

**INSTITUT FÜR BAUSTOFFKUNDE UND STAHLBETONBAU
DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE BRAUNSCHWEIG**

**Amtliche Materialprüfanstalt für das Bauwesen
Prof. Dr.-Ing. K. Kordina**

Transportphänomene in Betonporen

von

NILS VALERIAN WAUBKE

HEFT 6 . BRAUNSCHWEIG . AUGUST 1966

INHALTSVERZEICHNIS

| | <u>Seite</u> |
|---|--------------|
| 1. Aufgabenstellung | 1 |
| 2. Einleitung | 1 |
| 3. Entwicklung eines verfeinerten Porositätsmodells | 2 |
| 3.1 Die Rolle der Porengrößenverteilung | 2 |
| 3.2 Der Einfluß der Porositätsdaten auf den Feuchtigkeits- und Gashaushalt | 8 |
| 3.3 Der Einfluß der Porositätsdaten auf Austrocknungserscheinungen | 14 |
| 3.4 Der Einfluß der Porositätsdaten auf chemische Vorgänge (Korrosionserscheinungen) | 16 |
| 3.5 Der Einfluß der Porositätsdaten auf bestimmte Erscheinungen im Feuer (Abplatzungen) | 25 |
| 4. Ermittlung der Porositätsdaten | 30 |
| 4.1 Verfahrensweisen | 30 |
| 4.11 Messungen der Kapillarkräfte | 30 |
| 4.12 Gas- und Adsorptionsmessungen | 30 |
| 4.13 Luftporenzählgerät nach Schäfer | 31 |
| 4.14 Ein neues Verfahren und seine Anwendung bei Zuschlagstoffen | 31 |
| 4.2 Meßergebnisse | 33 |
| 4.21 Die ermittelten Porositätsdaten für verschiedene Baustoffe | 37 |
| 4.22 Folgerungen aus den Porositätsdaten | 48 |
| 5. Vergleich der theoretischen Vorhersage mit experimentellen Daten | 48 |
| 5.1 Austrocknungsversuche | 48 |
| 5.2 Ionendiffusion | 50 |
| 5.3 Abplatzungen im Feuer | 59 |
| 6. Zusammenfassung und Ausblick | 67 |
| 6.1 Die Möglichkeiten für eine einfache Vorhersage des Transportverhaltens von Baustoffen bei Kenntnis der Porositätsdaten | 67 |
| 6.2 Künftige Versuchsplanung | 67 |

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

| | | |
|-------------------------------|---|---|
| ρ_D | Dichte des Wasserdampfs | $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ |
| $\rho_{D,m}$ | Dichte des Wasserdampfs über dem Flüssigkeitsmeniskus (Gleichgewichtswert) | $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ |
| ρ_S | Sättigungskonzentration von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ |
| ν | spezifisches Volumen des Wasserdampfs | $\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$ |
| V_{Mol} | Molvolumen des Wassers | $\frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}}$ |
| $V_{\text{H}_2\text{O},d}$ | spezifisches Volumen der Dampfphase von H_2O bei Sättigung | $\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$ |
| $V_{\text{H}_2\text{O},f}$ | spezifisches Volumen der flüssigen Phase von H_2O bei Sättigung | $\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$ |
| p_0 | Wasserdampfpartialdruck in der Umgebung | $\frac{\text{kp}}{\text{cm}^2}$ |
| $p_{D,m}$ | Wasserdampfpartialdruck über dem Meniskus | $\frac{\text{kp}}{\text{cm}^2}$ |
| p_K | Kapillardruck | $\frac{\text{kp}}{\text{cm}^2}$ |
| $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ | Oberflächenspannung von Wasser | $\frac{\text{p}}{\text{cm}}$ |
| θ | Benetzungswinkel von Wasser in Betonkapillaren | - |
| A_K | Konzentrationsarbeit beim Eindampfen des Porenelektrolyten | $\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$ |
| ΔH | Verdampfungswärme der Porenflüssigkeit | $\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$ |
| Z | Zahl der Ionen, in die ein Molekül des Porenelektrolyten dissoziiert | - |
| m | Molalität des Porenelektrolyten | $\frac{\text{Mol}}{1000 \text{ g Lösungsmittel}}$ |
| α | Dissoziationsgrad des Porenelektrolyten | - |
| K_T | Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion | - |
| $\bar{\phi}$ | Teilchen- oder Massenfluß | $\frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$ |

| | | |
|-----------------|--|--|
| $\Phi_{H_2O,d}$ | je Zeiteinheit durch den Einheitsquerschnitt transportierte Wasserdampfmenge | $\frac{g}{cm^2 \cdot s}$ |
| v | Strömungsgeschwindigkeit des Wasserdampfs in den Kapillaren | $\frac{cm}{s}$ |
| \bar{v} | mittlere Durchflußgeschwindigkeit des Wasserdampfs | $\frac{cm}{s}$ |
| D | Diffusionskonstante von Wasserdampf in Luft | $\frac{cm^2}{s}$ |
| D_{\pm} | ambipolare Diffusionskonstante des Elektrolyten | $\frac{cm^2}{s}$ |
| η | dynamische Viskosität des Wasserdampfs | $\frac{kp}{s \cdot m^2}$ |
| w_z | Wasser-Zement-Faktor | - |
| N_{28} | Normendruckfestigkeit des Zements nach 28 Tagen | $\frac{kp}{cm^2}$ |
| λ_w | Wärmeleitzahl | $\frac{kp}{s \cdot grad}$ |
| Q_B | Betonquerschnitt | cm^2 |
| b | halbe Bauteildicke | cm |
| d | Stahlüberdeckung | cm |
| P | Betonporosität | % |
| f | Porengrößenverteilung | $cm^{-2} \cdot \text{Å}^{-1}$ |
| γ | Porenzahl | cm^{-2} |
| Q_f | flüssigkeitserfüllter Teilquerschnitt | cm^2 |
| F_r | relative Feuchtigkeit des Betons | $\frac{g \text{ H}_2\text{O}}{cm^3 \text{ Beton}}$ |
| \bar{k} | mittlere "Karbonatisierungstiefe" (Umschlaggrenze für Phenolphthalein) | cm |
| σ | Spannungszustand im Beton | $\frac{kp}{cm^2}$ |
| R | Gaskonstante | $\frac{kcal}{Mol \cdot grad}$ |
| H | Henry'sche Konstante | $\frac{s^2}{cm^2}$ |

| | | |
|------------------|--|-----------------|
| λ | Integrationsparameter | - |
| Q | Querschnitt der Einzelpore | cm ² |
| r | Radius der Einzelpore | cm |
| r_{min} | kleinster jeweils in Rechnung zu ziehender Porenradius | cm |
| r_{max} | größter jeweils in Rechnung zu ziehender Porenradius | cm |
| u | Umwegfaktor | - |
| l | Entfernung des Meniskus' in der Einzelpore von der Betonoberfläche | cm |
| s | Diffusionsweg gelöster Stoffe vom Meniskus bis zur äußersten Stahleinlage | cm |
| x_0 | Eindringtiefe der Bikarbonationen in den flüssigkeitserfüllten Teil der Einzelpore | cm |
| c | Eindringtiefe der Karbonationen in den flüssigkeitserfüllten Teil der Einzelpore | cm |
| k | "Karbonatisierungstiefe" der Einzelpore | cm |
| x | Richtungskoordinate senkrecht zur Betonoberfläche | cm |
| ξ | dimensionslose Richtungskoordinate senkrecht zur Betonoberfläche | - |
| ρ | radiale Richtungskoordinate in der Einzelpore | cm |
| t | Zeit | s |
| ϑ | Celsius-Temperatur | °C |
| ϑ_{kr} | kritische Temperatur | °C |
| ϑ_s | Sättigungstemperatur | °C |
| T | absolute Temperatur | °K |
| T_s | Sättigungstemperatur | °K |
| ΔT | Siedepunktserhöhung | grad |

INDIZES

i laufender Index

0 Anfangswert; zuweilen auch: konstanter Wert

$\left. \begin{array}{l} x \\ \xi \\ t \end{array} \right\}$ Ableitungen nach den entsprechenden Koordinaten

1. Aufgabenstellung

Ziel der Arbeit ist ein Beitrag zur Kenntnis bestimmter physikalischer Eigenschaften von Kies-Schwerbetonen. Darüber hinaus hat die Arbeit jedoch das Ziel, eine Reihe bekannter, bislang jedoch ohne inneren Zusammenhang zueinander behandelter Phänomene aus dem Gesamtverhalten solcher Betone unter ein gemeinsames ordnendes Prinzip zu stellen. Dieses Prinzip ist das "Transportverhalten" dieser Stoffe, das seinerseits maßgeblich durch die sog. Porositätsdaten, nämlich Porengrößenverteilung, Porenformen, Größe und Struktur der inneren Oberflächen und Verwindungsparameter bestimmt wird.

Es sollte unter Zugrundelegung des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Ordnungsprinzips in absehbarer Zukunft möglich sein, das Verhalten von Kies-Schwerbetonen hinsichtlich ihres Gas- und Wasserhaushaltes ebenso wie in bezug auf die Eindiffusion markanter Ionen und schließlich unter dem Einfluß schnell hindurchströmender Gase oder Dämpfe bei Kenntnis dieser Porositätsdaten hinreichend gut voraussagen zu können.

Über den damit gesteckten Rahmen hinaus sollte das für die Vorhersage des Transportverhaltens entwickelte Porositätsmodell in seiner allgemeinsten Form auch für andere Betone und selbst für völlig anders geartete poröse Baustoffe Anwendung finden können.

Stichprobenartig aus dem weiten Anwendungsspektrum des entwickelten theoretischen Porositätsmodells herausgegriffene Versuchsreihen – dem Charakter der Arbeit entsprechend vornehmlich an Schwerbetonen, in Einzelfällen aber auch an anderen Baustoffen durchgeführt – sollten die Gültigkeit der theoretischen Überlegungen mit experimentellem Datenmaterial belegen.

Im übrigen sollte der Versuch gemacht werden, auch andere, aus der Literatur bekanntgewordene Versuchsergebnisse in den Rahmen des neuen Deutungsversuches einzuordnen.

2. Einleitung

Während die mechanischen Eigenschaften von Zementmörteln und Betonen, soweit dies deren inhomogene Struktur überhaupt zuläßt, seit langem im Mittelpunkt des Interesses der Baustoffforschung stehen, haben aus verschiedenen Gründen gerade in den letzten Jahren Untersuchungen über eine bestimmte Gruppe physikalischer Eigenschaften dieser Baustoffe an Bedeutung gewonnen, nämlich über alle jene Eigenschaften, die mit den Leitungs- und Transportphänomenen in diesen durchweg porösen Baustoffen zusammenhängen. Die beiden wesentlichen Leitungsphänomene, die Wärmeleitung und die Schalleitung, werden seit einiger Zeit bereits eingehend untersucht, und das internationale Forschungsprogramm auf diesem Gebiet wird ständig ausgeweitet. Die sog. Transportphänomene unterscheiden sich von den Leitungsphänomenen grundsätzlich dadurch, daß mit ihnen stets ein Stofftransport verknüpft ist; sie spielen sich dementsprechend naturgemäß in erster Linie in den Hohlräumen, Kanälen oder Poren der Baustoffe ab, welche die Transportwege darstellen und begrenzen. Feuchtigkeits- und Gashaushalt der porösen Baustoffe hängen in erster Linie von den sog. Porositätseigenschaften ab. Mit dem Feuchtigkeitshaushalt und dem Gashaushalt eines porösen Baustoffes sind die vom praktischen Standpunkt sehr wichtigen Erscheinungen der Austrocknung und damit des Schwindens, der Schwitzwasserbildung, der Korrosion, der Gas- und Wasserdampfdiffusion und auch einzelne Phänomene des Verhaltens dieser Baustoffe unter Feuerangriff eng verknüpft.

Die im Falle der genannten Baustoffe ebenfalls zu den Transportphänomenen zu rechnende elektrische Leitung, die als einzige nicht nur über das Hohlraumsystem, sondern auch in gewissem Umfang und unter bestimmten Bedingungen über die Feststoffmatrix erfolgt, ist bislang ebenfalls nur wenig erforscht, jedoch auch von geringerer praktischer Bedeutung. Die nachfolgende Arbeit wird sich aus diesem Grunde nur am Rande mit diesem letztgenannten Phänomen zu beschäftigen haben.

Während Pauschalangaben über die Porosität von derartigen Baustoffen bereits im Rahmen der sog. Standarduntersuchungen – auch im Rahmen der amtlichen Materialprüfung – gemacht werden, sind diese Angaben im allgemeinen nur geeignet, eine Vorstellung davon zu vermitteln, welcher Anteil des gesamten Poren- oder Totvolumens, das man aus der Rohdichte des Betons erhält, sich für Transportphänomene in Rechnung setzen läßt. Eine Vorhersage über Einfluß der Porosität auf neue Phänomene und auch eine genaue Klärung bekannter Phänomene läßt sich aus derartigen Pauschalangaben nicht gewinnen.

Aus dieser Erkenntnis heraus ist man seit einiger Zeit im Falle bestimmter Baustoffe – insbesondere bei bestimmten Zementmörteln und anderen noch einfacheren Baustoffen und keramischen Werkstoffen wegen deren einfacher Struktur – dazu übergegangen, auch über die Porengrößenverteilung, d.h. die jeweiligen Anteile der einzelnen Porengrößenklassen am Gesamtporenvolumen in solchen Stoffen Aufschluß zu suchen. Verfahren und Vorrichtungen zur Bestimmung derartiger Porenverteilungen sind an verschiedenen Stellen in der Literatur beschrieben. Diese Verfahren gehen zwar von einer Einteilung der Poren in Größenklassen aus, haben jedoch durchweg den Nachteil, daß zu jeder Porenklasse aus der Natur des jeweiligen Verfahrens heraus nur das von dieser Porenklasse insgesamt eingenommene Teilporenvolumen oder die von ihr gebildete innere Teiloberfläche bestimmt werden kann. Das hat zur Folge, daß die Zahl der Poren, die dieser Klasse angehören, dann anschließend zwecks Auswertbarkeit im Rahmen rechnerischer Überlegungen stets entweder mit Hilfe eines mehr oder weniger primiti-

ven und zutreffenden theoretischen Modells – im allgemeinen der Vorstellung von der ideal kreiszylindrischen, in einer vorgegebenen Richtung durch den Baustoff hindurch verlaufenden Pore – oder mit Hilfe eines weiteren, vom ersten Verfahren völlig unabhängigen Verfahrens – etwa der Bestimmung der inneren Oberflächen mit Hilfe von Gasabsorptionen o.ä. – bestimmt werden muß.

Daß es den Aufwand dennoch lohnt, an der Fortentwicklung derartiger Verfahren zur Bestimmung der Porositätsdaten und an der Verfeinerung der bestehenden Vorstellungen über das reale Porengefüge weiterzuarbeiten, folgt jedoch aus den in der nachfolgenden Arbeit gewonnenen Erkenntnissen.

3. Entwicklung eines verfeinerten Porositätsmodells

In der Literatur ^{1) 2)} sind zahlreiche Ansätze zur Entwicklung eines Modells der Größenverteilung, Form und Verwindung der gas- oder flüssigkeitshaltigen Hohlräume in porösen Festkörpern bekannt, die dazu dienen sollen, eine einheitliche Deutung der empirischen Befunde hinsichtlich der Transportphänomene in solchen Körpern zu ermöglichen.

Das einfachste derartige Modell geht davon aus, daß das in einer beliebigen Schnittebene durch einen isotropen Körper aufzufindende Verhältnis von nicht fester Materie zu fester Materie für jedes Volumenelement des Gesamtkörpers gleichbleibend dem Verhältnis von Porenraum zu Feststoffvolumen entspricht. Daraus wird gefolgert, daß ein in einer bevorzugten Richtung durch diesen Körper hindurchtretendes gasförmiges oder flüssiges Medium in jeder zur Strömungsrichtung orthogonalen Ebene den gleichen, sich aus diesem Verhältnis ergebenden durchströmbareren Gesamtquerschnitt vorfindet. Für laminare, inkompressible Strömung mit ebenem Strömungsprofil wäre ein solches Modell demnach bereits unter der Annahme ausreichend, daß Tot- oder Sackporen, also Poren ohne jeden Zu- und Abfluß und Poren, welche im durchströmten Körper enden, ausgeschlossen sind. Tatsächlich finden wir in praktisch jedem hier zur Diskussion stehenden porösen Baustoff sowohl die einen wie die anderen. Ihre Existenz verletzt dabei keineswegs die Gültigkeit der Annahme eines stets gleichbleibenden durchströmbareren Gesamtquerschnittes, da in jedem Schnitt ohne weiteres ebensoviel Totporen und in positiver Strömungsrichtung offene Sackporen entstehen können, wie Totporen und in negativer Strömungsrichtung offene Sackporen vorgehen.

Aber nicht nur aus diesem Grunde wäre das genannte einfache Modell für eine Deutung der an unseren Baustoffen zu machenden Beobachtungen ungeeignet: sowohl der in den Poren dieser Baustoffe enthaltene wässrige Elektrolyt als auch Wasserdampf und Luft – die beiden wesentlichen als Porenhalt infrage kommenden Gase – zeigen erhebliche Abweichungen von einem ebenen Strömungsprofil im Falle ihrer Bewegung innerhalb einer Röhre. Im Zusammenhang mit dieser und anderen Tatsachen, wie etwa der Erscheinung der Kapillarkondensation, gewinnt die Größenverteilung der Poren und Hohlräume eine entscheidende Bedeutung bei solchen Deutungsversuchen. Mit ihrer Rolle im Gesamtspektrum der Porositätsdaten hat sich dementsprechend der nächste Absatz zu befassen.

3.1 Die Rolle der Porengrößenverteilung

Bevor darangegangen wird, ein für die Deutung der genannten Transportphänomene geeignetes Porositätsmodell zu präsentieren, bedarf es einiger Bemerkungen zur Art und Bedeutung der tatsächlich in einem Kies-Schwerbeton auffindbaren Poren bzw. Hohlräume.

Das nächstliegende Charakteristikum, nach dem Poren zu spezifizieren sind, ist naturgemäß ihre Größenklasse. Es hat sich jedoch schon bald nach den ersten Versuchen, beobachtete Transportphänomene nur durch unterschiedlich weite, sonst aber gleichartige Hohlräume zu erklären, herausgestellt, daß derartige Versuche unzureichend bleiben müssen.

Eine Reihe von Erscheinungen, so in erster Linie die bekannten "Hysteresis"-Erscheinungen ^{*)} bei allen Versuchen, Porengrößenverteilungen über die Ermittlung der spezifischen Kapillardepressions- bzw. -aszensionskräfte im Beton zu bestimmen, haben gezeigt, daß bei einem erfolgversprechenden geometrischen Porositätsmodell zumindest noch gewisse gerechtfertigte Annahmen über die Form und die Verwindung (den Grad der Abweichung von einer nur eindimensional erstreckten Pore) der Poren zu der Kenntnis der Porengrößenverteilung und der Gesamtporosität hinzutreten müssen.

*) Gemeint sind die von dem Grad, in dem sich der wirkliche mittlere Radius einer z.B. mit Quecksilber erfüllten Pore innerhalb eines bestimmten Abschnittes der Gesamtporenlänge zur Oberfläche hin verengt, abhängigen Abreißerscheinungen des Quecksilberfadens bei rückläufigem Außendruck; als Folge dieses Abreißens hat die im Beton untergebrachte Quecksilbermenge als Funktion des Außendruckes beim erstmaligen Steigern dieses Druckes eine wesentlich andere Gestalt als beim anschließenden Zurücknehmen des Druckes und bei neuerlicher Drucksteigerung.

Derartige Modelle sind mit wechselndem Erfolg speziell für keramische Materialien zur Anwendung gelangt und haben auf Sondergebieten gute Erfolge aufzuweisen. Der einfachste Fall eines solchen Modells, die Vorstellung von ideal kreiszylindrischen, senkrecht auf der Oberfläche stehenden Poren mit nach einer Verteilungsfunktion verteilten Radien, hat praktisch bereits ein Großteil aller eindimensionalen Transportphänomene in keramischen Materialien zu erklären vermocht. *)

Die praktische Anwendbarkeit des erwähnten Modells besteht darin, daß neben der in bekannter Weise zu ermittelnden Porengrößenverteilung nur noch einige konstante Materialparameter benötigt werden, die zumeist relativ einfach ihrer Größe nach abgeschätzt werden können; Fehler in einer solchen Abschätzung und nachträgliche Korrekturen an diesen Größen beeinflussen das mathematische Gebäude des Modells gar nicht und die quantitativen Ergebnisse der Rechnungen nur unwesentlich.

Beton weicht in seiner Struktur jedoch von den keramischen Materialien ab. Zwar hat man es hier ebenfalls mit einem hochporösen Gebilde zu tun, doch sind die vorhandenen Poren bzw. Hohlräume – im Gegensatz zu den keramischen Stoffen, bei denen dies seltener der Fall ist – stets mehreren nach Ursprung, Eigenschaften und Bedeutung völlig verschiedenen Typen zuzuordnen: Während die für Transportphänomene wesentlichen Hohlräume der keramischen Stoffe vorwiegend (Sinterung o.ä.) aus dem Entstehungsprozeß hervorgehen, weist der Beton neben den ursächlich mit dem Vorgang der Zementhydratation verknüpften Poren im Zementstein noch die a priori vorhandenen Poren der Zuschlagstoffe und die zahlreichen durch die Zufälligkeiten der Nachbehandlung bedingten, also etwa mit starken Schwinderscheinungen und daraus folgenden Mikrorissen verknüpften Hohlräume auf. In besonderen Fällen können durch spezielle Zusätze, etwa Luftporen-Bildner (als LP-Zusätze bekannt), weitere, von den anderen Porentypen charakteristisch unterschiedene Hohlraumtypen induziert werden.

Aus dieser Erkenntnis folgt sofort die Notwendigkeit, das oben beschriebene Porositätsmodell zu modifizieren. Die auf mechanischem Wege ermittelbare Verteilungsfunktion ist nun als Summe der den einzelnen Porentypen zuzuordnenden Verteilungen anzusehen, die aber ihrerseits jeweils durch unterschiedliche Form- und Verwindungsparameter zu ergänzen sind. Damit ist aber das gesamte mathematische Gebäude verändert.

An dieser Stelle ist es zweckmäßig, das schematische Porenmodell zu verlassen und sich mit dem Baustoff Beton selbst zu befassen. Die Betrachtung eines besonderen Stoffes ermöglicht nämlich die Beurteilung und Klassifizierung seiner Porositätseigenschaften nicht mehr nur nach mathematischen, sondern nach den gemäßerem physikalischen Gesichtspunkten.

Die für die Einordnung der Poren maßgebliche Frage ist nun jene nach ihrem Beitrag zu den bzw. ihrem Einfluß auf die hier anstehenden Transportphänomene. Man wird sehr schnell 4 große Klassen zu unterscheiden wissen:

1. Hohlräume, die im Normalzustand (Normaltemperatur und rißfreier Beton) keine bedeutenden Ab- und Zuflüsse zur Betonoberfläche aufweisen;
2. Hohlräume, die mit der Oberfläche kommunizieren und hinreichend weit sind, so daß auf das in ihnen enthaltene Medium keine nennenswerten Kräfte ausgeübt werden;
3. Hohlräume, die so eng sind, daß das in ihnen enthaltene Medium merklichen Kapillar- bzw. Kondensationskräften unterworfen ist;
4. Hohlräume, die nur wenige Moleküldurchmesser des sie erfüllenden Mediums messen, so daß die Bindungskräfte der physikalischen Adsorption und der Chemisorption in ihnen das vorherrschende Merkmal für die Transporteigenschaften sind.

Zur Betrachtung von Transportphänomenen im oben definierten Normalbereich braucht man ersichtlich nur die Hohlraumtypen 2 - 4 heranzuziehen, während Typ 1 praktisch jenen Porositätsanteil wiedergibt, der bei dem fallengelassenen Modell als Totporenanteil bezeichnet wurde.

Bei näherer Betrachtung der Eigenschaften der Klassen 2 - 4 ergibt sich, daß man unter Einführung eines neuen, einheitlichen Gesichtspunktes von allen die Geometrie, den Ursprung und die chemische Oberflächenbeschaffenheit der Hohlräume beschreibenden Merkmalen loskommen kann, wenn man sich für die Transporteigenschaften des Porensystems interessiert: dieser Gesichtspunkt ist das Spektrum der Bindungsenergien, denen das in den Hohlräumen befindliche Medium unterworfen ist.

*) Das für die spezielle eindimensionale Transportphänomene in porösen Systemen betreffenden Rechnungen von manchen Autoren statt dessen zur Deutung herangezogene "Kontinuumsmodell", das die Porenform ganz außer Betracht läßt und die Porosität als zusammenhängendes, den porösen Körper mit konstantem Querschnitt senkrecht zu seiner geometrischen Oberfläche durchziehendes Gebilde behandelt^{3) 4)}, ist nur scheinbar vom oben genannten Modell verschieden: Winsel und Wendtland konnten zeigen, daß man dieses Kontinuumsmodell durch ein einfaches System kreiszylindrischer Poren gleichen Durchmessers ersetzen kann und umgekehrt¹⁾. Damit ist dieses Modell als dem oben beschriebenen sogar unterlegen zu erachten.

An einem praktischen Beispiel erläutert, bedeutet das: Erwärmt man einen Beton und interessiert man sich für die Verdampfung des im Beton enthaltenen Wassers, so ist wesentlich zu wissen, bei welchen Temperaturen welche Anteile des Gesamtwassergehaltes überhaupt in Dampfform überführt und für eine Abdiffusion bzw. ein Abströmen freigegeben werden. Dabei liefern die Kapillarkräfte ein kontinuierliches Temperaturspektrum bis hinauf zur kritischen Temperatur von $374,2^{\circ}\text{C}$, das von dem diskontinuierlichen, dafür aber noch weiter zu höheren Temperaturen hin reichenden Spektrum überlagert wird, welches durch die Überwindung der Sorptions-Bindungsenergien bedingt ist.

Ordnet man nun alle im Schwerbeton hinreichend häufig vorkommenden Poren und Hohlräume mit Ausnahme der durch mechanische Spannungen induzierten nach den verschiedenen, im vorangegangenen aufgeführten Gesichtspunkten in einer einheitlichen Tabelle, so stellt man fest, daß zwischen den einzelnen Klassen der verschiedenen als Arbeitshypothesen verwendbaren Modelle wiederum enge Relationen bestehen. So lassen sich aus der in Tafel 1 wiedergegebenen Zusammenstellung in Verbindung mit unserer derzeitigen, an dieser Stelle vorweggenommenen Kenntnis der praktisch auftretenden Häufigkeiten der einzelnen Porengrößenklassen ^{5) 6) 7)} folgende Faustregeln ableiten:

1. Als "Lunker", deren Ursache im allgemeinen in unzureichender Verdichtung des Betons zu suchen ist, lassen sich Hohlräume mit mittleren Durchmessern von mehr als einigen Millimetern bezeichnen; das in ihnen evtl. vorhandene Wasser ist frei verdunstbar und wird, sofern für Abfluß gesorgt ist, bei 100°C den Siedepunkt erreichen.
2. Die in den bekannten Kies-Schwerbetonen etwa 1 % des Gesamtvolumens ausmachenden "Luftporen" ⁸⁾ sind von durchweg kugelig Gestalt mit mittleren Durchmessern zwischen 1 mm und etwa einem Mikrometer; die sich für solche Radien ergebenden Kapillarkräfte sind relativ gering, die sich daraus ergebenden Siedepunktserhöhungen ebenfalls nur geringfügig. Da ausreichende Abflußmöglichkeiten für entstehenden Wasserdampf im allgemeinen jedoch nicht gegeben sein werden, hat man mit erheblich höheren Siedetemperaturen zu rechnen: Die Flüssigkeitstemperatur kann theoretisch bis zu jenem Wert ansteigen, bei dem der zugehörige Dampfdruck die Betonwandung der Pore sprengt und auf diese Weise einen künstlichen Abfluß schafft.
3. In den röhrenartigen, langgestreckten "Kapillarporen" mit mittleren Porenradien zwischen etwa 1 Mikrometer und $1/100$ Mikrometer sind die mit der Oberflächenspannung des darin enthaltenen Wassers und mit dem Krümmungsradius der Porenwandung verknüpften Kapillarkräfte wirksam, so daß jeder Porengrößenklasse eine durch ihren spezifischen Kapillardruck festgelegte Siedetemperatur zwischen 100°C und $374,2^{\circ}\text{C}$ zugeordnet werden kann.
4. Das sog. Zementgel wird von den nur relativ wenige Moleküldurchmesser weiten, matrixartig miteinander verflochtenen "Gelporen" durchzogen; die in ihnen enthaltene Flüssigkeit befindet sich nahezu ausnahmslos in Zuständen physikalischer oder chemischer Adsorption mit so hohen Bindungsenergien, daß sie zu den praktisch interessierenden Transportphänomenen – mit Ausnahme allenfalls der elektrischen Leitung – nichts beitragen.

Tafel 1

| Poren im Beton | | | | Porenhalt: Wasser | | | |
|--------------------|----------------------------|-----------------|---|---|---|--|--|
| Typ | Gestalt | Umfangfaktor | Radius r cm | Bindungs- mechanismus *) | Dampfpartialdruck p_D bei 20°C , 760 Torr in Atmo- sphären | Aktivierungs- energie \overline{RT} kcal/Mol | Aktivierungs- temperatur bei 760 Torr $^{\circ}\text{C}$ |
| grobe Lunker | kugelig bis verwunden | entfällt | $\geq 10^0$ | vernach- lässigbar | 0,02383 | | 100 |
| Luft- poren | kugelig | entfällt | 10^{-1} 10^{-2} 10^{-3} 10^{-4} | Wandungsdruck p_w im umgeben- den Beton ^{**)} ($p_w = p_b + p_o$) | 0,02383 | | $\overline{V}_s(p_w)$ ~ 120 |
| Kapillar- poren | zylindrisch gestreckt | 3 - 6 | 10^{-1} 10^{-2} 10^{-3} 10^{-4} 10^{-5} 10^{-6} 10^{-7} | Kapillarkräfte $p_k \sim \frac{2\sigma_{wD} \cdot \cos \theta}{r}$ | $\sim 0,0238$ $\sim 0,0236$ $\sim 0,0230$ $\sim 0,0211$ | $(p_k + p_o) \cdot (V_D - V_W)$ | ~ 103 ~ 120 ~ 180 ~ 280 ~ 350 |
| Gel- poren | zylindrisch gestreckt | 3 - 6 | 10^{-5} 10^{-6} | Kapillarkräfte und Adsorption | $\sim 0,0225$ | | ~ 180 ~ 280 |
| | matrixartig verflochten | $\leq \sqrt{2}$ | $\leq 10^{-6}$ | Adsorption, Chemisorption | sehr klein | | > 350 |

*) angegeben ist von allen infrage kommenden jeweils der überwiegend wirksame Mechanismus

**) Temperaturen können kontinuierlich bis zur Überwindung der Wandfestigkeit (Erzeugung von Rissen als Abflußkanäle) gesteigert werden.

Zu klären bleibt, welcher Fehler dadurch in die nachfolgenden Überlegungen hineingetragen wird, daß statt der Stoffwerte des realen Porenelektrolyten jene von reinem Wasser in Ansatz gebracht werden. Dieser Fehler wird durch die außer acht gelassenen Verschiebungen von Siedepunkten, Dampfdrücken und Verdampfungswärmen in den einzelnen Poren bestimmt.

Die Siedepunktserhöhung einer Lösung von m Grammolekülen eines mit dem Dissoziationsgrad α in Z Ionen dissoziierenden Elektrolyten in 1000 g reinem Wasser berechnet sich aus dem "Raoult'schen Gesetz" gemäß ⁹⁾

$$\Delta T = 0,511 \cdot [1 + (Z-1) \cdot \alpha] \cdot m .$$

Für Ca(OH)_2 ist $Z = 2$, außerdem erhält man aus den einschlägigen Tabellenwerken ^{10) 11) 12)} folgende Angaben über die Löslichkeit, die in Tafel 2 zusammen mit den unter der Annahme $\alpha \leq 1$ nach oben hin abgeschätzten ^{**)} Werten für ΔT zusammengestellt sind:

Tafel 2

| t in °C | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 350 |
|--|----------------|----------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----|
| Löslichkeit m in Mol/100 g H ₂ O | 0,0104 | 0,0048 | *) 0,0012 | *) 0,0002 | *) 0,0001 | - |
| Dissoziationsgrad α | ≤ 1 | | | | | |
| Siedepunktserhöhung in Grad | $\leq 0,005_3$ | $\leq 0,002_5$ | *) $\leq 0,000_7$ | *) $\leq 0,000_2$ | *) $\leq 0,000_1$ | - |

*) extrapolierte Werte

Man sieht, daß die Siedepunktserhöhungen aufgrund der mit wachsender Temperatur abnehmenden Löslichkeiten von Ca(OH)_2 in H₂O für die hier erörterten Fragen vernachlässigbar sind; dasselbe gilt auch für die Dampfdruckerniedrigung über den Menisken.

Einer Korrektur bedürfen allerdings die Verdampfungswärmen; zur Zustandsänderung des Wassers tritt nämlich beim Eindampfen eines Elektrolyten noch die ebenfalls einen gewissen Energiebeitrag erfordernde Konzentrationserhöhung des Elektrolyten. Diese "Konzentrationsarbeit" A_K ist beim Eindampfen ges. Ca(OH)_2 -Lösung recht gut durch die Differenz der Bildungsenthalpien von Ca(OH)_2 im festen Zustand und in wäßriger Lösung zu beschreiben:

$$A_K = -(\Delta H_{\text{Ca(OH)}_2, \text{fest}} - \Delta H_{\text{Ca(OH)}_2, \text{Lösung}}) .$$

Für 25° C läßt sich diese Größe mit den aus den Tabellenwerken zu entnehmenden Werten

$$\Delta H_{\text{fest}} (25^\circ \text{C}) = -235,58 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$$

$$\Delta H_{\text{Lösung}} (25^\circ \text{C}) = -239,2 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} .$$

zu $A_K \leq -3,62 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$ abschätzen. Der Wert $\Delta H_{\text{Lösung}} (25^\circ \text{C})$ ist allerdings für eine Konzentration angegeben, die etwa 1/3 der Sättigungskonzentration ausmacht. Daher fällt A_K zu groß aus, weil darin die Konzentrationsarbeit bis zum Sättigungspunkt bereits enthalten ist; sie ergibt sich als

$$RT \cdot \ln 3 \approx 0,65 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} .$$

Damit erhält man rd.

$$A_{K, 25^\circ} \approx -3 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} .$$

Die Verdampfungswärme von reinem Wasser bei dieser Temperatur beträgt $10,5 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$, so daß eine Vernachlässigung von A_K nicht tragbar erscheint.

^{***)} Die Angaben für $\alpha_{\text{Ca(OH)}_2}$ in der Literatur sind sehr unsicher; so findet man einmal für 25° C eine Dissoziationskonstante von $3,74 \cdot 10^{-3}$, also $\alpha = 0,336$, ein andermal für 30° C eine Dissoziationskonstante von $4,0 \cdot 10^{-2}$, also $\alpha = 0,723$. Für höhere Temperaturen fehlen Angaben ¹⁰⁾.

Da eine Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von A_k vermutlich jedoch entsprechend geringere Korrekturen mit sich bringen würde, wird in der Folge davon abgesehen. Die Aktivierungsenergie des Porenelektrolyten wird daher additiv aus der H_2O -Verdampfungswärme und $A_k(25^\circ C)$ zusammengesetzt:

$$\Delta H(T) = \Delta H_{H_2O}(T) + A_k$$

Die entsprechenden Werte sind in Tafel 3 zusammengestellt:

Tafel 3

| ϑ in $^\circ C$ | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 350 | 374,2 |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|
| ΔH_{H_2O} in kcal/Mol | 9,70 | 9,08 | 8,34 | 7,38 | 6,03 | 3,83 | 0 |
| $\Delta H(T)$ in kcal/Mol | 12,70 | 12,08 | 11,34 | 10,38 | 9,03 | 6,83 | 3 |

Nachdem somit alle sich aus der Verwendung der thermodynamischen Daten von reinem Wasser ableitenden Bedenken ausgeräumt sind, wird wieder zur Betrachtung der irreversiblen Prozesse in den Poren übergegangen.

Aus Tafel 1 und der davon abgeleiteten groben Einteilung der Poren im Beton ergibt sich nun die angenehme Tatsache, daß die Porengrößenverteilung, wenigstens in erster Näherung und ohne Rücksicht auf ihre reale Bedeutung, sich dennoch recht gut als charakteristische Eigenschaft unter den Porositätsdaten in Ansatz bringen läßt, wenn man Auskunft über die wesentlichen Transportphänomene haben will. Dies wird dadurch ermöglicht, daß die Überlappungsbereiche der Einzelverteilungen der verschiedenen Porentypen - gleichgültig, ob man diese nach Ursprung, geometrischer Form oder zugehörigem Bindungsenergie-Spektrum einteilt - fast gar keine Rolle spielen. Es bedarf bei der Anwendung des somit schließlich wieder aufgenommenen Porositätsmodells mit der Porengrößenverteilung als charakteristischer Funktion lediglich von Fall zu Fall einer gewissen Vorsicht bei der Wahl des Gültigkeitsbereiches der Gesamtfunktion. Die Gesamtheit der für die Betrachtung des jeweils zu erörternden Transportphänomens infrage kommenden wichtigen, weil merklich dazu beitragenden Hohlräume in einem porösen Baustoff wird im folgenden jeweils unter dem Begriff "Transportporen" zusammengefaßt.

Die in Tafel 1 angegebenen Umwegfaktoren wurden anhand eines groben, für die nachfolgenden Erläuterungen jedoch ausreichenden Modells ermittelt. Nach diesem Modell verläuft eine Pore vom Kapillartyp im Mittel über den in Figur 1 skizzierten ebenen Weg von einem Punkt A zu einem anderen Punkt B (tatsächlich kann sie auf ihrem Wege statt der beiden bevorzugten Richtungen sämtliche Raumrichtungen annehmen). Die Annahme läßt sich dadurch begründen, daß aus der Vielzahl der möglichen schematischen Wege mit der Geraden als nächstem und einem dreidimensionalen Rechtwinkelzug als weitestem Weg der skizzierte Weg einen annehmbaren Mittelwert darstellen dürfte*).

Anders ist dies bei einem entsprechenden Modell für das Matrixnetz der Gelporen: Wie aus Figur 2 ersichtlich, wird der unter entsprechend vereinfachenden Annahmen anzusetzende Umwegfaktor im Mittel (ebener Fall) maximal $\sqrt{2}$. Das liegt daran, daß hier vom Modellstandpunkt aus die Pore sich nicht auf einer "Irrfahrt" den Weg von einem Punkt zum anderen suchen muß, sondern die beiden Punkte in einem festen, geometrischen Raster liegen, innerhalb dessen lediglich die kürzeste, von den Raumwinkeln, unter denen die gerade Verbindung gegen die Rasterachsen geneigt ist, abhängige Verbindung zu suchen ist.

Erläuterungen zu den Figuren 1 und 2:

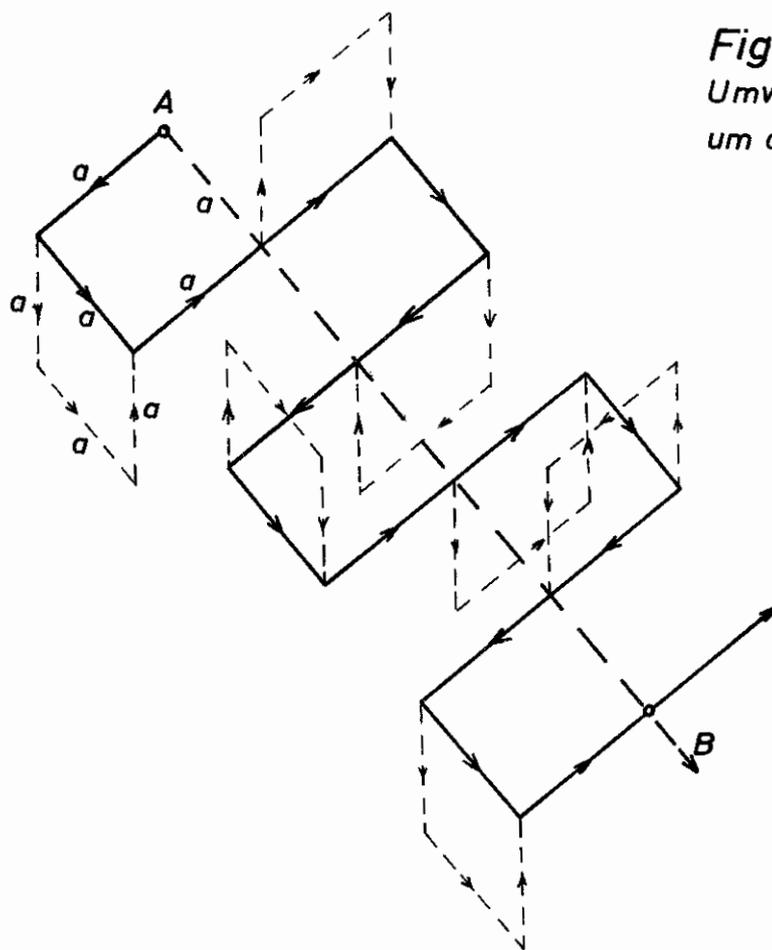
Figur 1: Ersichtlich ist das Wegstück AB bei eindimensionaler Wegführung $s = 5 a$, bei zweidimensionaler $s = 15 a$ und bei dreidimensionaler $s = 29 a$.

