsproben und den PCC beschrieben, dann sind diese auch signifikant. [176]

▪ Rohdichte und dynamischer E-Modul

Mit zunehmendem Kunststoffgehalt wurden die Rohdichten der Mörtel geringer. Dies ist auf die geringere Dichte der Kunststoffe selbst und die höhere Porosität der Mörtel zurückzuführen. Die PCC gleichen Polymergehalts weisen ebenfalls Unterschiede auf, im allgemeinen führt die Modifikation mit den Redispersionspulvern zu den geringsten Rohdichten. Die gleichen Tendenzen wurden für die dynamischen E-Moduln festgestellt. Deutliche Unterschiede dieser Kennwerte in Abhängigkeit von der Lagerungsart wurden nicht verzeichnet. Prinzipiell führt die Unterwasserlagerung zu den höchsten, die Trockenlagerung zu den geringsten E-Moduln, wobei der Wassergehalt der Proben diesen Kennwert wesentlich mitbestimmt. Dies gilt für beide Zemente, für die Vergleichsproben und die PCC gleichermaßen.

▪ Biegezugfestigkeit

Dieser Kennwert wird erwartungsgemäß vom w/z-Wert, aber auch vom p/z-Wert und von den Hydratationsbedingungen bestimmt, insbesondere betrifft dies die CEM III/A 42,5 – Mörtel.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4.4 für die CEM I 42,5 R – Mörtel und in Tabelle 4.5 für die CEM III/A 42,5 – Mörtel aufgeführt.

Tabelle 4.4: Biegezugfestigkeiten [N/mm²] der CEM I 42,5 R - Mörtel

Mörtel- bezeich- nung	p/zWert	Lagerung	w/z = 0,35				w/z = 0,40				w/z = 0,50			
			Alter der Proben [d]				Alter der Proben [d]				Alter der Proben [d]			
			2	7	28	90	2	7	28	90	2	7	28	90
0-Probe	0	A	10,4	11,5	11,0	10,2	9,1	9,8	9,6	9,8	6,5	7,7	8,2	8,6
		B	8,3	9,1	9,4	9,3	7,7	8,1	8,0	8,7	5,5	7,2	7,4	8,1
		C	8,5	11,2	10,7	10,8	8,5	10,1	10,2	11,4	6,4	7,6	7,7	9,3
PCC 1	0,05	A	7,4	9,0	8,6	8,8	7,8	8,2	9,0	9,0	6,3	7,9	7,8	8,7
		B	7,0	6,5	8,0	11,7	6,8	7,3	10,0	11,7	6,2	6,0	10,0	10,2
		C	8,7	8,6	10,8	10,8	8,3	9,0	10,2	12,7	6,1	7,7	9,4	10,6
	0,15	A	8,0	10,3	9,8	11,1	6,6	9,3	8,6	9,6	6,4	7,0	7,6	8,3
		B	8,0	9,2	12,3	15,2	6,9	8,8	10,3	12,1	5,6	8,2	10,1	12,3
		C	8,1	10,2	12,5	15,1	8,4	9,4	12,0	13,7	6,5	8,1	10,1	12,5
PCC 2	0,05	A	8,6	9,6	9,0	8,7	7,3	7,3	7,5	7,9	4,7	5,8	6,7	6,7
		B	7,6	10,0	10,9	12,6	5,9	9,0	9,3	10,3	3,9	6,6	7,0	8,5
		C	8,0	8,1	11,0	12,8	6,7	7,2	10,3	11,7	4,2	6,1	6,9	9,1
	0,15	A	8,5	9,2	9,5	9,6	5,4	6,3	7,6	8,3	2,6	4,5	5,4	5,9
		B	9,3	13,2	14,1	14,9	6,8	10,1	11,5	13,2	3,4	5,8	8,4	9,4
		C	8,8	8,4	13,9	17,6	5,9	6,5	13,6	15,8	2,5	4,4	8,4	12,4
PCC 3	0,05	A	8,3	8,9	8,6	8,3	7,2	7,3	7,2	7,6	3,8	4,6	4,9	5,2
		B	6,8	9,4	11,5	11,9	7,0	8,8	8,9	9,6	4,4	5,7	6,0	6,1
		C	8,5	8,6	10,5	12,6	7,5	6,6	7,4	10,1	3,4	4,4	5,0	6,5
	0,15	A	9,0	9,3	8,8	8,7	4,9	6,8	6,8	7,0	2,0	3,1	4,0	4,1
		B	8,9	10,6	13,0	12,8	6,5	8,7	10,8	10,2	3,3	5,3	6,4	6,8
		C	8,9	9,6	13,3	13,8	5,0	6,3	8,2	11,1	2,0	3,0	5,9	7,3
PCC 4	0,05	A	8,2	11,0	11,0	10,8	7,4	8,4	9,2	10,5	5,6	6,4	8,4	9,2
		B	6,7	9,1	11,8	11,0	6,8	8,4	10,6	10,6	5,1	7,0	10,2	10,6
		C	9,3	10,3	12,7	12,5	8,3	8,7	10,8	12,6	5,4	6,7	9,7	11,6
	0,15	A	8,2	10,9	11,0	10,9	7,4	8,4	9,2	10,5	5,8	6,4	8,4	9,2
		B	8,4	11,4	14,0	16,2	7,3	10,4	12,3	15,3	5,7	7,1	11,6	13,0
		C	9,6	10,0	12,9	15,7	8,5	9,6	13,7	15,7	5,6	7,7	10,9	14,0

Tabelle 4.5: Biegezugfestigkeiten [N/mm²] der CEM III/A 42,5 - Mörtel

Mörtel- bezeich- nung	p/zWert	Lagerung	w/z = 0,35				w/z = 0,40				w/z = 0,50			
			Alter der Proben [d]				Alter der Proben [d]				Alter der Proben [d]			
			2	7	28	90	2	7	28	90	2	7	28	90
0-Probe	0	A	5,7	7,4	9,7	10,4	5,6	7,1	8,5	10,3	4,4	5,7	6,6	9,1
		B	5,1	7,2	7,8	8,2	5,0	5,6	6,7	7,4	3,4	5,7	6,6	7,0
		C	5,9	7,3	10,1	10,3	6,2	6,9	9,2	9,2	4,2	5,8	7,4	7,6
PCC 1	0,05	A	4,4	6,8	8,0	9,0	4,6	5,8	7,0	8,8	3,6	6,1	6,2	9,3
		B	4,8	7,1	8,8	11,3	4,5	6,8	8,6	10,0	3,6	6,6	7,9	8,2
		C	4,5	6,0	8,5	9,1	4,3	6,2	9,8	10,0	3,5	6,0	9,6	9,8
	0,15	A	4,6	7,6	8,5	10,3	4,1	6,9	7,8	9,7	2,8	5,4	5,8	8,9
		B	5,2	8,8	11,5	12,8	4,7	8,7	11,0	11,0	3,6	6,9	9,0	9,7
		C	4,8	7,4	10,0	11,3	4,0	6,4	9,8	10,5	2,8	5,4	9,5	10,9
PCC 2	0,05	A	4,0	5,9	7,4	9,0	2,5	4,2	4,7	6,7	1,7	2,7	3,8	5,6
		B	5,0	8,1	9,2	10,5	1,8	5,5	6,3	8,4	3,2	4,0	4,6	6,3
		C	4,3	5,9	10,2	11,5	2,5	4,0	7,0	9,2	1,6	2,6	4,8	6,8
	0,15	A	3,2	5,8	7,8	10,2	2,2	4,2	6,0	7,7	1,2	2,5	3,8	5,0
		B	4,8	9,7	11,0	12,9	2,1	7,2	8,7	11,6	1,6	4,3	5,4	8,0
		C	3,1	6,0	13,2	13,2	2,2	4,0	10,0	10,6	1,2	2,4	6,3	7,4
PCC 3	0,05	A	5,0	5,7	7,8	9,3	3,0	3,6	5,4	6,5	1,7	2,0	3,5	3,9
		B	6,0	8,1	9,4	9,9	3,7	5,6	5,9	6,1	2,1	3,2	3,5	3,9
		C	4,8	6,8	10,2	10,2	3,2	5,0	6,8	7,3	2,1	3,3	4,2	4,4
	0,15	A	3,1	4,8	7,2	8,3	1,9	3,4	5,1	5,3	1,0	1,7	2,7	4,1
		B	4,5	7,8	10,4	10,7	2,6	6,1	7,4	7,5	1,5	3,7	4,0	4,1
		C	3,2	4,7	10,1	10,2	2,1	3,3	7,3	7,5	1,0	1,7	4,3	4,7
PCC4	0,05	A	5,2	7,9	10,4	11,9	3,7	6,6	7,6	10,8	2,7	4,9	7,0	9,5
		B	5,6	8,4	9,1	9,7	4,7	6,7	8,2	9,8	3,6	5,9	8,2	9,9
		C	5,3	7,2	11,6	12,6	4,6	6,4	9,7	10,5	3,8	5,7	9,1	9,7
	0,15	A	5,2	7,9	10,4	11,9	3,7	6,6	7,6	10,8	2,7	4,9	7,0	9,5
		B	5,6	9,1	15,4	14,5	4,3	7,6	12,6	12,7	2,9	5,9	9,4	9,9
		C	4,4	8,4	15,5	16,1	3,9	7,7	15,2	16,1	2,3	6,7	10,1	11,1

Je niedriger der w/z-Wert ist, desto höher sind generell die Biegezugfestigkeiten. Anhand des zeitlichen Verlaufs ist festzustellen, dass die Festigkeitsentwicklung durch die Polymere verzögert wird, insbesondere für die CEM III/A 42,5 – Mörtel. Nicht in jedem Fall führt die Modifizierung zu einer gesteigerten Biegezugfestigkeit, speziell bei den Redispersionspulvern muss der Gehalt mehr als 5 % bezogen auf das Zementgewicht betragen. Entgegen den Kennwerten Rohdichte und dynamischer E-

Modul sind für die PCC die höchsten Biegezugfestigkeiten bei trockener und gemischter Lagerung zu verzeichnen, da die Filmbildung durch den Wasserentzug bevorzugt stattfinden kann und sich das in der Regel erhöhte Wasserrückhaltevermögen positiv auswirkt. Da das Polymer 4 aufgrund der hohen Mindestfilmbildungstemperatur bei den Lagerungsbedingungen keine zusammenhängenden, festen Filme ausbilden kann, ist die Erhöhung der Biegezugfestigkeit durch diese Modifizierung nicht mit der Filmbildung zu erklären. Der gute Haftverbund zwischen organischer und anorganischer Matrix sowie das vergleichsweise dichte Gefüge, letztendlich resultierend auch aus den guten Verarbeitungseigenschaften, werden als Hauptursache hierfür angesehen.

Die Vergleichsproben erzielen die höchsten Werte bei Unterwasserlagerung bzw. gemischter Lagerung, was den Erwartungen entspricht.

▪ **Druckfestigkeit**

Für die Druckfestigkeitswerte gelten die analogen Feststellungen, wie für die vorhergehenden Kennwerte. Durch die Modifizierung wird die Festigkeitsentwicklung verzögert. Mit steigendem w/z-Wert und p/z-Wert nimmt die Druckfestigkeit prinzipiell ab. Die Redispersionspulver mindern diesen Kennwert durch die von ihnen hervorgerufene hohe Porigkeit der Mörtel am stärksten. Durch die Modifizierung mit dem duroplastischen EP-System wird dem entgegengewirkt, da die Eigendruckfestigkeit solcher Polymere relativ hoch ist. Während für die Vergleichsproben die Druckfestigkeiten bei Wasserlagerung, gefolgt von der gemischten Lagerung am höchsten sind, werden für die PCC die besten Resultate bei gemischter Lagerung erzielt. Diese Exposition ermöglicht gute Bedingungen sowohl für die Zementerhärtung als auch für die Filmbildung der Polymere bzw. für deren Haftverbund zur anorganischen Matrix.

Die Ergebnisse der Druckfestigkeitsprüfung sind in den Tabellen 4.6 und 4.7 enthalten.

Tabelle 4.6: Druckfestigkeiten [N/mm²] der CEM I 42,5 R - Mörtel

Mörtel- bezeich- nung	p/zWert	Lagerung	w/z = 0,35				w/z = 0,40				w/z = 0,50			
			Alter der Proben [d]				Alter der Proben [d]				Alter der Proben [d]			
			2	7	28	90	2	7	28	90	2	7	28	90
0-Probe	0	A	60	67	77	86	58	64	79	83	35	49	58	63
		B	57	67	71	71	55	59	64	67	38	51	53	58
		C	58	68	80	82	55	64	80	82	36	48	64	69
PCC 1	0,05	A	52	60	69	75	45	57	66	72	33	47	58	65
		B	54	69	75	77	46	60	71	73	37	52	59	59
		C	48	59	78	82	44	55	72	80	31	50	67	74
	0,15	A	47	58	67	76	43	54	64	68	31	43	57	59
		B	52	64	70	75	41	58	63	69	33	47	58	61
		C	51	57	78	85	43	54	73	80	30	44	64	71
PCC 2	0,05	A	48	59	62	76	37	46	52	61	22	31	40	42
		B	50	62	65	71	34	47	54	58	22	36	40	44
		C	50	58	69	81	36	45	59	66	21	33	49	52
	0,15	A	38	53	56	66	28	44	47	30	11	21	24	30
		B	43	58	63	69	32	44	52	63	14	25	31	37
		C	40	51	57	67	30	41	61	67	11	20	35	46
PCC 3	0,05	A	49	62	66	68	38	47	49	50	17	25	22	27
		B	54	67	69	72	40	47	49	54	19	25	24	27
		C	50	61	62	76	39	40	38	57	16	22	25	31
	0,15	A	42	50	52	53	21	36	36	38	7	13	17	18
		B	43	55	61	63	23	38	43	46	9	18	22	24
		C	41	51	66	63	21	32	39	51	7	12	18	26
PCC 4	0,05	A	35	52	58	64	35	46	59	63	32	45	54	55
		B	51	58	68	71	43	51	65	62	32	42	54	57
		C	52	59	75	74	43	52	66	69	26	45	58	66
	0,15	A	35	52	58	64	35	46	59	63	23	36	44	51
		B	43	55	68	70	38	49	63	69	26	35	46	53
		C	42	51	66	74	37	50	64	75	25	38	54	64

Tabelle 4.7: Druckfestigkeiten [N/mm²] der CEM III/A 42,5 - Mörtel

Mörtel- bezeich- nung	p/zWert	Lagerung	w/z = 0,35				w/z = 0,40				w/z = 0,50			
			Alter der Proben [d]				Alter der Proben [d]				Alter der Proben [d]			
			2	7	28	90	2	7	28	90	2	7	28	90
0-Probe	0	A	60	67	77	86	58	64	79	83	35	49	58	63
		B	57	67	71	71	55	59	64	67	38	51	53	58
		C	58	68	79	82	55	64	80	82	36	48	64	69
PCC 1	0,05	A	52	60	69	75	45	57	66	72	33	48	58	65
		B	54	69	75	77	46	60	73	73	37	52	59	59
		C	48	59	82	78	44	55	72	80	31	50	67	74
	0,15	A	47	58	67	76	43	54	64	68	31	43	57	59
		B	52	64	70	75	41	59	63	69	33	47	58	61
		C	51	57	78	85	43	53	73	80	30	44	64	71
PCC 2	0,05	A	48	59	62	76	37	46	52	61	22	31	40	42
		B	50	62	65	71	34	47	54	58	22	36	40	44
		C	50	58	69	81	36	45	59	66	21	33	49	52
	0,15	A	38	53	56	66	28	44	47	55	11	21	24	30
		B	43	58	63	69	32	44	52	63	14	25	31	37
		C	40	51	54	70	30	41	61	67	11	20	35	46
PCC 3	0,05	A	49	62	66	68	38	47	49	50	17	25	22	27
		B	54	67	68	73	40	49	47	54	19	25	24	27
		C	50	61	62	76	39	40	41	57	16	22	22	31
	0,15	A	42	50	52	53	21	30	36	38	7	13	17	19
		B	43	55	61	63	23	38	43	46	9	18	22	24
		C	41	51	63	66	21	32	35	51	7	12	18	26
PCC 4	0,05	A	35	52	58	64	35	46	59	63	33	45	54	55
		B	51	58	70	71	43	51	65	65	32	42	54	57
		C	52	59	75	75	43	52	66	69	26	45	58	66
	0,15	A	35	52	58	63	35	46	59	63	23	36	44	51
		B	43	55	68	70	38	49	63	69	26	35	46	53
		C	42	51	55	74	37	50	64	75	25	38	54	64

▪ Längenänderung

Da die Tendenzen für die verschiedenen w/z-Werte der Zemente prinzipiell gleich sind und durch den hohen Polymergehalt verstärkt werden, soll dieser Kennwert nur am Beispiel der Mörtel mit einem w/z-Wert von 0,5 und p/z von 0 bzw. 0,15 dargestellt werden, da hier der unmittelbare Vergleich zu den fließmittelfreien 0-Proben gegeben ist. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt.

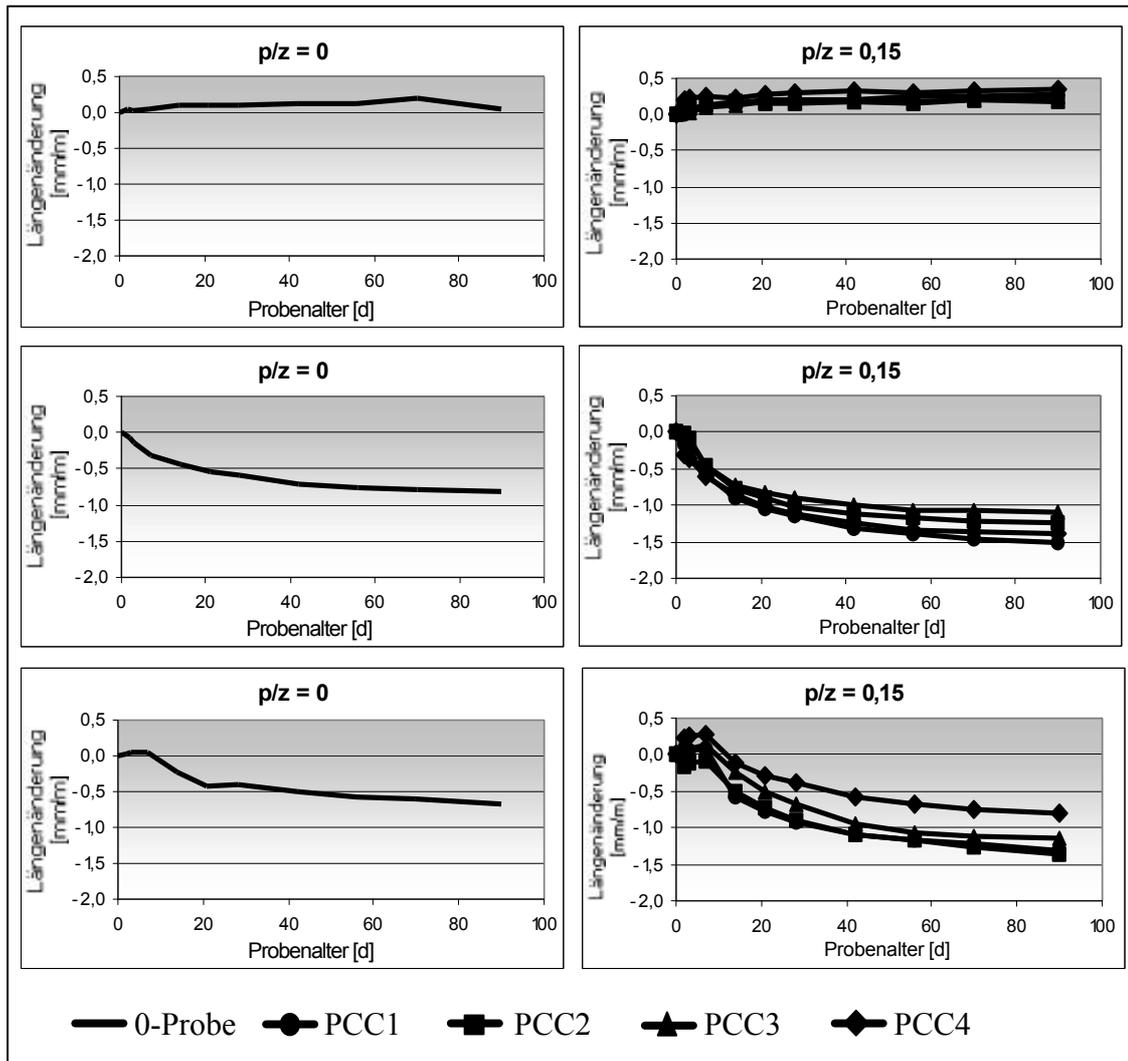


Abbildung 4.49: Längenänderung CEM I 42,5 R – Mörtel

oben: Unterwasserlagerung
 mittig: Trockenlagerung
 unten: Unterwasser-/Trockenlagerung

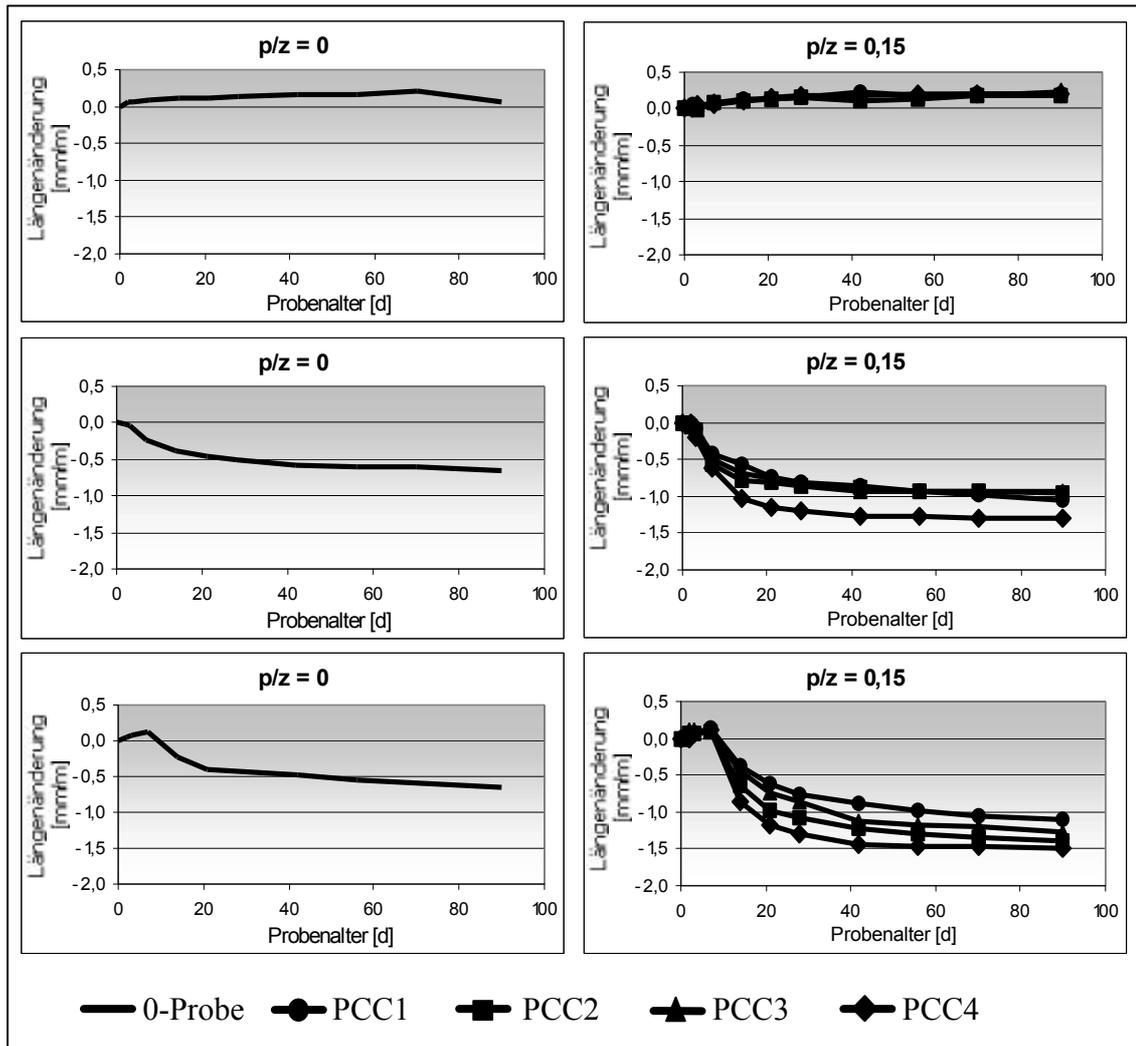


Abbildung 4.50: Längenänderung CEM III/A – Mörtel

oben: Unterwasserlagerung
 mittig: Trockenlagerung
 unten: Unterwasser-/Trockenlagerung

Ungeachtet der Unterschiede zwischen den einzelnen PCC sind für beide Zemente prinzipiell die gleichen Tendenzen festzustellen. Während bei der Unterwasserlagerung die Längenänderungen der PCC denen der Vergleichsproben entsprechen, wird das Schwinden bei Trockenlagerung und gemischter Lagerung durch die verschiedenen Kunststoffzusätze verstärkt. Besonders die gemischte Lagerung führt zu unterschiedlichen zeitlichen Verläufen in den ersten 56 Tagen, die sich dann bis zum 90. Tag etwas angleichen bzw. parallel verlaufen. Gleiche Kunststoffe beeinflussen die Längenänderung der Mörtel der zwei Zemente unterschiedlich. Nach Ettl [37] führen ein erhöhter Luftporenanteil und eine Hydratationsgradreduzierung zu erhöhten Schwindwerten der PCC. Andererseits soll die Modifizierung aufgrund des resultierenden erhöhten Wasserrückhaltevermögens der Frischmörtel das Schwinden im frühen Erhärtungsstadium reduzieren. Für die 4 untersuchten Polymere konnte dies nicht

bestätigt werden. Die Modifizierung mit dem Polymer 4 führt z.B. zu deutlich erhöhten Schwindwerten, obwohl die Porosität mit Ausnahme der trocken gelagerten CEM I 42,5 R - Proben meist niedriger ist als die der anderen PCC (siehe nachfolgender Abschnitt). Auch Schorn [191] geht von einem reduzierten Schwinden in den ersten Wochen aus, was sich aber bis zum 90. Tag ausgeglichen haben soll und das der unmodifizierten Mörtel erreicht. Als Ursache hierfür wird ebenfalls die verzögerte Hydratation und das erhöhte Wasserrückhaltevermögen angegeben.

