

FFG Collective Research

Forschungsprojekt LumAConM

Hochauflösende, bildgebende Messanalytik für mineralische Baustoffe

2020-2024

Endbericht

Verfasser:innen (alphabetisch): Isabel Galan^{1,2}, Cyrill Grengg², Joachim Juhart¹, Isabella Klimczyk^{1,2}, Torsten Mayr³, Florian Mittermayr^{1,4}, Bernhard Müller³, Marlene Sakoparnig¹, Karl Leonard Sterz³

¹TU-Graz, Institut für Materialprüfung und Baustofftechnologie

²TU-Graz Institut für angewandte Geowissenschaften

³TU-Graz, Institut für Analytische Chemie und Lebensmittelchemie

⁴Uni Innsbruck, Materialtechnologie Innsbruck

18.12.2024

Inhalt

1. Zielerreichung und Projektstatus.....	2
2. Durchgeführte Arbeiten im Berichtszeitraum.....	3
2.1. Projektleitung.....	3
2.2. Wissenschaftliche Leitung.....	4
2.3. Sensormaterialien.....	4
2.4. Messmethodik.....	6
2.5. Prozessverständnis u. Labortests.....	11
2.6. Applikation u. Feldversuche.....	17
2.7. Empfehlungen für die Praxis.....	22
3. Erläuterung von wesentlichen Änderungen bei den Kosten.....	25
4. Beitrag der Projektergebnisse zur Nachhaltigkeit.....	25
5. Veröffentlichungen.....	26

1. Zielerreichung und Projektstatus

Das übergeordnete Ziel des Projekts bestand in der Entwicklung und Anwendung innovativer analytischer Methoden zur präziseren Messung von pH-Werten und des Chloridgehalts in mineralischen Baustoffen. Dies leistet einen wesentlichen Beitrag zur Entwicklung und Testung neuer, nachhaltiger Baustoffe. Die auf optischen Sensoren basierenden Methoden erlauben eine hochauflösende Bestimmung des pH-Wertes, auch mittels bildgebender Verfahren. Darüber hinaus wurde eine faseroptische Methode zur Bestimmung des Chloridgehalts in Betonbohrmehl entwickelt. Im vierten Forschungsjahr wurden diese Methoden weiterentwickelt und sowohl im Labor an Mörteln und Betonen als auch bei Feldmessungen an Beton erfolgreich angewendet. Dies erfolgte durch die Entwicklung neuer und optimierter Farbstoffe sowie deren Implementierung in verschiedene Sensoren. Die Weiterentwicklung der Messmethodik und die neuartigen Ansätze zur Farbstoffintegration in unterschiedliche Sensorsysteme ermöglichten völlig neue Einblicke in das Verhalten und die Eigenschaften von mineralisch gebundenen Baustoffen, insbesondere Beton.

Die neue pH-Messmethodik ermöglicht eine zeitaufgelöste Erfassung des pH-Werts während der Zementhydratation. Vom Zeitpunkt der Wasserzugabe bis zur vollständigen Erhärtung des Zementsteins können die pH-Änderungen in Echtzeit verfolgt werden. Diese Methode bietet neue Einblicke in die chemischen und mineralogischen Prozesse der Zementhydratation, die zuvor nicht zugänglich waren. Die gewonnenen Erkenntnisse liefern neues Grundlagenwissen können aber auch die Baustoffindustrie bei der Optimierung neuer klinkerreduzierter Zemente und Betone unterstützen.

Darüber hinaus wurde die pH-Messmethodik im Rahmen mehrerer Karbonatisierungsstudien an zementgebundenen Baustoffen evaluiert und mit Standardmethoden wie der