Figur 2: Eindimensional: $s = 5 a$
 Zweidimensional: $s = 5 a \cdot \sqrt{2}$
 Dreidimensional: $s = 5 a \cdot \sqrt{3}$

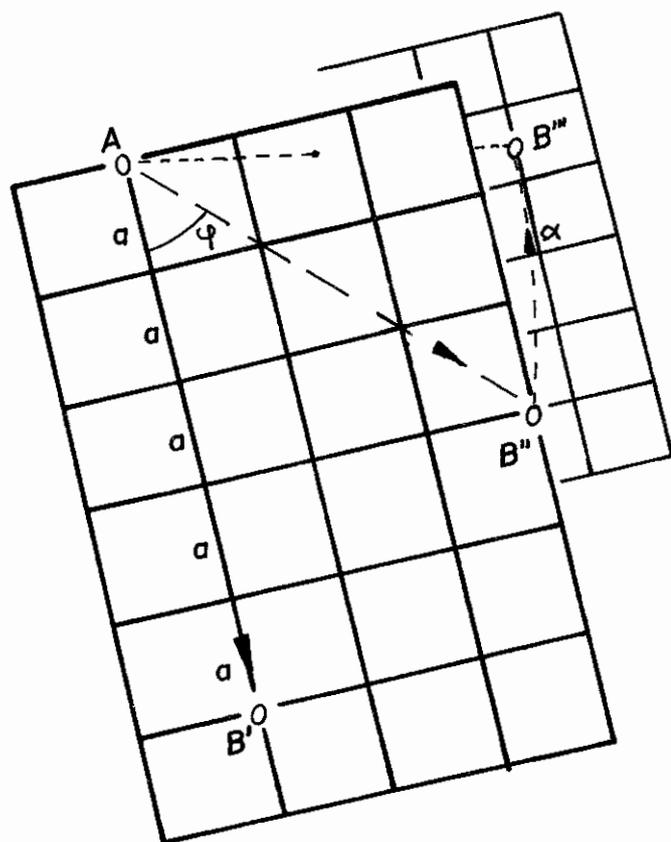
Die entsprechende Handhabung des Modells wird in den nachfolgenden Abschnitten jeweils im einzelnen gesondert erläutert**).

*) Wegen der Isotropieannahme hatten jedoch bei Zugrundelegung eines ebenen Rechtwinkelzuges die drei Teilstücke gleich lang zu sein.

**) Hingewiesen sei an dieser Stelle jedoch darauf, daß das in Tafel 1 und den zugehörigen Erläuterungen skizzierte Porositätsmodell in seiner allgemeinsten Form keineswegs nur für die hier vornehmlich angesprochenen Baustoffe geeignet ist; Hinweise auf darüber hinausgehende Anwendungsmöglichkeiten werden im Laufe der nachfolgenden Abschnitte mehrfach gegeben.



Figur 1: Modell der Umwege, die eine Pore um die Strecke \overline{AB} macht



Figur 2: Modell der netzartig angeordneten Gelporen

Strecke AB' : eindimensional
 AB'' : zweidimensional
 AB''' : dreidimensional

3.2 Der Einfluß der Porositätsdaten auf den Feuchtigkeits- und Gashaushalt

Im Einklang mit den Ausführungen des vorigen Abschnittes ist für eine Erörterung des Einflusses der Porositätsdaten auf den Feuchtigkeits- und Gashaushalt eines Schwerbetons zunächst abzuklären, welche von den möglichen Hohlräumen einen Einfluß auf die damit verbundenen Phänomene haben können. Zunächst einmal ist offenbar, daß grobe Lunker und größere Luftporen zum Feuchtigkeitshaushalt des Betons kaum mehr etwas beitragen, nachdem sie erst einmal ausgetrocknet waren.

Für eine neuerliche Füllung mit Wasser reichen selbst bei relativ hohen Umgebungsfeuchtigkeiten die Kondensationskräfte in solchen Hohlräumen im allgemeinen nicht aus. Liegen diese größten "Poren" jedoch sehr nahe an der Betonoberfläche und mit dieser durch ausreichend große Öffnungen verbunden, so daß ein direkter Wassereinbruch (Schlagregen o.ä.) infrage kommt, so erfolgt nach Beendigung des Wassereintruchs wiederum die ebenso ungehinderte Verdunstung ihres Inhaltes, so daß über längere Zeiträume gesehen auch dieser Einfluß für die meisten Probleme außer acht gelassen werden kann. Hinzu kommt, daß für einen normal verdichteten Schwerbeton ohne LP-Zusätze Lunker gar nicht und Luftporen nur in einem sehr beschränkten Maße am Gesamtvolumen teilhaben sollten. Da mit dem Gas- und Wasserhaushalt der Betone hier ihr entsprechendes Verhalten bei normalen klimatischen Bedingungen gemeint ist, tragen auch die Gelporen wegen der hohen, dabei praktisch nie erreichten Bindungsenergien der in ihnen enthaltenen Flüssigkeit nichts wesentliches mehr zum genannten Problem bei, nachdem einmal der dann für alle Zeiten konstante in ihnen gebundene Feuchtigkeitsgehalt bestimmt wurde.

Der Feuchtigkeits- und Gashaushalt der Schwerbetone, also der zeitliche Verlauf ihres mittleren Feuchtigkeits- und Gasgehaltes, wird demnach bis auf eine Konstante bestimmt durch das Transportverhalten ihrer Kapillarporen in bezug auf Wasser und Wasserdampf. Aus diesem Grunde sind im folgenden einige Betrachtungen über die physikalischen Zusammenhänge bei Verdunstungs- und Kondensationserscheinungen in röhrenartigen Poren erforderlich.

Gas- oder Flüssigkeitsmoleküle unterliegen in unmittelbarer Umgebung einer Festkörperoberfläche orientierenden Kräften, die im allgemeinen mit wachsendem Abstand von dieser Oberfläche abklingen und deren Stärke das Oberflächenadsorptionsvermögen des betreffenden Festkörpers in bezug auf das jeweilige Gas- oder Flüssigkeitsmolekül bestimmen. Sind diese Kräfte in Betrag und Reichweite hinreichend gut bekannt, so läßt sich angeben, wieviele Moleküllagen eines bestimmten Gases übereinander eine solche Oberfläche bei einer bestimmten Temperatur T , also einem bestimmten energetischen Bewegungszustand nkT des Gases, mit verminderter Bewegungsfreiheit an sich zu binden vermag. Diese Tatsache ermöglicht u.a. auch die weiter unten zu behandelnden Methoden zur Bestimmung innerer Oberflächen über Gasadsorptionsmessungen.

Sind die Bindungskräfte zwischen den einzelnen Molekülen des die Festkörperoberfläche umgebenden Mediums ebenfalls bereits recht groß, wie dies bei Flüssigkeiten allgemein und bei wässrigen Elektrolyten besonders stark (Dipolbindung, Hydratbrücken etc.) der Fall ist, führt das aufgrund der in unmittelbarer Umgebung der Oberfläche wirksamen, die Kondensation der gasförmigen Phase desselben Mediums bewirkenden Kräfte zu der bekannten positiven oder negativen Benetzungerscheinung¹³⁾, die sich innerhalb einer geschlossenen Festkörperoberfläche in der Ausbildung eines Meniskus¹³⁾ auswirkt. (Figur 3, nächste Seite)

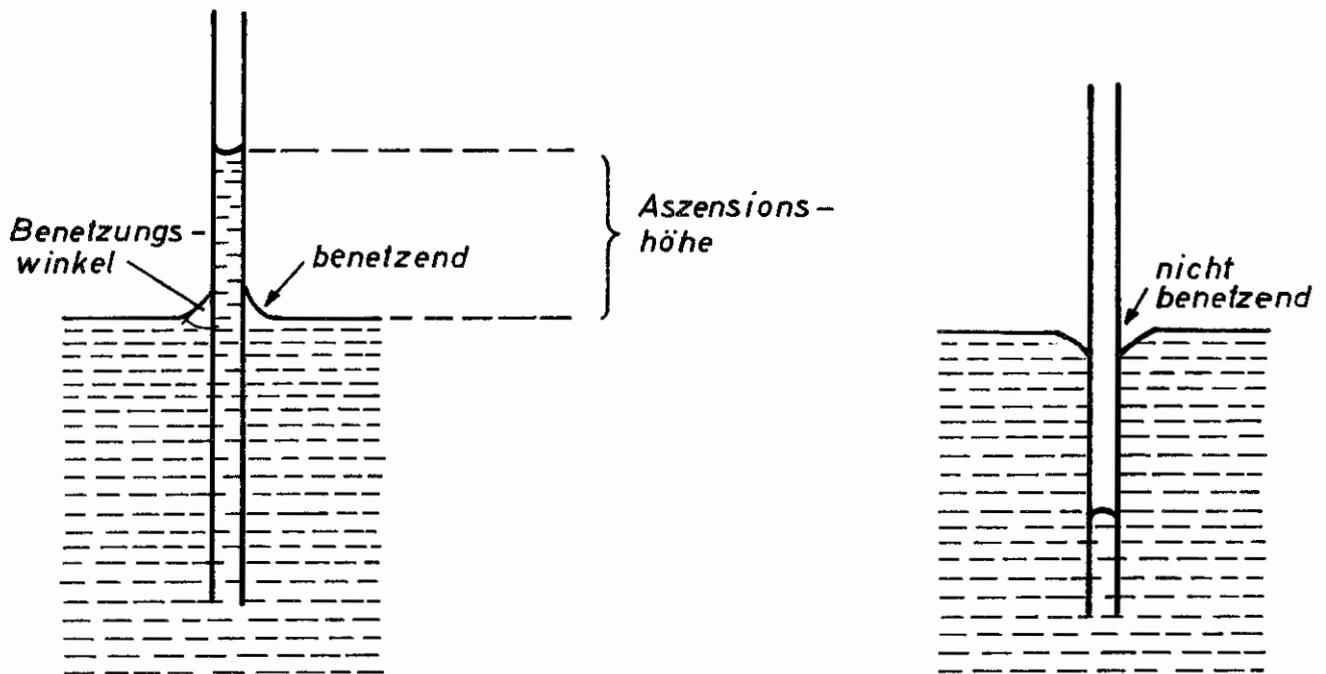
Ersichtlich werden die Einflüsse der wandungsnahen Bereiche, in erster Linie also das verstärkte Kondensationsbestreben und damit also der verminderte Gleichgewichtspartialdruck der zugehörigen Gasphase bzw. unter anderem auch die erhöhte Siedetemperatur, auf die Gesamtmenge der innerhalb einer geschlossenen Oberfläche, beispielsweise einer Kapillare, enthaltenen Flüssigkeit desto größer, je kleiner der Kapillarendurchmesser wird.

Für die praktische Abschätzung der im Mittel in einer solchen kreiszylindrischen Kapillare vom Radius r wirksamen Kondensationskräfte wird der Begriff des Kapillardruckes p_K herangezogen, der seinerseits mit den phänomenologischen, der Messung zugänglichen Erscheinungen der Oberflächenspannung σ_{H_2O} der Flüssigkeit und des Benetzungswinkels θ an der Kapillarenwandung über die Beziehung¹³⁾

$$p_K = 2 \cdot \frac{\sigma_{H_2O} \cdot \cos \theta}{r}$$

verknüpft ist. Dieser so zu berechnende Kapillardruck entspricht jenem Überdruck, unter dem die entsprechende Flüssigkeit gemäß ihrem Zustandsdiagramm das gleiche thermodynamische Verhalten zeigte, wie sie dies im Mittel an ihrem Meniskus innerhalb der beschriebenen Kapillare tut.

Der Benetzungswinkel θ ist - abgesehen von Festkörper- und Flüssigkeitsbeschaffenheit - von der Rauigkeit der Kapillarenwandung abhängig, kann aber für die im Rahmen dieser Arbeit interessierenden Elektrolyte und Feststoffbereiche mit hinreichender Genauigkeit als konstant angenommen werden. Er wird - in Anlehnung an die Gepflogenheiten bei der Berechnung metallkeramischer Systeme - im folgenden als hinreichend klein angesehen, um seinen Kosinus in erster Näherung durch den Wert 1 beschreiben zu können.



Figur 3 : Meniskusbildung bei Aszension (links) und Depression (rechts)

Die Oberflächenspannung von gesättigter Kalkhydratlösung unterscheidet sich von jener reinen Wassers nur relativ geringfügig, so daß in der Folge mit letzterer operiert wird. Diese hängt gemäß

$$\sigma_{H_2O} = 0,9 \cdot (\gamma_{kr} - \gamma) \cdot V_{Mol}^{-\frac{2}{3}} \quad 9)$$

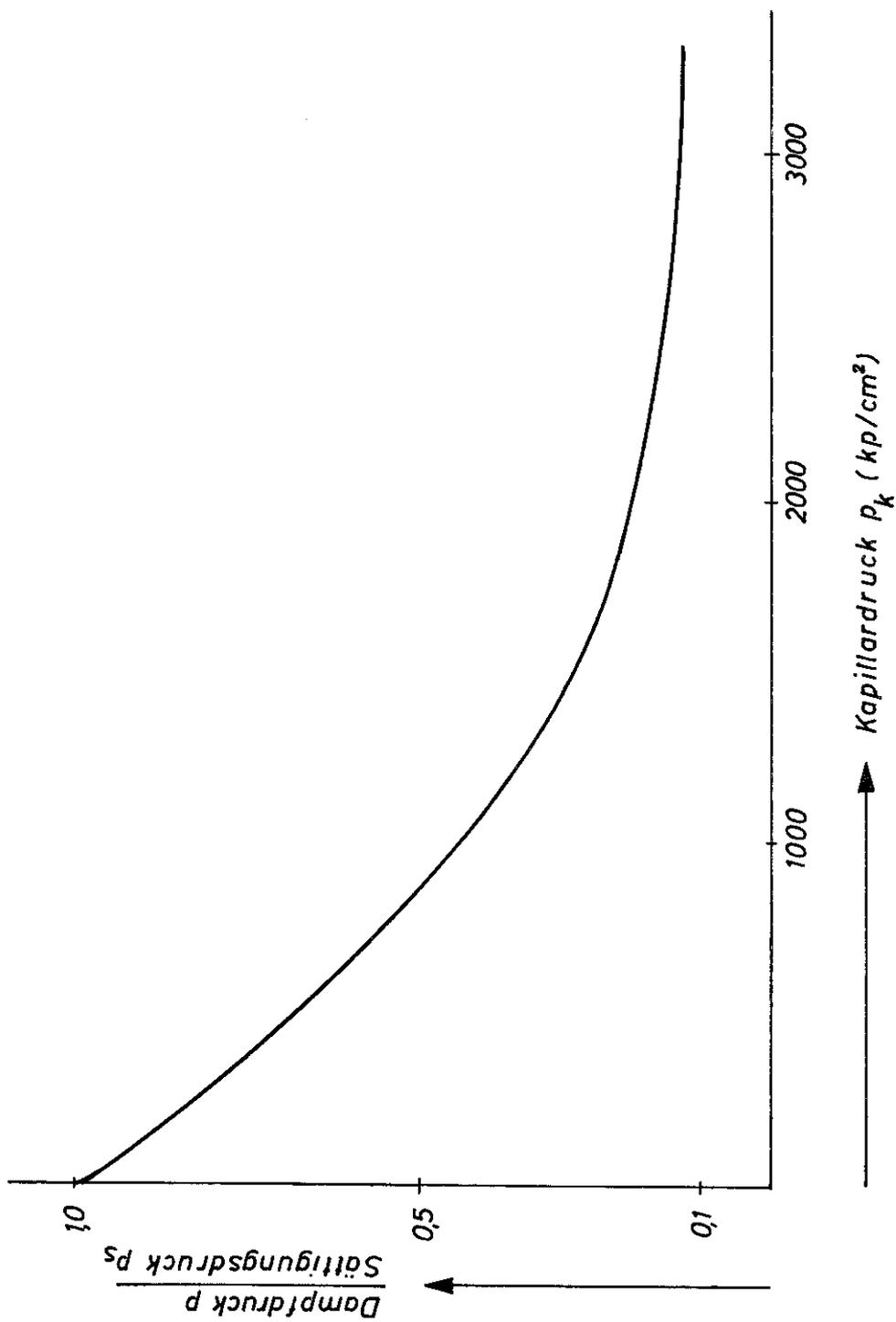
(Zahlenwertgleichung, bei der V_{Mol} das Molvolumen und γ_{kr} die kritische Temperatur des Wassers bedeuten und die σ_{H_2O} in dyn/cm ergibt) außer von der Temperatur nur noch vom Molvolumen des im interessierenden Druckbereich als praktisch inkompressibel anzusehenden Wassers ab, ist also als druckunabhängig zu betrachten.

Die Größe von σ_{H_2O} wird mit geringen Schwankungen von den verschiedenen Nachschlagewerken mit etwa $0,075 \frac{P}{cm}$ für rd. $20^\circ C$ angegeben.

Damit ist der Kapillardruck in einer zylindrischen Pore auf den nur von der absoluten Temperatur und dem Krümmungsradius der Porenwandung abhängigen Ausdruck

$$p_k(T, r) = \frac{2 \sigma_{H_2O}(T)}{r}$$

reduziert. Es ist somit möglich, bei Kenntnis des Porenradius' r und der in der Pore am Flüssigkeitsmeniskus herrschenden Temperatur T den Kapillardruck p_k und den im Gleichgewicht über dem Meniskus in der Pore eingestellten Wasserdampfpartialdruck anzugeben. Letzterer ergibt sich mit ausreichender Genauigkeit aus der bekannten Abhängigkeit des Verhältnisses des sich über einem realen Meniskus einstellenden Gleichgewichtspartialdruckes zum Gleichgewichtspartialdruck über der völlig ebenen, unendlich ausgedehnten Flüssigkeitsoberfläche vom Radius der meniskenbildenden Wand ¹⁴⁾ (Figur 4, nächste Seite).



Figur 4 : Dampfdruckerniedrigung für H_2O in Abhängigkeit vom Kapillardruck p_k (nach Pilny)

Für genauere Rechnungen stehen in den Tabellenwerken die zur Auswertung der von Freyssinet angegebenen Beziehung

$$p_k = \frac{\gamma_w}{\gamma_D} \cdot p_s \cdot \ln \frac{p_s}{p_{D,m}}$$

bzw. wegen $\gamma_D = \gamma_D \cdot \frac{p_s}{p_g}$

$$p_{D,m}(r) = p_s(r = \infty) \cdot e^{-\frac{\gamma_D}{\gamma_w} \cdot \frac{p_k}{p_g}}$$

$p_{D,m}$: Wasserdampfpartialdruck über dem Meniskus in der Pore vom Radius r

p_s : Wasserdampfpartialdruck über ebenem Wasserspiegel

γ_D : Wichte des reinen Wasserdampfes bei 20° C

γ_w : Wichte des Wassers

γ_D : Wichte des Wasserdampfes vom Partialdruck p_s

p_k : Kapillardruck in der Kapillare vom Radius r

p_g : Totaldruck des Gases in der Kapillare

erforderlichen Daten zur Verfügung. Danach kann man bei $p_g = 760$ Torr mit

$$\gamma_w \approx 0,9998 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kp}}{\text{cm}^3}$$

und $\gamma_D \approx 0,768 \cdot 10^{-6} \frac{\text{kp}}{\text{cm}^3} \quad (\gamma = 0^\circ\text{C})$

bzw. $\gamma_D \approx 0,726 \cdot 10^{-6} \frac{\text{kp}}{\text{cm}^3} \quad (\gamma = 20^\circ\text{C})$

rechnen. Im folgenden seien 20° C als Normaltemperatur betrachtet, zumal – wie man bereits aus den beiden angegebenen Zahlen ersieht – Schwankungen um $\pm 10^\circ$ um diesen Wert keine sehr großen Änderungen des Wertes von γ_D hervorrufen.

Der Faktor γ_w/γ_D ergibt sich somit für diesen Temperaturbereich zu

$$\frac{\gamma_w}{\gamma_D} \approx \frac{0,9998}{0,726} \cdot 10^3$$

$$\frac{\gamma_w}{\gamma_D} \approx 1377$$

Die Bestimmungsgleichung für die $p_{D,m}$ -Werte hat somit die Form

$$p_{D,m}(20^\circ\text{C}) = 0,02383 \frac{\text{kp}}{\text{cm}^2} \cdot e^{-\frac{p_k}{1377 \text{ kp/cm}^2}}$$

erhalten.

Die Kapillardrucke und die mit Hilfe der angegebenen Formel berechneten 20° C-Werte des Wasserdampfpartialdruckes über den Menisken in den Kapillaren sind in Tafel 4 (nächste Seite) in Abhängigkeit vom Kapillar- bzw. Porenradius aufgetragen. Ebenso sind die im folgenden unter der Bezeichnung Dampfkonzentration benutzten zugehörigen Dampfgehalte angegeben.

Gas- und Wasserhaushalt eines porösen Baustoffes werden nun von 3 Parametergruppen bestimmt:

1. den Diffusionskonstanten der beteiligten Gasphasen, die jedoch in der Praxis als konstant zu betrachten sind;
2. von den klimatischen Parametern der Umgebung, also Außendruck, Außenfeuchtigkeit, Außentemperatur etc.; die Außentemperatur kann für das hier anstehende Problem als näherungsweise konstant gleich 20° C angesetzt werden, ebenso der Außendruck als konstant gleich 760 Torr; die Außenfeuchtigkeit ist zwar variabel, da aber die Umgebung gegenüber dem betrachteten Porensystem als unendliches bzw. unerschöpfliches Reservoir zu gelten hat, dessen Daten von den Veränderungen im Baustoff unberührt bleiben, ist sie die systemunabhängige Randbedingung des Problems;
3. von den in Tafel 4 zusammengestellten Daten, die somit bei Kenntnis des zeitlichen Verlaufs $p_o(t)$ des Wasserdampfpartialdruckes in der Umgebung allein die Lösung der Frage nach dem Feuchtigkeitshaushalt im Baustoff prägen.

Tafel 4

| Poren- radius r 10^{-4} cm | Kapillar- druck p_k kp/cm ² | Wasserdampf- partialdruck P_{Dm} bei 20° C 760 Torr kp/cm ² | Wasserdampf- gehalt ϑ_{Dm} 10^{-6} g/cm ³ | Sättigungs- temperatur ϑ_s °C |
|------------------------------------|--|--|--|--|
| 37,12 | 0 | 0,02383 | 17,30 | 95 |
| 5,253 | 0,03323 | 0,0238 | | 100 |
| 2,606 | 0,2318 | | | 105 |
| 1,637 | 0,4609 | | | 110 |
| 1,141 | 0,7239 | | | 115 |
| 0,8434 | 1,0245 | | | 120 |
| 0,6487 | 1,3666 | | | 125 |
| 0,5115 | 1,7544 | | | 130 |
| 0,4112 | 2,192 | | | 135 |
| 0,3359 | 2,685 | | | 140 |
| 0,2781 | 3,237 | | | 145 |
| 0,2325 | 3,854 | 0,02376 | 17,23 | 150 |
| 0,1959 | 4,540 | | | 155 |
| 0,1664 | 5,302 | | | 160 |
| 0,1421 | 6,146 | | | 165 |
| 0,1221 | 7,076 | | | 170 |
| 0,1054 | 8,101 | | | 175 |
| 0,09130 | 9,225 | | | 180 |
| 0,07942 | 10,456 | | | 185 |
| 0,06931 | 11,800 | | | 190 |
| 0,06074 | 13,265 | | | 195 |
| 0,05336 | 14,857 | 0,02357 | 17,09 | 200 |
| 0,04698 | 16,585 | | | 205 |
| 0,04145 | 18,456 | | | 210 |
| 0,03663 | 20,477 | | | 215 |
| 0,03244 | 22,659 | | | 220 |
| 0,02879 | 25,007 | | | 225 |
| 0,02555 | 27,531 | | | 230 |
| 0,02272 | 30,239 | | | 235 |
| 0,02025 | 33,140 | | | 240 |
| 0,01803 | 36,244 | | | 245 |
| 0,01608 | 39,56 | 0,02316 | 16,79 | 250 |
| 0,01435 | 43,10 | | | 255 |
| 0,01280 | 46,87 | | | 260 |
| 0,01142 | 50,88 | | | 265 |
| 0,01019 | 55,14 | | | 270 |
| 0,009075 | 59,66 | | | 275 |
| 0,008078 | 64,46 | | | 280 |
| 0,007187 | 69,54 | | | 285 |
| 0,006379 | 74,92 | | | 290 |
| 0,005650 | 80,60 | | | 295 |
| 0,004987 | 86,61 | 0,02261 | 16,40 | 300 |
| 0,004391 | 92,95 | | | 305 |
| 0,003842 | 99,64 | | | 310 |
| 0,003345 | 106,69 | | | 315 |
| 0,002891 | 114,13 | | | 320 |
| 0,002472 | 121,95 | | | 325 |
| 0,002083 | 130,18 | | | 330 |
| 0,001728 | 138,85 | | | 335 |
| 0,001399 | 147,96 | | | 340 |
| 0,001082 | 157,54 | | | 345 |
| 0,0007808 | 167,63 | 0,02111 | 15,30 | 350 |
| 0,0004737 | 178,24 | | | 355 |
| 0,0002768 | 189,42 | | | 360 |
| 0,0001385 | 201,21 | | | 365 |
| 0,0001099 | 213,68 | | | 370 |
| 0,00007950 | 216,3 | | | 371 |
| 0,00004758 | 218,9 | | | 372 |
| 0,00001231 | 221,5 | | | 373 |
| 0, | 224,2 | | | 374 |
| | 224,5 | 0,02026 | 14,688 | 374,2 |

Der Gashaushalt eines Baustoffes ist im Rahmen des skizzierten Modells als additive Ergänzung des Wasserhaushaltes anzusehen. Diese Vorstellung ist zwar für die Deutung der ersten Austrocknungs- und Wiederbefeuchtungszyklen fehlerhaft, da gewisse Gasmengen an erstmalig freiwerdenden inneren Oberflächen adsorbiert werden und in diesem, einer eigenen Phase gleichzusetzenden Zustand einen wesentlich geringeren Raumbedarf haben; doch werden die adsorbierten Gasmengen im Normalfall nicht wieder desorbiert und gehen - ebenso wie die Volumenanteile nicht mit der Oberfläche kommunizierender Hohlräume - in den weiteren zeitlichen Verlauf des Feuchtigkeits- bzw. Gashaushaltes nur noch als additive Konstanten ein.

Von einem bestimmten n-ten Zyklus (zum Zeitpunkt $t = t_n$) an kann man pauschal

$$V_m + V_{L_0} + V_{w_0} + V_{L_a}(t_n) + V_{w_f}(t) + V_{L_f}(t) = V_b$$

$$V_{w_f}(t > t_n) + V_{L_f}(t > t_n) = \text{const.}$$

setzen, wobei

V_m = Feststoffvolumen,

V_{L_0} = Volumen der luftgefüllten, nicht mit der Oberfläche kommunizierenden Hohlräume,

V_{w_0} = Volumen der wassergefüllten, nicht mit der Oberfläche kommunizierenden Hohlräume,

V_{L_a} = Volumen der im adsorbierten Zustand befindlichen Gasmenge,

V_{w_f} = Volumen des flüssigkeitsgefüllten, mit der Oberfläche kommunizierenden Porensystems,

V_{L_f} = Volumen des gasgefüllten, mit der Oberfläche kommunizierenden Porensystems,

V_b = Gesamtvolumen der untersuchten Baustoffprobe

ist.

Interessiert man sich zunächst für den Flüssigkeitshaushalt einer Einzelpore vom Radius r_i , deren Meniskus zum Zeitpunkt t_0 in einer Tiefe l_i - gemessen von der Oberfläche - liegt, so hat man zur Beschreibung der Transportvorgänge die Transportgleichung

$$\vec{\Phi}_{H_2O, a} = -D \cdot \text{grad } s_D(\vec{x}, t)$$

zur Verfügung. Ist der gesamte für diese Vorgänge zur Verfügung stehende Raum quellen- und senkenfrei, d.h. wird außer am Meniskus längs der Pore nirgendwo sonst Wasserdampf kondensiert, absorbiert, verdunstet oder irgendwie frei, so erhält man wegen Gültigkeit der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial s_D(\vec{x}, t)}{\partial t} + \text{div } \vec{\Phi}_{H_2O, a} \equiv 0$$

die normale Diffusionsbeziehung

$$\frac{\partial s_D(\vec{x}, t)}{\partial t} = D \cdot \Delta s_D(\vec{x}, t)$$

Zu dieser Differentialgleichung treten die sechs Randbedingungen und eine geeignete Anfangsbedingung

$$s_D(\text{Rand}, t) = s_0(t),$$

$$s_D(\vec{x}, t_0) = s_a(\vec{x}).$$

Es bedarf zur Lösung des Problems also sowohl der Kenntnis des zeitlichen Verlaufs der Funktion auf der Berandungsfläche als auch der Verteilung von s_D über den interessierenden Raum \vec{x} zu irgendeinem Zeitpunkt t_0 .

Erschwert wird die Lösung des Problems dadurch, daß die Berandungsfläche sich mit der Zeit verändert (daß nämlich der zu dieser Fläche gehörende Meniskus in Abhängigkeit von den Verdunstungs- bzw. Kondensationsgeschwindigkeiten wandert *).)

Daß man für spezielle Probleme dennoch zu Lösungen gelangen kann, die an experimentellen Daten überprüft und geeignetenfalls für praktische Zwecke verwendet werden können, soll im anschließenden Kapitel nachgewiesen werden: Als praktisches Beispiel dafür, wie eine brauchbare Lösung des skizzierten Transportproblems zu gewinnen ist, ist dort die Berechnung der Austrocknungsvorgänge in einem erstmalig dem Außenklima ausgesetzten Beton angegeben.

3.3 Der Einfluß der Porositätsdaten auf Austrocknungserscheinungen

Die erstmalige Austrocknung eines frisch ausgeschalteten Schwerbetons an der Luft ist ein Spezialfall des allgemeinen, im vorangehenden Kapitel skizzierten Feuchtigkeitshaushaltes im Beton. Da für die Austrocknungsvorgänge der Gashaushalt - sieht man von einem gewissen Einfluß auf die Konvektionsüberlagerung der Diffusion in den Poren ab - von untergeordneter Bedeutung ist, wird im folgenden die Tatsache außer acht gelassen, daß bei dieser erstmaligen Austrocknung die weiter oben erwähnten Gasadsorptionsvorgänge auftreten können. Das gesamte Problem stellt sich somit als Spezialfall des im vorigen Kapitel entwickelten Gleichungssystems dar, daß sich durch die Randbedingungen

$$\begin{aligned} \varphi_0(\text{Oberfläche}, t) &= \varphi_0(t) \\ \varphi_0(\text{Meniskus}, t) &= \varphi_{0m}(r_i) \end{aligned}$$

auszeichnet.

Da die Gesamtgasströmung in der Einzelpore als langsam angesehen werden kann, können Wandinflüsse außer acht gelassen werden, so daß sich das Problem linearisiert:

$$\frac{\partial \varphi_0(x,t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 \varphi_0(x,t)}{\partial x^2}$$

Es sei zudem angenommen, daß das Umgebungsklima $\varphi_0(t)$, v_0 während des ganzen ersten Austrocknungsvorganges konstant bleibt, so daß die beiden für das linearisierte Problem nunmehr ausreichenden Randbedingungen die Form erhalten:

$$\begin{aligned} \varphi_0(0,t) &= \varphi_0 \\ \varphi_0(l_i,t) &= \varphi_{0m}(r_i) \end{aligned}$$

Da zum Zeitpunkt $t=0$ der Meniskus praktisch an der Betonoberfläche liegt, besteht das Konzentrationsprofil zu diesem Zeitpunkt lediglich aus einem unstetigen Sprung vom einen Randwert zum anderen Randwert an der Stelle $x=0$. Dieser Tatsache trägt die Anfangsbedingung

$$\left. \frac{\partial \varphi_0(x,t)}{\partial x} \right|_{t=0} = \infty$$

Rechnung.

Das gesamte Problem ist auf die Ermittlung der Konzentrationsprofile zwischen zwei verschiedenen hohen unendlichen Reservoirs mit zeitabhängigem Abstand voneinander zurückgeführt. Die Geschwindigkeit, mit der sich dieser Abstand ändert, ist gleich der Wanderungsgeschwindigkeit des Meniskus' in der Pore, die ihrerseits wiederum gemäß

$$l_t = - \phi_{H_2O,d} \cdot V_{H_2O,f}$$

*) Weiter ins Detail gehende Studien der theoretischen Aspekte der hier nur grob skizzierten Einzelprobleme finden sich in dem nach Fertigstellung dieser Arbeit erschienenen RILEM-BULLETIN, Nouvelle Série, No. 29. Die darin vorgelegten Aufsätze, soweit sie für unsere Probleme in Betracht kommen, beschäftigen sich jedoch entweder mit speziellen anderen porösen Systemen (Böden einschließlich Vegetation, Sickerung in Spundwänden, Gläsern, Sand) oder mit ganz allgemeinen Problemen der irreversiblen Thermodynamik in porösen Systemen.

Die Rolle der Porengrößenverteilung wird kaum erwähnt; dementsprechend waren die meisten erwähnten oder berichteten Experimente auch nur auf die Ermittlung pauschaler Permeabilitäten - teilweise mittels künstlich erzeugter Druck- bzw. Konzentrationsgradienten - ausgerichtet.

durch die mit Hilfe der Stoffbilanz zu ermittelnde Verdunstungsgeschwindigkeit am Meniskus und dadurch durch den momentanen Konzentrationsgradienten an dieser Stelle bestimmt wird:

$$\ell_t = D \cdot V_{H_2O,f} \cdot \left. \frac{\partial \rho_0(x,t)}{\partial x} \right|_{x=\ell_i}$$

Damit lässt sich für jede Pore mit dem Radius r auch für jeden Zeitpunkt t die momentane Lage des Flüssigkeitsmeniskus $\ell(r,t)$ angeben, so daß das Teilproblem der Transportvorgänge in der Einzelpore vom Radius r als gelöst zu betrachten ist. Kennt man nun auch die Porengrößenverteilung, so kann man leicht angeben, zu welchem Zeitpunkt t' in Abhängigkeit vom Außenklima wieviele Poren mit welchem Gesamtquerschnitt ihren Meniskus gerade in einer Tiefe x' von der Oberfläche haben. Damit ist aber auch die Bestimmung des zu einem beliebigen Zeitpunkt t' in einem in einer Tiefe x' parallel zur Oberfläche liegenden Schnitt durch den Baustoff auffindbaren Gesamtflüssigkeitsquerschnitts und damit einer Größe möglich, deren Verhältnis zum Gesamtquerschnitt im folgenden als "relative Feuchtigkeit" des Baustoffes in dieser Tiefe bezeichnet wird.

Die Bestimmung dieser Größe erfolgt dabei in folgenden Schritten:

1. unter Berücksichtigung eines Umwegfaktors $u (\approx 3)$ liegen in der Tiefe $x' = \ell \cdot u$ gerade die Menisken jener Poren, deren Radius sich aus der oben abgeleiteten Beziehung

$$\ell(r,t); \sim r(\ell,t)$$

bestimmen läßt.

2. die Porengrößenverteilung $f(r)$ sei bekannt und erstrecke sich auf einen Porenradienbereich von r_{\min} bis r_{\max} ; der von jeder Porenklasse r eingenommene Teilquerschnitt ergibt sich dann zu

$$Q(r) = f(r) \cdot \pi \cdot r^2 ;$$

3. der von Flüssigkeit erfüllte Anteil am Gesamtporenquerschnitt in der Tiefe x' ist dann gleich der Summe über alle diese Teilquerschnitte vom kleinsten Radius r_{\min} bis hinauf zu jener Porenklasse, die sich aus der o.a. Beziehung $r(\ell,t)$ ergibt:

$$Q_f(x',t') = \int_{r_{\min}}^{r(\ell,t')} Q(r) \cdot dr ;$$

4. die oben definierte relative Feuchtigkeit F_r ergibt sich dann als Quotient von Q_f und dem Gesamtbetonquerschnitt Q_b :

$$F_r(x,t) = \frac{Q_f(x,t)}{Q_b}$$

Eine vollständige analytische Lösung des oben angegebenen Differentialgleichungssystems konnte der Autor in Anbetracht der ungünstigen Randbedingungen nicht angeben. Die beiden Differentialgleichungen

$$\frac{\partial^3 \rho_0}{\partial \xi^3} = \frac{D}{\ell^2} \cdot \frac{\partial^2 \rho_0}{\partial \xi^2}$$

$$\frac{d\ell}{dt} = \frac{D \cdot V_{H_2O}}{\ell} \cdot \left. \frac{\partial \rho_0}{\partial \xi} \right|_{\xi=1}$$

($\xi = x/\ell$ als dimensionslose Variable eingeführt) lassen sich zu einer Differentialgleichung 4. Grades zusammenfassen:

$$\frac{\partial^3 \rho_0}{\partial \xi^3} \cdot \frac{\partial \rho_0}{\partial \xi} - \frac{\partial^2 \rho_0}{\partial \xi^2} \cdot \frac{\partial^2 \rho_0}{\partial t^2} = 2 V_{H_2O} \cdot \left. \frac{\partial \rho_0}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} \cdot \left(\frac{\partial \rho_0}{\partial t} \right)^2$$

Trennung der Variablen gemäß

$$\rho_0(\xi, t) = f(\xi) \cdot g(t)$$

liefert die beiden gewöhnlichen Differentialgleichungen

$$f_{\xi\xi\xi} - \lambda f_{\xi} \Big|_{\xi=1} \cdot f = 0$$

$$g_{tt} + \left(\frac{2 V_{H_2O}}{\lambda} - \frac{1}{g} \right) \cdot (g_t)^2 = 0$$

für den zeitabhängigen bzw. ortsabhängigen Anteil der Lösungsfunktion. Die allgemeine Lösung für den ortsabhängigen Teil läßt sich auch noch explizit angeben und lautet

$$f_{\xi} = A_0 \cdot \sqrt{\lambda \cdot f_{\xi} |_{\xi=1}} \cdot \xi + B_0 \cdot \cos \sqrt{\lambda \cdot f_{\xi} |_{\xi=1}} \cdot \xi$$

da $f_{\xi} |_{\xi=1} = h_0$ eine Konstante ist.

Ein Versuch, wenigstens eventuelle harmonische Bestandteile der zeitabhängigen Teillösung aufzusuchen, liefert unmittelbar die charakteristische Gleichung

$$\frac{2 V_{H_2O}}{\lambda} \cdot e^{\alpha_0 t} = 0,$$

was praktisch $V_{H_2O} = 0$ erforderlich macht; man sieht sofort, daß damit lediglich die triviale Lösung $\mathcal{C}_t = 0$ beschrieben wird. Die zeitabhängigen Lösungen sind daher offenbar anharmonischer Natur; da ein Auffinden eines an die genannten Randbedingungen angepaßten partikulären Integrals für das Gesamtproblem ohnehin aussichtslos erschien, wurden auf elektronischem Wege die in Figur 5 wiedergegebenen Konzentrationsprofile und - was für das hier behandelte Austrocknungsproblem noch wichtiger ist - die in Figur 6 wiedergegebenen Meniskenlagen errechnet.

Begnügt man sich mit dem ersten Glied der Fourieranalyse der Lösung, so kann man immerhin auf direktem Wege eine an die beiden Randbedingungen angepaßte Lösung

$$g_D(x,t) = g_0 + (g_{D,m} - g_0) \cdot \left\{ \frac{x}{l} - \frac{e^{-\lambda t}}{\pi} \cdot \sin \pi \frac{x}{l} \right\}$$

$$l(t) = \sqrt{2 D V_{H_2O} (g_{D,m} - g_0) \cdot \left\{ 1 + \frac{1 - e^{-\lambda t}}{\lambda t} \right\}} t$$

angeben, die zudem die Eigenschaft besitzt, zwischen $x = 0$ und $x = l$ keine Extremwerte anzunehmen.

Man sieht, daß sich für große Zeiten t annähernd ein \sqrt{t} -Gesetz für die Meniskenlage ergibt, wie dies aus anderen Näherungslösungen ähnlicher Probleme bekannt ist.

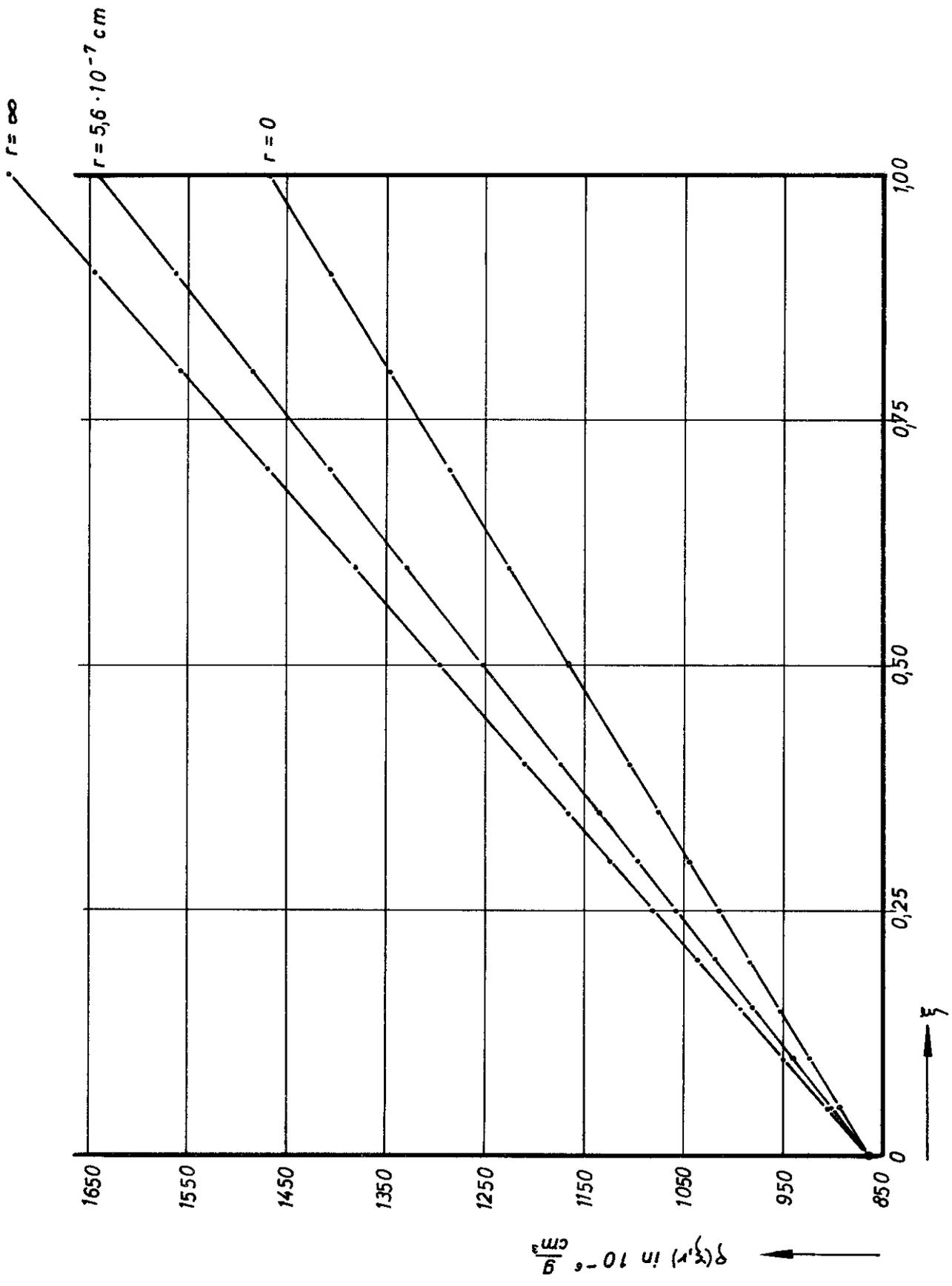
3.4 Der Einfluß der Porositätsdaten auf chemische Vorgänge (Korrosionserscheinungen)

Mit der in den letzten Jahren immer üblicher gewordenen Verwendung hochfester Stähle für Stahlbeton- und insbesondere für Spannbetonkonstruktionen und der aus wirtschaftlichen Gründen immer geringer gewählten Mindestüberdeckung der äußersten Stahleinlagen hat das Problem der Stahlkorrosion ständig an Bedeutung gewonnen. Während Sonderzemente und Zusatzmittel, welche von sich aus eine gewisse Korrosionsgefahr für die Stahleinlagen darstellen bzw. mit sich bringen, im Zusammenhang mit der Verwendung besonders korrosionsempfindlicher Stahlgüten mittlerweile weitgehend ausgeschlossen wurden, ist die durch normale Andiffusion chemisch aggressiver Stoffe durch das Porensystem des überdeckenden Betons gegebene Korrosionsgefahr nie auszuschließen. Das bedeutet jedoch, daß bei sonst gleicher Betonausführung geringere Überdeckungen eine größere Gefährdung der Stahleinlagen bedeuten.