Die nach dem Technischen Regelwerk [186] vorgegebenen maximalen Werte für das Quellen bei Unterwasserlagerung von $\varepsilon_Q = 0,3$ mm/m und für das Schwinden bei Trockenlagerung von $\varepsilon_S = 1,2$ mm/m werden generell von den Vergleichsproben, aber nur von einem Teil der PCC eingehalten. Bei einer Modifizierung mit nur 5 % Polymer werden diese Grenzwerte nicht überschritten. Eine Systematik der Einflussnahme der Polymere bezüglich Art und Menge ist nicht zu erkennen.

▪ Porengrößenverteilungen

Die Porengrößenverteilungen wurden mittels Quecksilberhochdruckporosimetrie an 90 Tage alten Vergleichsproben und PCC mit dem höheren Polymergehalt ermittelt. Die Kenntnis dieses Strukturmerkmals ist wichtig für Beurteilung der Festigkeitskennwerte sowie der Dauerhaftigkeit der Mörtel. Die nachfolgenden Tabellen enthalten eine vereinfachte Einteilung der Porenanteile in

- Gelporen (GP) < 0,01 μm ,
- Kapillarporen (KP) 0,01 μm bis 100 μm ,
- Luftporen (LP) 100 μm bis 1000 μm

(Einteilung nach Romberg [192])

sowie die mit dieser Methode bestimmten Gesamtporosität (G). Diese Gesamtporosität spiegelt nur den Porenanteil wider, der für das Quecksilber zugänglich ist und unterscheidet sich zwangsläufig von der Gesamtporosität (P), welche aus Roh- und Reindichte berechnet wird. Die zugängliche Gesamtporosität (G) ist besonders für die Beurteilung der Widerstandsfähigkeit der Mörtel gegen einwirkende Flüssigkeiten und Gase relevant. Zu bedenken ist, dass im Bereich sehr feiner Poren (< 10 nm) die aufzuwendenden Drücke eine Größenordnung erreichen, die Gefügezerstörungen hervorrufen kann.

Martschuk [193] resümierte im Ergebnis seiner Untersuchungen zum Frost-Tausalz-Widerstand von Hochleistungsbetonen, dass der Kapillarporenanteil im Bereich von 0,01 μm bis 100 μm für Betone ohne LP-Mittel mit guten Frost-Tausalz-Widerstand nicht mehr als 5 % betragen soll.

Tabelle 4.8: Porositätskennwerte [Vol.-%] der CEM I 42,5 R – Mörtel

Mörtel- bezeich- nung	p/z- Wert	La- ge- rung	w/z = 0,35				w/z = 0,40				w/z = 0,50			
			GP	KP	LP	G	GP	KP	LP	G	GP	KP	LP	G
0-Probe	0	A	7,0	2,4	0,5	9,9	7,3	3,4	0,5	11,2	10,4	2,5	0,4	13,3
		B	8,3	3,9	0,5	12,7	8,5	4,1	0,4	13,0	9,7	4,2	0,4	14,3
		C	8,1	2,3	0,4	10,8	8,0	3,5	0,5	12,0	10,9	3,0	0,5	14,4
PCC 1	0,15	A	6,1	3,2	0,6	9,9	7,2	3,1	0,4	11,2	9,8	2,2	0,5	12,5
		B	8,7	2,4	0,4	11,5	9,4	2,6	0,3	12,3	9,3	2,9	0,3	12,5
		C	7,7	2,3	0,5	10,5	8,6	2,4	0,4	11,4	10,1	1,7	0,6	12,4
PCC 2	0,15	A	7,0	4,3	0,7	12,0	6,8	5,3	0,6	12,7	8,8	5,4	0,5	14,7
		B	7,4	5,2	0,6	13,2	7,6	7,4	0,8	15,8	5,9	17,6	1,3	24,8
		C	8,6	4,0	0,6	13,2	7,3	4,8	0,5	12,6	10,6	8,5	0,9	20,0
PCC 3	0,15	A	9,0	4,7	0,5	14,2	9,1	10,6	0,8	20,5	10,9	19,4	1,5	31,8
		B	8,8	5,9	0,5	15,2	7,0	14,5	0,8	22,3	6,3	24,0	1,8	32,1
		C	8,8	5,6	0,6	15,0	7,6	12,7	0,8	21,1	8,7	20,3	1,5	30,5
PCC 4	0,15	A	8,0	2,2	0,7	10,9	8,2	1,4	0,6	10,2	11,0	2,1	0,5	13,6
		B	7,8	3,6	0,6	12,0	8,7	1,9	0,5	11,1	11,3	3,0	0,5	14,8
		C	7,5	4,0	0,6	12,1	8,3	1,6	0,4	10,3	11,2	1,6	0,4	13,2

Tabelle 4.9: Porositätskennwerte [Vol.-%] der CEM III/A 42,5 – Mörtel

Mörtel- bezeich- nung	p/z- Wert	La- ge- rung	w/z = 0,35				w/z = 0,40				w/z = 0,50			
			GP	KP	LP	G	GP	KP	LP	G	GP	KP	LP	G
0-Probe	0	A	6,2	3,1	0,6	9,9	7,5	2,0	0,4	9,9	10,5	2,2	0,5	13,2
		B	6,7	5,2	0,6	12,5	7,8	6,3	0,4	14,5	6,6	9,2	0,5	16,3
		C	6,1	3,7	0,3	10,1	7,1	3,7	0,4	11,2	10,1	4,6	0,3	15,0
PCC 1	0,15	A	6,5	3,5	0,4	10,4	7,7	2,1	0,4	10,2	10,2	1,4	0,4	12,0
		B	7,1	5,3	0,4	12,8	7,4	7,0	0,5	14,9	6,8	10,6	0,5	17,6
		C	7,2	3,4	0,4	11,0	8,4	3,3	0,5	12,2	11,4	4,3	0,3	16,0
PCC 2	0,15	A	7,9	5,0	0,8	13,7	10,0	7,6	0,7	18,3	11,7	14,0	1,6	27,3
		B	6,6	9,3	0,6	16,5	6,3	13,5	1,0	20,8	5,5	20,7	2,2	28,4
		C	10,8	4,3	0,6	15,7	9,8	8,1	0,7	18,6	9,1	17,7	1,6	28,4
PCC 3	0,15	A	10,1	6,0	0,6	16,7	10,0	12,0	1,7	23,7	11,1	18,1	1,3	30,5
		B	5,2	13,3	0,8	19,3	5,0	20,8	1,6	27,4	3,9	29,5	2,3	35,7
		C	9,0	7,7	0,6	17,3	8,0	16,4	1,2	25,6	8,0	23,5	2,3	33,8
PCC 4	0,15	A	6,7	2,1	0,5	9,3	7,4	1,6	0,5	9,5	10,3	1,5	0,4	12,2
		B	8,0	3,1	0,5	11,6	9,0	3,6	0,4	13,0	9,8	4,9	0,5	15,2
		C	7,9	2,1	0,5	10,5	8,2	2,0	0,4	10,6	11,1	2,8	0,4	14,3

Für die Mörtel beider Zemente gilt, dass das dichteste Gefüge erwartungsgemäß durch die Lagerung unter Wasser (A) erzielt wird, gefolgt von der gemischten Lagerung (C). Ebenso entspricht es den Erwartungen, dass sich mit steigendem w/z-Wert die Porosität erhöht. Der für die Dauerhaftigkeit besonders wichtige Kapillarporenanteil ist für die PCC 2 (nur CEM III/A 42,5) und die PCC 3 bereits bei dem w/z-Wert von 0,4 deutlich erhöht und liegt bei dem w/z-Wert von 0,5 zwischen ca. 10 % und 30 % (Ausnahme: CEM I – PCC 2; Lagerungen A und C). Die mit der Quecksilberhochdruckporosimetrie ermittelten Gesamtporositäten G der PCC 1 und 4 entsprechen denen der Vergleichsproben, wobei der Einfluss der Modifizierung nur an den fließmittelfreien Proben beurteilt werden kann.

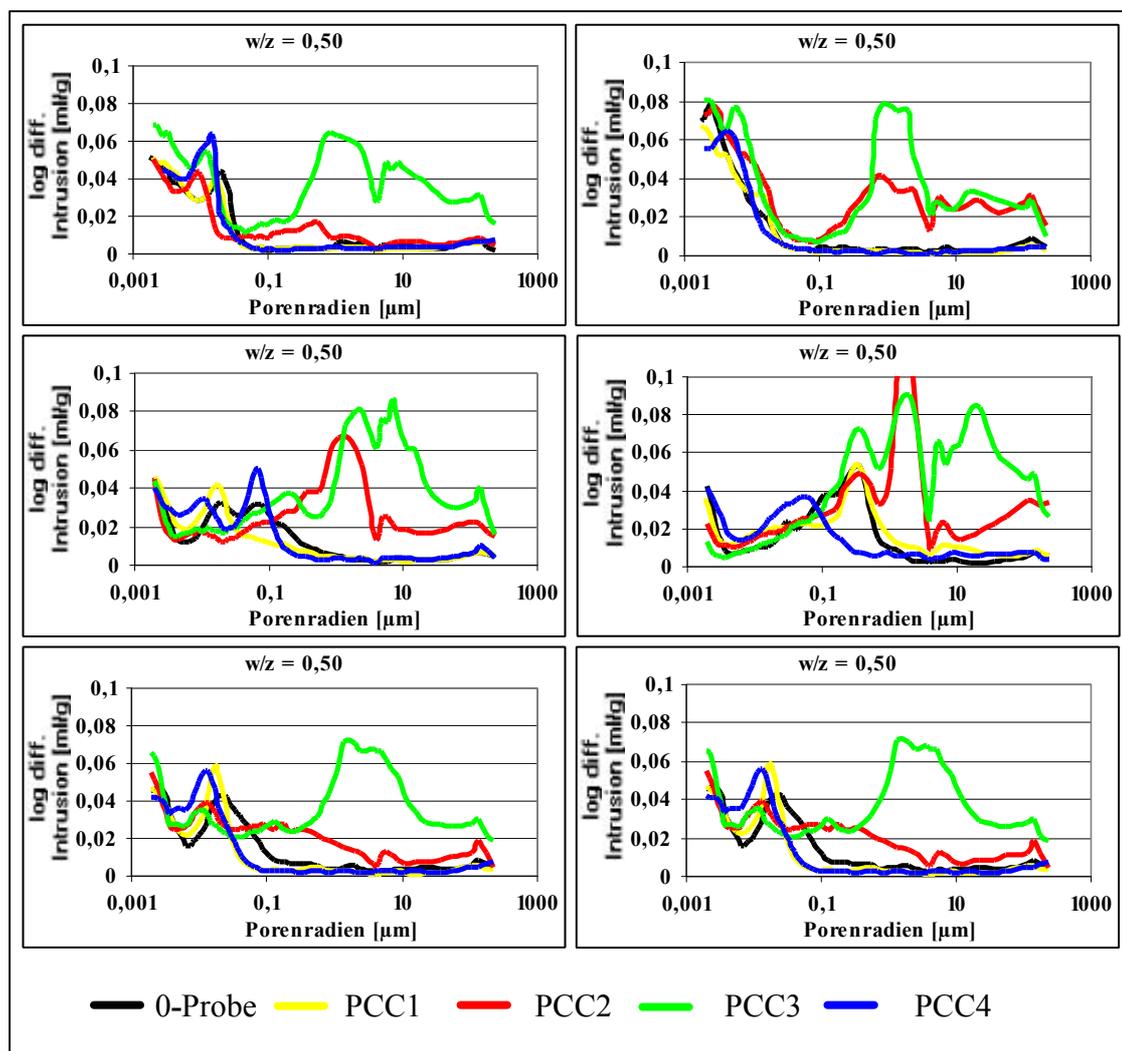


Abbildung 4.51: Porengrößenverteilungen, w/z = 0,50; p/z = 0 bzw. 0,15

links: CEM I 42,5 R –Mörtel rechts: CEM III/A 42,5 –Mörtel
 oben: Unterwasserlagerung
 mittig: Trockenlagerung
 unten: Unterwasser-/Trockenlagerung

In der nachfolgenden Tabelle werden die Gesamtporositäten, ermittelt mit der Quecksilberhochdruckporosimetrie (G) und berechnet aus Roh- und Reindichte (P) gegenübergestellt.

Tabelle 4.10: Gegenüberstellung der Gesamtporositäten [Vol.-%]

Mörtel- bezeich- nung	p/zWert	Lagerung	CEM I 42,5 R - Mörtel						CEM III/A 42,5 - Mörtel					
			w/z = 0,35		w/z = 0,40		w/z = 0,50		w/z = 0,35		w/z = 0,40		w/z = 0,50	
			G	P	G	P	G	P	G	P	G	P	G	P
0-Probe	0	A	9,9	10,1	11,2	12,7	13,3	14,2	9,9	11,1	9,9	13,1	13,2	14,6
		B	12,7	12,9	13,0	13,9	14,3	15,8	12,5	16,3	14,5	18,2	16,3	17,2
		C	10,8	11,3	12,0	12,3	14,4	15,2	10,1	12,5	11,2	12,1	15,0	15,8
PCC 1	0,15	A	9,9	10,8	11,2	12,7	12,5	14,2	10,4	10,9	10,2	11,5	12,0	13,1
		B	11,5	12,3	12,3	13,7	12,5	15,9	12,8	16,1	14,9	15,6	17,6	18,7
		C	10,5	11,0	11,4	13,1	12,4	14,8	11,0	12,4	12,2	14,2	16,0	18,2
PCC 2	0,15	A	12,0	14,2	12,7	14,6	14,7	18,1	13,7	14,3	18,3	19,7	27,3	28,2
		B	13,2	16,2	15,8	18,3	24,8	27,9	16,5	17,6	20,8	22,6	28,4	33,1
		C	13,2	14,9	12,6	15,2	20,0	23,7	15,7	15,7	18,6	20,5	28,4	29,1
PCC 3	0,15	A	14,2	15,2	20,5	21,9	31,8	31,9	16,7	21,4	23,7	26,7	30,5	35,7
		B	15,2	16,8	22,3	24,2	32,1	34,2	19,3	20,3	27,4	27,9	35,7	35,8
		C	15,0	15,3	21,1	21,3	30,5	30,6	17,3	20,7	25,6	27,1	33,8	34,4
PCC 4	0,15	A	10,9	11,2	10,2	10,8	13,6	14,1	9,3	12,9	9,5	12,7	12,2	13,2
		B	12,0	14,7	11,1	11,7	14,8	15,7	11,6	11,8	13,0	13,2	15,2	16,2
		C	12,1	12,4	10,3	11,7	13,2	13,7	10,5	13,2	10,6	11,6	14,3	15,0

Es entspricht den Erwartungen, dass die aus Roh- und Reindichte berechnete Gesamtporosität höher ist als die mittels Quecksilberhochdruckporosimetrie bestimmte. Die Unterschiede sind für die Vergleichsproben und die PCC 1 und PCC 4 relativ gering, was die Schlussfolgerung zulässt, dass die Eigenschaften der Mörtel im wesentlichen durch die zugängliche Porosität bestimmt werden. Die größten Differenzen wiesen die mit den Redispersionspulvern modifizierten Proben auf, d.h. diese Mörtel besitzen ein hohen Anteil an Kugelporen, die für das Quecksilber nicht zugänglich sind. Aufgrund der hohen Kapillarporosität der Mörtel, die mit den Redispersionspulvern modifiziert wurden, wurde eine entsprechend geringe Dauerhaftigkeit erwartet. Allerdings wäre zu erwarten, dass sich der relativ hohe Luftporenanteil positiv auf die Frost-Tausalz-Beständigkeit der Mörtel auswirken könnte.

4.2.3 Frost-Tausalz-Widerstand

Im Alter von 28 Tagen wurden alle Probekörper für weitere 21 Tage bei 20°C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagert mit dem Ziel, etwa den gleichen Feuchtezustand der Probekörper vor dieser Beständigkeitsprüfung zu realisieren. Zusätzlich wurden die Probekörper der Lagerungsart C nach den 28 Frost-Tau-Wechseln für weitere 21 Tage bei 20°C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit deponiert, um den relativen E-Modul bei annähernd gleichem Feuchtezustand der Proben zu bestimmen.

Die Prüfung des FTSW erfolgte nur für die Mörtel, welche mit den thermoplastischen Polymeren modifiziert wurden, da sich diese PCC ohnehin beständiger gegen eine Temperatur-Wechselbeanspruchung erwiesen (Siehe Kapitel 6.2.6 Haftverbund). Bestimmt wurden die NaCl-Lösungsaufnahme, die Abwitterung und der relative dynamische E-Modul bis zu 28 Frost-Tau-Wechseln. Die NaCl-Lösungsaufnahme (L) wurde in kg/m² berechnet und ist damit unabhängig von der Geometrie der Probekörper. In den nachfolgenden Tabellen ist dieser Wert für die Aufnahme nach 7 Tagen (L₇), d.h. vor der Frostbelastung und nach 28 Frost-Tau-Wechseln bzw. 21 Tagen (L₂₁) angegeben. Weiterhin sind die Abwitterung (A) in g/m² und der relative dynamische E-Modul (E) in % nach 28 Frost-Tau-Wechseln aufgeführt.

Tabelle 4.11: Ergebnisse der Frostbeständigkeitsprüfung der CEM I 42,5 R - Mörtel

Mörtelbezeichnung	p/z-Wert	Lagerung	w/z = 0,35				w/z = 0,40				w/z = 0,50			
			L ₇	L ₂₁	A	E	L ₇	L ₂₁	A	E	L ₇	L ₂₁	A	E
0-Probe	0	A	0,30	0,78	458,4	99,4	0,45	1,26	1013	98,9	1,01	2,61	4151	98,9
		B	0,53	1,41	330,2	100	0,75	2,11	859,5	102	2,97	6,54	3866	90,9
		C	0,45	0,79	222,6	99,1	0,51	1,14	193,0	98,7	1,84	3,91	1342	92,2
PCC 2	0,15	A	0,51	0,9	75,4	102	0,53	1,03	82,2	101	0,70	1,61	125,6	101
		B	0,27	0,70	47,0	101	0,38	1,01	46,7	104	0,74	2,35	59,8	104
		C	0,23	0,64	45,0	99,9	0,35	0,88	40,2	99,4	0,57	1,75	65,4	100
PCC 3	0,15	A	0,68	1,06	114,7	101	0,70	1,32	114,3	99,7	2,33	4,47	245,5	99,9
		B	0,37	0,93	84,5	104	0,62	1,82	74,3	104	1,91	4,53	77,8	100
		C	0,35	0,87	89,3	98,9	0,47	1,37	73,4	102	0,85	2,66	89,2	102
PCC 4	0,15	A	0,46	0,80	131,3	102	0,68	1,07	189,6	101	1,24	2,19	1950	97,6
		B	0,52	1,07	127,5	102	0,68	1,98	332,5	102	1,53	4,59	1243	98
		C	0,30	0,76	116,7	101	0,39	1,05	102,3	101	0,71	2,60	1289	92,7

Tabelle 4.12: Ergebnisse der Frostbeständigkeitsprüfung der CEM III/A 42,5 - Mörtel

Mörtel- bezeich- nung	p/z- Wert	La- ge- rung	w/z = 0,35				w/z = 0,40				w/z = 0,50			
			L ₇	L ₂₁	A	E	L ₇	L ₂₁	A	E	L ₇	L ₂₁	A	E
0-Probe	0	A	0,73	1,23	346,7	101	1,10	1,78	605,0	99,6	1,01	2,61	3112	99,6
		B	1,91	3,18	299,1	103	2,50	4,50	893,9	104	8,23	11,73	7201	26,3
		C	1,07	1,87	370,4	101	1,85	2,54	774,4	101	3,68	4,89	1979	98,3
PCC 2	0,15	A	0,57	1,25	306,4	100	1,07	2,48	530,3	101	2,19	4,04	997,2	98,0
		B	0,73	2,45	81,0	99,3	1,20	4,76	71,1	103	2,52	6,90	66,4	104
		C	0,66	1,68	150,4	101	0,90	2,681	261,1	99,5	2,46	5,51	701,0	100
PCC 3	0,15	A	0,67	1,29	136,9	101	0,56	1,97	271,4	102	1,35	3,96	544,4	101
		B	0,48	1,23	93,7	103	1,01	2,46	94,6	103	2,08	4,85	94,5	103
		C	0,51	1,47	146,0	103	0,94	2,75	352,1	103	4,59	8,53	1055	106
PCC 4	0,15	A	0,44	1,43	173,9	98,8	0,70	2,20	430,0	96,4	1,76	4,03	3269	84,1
		B	0,84	2,28	427	101	1,10	2,55	939,5	102	1,16	3,12	1547	101,5
		C	0,57	1,73	328	102	1,62	3,47	890,1	99,6	1,64	5,74	2488	72,0

Bei Betrachtung der Aufnahmemengen an NaCl-Lösung fällt auf, dass nur die Trockenlagerung bei den Vergleichsproben mit dem w/z von 0,50 zu relativ großen Werten führt, was sich auch negativ in deren Frostbeständigkeit widerspiegelt. Die Aufnahmemengen an NaCl-Lösung der PCC liegen prinzipiell in der gleichen Größenordnung, d.h. die PCC sind nicht so hydrophob wie zuvor vermutet wurde.

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen die NaCl-Lösungsaufnahme und die Abwitterung der Mörtel mit einem w/z-Wert von 0,50, welche teilweise diese Prüfung nicht bestanden haben. Ab einer Zeit von 12,96 h^{0,5} (dies entspricht dem Zeitpunkt nach dem 7tägigen kapillaren Saugen) wurden die Mörtel den FTSW ausgesetzt. Nach diesem Punkt, d.h. mit den ersten Frost-Tau-Wechseln ist generell ein deutlicher Anstieg der NaCl-Lösungsaufnahme zu verzeichnen, die dann relativ gleichförmig verläuft.

Es wird davon ausgegangen, dass der kritische Sättigungsgrad [87] für die CEM III/A 42,5 - Mörtel, die einen wesentlichen Abfall des relativen E-Moduls aufweisen, erreicht wurde. Die relativen dynamischen E-Moduln betragen nach 14 FTSW für die trocken gelagerte Vergleichsprobe noch 70 % und für den PCC 4 der Lagerung C noch über 85 %. Da die dynamischen E-Moduln aber während der Befrostung nur nach 14 und 28 FTSW bestimmt wurden, konnte der genaue Zeitpunkt, wann der kritische Sättigungsgrad erreicht wurde, nicht erkannt werden. In den Kurven der NaCl-Lösungsaufnahme ist ebenfalls kein markanter Punkt festzustellen, denn es wurde erwartet, dass mit Erreichen des kritischen Sättigungsgrades aufgrund der eintretenden Gefügezerstörungen die Aufnahme an NaCl-Lösung erheblich zunimmt.

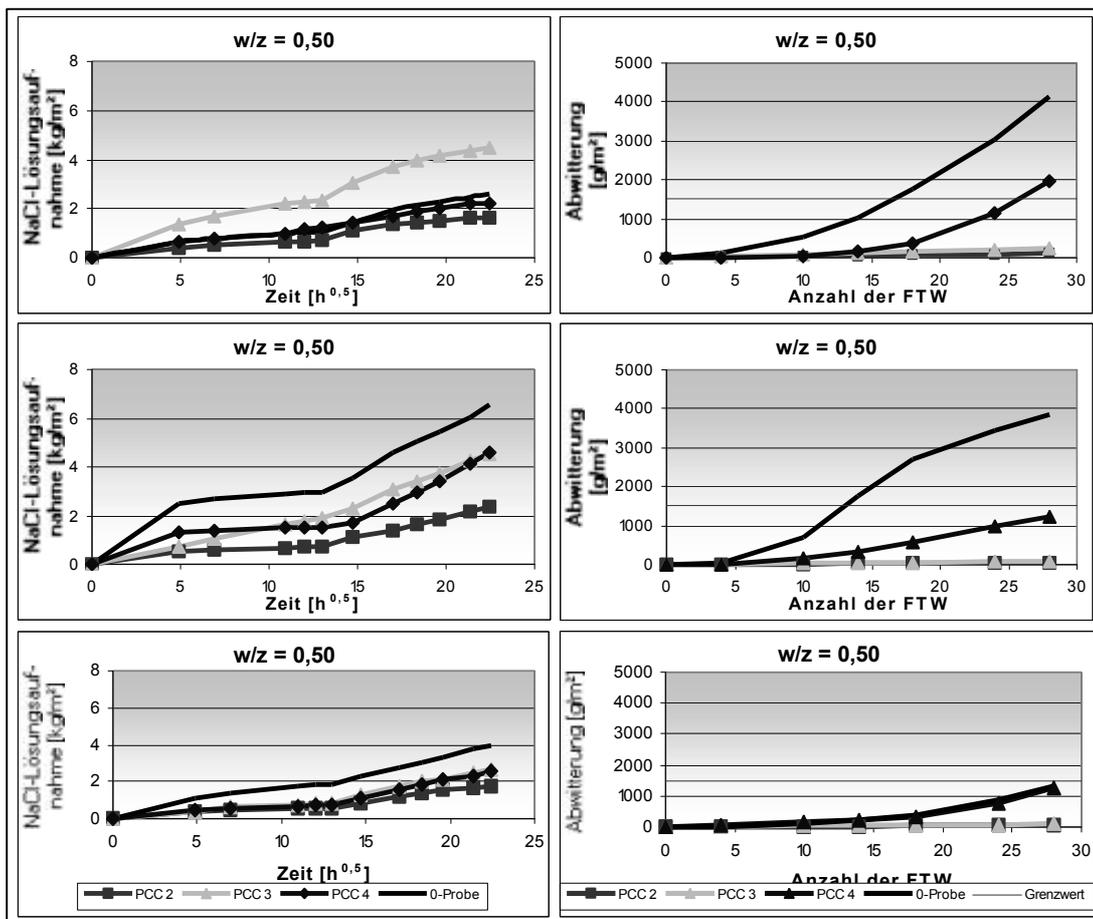


Abbildung 4.52: Kennwerte der CEM I 42,5 R - Mörtel während 28 FTSW

links: NaCl-Lösungsaufnahme rechts: Abwitterung
 oben: Unterwasserlagerung
 mittig: Trockenlagerung
 unten: Unterwasser-/Trockenlagerung

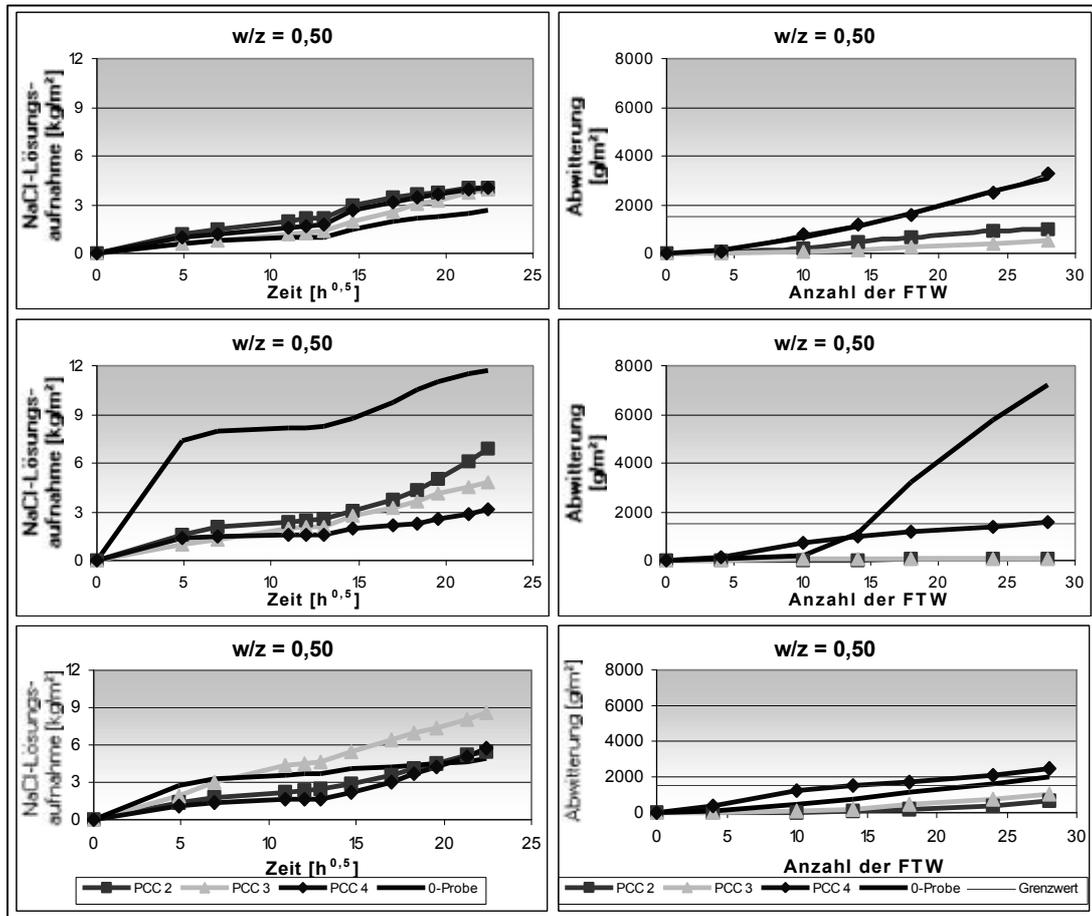


Abbildung 4.53: Kennwerte der CEM III/A 42,5 – Mörtel

links: NaCl-Lösungsaufnahme rechts: Abwitterung
 oben: Unterwasserlagerung
 mittig: Trockenlagerung
 unten: Unterwasser-/Trockenlagerung

Wenn im Mörtel genug Ausdehnungsraum zur Verfügung steht, ist eine hohe NaCl-Lösungsaufnahme nicht zwangsläufig mit einer starken Abwitterung bzw. inneren Gefügeschädigung verbunden. Dies wurde insbesondere für einen Teil der porösen PCC 3 festgestellt.

Erhebliche innere Gefügeschädigungen, verbunden mit hohen Abwitterungen wurden nur für die trocken gelagerte, also nicht weiter nachbehandelte Vergleichsprobe des CEM III/A 42,5 (w/z = 0,50) und den PCC 4 dieses Zementes mit hohem w/z-Wert der Lagerung C ermittelt. Für die PCC 4 des CEM I 42,5 R analoger Zusammensetzung und Lagerungen zeichnet sich eine vergleichbare Tendenz ab, obwohl keine innere Schädigung vorliegt. Die Vergleichsprobe des CEM I 42,5 R bei Trockenlagerung und einem w/z-Wert von 0,5 besteht mit über 3800g/m² Abwitterung diese Prüfung nicht,

die innere Gefügeschädigung ist mit einem Abfall des relativen dynamischen E-Moduls auf ca. 90 % geringfügig.

Da der Feuchtezustand der Proben Einfluss auf die Gefügedichte und damit den dynamischen E-Modul der Mörtel hat, wurde für die Mörtel der Lagerung C daher 3 Wochen nach der Frostbelastung der dynamische E-Modul bestimmt. Hierfür wurde an den gleichen Probekörpern, an welchen die dynamischen E-Moduln gemäß CIF-Test bestimmt wurden, die dynamischen E-Moduln durch direkte Ankopplung an Luft bestimmt [194]. Bei der Auswertung wurden die so bestimmten dynamischen E-Moduln vor dem kapillaren Saugen der NaCl-Lösung 100 % gesetzt und die dynamischen E-Moduln vor der Frostbelastung, nach 14 und 28 Frost-Tau-Wechseln und nach den weiteren 3 Wochen Lagerung bei 20°C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit wurden dazu ins Verhältnis gesetzt. Die mit den unterschiedlichen Verfahren bestimmten E-Moduln können sich um bis zu 20 % voneinander unterscheiden.¹ Nur für den PCC 4 des CEM III/A 42,5 beträgt die Differenz ca. 25 % und ist vermutlich auf Ablösungen der Ummantelung der Probekörper zurückzuführen.

Die Ergebnisse der Ermittlung der relativen dynamischen E-Moduln sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 4.13: Vergleich der relativen E-Moduln [%] der Mörtel der Lagerung C

Mörtel- bezeich- nung	p/z- Wert	w/z- Wert	CEM I 42,5 R - Mörtel				CEM III/A 42,5 - Mörtel			
			1*	2*	3*	4*	1*	2*	3*	4*
0-Probe	0	0,35	100,5	101,3	101,0	102,3	102,3	103,4	103,9	105,4
		0,40	100,9	100,8	101,5	101,9	103,5	105,2	105,6	115,3
		0,50	101,5	98,5	95,7	97,5	104,6	105,1	104,2	109,1
PCC 2	0,15	0,35	100,6	102,1	100,9	105,7	100,7	102,1	101,5	103,8
		0,40	100,2	102,0	101,1	111,4	100,6	102,5	102,1	105,9
		0,50	101,5	102,9	102,0	118,5	101,3	104,0	103,8	111,7
PCC 3	0,15	0,35	100,5	102,2	100,3	101,1	100,1	102,6	99,8	107,2
		0,40	104,2	101,6	101,1	101,6	99,5	102,2	99,7	105,3
		0,50	101,5	102,8	101,2	105,5	99,7	103,0	101,2	115,9
PCC 4	0,15	0,35	101,5	101,6	101,3	103,0	101,2	101,4	101,0	101,4
		0,40	101,0	101,3	101,1	101,6	100,8	100,4	98,2	98,7
		0,50	101,3	99,3	97,2	98,8	102,3	98,8	96,9	98,8

* 1: nach kapillarem Saugen; 2: nach 14 Frost-Tau-Wechseln; 3: nach 28 Frost-Tau-Wechseln;
4: nach weiteren 3 Wochen

Generell wurde für die Mörtel ein Ansteigen des letzten Wertes der relativen dynamischen E-Moduln gemessen. Dies würde bedeuten, dass das Gefüge der Mörtel

¹ persönliche Information von W. Erfurt, Bauhaus-Universität Weimar

dichter geworden ist bzw. die ohnehin geringen Gefügeschädigungen ausheilen konnten. Ursachen hierfür werden die weiter fortgeschrittene Hydratation oder auch die Carbonatisierung sein, wobei letztere für den Zeitraum von 3 Wochen eine untergeordnete Rolle spielt. Während der Frost-Tau-Wechsel haben sich die Vorgänge Gefügeverdichtung durch Hydratation und Gefügauflockerung durch Spannungen infolge der Frost-Tau-Wechsel überlagert.

Die PCC weisen trotz der i.d.R. vergleichbaren NaCl-Lösungsaufnahmen geringere Abwitterungen als die Vergleichsmörtel auf. Ebenso ist eine wesentliche innere Schädigung der in dieser Arbeit betrachteten PCC auszuschließen. Der vergleichsweise hohe Kapillarporenanteil von i.d.R. mehr als 5 % führt bei den PCC nicht zum Versagen bei der Frost-Tausalz-Belastung. Da die Elastizitätsmoduln der PCC mit dem höheren Polymeranteil geringer sind als die der Vergleichsmörtel kann davon ausgegangen werden, dass die Spannungen, welche bei dieser Beständigkeitsprüfung im Gefüge entstehen, aufgenommen werden können. Die Polymerfilme wirken als Bewehrung im Mörtel. Wenn allerdings der Haftverbund zwischen organischer und anorganischer Matrix während der Prüfung verloren gegangen wäre, hätte sich dies in einem Abfall des dynamischen E-Moduls, also als innere Gefügeschädigung widerspiegeln müssen.

Für die PCC 4 ist eine geringfügige innere Schädigung abzuleiten. Eine Ursache hierfür wird die fehlende Verfilmung des Polymers sein, so dass das Polymer nicht die Funktion einer Bewehrung übernehmen kann. Andererseits sind die PCC 4 durch eine geringe Porosität im Bereich der Kapillar- und Luftporen gekennzeichnet, was einen zu geringen Ausdehnungsraum für das Eis und damit eine Schädigung zur Folge hat.

Ein Zusammenhang zwischen der chemischen Natur der modifizierenden Polymere und den Ergebnissen dieser Prüfung kann nicht aufgezeigt werden. Die Lieferform der Polymere und damit zwangsläufig die Additive bestimmen die Struktur und damit die Beständigkeit der Mörtel. Das Vermögen der Polymere Filme zu bilden, die Spannungen im Gefüge aufnehmen können bzw. das Gefüge zusammenhalten und als innere Bewehrung dienen, ist für die Frost-Tausalz-Beständigkeit der PCC eine weitere wesentliche Voraussetzung. Durch die Bestimmung von Abwitterung und relativen dynamischen Elastizitätsmoduln gelingt es, die Frost-Tausalz-Beständigkeit von PCC, auch hinsichtlich einer inneren Gefügeschädigung, ausreichend zu beschreiben.

Insgesamt erfüllen alle PCC-Systeme trotz Verzicht auf LP-Mittel die Abnahmekriterien für das CDF- und CIF-Prüfverfahren, auch bei w/z-Werten von 0,50.

4.2.4 Chemische Beständigkeit

Nachfolgend wird auf die Ergebnisse der Bestimmung der Chlorideindringtiefe, der Beständigkeit gegen sulfathaltiges Wasser und gegen Schwefelsäure mit einem pH-Wert von 2 entsprechend den Prüfungen nach Kapitel 5.2.4 eingegangen.

▪ Chlorideindringtiefe

In den folgenden Tabellen sind die Gehalte an wasserlöslichem Chlorid in % für die PCC mit einem p/z-Wert von 0,15 und für die entsprechenden Vergleichsmörtel aufgeführt, welche bis zu einer Tiefe von 3 cm mit dem Bohrmehlverfahren bestimmt wurden.

Insbesondere der hohe Anteil zugänglicher Porosität der PCC 2 und PCC 3 sind für deren geringere Widerstandsfähigkeit gegen die Chloridlösung maßgeblich. Die dichteren Gefüge der PCC 1 und PCC 4 führen bei dieser Prüfung zu den besseren Ergebnissen. Die Filmbildung der Polymere ist offensichtlich von untergeordneter Bedeutung. Die Bedingungen für den Flüssigkeitstransport, also die zugängliche Porosität sind entscheidend. Dieser Kennwert hängt bei den PCC von den Additiven der Polymere ab. Die Redispersionspulver führen ohne die Verwendung von Entschäumern zu einem deutlich gesteigerten Lufteintrag und damit höheren Porosität.

Grundsätzlich gilt, dass bei einem niedrigen w/z-Wert und einer guten Nachbehandlung (gemischte Lagerung bzw. Unterwasserlagerung) eine ausreichende Widerstandsfähigkeit auch ohne Modifizierung für beide Zemente erzielt wird. Lediglich der trocken gelagerte Vergleichsmörtel des CEM III/A 42,5 mit hohem w/z-Wert weist vergleichsweise hohe Chloridionen-Aufnahmen auf, was durchaus den Erwartungen entspricht.

Tabelle 4.14: Chloridgehalte [$\cdot 10^{-2}\%$] der CEM I 42,5 R - Mörtel

Mörtel- bezeich- nung	p/zWert	Lagerung	w/z = 0,35						w/z = 0,40						w/z = 0,50					
			Bohrtiefe [mm]						Bohrtiefe [mm]						Bohrtiefe [mm]					
			5	10	15	20	25	30	5	10	15	20	25	30	5	10	15	20	25	30
0-Probe	0	A	43	13	3	3	3	6	44	14	4	3	3	5	52	27	7	3	3	3
		B	46	17	3	3	3	3	56	22	5	3	3	6	56	30	15	3	3	6
		C	43	20	5	3	3	4	48	11	5	3	4	4	55	30	10	4	9	5
PCC 1	0,15	A	47	16	1	0	0	0	48	23	3	0	0	0	49	26	8	1	0	0
		B	58	23	2	0	0	0	53	31	8	0	0	0	46	22	4	1	0	0
		C	50	25	5	0	0	0	59	26	5	1	0	0	22	18	3	0	0	0
PCC 2	0,15	A	43	18	1	0	0	0	40	22	2	0	0	0	45	26	4	1	1	0
		B	42	14	0	0	0	0	48	23	2	0	0	0	42	32	14	4	0	0
		C	47	21	1	0	0	0	52	23	1	0	0	0	50	33	9	1	0	0
PCC 3	0,15	A	59	27	2	2	0	0	71	39	7	1	0	0	59	39	20	4	1	1
		B	63	26	5	1	1	1	63	39	11	3	2	2	50	53	40	35	29	23
		C	53	27	2	1	0	0	61	47	17	2	1	0	61	48	34	20	7	2
PCC 4	0,15	A	41	28	2	0	0	0	43	27	11	0	0	0	45	24	10	0	1	0
		B	43	24	2	1	1	0	39	27	0	1	1	0	38	29	5	9	2	1
		C	43	17	1	0	0	0	43	25	2	0	0	0	42	33	9	0	0	0

Tabelle 4.15: Chloridgehalte [$\cdot 10^{-2}\%$] der CEM III/A 42,5 - Mörtel

Mörtel- bezeich- nung	p/zWert	Lagerung	w/z = 0,35						w/z = 0,40						w/z = 0,50					
			Bohrtiefe [mm]						Bohrtiefe [mm]						Bohrtiefe [mm]					
			5	10	15	20	25	30	5	10	15	20	25	30	5	10	15	20	25	30
0-Probe	0	A	33	15		0	0	0	44	13	0	1	1	1	45	12	0	1	1	1
		B	46	20	1	0	0	0	44	27	7	1	1	0	48	38	30	25	25	16
		C	42	14	1	0	0	0	51	17	1	0	0	0	62	39	5	1	1	0
PCC 1	0,15	A	28	1	0	0	0	0	35	6	0	0	1	0	37	11	0	0	0	0
		B	35	6	0	0	0	0	34	5	0	0	0	0	32	23	10	4	2	3
		C	35	4	0	0	0	0	35	6	0	0	0	0	37	13	0	0	0	0
PCC 2	0,15	A	58	16	2	1	0	1	53	14	2	1	0	1	62	34	8	4	0	0
		B	41	4	1	1	0	1	39	14	0	1	1	1	47	32	18	11	5	3
		C	44	14	2	2	1	2	37	14	2	1	1	1	46	35	23	7	1	1
PCC 3	0,15	A	57	26	2	2	2	1	58	39	18	2	3	3	63	58	39	15	6	8
		B	53	25	2	1	0	1	98	41	25	3	2	1	56	56	67	62	45	37
		C	62	26	5	2	2	1	58	36	6	3	1	3	65	62	53	47	40	25
PCC 4	0,15	A	25	2	0	0	1	0	29	5	0	3	2	0	34	12	1	2	2	0
		B	29	4	0	0	1	0	30	8	0	1	1	0	38	17	0	1	1	0
		C	32	3	0	0	0	0	32	1	3	1	0	0	38	13	1	1	0	0

▪ Beständigkeit gegen sulfathaltiges Wasser

Die Ermittlung des Sulfatwiderstandes mittels der in Kapitel 3.2.4 beschriebenen Prüfung ist aufgrund der hohen Schwankungen der Einzelwerte relativ schwierig. Die Beurteilung der Sulfatbeständigkeit anhand der Längenänderung von Flachprismen über den Einlagerungszeitraum ist sicherlich eine elegantere Methode [195].

Diese Beständigkeitsuntersuchung wurde nur für die extremen Expositionen, d.h. für die trocken und die unter Wasser gelagerten Mörtel durchgeführt. Der Sulfatwiderstand wird bei diesem Prüfverfahren durch den Quotienten der Biegezugfestigkeit der in der Sulfatlösung und der zeitgleich in Wasser gelagerten Mörtelproben ausgedrückt. Die Widerstandsfähigkeit ist ausreichend, wenn der Quotient nicht weniger als 0,7 beträgt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind für die PCC mit höherem Polymergehalt und die Vergleichsproben nachfolgend grafisch dargestellt.

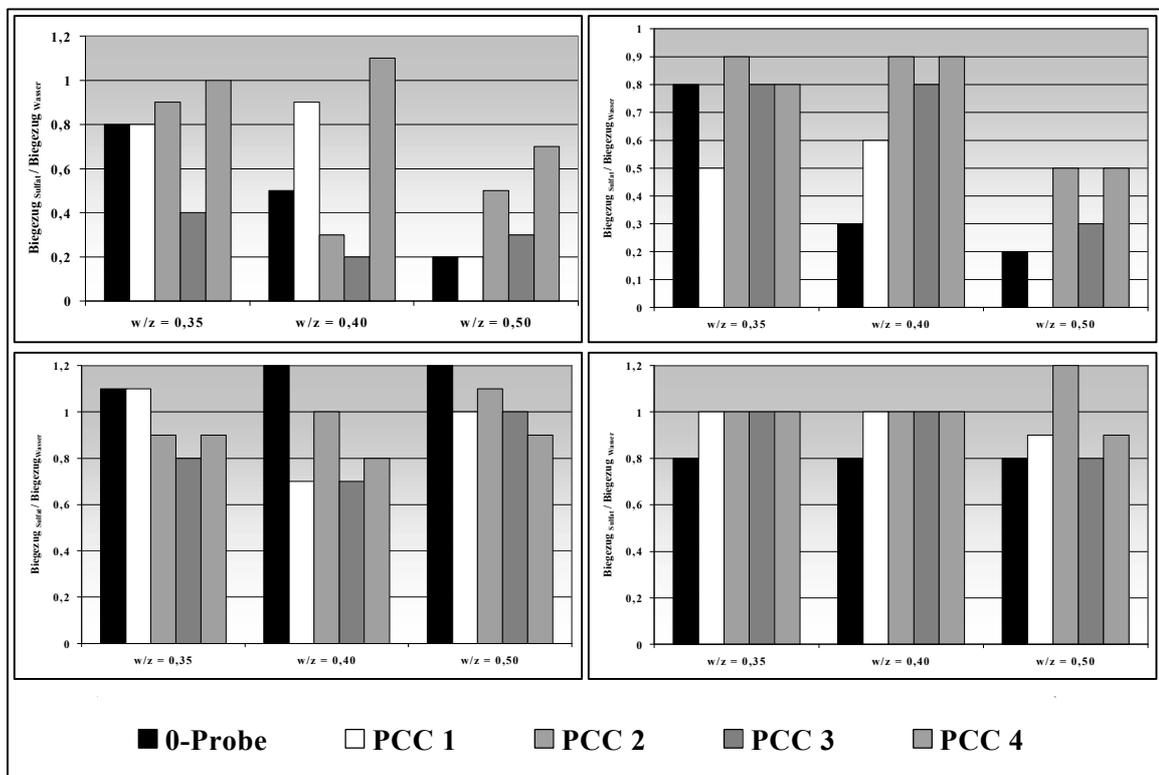


Abbildung 4.54: Relative Biegezugfestigkeiten nach der Sulfatlagerung

links: CEM I 42,5 R – Mörtel

rechts: CEM III/A 42,5 – Mörtel

oben: Unterwasserlagerung

unten: Trockenlagerung

Die bis zur Einlagerung in die Sulfatlösung trocken vorgelagerten Proben bestanden generell diese Prüfung. Gemäß der Prüfvorschrift sind die Proben bis zur Einlagerung in die Sulfatlösung bzw. Wasser nach dem Entschalen in Wasser zu lagern. Für eine Differenzierung der Beständigkeit der trocken vorgelagerten Mörtel reichte die Prüfzeit

von 56 Tagen nicht aus, da die Schädigung durch den Sulfatangriff überlagert wurde durch die nachträgliche Hydratation der Mörtel sowohl in Wasser als auch in der wässrigen Sulfatlösung. Ein weiterer Aspekt ist, dass das Gefüge dieser Mörtel nicht so dicht ist wie das der unter Wasser vorgelagerten Proben. Sich bildendem Ettringit bzw. Gips stand genügend Raum zur Verfügung, so dass keine Spannungen bzw. Gefügeschädigungen (z.B. Rissbildung) auftraten.

Für die unter Wasser vorgelagerten Mörtel gilt, dass mit steigendem w/z-Wert die Widerstandsfähigkeit abnimmt. Bei einem w/z-Wert von 0,50 wurde für alle Mörtel kein ausreichender Sulfatwiderstand erzielt. Durch die Kunststoffmodifizierung werden die Mörtel der beiden Zemente unterschiedlich beeinflusst. Auf die Porenstruktur bzw. die Gesamtporosität kann dies nicht allein zurückgeführt werden. Lediglich das dichte Gefüge der Mörtel des CEM I 42,5 R ist eine hinreichende Erklärung. Die als beständig einzuordnenden PCC des CEM III/A 42,5, welche mit Redispersionspulvern hergestellt wurden, weisen beispielsweise eine höhere zugängliche Porigkeit auf als der PCC 1 dieses Zementes.

▪ **Beständigkeit gegen Schwefelsäure pH = 2**

Die Einwirkung von Schwefelsäure ist ein äußerer, lösender Sulfatangriff. In den nachfolgenden Diagrammen der Abbildung 4.55 sind die Massenänderungen der Mörtel nach 35tägiger Einlagerung dargestellt.

Insgesamt ist die Beständigkeit gegen die Schwefelsäure mit einem pH-Wert von 2 als gut einzuschätzen. Während für die CEM I 42,5 R – Mörtel generell eine Massenzunahme zu verzeichnen war, wurde für die CEM III/A 42,5 – Vergleichsmörtel mit w/z-Wert von 0,50 ausnahmslos und für diese Vergleichsmörtel ungünstigerer Lagerungen (Trockenlagerung und Unterwasser-/Trockenlagerung) eine Massenabnahme bestimmt, welche als gering einzustufen ist.

Mittels Elektronenmikroskopie wurde nach der Einlagerung vorrangig Gips, aber auch Ettringit im Gefüge, hauptsächlich in den Poren der Mörtel gefunden. Die Mörtel der Redispersionspulver, welche eine höhere zugängliche Porosität besitzen, sind durch vergleichsweise hohe Massenzunahmen gekennzeichnet, welche auf die Einlagerung von Gips und Ettringit zurückzuführen sind.

Eine Abhängigkeit der Beständigkeit gegen Schwefelsäure von der chemischen Natur oder dem Filmbildungsvermögen der Polymere wird nicht gesehen, lediglich von der Dichtigkeit des Gefüges.