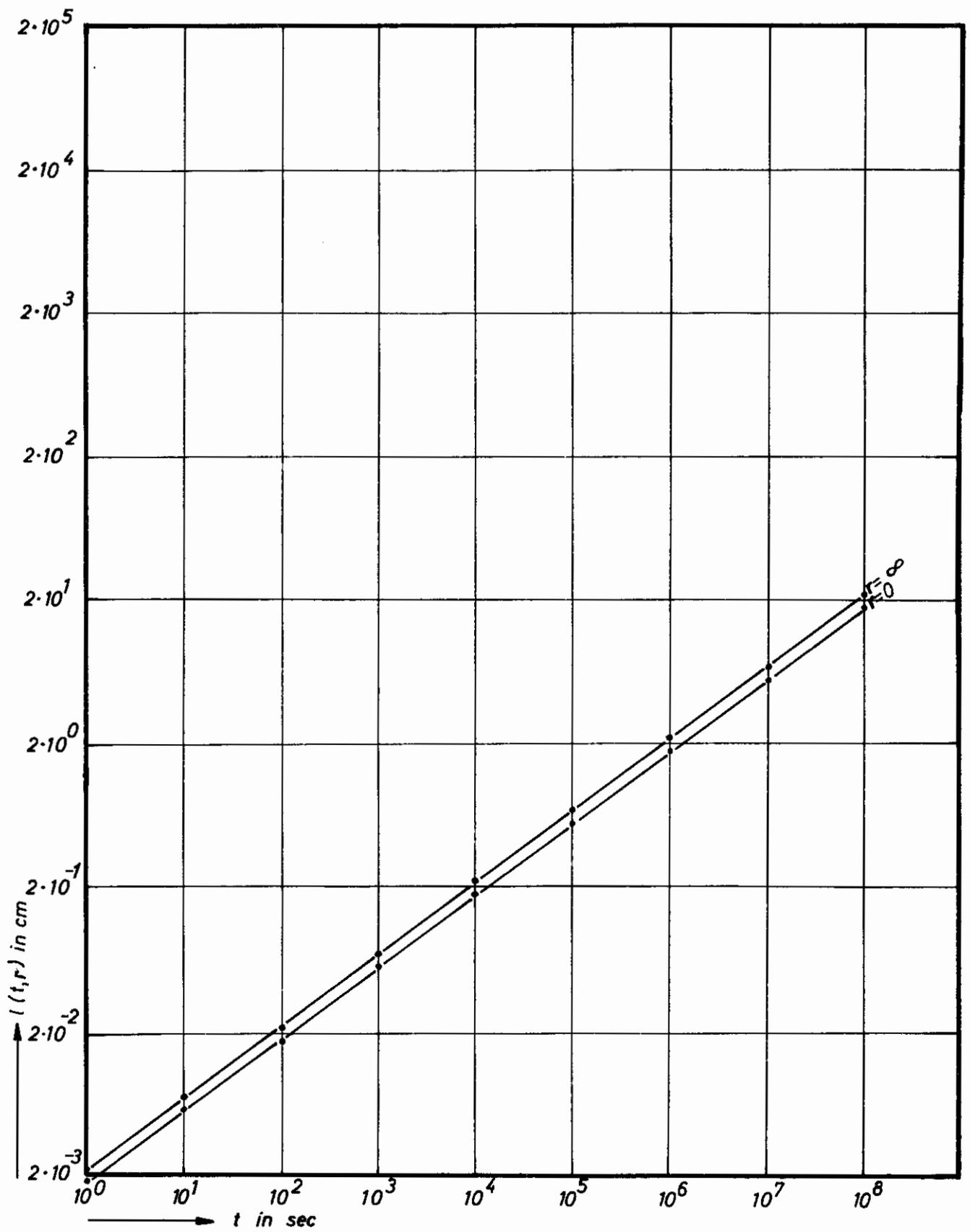
Es ist bekannt, daß die Porenflüssigkeit eines Portlandzementschwerbetons zunächst - solange kein Angriff durch die chemischen Bestandteile der umgebenden Atmosphäre erfolgt - im wesentlichen eine gesättigte Kalziumhydroxydlösung ist und folglich einen pH-Wert von mehr als 13 aufweist. Es ist weiterhin bekannt, daß Eisen in einer solchen Umgebung elektrochemisch passiv und somit gegen normale anodische Korrosionserscheinungen (Aufoxydation des Fe zum Fe^{++} bzw. Fe^{+++} o.ä.) immun ist*).

Der zunächst stark alkalische Porenelektrolyt erfährt nun im Laufe der Zeit durch Einwanderung von Kohlendioxyd ("Karbonatisierung") oder anderen zur Neutralisation der freien OH^- -Ionen führenden Stoffen eine Abminderung seines pH-Wertes. Diese Abminderung kann so weit gehen, daß in der Umgebung der Stahleinlagen nicht mehr die zur Aufrechterhaltung der Passiveigenschaften des Eisens erforderliche OH^- -Ionenkonzentration herrscht. Von diesem Augenblick an genügt die Anwesenheit eines chemisch zur Oxydation des Eisens fähigen Reaktionspartners, damit als Folge der stets in einem solchen System vorhandenen lokalen elektrischen Potentialgradienten der Korrosionsangriff am Stahl einsetzt.

*) Dies gilt naturgemäß nicht für mögliche kathodische Reaktionen (Wasserstoffabscheidung mit Versprödungserscheinungen als Folge).



FIGUR 5: Konzentrationsprofile $\rho(\xi, r)$, elektronisch ermittelt



FIGUR 6: Meniskenlagen, elektronisch ermittelt

Da von den drei genannten Grundvoraussetzungen für das Einsetzen der Korrosion zwei, nämlich das Vorhandensein von Potentialgefällen und die Anwesenheit von zumindest Sauerstoff, stets gewährleistet sind, erhält die Beschaffenheit des den Stahl umgebenden Elektrolyten eine dominierende Bedeutung bei der Erörterung der Probleme der anodischen Korrosion: denn allein dieser Elektrolyt bestimmt das Eintreten der dritten Grundvoraussetzung, nämlich die Aufhebung der Passiveigenschaften des Stahls.

Kohlendioxid ist ein in unserer Atmosphäre stets in einer gewissen Mindestkonzentration aufzufindender Bestandteil; die Eindiffusion dieses Gases in die Poren eines ungeschützten Betonkörpers wird daher selbst in der vom allgemeinen korrosionstechnischen Standpunkt aus günstigsten natürlichen Umgebung nicht zu verhindern sein. Daher ist es wichtig zu wissen, daß selbst die Alkalität einer gesättigten Kalziumkarbonatlösung (das Lösungsprodukt von CaCO_3) nicht mehr ausreicht, die Passivierung eines darin befindlichen Stahls aufrechtzuerhalten. Nach zahlreichen einschlägigen Messungen ist damit zu rechnen, daß der Stahl bei einem Absinken des pH-Wertes des Porenelektrolyten auf etwa 10 oder noch darunter mit Sicherheit seinen Passivbereich verlassen hat.

Baupraktisch hat man jedoch nicht nur mit Fällen zu rechnen, in denen die CO_2 -Konzentration der Umgebungsatmosphäre wesentlich höher sein kann als die Normalkonzentration unserer "Luft", sondern es werden bei Fabrikbauten, Bahnunterführungen, Chemieanlagen etc. auch erhebliche Mengen anderer korrosionsaktiver Gase (etwa H_2S , SO_2 , CH_3COOH , o.ä.) an die Betonoberflächen herantreten können. Die Folge davon ist nicht nur eine beschleunigte pH-Wert-Abminderung in den Poren, sondern auch eine bereits erhöhte Konzentration korrosionsbereiter Chemikalien in der Umgebung des Stahles in dem Augenblick, in dem er seinen Passivbereich verläßt.

Aus all den genannten Gründen wäre es wünschenswert, das Fortschreiten der pH-Wert-Abminderung in den Beton hinein in Abhängigkeit von Zeit und "Außenklima" vorhersagen zu können. Versuche in dieser Richtung – insbesondere die bekannten Deutungsversuche aus der japanischen Schule (Nishi, Hamada u.a. 15) – liegen recht zahlreich vor. Beim Vergleich mit experimentellen Daten, welche aus Versuchen oder Untersuchungen mit langen Laufzeiten gewonnen wurden, sind diese Deutungsversuche zumeist unzureichend. Inwieweit auch hier bei einer theoretischen Behandlung des Problems die Einbeziehung der geometrischen Porositätsdaten neue Gesichtspunkte einbringt, sei in der Folge untersucht:

Die Eindiffusion der schädlichen Stoffe wird bei Schwerbetonen in den seltensten Fällen in Form einer reinen Gasdiffusion vor sich gehen, da bei den praktisch auftretenden Temperaturen die Kapillarporen wegen der wechselnden Feuchtigkeit des Umgebungsclimas kaum bis zu einer der Stahlüberdeckung vergleichbaren Tiefe austrocknen werden und zur Oberfläche hin offene Luftporen oder Lunken im allgemeinen (aufgrund ihrer eingangs beschriebenen vorwiegend kugeligen Gestalt) nicht bis auf die äußersten Stähle reichen. Nur für den Fall der ungehindert gasförmig von der Oberfläche bis an den Stahl herandiffundierenden Stoffe (Moleküle) jedoch liegt ein derart einfacher Sonderfall von Transportphänomenen vor, daß man zu seiner Erörterung die Vorgänge in den Einzelporen außer acht lassen und in einer gerechtfertigten Näherung nur die Diffusion durch den pauschal zu ermittelnden trockenen Anteil am Gesamtporenquerschnitt betrachten kann. (Eine derartige Vorstellung völlig ausgetrockneter Poren ist jedoch ohnehin bedeutungslos, weil einmal die Vorstellung eines irgendwie gearteten pH-Wertes in der Umgebung des Stahles sinnlos und zum anderen ein Korrosionsangriff der völlig trockenen Stahloberfläche durch die ebenso trockenen andiffundierenden Gase aus chemischen Erwägungen nicht möglich wäre).

In der Regel wird die Abminderung des "pH-Wertes im Beton" durch die Reaktionen von an den Flüssigkeitsmenisken in Lösung gehenden Gasen (etwa CO_2 , H_2S , SO_2 o.ä.) mit der Porenflüssigkeit und die Stahlkorrosion schließlich durch die Dissoziationsprodukte der bei diesen Reaktionen entstandenen Reaktionsprodukte bewirkt. Die fraglichen Gase lösen sich am Meniskus zunächst näherungsweise folgend dem Henry'schen Gesetz, wonach die gelöste Menge dem Partialdruck des Gases über dem Meniskus proportional ist; dieses "Gleichgewicht" wird jedoch durch die Abdiffusion weiter in den feuchten Beton hinein, durch die Dissoziation der gelösten Moleküle und durch Teile der gelösten Gasmenge verbrauchende Reaktionen mit dem Elektrolyten ständig verschoben, so daß immer neues Gas in Lösung geht. Man kann daher mit einer zeitunabhängig konstanten Konzentration des gelösten Gases im Elektrolyten am Ort des Meniskus auch näherungsweise nur so lange rechnen, wie der Gasvorrat über dem Meniskus ausreicht, den Anfangspartialdruck aufrecht zu erhalten.

Wie differenziert sich nun die Behandlung der Transportvorgänge bei der Eindiffusion eines bestimmten Gases stellt, sei im folgenden am baupraktisch bedeutungsvollsten Fall des Kohlendioxids näher erörtert. Um alle nicht speziell mit diesem Fall verknüpften, jedoch in der Praxis hinzutretenden Komplikationen einmal auszu-schließen, seien vorweg folgende Vereinbarungen getroffen:

1. Die Meniskenlage ℓ möge sich während des gesamten Vorganges nicht verändern; ist d die Stahlüberdeckung, so hätte das CO_2 beim Auftreffen auf den Meniskus demnach noch einen Weg

$$s = (d - \ell) \cdot u$$

durch den Elektrolyten bis zum Stahl vor sich.

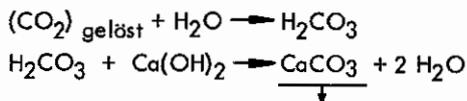
2. Es sei ausreichend CO_2 in der Außenatmosphäre vorhanden, und die Andiffusion des CO_2 von der Betonoberfläche durch den gaserfüllten Teil der Pore bis zum Meniskus gehe hinreichend schnell vor sich, daß über dem Meniskus ein stets gleichbleibender CO_2 -Partialdruck p_0 herrscht. Außerdem mögen Temperatur ($\approx 20^\circ \text{C}$) und Gesamtdruck unveränderlich sein.
3. Über die chemischen Reaktionen des gelösten CO_2 mit dem als $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ges. angesehenen Elektrolyten wird folgende, näherungsweise vertretbare Aussage gemacht: Das Löslichkeitsprodukt von CaCO_3 ist verschwindend klein gegenüber dem von $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ und $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Damit ist das Kalziumkarbonat von den Transporterscheinungen ausgeschlossen, da es am Ort seiner Entstehung als fester Bodenkörper ausfällt.

Unter Zugrundelegung dieser Annahmen kann man die Reaktionen im Elektrolyten vereinfacht wie folgt darstellen:

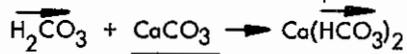
- a) Auftreffen von CO_2 auf den Elektrolyten (Meniskus):



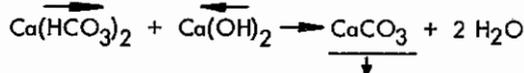
- b) Reaktionen mit dem Elektrolyten (Stelle x_0):



- c) Reaktionen mit dem Reaktionsprodukt (Stelle x_0):



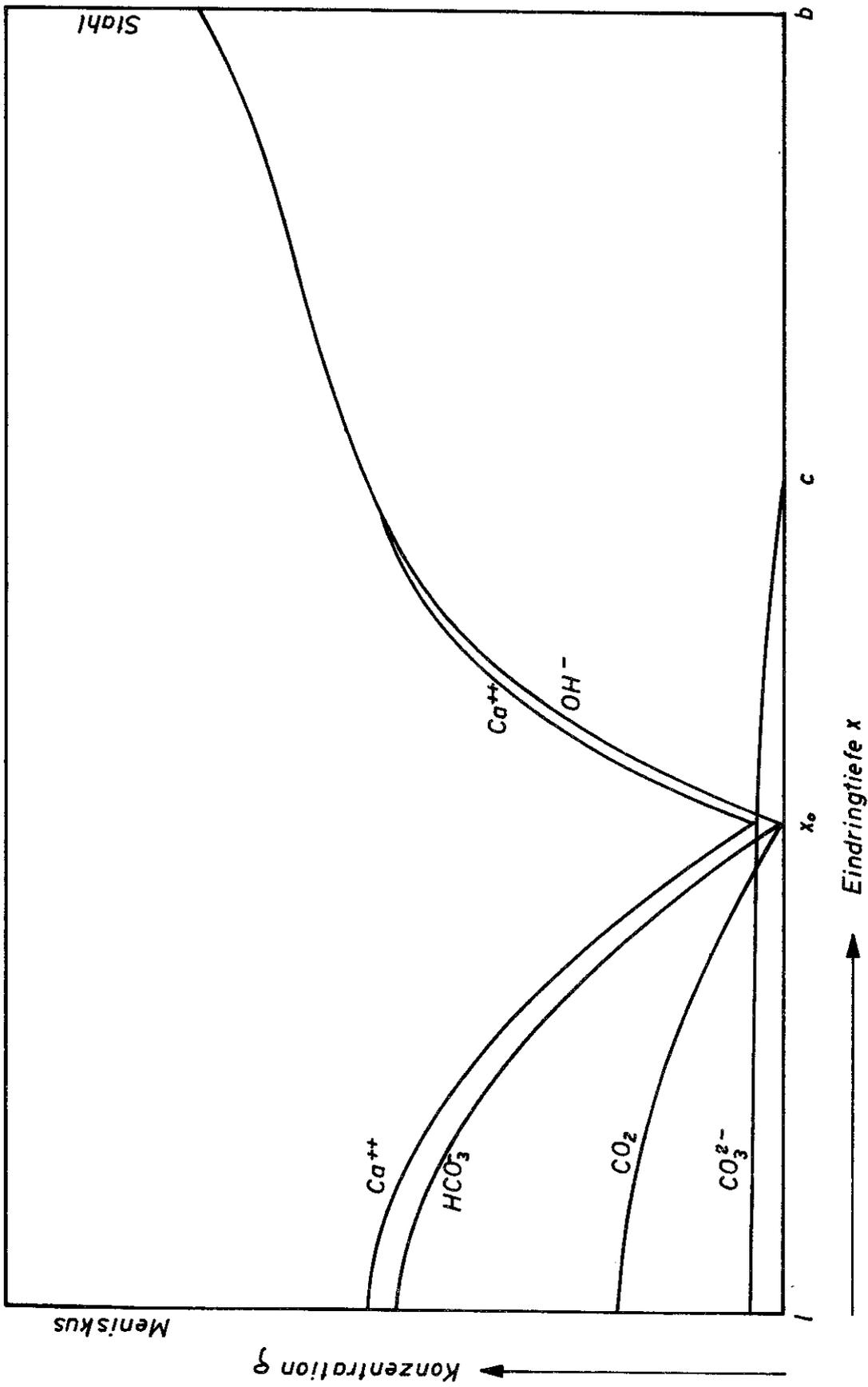
- d) Vorrücken und neuerliche Reaktion mit dem Elektrolyten (Stelle $x_0 + dx$):



und so fort. Die Dissoziationsgrade der einzelnen Reaktionspartner sind in diesem einfachen Schema nicht berücksichtigt. In Figur 7 (nächste Seite) sind die Konzentrationsprofile der einzelnen beteiligten Stoffe schematisch angedeutet, wie sie sich aus obigen Reaktionen und Diffusionsvorgängen ergeben könnten, um zu erläutern, was im folgenden als Reaktionszonen x_0 und c in Anlehnung an die oben gewählte Bezifferung der einzelnen Reaktionsschritte verstanden werden soll.

Bevor zur Formulierung der mathematischen Grundgleichungen für die Behandlung des Problems geschritten wird, sei noch eine Bemerkung zum Reaktionsablauf beim Eindringen des CO_2 in die Kalziumhydroxydlösung gemacht: Es wurde bereits festgestellt, daß das Löslichkeitsprodukt des frisch gebildeten CaCO_3 verschwindend klein ist. Das bedeutet gleichzeitig, daß dieses Reaktionsprodukt unmittelbar nach seiner Entstehung nahezu quantitativ als Bodenkörper aus der Lösung ausfällt. Diese Tatsache könnte zweierlei Folgen haben, welche für den weiteren Ablauf des gesamten Prozesses von Bedeutung sind. Es wäre denkbar, daß das ausgefallte Kalziumkarbonat nach einer gewissen Zeit eine kristalline oder sonstwie als mechanisch fest zu betrachtende Struktur einnimmt und dann bleibend an der inneren Oberfläche der Einzelpore haftet; dies würde eine Schwächung oder gar eine Verstopfung des Einzelporenquerschnittes zur Folge haben können. Die zweite Folge einer solchen Ablagerung an den Porenwänden könnte zudem eine diffusionsdichte Abschirmung der in den Wandbereichen noch vorhandenen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Reserven sein, so daß der durch die Reaktion stark abgereicherte wäßrige Porenelektrolyt den vorhandenen OH^- -Ionenvorrat im festen Zementsteingefüge nicht mehr aufschließen kann.

Das erstgenannte Problem, schematisch durch ein etwa kegelförmiges Zuwachsen der Poren von ihrer Mündung her zu beschreiben, wurde bereits mehrfach als mögliche Begründung dafür angeführt, daß das Vordringen der sog. "Karbonatisierungsgrenze" in einen Beton hinein nach einschlägigen Messungen zuweilen langsamer abzulaufen scheint, als dies unter der Annahme einer einfachen, ungehinderten Diffusion der Fall sein sollte. Es ist in diesem Zusammenhang interessant, daß der zweitgenannte Effekt - wenn er überhaupt zum Tragen kommt - gerade das Gegenteil, nämlich ein beschleunigtes, weil durch die Wandreserven an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ weniger behindertes Vordringen bewirken sollte. Auf diesen zweiten Punkt wurde bislang nach Meinung des Autors bei Diskussionen über Verbleib und Wirkung des gefällten Kalziumkarbonates nicht ausreichend hingewiesen. Es ist zumindest denkbar, daß in solchen Fällen, wo Meßergebnisse über das Vordringen des Kohlendioxids Ergebnisse brachten, die mit relativ einfachen Vorstellungen über die Eindiffusion vereinbar sind, die beiden genannten Nebenwirkungen zwar vorhanden waren, sich in ihrer Auswirkung auf den Gesamtprozeß jedoch gerade die Waage hielten. In jedem Fall schiene es für eine quantitative Klärung dieses Problems zweckmäßig, Versuche einzuschalten. Man könnte sich einen derartigen Modellversuch vorstellen, bei dem ein Betonhohlzylinder mit im Verhältnis zu seiner Gesamtlänge kleinem Durchmesser mit gesättigter Kalziumhydroxydlösung gefüllt und im liegenden Zustand dem Einfluß einer einseitig angreifenden CO_2 -Atmosphäre ausgesetzt wird; um das Verhältnis Wandfläche/Diffusionsquerschnitt und damit - in Anlehnung an die Realität in den Betonporen -



Figur 7: Schema der Konzentrationsprofile und Lage der Reaktionsgrenzen beim Karbonatisierungsprozess

den Einfluß des Chemismus der festen Wandung auf den Versuchsablauf zu erhöhen, könnte man die Zylinderinnenfläche entsprechend durch künstliche Riefen, Bohrungen o.ä. Unebenheiten vergrößern. Derartige Versuche sind im Anschluß an die vorliegende Arbeit geplant, werden jedoch sicherlich erst nach geraumen Laufzeiten signifikante Ergebnisse liefern können.

Geht man nun dazu über, eine noch überschaubare mathematische Beschreibung des Problems unter Berücksichtigung der weiter oben gemachten Annahmen zu formulieren, ohne sich weiter um den erörterten Verbleib der festen Reaktionsprodukte zu kümmern, so erhält man die vier Transportgleichungen für die tatsächlich in der Lösung beweglichen Partner: CO_2 , HCO_3^- , OH^- und Ca^{++} . Sie lauten, wenn keine Konvektion herrscht,

$$\Phi_{\text{CO}_2} = -D_{\text{CO}_2} \cdot \frac{\partial \rho_{\text{CO}_2}}{\partial x}$$

$$\Phi_{\text{HCO}_3^-} = -D_{\text{HCO}_3^-} \cdot \frac{\partial \rho_{\text{HCO}_3^-}}{\partial x}$$

$$\Phi_{\text{OH}^-} = -D_- \cdot \frac{\partial \rho_-}{\partial x}$$

$$\Phi_{\text{Ca}^{++}} = -D_+ \cdot \frac{\partial \rho_+}{\partial x}$$

Zu diesen Gleichungen treten noch die "Reaktionsbeziehungen", die beispielsweise in der hier gewählten Form der HCO_3^- -Bilanz und der Ca^{++} -Bilanz entsprechen:

$$\frac{\partial \rho_{\text{HCO}_3^-}}{\partial t} + \text{dir } \Phi_{\text{HCO}_3^-} = -\frac{\partial \rho_{\text{CO}_2}}{\partial t} - \text{dir } \Phi_{\text{CO}_2} + \frac{\partial \rho_{\text{OH}^-}}{\partial t} + \text{dir } \Phi_{\text{OH}^-}$$

$$\frac{\partial \rho_{\text{Ca}^{++}}}{\partial t} + \text{dir } \Phi_{\text{Ca}^{++}} = -\frac{\partial \rho_{\text{CO}_2}}{\partial t} - \text{dir } \Phi_{\text{CO}_2} + \frac{\partial \rho_{\text{OH}^-}}{\partial t} + \text{dir } \Phi_{\text{OH}^-}$$

(Die Direktreaktion von Kohlensäure mit Calciumhydroxyd ohne den Umweg über das Bikarbonat ist dabei vernachlässigt, weil sie bei der an sich schon geringen Bikarbonatkonzentration sicherlich aus Gründen der Dissoziationsgleichgewichte von untergeordneter Bedeutung ist). Man erhält aus der Kombination von Transport- und Reaktionsgleichungen die beiden wesentlichen interessierenden Diffusionsgleichungen:

$$\frac{\partial \rho_{\text{HCO}_3^-}}{\partial t} - D_{\text{HCO}_3^-} \cdot \Delta \rho_{\text{HCO}_3^-} = -\frac{\partial \rho_{\text{CO}_2}}{\partial t} + D_{\text{CO}_2} \cdot \Delta \rho_{\text{CO}_2} + \frac{\partial \rho_{\text{OH}^-}}{\partial t} - D_{\text{OH}^-} \cdot \Delta \rho_{\text{OH}^-}$$

$$\frac{\partial \rho_{\text{Ca}^{++}}}{\partial t} - D_{\text{Ca}^{++}} \cdot \Delta \rho_{\text{Ca}^{++}} = -\frac{\partial \rho_{\text{CO}_2}}{\partial t} + D_{\text{CO}_2} \cdot \Delta \rho_{\text{CO}_2} + \frac{\partial \rho_{\text{OH}^-}}{\partial t} - D_{\text{OH}^-} \cdot \Delta \rho_{\text{OH}^-}$$

Aus diesen Gleichungen lassen sich die beiden überschüssigen Funktionen mittels der Elektroneutralitätsbedingung

$$\rho_{\text{HCO}_3^-} + \rho_{\text{OH}^-} = \rho_{\text{Ca}^{++}}$$

und des näherungsweise als gültig angenommenen Gleichgewichts

$$\rho_{\text{HCO}_3^-} = K_T(T) \cdot \rho_{\text{CO}_2}$$

eliminieren *).

*) Da ausreichend CaCO_3 vorhanden und die Reaktionen langsam ablaufen, wird sich das Gleichgewicht relativ gut einstellen können.

Man erhält nach einigen Umformungen das folgende lineare System

$$\frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial t} - a_1 \cdot \Delta \bar{\varphi} = \frac{\partial \varphi_{OH^-}}{\partial t} - b_1 \cdot \Delta \varphi_{OH^-}$$

$$\frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial t} - a_2 \cdot \Delta \bar{\varphi} = -b_2 \cdot \Delta \varphi_{OH^-}$$

mit konstanten Koeffizienten

$$a_1 = \frac{D_{HCO_3^-} + \frac{D_{CO_2}}{K_T}}{1 + \frac{1}{K_T}}, \quad b_1 = D_{OH^-}$$

$$a_2 = \frac{D_{Ca^{++}} + \frac{D_{CO_2}}{K_T}}{1 + \frac{1}{K_T}}, \quad b_2 = D_{OH^-} - D_{Ca^{++}}$$

wobei das Symbol $\bar{\varphi}$ die Ersatzfunktion

$$\bar{\varphi} = \left(1 + \frac{1}{K_T}\right) \cdot (\varphi_{Ca^{++}} - \varphi_{OH^-})$$

darstellt. Auch dieses System bietet noch ausreichend mathematische Schwierigkeiten, da die Existenzgrenze für das HCO_3^- -Ion bzw. das OH^- -Ion (in Figur 7 Reaktionsgrenze x_0) sich zeitabhängig verschiebt. Für eine größenordnungsmäßige Abschätzung wäre an einen Näherungsansatz

$$D_{CO_2} \approx D_{HCO_3^-} \approx D_{Ca^{++}} \equiv D_0$$

$$D_{OH^-} = Z \cdot D_0 \quad (Z > 1)$$

zu denken, der sofort

$$a_1 = a_2 \equiv D_0$$

$$b_1 = Z \cdot D_0$$

$$b_2 = (Z-1) \cdot D_0$$

liefert und damit eine Separation gemäß

$$\frac{\partial \varphi_{OH^-}}{\partial t} = D_0 \cdot \Delta \varphi_{OH^-}, \quad (D_0 = \frac{D_{OH^-}}{Z})$$

möglich macht. Im Prinzip wäre das Gesamtsystem damit unter Berücksichtigung der zahlreichen Randbedingungen aufzurollen, so daß eine Bestimmung der zeitabhängigen Lage der gesuchten Reaktionsgrenze und damit der "Karbonatisierungstiefe" möglich wäre.

Im folgenden wird jedoch statt dessen ein wesentlich gröberes Verfahren bevorzugt: zunächst wird angenommen, daß bis zur gesuchten Reaktionsgrenze die sich aus undissoziierter Kohlensäure, Bikarbonat und Karbonat zusammensetzende "Gesamtkohlensäure" unbehindert gemäß

$$\frac{\partial \varphi_{CO_2}}{\partial t} = \bar{D}_{CO_2} \cdot \Delta \varphi_{CO_2}$$

diffundieren kann. An der mit x_0 bezeichneten Reaktionsgrenze trifft sie auf die wegen der "Wandreserven" noch gesättigte Calciumhydroxydlösung (Sättigungskonzentration φ_s), die ihr mit der Diffusionsgeschwindigkeit $D_+ = 11,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ des ursprünglichen Porenelektrolyten entgegenkommt. Fragt man nun nicht nach der Lage der "Reaktionszone" x_0 , sondern nach jener der stets vorauseilenden Karbonateindringtiefe c , so wird die Vorschubgeschwindigkeit dieser Grenze näherungsweise durch

$$C_t = (x_0)_t = \frac{\bar{\varphi}_{CO_2}}{\varphi_s} \Big|_{x_0}$$

zu beschreiben sein, da der Fortschritt der Grenze x_0 von der Menge ρ_s zu vernichtender OH^- -Ionen bestimmt wird und der Abstand beider Grenzen sich mit der Zeit nicht wesentlich ändern sollte.

Da die Randbedingungen des Systems zudem

$$\rho_{\text{CO}_2}(0, t) = H \cdot p_0 \quad (\text{Henry'sches Gesetz})$$

$$\rho_{\text{CO}_2}(c, t) = 0$$

$$c(0) = 0$$

lauten, kann man als Näherungslösung sofort wieder die bereits auf Seite 15 gewählte abgebrochene Fourieranalyse verwenden. Man braucht lediglich ρ_{CO_2} mit $\rho_0; H \cdot p_0$ mit ρ_0 ; 0 mit ρ_{Dm} ; $-\frac{\bar{D}_{\text{CO}_2}}{\rho_s}$ mit $+DV_{H_2O}$; \bar{D}_{CO_2} mit D und $c(t)$ mit $\ell(t)$ zu identifizieren:

$$\rho_{\text{CO}_2}(x, t) = H \cdot p_0 \left\{ 1 - \frac{x}{c} - \frac{e^{-\lambda t}}{\pi} \cdot \sin \pi \frac{x}{c} \right\}$$

$$c(t) = \sqrt{\frac{2\bar{D}_{\text{CO}_2}}{\rho_s} \cdot H \cdot p_0 \cdot \left\{ 1 - \frac{1 - e^{-\lambda t}}{\lambda t} \right\} \cdot t}$$

Auch hier ergibt sich für große Werte von t das \sqrt{t} -Gesetz.

Nimmt man an, daß die Diffusionskonstante

$$\bar{D}_{\text{CO}_2} \approx D_{\pm}(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = 6,6 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$$

und daß hydroxydseitig an der Reaktionsgrenze x_0 wegen der Wandreserven an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ die Sättigungskonzentration des Calciumhydroxyds nicht wesentlich unterschritten wird, so hat man damit wiederum eine bis auf die Abklingkonstante λ bestimmte Lage der Karbonatisierungstiefe.

Der Einfluß der Porengrößenverteilung auf das Fortschreiten der Karbonatisierung wirkt sich nun, ausgehend von der angegebenen Teillösung für die Einzelpore, auf zweierlei Weise aus:

1. Die Meniskenlage ist in der Praxis nicht konstant; dieser Tatsache kann unter der Annahme, daß der CO_2 -Gastransport durch die ausgetrockneten Porenabschnitte im Verhältnis zu den Diffusionsvorgängen im Elektrolytbereich relativ schnell erfolgt, durch den Ansatz

$$K(r_i, t) = u^{-1} \{ \ell(r_i, t) + c(t) \}$$

Rechnung getragen werden, wobei $K(r_i, t)$ dann die effektive Lage der Karbonatisierungsgrenze in der Pore vom Radius r_i - gemessen von der Betonoberfläche - darstellt.

2. Das Verhältnis Oberfläche/Querschnitt, also praktisch das Verhältnis der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Reserven in der Porenwandung zum Elektrolytquerschnitt ist proportional $\frac{1}{r_i}$, was sich durch

$$\rho_s \sim r_i^{-1}$$

wiedergeben läßt. Berücksichtigt man noch, daß das Verhältnis $\rho_s / \rho_{s, \text{max}}$ auch von der Gesamtmenge der zur Zeit t noch hinter der Reaktionsgrenze vorhandenen OH^- -Ionen abhängt, die ihrerseits näherungsweise proportional der noch unkarbonatisierten Porenlänge u ($b - c$) ist, so kann man

$$\rho_s \approx \rho_{s, \text{max}} \cdot \frac{b - c(t)}{r_i} \cdot u$$

oder, für die meisten praktischen Fälle, wo $c \ll b$,

$$\rho_s \approx \rho_{s, \text{max}} \cdot \frac{b \cdot u}{r_i}$$

schreiben. Man erhält dann schließlich

$$K(r_i, t) = \frac{\ell(r_i, t) + c(r_i, t)}{u}$$

bzw. explizit:

$$K(r_i, t) = \frac{\sqrt{2 D V_{H_2O} (S_{Dm} - S_0) \left(1 + \frac{1 - e^{-\lambda t}}{\lambda t}\right) \cdot t} + \sqrt{2 \frac{\bar{D}_{CO_2}}{S_{S,max}} \cdot \frac{\eta}{u \cdot b} \cdot H \cdot \rho_0 \left(1 - \frac{1 - e^{-\lambda t}}{\lambda t}\right) \cdot t}}{u}$$

oder

$$K(r_i, t) = \frac{\sqrt{2}}{u} \left\{ \sqrt{D V_{H_2O} (S_{Dm}(r_i) - S_0) \left(1 + \frac{1 - e^{-\lambda t}}{\lambda t}\right)} + \sqrt{\frac{\bar{D}_{CO_2} \cdot H \cdot \rho_0 \cdot r_i}{S_{S,max} \cdot b \cdot u} \left(1 - \frac{1 - e^{-\lambda t}}{\lambda t}\right)} \right\}$$

Man sieht sofort, daß sich auch für die reale Lage der Karbonatisierungstiefe in der Einzelpore für große Werte von $\lambda \cdot t$ näherungsweise ein \sqrt{t} -Gesetz ergibt.

Die experimentell - etwa mittels Indikatoren oder elektrochemisch - zu ermittelnde Karbonatisierungstiefe stellt natürlich einen Mittelwert aus den mit dem Gewicht ihres prozentualen Anteils am Gesamtporenvolumen $P_i(r_i)$ eingehenden Karbonatisierungstiefen der einzelnen Porenklassen r_i dar. Ist die Verteilungsfunktion $\gamma(r_i)$, so hat man etwa eine "experimentelle Karbonatisierungstiefe"

$$\bar{K}(t) = \frac{\sum_i P_i(r_i) \cdot K(r_i, t)}{\sum_i P_i(r_i)}$$

oder, gemäß $\gamma(r_i) = f(r_i) \cdot dr$, kontinuierlich dargestellt

$$\bar{K}(t) = \frac{\int_{r_{min}}^{r_{max}} \pi \cdot r^2 \cdot f(r) \{l(r, t) + C(r, t)\} dr}{\int_{r_{min}}^{r_{max}} \pi \cdot r^2 \cdot f(r) \cdot dr}$$

zu erwarten. Für größere Zeiten müßte sich dementsprechend in etwa ein Gesetz vom Typ

$$\bar{K}(t) \sim \sqrt{t} \int_{r_{min}}^{r_{max}} r^2 \cdot f(r) \cdot \left\{ \sqrt{e^{-\frac{t}{\lambda r^2}} - \gamma_0} + \sqrt{r} \right\} dr$$

ergeben, wobei γ_0 eine Konstante.

3.5 Der Einfluß der Porositätsdaten auf bestimmte Erscheinungen im Feuer (Abplatzungen)

Die Vorstellungen über den Feuchtigkeitshaushalt eines Betons müssen entsprechend modifiziert werden, wenn die Annahme einer zeitunabhängigen, konstanten Temperatur auch näherungsweise nicht mehr zutrifft. Ein typischer derartiger Fall, der auch baupraktisch von ungewöhnlichem Interesse ist, ist das Verhalten von Beton im Brandfalle, also bei Feuerangriff. In relativ kurzen Zeiten erreichen die äußeren Betonzonen bei offener Beflammung Temperaturen in der Größenordnung der jeweils durch den Kapillardruck in den Einzelporen festgelegten Siedetemperaturen der Porenflüssigkeit. Damit ist aus dem bisher betrachteten Verdunstungsverhalten ein Verdampfungsverhalten geworden, was dadurch gekennzeichnet ist, daß die je Zeiteinheit am Meniskus in den gasförmigen Zustand übergeführte Wassermenge nicht mehr lediglich vom Partialdruckgradienten in unmittelbarer Umgebung des Meniskus, sondern nunmehr in erster Linie von der je Zeiteinheit an den Ort des Meniskus herangeführten Wärmemenge, der spezifischen Verdampfungswärme des Wassers bei der Siedetemperatur und - in den seltenen Fällen, in denen ein ausreichendes Abströmen der erzeugten Wasserdampfmenge nicht gewährleistet ist - allenfalls noch vom zeitlichen Verlauf des Wasserdampfdruckes über dem Meniskus abhängt.

Im allgemeinen reichen die am Meniskus zur Verfügung gestellten thermischen Energiebeträge aus, um den temperatur- und partialdruckabhängigen Verdunstungsprozeß, welcher genau genommen parallel dazu abläuft, gegenüber der wärmemengenabhängigen Wasserverdampfung gänzlich in den Hintergrund treten zu lassen. Aus diesem Grunde wird im folgenden bei der Behandlung des Verhaltens unter Feuerangriff von einem Nachweis des nebenbei durch reguläre Verdunstung abgegebenen Wassers abgesehen.