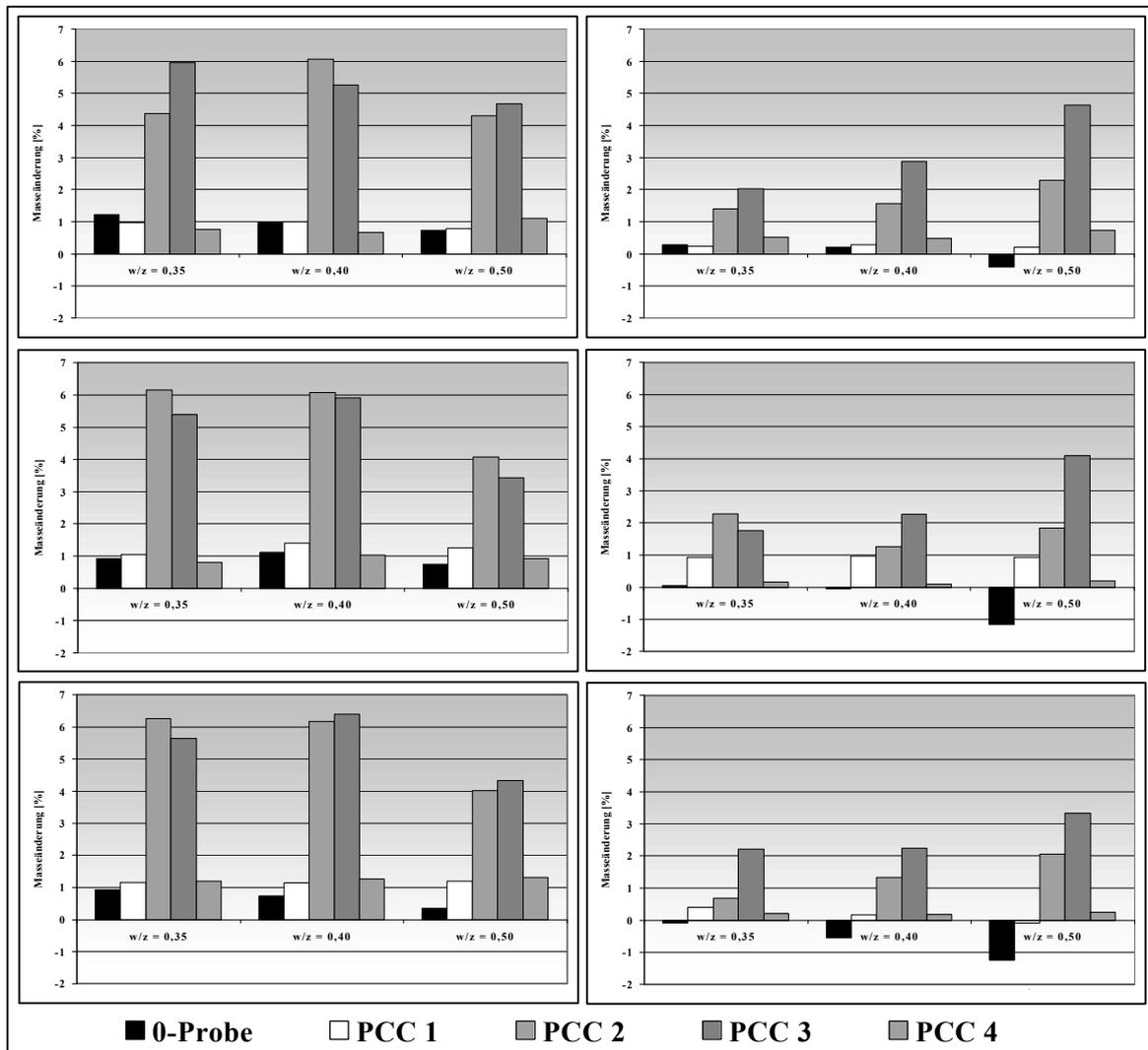


Abbildung 4.55: Masseänderung [%] nach der Säurelagerung

links: CEM I 42,5 R – Mörtel

rechts: CEM III/A 42,5 – Mörtel

oben: Unterwasserlagerung

mittig: Trockenlagerung

unten: Unterwasser-/Trockenlagerung

4.2.5 Carbonatisierungswiderstand

Die Carbonatisierungstiefe wurde an den für die Festigkeitsermittlung hergestellten Probekörpern gemäß Kapitel 5.2.4 ermittelt. Nach den Technischen Regelwerken [7, 8] soll die Carbonatisierungstiefe 90 Tage alter PCC nicht mehr als 2 mm betragen. Für die untersuchten PCC werden nachfolgend die Carbonatisierungstiefen der 90 Tage alten Proben gegenübergestellt.

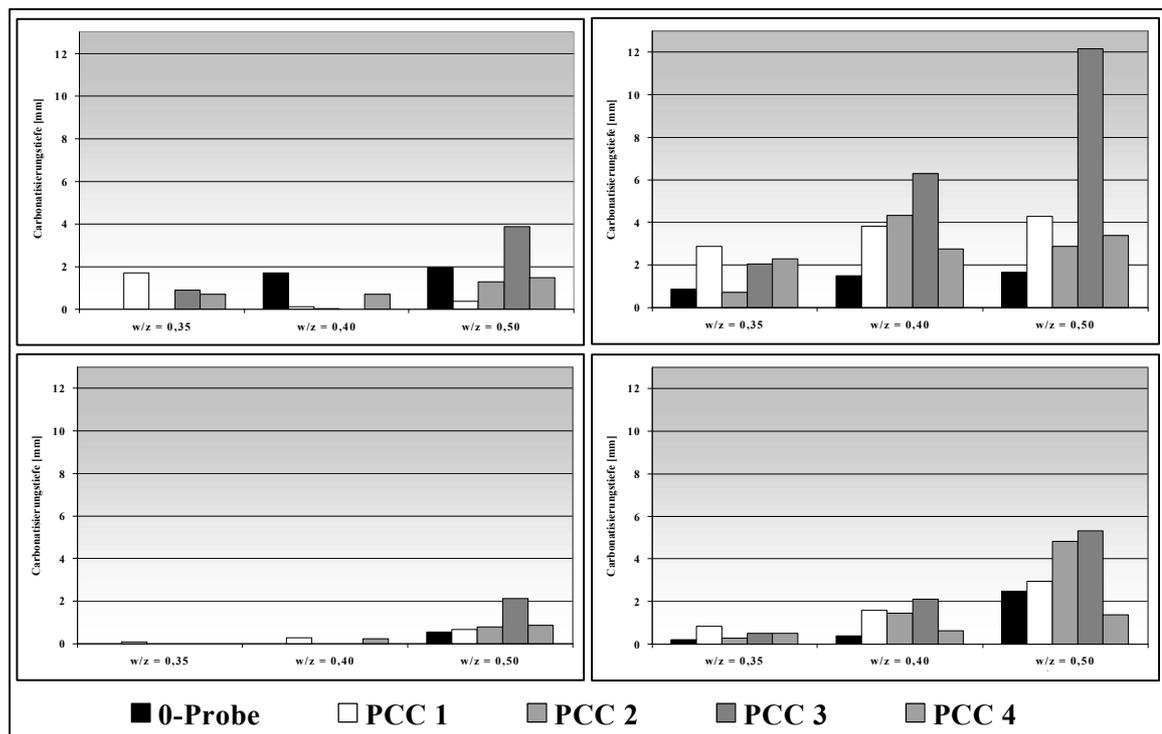


Abbildung 4.56: Carbonatisierungstiefen [mm] der 90 Tage alten Mörtel

links: CEM I 42,5 R – Mörtel

rechts: CEM III/A 42,5 – Mörtel

oben: Trockenlagerung

unten: Unterwasser-/Trockenlagerung

Die unter Wasser gelagerten Proben wiesen im Untersuchungszeitraum erwartungsgemäß keine Carbonatisierung auf. Durch die Modifizierung wird mit steigendem w/z-Wert der Carbonatisierungswiderstand der Mörtel gesenkt, insbesondere trifft dies für die trocken gelagerten CEM III/A 42,5 – Mörtel zu, deren Gefügeausbildung bezüglich einer schlechten Nachbehandlung wesentlich empfindlicher reagiert. Die Erhöhung der Porigkeit mit steigendem w/z-Wert ist ein weiterer Aspekt. Die Redispersionspulver bewirken in der Regel den schlechtesten Carbonatisierungswiderstand der Mörtel.

Bezüglich der Auswirkungen von w/z-Wert, Zementsorte und Nachbehandlung auf den Carbonatisierungswiderstand sind für die PCC die gleichen Aussagen zu treffen wie für die unmodifizierten Mörtel (Kapitel 2.1.1).

4.2.6 Haftverbund

Die Verbunduntersuchungen wurden nur mit ausgewählten Systemen durchgeführt. Aufgrund der guten Verarbeitbarkeit wurden die Mörtel mit einem w/z-Wert von 0,40 und dem p/z-Wert von 0,15 bzw. 0 verwendet. Die Klimawechsellagerung und die Prüfung der Haftzugfestigkeit wurden entsprechend Kapitel 3.2.2 durchgeführt. Der Test gilt nach den Regelwerken [7, 8] als bestanden, wenn der Mittelwert mindestens 1,5 N/mm² beträgt, wobei der kleinste Einzelwert nicht niedriger als 1,0 N/mm² sein darf. Wegen der extremen Schwankungen der Einzelwerte wurde auf die Bildung von Mittelwerten verzichtet. Zum Teil hatten sich die Platten flächig vom Grundkörper gelöst, teilweise lösten sich die zu prüfenden PCC beim Bohren der Ringnut. Diese Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen mit einem Strich gekennzeichnet.

Die RILI-SIB [7] unterscheidet folgende Brucharten:

- B Versagen im Beton
- M Versagen im Mörtel
- AM Versagen in der Bindeebene Mörtel / Beton.

Tabelle 4.16: Haftzugfestigkeit [N/mm²] der CEM I 42,5 R - Mörtel

Mörtel- bezeich- nung	p/z-Wert	Platte Nr.	Messstelle bzw. Bruchart									
			1	Bruch- art	2	Bruch- art	3	Bruch- art	4	Bruch- art	5	Bruch- art
0-Probe	0	1	2,3	M	1,3	M	3,2	M	4,0	M	1,1	M
		2	0,5	M	1,0	M	2,2	M	0,9	M	1,7	M
PCC 1	0,15	1	0,67	M/AM	0,38	M/AM	0,08	M/AM	0,45	M/AM	0,0	AM
		2	1,43	M/AM	1,61	M	1,31	M	0,62	M/AM	0,28	M/AM
PCC 2	0,15	1	2,0	M/AM	3,4	M	1,4	M/AM	1,7	M/AM	2,6	M/AM
		2	3,1	M/AM	2,1	M/AM	1,7	AM	1,8	M/AM	3,2	M/AM
PCC 3	0,15	1	1,1	M/AM	0,8	M/AM	1,2	M/AM	0,1	M/AM	0,5	M/AM
		2	-	AM	-	AM	-	AM	-	AM	-	AM
PCC 4	0,15	1	2,9	M/B/ AM	3,8	M/B/ AM	1,2	M/B/ AM	1,3	M/B/ AM	3,8	B
		2	3,6	M/B	3,8	B	3,4	B	4,1	M/B/ AM	3,8	B

Tabelle 4.17: Haftzugfestigkeit [N/mm²] der CEM III/A 42,5 - Mörtel

Mörtel- bezeich- nung	p/z-Wert	Platte Nr.	Messstelle bzw. Bruchart									
			1	Bruch- art	2	Bruch- art	3	Bruch- art	4	Bruch- art	5	Bruch- art
0-Probe	0	1	2,51	AM/M	0,39	AM/B	4,15	AM/B	3,89	AM	0,40	AM
		2	-	AM	-	AM	-	AM	1,63	AM	-	AM
PCC 1	0,15	1	-	AM	-	AM	2,48	AM/M	-	AM	-	AM
		2	0,84	M/AM	1,58	B/M/ AM	2,90	AM/M	3,03	AM/M	0,07	AM
PCC 2	0,15	1	0,68	AM/M	1,74	M/AM	1,43	M/AM	4,24	B	2,35	AM/M
		2	-	AM	-	AM	-	AM	-	AM	-	AM
PCC 3	0,15	1	-	AM	-	AM	-	AM	-	AM	-	AM
		2	-	AM	-	AM	-	AM	-	AM	-	AM
PCC 4	0,15	1	3,73	B	3,40	B	3,80	M/B	3,81	M/B/ AM	1,87	M
		2	1,30	AM/M	3,27	B/AM	1,68	B/AM	3,53	B/M	1,17	B/AM

Die mit dem EP-System modifizierten Mörtel halten der Beanspruchung der Klima-wechsellagerung nicht ausreichend stand, obwohl EP-Systeme vielfältig als Kleber Anwendungen finden. Da das duroplastisch ausgehärtete EP-System relativ unempfindlich gegen die Einwirkung von Wasser ist, wird die thermische Belastung entscheidend für die resultierenden Eigenschaften der Mörtel sein. Vermutlich wird durch die Temperaturbelastung eine Alterung bzw. Versprödung des EP-Systems erzeugt, welche mit einer sich vermindernenden, ohnehin vergleichsweise geringeren Elastizität (dynamischer E-Modul) dieses ECC einher geht.

Die PCC 3 erwiesen sich generell als ungeeignet, obwohl das Polymer 3 speziell für die Herstellung von Fliesenklebern eingesetzt wird. Bei der wechselnden Belastung von Durchfeuchtung und Trocknung versagt der Verbund der Mörtel. Besonders kritisch ist die hohe Porigkeit dieses PCC in der Verbundzone zum Beton. Hinzu kommt der Aspekt, dass dieser Mörtel eine zähe Konsistenz aufwies und schlechter als die anderen Mörtel zu verarbeiten, d.h. zu verdichten war.

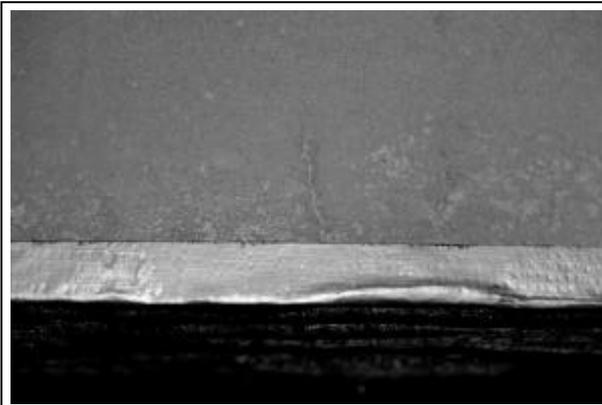
Lediglich die PCC 2 und PCC 4 erzielten ausreichende Ergebnisse. Diese Mörtel waren durch eine sehr gute Verarbeitbarkeit gekennzeichnet. Insbesondere die oberflächenaktiven Stoffe des Polymer 4 bewirkten eine Absenkung der Oberflächenspannung des Mörtels und eine gute Benetzung des Betons mit dem PCC 4. Dass sich eine

Mörtelplatte des PCC 2 - CEM III/A 42,5 während der Prüfung ablöste, wird auf deren Handhabung zurückgeführt.

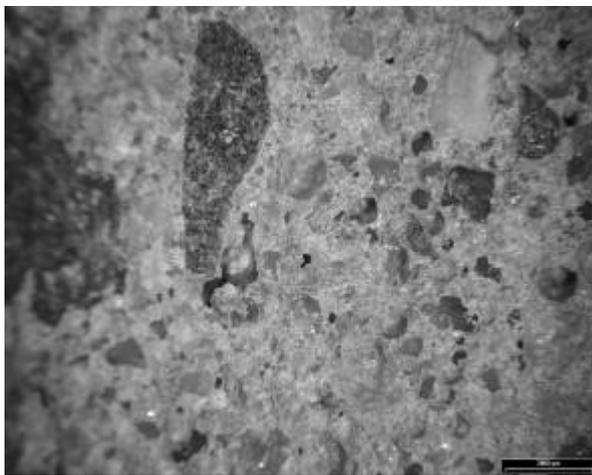
Nach der Prüfung wiesen alle Mörtel netzförmige Risse mit Rissweiten von kleiner als 0,1 mm auf. Die Mörtel, welche sich bereits während der Prüfung lösten (PCC 3) oder stellenweise Hohllagen aufwiesen, zeigten aufgrund dessen deutlich weniger Risse. Die Mörtel hingegen, welche sehr gute Verbundeigenschaften wegen der guten Klebeeigenschaften der in den PCC enthaltenen Polymere aufwiesen, waren durch eine Vielzahl von Rissen gekennzeichnet. Daraus ist zu schlussfolgern, dass die Rissbildungen durch Spannungen zwischen dem Untergrund und den Mörteln bei einem gleichzeitig guten Verbund hervorgerufen werden. Die PCC sind zwar durch niedrigere E-Moduln als die nicht modifizierten Mörtel gekennzeichnet, offensichtlich ist diese Elastizität allein aber noch nicht ausreichend. Obwohl die Haftzugfestigkeit der PCC 2 und 4 durch die Risse nicht beeinträchtigt wurde und die Rissweiten nach den Regelwerken nicht zu beanstanden sind, ist natürlich davon auszugehen, dass die Dauerhaftigkeit auf lange Sicht beeinträchtigt wird.

Die Brüche im Mörtel (M) fanden vorrangig in unmittelbarer Nähe der Verbundzone Mörtel – Beton statt. Aus diesem Grunde wurden insbesondere die Kontaktzonen mikroskopisch untersucht. Vor allem die mit Redispersionspulvern modifizierten Mörtel wiesen in diesem Bereich eine Vielzahl von Luftporen auf. Dass Luftporen Schwachstellen im Gefüge sind, ist eine bekannte Tatsache. Trotzdem kann der Verbund ausreichend sein, wenn der Kunststoff selbst sehr gute Klebeeigenschaften aufweist und die Porigkeit in dem Bereich der Verbundzone nicht zu groß ist.

Die nachfolgenden Abbildungen dokumentieren die Rissbilder nach der Klimawechselagerung sowie die Verbundzonen Mörtel – Beton anhand von Aufnahmen mit dem Auflicht-Mikroskop und mit dem Rasterelektronenmikroskop. Es wurden die Aufnahmen der CEM I 42,5 R – Mörtel ausgewählt, da sich für die CEM III/A 42,5 – Mörtel keine anderen Aspekte ergeben.

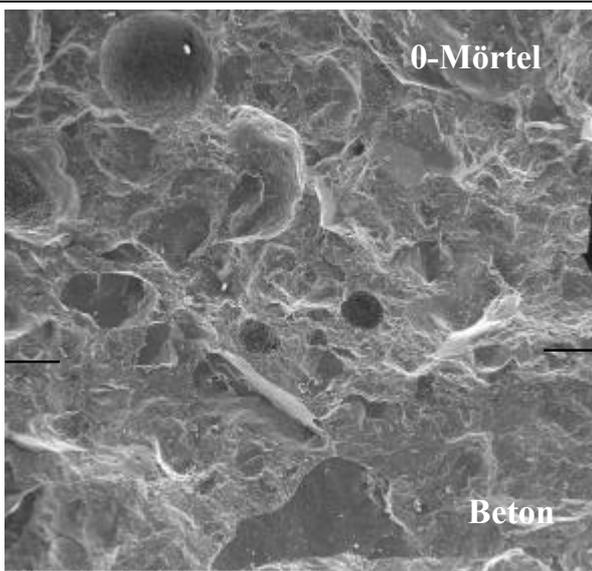


CEM I 42,5 R – 0-Probe



Beton

0-Mörtel



0-Mörtel

Beton

H28-1 Übergang Verbund (0,835k) 1mm

Abbildung 4.57: Gefüge der CEM I 42,5 R – Vergleichsprobe nach der Klimawechsellaagerung

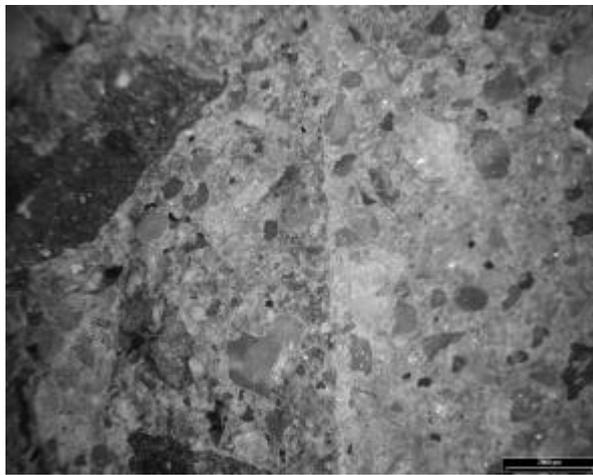
oben: Oberfläche

mittig: Auflichtmikroskopie-Aufnahme der Verbundzone

unten: REM-Aufnahme der Verbundzone



CEM I 42,5 R – PCC 1



Beton

PCC 1

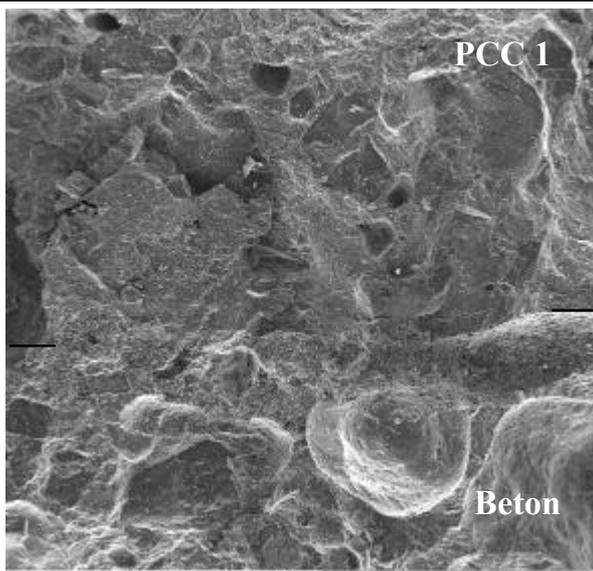
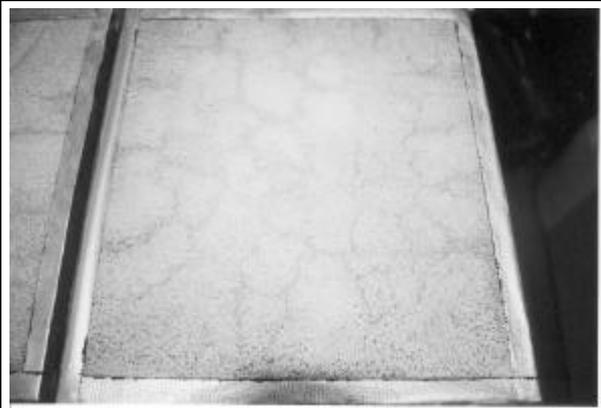