Wie stark die Porengrößenverteilung auf die Verdampfungsvorgänge wirkt, ergibt sich sofort bei Betrachtung der in Tabelle 5 zusammengestellten Abhängigkeit der Siedetemperatur, des zugehörigen Sättigungsdrucks, des spezifischen Dampfvolmens am Sättigungspunkt und der Verdampfungswärme des Wassers bei der Siedetemperatur von dem jeweiligen Kapillarradius. (Bei der Ermittlung des Sättigungsdruckes wurde zur Berechnung des

Tafel 5

| Poren- radius r 10 ⁻⁴ cm | Sättigungs- druck p _s kp/cm ² | absolute Sättigungs- temperatur T _s °K | spez. Volumen des Dampfes V bei p _s , T _s 10 ⁺⁶ cm ³ /kg | Verdampfungs- wärme Δ H bei T _s 10 ⁺⁶ kp · cm/kg |
|---|---|---|---|---|
| 37,12 | 0,8619 | 368 | 1,981 | 23,143 |
| 5,253 | 1,03323 | 373 | 1,673 | 23,010 |
| 2,606 | 1,2318 | 378 | 1,419 | 22,870 |
| 1,637 | 1,4609 | 383 | 1,210 | 22,733 |
| 1,141 | 1,7239 | 385 | 1,036 | 22,592 |
| 0,8434 | 2,0245 | 393 | 0,8914 | 22,447 |
| 0,6487 | 2,3666 | 398 | 0,7701 | 22,306 |
| 0,5115 | 2,7544 | 403 | 0,6680 | 22,157 |
| 0,4112 | 3,192 | 408 | 0,5817 | 22,003 |
| 0,3359 | 3,685 | 413 | 0,5084 | 21,858 |
| 0,2781 | 4,237 | 418 | 0,4459 | 21,700 |
| 0,2325 | 4,854 | 423 | 0,3924 | 21,546 |
| 0,1959 | 5,540 | 428 | 0,3464 | 21,384 |
| 0,1664 | 6,302 | 433 | 0,3068 | 21,221 |
| 0,1421 | 7,146 | 438 | 0,2724 | 21,055 |
| 0,1221 | 8,076 | 443 | 0,2426 | 20,888 |
| 0,1054 | 9,101 | 448 | 0,2166 | 20,718 |
| 0,09130 | 10,225 | 453 | 0,1939 | 20,538 |
| 0,07942 | 11,456 | 458 | 0,1739 | 20,359 |
| 0,06931 | 12,800 | 463 | 0,1564 | 20,175 |
| 0,06074 | 14,265 | 468 | 0,1410 | 19,987 |
| 0,05336 | 15,857 | 473 | 0,1273 | 19,791 |
| 0,04698 | 17,585 | 478 | 0,1151 | 19,590 |
| 0,04145 | 19,456 | 483 | 0,1043 | 19,385 |
| 0,03663 | 21,477 | 488 | 0,09472 | 19,172 |
| 0,03244 | 23,659 | 493 | 0,08614 | 18,954 |
| 0,02879 | 26,007 | 498 | 0,07845 | 18,732 |
| 0,02555 | 28,531 | 503 | 0,07153 | 18,501 |
| 0,02272 | 31,239 | 508 | 0,06530 | 18,258 |
| 0,02025 | 34,140 | 513 | 0,05970 | 18,015 |
| 0,01803 | 37,244 | 518 | 0,05465 | 17,759 |
| 0,01608 | 40,56 | 523 | 0,05006 | 17,498 |
| 0,01435 | 44,10 | 528 | 0,04591 | 17,225 |
| 0,01280 | 47,87 | 533 | 0,04213 | 16,943 |
| 0,01142 | 51,88 | 538 | 0,03870 | 16,648 |
| 0,01019 | 56,14 | 543 | 0,03557 | 16,349 |
| 0,009075 | 60,66 | 548 | 0,03272 | 16,038 |
| 0,008078 | 65,46 | 553 | 0,03010 | 15,722 |
| 0,007187 | 70,54 | 558 | 0,02771 | 15,384 |
| 0,006379 | 75,92 | 563 | 0,02552 | 15,039 |
| 0,005650 | 81,60 | 568 | 0,02350 | 14,684 |
| 0,004987 | 87,61 | 573 | 0,02163 | 14,308 |
| 0,004391 | 93,95 | 578 | 0,01991 | 13,916 |
| 0,003842 | 100,64 | 583 | 0,01830 | 13,501 |
| 0,003345 | 107,69 | 588 | 0,01682 | 13,070 |
| 0,002891 | 115,13 | 593 | 0,01544 | 12,605 |
| 0,002472 | 122,95 | 598 | 0,01415 | 12,122 |
| 0,002083 | 131,18 | 603 | 0,01295 | 11,606 |
| 0,001728 | 139,85 | 608 | 0,01183 | 11,051 |
| 0,001399 | 148,96 | 613 | 0,01076 | 10,457 |
| 0,001082 | 158,54 | 618 | 0,009759 | 9,8080 |
| 0,0007808 | 168,63 | 623 | 0,008803 | 9,0949 |
| 0,0004737 | 179,24 | 628 | 0,007875 | 8,2708 |
| 0,0002768 | 190,42 | 633 | 0,006963 | 7,3400 |
| 0,0001385 | 202,21 | 638 | 0,00606 | 6,2084 |
| 0,0001099 | 214,68 | 643 | 0,00500 | 4,5688 |
| 0,00007950 | 217,3 | 644 | 0,00476 | 4,1418 |
| 0,00004758 | 219,9 | 645 | 0,00450 | 3,5867 |
| 0,00001231 | 222,5 | 646 | 0,00418 | 2,9035 |
| 0 | 225,2 | 647 | 0,00365 | 1,2810 |
| 0 | 225,5 | 647,2 | 0,00314 | 0 |

jeweiligen Kapillardruckes der in Figur 8 wiedergegebene Verlauf der Oberflächenspannung des Wassers über der Temperatur zugrunde gelegt; der Kosinus des Benetzungswinkels wurde mit 1 angenommen). Evident wird bei allen Poren mit Radien von weniger als einem Mikrometer der Verdampfungsvorgang erst bei Temperaturen von mehr als 120° C, bei Poren mit einem Radius von weniger als 1/10 Mikrometer erst bei Temperaturen von mehr als 180° C einsetzen können. Die Siedetemperatur wird in Poren mit Radien von 1/100 Mikrometer – also Poren, die nach aller Kenntnis aufgrund ihrer Anzahl einen durchaus wesentlichen Anteil am Gesamtporenvolumen beanspruchen – erst bei etwa 275° C erreicht. Es kann demnach durchaus der Fall eintreten, daß in tieferen Zonen des Betons die Verdampfung noch überhaupt nicht eingesetzt hat, während in den der beflamten Oberfläche nahen Bereichen bereits alles mit den hier zur Diskussion stehenden Energiemengen verdampfbare Wasser freigesetzt wurde.

Es wurde bereits verschiedentlich darauf hingewiesen, daß bei solchen Verdampfungsvorgängen auch erhebliche mechanische Belastungen für den Beton entstehen können. Es wurde bei solchen Überlegungen jedoch bislang stets von der Annahme ausgegangen, daß mit der Wasserdampfbildung im Zuge der Verdampfung örtlich tatsächlich die in Tabelle 5 aufgeführten Sättigungsdrucke auftreten. Eine Aufsummierung dieser örtlich begrenzten statischen Drucke über den Gesamtbeton führt zu erheblichen resultierenden Belastungen. Ein Auftreten dieser Drucke müßte bei geringeren Betongütern bis etwa B 160, wie man sieht, zumindest lokal begrenzt schon bei Temperaturen oberhalb 350° C zu Zerstörungen des Betongefüges führen.

Läßt man die Vorstellung des statischen Wasserdampfdruckes fallen und wendet man sich der den Aufbau eines solchen Druckes kompensierenden Wasserdampfströmung vom Ort des Meniskus aus durch den porösen Beton hindurch zur beflamten Oberfläche hin zu, so wird man mit den dynamischen Phänomenen wie Wandreibung und Staudruck konfrontiert. Im folgenden sei zunächst für das Modell der zylindrischen und senkrecht vom Ort des Meniskus bis zur Oberfläche verlaufenden Poren, für das also vom Problem der Staudrucke abgesehen werden kann, eine einfache Vorstellung über das Wandreibungsverhalten des strömenden Wasserdampfs entwickelt.

Handelt es sich um ein eindimensionales Problem, also um eine beliebig ausgedehnte, von einer Seite beflamte Betonplatte, und kennt man den Temperaturverlauf $T(x, t)$ in dieser Platte für alle Überdeckungen x und alle Zeiten t , so läßt sich das durch die Wandreibung des strömenden Wasserdampfs im feuerbeanspruchten Beton erzeugte Spannungsfeld errechnen. Da Wasserdampf ein viskoses Medium mit der im interessierenden Temperaturbereich druckunabhängigen Viskosität¹⁶⁾

$$\eta = \eta_0 \cdot \left(\frac{T}{273^\circ}\right)^{1,09} = 0,922 \cdot 10^{-6} \frac{\text{kp}}{\text{sec m}^2} \cdot \left(\frac{T}{273^\circ}\right)^{1,09}$$

ist und die Reynolds-Zahl nach vorsichtigen Schätzungen mit Sicherheit unterhalb von 500 liegt, leitet die laminare Wasserdampfströmung in die Wandung der Einzelpore mit dem Radius r_i eine Schubspannung

$$\tau = -\eta \cdot \frac{\partial v}{\partial y} \Big|_{y=r_i} = +\eta \cdot 4 \cdot \bar{v} \cdot \frac{1}{r_i}$$

ein. Die mittlere Dampfgeschwindigkeit \bar{v} errechnet sich leicht aus der durch die Temperatur T_s (zu r_i gehörige Sättigungstemperatur), den Temperaturgradienten $\text{grad } T|_{T_s}$, das von der Temperatur T_s abhängige Dampf-Molvolumen V und die Verdampfungswärme ΔH des Wassers und die ebenfalls von der Temperatur abhängige Wärmeleitfähigkeit λ_w des Betons bestimmten Verdampfungsrate am Meniskus:

$$\tau_i(r_i, x, t) = 4 \cdot \frac{\lambda_w(T_s) \cdot V(T_s) \cdot \eta(T)}{r_i \cdot \Delta H(T_s)} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{T_s}$$

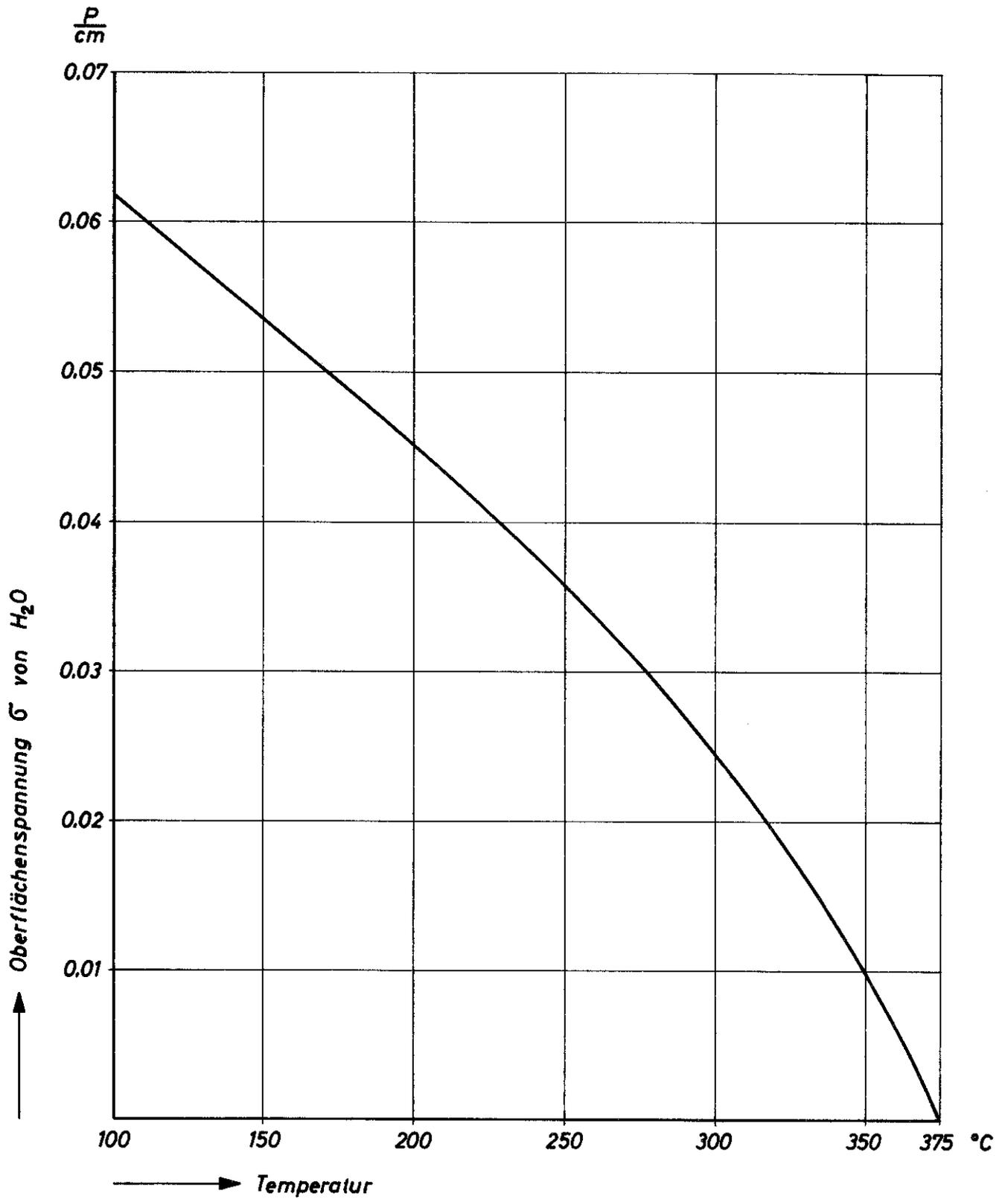
Die Größen V und ΔH sind in Tabelle 5 für das zugehörige r_i angegeben, der Temperaturgradient bei T_s ergibt sich aus dem Temperaturfeld, die örtliche Viskosität des Wasserdampfs aus der angegebenen Formel und wenigstens ein grober Wertebereich für die Wärmeleitfähigkeit aus Figur 9. Im folgenden wird wegen der großen Unsicherheit mit dem konstanten Wert $\lambda_w = 0,178 \frac{\text{kp}}{\text{s} \cdot \text{grad}}$ gerechnet. Die Aufsummierung der Schubspannung über die gesamte Porenperipherie ergibt als Resultierende:

$$\frac{dR}{dx} = 8\pi \frac{\lambda_w \eta}{\Delta H} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{T_s}$$

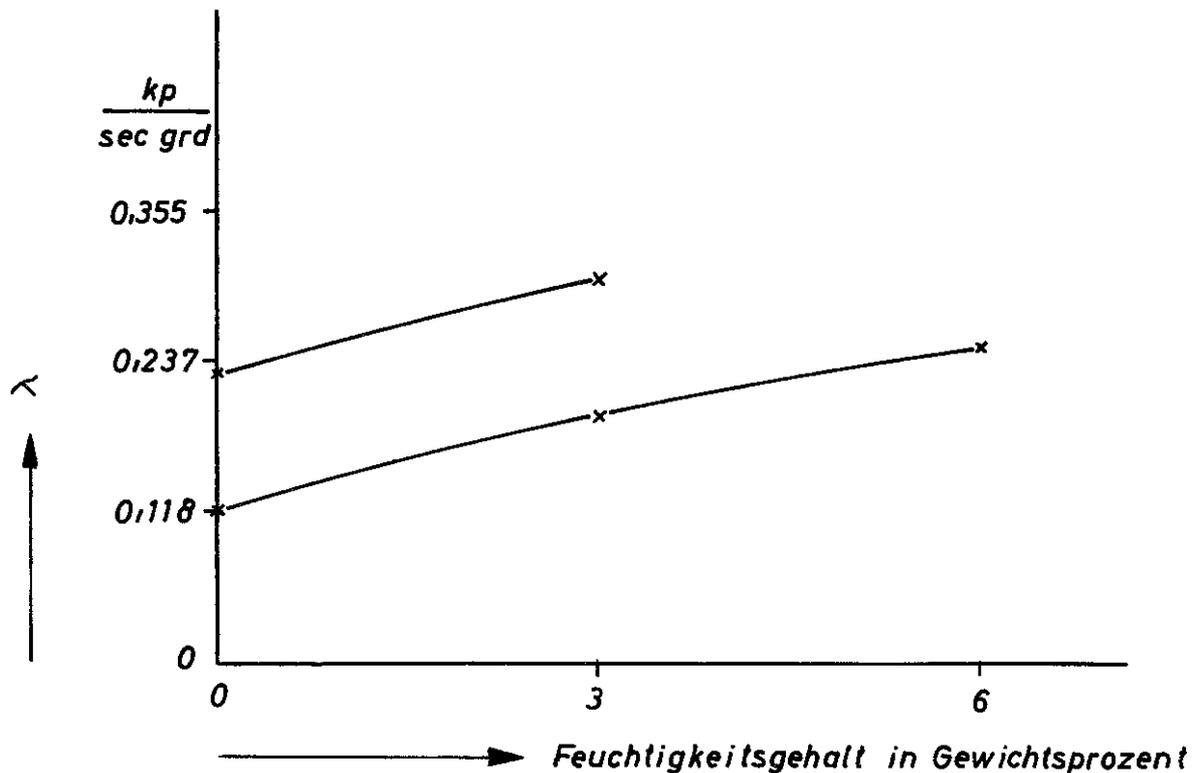
Nimmt man nun an, daß $\mathcal{N}(r_i)$ die Zahl der Poren vom Radius r_i je cm^2 geometrischer Betonoberfläche ist, so liefert diese Porenklasse einen Beitrag

$$\frac{d\rho}{dx}(r_i, x, t) = 8\pi \frac{\lambda_w \eta}{\Delta H} \cdot \mathcal{N}(r_i) \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{T_s},$$

wobei man unter der Annahme einer statistisch homogenen Verteilung und einer relativ großen Zahl $\mathcal{N}(r_i)$ der Größe p die physikalische Bedeutung eines Druckes zuordnen kann.



Figur 8 : Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von Wasser



Figur 9: Wärmeleitzahl von Beton
in Abhängigkeit vom Feuchtegrad des Betons
(nach Bornemann)

Entsprechend liefern alle beteiligten Porenklassen einen Beitrag

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{\text{ges}}(x,t)}{dx} &= \sum_{r=r_{\text{min}}(x,t)}^{r=r_{\text{max}}} 8\pi \cdot \frac{\lambda \cdot V \cdot \eta}{\Delta H} \cdot \gamma(r_i) \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{T_s} \\ &= 8\pi \cdot \eta(x,t) \cdot \sum_{r=r_{\text{min}}(x,t)}^{r=r_{\text{max}}} \left. \frac{\lambda \cdot V}{\Delta H} \right|_{T_s(r_i)} \cdot \gamma(r_i) \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{T_s(r_i)} \end{aligned}$$

Ein näherungsweise Bild von der Spannungsverteilung erhält man hieraus bereits, wenn man annimmt, daß jeweils bei $x(T_s, t)$ der Spannungsanteil

$$\sigma_i = \int_0^{x(T_s, t)} \frac{dP}{dx}(r_i, x, t) \cdot dx = 8\pi \frac{\lambda \cdot V}{\Delta H} \cdot \gamma(r_i) \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{T_s} \cdot \int_0^{x(T_s, t)} \eta(x, t) dx$$

als Zugspannungskomponente ansetzt. Schon bei dieser einfachen Vorstellung wird deutlich, daß die resultierenden Belastungen des Betons durch die Verdampfung des Porenwassers einer ganz bestimmten Porenklasse der Anzahl der dieser Klasse zugehörigen Poren direkt proportional sind. Bei gleicher Porengrößenverteilung müßte demnach ein Beton größerer Gesamtporosität eine näherungsweise im Verhältnis der Gesamtporositäten vergrößerte Belastung erfahren, sofern bei Beginn der Beflammung in beiden Fällen der Beton noch zu 100% durchfeuchtet war.

Bei Auswertung der korrekten Lösung des Ansatzes für die resultierenden Zugspannungen im Beton wird jedoch deutlich, wieviel komplizierter der Einfluß der Porengrößenverteilung auf das untersuchte Phänomen tatsächlich ist:

$$\sigma(x,t) = \int_0^x dp_{ges}(x,t) = 8\pi \int_0^x \eta(x,t) \cdot \sum_{r=r_{min}(x,t)}^{r=r_{max}} \frac{\lambda \cdot V}{\Delta H} \left|_{T_s(r_i)} \cdot \gamma^s(r_i) \cdot \frac{\partial T}{\partial X} \right|_{T_s(r_i)} \cdot dx$$

4. Ermittlung der Porositätsdaten

4.1 Verfahrenweisen

Die Zahl der verschiedenen zur Ermittlung von Porositätsdaten allgemein verwendeten Verfahren ist überaus groß, läßt sich jedoch leicht auf einige Grundprinzipien zurückführen. Es sind dies die optischen, die mechanischen und die Adsorptionsverfahren. Die nachfolgenden Abschnitte beschäftigen sich mit einigen Grundzügen dieser Verfahren und mit spezifischen Meßergebnissen aus deren Anwendungsbereich.

4.11 Messung der Kapillarkräfte

Die mechanischen Verfahren nutzen die bereits eingangs ausführlich erläuterte Erscheinung der Kapillarkräfte aus, indem sie diese Kräfte durch Einstellung kompensierender äußerer Kräfte messen. Da es naturgemäß einfacher ist, auf mechanischem Wege einen Gegendruck zu kompensieren als eine Zugkraft, bieten sich für das Verfahren jene Stoffe an, die in den Poren des Baustoffs "nicht benetzend" wirken, die also eine Kapillardepression erfahren. Da der zu wählende Stoff zudem eine Flüssigkeit sein muß, ist die Auswahl bei normalen Betriebsbedingungen schon auf Quecksilber beschränkt, zumal beim Hg eine nennenswerte chemische Reaktion mit den Porenwandungen nicht zu befürchten ist.

Aus diesem Grund existieren heute bereits eine Reihe von mehr oder weniger automatisch arbeitenden Hg-Porosimetern, die die Ermittlung einer Art "Größenverteilung" der zur Oberfläche hin offenen Poren erlauben. Da diese Porosimeter nach der eingangs angegebenen Beziehung zwischen Kapillardruck und örtlichem Porenradius arbeiten, erhält man die bei einem bestimmten aufgebrachten Außendruck in die Probe eindringende Quecksilbermenge immer zu dem sich rechnerisch aus diesem Druck ergebenden Porenradius zugeordnet. Tatsächlich aber braucht dieser Radius nur an der Mündung der Pore als der zufällig engsten Stelle vorzuliegen, damit das gesamte Volumen der Pore diesem Radius durch das Gerät zugeordnet wird. Dieses Problem ist in der angelsächsischen Literatur als "ink bottle problem" bekannt und führt praktisch zu den bereits eingangs erwähnten Hysteresiserscheinungen. Da man bei der Auswertung der Meßergebnisse, die mit einem solchen Gerät gewonnen werden, von der ermittelten Beziehung zwischen eingedrungenem Quecksilbervolumen und zugehörigem Außendruck über eine ganz bestimmte Vorstellung von der Geometrie der Poren rechnerisch zu der gesuchten Beziehung zwischen Porenzahl und mittlerem Porenradius gelangen muß, birgt dieses Verfahren naturgemäß Fehlerquellen. (So schließt man z. B. beim Auswerten aus den von einer einzelnen "ink bottle pore" mit dem engsten Mündungsradius r aufgenommenen Quecksilbermengen fälschlicherweise auf eine wesentlich größere Zahl von zylindrischen Poren mit dem konstanten Radius r .)

Wegen der zumeist gegebenen großen Porenzahlen in den einzelnen Klassen ist das bei der Auswertung verwendete Porenmodell dennoch nicht so schlecht, wie es zunächst den Anschein hat: Macht man sich klar, daß Porenform, Umwegfaktor und allgemeiner Verwindungsgrad durch ein solches Gerät nie erfaßt werden können*), dann erhält man eine Porengrößenverteilung, die vermutlich bei einer Verwendung in einer phänomenologischen Theorie der Transportvorgänge in den Poren durchaus brauchbare Ergebnisse liefern wird. Dies liegt im Grund an der statistischen Streuung der Lage der engsten Stelle der einzelnen Poren über den möglichen Eindringtiefen in die Pore.

Da die Quecksilberporosimeter zur Zeit die Geräte zur Porositätsermittlung sind, die noch die kleinsten offenen Poren zu registrieren in der Lage sind, ist man trotz aller Bedenken bislang auf diese Geräte angewiesen. Ein derartiges Gerät wurde daher auch mit freundlicher Genehmigung des Instituts für Steine und Erden der Bergakademie Clausthal-Zellerfeld zu einer Reihe von Messungen herangezogen.

4.12 Gasadsorptionsmessungen

Unabhängig von der Tatsache, daß Betone Porengrößen bis hinab zu wenigen Moleküldurchmessern aufweisen, muß die Frage gestellt werden, ob für die hier zur Diskussion stehenden Transportprobleme tatsächlich alle, also auch jene kleinsten Poren wesentliche Beiträge leisten können. Daß die Porengrößenverteilung, wenn man sich lediglich für typische "Transportporen" interessiert, nach unten hin ohnehin bereits dadurch beschränkt ist, daß die Porenflüssigkeit unterhalb einer bestimmten Porenweite nicht mehr frei beweglich ist, wurde bereits erwähnt.

*) Aus den Hysteresiserscheinungen sind allerdings gewisse grobe Angaben über den Grad zu gewinnen, in dem der mittlere Porenradius über den Gesamtverlauf einer Einzelpore im Durchschnitt schwankt.

Darüberhinaus wäre jedoch noch die Frage zu klären, ob die Zahl dieser kleineren Poren so groß ist, daß ihr Anteil am Gesamtporenquerschnitt bzw. am Gesamtporenvolumen noch wesentlich ins Gewicht fällt. Diese Frage wird in gewissem Umfang durch Messungen zur Stickstoffaufnahme von Portlandzementmörteln geklärt, die in den USA durchgeführt wurden¹⁷⁾. Aus diesem Grund seien einige Bemerkungen über dieses gemeinhin als BET-Methode bekannte Verfahren gemacht.

Aus theoretischen Erwägungen, die sich anhand der Kenntnis des Chemismus und gewisser thermodynamischer Daten sowohl der inneren Oberflächen des adsorbierenden Mediums als auch des zu adsorbierenden Gases durchführen lassen, kann man Aufschluß über die Zahl der Molekülschichten und die Dichte der Molekülpackung im adsorbierten Zustand gewinnen, mit der das Gas an der inneren Oberfläche angelagert wird. Da die Bindungsenergien, denen das adsorbierte Gas in diesem Zustand unterworfen ist, unter anderem auch in signifikanter Weise von der Krümmung der inneren Oberfläche, damit also vom "Porenradius" abhängen, kann man - ähnlich wie im Falle des Kapillardrucks - angeben, bei welchem Gaspartialdruck welche Porenklasse an ihrer zugehörigen inneren Oberfläche mit adsorbiertem Gas belegt wird.

Ebenso, wie das Quecksilberporosimeter angibt, zu welcher Porenklasse welches Teilporenvolumen gehört, erhält man mittels der BET-Methode Auskunft darüber, zu welcher Porenklasse welcher Anteil an der gesamten inneren Oberfläche des Probekörpers gehört. Und genau wie beim erstgenannten Verfahren muß man anschließend ein Porenmodell heranziehen, um aus den Meßergebnissen dann eine Größenverteilung zu errechnen.

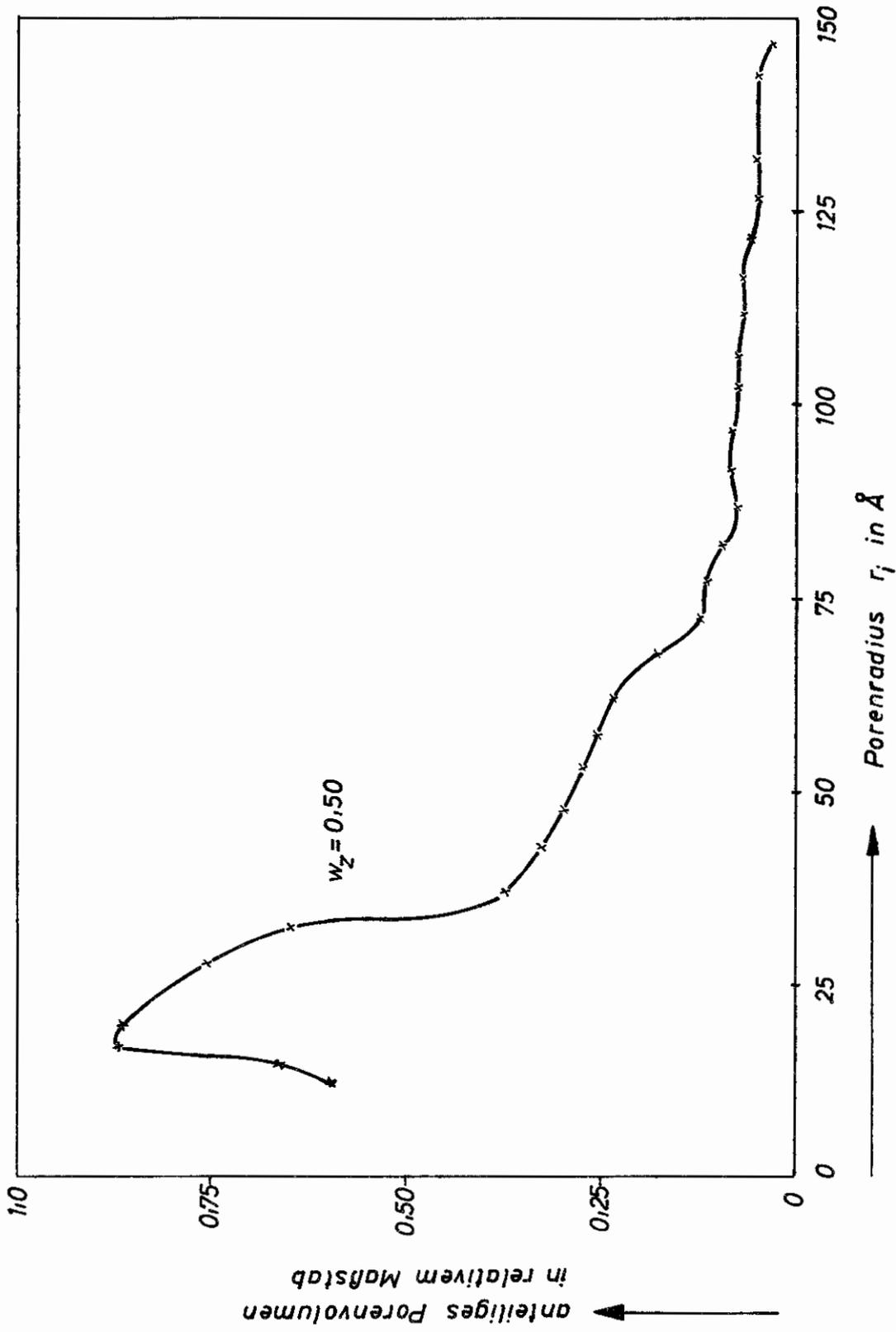
Die amerikanischen Messungen¹⁷⁾ haben nun ergeben, daß bei den speziellen dabei untersuchten Mörtelproben Poren mit mittleren Radien von bis zu etwa 50 \AA praktisch noch merklich zur gesamten inneren Oberfläche beitragen (Figur 10). Vorausgesetzt, dies trifft für alle interessierenden Kiesschwerbetone auch zu und das Meßergebnis ist nicht dadurch mißverständlich ausgefallen, daß die Bindungsmechanismen bzw. die Aufnahmemöglichkeit der kleineren Poren nicht doch völlig andersgeartet sind, als dies mit nachweislicher Berechtigung zumindest für die größeren angenommen wird, so würde das bedeuten, daß man von den Quecksilberporosimetern wenigstens für die Betrachtung der in dieser Arbeit anstehenden Probleme nicht loskommen könnte. Die in der Folge ausführlich beschriebenen optischen Methoden, die bei Verwendung sichtbaren Lichtes in ihrer Auflösungsfähigkeit durch die Wellenlänge des Lichtes (im Mittel etwa $0,5 \text{ Mikrometer}$) begrenzt sind, können im Hinblick darauf nur als Anschlußmeßverfahren Bedeutung gewinnen.

4.13 Luftporenzählgerät nach Schäfer

Man ist sich darüber einig, daß eine direkte Bestimmung der Porenverteilungsfunktion und - was dabei zusätzlich abfällt- der Porenformen durch einfaches Betrachten mit dem bloßen Auge oder über ein optisches System das bestmögliche Verfahren wäre. Aus diesem Grunde wurde bereits vor einiger Zeit ein Verfahren zur Bestimmung der Porenverteilungsfunktion im Bereich der Luftporen bei Straßenbetonen entwickelt^{18) 19)}. Mit diesem Verfahren können Poren mit Durchmessern bis herab zu einigen Mikrometern erfaßt werden. Unglücklicherweise liegen jene Poren, die man in der Literatur als "Kapillarporen" bezeichnet und die, wie man aus verschiedenen Beobachtungen schließen darf, den Löwenanteil des Gesamtporenvolumens eines normalen Betons oder Zementmörtels ausmachen und zudem auch aus ihrer Natur und Struktur heraus für die als Transportphänomene angesprochenen Erscheinungen wesentlich sein dürften, in einem Größenbereich, dessen obere Grenze man bei etwa $1 \mu\text{m}$ anzusetzen hat. Dies ist der Grund dafür, warum bislang kein Versuch gemacht wurde, Kapillarporenverteilungen in Betonen mit einem Verfahren zu bestimmen, das dem genannten Verfahren für Luftporen entspricht. Andererseits wäre eine solche Bestimmung der Porenverteilungsfunktion deswegen allen anderen Verfahren überlegen, weil sie von theoretischen Vorstellungen über die Porenform bei der Ermittlung der Verteilungsfunktion unabhängig machen und damit die Voraussagemöglichkeiten über das Verhalten solcher Betone bei einer ganzen Reihe von sehr verschiedenen physikalischen Erscheinungen verbessern würde.

4.14 Ein neues Verfahren und seine Anwendung bei Zuschlagstoffen

Der Verfasser hat sich im Hinblick auf diese Überlegungen bemüht, eine Vorrichtung zu konzipieren, die einerseits das Ermitteln von Porengrößenverteilungen - ähnlich dem Schäfer-Gerät¹⁸⁾ - auf dem direkten optischen Weg ermöglicht, andererseits aber diese Vorrichtung in ihren beiden schwächsten Punkten übertreffen sollte. Zunächst mußte, damit ein hinreichendes Versuchsmaterial zusammengestellt werden kann, die Versuchsdauer drastisch herabgesetzt werden. Zweitens mußte das neue Verfahren - sollte es ein Eindringen in den Bereich der Kapillarporen ermöglichen - dem alten in bezug auf das optische Auflösungsvermögen überlegen sein. Bei dem an sich bewährten Schäfer-Gerät sind diese beiden Punkte, nämlich das Auflösungsvermögen und die Geschwindigkeit, mit der eine solche Funktion aufgenommen werden kann, von den Fähigkeiten des menschlichen Auges abhängig. Die dadurch gesteckte obere Grenze wird durch die natürliche Erscheinung der Ermüdung des Betrachters noch weiter herabgesetzt. Eine Kombination der modernen Möglichkeiten von Optik und Elektronik schien geeignet, hier Abhilfe zu schaffen.



Figur 10: Ergebnisse der BET - Messung zur Stickstoffadsorption in Beton
(nach Mikhael et. al.)

Der Verfasser machte sich seine Kenntnis eines von A. Winsel im Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig für das Ermitteln von Porengrößenverteilungen an metallkeramischen Sinterkörpern entwickelten Gerätes zunutze, welches zwar für Poren mit Radien in der Größenordnung von einigen Mikrometern und darüber gedacht ist, dessen Grundprinzipien sich jedoch auf das hier gestellte Problem übertragen ließen: Zunächst einmal wird dabei das zum Vergrößern der zu betrachtenden Poren benötigte Mikroskop oder optische System vom Zählsystem bzw. vom zählenden Betrachter getrennt. Bildlich gesprochen wird der Betrachter in zwei Teile zerlegt. Der erste Teil wird durch eine Fotokamera ersetzt, die das vergrößerte Bild festhält und es zu jedem beliebigen späteren Zeitpunkt für den Zählvorgang bereithält. Den zweiten Teil ersetzt ein Fotoelement, das auf die den Poren entsprechenden Hell- bzw. Dunkelstellen auf der Fotoplatte anspricht. Ein automatisierter Vorschub und ein elektronisches Streckenzähl- oder Meßsystem vervollständigen die Vorrichtung.

Durch Verwendung eines geeigneten Mikroskops (Polarisationsmikroskop Ultraphot II von Zeiss) wurde erreicht, daß Poren mit Durchmessern in der Größenordnung der Wellenlänge des verwendeten Lichtes, also einigen zehntel Mikrometern, aufgelöst werden konnten. Die Zählgeschwindigkeit wurde soweit heraufgesetzt, daß je Minute etwa 0,03 m auf der fertigen Fotoplatte oder - umgerechnet - 0,03 mm auf dem ursprünglichen Beton abgefahren werden können.

Das beschriebene Gerät hat inzwischen seine ersten Probelaufe hinter sich und wird zur Zeit zu einer dauerbetriebsreifen Vorrichtung entwickelt. Um einen Eindruck davon zu vermitteln, in welchen Grenzen sich die Leistungsfähigkeit des Gerätes etwa bewegt, wurde ein künstlich hergestelltes Strichraster mit bekannter Strichstärkenverteilung dem Gerät zum Abtasten vorgelegt. Das Ergebnis, also der Verlauf der vom Gerät ermittelten Funktion im Vergleich zur bekannten tatsächlichen Funktion, ist in Figur 11 wiedergegeben. Man sieht, daß die Schwankungen der Meßwerte um die korrekte Kurve den Gesamtverlauf nicht verfälschen. An der Tatsache, daß die mittels Quecksilberporosimeters an einem Baustoff ermittelte Porengrößenverteilung um die wahre Porengrößenverteilung dieses Baustoffes sicherlich wesentlich stärker schwankt, ist wohl nicht zu zweifeln.

Eine gewisse Schwäche - zwar nicht der Grundidee des Verfahrens, wohl aber der zur Zeit vorliegenden Ausführungsform - liegt noch in der Empfindlichkeit des optischen Systems, das auf wenig kontrastreiche Bilder bislang nicht einwandfrei anspricht. Dies wirkt sich so aus, daß zur Zeit nur die leicht kontrastreich zu erhaltenden mikroskopischen Aufnahmen von porösen Zuschlagstoffen einwandfrei auszuwerten sind (Figuren 12 und 13). Die mikroskopischen Aufnahmen der Dünnschliffe der Zementphasen zeigen naturgemäß so vielfältige Übergangstönungen, daß auch bei optimaler Mikroskopeinstellung die Porenbereiche nicht ausreichend gegenüber allen anderen Bereichen abgehoben werden können, um dem Gerät eine einwandfreie Entscheidung zwischen Pore- und "Nichtpore" zu ermöglichen. Bei Auflichtphotos von Anschliffen, wie sie vorwiegend für Bestimmungen im Luftporenbereich Verwendung finden und bei denen man durch geeignete Lichtführung und dadurch erzeugte Schattenwirkung an den Rändern der Porenbereiche einen deutlicheren Kontrast erzielen kann, machen sich diese Mängel nicht so gravierend bemerkbar.

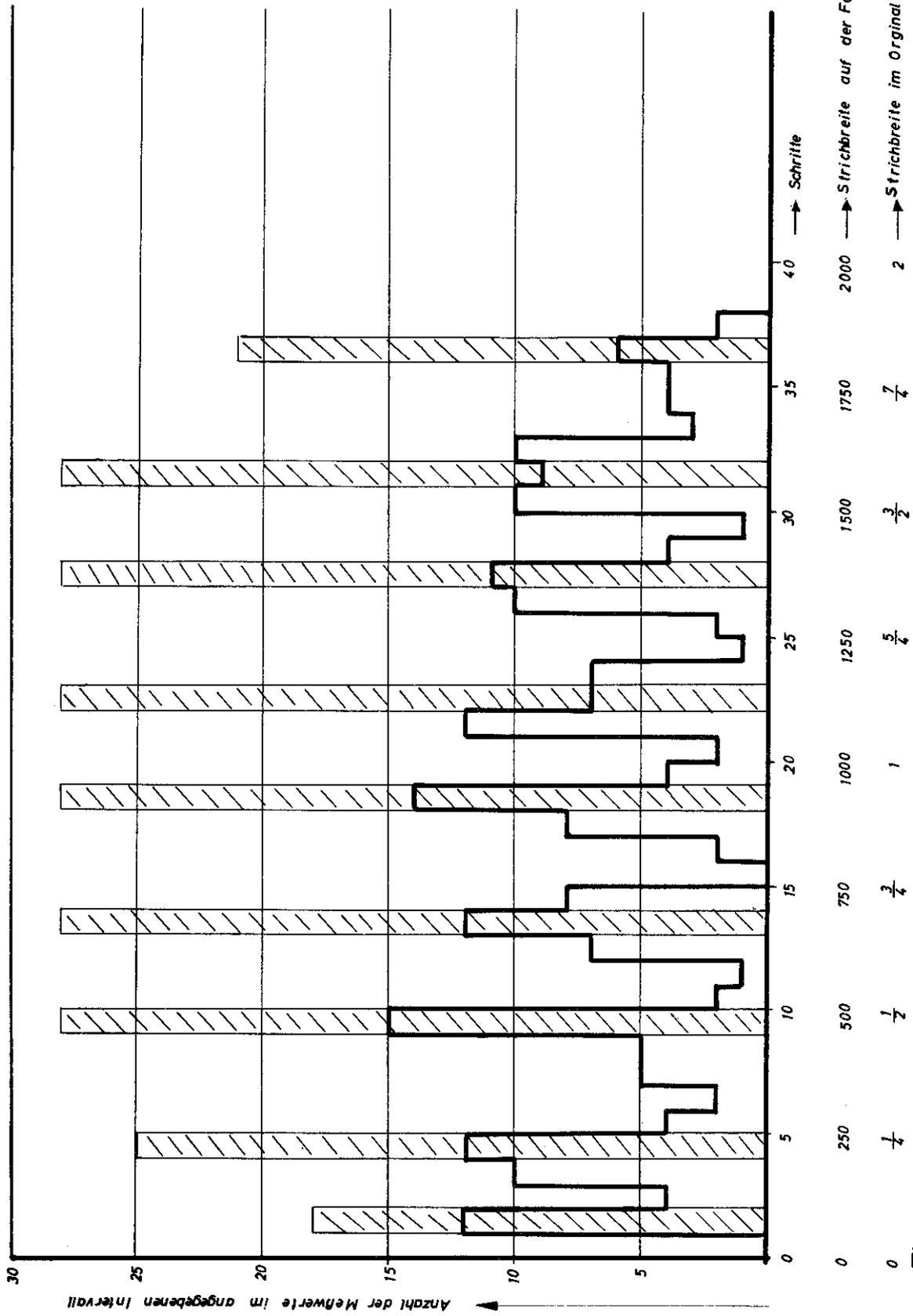
Ein zusätzliches, lichtstrahlfokussierendes Linsensystem zwischen Lichtquelle und Photoplatte wird hier, wie erste Vorversuche gezeigt haben, zusammen mit einer Verstärkung der Lichtquelle selbst, eine Heraufsetzung der Ansprechempfindlichkeit des elektronischen Systems ermöglichen und damit Abhilfe schaffen können.

4.2 Meßergebnisse

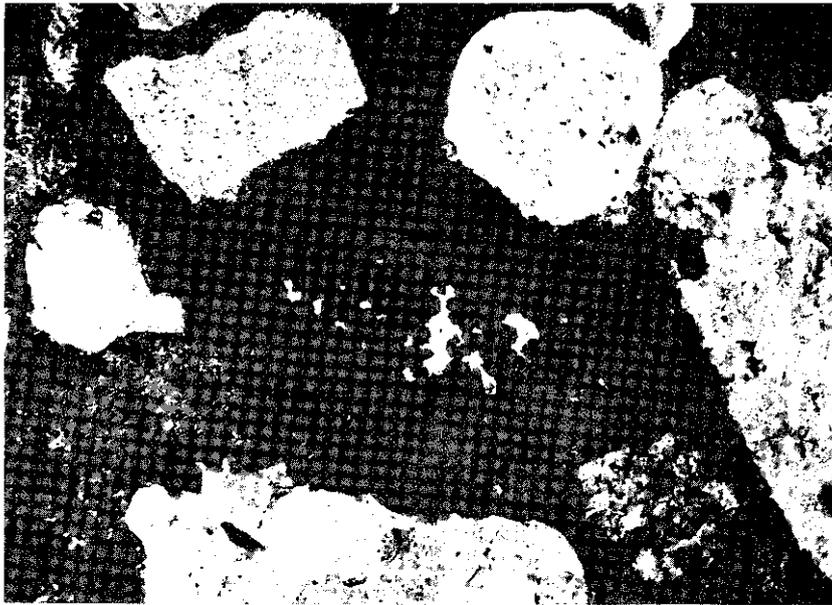
Im folgenden sind die Ergebnisse zusammengestellt, die sich aus der Bestimmung der Porengrößenverteilung von acht verschiedenen Betonproben ergeben haben. Im Porengrößenbereich von 75 Å bis 7,5 Mikrometer wurde für diese Messungen das vom Institut für Steine und Erden der Bergakademie Clausthal-Zellerfeld freundlicherweise zur Verfügung gestellte Quecksilberporosimeter Typ AG 65 von Carlo Erba S.p.a., Mailand, herangezogen, die Anschlußmessungen im Bereich von 50 Mikrometern an aufwärts wurden unter dem Mikroskop nach der Rosiwal'schen Sehnenschnittmethode (siehe Kapitel 4.13) durchgeführt.

Da dem Einfluß des Wassergehaltes auf die Porositätseigenschaften dichten Betons hoher Druckfestigkeiten nachgegangen werden sollte, handelt es sich bei den acht untersuchten Proben um Stücke aus 4 verschiedenen Betonmischungen mit $w_z = 0,4$ und $w_z = 0,8$ bei einem Wassergehalt von 160 l/m³ (Rüttelbeton) und 225 l/m³ (Stocherbeton). Als Zuschlagstoff kamen Rheinsand und Rheinkies 0/15 mm (über 90% SiO₂), als Zement Portlandzement Z 275 mit $N_{28} = 450$ bis 475 kp/cm² nach DIN 1164 und einem Blaine-Wert von rd. 2600 cm²/g zur Verwendung. Nähere Einzelheiten über Sieblinie u.ä. sind in Anlage 1 wiedergegeben.

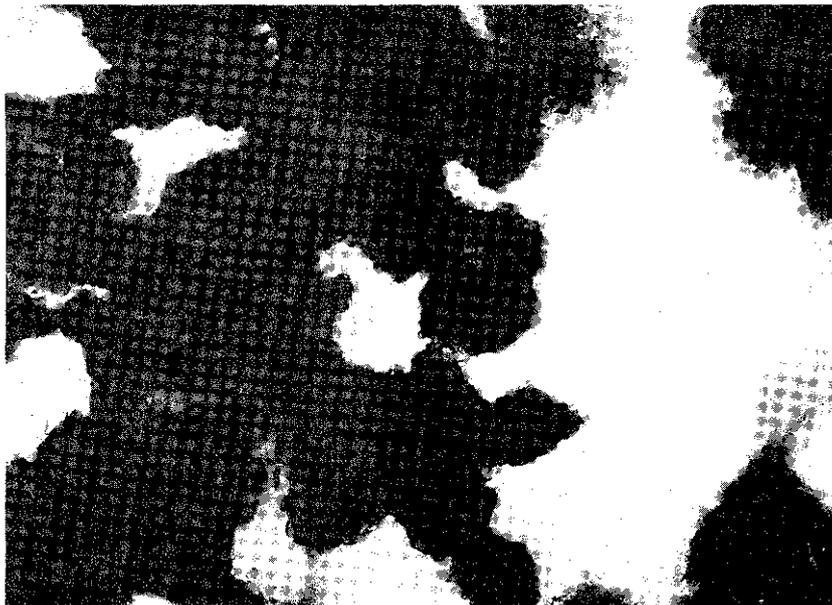
Der Beton lagerte 2-3 Tage in der Schalung, danach bis zum 28. Tag unter Wasser und anschließend bis zur Entnahme der Probestücke im Laborklima bei ca. 20°C und rd. 70% rel. Feuchte. Die erreichten Druckfestigkeiten lagen für $w_z = 0,4$ bei 455 bis 560 kp/cm² und für $w_z = 0,8$ bei 165 bis 260 kp/cm², gemessen an Würfeln von 20 cm Kantenlänge nach DIN 1048. Die verwendeten Betonmischungen umfassen so hinsichtlich w_z -Wert, Betongüte und -dichtigkeit einen großen Bereich der in der Praxis bei Anwendung von Zuschlag 0/15 mm vorkommenden Betonzusammensetzungen.



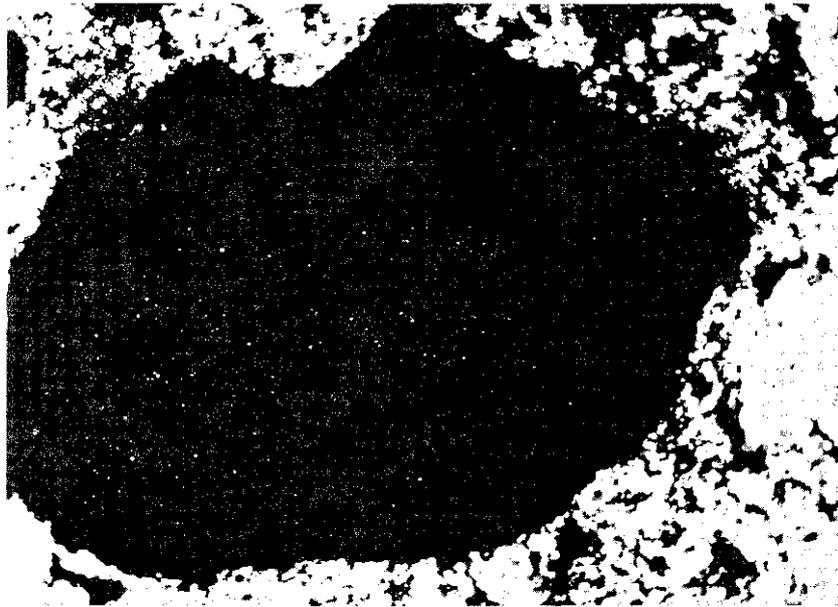
Figur 11: Ergebnisse des ersten Testlaufes (Eichung) der Porenzählvorrichtung



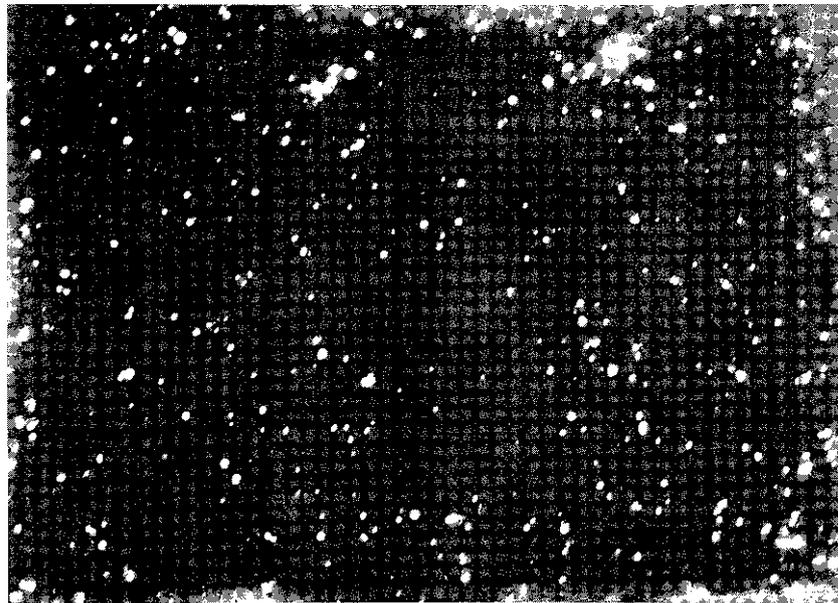
Figur 12: Grobe Poren in einem Zuschlagkorn bei Vergrößerung 1 : 50



Figur 12a: Dieselben Poren bei Vergrößerung 1 : 500



Figur 13: Kapillarporen in einem Zuschlagkorn bei Vergrößerung 1 : 250



Figur 13a: Die gleichen Poren bei Vergrößerung 1 : 1000

4.21 Die ermittelten Porositätsdaten für verschiedene Baustoffe

Da die Proben 4 bis 8, wie aus Anlage 1 ersichtlich, der gleichen Betonmischung entstammen, wurde die optische Anschlußmessung im Grobporenbereich nur mit einer, hier als Probe 8 bezeichneten Probe durchgeführt. Die mit dem Hg-Porosimeter ermittelten Daten, bereits bezogen auf die über Wasseraufnahme festgestellte "offene Porosität", sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Die offenen Porositäten, die an Scheibchen $10 \times 10 \times 2 \text{ cm}^3$ aus jeweils der gleichen Betonmischung ermittelt wurden^{*)}, schwanken zwischen 12 und 22%, ohne in signifikanter Weise den einzelnen Mischungen zugeordnet werden zu können. Sieht man von dem an Probe 4 ermittelten Wert ab, so scheint für die Mischung M4 eine offene Porosität von rd. 18% im Mittel vorzuliegen.

Die Porengrößenverteilungen zeigen bei den Volumenanteilen der einzelnen Porenklassen (Tabelle 6) recht deutlich ein einheitliches Maximum zwischen $1/100$ und $5/100$ Mikrometern und ein bei Probe 1 noch recht schwach, bei den Proben 2,3 und 4 jedoch recht ausgeprägtes Nebenmaximum im Bereich zwischen $5/10$ und 5 Mikrometern. Zudem scheint es, beginnend bei Probe 1 und Probe 2, bei denen das Hauptmaximum noch recht deutlich bei $0,025$ Mikrometern liegt, über Probe 3, wo es etwa zwischen $0,025$ und $0,0375$ zu suchen wäre, bis zu den Proben 4 bis 8, wo es recht ausgeprägt bei $0,0375$ Mikrometern liegt, eine leichte Verschiebung des Hauptmaximums zu größeren Porenradien hin mit steigendem Wassergehalt zu geben.

Durch Division der in Tabelle 6 zusammengestellten Volumenanteile der einzelnen Porenklassen durch den jeweils zugehörigen charakteristischen Porenquerschnitt $\pi \cdot r_i^2$ wurden die in Figur 14 bis 21 wiedergegebenen charakteristischen Porenzahlen der einzelnen Klassen errechnet^{**)}. Diese Kurven sind im gewissen Sinne als über die Beziehung $\nu(r_i) = f(r_i) \cdot \Delta r$ mit der in $\text{cm}^{-2} \cdot \text{Å}^{-1}$ anzugebenden Porengrößenverteilung verknüpft aufzufassen. Der Einfachheit halber wurden den Kurven jeweils nur die bei $5, 10, 50, 100, 500$ und 1000 kp/cm^2 Hg-Druck festgestellten Werte zugrunde gelegt. Dabei wurden zweifelsohne einige zumindest scheinbare Zwischenminima und -maxima nicht berücksichtigt. Da jedoch die Wahl der diskreten Abszissenwerte völlig willkürlich ohne Rücksicht auf die einzelne Probe erfolgte, hält der Autor das wesentliche Ergebnis durchaus für signifikant: dieses Ergebnis besteht darin, daß erstens die optisch ermittelten Anschlußwerte jeweils recht gut mit den Ergebnissen des Porosimeters zu einer Geraden zusammengefaßt werden können und daß zweitens diese Gerade für alle 8 Proben praktisch identisch ist. Aus der im doppelt logarithmischen Maßstab aufgefundenen Geraden läßt sich somit die Porenzahl mit

$$\nu(r) \approx 0,001 \cdot r^{-1,87} \text{ cm}^{-2} \quad (r \text{ in cm})$$

und die Porengrößenverteilung mit

$$f(r) = 0,001 \cdot r^{-1,87} \text{ cm}^{-2} \text{ Å}^{-1} \quad (r \text{ in cm})$$

angeben.

Kroone und Crook²⁰⁾²¹⁾ haben bereits vor einigen Jahren Quecksilberdepressionsmessungen an Zementmörteln durchgeführt. Ein Vergleich der hier an den Proben 1 bis 8 ermittelten Porenzahl mit einer entsprechenden von diesen Autoren angegebenen Verteilung läßt sich anhand Figur 22 ziehen: Es zeigt sich, daß die beiden Kurven im Grobporenbereich ($r > 10$ Mikrometer) zusammenzufallen scheinen, daß sie jedoch bei kleineren Porenradien im doppelt logarithmischen Maßstab als 2 auseinanderlaufende Geraden erscheinen. Bei $r = 1$ Mikrometer ist das Verhältnis der Porenzahlen $2,7$, bei $0,5$ Mikrometern bereits $8,0$, bei $0,1$ Mikrometer rd. $11,0$, bei $0,05$ Mikrometern etwa $11,4$ und bei $0,01$ Mikrometer schon $13,3$.

Während bei Purzementproben der trockene Frisch-Zement größenordnungsmäßig etwa 50% des Volumens der angesetzten Mischung ausmachen kann, bewegt sich das entsprechende Verhältnis Frischzementvolumen/Gesamtvolumen bei den Mischungen 1 bis 4 gemäß Anlage 1 zwischen $1:4,5$ und $1:11$. Ordnet man dem Zuschlag zunächst keine nennenswerte Porosität zumindest im Luftporenbereich und darunter bis hinab zu etwa $1/2$ Mikrometer zu, so läßt sich für diesen Bereich der Unterschied der beiden Kurven auch quantitativ recht gut einfach durch das Verhältnis Zementstein zu Gesamtbeton erklären. Erstaunlich ist jedoch die Tatsache, daß die beiden Kurven desto schlechter übereinstimmen, zu desto kleineren Radien man gelangt.

*) Die im Quecksilberporosimeter untersuchten kleinen Proben wurden den größeren, unter dem Mikroskop untersuchten nachträglich entnommen, im Trockenschrank getrocknet und anschließend unter Vakuum entlüftet.

***) Die in der Literatur vorwiegend übliche Darstellung der Meßergebnisse derartiger Porenverteilungsermittlungen (nämlich die im allgemeinen im einfach logarithmischen Maßstab die Form eines S annehmende Summenhäufigkeit) läßt sich mühelos aus den Wertetabellen gewinnen. In dieser Darstellung decken sich die Meßergebnisse im Großen und Ganzen mit bekannten Daten.

Tabelle 6

Probe 1:

Trockengewicht: 3,2458 g
Gesamtporosität: $(11,98 \pm 0,35)\%$

| r (μ) | Volumenanteil (%) |
|----------------|----------------------|
| 7,5 | - |
| 1,25 | 0,333 |
| 0,6818 | 0,333 |
| 0,4687 | - |
| 0,3571 | 0,166 |
| 0,2419 | 0,667 |
| 0,1829 | 0,667 |
| 0,1470 | 0,333 |
| 0,1229 | 0,333 |
| 0,1053 | - |
| 0,0926 | 0,667 |
| 0,0742 | - |
| 0,0375 | 1,997 |
| 0,0250 | 1,331 |
| 0,0187 | 1,997 |
| 0,0150 | 0,333 |
| 0,0136 | 0,166 |
| 0,0126 | 0,333 |
| 0,0115 | 0,499 |
| 0,0107 | - |
| 0,0094 | 0,832 |
| 0,0088 | - |
| 0,0083 | 0,667 |
| 0,0075 | 0,33 |

Probe 2:

Trockengewicht: 2,2406 g
Gesamtporosität: $(19,30 \pm 0,23)\%$

| r (μ) | Volumenanteil (%) |
|----------------|----------------------|
| 7,5 | - |
| 1,25 | - |
| 0,6818 | 1,072 |
| 0,4687 | - |
| 0,3571 | - |
| 0,2419 | 0,715 |
| 0,1829 | - |
| 0,1470 | 0,715 |
| 0,1229 | - |
| 0,1053 | 1,430 |
| 0,0926 | 0,357 |
| 0,0742 | 0,715 |
| 0,0375 | 2,859 |
| 0,0250 | 4,289 |
| 0,0187 | 1,430 |
| 0,0150 | 1,787 |
| 0,0136 | 0,357 |
| 0,0126 | 1,787 |
| 0,0115 | 0,357 |
| 0,0107 | - |
| 0,0094 | 1,430 |
| 0,0088 | - |
| 0,0083 | - |
| 0,0075 | - |

Probe 3:

Trockengewicht: 2,7134 g
Gesamtporosität: $(13,34 \pm 0)\%$

| r (μ) | Volumenanteil (%) |
|----------------|----------------------|
| 7,5 | - |
| 1,25 | 0,861 |
| 0,6818 | - |
| 0,4687 | - |
| 0,3571 | 0,215 |
| 0,2419 | 0,430 |
| 0,1829 | 0,861 |
| 0,1470 | 1,291 |
| 0,1229 | 0,430 |
| 0,1053 | 0,430 |
| 0,0926 | 0,430 |
| 0,0742 | 0,0646 |
| 0,0375 | 1,721 |
| 0,0250 | 1,721 |
| 0,0187 | 1,076 |
| 0,0150 | 0,430 |
| 0,0136 | 0,646 |
| 0,0126 | 0,430 |
| 0,0115 | 0,215 |
| 0,0107 | 0,430 |
| 0,0094 | 0,646 |
| 0,0088 | 0,430 |
| 0,0083 | - |
| 0,0075 | - |

Probe 4:

Trockengewicht: 2,3141 g
Gesamtporosität: $(13,61 \pm 0)\%$

| r (μ) | Volumenanteil (%) |
|----------------|----------------------|
| 7,5 | - |
| 1,25 | 0,736 |
| 0,6818 | - |
| 0,4687 | 0,368 |
| 0,3571 | 0,184 |
| 0,2419 | 0,368 |
| 0,1829 | 1,472 |
| 0,1470 | 0,736 |
| 0,1229 | 0,368 |
| 0,1053 | 0,368 |
| 0,0926 | 0,736 |
| 0,0742 | 0,552 |
| 0,0375 | 1,472 |
| 0,0250 | 2,207 |
| 0,0187 | 0,552 |
| 0,0150 | 0,736 |
| 0,0136 | 0,184 |
| 0,0126 | 0,368 |
| 0,0115 | 0,184 |
| 0,0107 | - |
| 0,0094 | 1,288 |
| 0,0088 | - |
| 0,0083 | 0,736 |
| 0,0075 | - |

Probe 5:

Trockengewicht: 2,0711 g
Gesamtporosität: $(21,45 \pm 0,14)\%$

| r (μ) | Volumenanteil (%) |
|----------------|----------------------|
| 7,5 | - |
| 1,25 | 1,362 |
| 0,6818 | - |
| 0,4687 | 0,340 |
| 0,3571 | 1,192 |
| 0,2419 | 1,702 |
| 0,1829 | 2,383 |
| 0,1470 | 1,021 |
| 0,1229 | 0,340 |
| 0,1053 | 0,681 |
| 0,0926 | 1,021 |
| 0,0742 | 0,511 |
| 0,0375 | 3,064 |
| 0,0250 | 2,383 |
| 0,0187 | 1,192 |
| 0,0150 | 0,681 |
| 0,0136 | 0,511 |
| 0,0126 | 0,681 |
| 0,0115 | 0,170 |
| 0,0107 | 0,340 |
| 0,0094 | 0,170 |
| 0,0088 | 0,681 |
| 0,0083 | 0,340 |
| 0,0075 | 0,681 |

Probe 6:

Trockengewicht: 3,1902 g
Gesamtporosität: $(18,85 \pm 0,12)\%$

| r (μ) | Volumenanteil (%) |
|----------------|----------------------|
| 7,5 | - |
| 1,25 | 1,178 |
| 0,6818 | - |
| 0,4687 | 0,393 |
| 0,3571 | - |
| 0,2419 | 0,589 |
| 0,1829 | - |
| 0,1470 | 0,785 |
| 0,1229 | 0,785 |
| 0,1053 | 0,393 |
| 0,0926 | 0,785 |
| 0,0742 | 0,589 |
| 0,0375 | 5,497 |
| 0,0250 | 2,356 |
| 0,0187 | 2,552 |
| 0,0150 | 0,393 |
| 0,0136 | 0,589 |
| 0,0126 | 0,393 |
| 0,0115 | 0,196 |
| 0,0107 | 0,393 |
| 0,0094 | 0,589 |
| 0,0088 | 0,393 |
| 0,0083 | - |
| 0,0075 | - |

Probe 7:

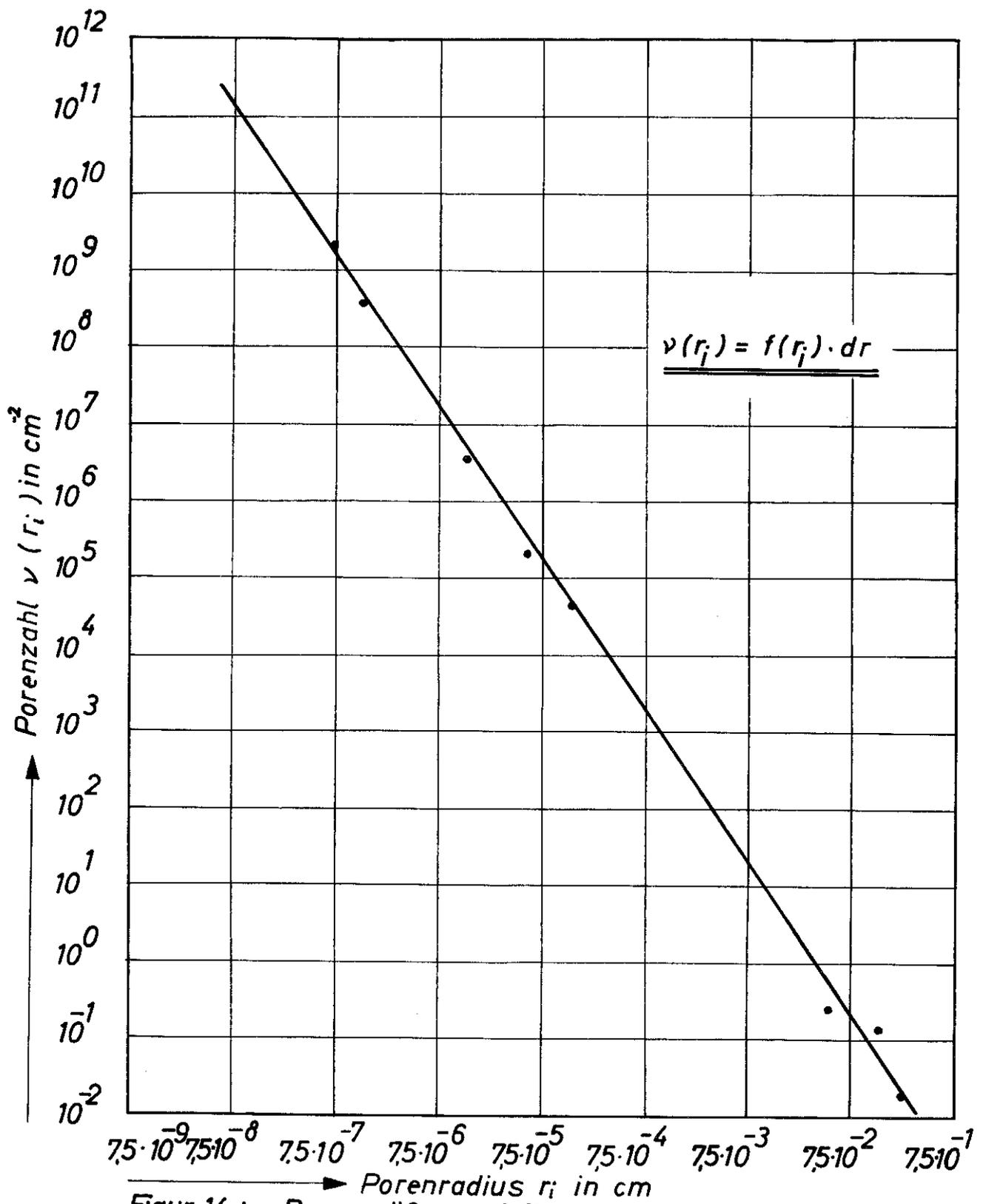
Trockengewicht: 6,9396 g
Gesamtporosität: $(16,70 \pm 0,11)\%$

| r (μ) | Volumenanteil (%) |
|----------------|----------------------|
| 7,5 | - |
| 1,25 | 1,091 |
| 0,6818 | 0,982 |
| 0,4687 | 1,746 |
| 0,3571 | 0,928 |
| 0,2419 | 1,310 |
| 0,1829 | 0,819 |
| 0,1470 | 0,764 |
| 0,1229 | 0,382 |
| 0,1053 | 0,655 |
| 0,0926 | 0,764 |
| 0,0742 | 0,273 |
| 0,0375 | 2,730 |
| 0,0250 | 0,655 |
| 0,0187 | 0,819 |
| 0,0150 | 0,709 |
| 0,0136 | - |
| 0,0126 | 0,437 |
| 0,0115 | 0,327 |
| 0,0107 | 0,164 |
| 0,0094 | 0,600 |
| 0,0088 | 0,109 |
| 0,0083 | 0,218 |
| 0,0075 | 0,218 |

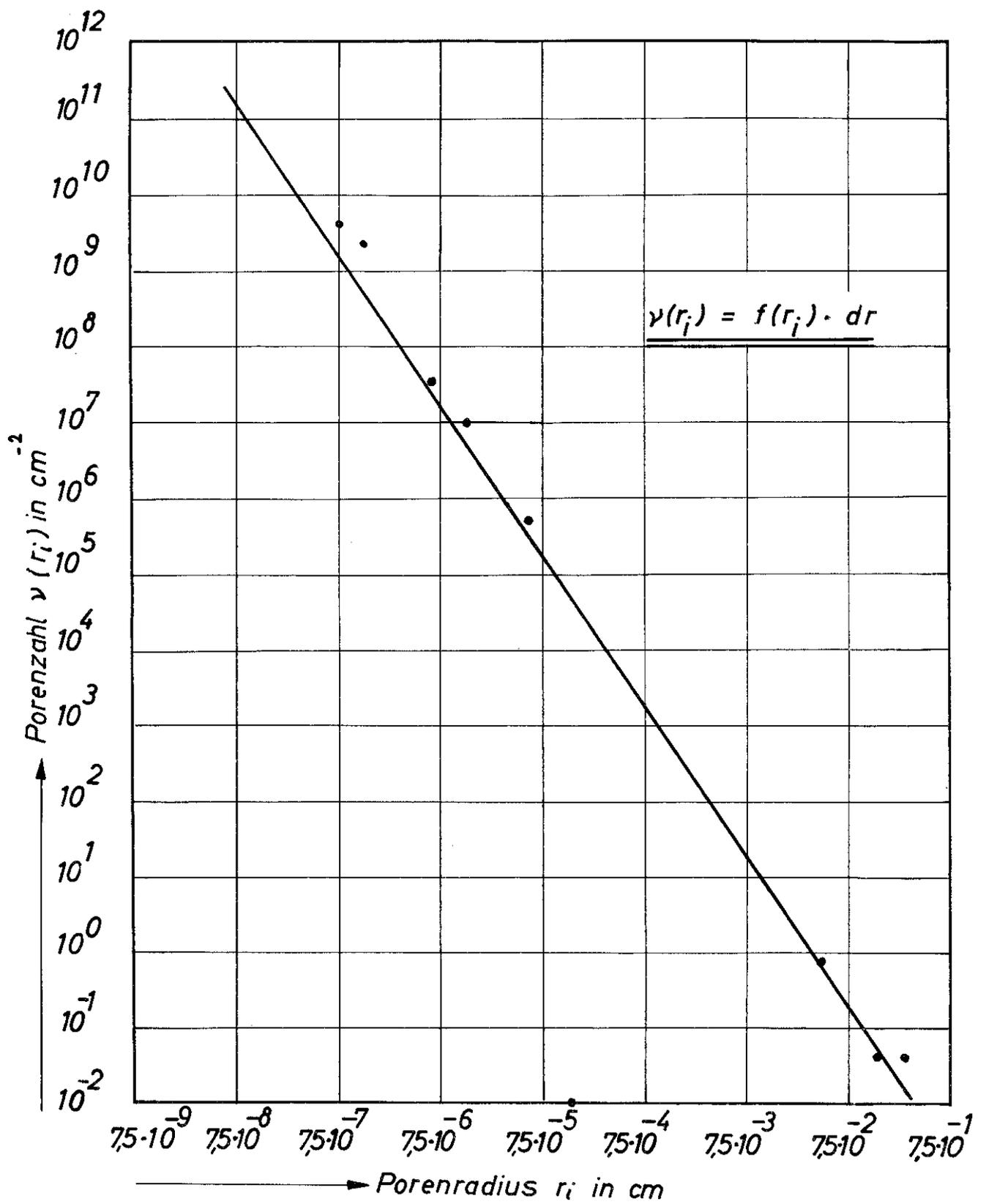
Probe 8:

Trockengewicht: 3,1840 g
Gesamtporosität: $(15,26 \pm 0,11)\%$

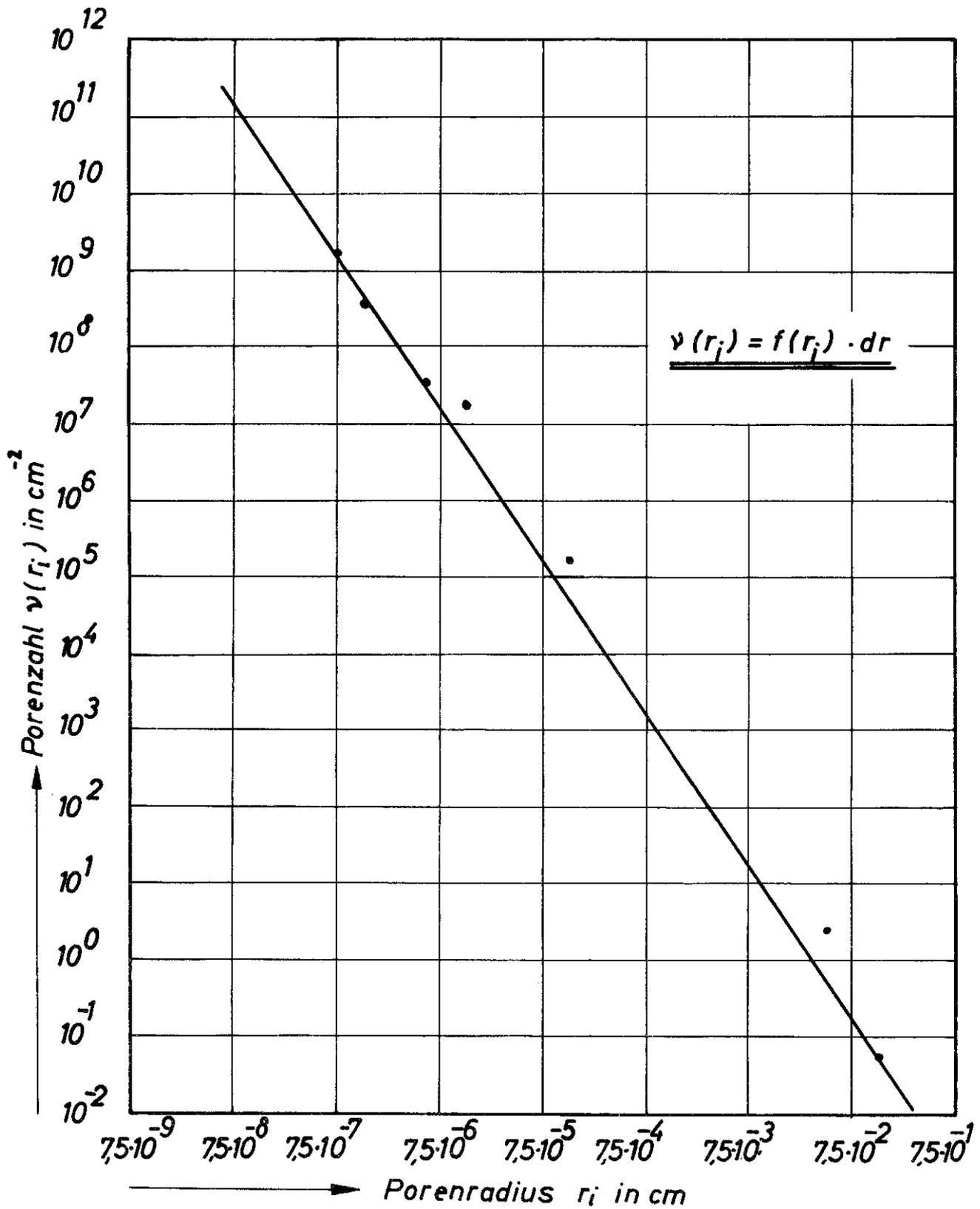
| r (μ) | Volumenanteil (%) |
|----------------|----------------------|
| 7,5 | - |
| 1,25 | 1,545 |
| 0,6818 | 3,091 |
| 0,4687 | 0,580 |
| 0,3571 | 0,676 |
| 0,2419 | 0,773 |
| 0,1829 | 1,062 |
| 0,1470 | 0,483 |
| 0,1229 | - |
| 0,1053 | 0,386 |
| 0,0926 | 0,386 |
| 0,0742 | 0,483 |
| 0,0375 | 1,739 |
| 0,0250 | 0,966 |
| 0,0187 | 0,483 |
| 0,0150 | 0,966 |
| 0,0136 | - |
| 0,0126 | 0,483 |
| 0,0115 | 0,097 |
| 0,0107 | 0,193 |
| 0,0094 | 0,290 |
| 0,0088 | 0,386 |
| 0,0083 | - |
| 0,0075 | 0,193 |



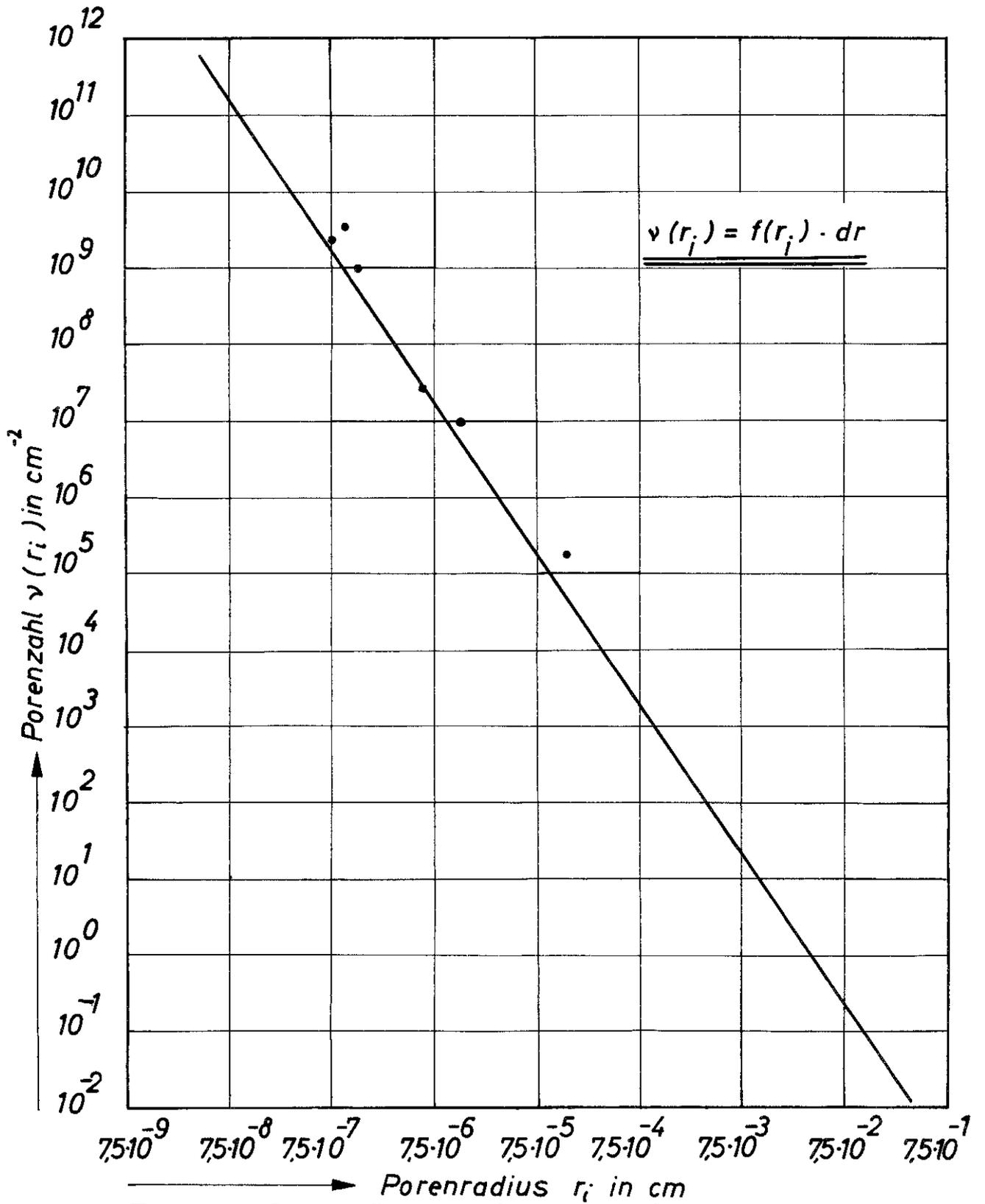
Figur 14 : Porengrößenverteilung von Probe 1



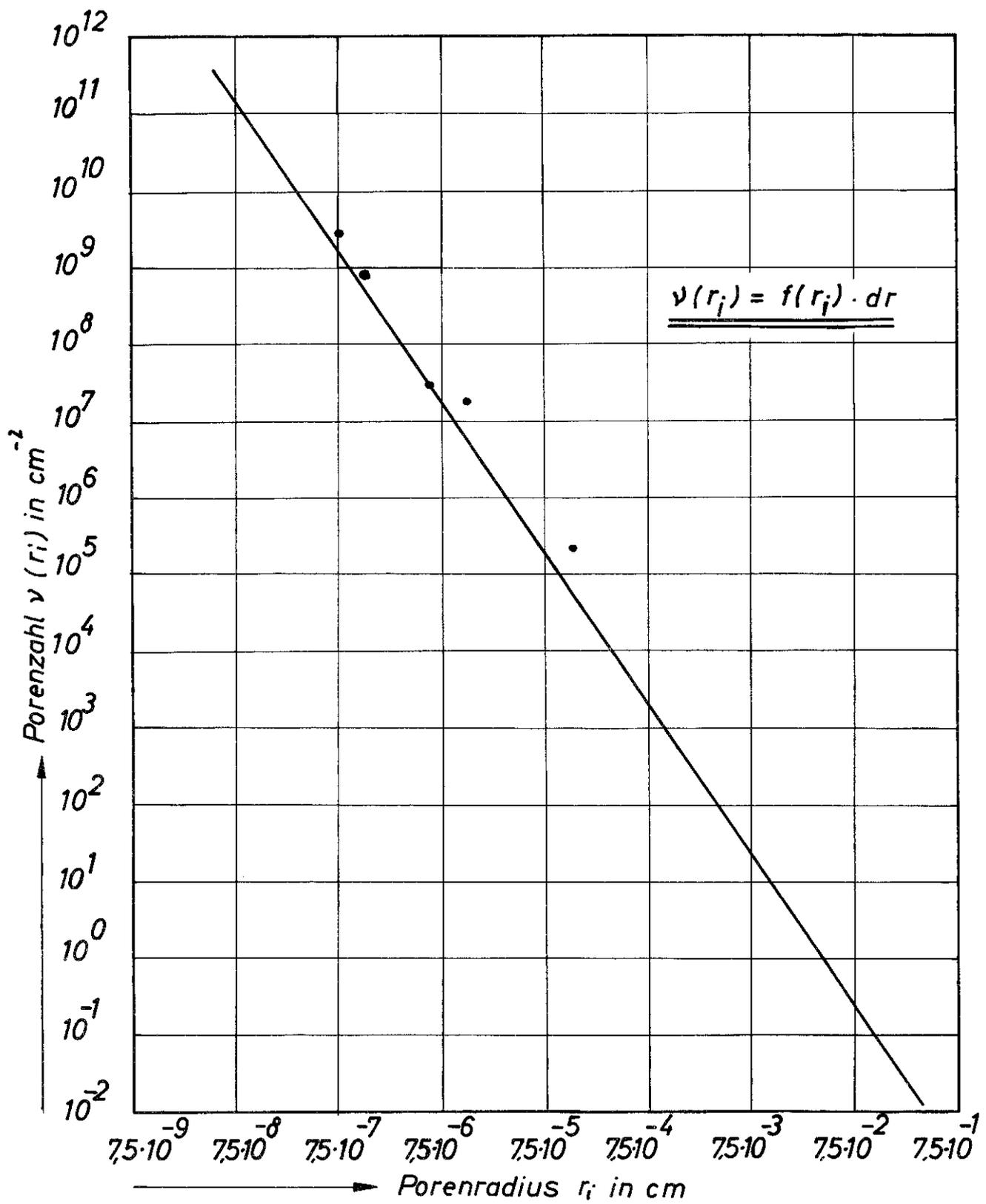
Figur 15: Porengrößenverteilung von Probe 2