Abbildung 4.58: Gefüge des CEM I 42,5 R – PCC 1 nach der Klimawechsellagerung

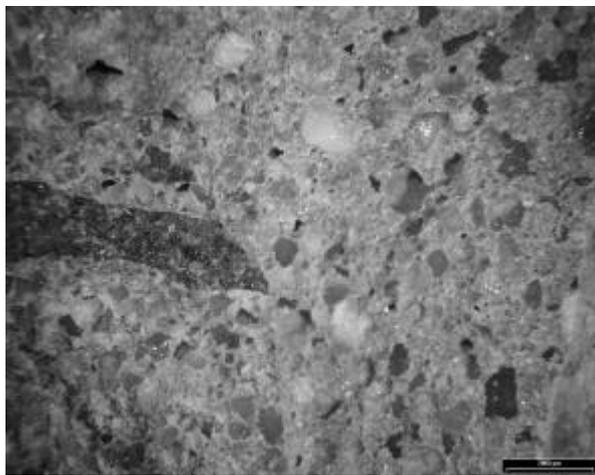
oben: Oberfläche

mittig: Auflichtmikroskopie-Aufnahme der Verbundzone

unten: REM-Aufnahme der Verbundzone

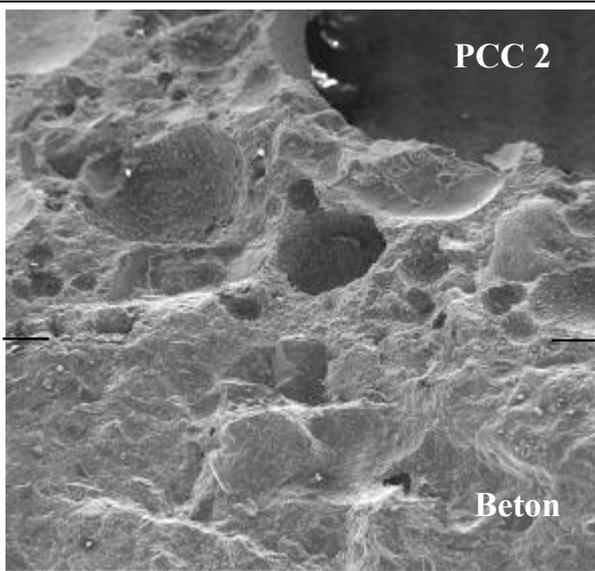


CEM I 42,5 R – PCC 2



Beton

PCC 2



PCC 2

Beton

HZZ-1 Übergang Verbund (0,835k) 1mm

Abbildung 4.59: Gefüge des CEM I 42,5 R – PCC 2 nach der Klimawechsellaagerung

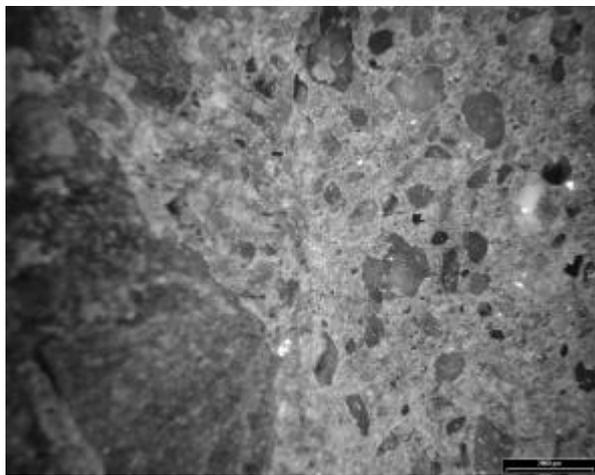
oben: Oberfläche

mittig: Auflichtmikroskopie-Aufnahme der Verbundzone

unten: REM-Aufnahme der Verbundzone

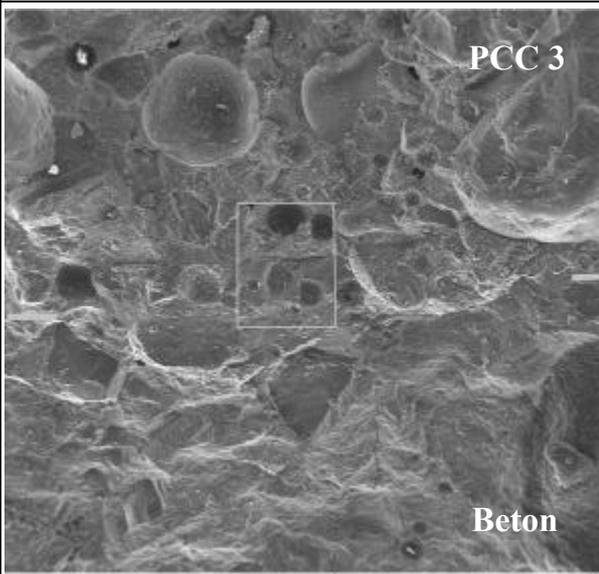


CEM I 42,5 R – PCC 3



Beton

PCC 3



PCC 3

Beton

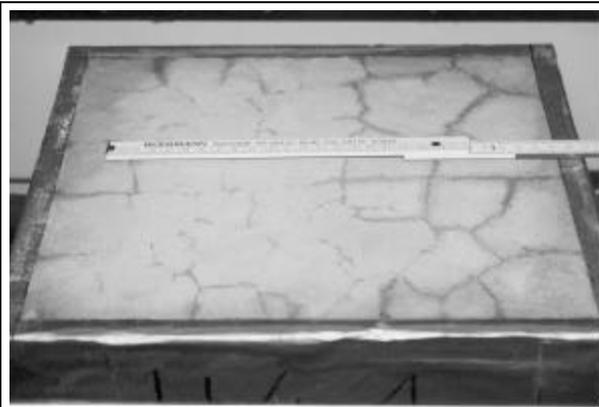
HZ3-1 Übergang Verbund (8,835k) 1mm

Abbildung 4.60: Gefüge des CEM I 42,5 R – PCC 3 nach der Klimawechsellaagerung

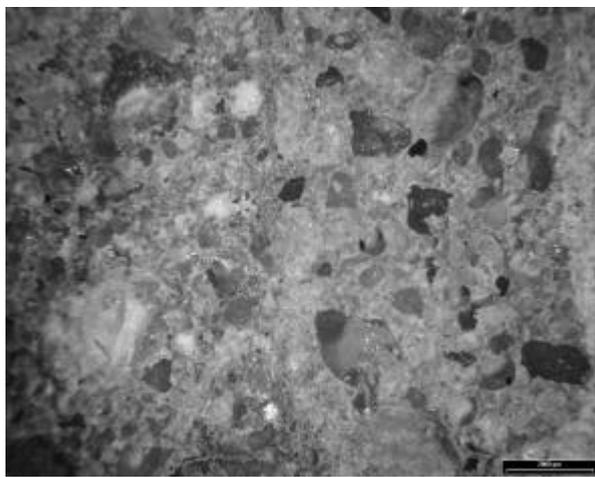
oben: Oberfläche

mittig: Auflichtmikroskopie-Aufnahme der Verbundzone

unten: REM-Aufnahme der Verbundzone



CEM I 42,5 R – PCC 4



Beton

PCC 4

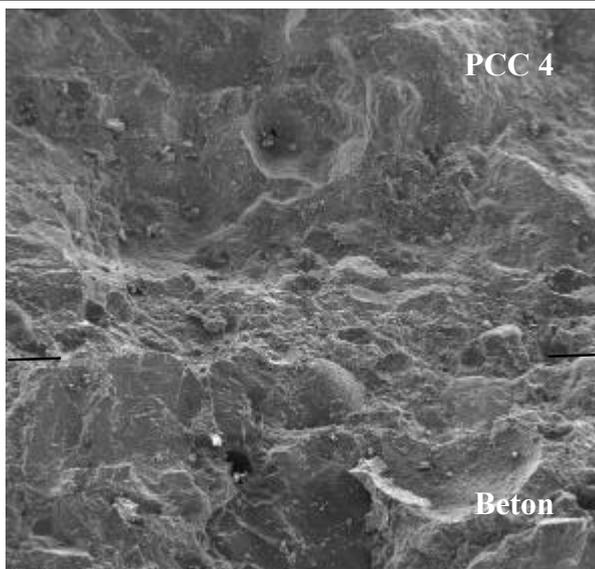


Abbildung 4.61: Gefüge des CEM I 42,5 R – PCC 4 nach der Klimawechsellaagerung

oben: Oberfläche

mittig: Auflichtmikroskopie-Aufnahme der Verbundzone

unten: REM-Aufnahme der Verbundzone

Neben den Verarbeitungseigenschaften der Mörtel (Konsistenz, Verdichtbarkeit) ist die Rauigkeit des Untergrundes für den Verbund ein wichtiges Kriterium. Dieser Kennwert wurde nach der RILI-SIB [7] geprüft. Die Rauhtiefe betrug 0,34 mm und ist damit sehr gering. Die Möglichkeit mechanischer Verzahnungseffekte ist daher extrem eingeschränkt.

Im Verlauf der Lagerung treten zwischen Grundkörper und PCC die unterschiedlichsten Beanspruchungen auf. Während der Erhärtung sind es vor allem Spannungen, die aus dem behinderten Schwinden der PCC resultieren. Während der Klimawechsellagerung kommen noch die Spannungen hinzu, die sich aus den Verformungen infolge der Temperaturwechsel ergeben. Diese Beanspruchungen schwächen insbesondere dann den Verbund, wenn bereits Gefügebeeinträchtigungen durch eine hohe Porosität in der Verbundzone vorliegen (PCC 3). Ein weiterer Einfluss sind die Spannungen zwischen Beton und Mörtel, die sich durch die Einwirkung von Feuchte- und Trocknungszyklen bzw. unterschiedliche Quell- und Schwindprozesse in Untergrund und PCC ergeben. In Risse und Spalten einwirkendes Wasser beeinträchtigt zusätzlich den Verbund.

Es stehen Schubspannungen aber auch Spannungen senkrecht zur Beschichtungsebene, insbesondere in Randbereichen und in Bereichen mit Rissen. Die Schwächungen des Verbundes äußern sich auch in den großen Streuungen der Haftzugfestigkeitswerte.

4.3 Charakterisierung der Mikrostruktur der Mörtel

Mittels Rasterelektronenmikroskopie wurde die Mikrostruktur der Mörtel mit einem w/z-Wert von 0,50, p/z-Wert von 0,15 sowie die entsprechenden Vergleichsproben untersucht. Hierfür wurden die ausgleichsfeuchten Mörtel ohne Trocknung und nur mit der notwendigen Bedampfung versehen betrachtet, um einen Eindruck der Struktur zu erhalten. Die Bruchflächen der modifizierten Mörtel wurden zusätzlich geätzt, um die Verteilung der Kunststoffe in der Mörtelmatrix sichtbar machen zu können.

Nachfolgend sind die Aufnahmen der Mörtel der gemischten Lagerung aufgeführt, da sich bei den Mörteln der Trockenlagerung und der Unterwasserlagerung keine wesentlichen anderen Aspekte ergeben haben. Die Struktur wird offensichtlich in den ersten 24 h bestimmt, wenn sich die Mörtel in der Schalung befinden (Kapitel 4.1).

Die Vergleichsmörtel beider Zemente sind durch ein dichtes Gefüge charakterisiert.

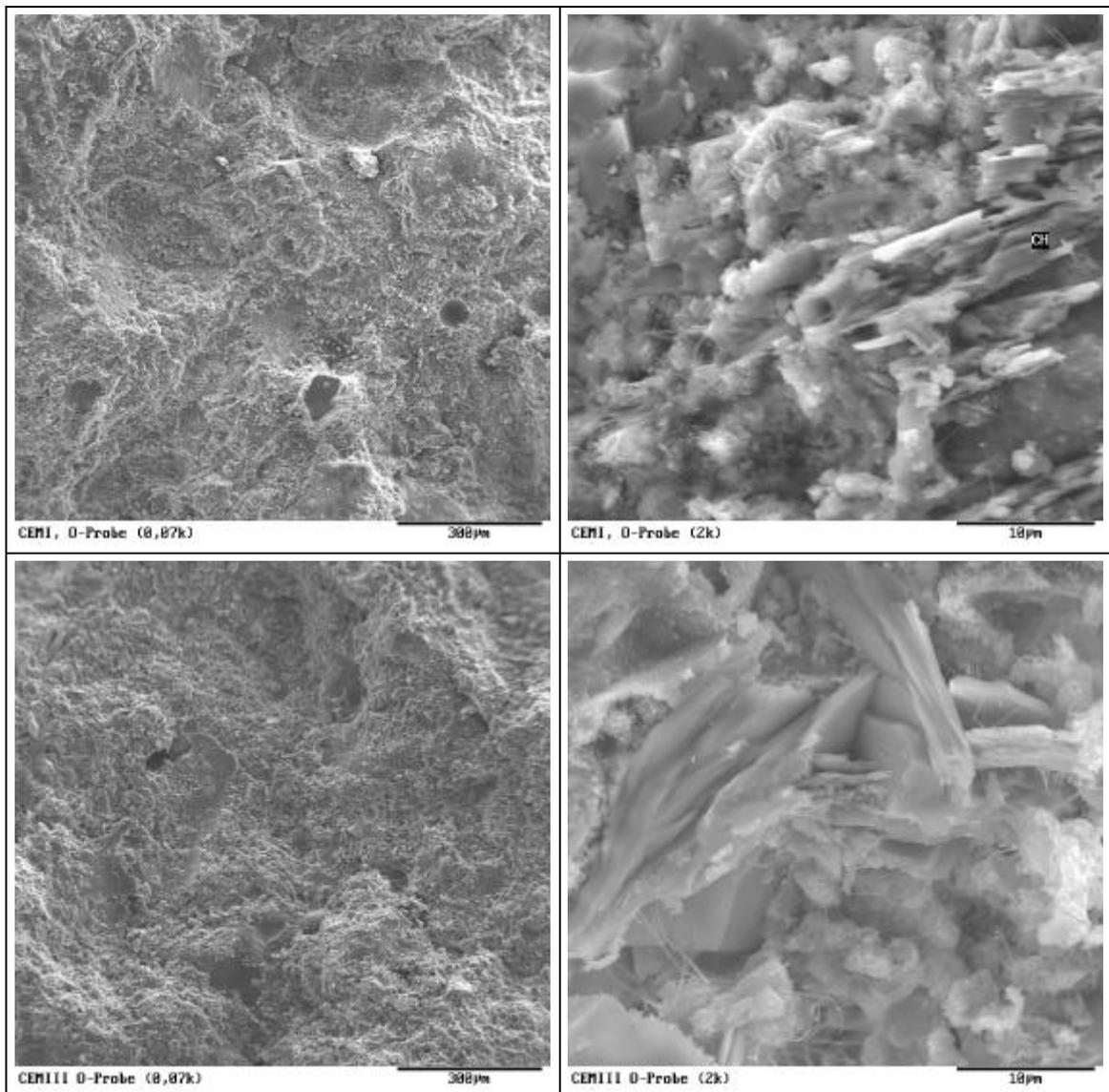


Abbildung 4.62: REM – Aufnahmen, ungeätzt

oben: CEM I 42,5 R – Vergleichsmörtel

unten: CEM III/A 42,5 – Vergleichsmörtel

Das Gefüge des CEM I 42,5 R – PCC 1 ist relativ dicht. Deutlich sind die Harzdomänen des EP-Systems zu erkennen. Bei diesem Mörtel sind die Porenwandungen (Bild unten links) häufig mit dem Polymeren ausgekleidet. Die Polymermatrix ist relativ grob, aber sie durchzieht zusammenhängend die anorganische Mörtelmatrix.

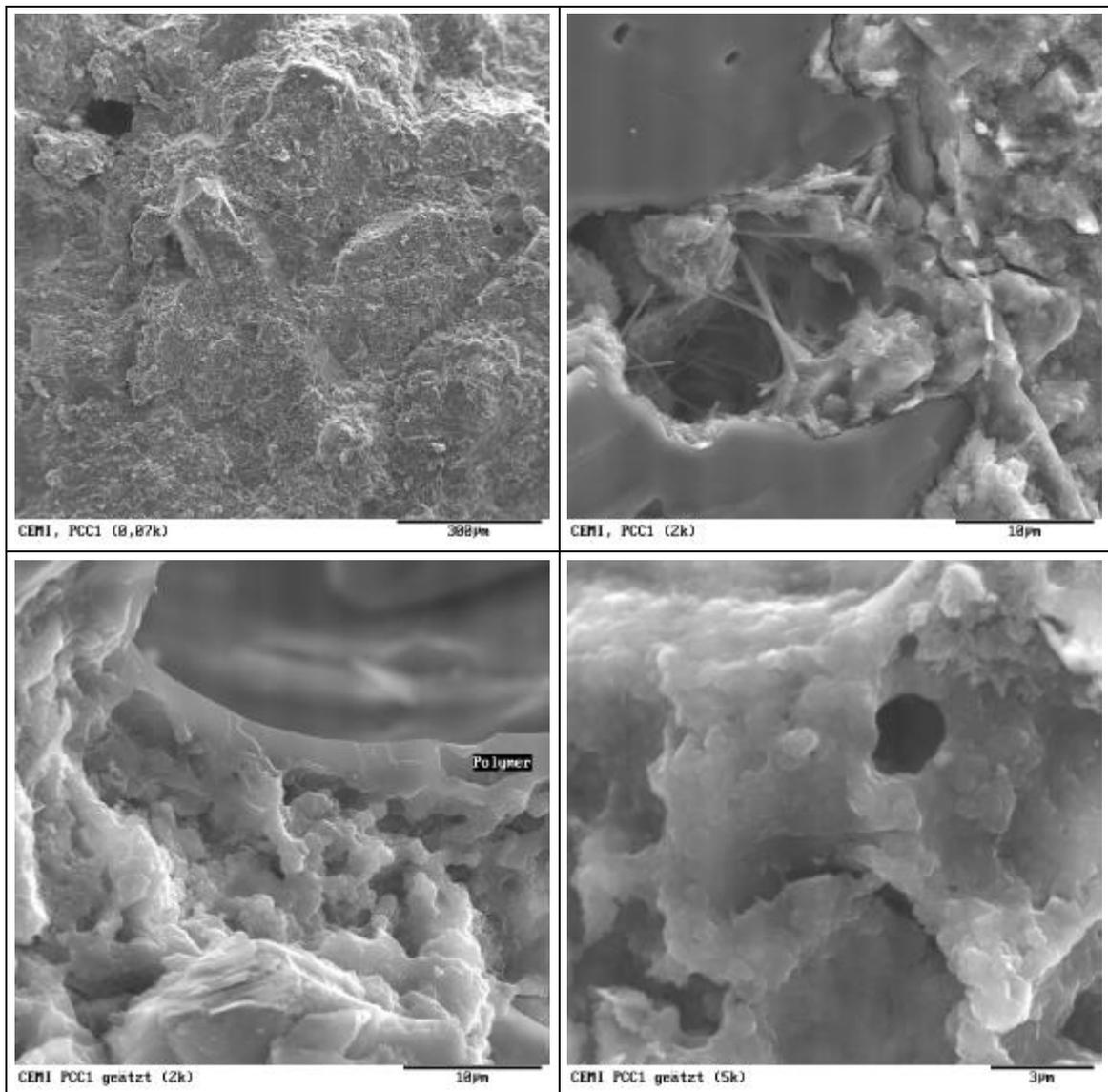


Abbildung 4.63: REM – Aufnahmen CEM I 42,5 R – PCC 1

oben: ungeätzt

unten: geätzt

Die Aussagen des CEM I 42,5 R – PCC 1 treffen ebenso für den analogen CEM III/A 42,5 – Mörtel zu.

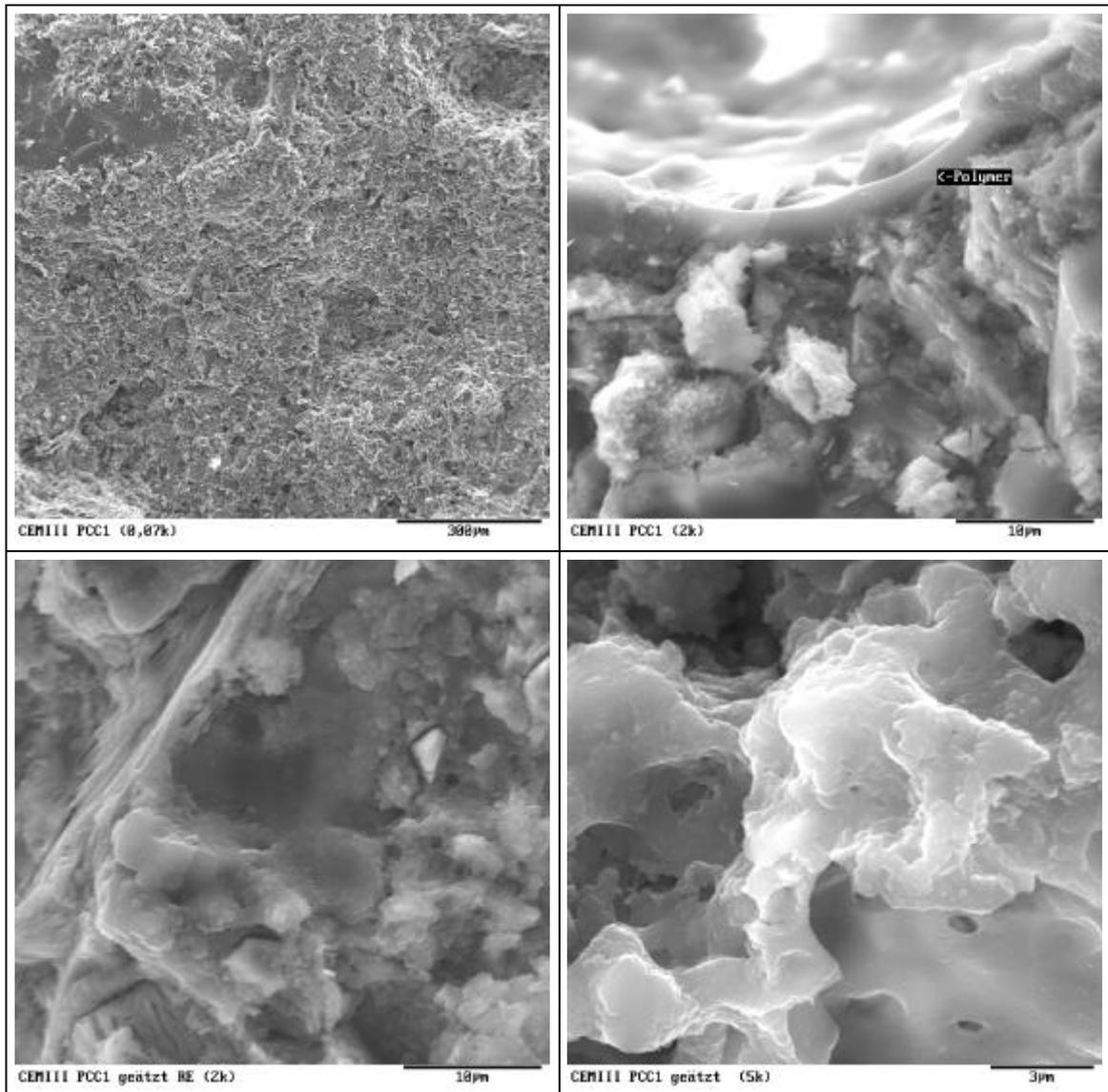


Abbildung 4.64: REM – Aufnahmen CEM III/A 42,5 – PCC 1

oben: ungeätzt
unten: geätzt

Während bei den PCC 1 die Polymerdomänen und –filme eine relativ glatte Struktur aufweisen, stellen sich diese für die mit Redispersionspulvern modifizierten Systeme deutlich anders dar.

Sehr gut ist in den oberen Übersichtsaufnahmen zu erkennen, dass die Modifizierung mit dem Redispersionspulver 2 zu einem sehr porigen Gefüge führt. Die in alle Raumrichtungen, homogen verteilten Polymerfilme wirken wie aneinander geklebte Kugeln. Auch bei dieser Modifizierung sind mit Polymeren ausgekleidete Porenwände zu finden. Im Ergebnis der Untersuchungen zur Strukturausbildung mittels Lasergranulometrie und ESEM war dies zu erwarten. Diese Aussagen treffen auf die PCC 2 beider Zemente gleichermaßen zu.

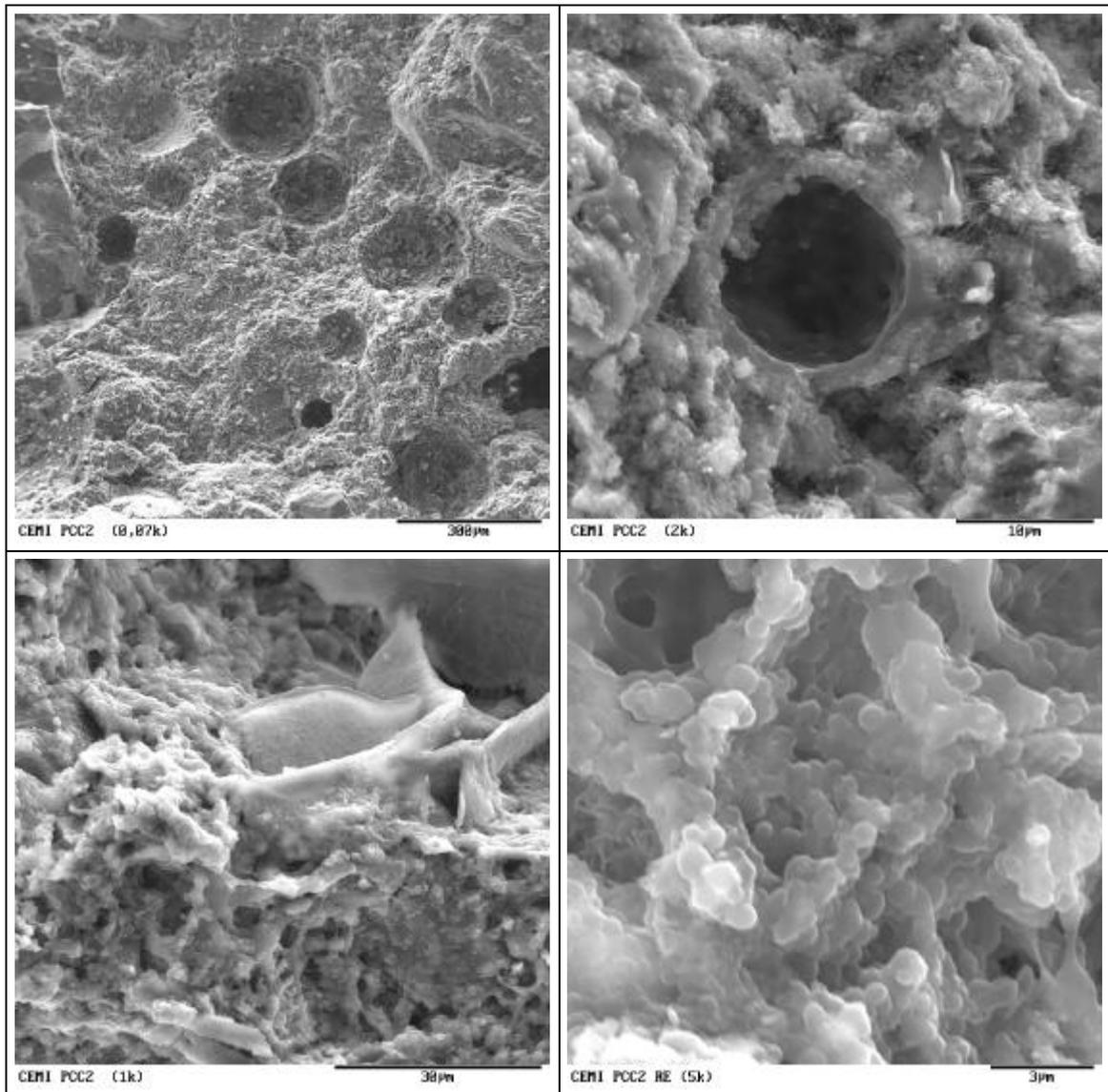


Abbildung 4.65: REM – Aufnahmen CEMI 42,5 R – PCC 2

oben: ungeätzt
unten: geätzt

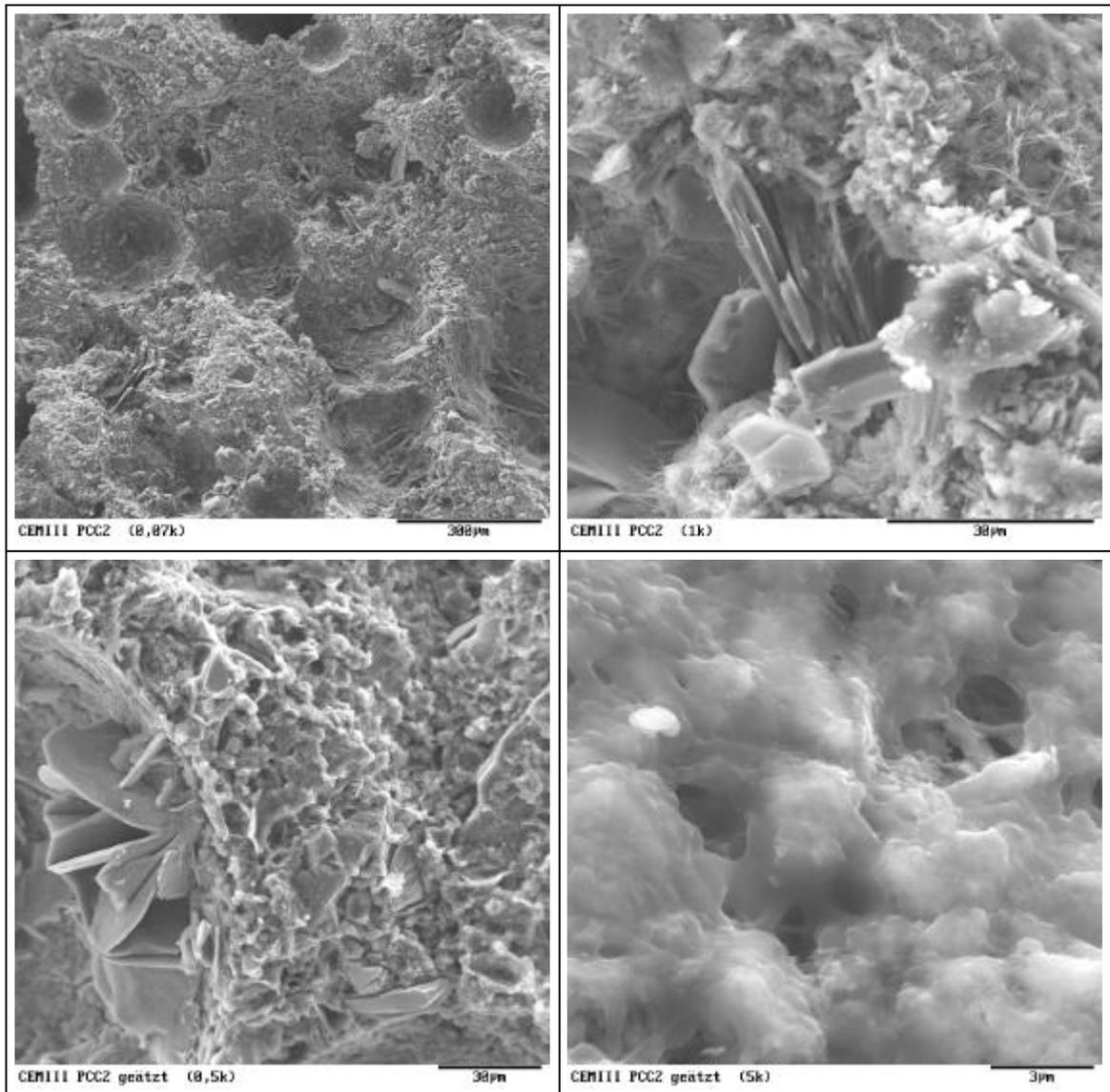


Abbildung 4.66: REM – Aufnahmen CEM III/A 42,5 – PCC 2

oben: ungeätzt

unten: geätzt

Prinzipiell sind auch die Strukturen der PCC 3 beider Zemente vergleichbar. Durch das Polymer 3 wird eine erhebliche Porigkeit, wie diese durch die Quecksilberhochdruckporosimetrie ermittelt wurde, hervorgerufen. Die Filme sind glatter als die der PCC 2, was auf ein besseres Vermögen des Redispersionspulvers zur Filmbildung schließen lässt. Es wurden keine Auskleidungen von Porenwänden gefunden.

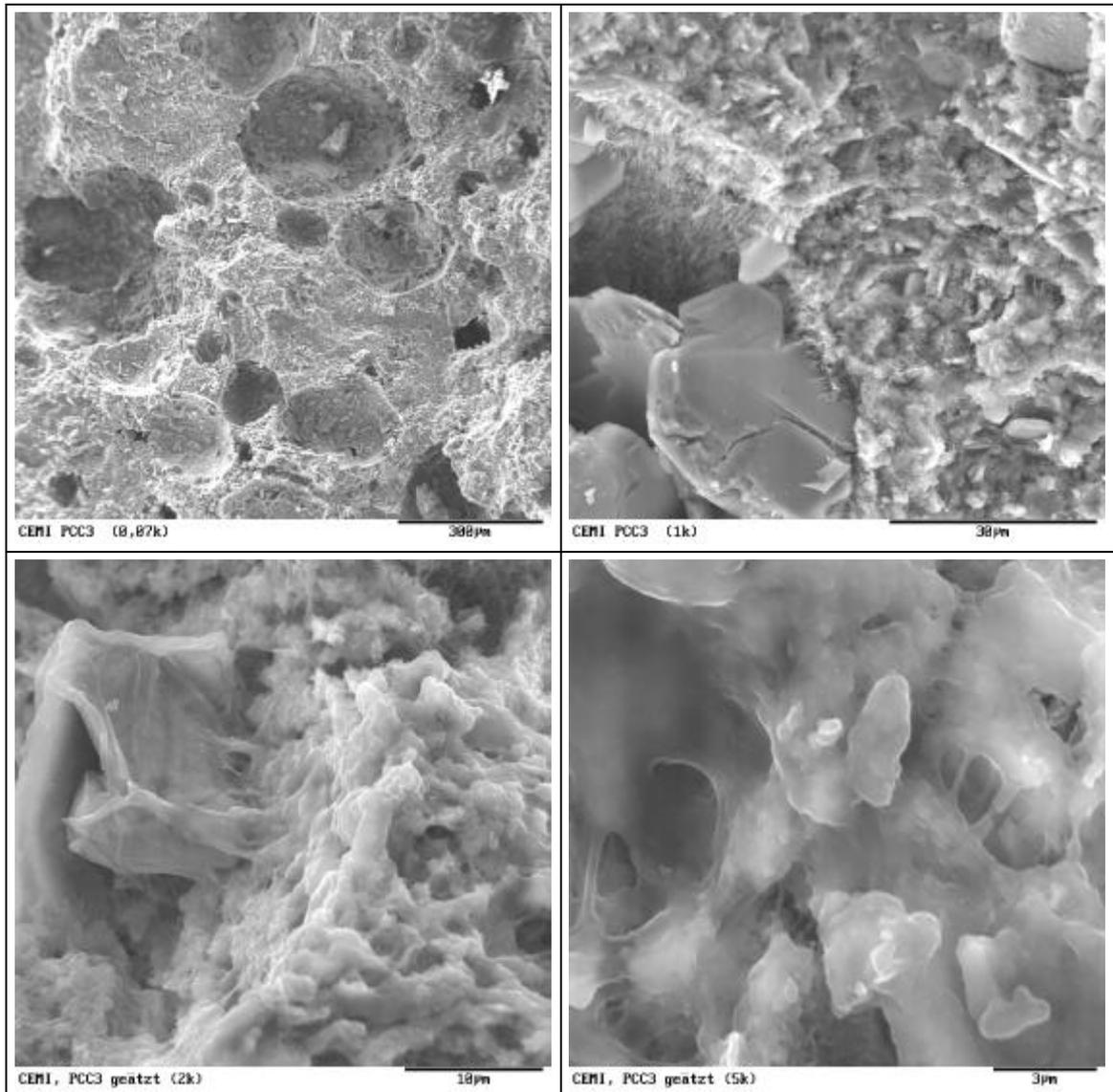


Abbildung 4.67: REM – Aufnahmen CEM I 42,5 R – PCC 3

oben: ungeätzt

unten: geätzt

Die Polymerfilme sind etwas grober als die der PCC 2. Dies würde mit den Angaben der Hersteller zur Teilchengrößenverteilung der Redispersionspulver korrespondieren. Danach weisen die Dispersionen des Polymers 2 eine Teilchengrößenverteilung zwischen 0,5 μm und 10 μm und des Polymers 3 zwischen 1 μm und 50 μm auf.

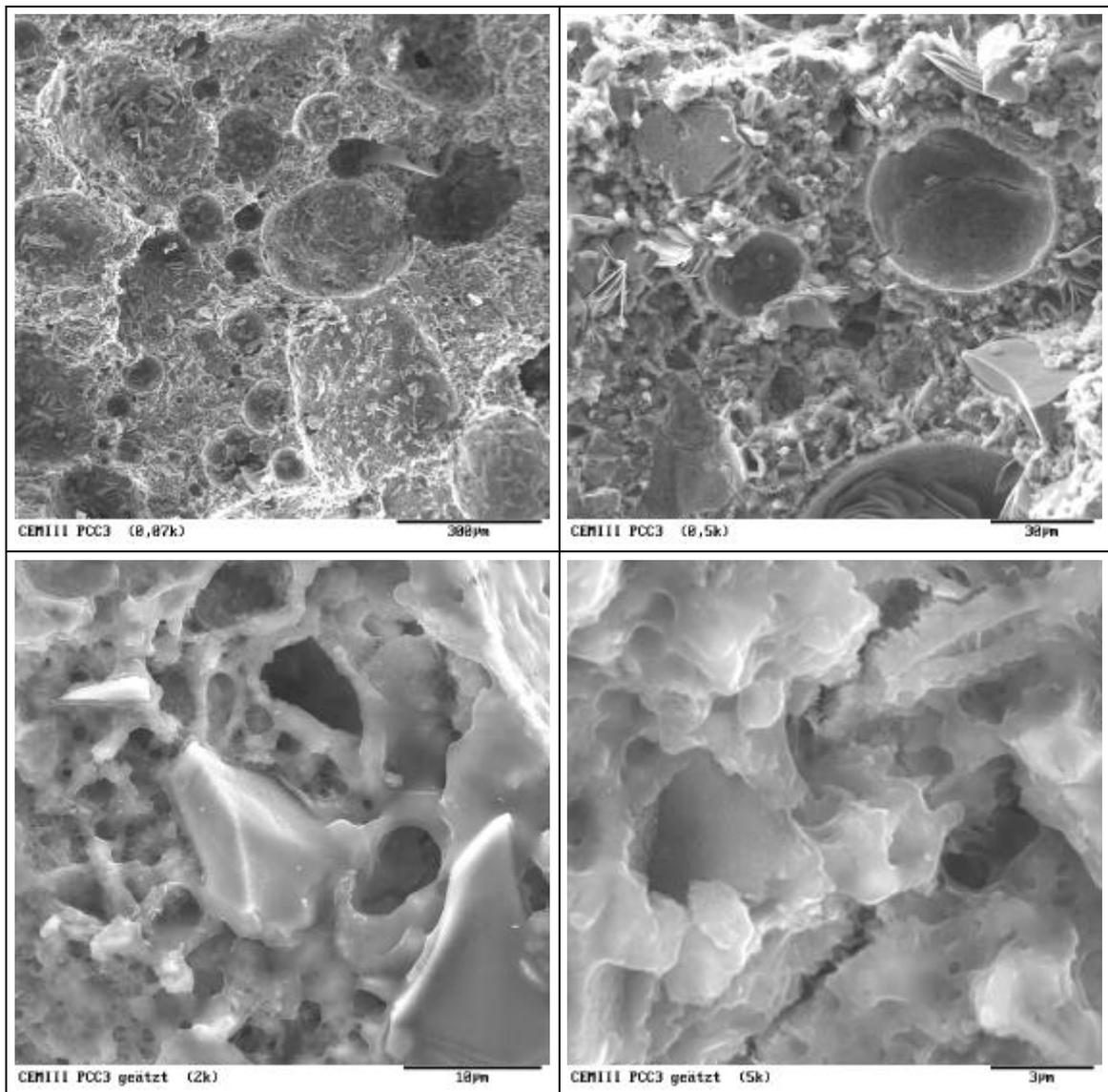


Abbildung 4.68: REM – Aufnahmen CEM III/A 42,5 – PCC 3

oben: ungeätzt
unten: geätzt

Insgesamt stellt sich das Gefüge der PCC 4 beider Zemente sehr dicht und homogen dar, was auch nach den Untersuchungen mittels Quecksilberhochdruckporosimetrie und den Mörteluntersuchungen so erwartet wurde. Vereinzelt wurden Zusammenballungen, Domänen des Polymers 4 in den Mörteln beider Zemente gefunden.

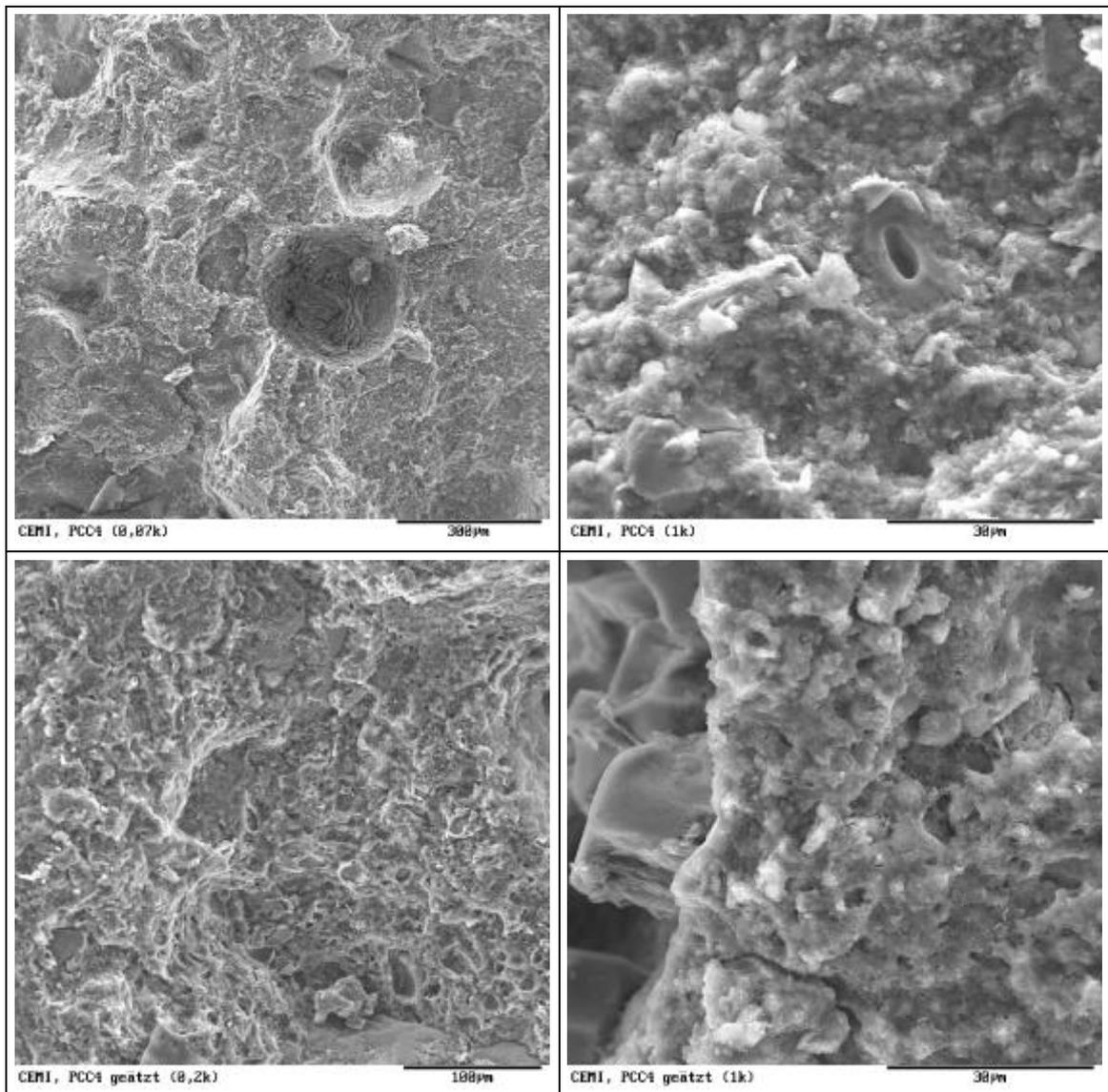


Abbildung 4.69: REM – Aufnahmen CEM I 42,5 R – PCC 4

oben: ungeätzt

unten: geätzt

Homogen verteilte, zusammenhängende Filme liegen nicht vor. Diese wurden nach den Untersuchungen zur Ausbildung der Mikrostruktur auch nicht erwartet. Wurden die Proben allerdings für diverse Untersuchungen bei Temperaturen oberhalb von 30°C getrocknet bzw. gelagert (Klimawechsellagerung der Haftverbundprüfung bis 60°C),

konnten mittels Rasterelektronenmikroskopie auch zusammenhängende Polymerfilme ermittelt werden. Eine nachträgliche Filmbildung ist durch eine Wärmebehandlung möglich. Diese Filme des Polymers 4 sind dann sehr dünn, was auf eine homogene Verteilung dieses Polymers mit den kleinsten Teilchengrößen (0,15 μm bis 0,25 μm) schließen lässt.

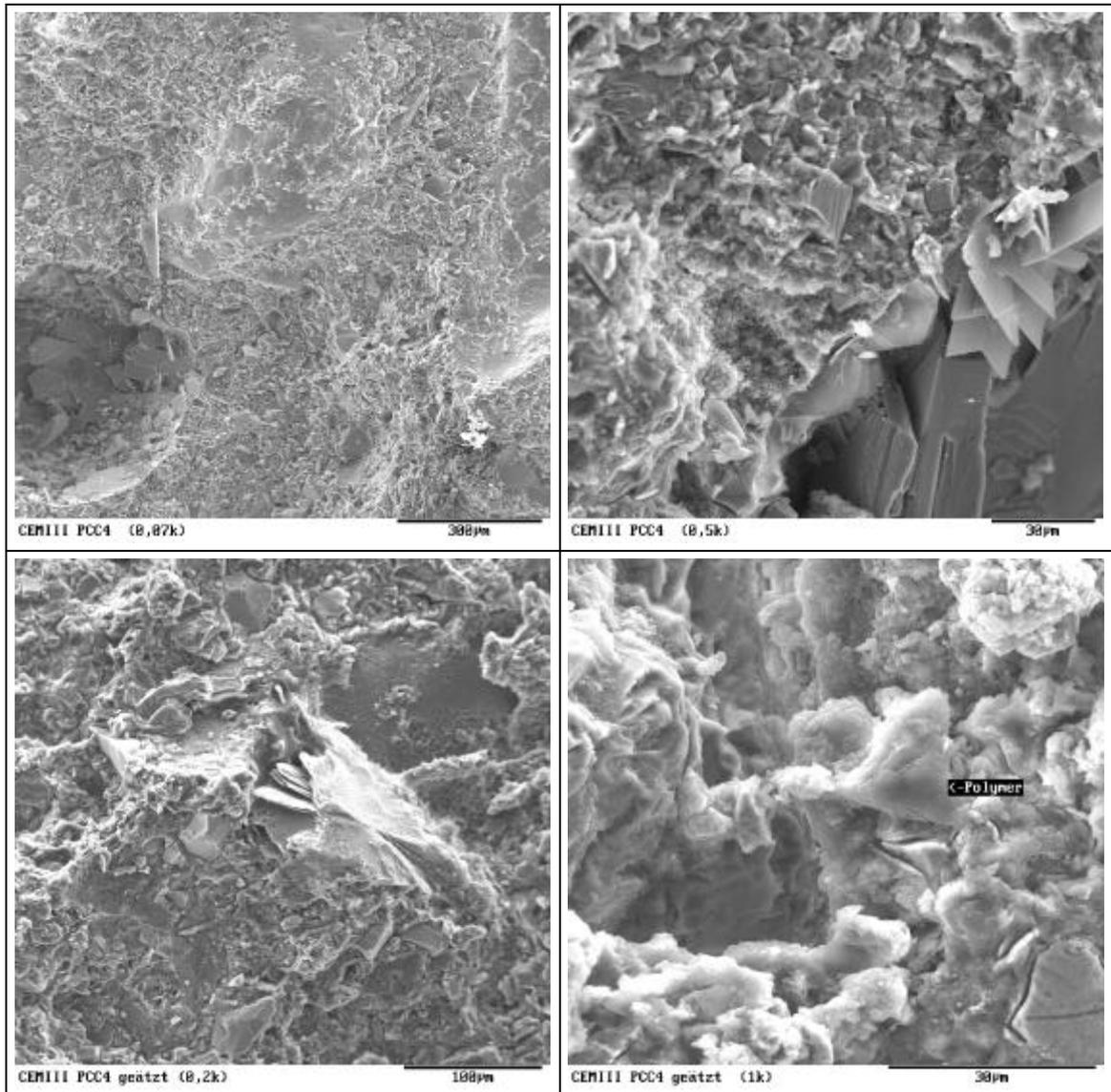


Abbildung 4.70: REM – Aufnahmen CEM III/A 42,5 – PCC 4

oben: ungeätzt

unten: geätzt

Die Möglichkeit der nachträglichen Filmbildung von Polymeren und deren Auswirkungen auf die Eigenschaften von polymermodifiziertem Beton wurde beispielsweise in [102] beschrieben.

5 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, Einflüsse der polymeren Zusätze auf die Ausbildung der Mikrostruktur im frühen Stadium der Erhärtung und auf die Eigenschaften, insbesondere auf die Dauerhaftigkeit der modifizierten Mörtel zu erforschen. Weiterhin sollte die Frage beantwortet werden, ob durch die Modifizierung die Dauerhaftigkeit von Mörteln wirksamer verbessert werden kann, als dies durch solche betontechnologischen Maßnahmen wie die Reduzierung des Wasser/Zement-Wertes oder eine gute Nachbehandlung möglich ist.

Die Ausbildung der Mikrostruktur in den ersten 24 Stunden der Erhärtung wurde mit diversen Methoden untersucht. Hierfür wurden 2 Polymere analoger chemischer Zusammensetzung und unterschiedlicher Lieferform sowie eine Sprühhilfe, ein Portlandzement, ein Hochofenzement und synthetisierte Klinkermineralien verwendet. Es gelang, sowohl die Ausbildung der organischen Matrix als auch die Phasenbildung der anorganischen Matrix in den ersten 24 Stunden detailliert zu beschreiben. Folgende Modellvorstellungen ergeben sich als zusammenfassendes Resultat dieser Versuche:

Die **Ausbildung der Mikrostruktur** ist durch unterschiedliche Prozesse und Interaktionen von nebeneinander erhärtender anorganischer Matrix und organischer Matrix geprägt. Dabei ist insbesondere die Mikrostruktur der organischen Matrix von der Lieferform bzw. den Additiven des polymeren Zusatzes abhängig:

1. Unmittelbar nach dem Mischen der Komponenten werden die sofort redispergierten Pulverteilchen teilweise und die Dispersionsteilchen fast vollständig von den Zement- bzw. Klinkerteilchen adsorbiert. Der Adsorptionsgrad hängt wesentlich von den Additiven (z. B. Schutzkolloide, Emulgatoren, Antiblockmittel) der organischen Zusätze ab. Additive, welche die Oberflächenspannung senken, verbessern die Adsorption.
2. Wenn die Mindestfilmbildungstemperatur (MFT) des polymeren Zusatzes niedriger ist als die Verarbeitungstemperatur, verschmelzen die kugelförmigen Polymerpartikel, sobald sie sich durch Wasserentzug, welcher infolge der Hydratation der Zementbestandteile oder Verdunstung einsetzt, berühren. Diese Filme entstehen zwischen den Zementteilchen aus den nicht adsorbierten Polymerpartikeln und befinden sich dann in den Poren und Zwickeln oder auf den Zementteilchen aus den adsorbierten Polymerpartikeln. Ist die MFT höher als die Verarbeitungstemperatur lagern sich die Polymerteilchen nur aneinander und verschmelzen nicht.
3. Mit fortschreitendem Wasserentzug infolge Hydratation wird das Gefüge dichter. Die organische Matrix und die anorganische Matrix durchdringen einander. Je kleiner die Polymerteilchen sind, desto homogener ist die Struktur des modifizierten

Zementsteins, insbesondere dann, wenn die Polymerteilchen weitestgehend von den Zementpartikeln adsorbiert wurden.

4. Je dichter die Oberfläche der Zement- bzw. Klinkerteilchen von den Polymerpartikeln bedeckt ist, desto stärker wird ihre Hydratation verzögert. Dies ist auf die Behinderung des Wassertransports zurückzuführen. Diese verzögerte Hydratation äußert sich in einer späteren Bildung der C-S-H-Phasen und im wesentlich verzögerten Wachstum der Ettringitkristalle, aber auch in der geringeren Hydratationswärme im Untersuchungszeitraum.

Entgegen der Literaturmeinung wurde in der ersten Stunde der Erhärtung des modifizierten CEM I 42,5 R keine sekundäre Gipsbildung beobachtet, sondern eindeutig die Bildung von Syngenit.

5. Die Interaktionen von organischen und anorganischen Partikeln bestehen hauptsächlich aus Adsorptionsreaktionen, Agglomerationen sowie der Behinderung der Hydratation. Chemische Umsetzungen zwischen organischen und anorganischen Komponenten wurden nicht ermittelt.
6. Die Mikrostruktur der organischen Matrix wird vorrangig in den ersten 24 Stunden geprägt, d.h. wenn sich die PCC (Polymer Cement Concrete) in der Regel noch in der Schalung befinden. Die sich anschließende Nachbehandlung beeinflusst hauptsächlich die Strukturausbildung der anorganischen Matrix.
7. Die Zusammensetzung der Porenlösungen der PCC entspricht bereits nach 3 Tagen im wesentlichen der üblicher Portlandzementsteine. Lediglich die Porenlösung des mit der Dispersion modifizierten Zementsteins wies etwas erhöhte Sulfatgehalte auf, was auf deren Additive zurückgeführt wird und ein Potential für eine spätere Ettringitbildung darstellen könnte.