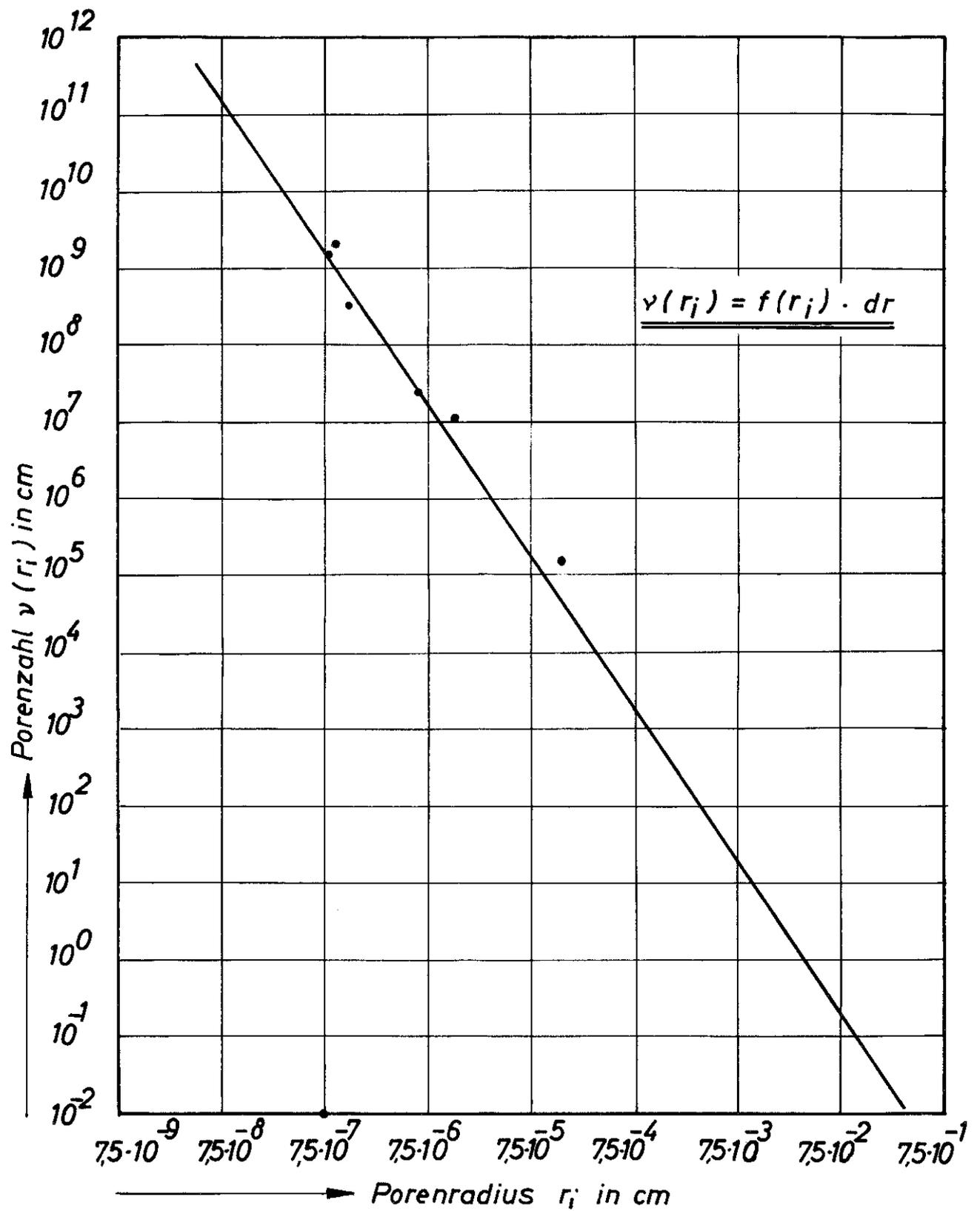
Figur 16: Porengrößenverteilung von Probe 3



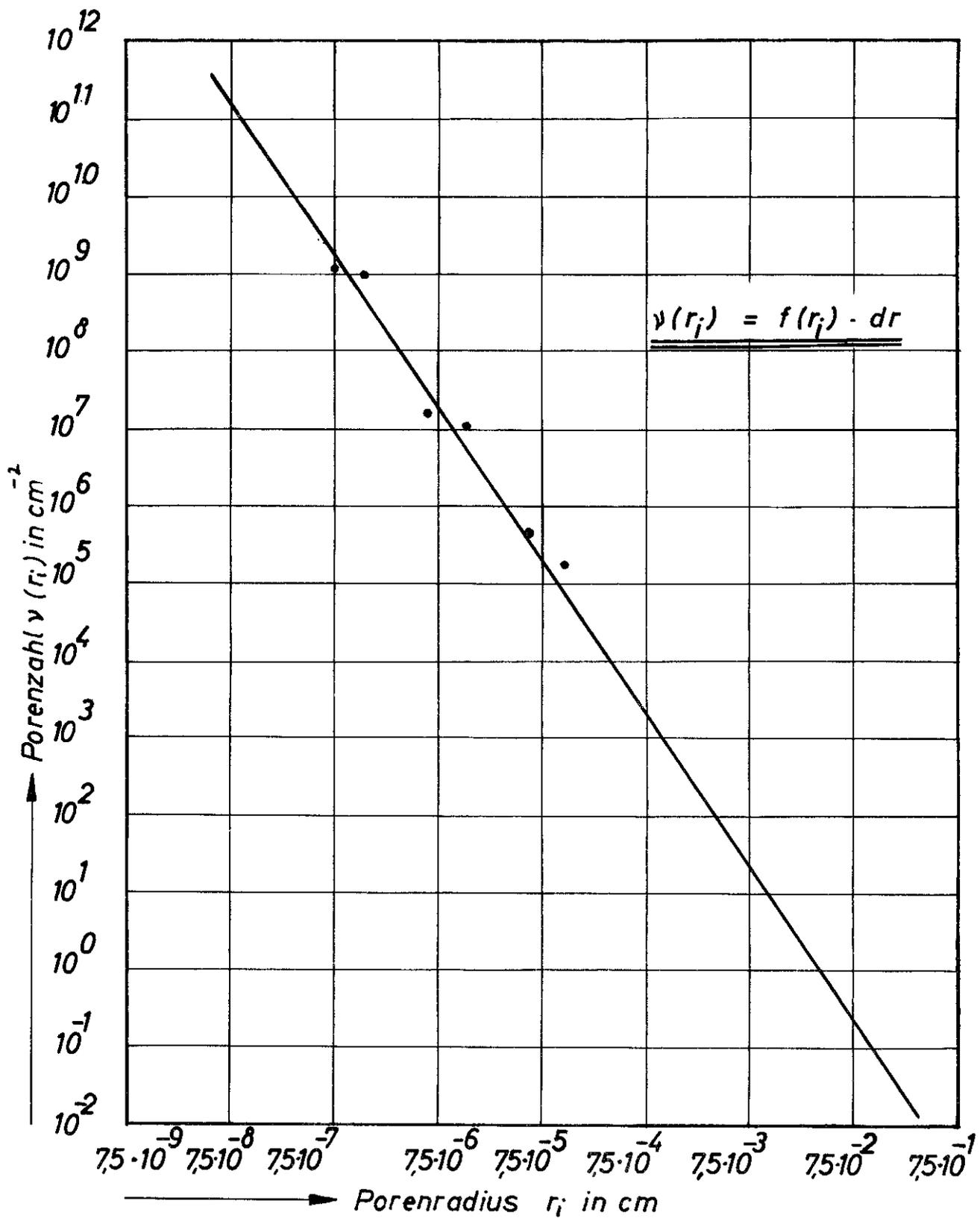
Figur 17: Porengrößenverteilung von Probe 4



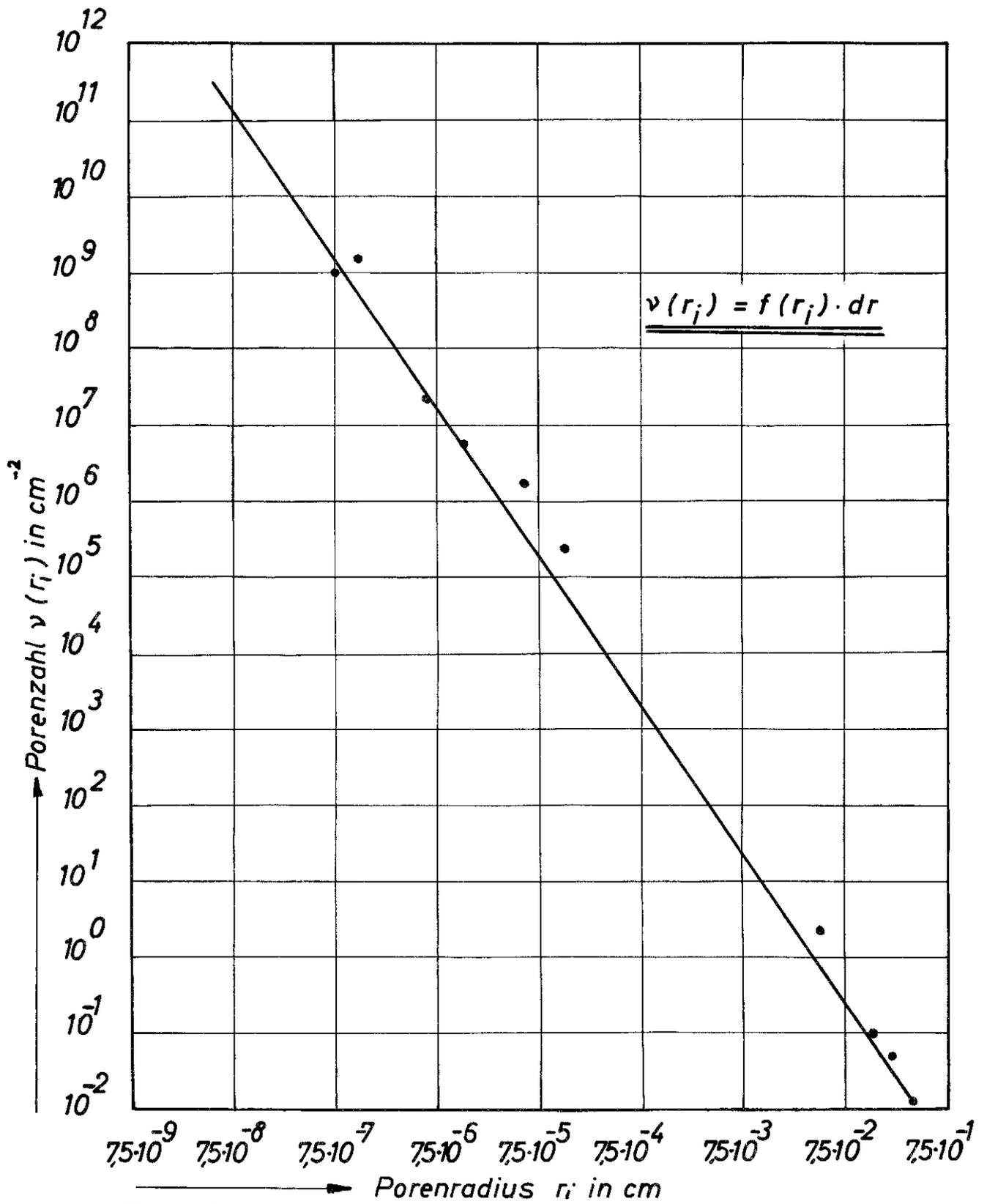
Figur 18: Porengrößenverteilung von Probe 5



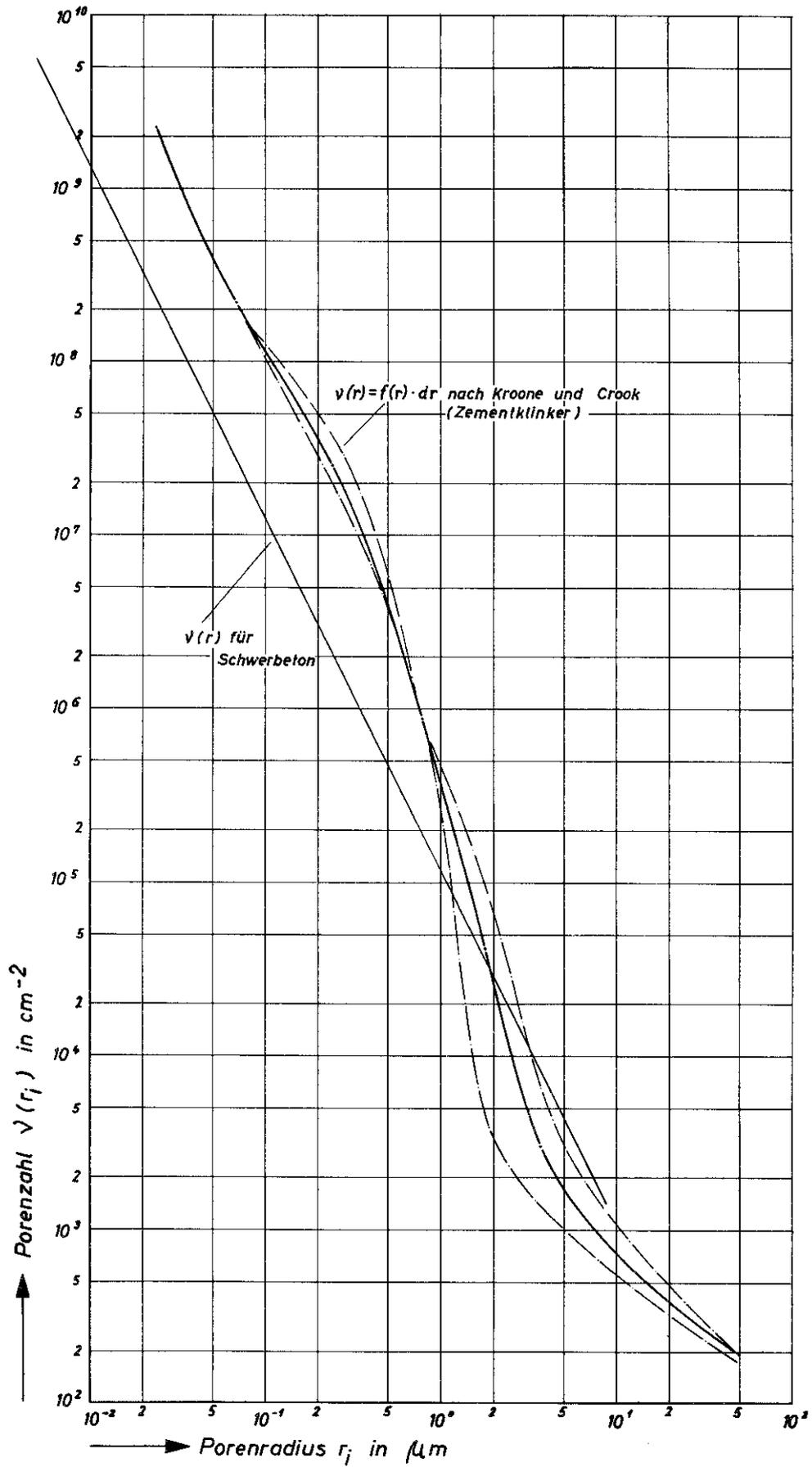
Figur 19: Porengrößenverteilung von Probe 6



Figur 20: Porengrößenverteilung von Probe 7



Figur 21: Porengrößenverteilung von Probe 8



Figur 22 : Vergleich der Messungen an Mörteln und Betonen

Es wäre anzunehmen – und ist für bestimmte Materialien bereits durch mikroskopische und andere Untersuchungen erhärtet (siehe Figur 12 und 13) –, daß auch die Zuschlagstoffe im Bereich der kleinen Porenradien erhebliche Porositäten aufweisen. Zumindest im Bereich der in den Rheinkiesmineralien vorherrschenden Porengrößenklassen müßte daher, im Gegensatz zu den Meßergebnissen, eine verbesserte Übereinstimmung der beiden Kurven zu finden sein.

Die Ergebnisse lassen sich, wenn die eben entwickelten Vorstellungen auch nur näherungsweise den realen Verhältnissen entsprechen, zur Zeit nur so deuten, daß das Häufigkeitsmaximum der Porenverteilung für den Rheinkieszuschlag sicher nicht unterhalb etwa 1 Mikrometer zu suchen ist. Spezielle Untersuchungen zur Ermittlung der Porositätsdaten der einschlägigen Mineralien sind in Angriff genommen.

4.22 Folgerungen aus den Porositätsdaten

Aus den in Kapitel 4.21 wiedergegebenen Messungen lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen:

1. Für das Gebiet der durch die Messungen erfaßten Kiesschwerbetone kann man bei Deutungs- und Vorhersageversuchen über die Transportphänomene in ihren Porensystemen mit zunächst ausreichender Genauigkeit auf die abgeleitete Porenverteilungsfunktion

$$f(r) = 0,001 \cdot r^{-1,87}$$

(Zahlenwertgleichung: r in cm, $f(r)$ in $\text{cm}^{-2} \cdot \text{Å}^{-1}$) zurückgreifen.

2. Ein einfaches Übertragen der an Reizementproben ermittelten Porengrößenverteilungen auf entsprechende Betone durch Reduktion der Werte mit dem Verhältnis Zementsteinvolumen/Gesamtbeton ist auch näherungsweise unzulässig.
3. Für die meisten Überlegungen zum Transportverhalten der betrachteten Kiesschwerbetone wird nicht nur wegen der Tatsache, daß die Aktivierung der Porenflüssigkeit in den kleinsten Poren unter normalen Verhältnissen unwahrscheinlich ist, sondern auch aufgrund der Tatsache, daß sie zum Gesamtporenvolumen offenbar nur noch unwesentlich beitragen, die Kenntnis der Porengrößenverteilung bis hinab zu Porenradien von 1/100 Mikrometer ausreichen. Sieht man von Probe 4 ab, die mit der für sie ermittelten Gesamtporosität ohnehin etwas zweifelhaft ist, so liegt das von den Poren unterhalb 1/100 Mikrometer Radius bis hinab zur Meßgrenze des Porosimeters eingenommene Porenvolumen nie über 10% vom Gesamtporenvolumen (wobei das Luft- und Grobporenvolumen oberhalb 7,5 Mikrometer überdies noch bei der Rechnung der Prozentwerte unberücksichtigt blieb).

5. Vergleich der theoretischen Vorhersage mit experimentellen Daten

Soweit die nachfolgend aufgeführten Messungen vom Autor durchgeführt wurden, waren Meßprinzip und Meßanordnung stets auf die direkte Ermittlung der interessierenden Größen angelegt. Dementsprechend wurde die Feststellung des tatsächlich unter bestimmten Bedingungen verdunstbaren Wassergehaltes der Messung eines Feuchtigkeitsgehaltes in einer lokal begrenzten Höhlung im Beton vorgezogen, wie im folgenden an entsprechender Stelle noch ausführlich erläutert.

Diese Bevorzugung zwar "primitiver", dafür aber direkter Meßmethoden hat verschiedene Vorzüge: Zunächst schließt sie eine Fragwürdigkeit der Signifikanz der ermittelten Meßdaten und ihrer Umrechnung in die wirklich interessierenden Größen unter Zugrundelegung von Modellvorstellungen oder hypothetischen Ansätzen von vornherein aus und beschränkt die Diskussion der gewonnenen Daten auf die Erörterung von Genauigkeit, Streuung und Reproduzierbarkeit.

Die übrigen Vorteile bestehen in der auf der Hand liegenden Ersparnis an Geld, Zeit und Arbeitsaufwand, was der Breite des weit über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehenden Meßprogramms zugute kommt. Über den gesamten Umfang der bereits durchgeführten, noch laufenden und geplanten Messungen ist im abschließenden Kapitel 6 ausführlich berichtet.

5.1 Austrocknungsversuche

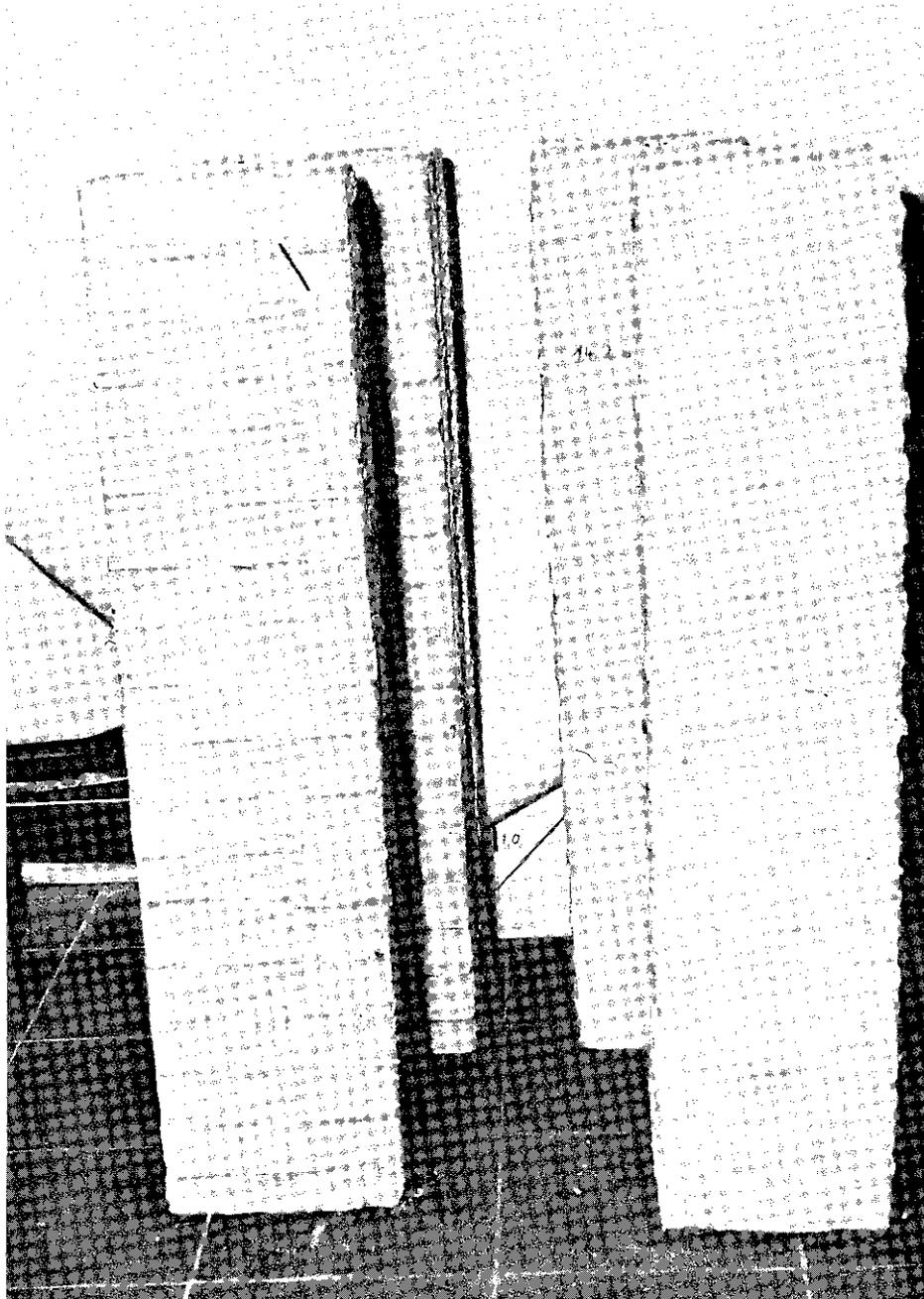
Zur Überprüfung der im Kapitel 3.3 angestellten Überlegungen sollten Austrocknungsversuche dienen, in denen das eindimensionale Verdunstungsproblem eines frisch ausgeschalteten Schwerbetons studiert wurde. Für die Ermittlung der relativen Feuchtigkeit im Innern des Betons in Abhängigkeit von der Betonüberdeckung hätte als fortschrittliche Meßmethode zur elektronischen Meßwertaufnahme die von G.E. Monfore beschriebene "Sonde zur Messung der relativen Feuchtigkeit im Innern von Beton" ²²⁾ verwendet werden können; der Autor ist jedoch der Meinung, daß diese Sonde lediglich in der Lage ist, eine in einer vorgegebenen, künstlich erzeugten

Höhlung innerhalb des Betons sich einstellende relative Luftfeuchtigkeit festzustellen. Unabhängig von der wahren relativen Feuchtigkeit des Betons, also dem Verhältnis von gasförmigem und flüssigem H_2O zur Gesamtmasse des Betons, hängt dieser feststellbare Feuchtigkeitswert jedoch noch von Form, Oberflächenbeschaffenheit und Größenverteilung der in diesen Hohlraum zufällig hineinmündenden und damit für die Einstellung der relativen Feuchtigkeit in ihr verantwortlichen Porenmündungen ab. Diese Behauptung sei an einem einfachen Beispiel erläutert: Es seien zwei Betone mit gleichem Verhältnis H_2O -Gehalt/Gesamtmasse mit einer entsprechenden Sonde versehen. In den Sondenhohlraum mögen in einem Fall wenige weite Poren, im anderen Fall viele sehr enge Poren vom jedoch gleichen Gesamtmündungsquerschnitt einmünden. Wie sich sofort aus der bekannten Abhängigkeit des Wasserdampfpartialdruckes innerhalb einer Kapillare vom Kapillardruck und damit vom Radius ergibt, wird der sich in der Höhlung, innerhalb derer gemessen wird, einstellende Partialdruck im Falle der großen Poren größer sein als im Falle der engen Poren mit ihren stark gekrümmten Menisken, obgleich doch der Feuchtigkeitsgehalt im nicht durch die Meßhöhle gestörten, umgebenden Betonbereich in beiden Fällen völlig gleich sein kann.

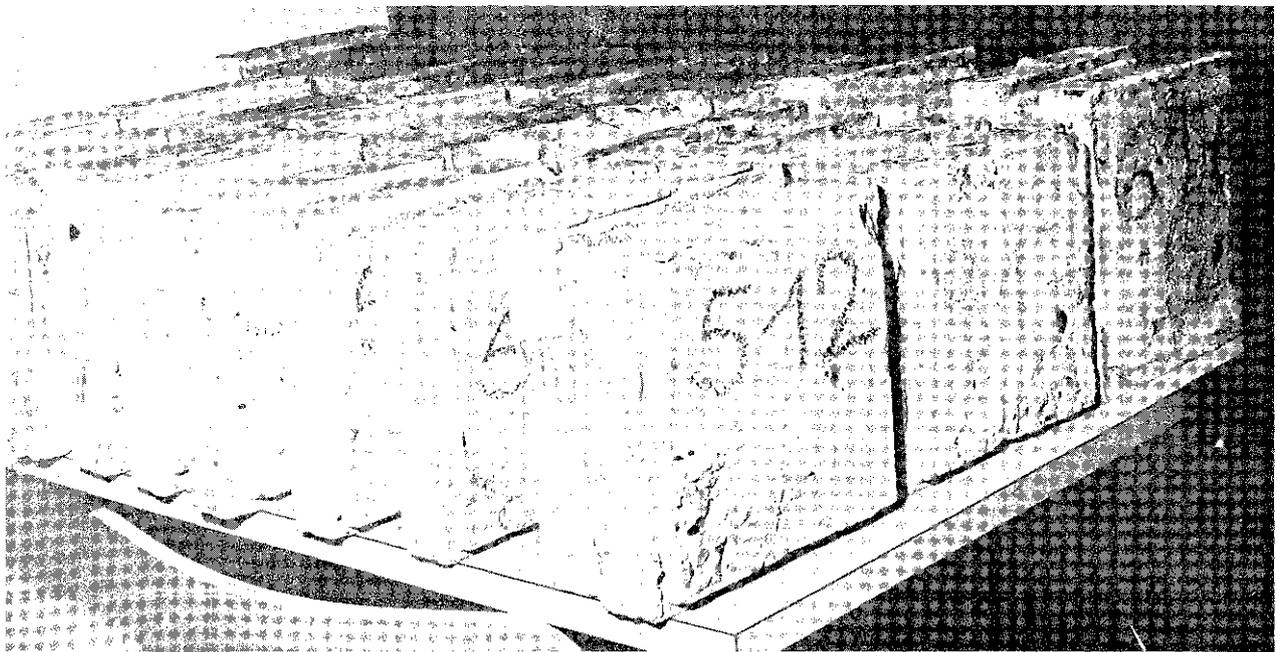
Aus der vorstehenden Kritik des Monfore-Verfahrens erhellt gleichzeitig, was der Autor unter der "relativen Feuchtigkeit" eines Baustoffes verstehen will bzw. wieso er gezwungen war, auf das nachfolgend beschriebene einfache Meßverfahren zurückzugreifen: Praktisch wird dabei als relative Feuchtigkeit eines Betons zu einem Zeitpunkt t der unter jeweils definitionsgemäß festzulegenden Umgebungsbedingungen aus einem Volumenelement dV des Gesamtkörpers verdunstbare Anteil am gesamten, irgendwie in diesem Volumenelement enthaltenen bzw. gebundenen Wasser verstanden ^{*)}. Von dieser Festlegung ausgehend, wählte der Verfasser für die Versuche folgendes Meßverfahren:

1. Es wurden Betonprismen von 90 cm Länge und quadratischer Grundfläche mit 20 cm Kantenlänge hergestellt. (Siehe Anlage 2).
2. Nach dem Ausschalen der bis dahin oberflächenfeucht gehaltenen Prismen verblieben diese noch bis insgesamt zum 7. Tag unter Wasser.
3. Am 7. Tag wurden die Prismen aus dem Wasser entnommen und innerhalb der ersten halben Stunde nach der Entnahme an den 4 Seitenflächen und einer Grundfläche mit einem festhaftenden, etwa 1 bis 2 mm starken Überzug aus einem bei $\sim 140^\circ C$ leichtflüssigen Gemisch von 3 Gewichtsteilen Paraffin (Stockpunkt $68 - 72^\circ$) und einem Gewichtsteil Kollophonium versehen.
4. Die auf 5 Seiten somit "diffusionsdicht" ummantelten Prismen wurden anschließend unterschiedlich lange bei einem Einheitsklima von $23^\circ C$ und 50% relativer Luftfeuchtigkeit gehalten (Figur 23).
5. Nachdem auf diese Weise die Prismen Gelegenheit hatten, aus der sechsten, nicht abgedichteten Außenfläche über einen bestimmten Zeitraum hinweg Wasser zu verdunsten, wurden sie vom Paraffin befreit und in jeweils 18 je 5 cm dicke, zur Verdunstungsoberfläche parallele Betonscheiben zerlegt. Das gleichmäßige und schnelle Zerlegen der Prismen wurde dadurch gewährleistet, daß an den späteren Trennflächen bereits fliegendrahtähnlicher Maschendraht mit einer die freie Diffusion des Wassers von Scheibe zu Scheibe nicht behindernden Maschenweite mit einbetoniert war.
6. Unmittelbar nach dem Zerlegen wurden die Scheiben gewogen. Anschließend wurde durch Auftriebsmessung jeweils auch noch das Volumen der einzelnen Scheiben bestimmt. Beide Wägevorgänge erfolgten so schnell, daß bei Kontrollmessungen weder eine nennenswerte Verdunstung während des Zeitraums von der Freilegung der einzelnen Scheibe bis zur Bestimmung ihres Gewichts in einem Falle noch eine nennenswerte Wasseraufnahme bei der anschließenden Unterwasserwägung im anderen Falle festzustellen war.
7. Anschließend wurden die Scheiben weitere 180 Tage im vorgenannten Klima gelagert (Figur 24).
8. 180 Tage nach dem Zerlegen wurden die Scheiben neuerlich gewogen, um aus der Gewichts Differenz die innerhalb dieses Zeitraums noch verdunstete Gesamtwassermenge bzw. - bezogen auf das zuvor ermittelte, für den Zeitpunkt des Zerlegens maßgebende Scheibenvolumen - die je Volumeneinheit der jeweiligen Scheibe innerhalb der 180 Tage noch freigesetzte Wassermenge zu erhalten. Unter der Annahme, daß sich nach den 180 Tagen kein weiterer Wasserverlust mehr zeigt, wäre die letztgenannte Größe gemäß den obigen Ausführungen gerade die bei $23^\circ C$ und 50% relativer Umgebungfeuchte insgesamt noch verdunstbare Wassermenge je Volumeneinheit der gerade betrachteten Scheibe - also genau eine mögliche Version der zum Zeitpunkt des Zerlegens in der Scheibe vorhanden gewesenen relativen Feuchtigkeit. (Diese Version wird in ihrer Allgemeinheit nun nur noch beschränkt durch die gewählten klimatischen Umgebungsparameter).

^{*)} Diese Definition deckt sich auch mit der von M. Hallaire in seinem neuesten Aufsatz über die Transportvorgänge beim Austrocknen feuchter Böden (RILEM-BULLETIN, Nouvelle Série No. 29, Dez. 1965: Potentiel efficace de l'eau dans le sol en régime de dessèchement) vertretenen, in der als "taux d'humidité H" das je 100 g trockenen Feststoffs enthaltene Wasser bezeichnet wird.



Figur 23: Austrocknungskörper, in Paraffin eingebettet (die nicht beschichtete Fläche ist die obere Prismenfläche)



Figur 24: Nachlagerung der Betonscheiben zur Bestimmung der Restfeuchte

9. Anschließend wurden die Scheiben weiter im gleichen Klima gelagert, um nach weiteren rd. 50 Tagen feststellen zu können, ob noch Gewichtsänderungen eintraten. In solchen Fällen, wo sich der nach 180 Tagen ermittelte Meßwert nach insgesamt 230 Tagen um nicht mehr als 3 - 4% geändert hatte, wo seine Änderung also die durch das relativ primitive Meßverfahren bedingte naturgemäße Meßwertstreuung nicht überragte, wurde für die im nachfolgenden beschriebene Auswertung der 180-Tage-Wert einheitlich als genormter Endwert betrachtet.

Unabhängig von den unter 9. gemachten Ausführungen lagern alle untersuchten Scheiben bis zur Stunde weiterhin im selben Klima, um zu einem wesentlich späteren Zeitpunkt den tatsächlichen asymptotischen Endwert bestimmen zu können. Über diese Ergebnisse soll zu gegebener Zeit getrennt berichtet werden.

Die Ergebnisse der beschriebenen Messungen sind in den Figuren 25, 25a und 26 zusammengestellt: Die in Figur 25 ausgewerteten Betonprismen wiesen dabei eine um rd. $2 - 3 \text{ g/cm}^3$ niedrigere Ausgangsfeuchtigkeit auf, was aus den asymptotischen Werten für große Überdeckung folgt. Diese geringe Abweichung beeinflusst zwar die rechnerische Auswertung nicht wesentlich, hätte jedoch bei der gewählten Auftragsweise den so recht deutlich auszumachenden Verlauf der Feuchtigkeitskonzentrationsprofile störend überlagert.

Die Lage der Meßwerte zeigt, daß das gewählte Meßverfahren durchaus nicht durch übermäßige Meßwertstreuung beeinflusst ist. An Stellen, wo eine einwandfreie Trennung der 5 cm dicken Betonscheiben nicht möglich war, wurden die entsprechenden Werte für größere Abschnitte (bis zu maximal 3 Scheibendicken = 15 cm) ermittelt und über der jeweiligen Überdeckungsbereichsmittle aufgetragen.

Da ersichtlich die Zeitabstände (stellenweise nur halbe und ganze Wochen) zu eng gewählt waren, wurden in Figur 26 die Konzentrationsprofile nach 2, 4 und 6 Wochen zur besseren Veranschaulichung nochmals aufgetragen. Um den störenden Einfluß der Schwankung der Ausgangsfeuchtigkeiten zu eliminieren, wurde dabei der bis zum jeweiligen Zeitpunkt örtlich erfolgte Wasserverlust aufgetragen.

Aus diesen Meßergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Annahme eines logarithmisch mit der Zeit abklingenden und sich auf ein geradliniges Konzentrationsgefälle hin entwickelnden Feuchtigkeitsprofils, wie es in Abschnitt 3.3 für die Einzelpore entwickelt wurde, läßt sich auch qualitativ für das gesamte Porensystem aufrecht erhalten.
2. Eine quantitative Übereinstimmung von Theorie und Experiment wäre über die zugehörige Porengrößenverteilung anzustreben, doch wird dies offensichtlich mit hinreichender Genauigkeit erst bei den sich aus wesentlich längeren Austrocknungszeiten ergebenden experimentellen Daten zu überprüfen sein. Die bislang aufgeführten Austrocknungszeiten liegen offensichtlich in einem Größenbereich, in dem das Produkt aus Abklingkonstante λ und Zeit t für eine derartige Analyse noch nicht hinreichend groß ist.

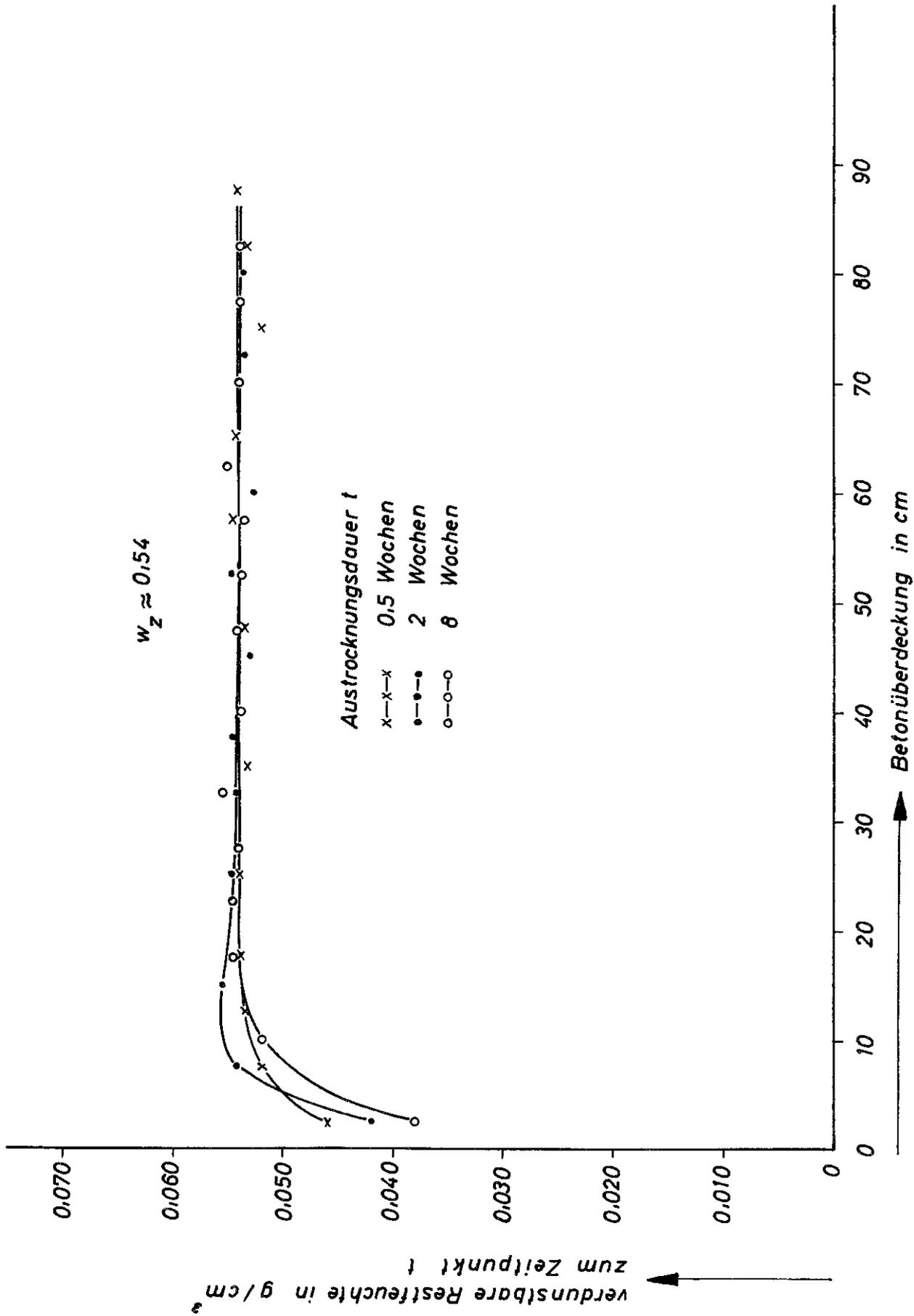
5.2 Ionendiffusion

Messungen zum Fortschreiten der pH-Wertabminderung im Beton sind im Gange, doch beträgt ihre Laufzeit bislang erst größenordnungsmäßig ein Jahr, was für die Erzielung signifikanter Ergebnisse kaum ausreicht, zumal mit normalen, den baupraktischen Fällen angepaßten Reaktionsgas-Partialdrücken operiert wird. Der Verfasser neigt dazu, Versuche mit zeitraffenden Bedingungen durch überhöhte Gaskonzentrationen einem zweiten Stadium der geplanten Versuche zuzuweisen, nachdem im ersten Stadium zunächst einmal das allgemeine Verhalten bei einigen speziellen korrosionsaktiven Gasen in Normalkonzentration ermittelt wurde. Nur aus dem Vergleich zwischen solchen Versuchen und anschließenden zeitraffenden Meßreihen läßt sich ein "Modellgesetz" für derartige Zeitraffer-Meßreihen ableiten, das dann für die Ausweitung auf andere Gase verwendet werden kann.