Für die **Mörteluntersuchungen** wurden 2 Zemente, 4 Polymere, 2 Polymergehalte und 3 Lagerungen ausgewählt. Es wurden übliche **Frischmörtel- und Festmörteleigenschaften** bestimmt.

8. Die in den polymeren Zusätzen enthaltenen Additive determinieren wesentlich diese Eigenschaften. Analog zur Hydratation wird die Festigkeitsentwicklung durch eine Modifizierung verzögert.
9. Die Sprühhilfe der Redispersionspulver wirkt wie ein Luftporenbildner, trägt also zu einem hohen **Luftgehalt** der Frischmörtel bzw. zu einer höheren Porosität der Mörtel bei. Prinzipiell steigt der Luftgehalt mit steigendem Polymergehalt. Die **Konsistenz** wird mit zunehmendem Polymeranteil weicher. Die Oberflächenspannung senkende Additive (Dispersion, Epoxid-System) bewirken längere **Verarbeitungszeiten** und niedrigere Luftgehalte der Frischmörtel. Aufgrund des durch die hydrophoben Polymere behinderten Wassertransports wird das **Wasserrückhaltevermögen** mit steigendem Polymergehalt verbessert.

10. Die gemischte **Lagerung**, welche einer guten Nachbehandlung entspricht, führt zu verbesserten Festmörteleigenschaften. Die Unterwasserlagerung fördert die Hydratation bzw. Erhärtung der anorganischen Phasen, die Trockenlagerung die Erhärtung und ggf. Filmbildung der organischen Matrix. Durch die geringe Dichte der Polymere selbst bzw. durch die von ihnen hervorgerufene hohe Porosität, insbesondere bei der Modifikation mit den Pulvern, wird mit zunehmendem Polymergehalt die **Rohdichte** der Mörtel geringer. Dies trifft in gleicher Weise für die **dynamischen E-Moduln** zu. Die **Biegezugfestigkeit** kann durch eine Polymermodifizierung grundsätzlich verbessert werden. Das Vorhandensein von zusammenhängenden Polymerfilmen ist hierfür nicht Voraussetzung, lediglich der adhäsive Verbund zwischen organischer und anorganischer Matrix. Mit steigendem Polymergehalt nimmt die **Druckfestigkeit** prinzipiell ab, durch die Modifizierung mit einem duroplastischen, festen Epoxid-System kann dem entgegengewirkt werden. Die Druckfestigkeit ist wesentlich von der Rohdichte der Mörtel abhängig. Je ungünstiger die Lagerungsbedingungen für die Hydratation sind, desto negativer wird die **Längenänderung** der Mörtel durch die Modifizierung beeinflusst. Dass die Modifizierung zu einer Reduzierung des Fröhschwindens führt, konnte nicht festgestellt werden.
11. Die **Modifizierung des Hochofenzementes** ist grundsätzlich möglich und führt zu positiven Resultaten.

Die **Mikrostruktur der Mörtel** wurde hauptsächlich mittels Mikroskopie und Porositätskennwerten beschrieben.

12. Die Unterwasserlagerung und die gemischte Lagerung führten zu den dichtesten Gefügen. Der für die Dauerhaftigkeit besonders wichtige Kapillarporenanteil wurde durch die Modifizierung mit den Redispersionspulvern deutlich erhöht. Diese Mörtel weisen zudem einen hohen Anteil geschlossener Luftporen auf. Wenn die Mindestfilmbildungstemperatur der Polymere unterhalb der Verarbeitungstemperatur liegt und der Polymer/Zement-Wert mindestens 0,05 beträgt, konnten in den Mörteln zusammenhängende, netzartige, homogen verteilte Polymerfilme dokumentiert werden. Eine nachträgliche Filmbildung ist bei einem entsprechend hohen Polymeranteil durch Tempern möglich. Je höher der Adsorptionsgrad der Polymere an den Zement ist, desto homogener ist die Struktur der Mörtel. Nicht adsorbierte Polymerteilchen bilden bei entsprechend niedriger MFT Filme oder bei höherer MFT Domänen bzw. Ansammlungen in den Zwischenräumen und Poren.

Zur Beurteilung der **Dauerhaftigkeit** der PCC im Vergleich zu den polymerfreien Mörteln wurden der **Frost-Tausalz-Widerstand**, die Beständigkeit gegen **chloridhaltige** und **sulfathaltige Wasser**, gegen **Schwefelsäure** und **Kohlendioxid**

geprüft. Weiterhin wurde der **Haftverbund** nach einer Klimawechselagerung beurteilt. Grundsätzlich werden folgende Aussagen getroffen:

13. Durch eine Kunststoffmodifizierung kann eine höhere Dauerhaftigkeit der Mörtel erzielt werden als dies durch die Senkung des w/z-Wertes und eine gute Nachbehandlung möglich ist.
14. Wirken auf die Mörtel Flüssigkeiten (Chloridlösung, Sulfatlösung, Schwefelsäure) und Gase (Kohlendioxid) ein, dann ist deren Dauerhaftigkeit in erster Linie abhängig von der Dichtigkeit des Gefüges. Dieses wird bestimmt vom Wasser/Zement-Wert, von der Nachbehandlung, der Zementsorte und vom Polymer/Zement-Wert. Es besteht keine Abhängigkeit von der Polymerart. Es kann vorausgesetzt werden, dass die modernen Polymere, welche für die PCC Anwendung finden, ausreichend verseifungsbeständig sind. Es besteht eine erhebliche Abhängigkeit dieser Eigenschaften von den Additiven der polymeren Zusätze. Diese beeinflussen grundlegend die Dichtigkeit der Mörtel. Durch die Verwendung geeigneter Entschäumer kann die Modifizierung mit Redispersionspulvern erfolgreicher sein.
15. Werden die Mörtel Temperaturwechseln unterzogen, wie dies bei Frost-Tau-Wechseln und bei der Prüfung des Haftverbundes nach Klimawechselagerung der Fall ist, sind das Vermögen der Polymere, die Elastizität der Mörtel zu steigern und ihr Filmbildevermögen von Relevanz. Polymere mit guten Verfilmungseigenschaften und ausreichender Adhäsion zur anorganischen Matrix fungieren im Mörtel als Bewehrung, die in der Lage ist, Spannungen aufzunehmen, welche durch Temperaturwechsel verursacht werden. Für diese Eigenschaften ist wiederum die chemischen Natur der Polymere selbst von untergeordneter Bedeutung.
16. Ist das Gefüge eines LP-freien PCC durch eine Kunststoffmodifizierung zu dicht, kann dies bei einer Frost-Tausalz-Belastung zur Schädigung führen. Es ist dann nicht genügend Ausdehnungsraum für das sich bildende Eis vorhanden. Eine im Vergleich für Normalmörtel überhöhte Kapillarporigkeit der PCC führt bei analoger Flüssigkeitsaufnahme nicht zwangsläufig zur Zerstörung. Genug Ausdehnungsraum für die Eisbildung, das Vorhandensein von geschlossenen Luftporen sowie die als Bewehrung fungierenden Polymerfilme gewährleisten eine ausreichende Dauerhaftigkeit.
17. Da die duroplastischen Epoxid-Systeme eine höhere chemische Beständigkeit aufweisen als viele Thermoplaste, wurde eine entsprechend gute Dauerhaftigkeit der ECC (Epoxy Cement Concrete) erwartet. Diese Hypothese bestätigte sich nicht. Insbesondere bei der Temperaturwechselbeanspruchung wurden schlechte Ergebnisse erzielt.
18. Weiterführende Untersuchungen sollten sich mit den Einflüssen von wechselnden Temperatur- und Feuchtigkeitsverhältnissen auf die Mikrostruktur und die Dauer-

haftigkeit (z. B. Längenänderung, Verbundeigenschaften) von PCC befassen. Diese Einwirkungen sollten jedoch baldmöglichst nach dem Mischen der Komponenten erfolgen.

Von Interesse ist weiterhin die Dauerhaftigkeit von PCC bei Einwirkung von organischen Medien und Mikroorganismen, welche vermutlich insbesondere die organische Matrix angreifen.

6 Literaturverzeichnis

1. Schorn, H.: Betone mit Kunststoffen und anderen Instandsetzungsbaustoffen: ein baustoffliches Lehrbuch mit Kommentaren zum Technischen Regelwerk. Berlin: Verlag Ernst & Sohn, 1990
2. Ohama, Y.: Recent status of concrete-polymer composites in Japan. Moskau: Tagungsunterlagen, VII. ICPIC, 1992
3. Mehta, P.K.; Monteiro, P.: Concrete. Microstructure, properties and materials. USA: The Mc Graw-Hill Companies, Inc., 1993
4. Reul, H.: Handbuch Bauchemie: Einführung in die Grundlagen - Rohstoffe, Rezepturen. Augsburg: Verlag für chem. Industrie, 1991
5. Marohn, H.: Wasseremulgierbare Epoxidharze (ECC) für Estriche. In: Industrie-Boden-Technik 32 (1986), Nr. 2, S. 6-9
6. Schuhmann; H. et al.: Handbuch Betonschutz durch Beschichtungen. Kontakt & Studium. Bd. 367. Ehningen: Expert Verlag, 1992
7. Deutscher Ausschuß für Stahlbeton: Richtlinie für Schutz und Instandsetzung von Betonbauteilen,
Teil 1: Allgemeine Regelungen und Planungsgrundsätze (1990),
Teil 2: Bauplanung und Bauausführung (1990),
Teil 3: Qualitätssicherung der Bauausführung (1991),
Teil 4: Qualitätssicherung der Bauprodukte (1992).
Berlin; Köln: Beuth Verlag GmbH
8. Der Bundesminister für Verkehr: Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen und Richtlinien für Schutz und Instandsetzung von Betonbauteilen ZTV-SIB 90. Dortmund: Verkehrsblatt-Verlag, 1990
9. Maultzsch, M.: The use of polymers for repair and protection of concrete structures in the light of RTD and regulations in Europe. Honolulu: CD, X. ICPIC, 2001
10. Ohama, Y.; Chandra, S.: Polymers in concrete. Boca Raton: CRC Press, 1994
11. Schutzrecht 191.474. Cresson, L., British Patent
12. Schutzrecht 217.279. Lefebure, V., British-Patent
13. Schutzrecht 369.561. Cotchley, R.; Bond, A.E., Britisch-Patent
14. Gesit, J.M.; Amagna, S.V.; Mellor, B.B.: Improved portland cement mortars with polyvinyl acetate emulsions. In: Industrial and Engineering Chemistry 45 (1953), Nr. 4, S. 491-495

15. Franke, W.: Kunstharze - ein neues Zusatzmittel für Beton und Mörtel. In: Mitt. f. d. VE Baustoffind. 2 (1956), Nr. 9, S. 218-220
16. Conrad, K.-H.: ECC-Mörtel. Werkstoffeigenschaften und Zusammenwirken von Epoxidharzsystemen mit Zementstein, mechanisches Verhalten unter mehrachsiger Belastung. Darmstadt: Tagungsunterlagen, IV. ICPIIC, 1984, S. 391-405
17. Rissel, E.: Beton mit Harz- und Kunststoffzusätzen. In: Der Bau und die Bauindustrie (1953), Nr. 21, S. 491-495
18. Rissel, E.: Erfahrungen an Beton mit Kunststoffzusätzen. In: Zement-Kalk-Gips 8 (1955), Nr. 10, S. 355-361
19. Schwiete, H.-E.; Ludwig, U.; Schroth, G.: Der Einfluß von Kunststoffdispersionen auf die Eigenschaften von Zementmörteln. In: Betonstein-Zeitung 35 (1969), Nr. 1, S. 7-16
20. Eichler, K.: Erfahrungen aus der Praxis mit PCC und Besonderheiten bei der Verarbeitung. In: Betonwerk + Fertigteile-Technik 58 (1992), Nr. 7
21. Ohama, Y.; Kawakami, M.; Fukuzawa, K.: Polymers in Concrete. London, Weinheim, New York, Tokyo, Melbourne, Madras: E & FN Spon, 1997
22. Stark, J.; Dimmig, A.: Ein Beitrag zur Untersuchung der Dauerhaftigkeit kunststoffmodifizierter Mörtel (PCC). In: Thesis, Wissenschaftliche Zeitschrift der Bauhaus-Universität Weimar 44 (1998), Nr. 1/2, S. 148-158
23. Dimmig, A.: Untersuchungen zum Einfluß von Kunststoffmodifizierungen auf Frisch- und Festmörteleigenschaften unter Verwendung verschiedener Zemente. In: Thesis, Wissenschaftliche Zeitschrift der Bauhaus-Universität Weimar 44 (1998), Nr. 1/2, S. 159-167
24. Justnes, H.; Reynaers, T.; Van Zundert, W.: The influence of latices and redispersible powders on hydration and strength development of polymer cement mortars. Bologna: Tagungsunterlagen, IX. ICPIIC, 1998, S. 225-238
25. Hannawald, J.; Sasse, H. R.: Druck- und Haftzugzeitstandfestigkeit von PCC bei erhöhter Temperatur. Esslingen: Tagungsunterlagen, 4. Internationales Kolloquium Werkstoffwissenschaften und Bauinstandsetzen, 1996, S. 1557-1564
26. Gierloff, M.: Beeinflussung von Betoneigenschaften durch Zusatz von Kunststoffdispersionen. Berlin: Forschungsbericht 104 Bd. 4, BAM, 1984
27. Ohama, Y.: Handbook of polymer-modified concrete and mortars. Properties and process technologie. Building Material Science Series. V. S. Ramachandran, Institute of Research in Construction, National Research Council of Canada, Noyes Publications, 1995
28. Puterman, M.; Malorny, W.: Some doubts and ideas on the microstructure formation of PCC. Bologna: Tagungsunterlagen, IX. ICPIIC, 1998, S. 165-178

29. Schwarz, S.: Strukturuntersuchungen an kunststoffmodifizierten Mörteln. Darmstadt: Tagungsunterlagen, IV. ICPIIC, 1984, S. 483-485
30. Lutman, M.; Sever-Skapin, A.; Trebse, N.: Structure of plastomer in polymer-modified concrete. Bologna: Tagungsunterlagen, IX. ICPIIC, 1998, S. 239-243
31. Schorn, H.: Instandsetzungsbaustoff: Harz-Zement-Beton. In: Bauingenieur 63 (1988), S. 293-297
32. Øye, B. A.; Justnes, H.: Microstructure and performance of polymer cement mortars (PCC) based on latex. Bochum: Tagungsunterlagen, International Symposium on Concrete Polymer Composites, 1991
33. Tubbesing, K.: Mikrostruktur von PCC. Gefügeuntersuchungen an polymermodifizierten Zementsteinen. Dissertation, Technische Hochschule Hamburg-Harburg, 1993
34. Su, Z.: Microstructure of polymer cement concrete. Dissertation, Universität Delft, 1995
35. Rößler, G.: Maßgebende Einflüsse auf das Karbonatisierungsverhalten kunststoffmodifizierter Zementmörtel. Ehningen: Tagungsunterlagen, 3. Internationales Kolloquium Werkstoffwissenschaften und Bausanierung, Expert-Verlag, 1993, S. 1419-1439
36. Schießl, P.; Alfes, C.; Sybertz, F.; Vannahme, S.: Verwendung von Kunststoffdispersionen als Zusatzstoff für Beton nach DIN 1045 bei Einwirkung umweltgefährdender Flüssigkeiten. In: Bauingenieur 68 (1993), S. 19-26
37. Ettel, W.-P.: Kunstharze und Kunststoffdispersionen für Mörtel und Betone Struktur der Polymere, Planung, Bemessung, Prüfung. Düsseldorf: Beton-Verlag GmbH, 1998
38. Bäuml, M.; Weiwers, C.; Martinola, G.; Sadouki, H.: Analyse des thermischen Verhaltens zementgebundener Reparaturmörtel für Stahlbetonbauwerke. Esslingen: Tagungsunterlagen, 5. Internationales Kolloquium Werkstoffwissenschaften und Bauinstandsetzen, 1999, S. 341-354
39. Großmann, F.: Der Einfluß von Temperatur und Zeit auf die Verarbeitung von PCC. In: Straßen- und Tiefbau 47 (1993), Nr. 4, S. 12-15
40. Stark, J.; Dimmig, A.; Dempwolf, F.: Der Haftverbund zwischen epoxidharz-modifizierten Mörteln und Untergrund. In: Bautenschutz und Bausanierung 19 (1996), Nr. 1, S. 34-41
41. Stark, J.; Dimmig, A.: SHZ-Mörtel/Beton-Modifizierung und Beschichtung. In: Wissenschaftliche Zeitschrift der Bauhaus-Universität Weimar 42 (1996), Nr. 4/5, S. 47-54
42. Schulze, J.: Thermoplastische Polymere Modifizierung von Mörteln und Beton. In: Beton 91 (1991), Nr. 5, S. 232-237

43. CD Römpp Chemie Lexikon - Version 1.0. Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag, 1995
44. Nägele, E.W.: Dispersions-Baustoffe. Köln: R. Müller Verlag, 1989
45. Handbuch Industriefußböden: Planung, Ausführung, Instandhaltung, Sanierung. Renningen-Malmsheim: Expert Verlag, 1994
46. Katsuhata, T.; Ohama, Y.; Demura, K.: Investigation of microcracks self-repair function of polymer-modified mortars using Epoxy Resin without Hardeners. Honolulu: Tagungsunterlagen, X. ICPIIC, 2001
47. Sasse, R. et al.: Schutz und Instandsetzung von Betonbauteilen unter Verwendung von Kunststoffen -Sachstandbericht- Heft 443. Berlin; Köln: Deutscher Ausschluß für Stahlbeton, Beuth Verlag GmbH, 1994
48. Schulze, J.: Redispersionspulver im Zement. In: Sonderdruck aus TIZ, Wacker-Chemie GmbH 109 (1985), Nr. 9, S. 689
49. Schulze, J.: Dispersionspulver und Zement. Darmstadt: Tagungsunterlagen, IV. ICPIIC, 1984, S. 103-107
50. Dimmig, A.; Rothenhäußer, B.; Sachsse, S.: Der Einfluß der Redispergierbarkeit und der Zusammensetzung von Polymerpulvern auf den Frost-Tausalz-Widerstand kunststoffmodifizierter Mörtel. Weimar: Tagungsunterlagen, 14. IBAUSIL, Bauhaus-Universität Weimar, 2000, S. 2-1095 - 2-1103
51. Stark, J.; Wicht, B.: Dauerhaftigkeit von Beton. Basel; Boston; Berlin: Birkhäuser Verlag, 2001
52. Zement-Taschenbuch 2000. Düsseldorf: Verlag Bau + Technik; Wiesbaden: Bau-Verlag, 2000
53. Meyer, A.; Wierig, H.-J.; Husmann, K.: Karbonatisierung von Schwerbeton. Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton, Heft 182. Berlin: Beuth-Verlag, 1967
54. Bier, Th.: Karbonatisierung und Realkalisierung von Zementstein und Beton. Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe, 1988
55. Koelliker, E.: Die Carbonatisierung von Beton. Ein Überblick. Teil 1. In: Beton- und Stahlbetonbau 85 (1990), Nr. 6, S. 148-153
56. Meyer, A.: Oberflächennahe Betonbeschichtung - Bedeutung für die Dauerhaftigkeit. In: Beton 39 (1989), Nr. 5, S. 208-210
57. Der Bundesminister für Verkehr: Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen für Schutz und Instandsetzung der Betonbauteile von Wasserbauwerken, ZTV-W. Dortmund: Verkehrsblatt-Verlag, 1996

58. Ohama, Y.; Moriwaki, T.; Shiroishida, K.: Weatherability of polymer-modified mortars through ten-year outdoor exposure. Darmstadt: Tagungsunterlagen, IV. ICPIC, 1984, S. 67-71
59. Maultzsch, M.: Properties of PCC for repair of concrete structures. Brighton: Tagungsunterlagen, V. ICPIC, 1987
60. Ivanyi, G.; Eßer, A.: Kunststoffmodifizierter Zementmörtel (PCC) als Ersatz für Betondeckung. Forschungsvorhaben Nr. 117, Bericht. Universität GH Essen, 1987
61. Øye, B.A.; Justness, H.: Carbonation resistance of polymer cement mortars (PCC). ACI publication, 126. Detroit, Mich.: Durability of concrete, Tagungsunterlagen, 2. International Conference, 1991, S. 1031-1046
62. Ohama, Y.; Demura, K.: Prediction of carbonation rate coefficient of polymer-modified mortars. Oostende: Tagungsunterlagen, VIII. ICPIC, 1995, S. 331-336
63. Baronio, G.; Mantegazza, G.; Baila, A.: Performance of mortars for concrete repairs. Oostende: Tagungsunterlagen, VIII. ICPIC, 1995, S. 101-106
64. Justness, H.; Reynaers, T.; Van Zundert, W.: Carbonation of polymer cement mortars based on latices and polymer powders. Oostende: Tagungsunterlagen, VIII. ICPIC, 1995, S. 227-232
65. Nepomuceno, A. A.; Andrade, C.: Study of protection capacity of polymeric based cement mortars against chloride and CO₂ using electrochemical technique polarization resistance (Rp). Oostende: Tagungsunterlagen, VIII. ICPIC, 1995, S. 233-238
66. Maultzsch, M.: Investigations on PCC repairs with respect to durability. In: Oostende: Tagungsunterlagen, VIII. ICPIC, 1995, S. 263-268
67. Shirai, A.; Ohama, Y.: Properties of polymer-modified mortars with garnet sand. Bologna: Tagungsunterlagen, IX. ICPIC, 1998, S. 321-328
68. Volkwein, A.: Untersuchungen über das Eindringen von Wasser und Chlorid in Beton. Dissertation, Technische Universität München, 1991
69. Breit, W.: Kritischer Chloridgehalt. Aachen: Tagungsunterlagen, 36. Kolloquium des DAfStb, 1998, S. 264-271
70. Wesche, K.: Baustoffe für tragende Bauteile. Band 2: Beton - Mauerwerk, (nichtmetallische-anorganische Stoffe). Wiesbaden und Berlin: Bauverlag GmbH, 1993
71. Smolczyk, H.-G.: Flüssigkeit in den Poren des Betons - Zusammensetzung und Transportvorgänge in der flüssigen Phase des Zementsteins. In: Beton-Informationen 24 (1984), Nr. 1, S. 3-10

72. Li, S.; Roy, D. M.: Investigation of relations between porosity, pore structure, and Cl-Diffusion of fly ash and blended cement pastes. In: *Cement & Concrete Research* 16 (1986), Nr. 5, S. 749-759
73. Rechberger, P.: Elektrochemische Modellversuche zur Frage der chloridinduzierten Betonstahlkorrosion. In: *Zement-Kalk-Gips* 38 (1983), Nr. 11, S. 679-684
74. Hartl, G.; Lukas, W.: Untersuchungen zur Chlorideindringung in Beton und zum Einfluß von Rissen auf die chloridinduzierte Korrosion der Bewehrung. In: *Betonwerk + Fertigteil-Technik* 53 (1987), Nr. 7, S. 497-506
75. Richartz, W.: Die Bindung von Chlorid bei der Zementerhärtung. In: *Zement-Kalk-Gips* 22 (1969), Nr. 10, S. 447-456
76. Binder, G.: Über den Chlorideinbau und dessen Nachweis in tausalz-beaufschlagten Betonen. In: *Zement-Kalk-Gips* 46 (1993), Nr. 12, S. 784-791
77. Ohama, Y.; Demura, K.; Miyake, M.: Diffusion of chloride ions in polymer-modified mortars and concretes (in Japanese). In: *Semento-Gijutsu-Nempo* 40 (1986), S. 87-90
78. Swamy, R.N.: Some Durability Properties of Polymer-Modified Mortars. Oostende: Tagungsunterlagen, VIII. ICPIIC, 1995, S. 257-262
79. Schwamborn, B.; Westendarp, A.: Polymer-modified cement slurries in hydraulic engineering construction. Bologna: Tagungsunterlagen, IX. ICPIIC, 1998, S. 647-656
80. Setzer, M.J.: Einfluß des Wassergehalts auf die Eigenschaften des erhärteten Beton. Heft 280. Berlin: Beuth-Verlag, 1977
81. Setzer, M.J.: Entwicklung und Präzision eines Prüfverfahrens zum Frost-Tausalz-Widerstand. In: *Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar* 40 (1994), Nr. 5/6/7, S. 87-93
82. Blümel, O. W.; Springenschmid, R.: Grundlagen und Praxis der Herstellung und Überwachung von Luftporenbeton. In: *Straßen- und Tiefbau* 24 (1970), Nr. 2, S. 85-98
83. Powers, T. C.: Void spacing as a basis for producing air-entrained concrete. In: *ACI Journal* 59 (1954), S. 741-759
84. Litvan, G. G.: Phase transitions of adsorbates. III: Heat effects and dimensional changes in nonequilibrium temperature cycles. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 38 (1972), S. 75-83
85. Setzer, M. J.: Mikroislinsenbildung und Frostscha-den. Eligehausen: Werkstoffe im Bauwesen - Theorie und Praxis. Stuttgart: Ibidem-Verlag, 1999, S. 397-413

86. Setzer, M. J.: Die Mikroeislinsepumpe - Eine neue Sicht bei Frostangriff und Frostprüfung. Weimar: Tagungsunterlagen, 14. IBAUSIL, Bauhaus-Universität Weimar, 2000, S. 1-691 - 1-0705
87. Fagerlund, G.: The critical degree of saturation method of assessing the freeze/thaw resistance of concrete. In: RILEM Recommendation, Materials and Structures 10 (1977), Nr. 58, S. 217-229
88. Fagerlund, G.: Frost attack as a moisture mechanics problem. Weimar: Tagungsunterlagen, 14. IBAUSIL, Bauhaus-Universität Weimar, 2000, S. 1-0023 - 1-0037
89. Walz, K.; Wischers, K.: Über Aufgaben und Stand der Betontechnologie. Teil 2: Gefüge und Festigkeit des erhärteten Betons. In: Beton 26 (1976), Nr. 11, S. 442-444
90. DIN EN 206-1; Beton - Teil 1: Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität; Deutsche Fassung EN 206-1: 2000; Ausgabe: 2001-07
91. DIN 4226-1; Gesteinskörnungen für Beton und Mörtel - Teil 1: Normale und schwere Körnungen; Ausgabe: 2001-07.
92. Stark, J.; Ludwig, H.-M.: Freeze-thaw and freeze-deicing salt resistance of concretes containing cement rich in granulated blast furnace slag. In: ACI Materials Journal 94-M6 (1997), Nr. 1
93. Stark, J.; Ludwig, H.-M.: Frost-Tausalz-Widerstand von HOZ-Betonen - Untersuchungen an Betonem mit hüttensandreichen Zementen. In: Beton 47 (1997), Nr. 11, S. 646-656
94. Ludwig, H.-M.: Zur Rolle von Phasenumwandlungen bei der Frost- und Frost-Tausalz-Belastung von Beton. Dissertation, HAB Weimar, 1996
95. Dorner, H.; Rippstain, D.: Einwirkung wäßriger Natriumchloridlösungen auf Monosulfat. In: TIZ-Fachberichte 110 (1986), Nr. 6, S. 477-481
96. Bollmann, K.; Stark, J.: Untersuchungen zur späten Ettringitbildung im erhärteten Beton. Weimar: Tagungsunterlagen, 13. IBAUSIL, Bauhaus-Universität Weimar, 1997, S. 1-0039 - 1-0052
97. Budnik, J.; Stratmann, R.: Versuche zur Dauerhaftigkeit von reaktionsharz-modifizierten Zementmörteln. Darmstadt: Tagungsunterlagen, IV. ICPC, 1984, S. 421-427
98. Tu, L.; Kruger, D.: Epoxy resins used in civil engineering. Oostende: Tagungsunterlagen, VIII. ICPC, 1995, S. 125-130
99. Zajc, A.; Korla, J.: Freeze-thaw resistance with and without de-icing salts of polymer cement concrete. Oostende: Tagungsunterlagen, VIII. ICPC, 1995, S. 245-250

100. Ohama, Y.; Demura, K.; Kim, W. K.: Freeze-thaw durability of polymer-modified mortars using redispersible polymer powders. Oostende: Tagungsunterlagen, VIII. ICPIC, 1995, S. 251-262
101. Rettvin, A.: Styrene-butadiene co-polymer: Effects on mechanical properties and durability in high-strength concrete. Oostende: Tagungsunterlagen, VIII. ICPIC, 1995, S. 625-630
102. Herrmann, K.: Untersuchungen zur Gefügestabilität und zur Struktur Frost-Tausalz-beanspruchter polymermodifizierter zementgebundener Betone (PCC). Dissertation, Technische Universität Bremen, 1998
103. Rößler, G.: Zur Beurteilung des Frost-Tausalz-Widerstandes von PCC. Aachen: Tagungsunterlagen, 36. Forschungskolloquium des DAfStb, 1998, S. 208-215
104. Prüfverfahren des Frost-Tau-Widerstandes von Beton mit Wasser (CF) oder mit Taumittel-Lösung (CDF). RILEM-Recommendation Draft 1994. In: Betonwerk + Fertigteil-Technik 60 (1994), Nr. 12, S. 94-101
105. Dimmig, A.; Erfurt, W.; Bode, K.: Methoden zur Bestimmung der Schädigungsgradienten kunststoffmodifizierter Mörtel nach einer Frost-Tausalz-Belastung. Weimar: Tagungsunterlagen, 14. IBAUSIL, Bauhaus-Universität Weimar, 2000, S. 2-1015 - 2-1022
106. Dimmig, A.; Bode, K.; Erfurt, W.: Methods of determining the gradient of damage in polymer-modified mortar after freeze-deicing salt attack. Honolulu: Tagungsunterlagen, X. ICPIC, 2001
107. Chandra, S.: A freeze-thaw resistance of high strength mortars with polymers. Bologna: Tagungsunterlagen, IX. ICPIC, 1998, S. 733-738
108. Beeldens, A.; Van Gemert, D.; Poupeleer, A.-S.; Cornelis, B.: Behavior of porous PCC under freeze-thaw cycling. Honolulu: Tagungsunterlagen, X. ICPIC, 2001
109. Candlot, E.: Sur les propriétés des produits hydrauliques. In: Encour. Ind. Nat. 89 (1890), S. 682-689
110. Michaelis, W.: Der Cementbacillus. In: Tonindustrie-Zeitung 16 (1892), Nr. 6, S. 105-106
111. Kollo, H.: Sulfatwiderstand - Ein Aspekt der Dauerhaftigkeit von Beton. In: Beton-Informationen (1990), Nr. 1, S. 8-11
112. Wischers, G.; Sprung, S.: Verbesserung des Sulfatwiderstands von Beton durch Zusatz von Steinkohlenflugasche. In: Beton 40 (1990), Nr. 1, S. 17-21
113. Locher, F.W.: Sulfatwiderstand von Zement und seine Prüfung. In: Zement-Kalk-Gips 51 (1998), Nr. 7, S. 388-398

114. Richards, J.D.: The effect of various sulphate solutions on the strength and other properties of cement mortars at temperatures up to 80 °C. In: Magazine of Concrete Research 17 (1965), Nr. 51, S. 69-76
115. Mulenga, M.-D.; Nobst, P.; Stark, J.: Zur Korrosion flugaschehaltiger Betone und Mörtel unter Sulfatangriff. In: Wissenschaftliche Zeitschrift der Bauhaus-Universität Weimar (1998), Nr. 1/2, S. 51-58
116. DIN EN 196-2; Prüfverfahren für Zement - Teil 2: Chemische Analyse von Zement; Deutsche Fassung EN 196-2: 1994; Ausgabe: 1995-05
117. ISO 4316; Grenzflächenaktive Stoffe; Bestimmung des pH-Wertes wäßriger Lösungen; Potentiometermethode; Ausgabe: 1977-08
118. prEN 13577 (Norm-Entwurf); Wassergüte - Bestimmung des angreifenden Kohlendioxidgehalts; Deutsche Fassung prEN 13577: 1999; Ausgabe: 1999-07
119. ISO 7150-1; Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von Ammonium; Teil 1: Manuelles spektrometrisches Verfahren; Ausgabe: 1984-06
120. ISO 7150-2; Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von Ammonium; Teil 2: Automatisches spektrometrisches Verfahren; Ausgabe: 1986-12
121. DIN EN ISO 7980; Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Calcium und Magnesium - Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie (ISO 7980: 1986); Deutsche Fassung EN ISO 7980: 2000; Ausgabe: 2000-07
122. DIN 4030-2; Beurteilung betonangreifender Wässer, Böden und Gase; Entnahme und Analyse von Wasser- und Bodenproben; Ausgabe: 1991-06
123. DIN 1164; Zement mit besonderen Eigenschaften - Zusammensetzung, Anforderungen, Übereinstimmungsnachweis; Ausgabe: 2000-11
124. Wischers, G.: Hochofenzement mit hohem Sulfatwiderstand. In: Beton (1980), Nr. 12, S. 459-462
125. Ouyang, Ch.; Nanni, A.; Chang, W.F.: Internal and external sources of sulfate ions in portland cement mortars: Two types of chemical attack. In: Cement & Concrete Research 18 (1988), Nr. 5, S. 699-709
126. Schremmer, H.: Biogene Materialzerstörung in Abwasseranlagen. In: Forum Städte Hygiene 36 (1985), Nr. 6, S. 283-288
127. König, W.A.; Aydin, M.; Rincken, M.; Sievers, S.: Schwefelverbindungen in Abwasserleitungen als Verursacher von Betonkorrosion. In: Tiefbau, Ingenieurbau, Straßenbau 25 (1983), Nr. 7, S. 434-436
128. Bock, E.: Biologische Korrosion. In: Tiefbau, Ingenieurbau, Straßenbau 26 (1984), Nr. 5, S. 240-250

129. Müller, W.; Greschuchna, R.: Verbesserung des Zustandes kommunaler und industrieller Abwassernetze durch aktiven und passiven Korrosionsschutz. In: Wasserwirtschaft, Wassertechnik 30 (1980), Nr. 10, S. 345-348
130. Schmidt, M.; Hormann, K.; Hofmann, F.-K.; Wagner, E.: Beton mit erhöhtem Widerstand gegen Säure und Biogene Schwefelsäurekorrosion. In: Betonwerk + Fertigteil-Technik 63 (1997), Nr. 4, S. 64-70
131. Kämpfer, W.: Durability of Polymer Modified Mortars in Sewer Pipes. Oostende: Tagungsunterlagen, VIII. ICPIIC, 1995, S. 277-283
132. Franke, L.; Fricke, R.: Beständigkeit zementgebundener Baustoffe bei biogenem Schwefelsäureangriff. München: Tagungsunterlagen, VMPA-Tagung, 1990, S. 68-76
133. Berndt, M.; Kämpfer, W.: Untersuchungen zur Beständigkeit von Beschichtungen in Abwasserkanälen. Weimar: Tagungsunterlagen, 14. IBAUSIL, Bauhaus-Universität Weimar, 2000, S. 2-1003 - 2-1013
134. Monteny, J.; De Belie, N.; Vincke, E.; Verstraete, W.; Taerwe, L.: Chemical and microbiological corrosion tests on polymer modified concrete. Honolulu: Tagungsunterlagen, X. ICPIIC, 2001
135. Dimmig, A., Kämpfer, W.: Untersuchungen zur Sulfatbeständigkeit kunststoffmodifizierter Mörtel (PCC). Weimar: Tagungsunterlagen, 14. IBAUSIL, Bauhaus-Universität Weimar, 2000, S. 2-0001 -2 -0010
136. Dimmig, A.: Investigation into the sulphate resistance of polymer cement mortars. Honolulu: Tagungsunterlagen, X. ICPIIC, 2001
137. Dimmig, A.; Kämpfer, W.; Stark, J.: Investigations of the sulphate resistance of polymer-modified mortar (PCC). Honolulu: Tagungsunterlagen, X. ICPIIC, 2001
138. DAfStb-Richtlinie, Betonbau beim Umgang mit wassergefährdenden Stoffen. Berlin; Köln: Beuth Verlag GmbH, 1996
139. DIN 1045; Teile 1 - 4; Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton; Ausgabe: 2001 - 07
140. Kunststoffe im Betonbau.. VDI-Berichte 384. Düsseldorf: VDI-Verlag, 1980
141. Hinsche, F.: Kunststoffmodifizierte hydraulische Mörtel im Industriebau. Darmstadt: Tagungsunterlagen, IV. ICPIIC, 1984, S. 381-386
142. DIN 50018; Beanspruchung im Kondenswasser-Wechselklima mit schwefeldioxidhaltiger Atmosphäre; Ausgabe: 1997-06
143. Grube, H.; Spanka, G.; Thielen, G.: Improving the tightness of concrete against organic liquids by polymers. Oostende: Tagungsunterlagen, VIII. ICPIIC, 1995, S. 515-520

144. Freund, V.; Eyßler, I.: Polymermodifizierte Industrieestriche. Esslingen: Tagungsunterlagen, Industriefußböden '99, 1999, S. 367-373
145. Kruger, D.: Large diameter Pipeline repair using polymer-modified concrete. Bologna: Tagungsunterlagen, IX. ICPIIC, 1998, S. 479-486
146. Maultzsch, M.; Raupach, M.; Rößler, G.: Seawater resistance of polymer-modified cement mortars. Honolulu: Tagungsunterlagen, X. ICPIIC, 2001
147. Letsch, R.: Spannungen zwischen PCC-Beschichtungen und Beton. Esslingen: Tagungsunterlagen, Industriefußböden '95, 1995, S. 391-397
148. Yamamoto, T.; Osaki, K.; Wakasugi, M.; Sugiura, A.; Sakakibara, H.: Adhesive strength of modified cement mortar with redispersible polymer powders. Bologna: Tagungsunterlagen, IX. ICPIIC, 1998, S. 255-261
149. Maultzsch, M.: Einfluß der Nachbehandlung auf die Eigenschaften polymermodifizierter Betone und Estriche. Esslingen: Tagungsunterlagen, Industrieböden '99, 1999, S. 351-356
150. Stark, J.; Möser, B.; Eckart, A.: Neue Ansätze zur Zementhydratation, Teil 1. In: Zement-Kalk-Gips 54 (2001), Nr. 1, S. 52-60
151. Stark, J.; Möser, B.; Eckart, A.: Neue Ansätze zur Hydratation, Teil 2. In: Zement-Kalk-Gips 54 (2001), Nr. 2, S. 114-119
152. Hader, K.: Untersuchung der Zementhydratation im frühen Erhärtungsstadium mittels ESEM-FEG. Diplomarbeit, BUW, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, 2000
153. Stark, J.; Wicht, B.: Zement und Kalk. Basel; Boston; Berlin: Birkhäuser Verlag, 2000
154. Sirotkina, N.: Zur Wirkung des Polymers auf die Zementsteinstruktur. Prag: Tagungsunterlagen, 3. European Regional Conference on Electron Microscopy, 1964, S. 423 ff.
155. Kolonko, K.: Über die Wirkung von Kunstharzdispersionen in zementgebundenen Mörteln. Ostfildern: Lehrgang Nr. 3264/71.29, 12.-13.09., Technische Akademie Esslingen, 1977
156. Ohama, Y.: Polymer-modified mortars and concretes. New Jersey: Ramachandran, V.S.Noyes Publications, 1984
157. Ohama, Y.: Principle of latex modification and some typical properties of latex-modified mortars and concretes. In: ACI Materials Journal 84 (1987), Nr. 6, S. 511-518
158. Su, Z.; Bijen, J.M.J.M.; Larbi, J.A.: The influence of polymer modification on the adhesion of cement pastes to aggregates. In: Cement and Concrete Research 21 (1991), Nr. 1, S. 169-178

159. Marusin, S.L.: Microstructure, pore characteristics, and chloride ion penetration in contention concrete and concretes containing polymer emulsions. In: ACI Special Publication SP-99-8 (1987), S. 135-150
160. Großkurth, K.P.; Konietzko, A.: Polymermorphologische Auswirkungen auf die Lastabtragung in modifizierten zementgebundenen Betonen (PCC). In: Beitr. Elektronenmikroskopische Direktabb. Oberfl. 21 (1988), S. 255 ff.
161. Konietzko, A.: Polymerspezifische Auswirkungen auf das Tragverhalten modifizierter zementgebundener Betone (PCC). Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1988
162. Conrad, K.-H.; Schur, K.; Pfefferkorn, G.: Stereo-Aufnahme-Technik im REM bei der Untersuchung der räumlichen Struktur eines Kunstharz-Anteils im Betongefüge. In: Beitr. Elektronenmikroskopische Direktabb. Oberfl. 19 (1986), S. 363 ff.
163. Semerad, E. et al.: Polymer modified mortar: influence of polymer addition on macroscopic and microscopic properties. Brighton: Tagungsunterlagen, V. ICPIC, 1987, S. 223 ff.
164. Chandra, S.; Flodin, P.: Interactions of polymers and organic admixtures on portland cement hydration. In: Cement and Concrete Research 17 (1987), S. 875-890
165. Bhattacharya, V.K. et al.: Durability tests on portland cement mortar. In: Cement and Concrete Research 13 (1983), S. 287 ff.
166. Larbi, J.A.; Bijen, J.M.J.M.: Interaction of polymers with portland cement during hydration. In: Cement and Concrete Research 20 (1990), Nr. 1, S. 139-147
167. Mikhail, R.S.; Shater, M.; El-Akkad, T.M.: Studies on premix water-soluble polymer cement pastes. In: Cement and Concrete Research 13 (1983), S. 207 ff.
168. Gierloff, M.: Die Wirkung von Zusatzstoffen auf der Basis von Polyacrylsäureester auf die Betoneigenschaften. Darmstadt: Tagungsunterlagen, IV. ICPIC, 1984, S. 73-78
169. Satio, M. et al.: Resistance of the cement-aggregate interfacial zone to the propagation of cracks. In: Cement and Concrete Research 16 (1986), S. 653-661
170. Chandra, S.: Interaction of polymer with tricalcium aluminate and cement fondu. Bologna: Tagungsunterlagen, IX. ICPIC, 1998, S. 245-254
171. Pera, J.; Ambroise, J.: Influence of different polymers on the properties of cementitious matrices. Honolulu: Tagungsunterlagen, X. ICPIC, 2001
172. Schorn, H.; Schiekkel, M.: Shape and distribution of polymer particles in PCC investigated by environmental scanning electron microscope (ESEM). Honolulu: Tagungsunterlagen, X. ICPIC, 2001

173. DIN 18555-2; Prüfung von Mörteln mit mineralischen Bindemitteln; Frischmörtel mit dichten Zuschlägen; Bestimmung der Konsistenz, der Rohdichte und des Luftgehaltes; Ausgabe: 1982-09
174. DIN 18555-7; Prüfung von Mörteln mit mineralischen Bindemitteln; Frischmörtel; Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens nach dem Filterplattenverfahren; Ausgabe: 1987-11
175. DIN 18555-3; Prüfung von Mörteln mit mineralischen Bindemitteln; Festmörtel; Bestimmung der Biegezugfestigkeit, Druckfestigkeit und Rohdichte; Ausgabe: 1982-09
176. Stark, J.; Krug, H.: Baustoffpraktikum. Schriftenreihe des F.A. Finger-Institutes für Baustoffkunde. Bd. 1 bis 3. Weimar: Universitätsverlag, 2000
177. DIN 52450; Bestimmung des Schwindens und Quellens an kleinen Probekörpern; Ausgabe: 1985 - 08
178. Setzer, M. J.; Hartmann, V.: CDF-Test Prüfvorschrift. In: Betonwerk + Fertigerteiltechnik 57 (1991)
179. Hartmann, V.: Optimierung und Kalibrierung der Frost-Tausalz-Prüfung von Beton (CDF-Test). Dissertation, Technische Hochschule Essen, 1993
180. Setzer, M.J.: CIF- und CDF-Test. Prüfung des Frost- und Frost-Tausalz-Widerstandes von Beton. Essen: Tagungsunterlagen, 3. Fachtagung des IBPM und WISSBAU Essen Beratende Ingenieures. mgH, 2000
181. Auberg, R.: Kriterien zur Bewertung des Frostwiderstandes von Beton mit dem CDF-/CIF-Test. Essen: Tagungsunterlagen, 3. Fachtagung des IBPM und WISSBAU Essen Beratende Ingenieures. mgH, 2000
182. Erfurt, W.; Krompholz, R.: Anwendung von Dehnwellenmessungen für Baustoffuntersuchungen. In: Wissenschaftliche Zeitschrift der Bauhaus-Universität Weimar 42 (1996), Nr. 4/5, S. 95-100
183. Koch, A.; Steinegger, H.: Ein Schnellprüfverfahren für Zemente auf ihr Verhalten bei Sulfatangriff. In: Zement-Kalk-Gips (1990), Nr. 7, S. 317-324
184. Franke, L.; Fricke, R.: Entwicklung von Prüfverfahren für die Anwendung im Sielbau. In: Tiefbau, Ingenieurbau, Straßenbau (1991), Nr. 1, S. 30-31
185. Franke, L.; Oly, M.: Prüfung und Verhalten zementgebundener Mörtel und Betone gegenüber biogener Schwefelsäurekorrosion. Esslingen: Tagungsunterlagen, 5. Internationales Kolloquium Werkstoffwissenschaften und Bauinstandsetzen, 1999, S. 641-645
186. Der Bundesminister für Verkehr: TL BE-PCC, TP BE-PCC. Dortmund: Verkehrsblatt-Verlag, 1990

187. DIN EN 197 -1; Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement; Ausgabe: 2001-02
188. DIN EN 196-1, Prüfverfahren für Zement - Teil 1: Bestimmung der Festigkeit; Ausgabe: 1995-05
189. Rauscher, K.; Voigt, J.; Wilke, I.; Wilke, K.-Th.: Chemische Tabellen und Rechentafeln für die analytische Praxis. 5. Aufl. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1972
190. Bollmann, K.: Ettringitbildung in nicht wärmebehandelten Betonen. Dissertation, Bauhaus-Universität Weimar, 2000
191. Schorn, H.: Betone mit Kunststoffen und andere Instandsetzungsarbeiten. Berlin: Verlag Ernst & Sohn, 1990
192. Romberg, H.: Zementsteinproben und Betoneigenschaften. In: Beton-Information 18 (1978), Nr. 6, S. 269-277
193. Martschuk, V.; Stark, J.: Untersuchungen zum Frost-Tausalz-Widerstand von Hochleistungsbetonen. In: Thesis, Wissenschaftliche Zeitschrift der Bauhaus-Universität Weimar (1998), Nr. 1/2, S. 92-103
194. Erfurt, W.: Möglichkeiten der Gefügeuntersuchungen mit Ultraschall. In: Wissenschaftliche Zeitschrift der Bauhaus-Universität Weimar 41 (1995), Nr. 6/7, S. 103-110
195. Prüfen des Sulfatwiderstandes mit Klein- und Flachprismen. Prüfvorschrift des VDZ, Stand 1996

Eigene Veröffentlichungen zum Thema

1. Stark, J.; Dimmig, A.; Dempwolf, F.: Der Haftverbund zwischen epoxidharz-modifizierten Mörteln und Untergrund. In: Bautenschutz und Bausanierung 19 (1996), Nr. 1, S. 34-41
2. Stark, J.; Dimmig, A.: SHZ-Mörtel/Beton-Modifizierung und Beschichtung. In: Wissenschaftliche Zeitschrift der Bauhaus-Universität Weimar 42 (1996), Nr. 4/5; S. 47-54
3. Stark, J.; Dimmig, A.: Ein Beitrag zur Untersuchung der Dauerhaftigkeit kunststoffmodifizierter Mörtel (PCC). In: Thesis, Wissenschaftliche Zeitschrift der Bauhaus-Universität Weimar 44 (1998), Nr. 1/2, S. 148-158
4. Dimmig, A.: Untersuchungen zum Einfluss von Kunststoffmodifizierungen auf Frisch- und Festmörteleigenschaften unter Verwendung verschiedener Zemente. In: Thesis, Zeitschrift der Bauhaus-Universität Weimar 44 (1998), Nr. 1/2, S. 159-167
5. Dimmig, A.; Stark, J.: An investigation of durability of polymer cement concrete/mortar. Bologna: Tagungsunterlagen, IX. ICPIIC, 1998, S. 611-631
6. Dimmig, A.; Stark, J.: Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit kunststoffmodifizierter Mörtel. GDCh-Monographie, Bd. 15. Siegen: Tagungsunterlagen, 2.Tagung Bauchemie, 1999, S. 72 – 76
7. Dimmig, A.; Kämpfer, W.: Untersuchungen zur Sulfatbeständigkeit kunststoffmodifizierter Mörtel (PCC). Weimar: Tagungsunterlagen, 14. IBAUSIL, Bauhaus-Universität Weimar, 2000, S. 2-0001 – 2-0010
8. Dimmig, A.; Rothenhäußer, B.; Sachße, S.: Der Einfluss der Redispergierbarkeit und der Zusammensetzung von Polymerpulvern auf den Frost-Tausalz-Widerstand kunststoffmodifizierter Mörtel. Weimar: Tagungsunterlagen, 14. IBAUSIL, Bauhaus-Universität Weimar, 2000, S. 2-1095 – 2-1103
9. Dimmig, A.; Erfurt, W.; Bode, K.: Methoden zur Bestimmung der Schädigungsgradienten kunststoffmodifizierter Mörtel nach einer Frost-Tausalz-Belastung. Weimar: Tagungsunterlagen, 14. IBAUSIL, Bauhaus-Universität Weimar, 2000, S. 2-1015 – 2-1022
10. Dimmig, A., Kämpfer, W.: Investigation into the sulphate resistance of polymer cement mortars (PCC). Honolulu: Tagungsunterlagen (CD), X. ICPIIC, 2001
11. Dimmig, A.; Stark, J.; Erfurt, W.; Bode, K.: Methods of determining the gradient of damage in polymer-modified mortar after freeze-deicing salt attack. Honolulu: Tagungsunterlagen (CD), X. ICPIIC, 2001
12. Stark, J.; Dimmig, A.; Müller, S.: Wechselwirkungen von Polymeren und Zement. In: Betonwerk + Fertigteil-Technik 67 (2001), Nr. 11, S. 40-49

Lebenslauf

Persönliche Angaben:

Name: Andrea Dimmig
 Geburtsname: Schwarz
 Geburtsdatum: 24. November 1958
 Geburtsort: Weimar
 Familienstand: geschieden, 1 Tochter

Schulbildung:

1965 – 1973 Polytechnische Oberschule Weimar
 1973 – 1977 Erweitere Oberschule Weimar – Abitur

Studium:

1977 – 1982 Verfahrenscheme an der Technischen Hochschule
 „Carl Schorlemmer“ in Merseburg
 Diplom in der Fachrichtung anorganisch-technische Chemie

Berufstätigkeit:

1982 – 1986 wissenschaftliche Assistentin; Friedrich-Schiller-Universität Jena,
 Lehrstuhl Technische Chemie
 1986 – 1989 Laborprüfingenieurin; Bau- und Montagekombinat Erfurt in
 Weimar, Forschungs- und Entwicklungstelle des Industrie- und
 Spezialbaus
 1989 – 1990 Verfahrenstechnologin; Kombinat Mikroelektronik in Erfurt
 1990 – 1991 Laborprüfingenieurin; Epowit Bautechnik GmbH in Weimar
 (zuvor BMK Erfurt)
 Seit Mai 1991 Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Bauhaus-Universität
 Weimar, Lehrstuhl Baustoffkunde