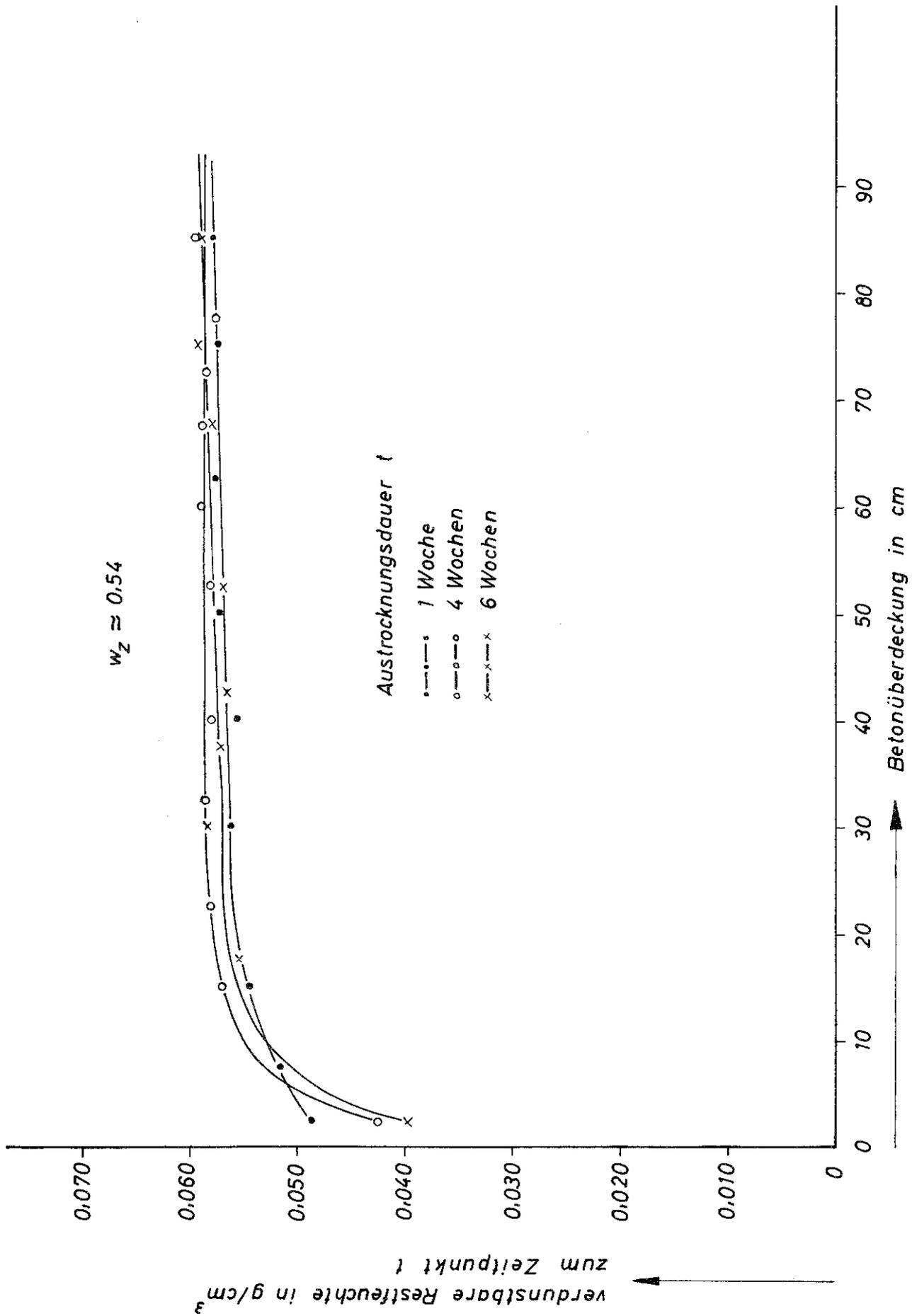
Ganz allgemein ist zu erwarten, daß Aussagen über die Tiefe, bis zu welcher der pH-Wert-abmindernde Stoff in den Beton eingedrungen ist, desto verlässlicher sind, je länger die Versuchsfristen sind. Fehlerquellen, die durch zufällige Oberflächenlunker, Risse und Unebenheiten in den experimentell ermittelten Tiefenwert eingeführt werden, wirken sich mit wachsender Größe dieser Werte nämlich naturgemäß immer weniger störend aus.

Aus all den genannten Gründen sind den im Rahmen einer Untersuchung an mehr als 20 Jahre alten Spannbetontträgern vom Autor in den Jahren 1964 und 1965 ermittelten "Karbonatisierungstiefen" im Zusammenhang mit den hier anstehenden Problemen besondere Bedeutung beizumessen. Über einen Teil dieser Untersuchungen haben K. Kordina und N.V. Waubke bereits im anderen Zusammenhang berichtet²³⁾.

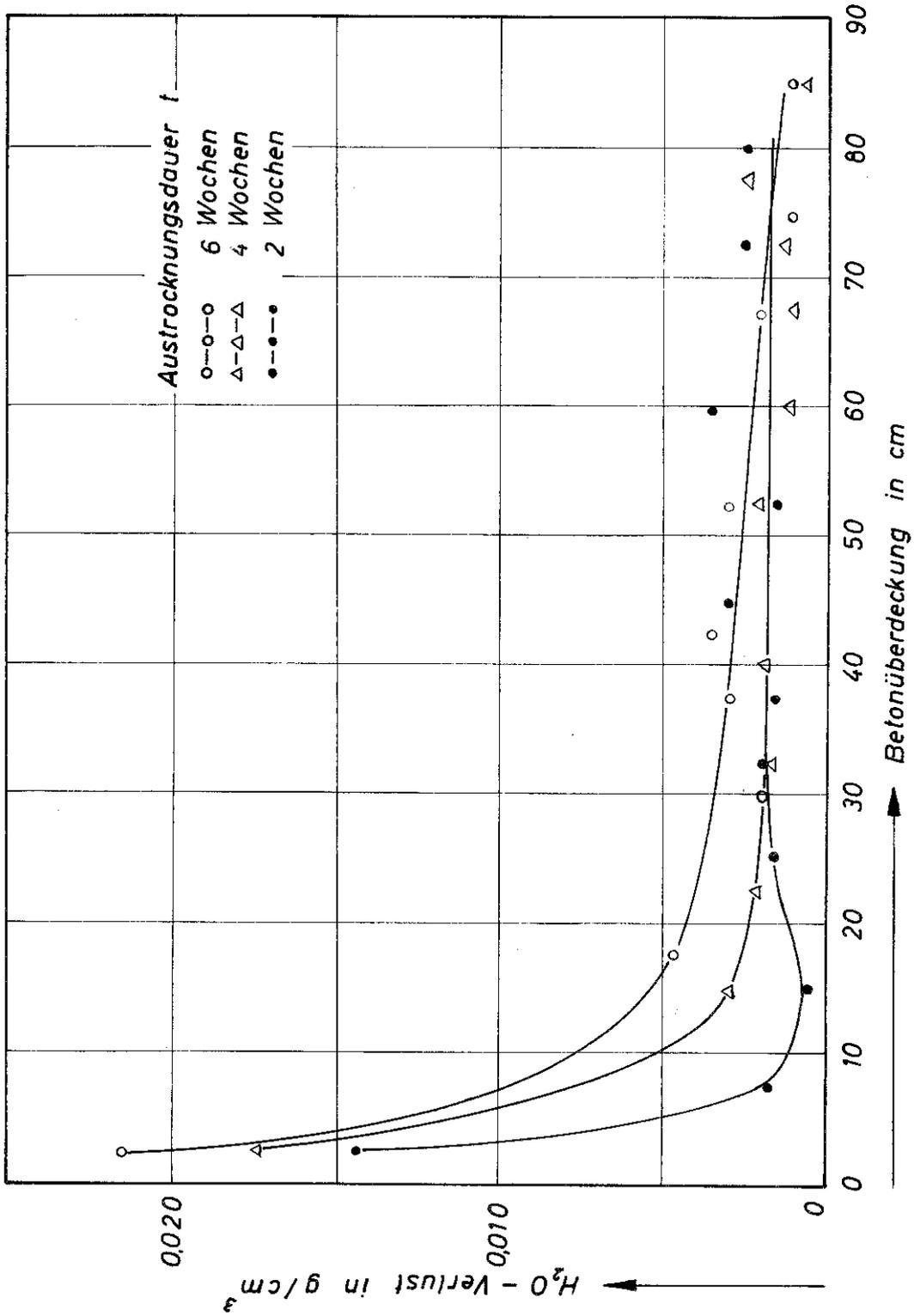
Es handelte sich bei den Versuchsobjekten um in den Jahren 1942 bis 1945 gefertigte Spannbetontträger, die als Bestandteil von U-Boot-Bunkerdecken in den Häfen von Hamburg und Bremen gedacht waren. Die Hamburger Träger (siehe Anlage 3) waren mit Tonerdeschmelzzement der Metallhüttenwerke Lübeck als Bindemittel ausgeführt und erreichten bei den nach über 20 Jahren durchgeführten Festigkeitsüberprüfungen noch Betonfestigkeiten von über 500 kp/cm^2 . Die Bremer Träger (siehe Anlage 4) waren dagegen mit Portlandzement ausgeführt und erreichten noch entsprechende Betonfestigkeiten in der Größenordnung von etwa 450 kp/cm^2 . An beiden Trägertypen, von denen man im großen und ganzen wohl annehmen kann, daß sie über gleich lange



Figur 25: Konzentrationsprofile der Betonfeuchte



Figur 25 a : Konzentrationsprofile der Betonfeuchte



Figur 26 : Austrocknung eines PZ - Betons (160 l Wasser, 400 kg Zement PZ 275, 1800 kg Weserkies)

Zeiten einem etwa gleichen Klima ausgesetzt waren (jeweils kaum 10 m vom Wasserspiegel entfernt im Hafengebiet), wurden über alle Windrichtungen und über die verschiedenen Trägerzonen verteilt zahlreiche Werte der "Karbonatisierungstiefe" mit Hilfe der einschlägigen Phenolphthaleinprüfung genommen. Es sei an dieser Stelle eingeflochten, daß - wenn man auf eine quantitative Deutung bzw. Angabe eines pH-Wertes keinen Wert legt - diese Probe nach aller Erfahrung doch einen recht guten Überblick über das Vordringen der pH-Wert-abmindernden Einflüsse in dem Beton vermittelt.

Wesentliches Fazit der in Figur 27 zusammengestellten Meßergebnisse ist, daß das Häufigkeitsmaximum der Karbonatisierungstiefen bei allen untersuchten Trägern recht deutlich zwischen 10 mm und 15 mm zu suchen ist. Dieser Mittelwert scheint beim Portlandzementbeton eher noch etwas nach oben hin verschoben, doch finden sich andererseits bei dem TSZ-Beton die absolut größten Werte von rd. 40 mm. Beide Erscheinungen sind jedoch nicht ausreichend geprägt, als daß sich aus diesem Untersuchungsobjekt allein definitive Aussagen ableiten ließen.

In Figur 28 sind die Werte, die am Bremer Portlandzement-Betonträger ermittelt wurden, nochmals nach Trägerober- und -unterseite aufgeschlüsselt aufgetragen. Man sieht, daß die unterseitig genommenen Werte ihr Häufigkeitsmaximum bei einer geringeren Eindringtiefe haben, als man sie aus dem gesamten Wertevorrat ermitteln würde. Dies könnte mit einer Ansammlung von seitlich in den Trägerrandbereichen absickerndem Wasser an der Trägerunterseite zu erklären sein. Es ist aus anderen Messungen bekannt, daß die Karbonatisierung in ständig voll durchfeuchteten Betonbereichen langsamer fortschreitet.

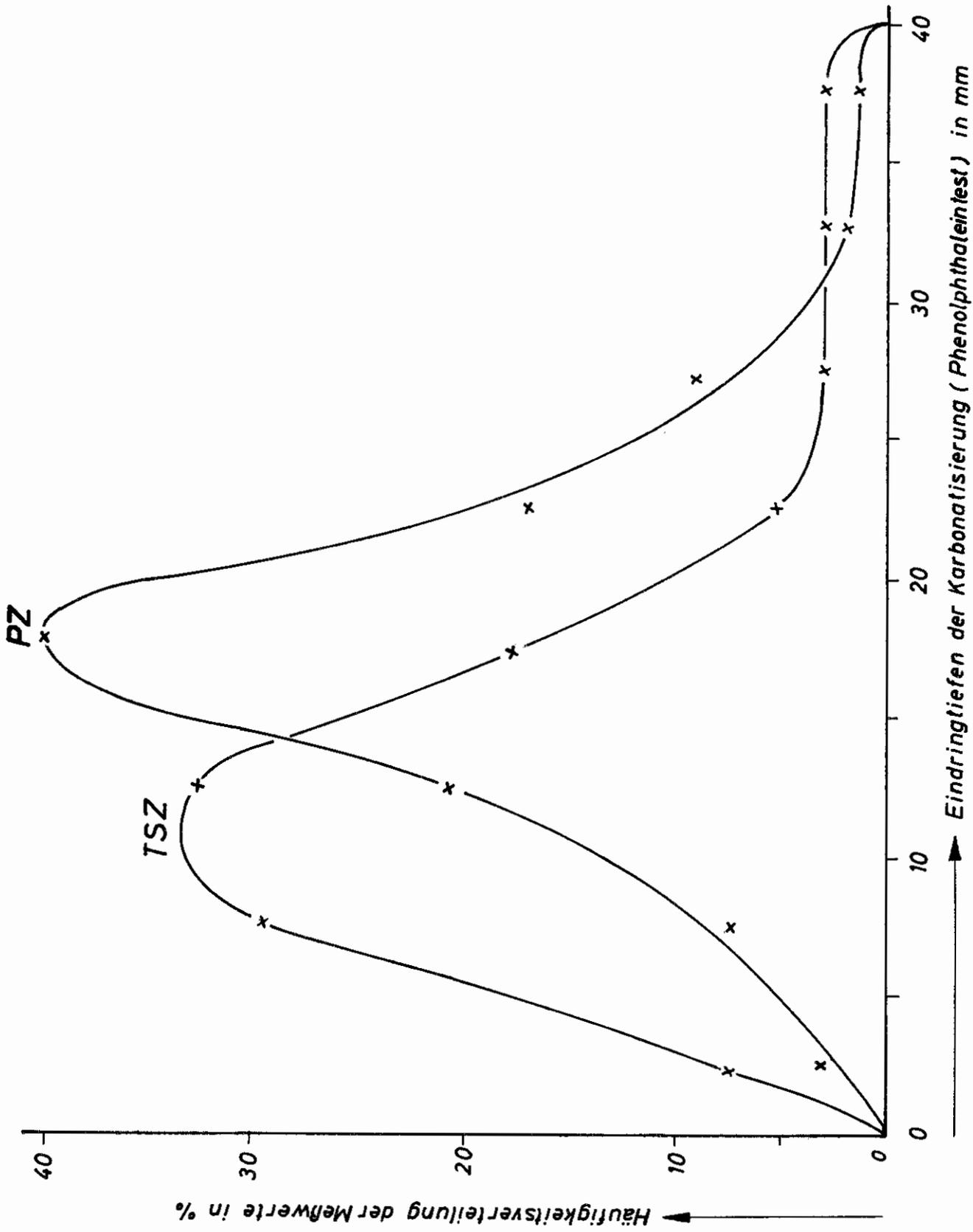
Hingegen wurde ein erwarteter Effekt nicht festgestellt: In Figur 29 und 30 sind die an einem senkrecht stehenden Pfosten mit rechteckigem Querschnitt und einem nahezu waagrecht liegenden Obergurtabschnitt mit rundem Querschnitt (Bremer PZ-Träger) ermittelten Werte noch einmal in Abhängigkeit von der Windrichtung aufgetragen, um festzustellen, ob und welchen Einfluß die wetterseitige bzw. wetterabgekehrte Feuchtigkeitsbeanspruchung des Betons auf das CO₂-Vordringen hat. Man sieht, daß ein signifikanter Einfluß nicht vorliegt.

Die Ergebnisse scheinen darauf hinzudeuten, daß das Vordringen der pH-Wert-Abminderung offenbar zumindest stärker von der etwa in gleicher Größenordnung liegenden Porosität und Porengrößenverteilung der verschiedenen Trägertypen beeinflusst wurde als vom unterschiedlichen Chemismus einerseits und vom Kurzzeitwechsel der Außenfeuchtigkeit andererseits. Aus versuchstechnischen Gründen wurden seinerzeit die Porengrößenverteilungen der fraglichen Betone nicht ermittelt. Da der Einfluß der Porenradien auf die Auswertung der in Kapitel 3.4 entwickelten Formel für die CO₂-Eindringtiefe jedoch bei den vorliegenden Verhältnissen von nachgeordneter Bedeutung ist, wurde der Versuch gemacht, die gemessenen Karbonatisierungstiefen mit der theoretisch zu ermittelnden Karbonatisierungstiefe einer Pore zu vergleichen, deren Schlankeitsgrad rd. 10⁻⁵ beträgt. Die für eine solche quantitative Auswertung benötigten Größen wurden mit

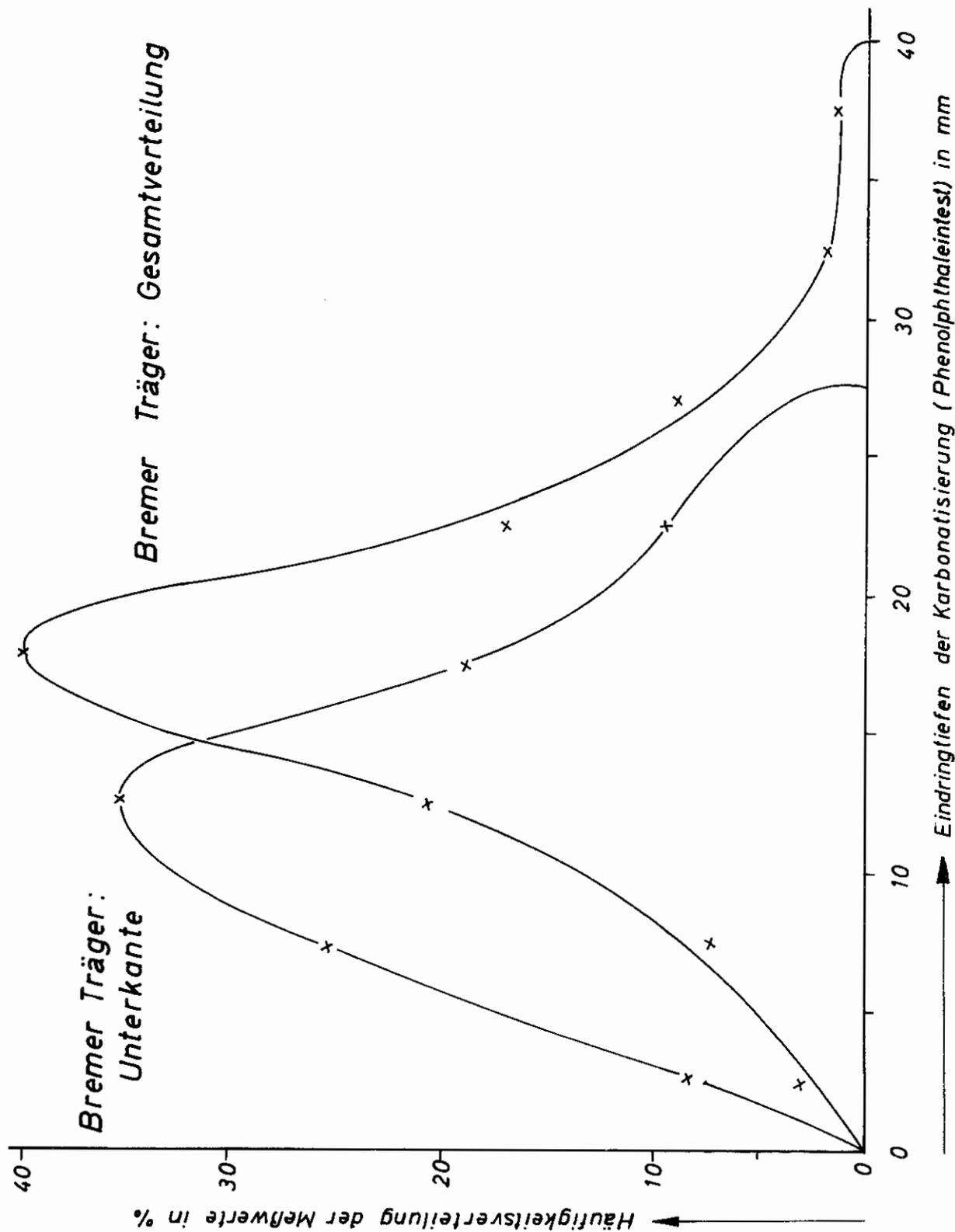
$$\begin{aligned} \bar{D}_{CO_2} &\approx 6,6 \cdot 10^{-6} \quad \frac{cm^2}{s} \\ \rho_{s,max} &\approx 1,76 \cdot 10^{-3} \quad \frac{g}{cm^3} \\ \rho_{D_m}(r_f) &\approx 15 \cdot 10^{-6} \quad \frac{g}{cm^3} \\ \rho_{D_m} - \rho_0 &\approx 1,5 \cdot 10^{-6} \quad \frac{g}{cm^3} \quad , \quad (\rho_0 = 0,9 \rho_{D_m}) \\ V_{H_2O} &\approx 1 \quad \frac{cm^3}{g} \\ D &\approx 0,28 \quad \frac{cm^2}{sec} \\ H \cdot \rho_0 &\approx 1,96 \cdot 10^{-3} \quad \frac{g}{cm^3} \cdot 0,05 \% \\ &\approx 10^{-6} \quad \frac{g}{cm^3} \end{aligned}$$

angesetzt. Es ergibt sich unter der Annahme, daß bei dem infrage stehenden Zeitraum von 20 Jahren die Größe $\lambda t \gg 1$ ist, für die Karbonatisierungstiefe

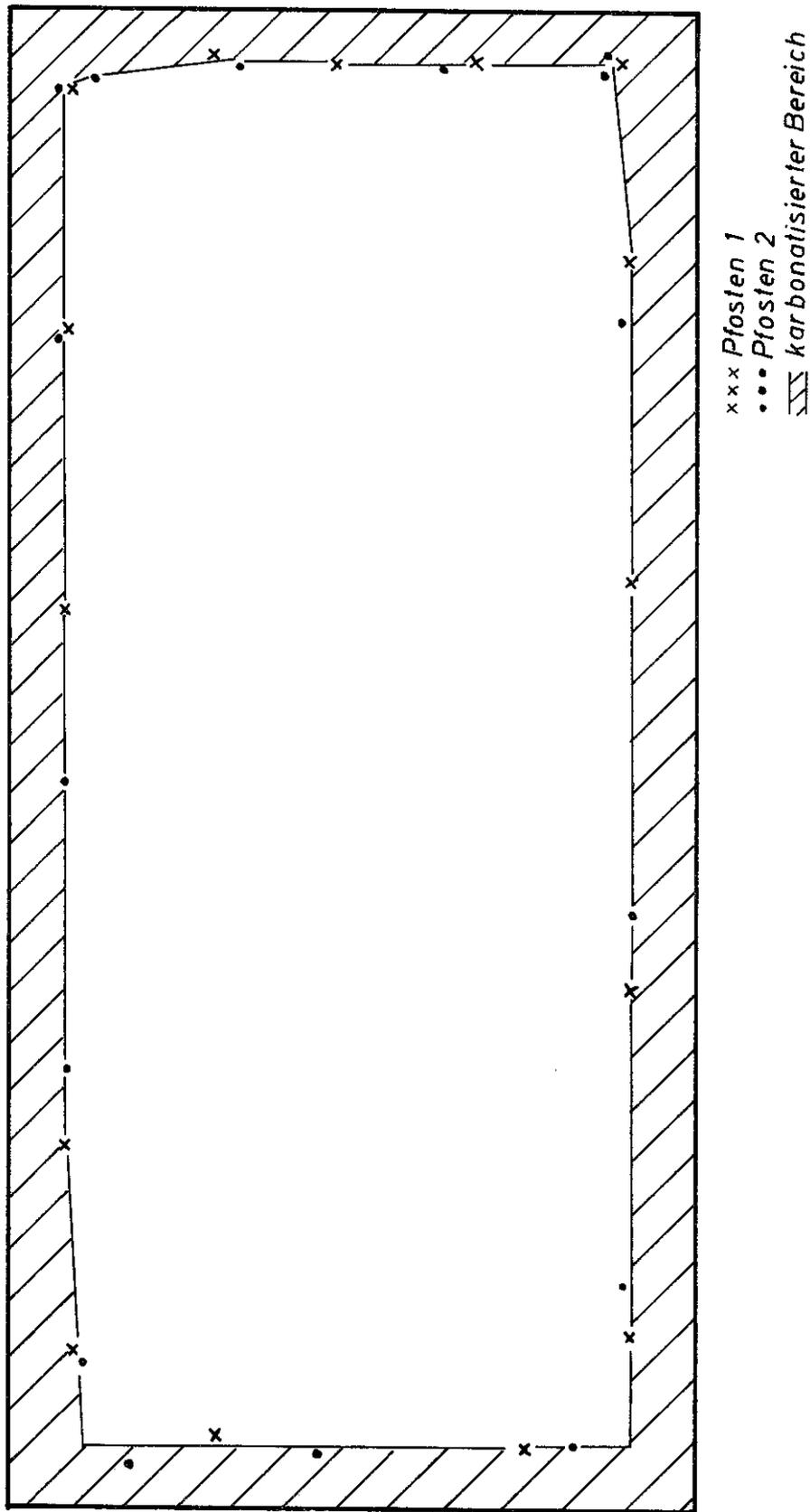
$$K \left(\frac{r_f}{u \cdot b} \approx 10^{-5}, t = 20 \text{ Jahre} \right) \approx \left(\frac{23,0}{u} + \frac{0,007}{u} \right) cm$$



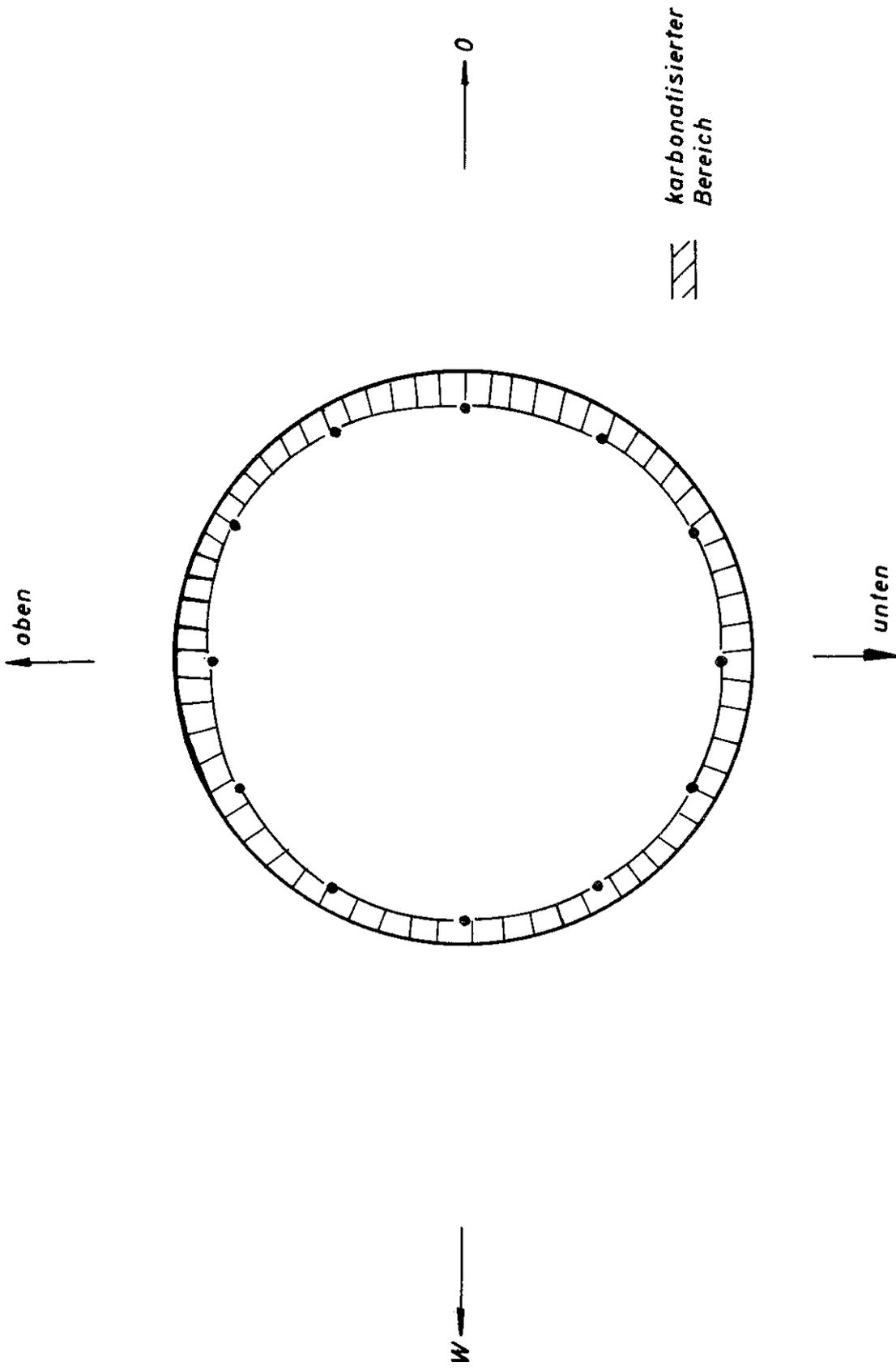
Figur 27 : Karbonatisierung der Hamburger und Bremer Träger nach rund 20 Jahren.



Figur 28 : Vergleich der unterseitig ermittelten Karbonatisierungstiefen mit der Gesamtheit aller Werte. (Bremer Träger, PZ - Betone)



Figur 29: Richtungsverteilung der Karbonisierungstiefe an zwei senkrecht
 stehenden PZ - Betonpfosten (Bremer Träger)
 M 1:2



Figur 30 : Richtungsabhängigkeit der Karbonisierungstiefe an einem nahezu waagrecht verlaufenden Obergurtstück aus PZ-Beton (Bremer Träger)
M: 1:5

Man sieht sofort – in guter Übereinstimmung mit der praktischen Erfahrung –, daß die durch die Austrocknungsvorgänge geförderte CO_2 -Vordringgeschwindigkeit um rd. 3–4 Zehnerpotenzen größer ist als die durch die Diffusionsvorgänge im flüssigen Elektrolyten bedingte (sofern u nicht wesentlich größer als 3 wird).

Die 2 cm messende Eindringtiefe, die experimentell ermittelt wurde, läßt sich demnach schon mit einem Umwegfaktor $u = 10$ nachweisen. Rechnet man mit $u = 3$, wie eingangs vorausgesetzt, und berücksichtigt man die Tatsache, daß der Träger mit Sicherheit nicht einer 20-jährigen kontinuierlichen Austrocknung ausgesetzt war, durch die Annahme einer "tatsächlichen Austrocknungszeit" von 10 Jahren, so erhält man eine Karbonatisierungstiefe der weiteren Poren von rd. 54 mm, was in Anbetracht der getroffenen Voraussetzungen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den stellenweise ermittelten Karbonatisierungstiefen von 40 mm steht.

Das Fazit dieses Vergleichs zwischen Theorie und Experiment muß sein, daß auch für die Karbonatisierungsvorgänge der Gas- und Feuchtigkeitshaushalt maßgebend sind und nicht die unvergleichlich langsameren Diffusionsvorgänge im Elektrolyten.

5.3 Abplatzungen im Feuer

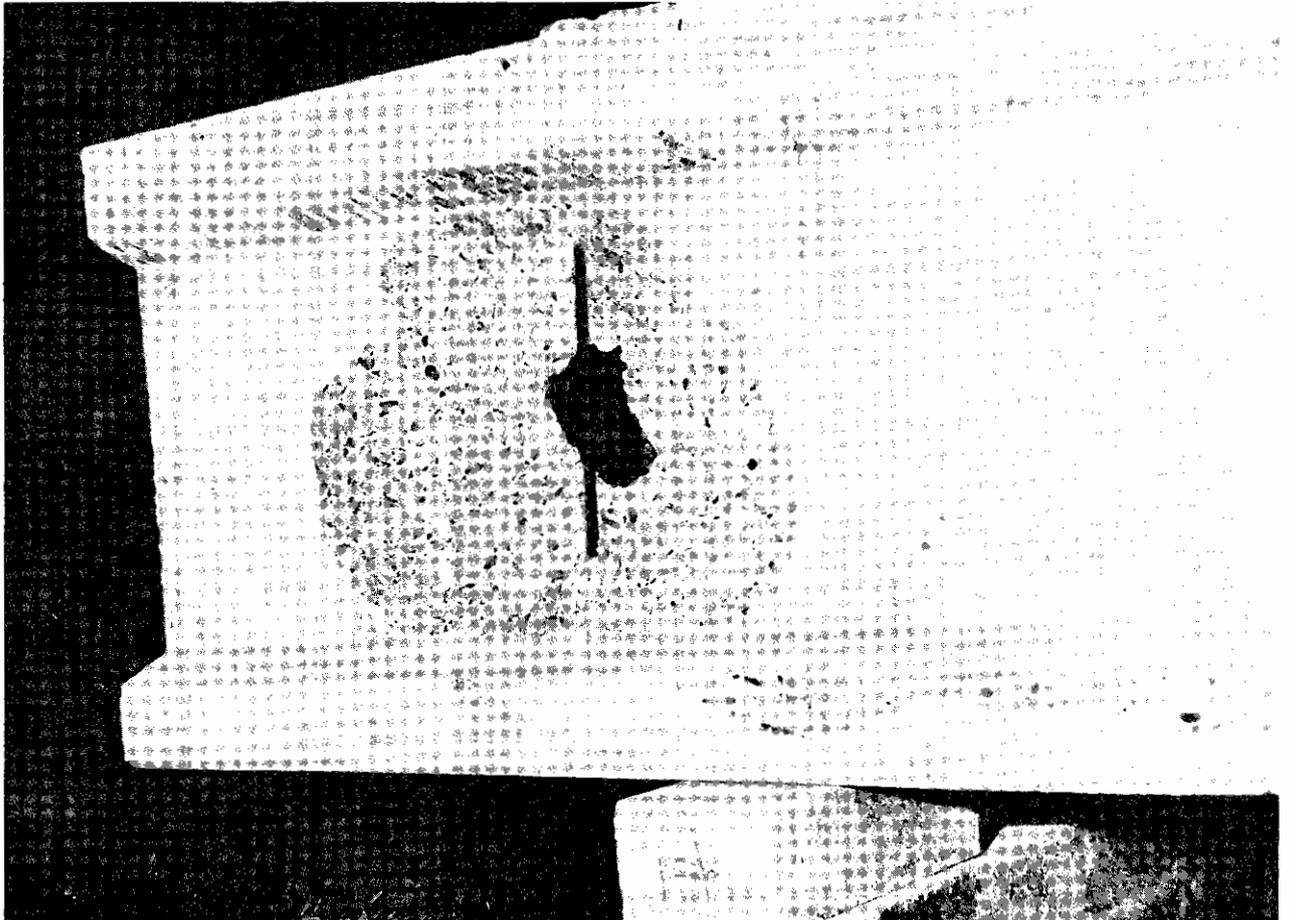
Umfangreiche, über Jahre hin erstreckte Versuche zu den in Kapitel 3.5 bereits erläuterten Betonabplatzungen unter Feuerangriff im Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, über die an anderer Stelle bereits mehrfach berichtet und geschrieben wurde²⁴⁾²⁵⁾, haben zwei Teilerkenntnisse gebracht, die im Zusammenhang mit dem hier gegebenen Versuch einer Klärung der Vorgänge beim Austritt verdampfenden Wassers unter erhöhten Temperaturen von Bedeutung sind.

Die erste besteht darin, daß es grundsätzlich unterschiedliche Abplatzungstypen gibt:

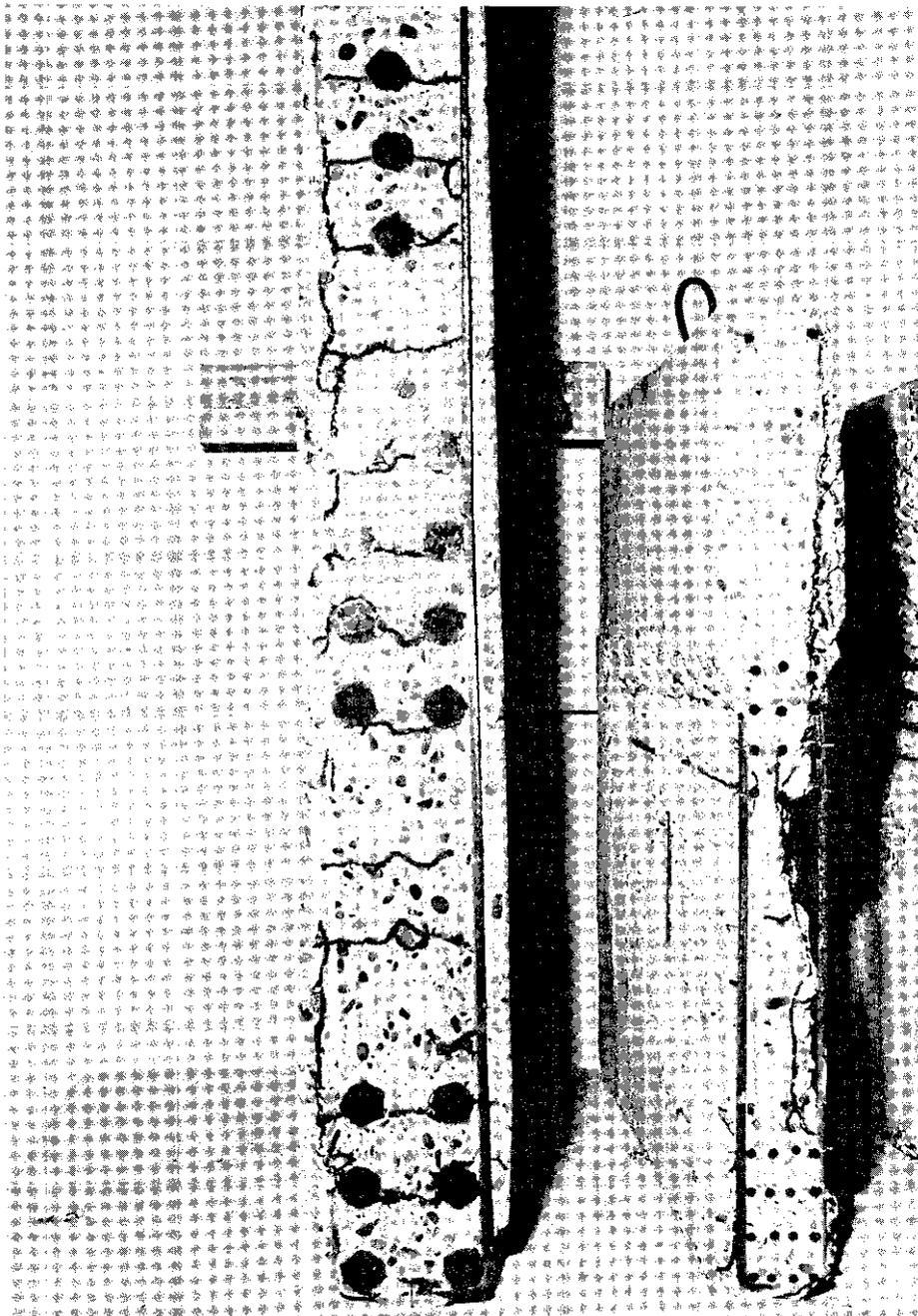
1. Die unauffälligste und für das Tragvermögen eines Bauteiles wohl auch ungefährlichste Form der Abplatzungen sind die hier als "punktförmige" Abplatzungen bezeichneten; nach aller bisherigen Kenntnis sind diese Abplatzungen auf Veränderungen bestimmter mineralogischer Bestandteile des Zuschlags (etwa Quarz, Raseneisenerz, o.ä.) zurückzuführen. Handelt es sich dabei um physikalische Strukturänderungen, so lassen sich dafür in der Regel scharfe Umwandlungstemperaturen angeben, die praktisch ausnahmslos oberhalb von 200°C liegen werden. In anderen Fällen finden Umsetzungen im Chemismus dieser Bestandteile statt, die zuweilen auch von der Freisetzung von Wasser begleitet sind. Da diese Wasserfreigabe spontan erfolgen kann, liegt dann u.U. einer jener Fälle vor, die in Kapitel 3.5 ausdrücklich aus der Betrachtung ausgeschlossen wurden und bei denen je Zeiteinheit örtlich begrenzt ausreichende Wasser- bzw. Wasserdampfmen gen entstehen, so daß sich trotz Abströmens durch das Porensystem relativ hohe statische Drucke am Ort der Entstehung aufbauen können, die zu einer Absprengung eines darüberliegenden, bis zur Betonoberfläche reichenden Betonkegels führen. Ersichtlich kommen die punktförmigen Abplatzungen daher für einen Vergleich mit der in Kapitel 3.5 entwickelten Rechnung nicht infrage.
2. Unter verschiedenartigsten Versuchsbedingungen kommt es zu "schalenförmigen", etwa tellergroßen Abplatzungen, von denen der Autor annimmt, daß sie zum mindesten wesentlich mit durch die in Kapitel 3.5 erläuterten Phänomene hervorgerufen werden. (Figur 31).
3. Zuweilen ergeben sich das ganze Bauteil zerstörende, großflächige und mindestens die oberste Bewehrungslage freilegende Abplatzungen, bei denen dem Autor der Einfluß des ausströmenden Wasserdampfes erheblich von Einflüssen innerer, temperaturzwängungsbedingter Spannungen überlagert zu sein scheint.
4. In manchen Fällen, in denen aus Erfahrungsgründen eventuell Abplatzungen zu erwarten wären, zeigen sich statt dessen ganz charakteristische, durch Bauteilform, Bewehrung und Beflammungsrichtung bedingte Rißbilder (Figur 32), nach deren Auftreten Abplatzungen vom Standpunkt der hier entwickelten Vorstellung über das Entweichen des Wasserdampfes praktisch nicht mehr notwendig sind.

Nachdem somit die punktförmigen Abplatzungen und die nicht vornehmlich durch den Wassergehalt des Betons hervorgerufenen größeren Abplatzungen aus den nachfolgenden Überlegungen ausgeschlossen wurden, gewinnt die zweite erwähnte, aus den bekannten Versuchsdaten rührende Erkenntnis Bedeutung: Es hat sich nämlich gezeigt, daß die unter 2 und 3 beschriebenen Abplatzungen praktisch ausnahmslos innerhalb eines ganz bestimmten Zeit- bzw. Temperaturbereichs auftreten, wenn die Beflammung des Betons nach der gemäß DIN 4102 vorgeschriebenen Temperaturkurve (Figur 33) erfolgt. Die in der Regel in Kratermitte zwischen einigen Millimetern und einigen Zentimetern tiefen Abplatzungen treten sämtlich zwischen etwa der 8. und der 15. Minute dieser Einheitstemperaturkurve auf, was gleichzeitig bedeutet, daß die Temperatur, die im Beton zum Zeitpunkt der Abplatzung am Grunde des späteren Kraters herrscht, etwa zwischen 100°C und rd. 150°C liegt.

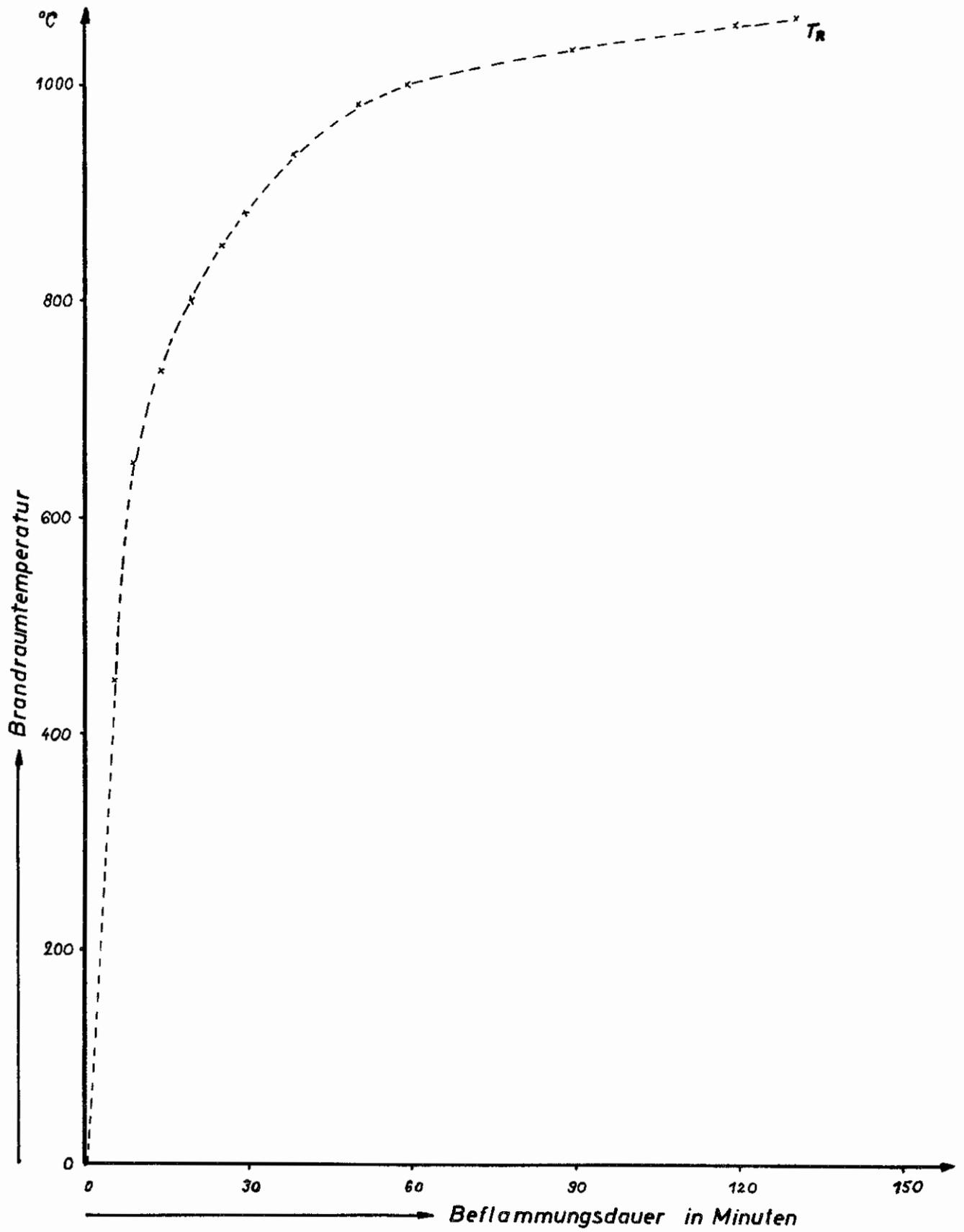
Bei seinem ersten Versuch, gerade die letztgenannte Tatsache anhand des eingangs entwickelten Modells zu erklären, standen dem Autor zunächst lediglich die von Kroone und Crook²⁰⁾²¹⁾ angegebenen Quecksilberporosimeter-Messungen an Portlandzement-Klinkern zur Verfügung. Eine der typischen, aus einer dieser Meßreihen rechnerisch abzuleitenden Porengrößenverteilungen ist in Figur 22 wiedergegeben. Sie wurde anhand der bereits des öfteren geschilderten Vorstellung von kreiszylindrischen Poren mit konstantem Radius errechnet.



Figur 31: Abplatzung an einem feuerbeanspruchten Stahlbetonbalken



Figur 32: Rißbilder an sehr schlanken, feuerbeanspruchten Stahlbetonbauteilen



Figur 33: Brandraumtemperatur T_R nach DIN 4102

Überraschenderweise ließen sich für den Fall einer einseitig beflamten Stahlbetonplatte, deren innere Temperaturverteilung bekannt war ²⁶⁾ und – zusammen mit den graphisch hieraus ermittelten örtlichen Temperaturgradienten – in Figur 34 wiedergegeben ist, die in den Figuren 35 und 36 angegebenen Zugspannungen im Beton in Richtung auf die Oberfläche zu nachweisen, die quantitativ zwar überaus hoch erscheinen, deren Verlauf qualitativ jedoch eine recht gute Deutung der möglichen Abplatzungserscheinungen zuläßt: Die Tatsache, daß die Zugspannungen in Tiefen bis zu etwa 3 Zentimetern nach rd. 25 Minuten erstmalig eindeutige Maximalwerte erreichen, konnte zunächst als Erklärung dafür gelten, warum Abplatzungen von Betonstücken gerade etwa dieser Dickenordnung in gerade einem bestimmten Zeitintervall (der hier allerdings gegenüber der Erfahrung von etwa 15 Minuten auf etwa 25 Minuten verschoben erscheint) auftreten. Zwar ergeben die Zugspannungen in größeren Tiefen zum gleichen Zeitpunkt jeweils größere Werte, doch ist hier der bei der Berechnung nicht berücksichtigte Einfluß der auch in Tiefen von maximal etwa 5 Zentimetern anzunehmenden äußersten Bewehrungslage wirksam, die beträchtliche derartige Spannungen als Querkraft aufzunehmen und somit das Lösen dickerer Betonschichten zu verhindern vermag.

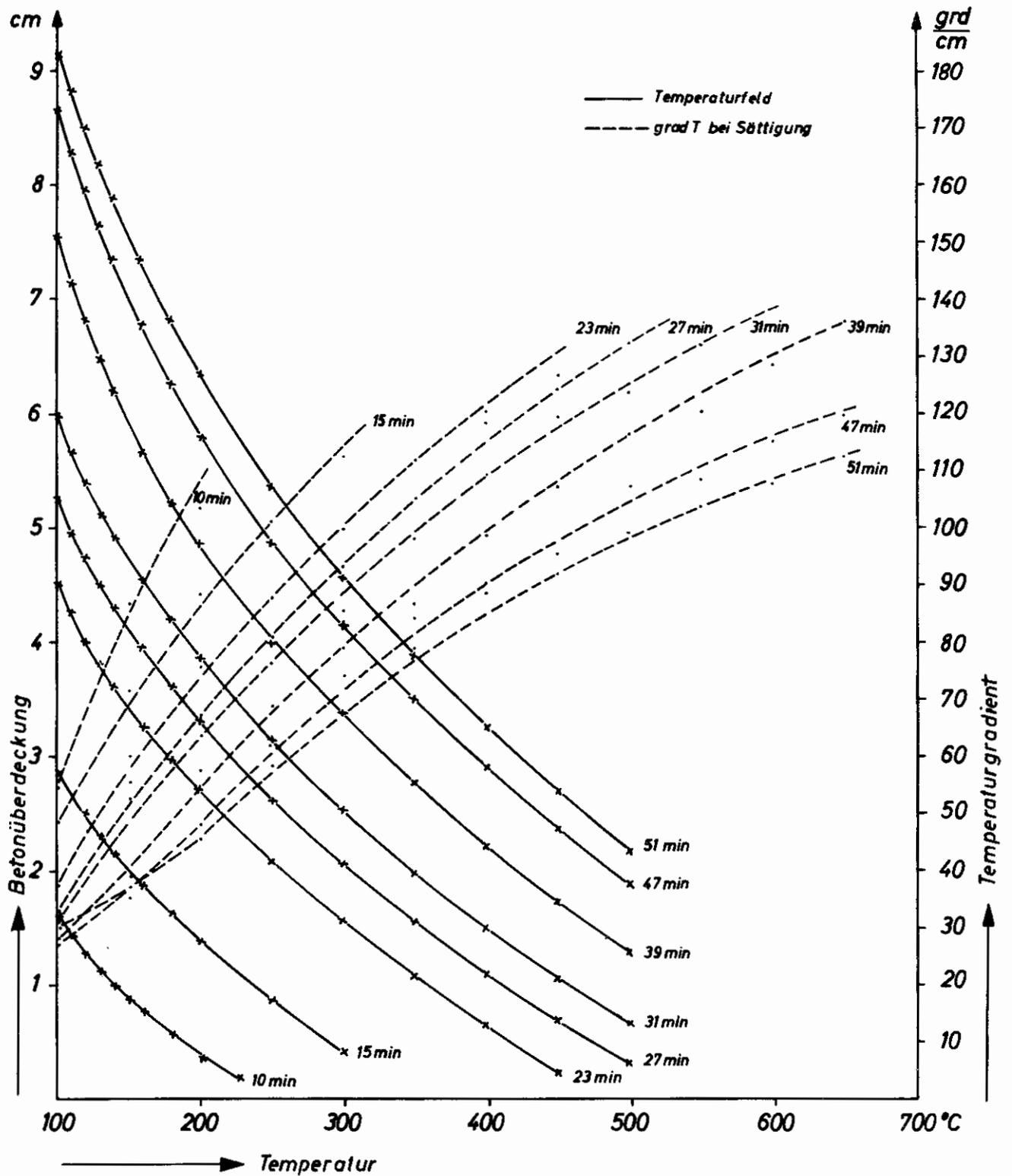
Aus Figur 36, die eine andere Auftragung der in Figur 35 dargestellten Rechenergebnisse zeigt, geht zudem deutlich hervor, daß jedem Zeitpunkt nach Beginn der Beflammung eine bestimmte Überdeckung zugeordnet werden kann, bis zu der die wasserdampf-induzierten Zugspannungen ziemlich rasch ansteigen, um dann bei größeren Überdeckungen unverändert konstant zu bleiben. Auch das konnte, wenigstens qualitativ, als Erklärung dafür gelten, warum die Abplatzungen nicht kontinuierlich und in beliebig dünnen, übereinanderliegenden Lamellen, sondern einmalig und in tellerförmigen Scheiben durchaus ansehnlicher Dicke erfolgen.

Diese ersten, als qualitativer Deutungsversuch ermutigenden Ergebnisse veranlaßten den Autor, nach möglichen Fehlerquellen in den Ansätzen zur Rechnung zu suchen, die den Verlauf der erläuterten Kurven nicht verändern, sondern nur den Ordinatenmaßstab (also die Absolutbeträge der errechneten Zugspannungen) beeinflussen: Zunächst einmal ist die zugrunde gelegte Porengrößenverteilung sicherlich erheblich durch das Vorhandensein der Zuschlagstoffe im Beton abgemindert zu denken – für den Fall, daß diese Zuschlagstoffe gar keine im Vergleich zum umgebenden Zementstein nennenswerte Porosität aufweisen, etwa linear im Verhältnis Zementstein/Gesamtbeton abgemindert. Wie aus den theoretischen Ansätzen sofort hervorgeht, würde eine derartige Abminderung der Porengrößenverteilung gerade den gewünschten Effekt, nämlich eine Abminderung der errechneten Zugspannung bei Beibehaltung des qualitativen Zugspannungsverlaufs mit sich bringen. Des weiteren mußte jedoch auch mit einer in ihrer Form durch das bei der Errechnung hineingesteckte Modell verfälschten Größenverteilung gerechnet werden.

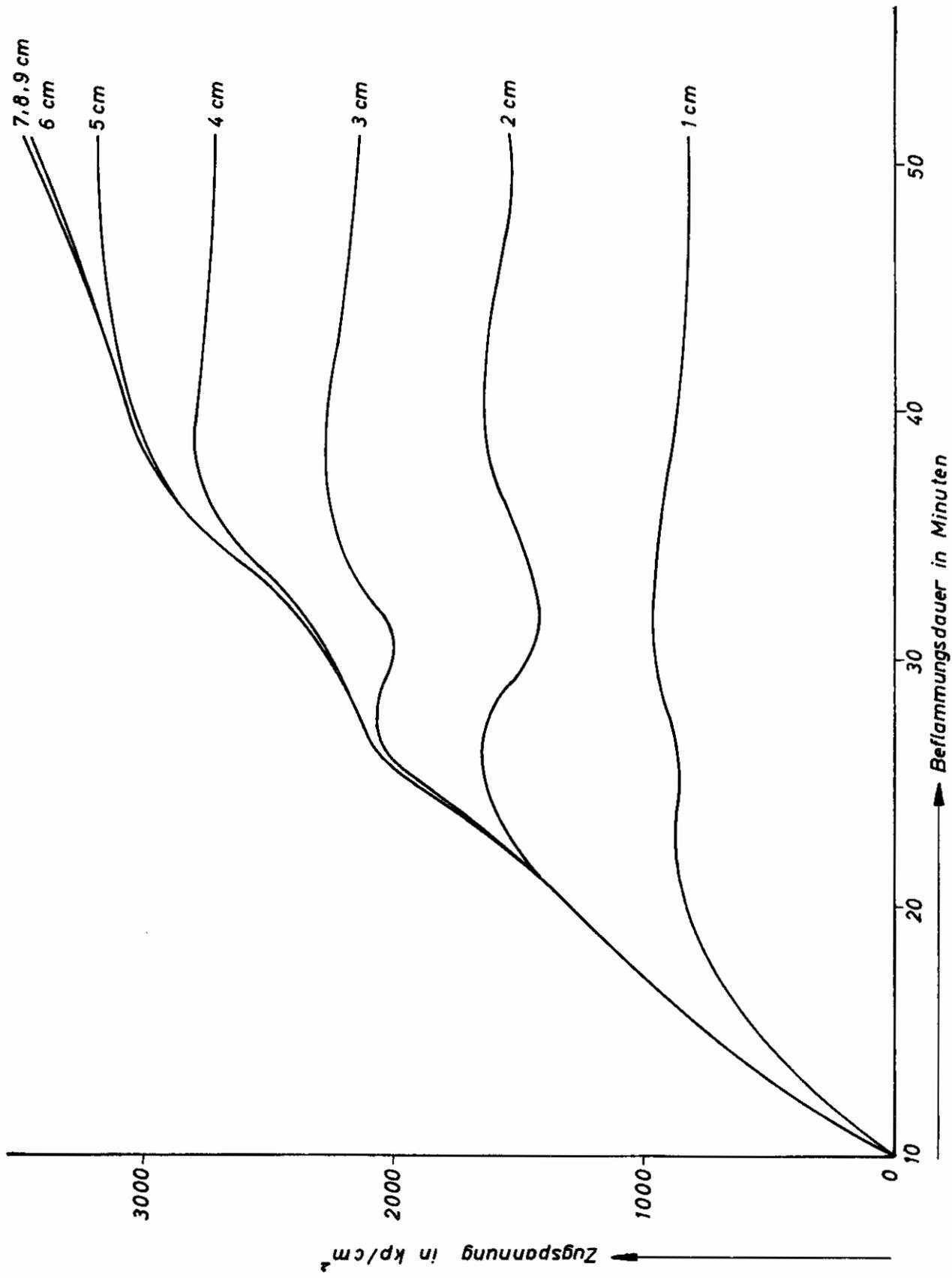
Aus diesem Grunde wurden die in Abschnitt 4.21 angegebenen Messungen mit dem Quecksilberporosimeter an Betonproben durchgeführt, die sämtlich Betonbauteilen entstammen, mit denen "Abplatzungsversuche" durchgeführt worden sind. Ohne die Rechnung, die zu den in Figur 35 und 36 wiedergegebenen Zugspannungsverteilungen führte, nun ausführlich noch einmal mit der empirisch bestimmten Porengrößenverteilung zu wiederholen (was einem Versuch zur Erzielung einer quantitativen Übereinstimmung von Rechnung und Experiment gleichkäme, die, falls überhaupt erzielbar, aufgrund der wenigen dazu bekannten experimentellen Daten ohnehin zunächst als zufällig zu betrachten wäre), kann man bereits überschläglich feststellen, daß eine Abminderung der in den Figuren 35 und 36 angegebenen Absolutbeträge der Zugspannungen um einen Faktor zwischen 5 und 10 anzusetzen ist.

Es bleiben, wie aus Figur 36 ersichtlich, nach etwa 15 Minuten in 1 bis 2 cm Tiefe bei einer geschätzten Abminderung der Zugspannungen um einen Faktor von höchstens 10 immer noch Zugspannungen in der Größenordnung von mindestens 30 bis 50 kp/cm².

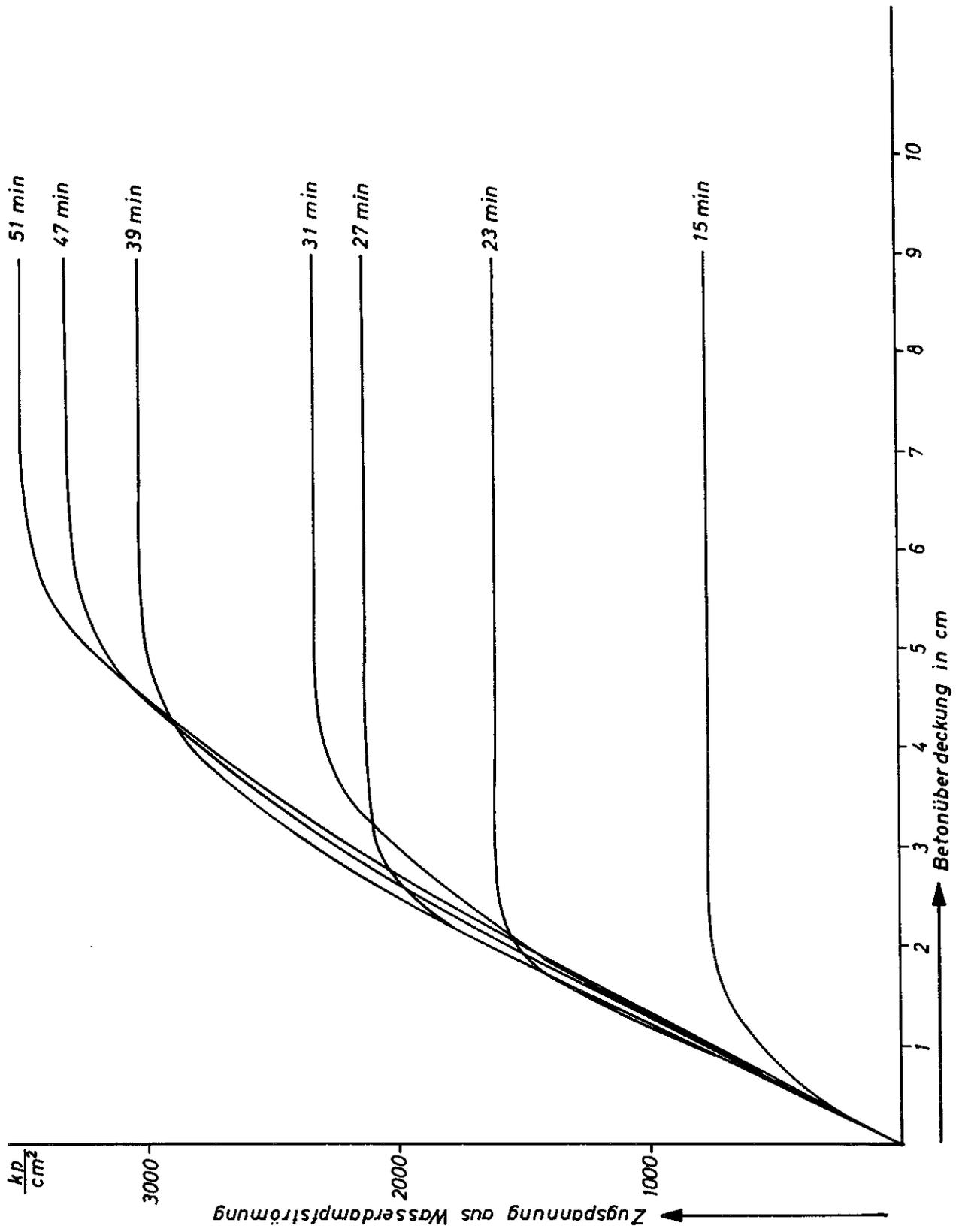
Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß diese Werte sich unter der Annahme ergeben, daß zu Beginn der Beflammung alle Poren bis zur Betonoberfläche mit Feuchtigkeit erfüllt waren. Die Tatsache, daß dem in der Praxis nicht so ist, kann als Mitgrund dafür angesehen werden, daß Abplatzungen so selten beobachtet werden. Der Hauptgrund scheint jedoch darin zu suchen sein, daß die effektive "Temperaturkurve" in praktischen Feuerfällen weit unter der Normkurve liegen wird, die der Rechnung zugrunde lag. Große Vorlaufzeiten mit erhöhten, etwas unter oder oberhalb 100°C liegenden Temperaturen und geringem zeitlichen Temperaturanstieg können sehr wohl zu vorzeitiger völliger Austrocknung der äußeren Betonbereiche und damit zur Verlagerung der sich nach Einsetzen des erhöhten Temperaturanstiegs aufbauenden Zugspannungen in weiter innen liegende Betonbereiche hinein führen, wo bereits die äußersten Bewehrungslagen zur Aufnahme eines Großteils dieser Spannungen in der Lage sein werden.



Figur 34 : Temperaturfeld einer einseitig nach DIN 4102 beflaminten Stahlbetonplatte (nach Bornemann) und zugehörige Gradientenwerte



Figur 35 : Rechnerisch aus dem Temperaturfeld ermittelte Zugspannung im Beton in Abhängigkeit von der Zeit.



Figur 36: Rechnerisch ermittelte Zugspannungsverteilung im Beton

6. Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Die Möglichkeiten für eine einfache Vorhersage des Transportverhaltens von Baustoffen bei Kenntnis der Porositätsdaten

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit den Transporteigenschaften von Baustoffen und behandelt dieses Problem am speziellen Beispiel der Kiesschwerbetone. Sie versucht, die Porositätsdaten als wesentliche Materialeigenschaften zu ermitteln und den Einfluß dieser Daten auf das Verhalten des jeweiligen Baustoffes in seiner Rolle als Medium für Gas-, Feuchtigkeits- und Ionentransportvorgänge zu analysieren.

Die Arbeit hat folgendes ergeben:

1. Die Porengrößenverteilung, die sich mit den zur Zeit zur Verfügung stehenden mechanischen und optischen Methoden ermitteln läßt, zeigt für einen weiten Bereich der Schwerbetonzusammensetzungen nur unwesentliche Schwankungen und kann durch die empirische Beziehung

$$f(r) = 0,001 \cdot r^{-1,87}$$

(Zahlenwertgleichung: r in cm, $f(r)$ in $\text{cm}^{-2} \cdot \text{Å}^{-1}$) recht gut wiedergegeben werden.

2. Das Verfahren zur Bestimmung der Porengrößenverteilung im oberen Porengrößenbereich bis hinab zu Radien von etwa 0,5 Mikrometern (lichtoptisches Verfahren) kann mit einem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Porenzählgerät erheblich vereinfacht werden.
3. Die lichtoptisch nach dem Rosiwal'schen Meßlinienverfahren ermittelten Größenverteilungen sind überaus gut als Anschlußmessungen an mittels Quecksilberporosimeter ermittelte Verteilungen zu verwenden.
4. Die anhand eines theoretischen Modells über das Transportverhalten der Einzelporen und das daraus resultierende Gesamtverhalten des Porensystems abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten der Transportvorgänge lassen sich für den Fall der erstmaligen Austrocknung eines Kiesschwerbetons qualitativ und für die Fälle der Karbonatisierung von unterschiedlichen Schwerbetonen und des als Abplatzen bezeichneten Verhaltens von Schwerbeton unter Feuerangriff auch quantitativ in gute Übereinstimmung mit experimentellen Befunden bringen.
Die dazu herangezogenen experimentellen Daten hat der Autor teils in Langzeitlaborversuchen (Austrocknung), teils im Rahmen von Untersuchungen auf der Baustelle (Karbonatisierung) selbst ermittelt. Die Beobachtungen und Feststellungen über das Abplatzen von Beton unter Feuerangriff wurden ihm freundlicherweise von den Sachbearbeitern im Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau ermöglicht bzw. in anderen Fällen zur Einsicht überlassen.
5. Bei detaillierter Kenntnis der Porositätsdaten eines Schwerbetons einerseits und seiner Lagerungsgeschichte (Klima, Chemie der Atmosphäre und Temperaturverlauf) andererseits scheint eine auch quantitativ befriedigende Vorhersage der Transportvorgänge in ihm aussichtsreich. Die Bedeutung einer solchen Möglichkeit liegt in Anbetracht des Einflusses solcher Transportvorgänge auf Kriech- und Schwinderscheinungen, auf die Korrosion etwaiger Stahleinlagen und auf das Tragvermögen bei Brandbeanspruchung auf der Hand.
6. Wegen der Allgemeinheit der theoretischen Ansätze sollte das gewählte Porositätsmodell mit den sich daraus ergebenden formelmäßigen Schlußfolgerungen bei Kenntnis der einschlägigen Porositätsdaten (Porositätsdaten und Chemie der inneren Oberflächen) auch auf andere Baustoffe zu übertragen sein.

6.2 Künftige Versuchsplanung

Die im Rahmen dieser Arbeit zur Erhärtung der entwickelten Modellvorstellungen über das Transportverhalten von porösen Baustoffen herangezogenen Versuche stellen nur einen Teil eines weit über diesen Rahmen hinausgehenden Gesamtprogramms dar. Ziel dieser Untersuchungen ist eine ins Detail gehende Klärung der Einflüsse der materialbedingten spezifischen Eigenschaften der einzelnen Baustoffe und insbesondere der im Rahmen des Stahlbetonbaus interessierenden Schwerbetone auf das in der vorliegenden Arbeit summarisch skizzierte Verhalten.

Die in Kapitel 5.1 beschriebenen Austrocknungsversuche sollen – zunächst unter Beibehaltung des Versuchskörpertyps und der Versuchsbedingungen – auch auf andere Betonzusammensetzungen und andere Zementgüten und -arten ausgedehnt werden. Eine derartige Versuchsreihe, bei der Zuschlagart, Sieblinie und Zement gegenüber der beschriebenen Versuchsreihe unverändert blieben, der jedoch ein Wasserelementfaktor von 0,8 und damit eine erheblich höhere relative Anfangsfeuchtigkeit zugrundegelegt wurde, ist bereits seit einem halben Jahr in Angriff genommen und wird nach etwa einem weiteren Jahr zum Abschluß kommen. Es ist für die Zukunft jedoch

auch an Versuche zu mehrachsigen Austrocknungsvorgängen an abgeänderten Versuchskörpern gedacht.

Besonderes Augenmerk soll im Rahmen derartiger Austrocknungs- und Wiederbefeuchtungsversuche auch der Frage des Schwind- und Kriechverhaltens von Beton bei gleicher relativer Betonfeuchtigkeit, jedoch variiertes Vorgeschiehtes des Feuchtigkeitshaushalts gewidmet werden. In solchen Versuchen können in die Tiefe gehende, den tatsächlichen physikalischen und chemischen Verhältnissen in dem Porengefüge von Zementstein und Zuschlägen entsprechende Aussagen über das Transportverhalten gewonnen werden. Ein Vergleich mit den gerade in letzter Zeit vorgelegten Theorien über Schwind- und Kriechmechanismen im Zementgel (Ruetz, Glücklich, Ishai, Powers, u.a.) könnte u.U. eine Modifikation der bislang verwendeten Modellvorstellung über das Porengefüge notwendig machen.

Langzeitversuche mit baupraktisch denkbaren Konzentrationen und "Zeitraffertests" mit stark überhöhten Konzentrationen chemisch aggressiver Gase sollen an gezielt hergestellten Betonen Aufschluß über das tatsächliche Fortschreiten der Alkalitätsminderung in den Beton hinein liefern; es ist auch hier dabei zunächst an eine eindimensionale Diffusion gedacht; doch sollen die Messungen mittels Kalomelektroden, Glaselektroden o.ä. elektrochemisch erfolgen. pH-metrische Untersuchungen an Aufschlemmungen sind zunächst nicht geplant, zumal derartige Versuche andernorts in großem Umfang bereits betrieben werden, jedoch - vermutlich wegen der Abhängigkeit von Mahlfeinheit, Aufschlemmkonzentration und anderen Versuchsdetails - keine völlig mit der aus der Baupraxis gewonnenen Erfahrung in Übereinstimmung zu bringende Ergebnisse erbrachten. Statt dessen sollen in parallelen Versuchsreihen periodische Temperatur- und Feuchtigkeitswechsel zusätzlichen Aufschluß über den Einfluß des Außenklimas geben.

Die Studien über die porositätsbedingten Grundlagen des Verhaltens von Beton unter Feuerangriff sind auf der experimentellen Seite bereits seit Jahren fest in einem umfangreichen Versuchsprogramm über Stahlbeton unter Feuerangriff im Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig verankert. Diese Versuche enthalten u.a. auch gezielte Tests zur Überprüfung der Frage, welche Bedeutung dem Feuchtigkeitshaushalt im allgemeinen und der Feuchtigkeitsverteilung, also im Grunde den Porositätsdaten wie Porengrößenverteilung, Porengestalt etc. im Verhältnis zu den anderen erwähnten Einflüssen beigemessen werden kann. An weiteren, speziell dem Feuerproblem unter besonderer Berücksichtigung von Abplatzungserscheinungen gewidmeten Veröffentlichungen wird zur Zeit gearbeitet. Diese Arbeiten haben vornehmlich die Erörterung der bauingenieurlichen Aspekte dieser Fragen zum Ziel. Auch die in dieser Arbeit beiseite gelassene Frage nach den mineralogischen und chemischen Gesichtspunkten des Verhaltens von Schwerbetonen bei erhöhten Temperaturen soll in mikroskopischen und kalorischen Studien weiter verfolgt werden.

Ein letzter Abschnitt des gesamten geplanten Versuchsprogramms soll sich den elektrischen Transportphänomenen in Schwerbetonen widmen. Während Leitfähigkeitsmessungen zusätzlichen Aufschluß über den Füllungsgrad des Porensystems mit kondensierter Flüssigkeit in Abhängigkeit vom Außenklima liefern sollen, werden spezielle Untersuchungen zur Abhängigkeit der Wechselstromleitfähigkeit von der Frequenz des verwendeten Meßstroms eine Klärung der Frage herbeiführen, ob parallel zur elektrolytischen Ionenleitung in den flüssigen Phasen des Betons noch mit einer anteiligen Kristalleitfähigkeit zu rechnen ist und welches Ersatzschaltbild für die Gesamtleitfähigkeit eines mehr oder minder stark ausgetrockneten Betonelementes ggf. angenommen werden kann.

Ein befriedigendes, weil bei aller Abstraktion doch hinreichend wirklichkeitsnahes Vorstellungsgebäude vom Ablauf der baupraktisch interessierenden Transportvorgänge wird sich erst nach Abschluß eines wenigstens den Rahmen der eben skizzierten Versuchsreihen umfassenden Programms konstruieren lassen.

Literatur-Verzeichnis

1. Winsel, A.: Statistisches Modell einer Gas-Diffusionselektrode, Advanced Energy Conversion, Bd.3, S.677-708, Pergamon-Press 1963
2. Hill, R.D.: A study of pore-size distribution of fired clay bodies, Transactions of the British Ceramic Society, Band 59, 1960, S.189-212
3. z.B.: Pihlajavaara, S.E.: Notes on the Drying of Concrete, The State Institute For Technical Research, Finland, Tiedotus, Sarja III - Rakennus, 74 Helsinki 1963
4. z.B.: Powers, T.C., Mann, H.M., Copeland, L.E.: Flow of Water in Hardened Portland Cement Paste, PCA Bulletin 106, Juli 1959
5. Czernin, W.: Zement-Chemie für Bauingenieure, Bauverlag Wiesbaden 1960
6. Wischers, G.: Physikalische Eigenschaften des Zementsteines, Betontechnische Berichte 1961, S.199-213, Betonverlag Düsseldorf
7. Wesche, K.: Der Einfluß der Zementsteinporen auf die Widerstandsfähigkeit von Beton im Seewasser, DAfStb, Heft 168, 1965
8. Schäfer, A.: Frostwiderstand und Porengefüge des Betons, DAfStb, Heft 167, 1964
9. Hollemann, A.F., Wiberg, E.: Lehrbuch der anorganischen Chemie, Walter de Gruyter u. Co, Berlin 1956
10. Landolt-Börnstein-Roth-Scheel: Physikalisch-chemische Tabellen, Berlin 1923 und später
11. Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland/Ohio, (43.Auflage)
12. Chemical Engineer's Handbook
13. Franke, H.: Lexikon der Physik Franckh'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1959
14. Pilny, F.: Betondehnungen durch Feuchtigkeit, Zement und Beton Nr.30, 1964
15. Nishi, T.: Outline of the studies in Japan regarding to the neutralization of alcali (or carbonation) of concrete, (unveröffentlicht)
16. Hütte I Des Ingenieurs Taschenbuch, Theoretische Grundlagen, 28. Auflage, Wilhelm Ernst, Berlin 1955
17. Mikhail, R.Sh., Copeland, L.E., Brunauer, St.: Pore Structures and Surface Areas of Hardened Portland-Cement-Pastes by Nitrogen Adsorption Canadian Journal of Chemistry, Band 42, Nr.2, S.426-438, Februar 1964
18. Schäfer, A.: Über den Frost- und Tausalz-widerstand von Beton, Vortrag auf der Tagung des Vereins Deutscher Zementwerke, Hamburg 1964

19. Schäfer, A.: Die Bestimmung des Luftporengehaltes im Beton, *Betontechnische Berichte* 1963, S.127-136, Betonverlag Düsseldorf
20. Kroone, B., Crook, D.N.: Studies of pore-size distribution in mortars, *Magazine of Concrete Research*, Band 13, Nr.39, 1961
21. Kroone, B., Crook, D.N.: Further studies of pore-size distribution in mortars, *Magazine of Concrete Research*, Band 14, Nr.40, 1962
22. Monfore, G.: A small probe-type gage for measuring relative humidity, *Journal of PCA Research and Development*, Lab.5 (1963), S.41-47
23. Kordina, K., Waubke, N.V.: Untersuchungen an 20 Jahre alten Spannbetonträgern aus Tonerdeschmelzzementbeton, *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, Band 41,(1964), Heft 9, S.570-575
24. Kordina, K.: Das Verhalten von Stahlbeton- und Spannbetonbauteilen unter Feuerangriff, *Beton-Herstellung Verwendung*, 13, 1963, S.11-18 und 81-84
Beton-Verlag Düsseldorf
25. Meyer-Ottens, C.: Vortrag auf dem Symposium des ad-hoc-Komitees "Spannbeton unter Feuerangriff", Braunschweig, Juni 1966
26. Bornemann, P.: Grundlagen für die Bemessung der Feuerwiderstandsdauer von Stahlbetonplatten, *Dissertation TH Braunschweig* 1964

Zusammensetzung des für die Austrocknungsversuche verwendeten Betons:

$$w_z \approx 0,54$$

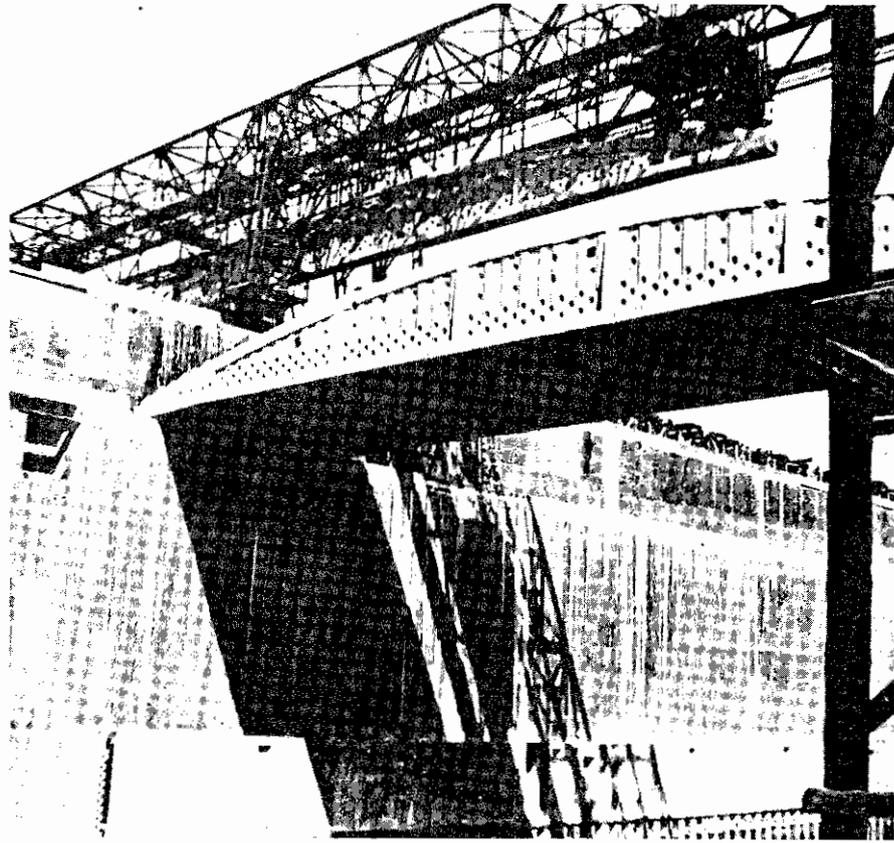
$$215 \text{ l Wasser/m}^3$$

$$400 \text{ kg Zement PZ 275/m}^3$$

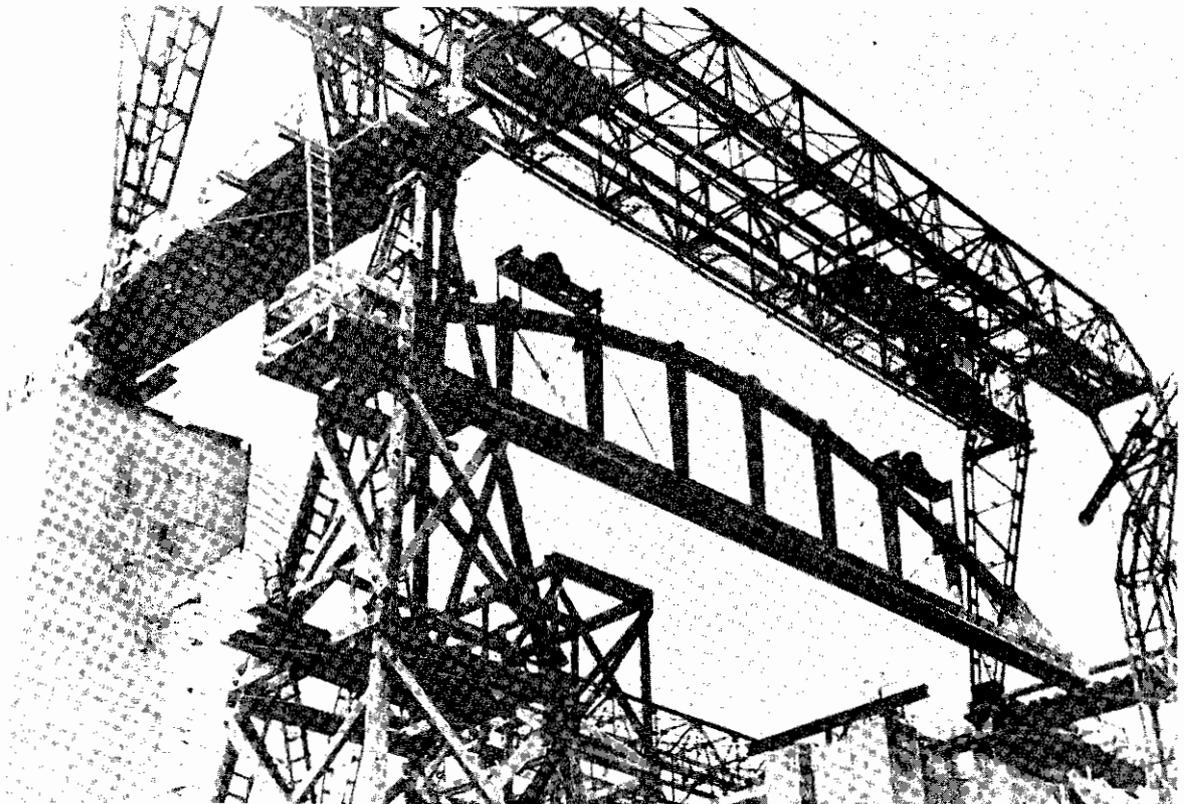
$$1800 \text{ kg Weserkies/m}^3$$

| | | |
|-------------------------------------|--------|------------|
| Korngrößenverteilung des Zuschlags: | 396 kg | 0 - 3 mm |
| | 324 kg | 3 - 7 mm |
| | 414 kg | 7 - 15 mm |
| | 660 kg | 15 - 30 mm |

Anlage 2



Anlage 3: Aufnahme vom 1. Bauabschnitt der Hamburger Bunker *)



Anlage 4: Aufnahme vom 1. Bauabschnitt der Bremer Bunker *)

*)Die diesen Kopien zugrunde liegende Originalaufnahme entstammt dem Archiv der Firma Wayss u. Freytag KG.

Die in der vorstehenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen wurden in den Jahren 1963 bis 1965 am Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig durchgeführt.

Herrn Professor Dr.-Ing. K.Kordina als Leiter dieses Instituts verdanke ich die Möglichkeit zu diesen Arbeiten sowie eine Reihe von wertvollen Anregungen und Diskussionsbeiträgen.

Den Herren Professoren Dr.-Ing. H.Lehmann und Dr.rer.nat. H.W.Hennicke danke ich für die freundliche Erlaubnis zur Durchführung der Messungen am Quecksilberporosimeter im Institut für Steine und Erden der Bergakademie Clausthal-Zellerfeld.

Durch finanzielle Zuschüsse zu einem Teil der Experimente und zur Entwicklung des beschriebenen Porenzählgerätes hat der Verein Deutscher Zementwerke e.V. diese Arbeit dankenswerterweise erheblich gefördert.

Mein Dank gilt auch den zahlreichen Mitarbeitern des Instituts für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, die mir bei der Durchführung der Versuche und vor allen Dingen bei der Anfertigung des Manuskripts geholfen haben.