Phenolphthalein-Methode (PHPHT) verglichen. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass sowohl die oberflächenbasierten als auch die bohrmehlbasierten Messmethoden den durch Karbonatisierung verursachten Abfall des pH-Wertes zuverlässig detektieren. Ein wesentlicher Vorteil der bildgebenden Messmethoden ist die Möglichkeit einer hochauflösenden, orts aufgelösten Bestimmung des pH-Wertes. Im Gegensatz dazu erlaubt die für Beton übliche PHPHT-Färbungsmethode lediglich eine grobe Unterscheidung von zwei pH-Bereichen, die durch den Farbumschlag von violett zu farblos angezeigt wird, ohne eine präzise Ortsauflösung zu ermöglichen. Die Vergleichsmessungen zeigten, dass der Umschlagspunkt der PHPHT-Methode nicht immer bei demselben pH-Wert auftritt und dass diese Methode von weiteren Materialeigenschaften beeinflusst wird. Die mit der PHPHT-Methode ermittelte sogenannte „Karbonatisierungstiefe“ liefert meist eine gute Indikation dafür, wie weit CO_2 bereits in den Baustoff eingedrungen ist. Wie in weiteren Abschnitten dieses Berichts erläutert, zeigten sich jedoch teils erhebliche Abweichungen bei den pH-Werten am Umschlagspunkt der PHPHT-Methode. Darüber hinaus wurden auch in den mit der PHPHT-Methode als karbonatisiert identifizierten Bereichen signifikante Schwankungen der pH-Werte festgestellt, die beispielsweise vom Klinkergehalt abhängen.

Daher sollte in zukünftigen Projekten dringend untersucht werden, bei welchem pH-Wert in verschiedenen Betonen – insbesondere in zukünftigen klinkerarmen Betonen – die Initiierung der Stahlkorrosion erfolgt.

Zusätzlich zur hochauflösenden pH-Messung im Labor wurde ein Messaufbau mit pH-Sensoren entwickelt, der pH-Profilmessungen direkt im Feld ermöglicht. Dieses Konzept wurde erfolgreich an mehreren Bauwerken demonstriert und validiert.

Auch die Chloridsensoren wurden optimiert und für den Einsatz im Feld angepasst. Dabei wurde die Probenvorbereitung zur Extraktion des Bohrmehls sowie die anschließende Messung des wasserlöslichen und gebundenen Chloridgehalts weiterentwickelt. Die Messungen des Chloridgehalts an Betonen zeigen sowohl im Labor als auch im Feld eine exzellente Übereinstimmung mit der standardisierten Referenzmethode.

Die neu entwickelten Methoden erlauben eine relativ genaue Bestimmung des pH-Wertes sowie die Erfassung des Gehalts an wasserlöslichem und gebundenem Chlorid direkt vor Ort und in kurzer Zeit. Präzisere Messungen werden dann im Labor durchgeführt.

Mithilfe der neu entwickelten optischen Sensoren für pH und Chlorid sowie durch deren Kombination mit etablierten Analysemethoden konnte ein vertieftes Verständnis über die unterschiedlichen Einflüsse auf mineralische Baustoffe gewonnen werden. Die Sensoren trugen zur Evaluierung der Auswirkungen sowohl interner (Materialeigenschaften) als auch externer (Umweltbedingungen) Faktoren bei.

Sie lieferten neue Erkenntnisse über den Einfluss des Klinkergehalts, der CO_2 -Konzentration und der Luftfeuchtigkeit auf die Karbonatisierung. Zudem wurden wichtige Zusammenhänge zwischen Karbonatisierung, der Verteilung von Chlorid und der Wirkung von Zusatzstoffen aufgezeigt.

Die Ziele des Projekts wurden somit vollumfänglich erreicht.

2. Durchgeführte Arbeiten im Berichtszeitraum

2.1. Projektleitung

Im gegenständlichen Projektzeitraum wurden die Treffen aller Projektpartner, die Zwischensitzungen, die Kurzberichte für die ÖBV-Vorstandssitzungen und entsprechende

Präsentationen erstellt. Weiters wurde die kaufmännische Koordination des Projektkonsortiums kontinuierlich betreut und abgewickelt.

2.2. Wissenschaftliche Leitung

Das Projekt wurde intern, wissenschaftlich, inhaltlich und terminlich koordiniert. Die institutsübergreifende Zusammenarbeit wurde etabliert, die Planung und Steuerung sowie administrative Abwicklung des Projektes bei den wissenschaftlichen Partnern wurde umgesetzt.

2.3. Sensormaterialien

Ziel dieses Arbeitspaketes war die Erforschung und Synthese neuer Sensormaterialien für pH und Chloridmessungen an mineralischen Baustoffen. Die im Antrag beschriebenen Arbeitsschritte wurden fast vollumfänglich entsprechend dem im Antrag beschriebenen Arbeitsplan durchgeführt. Zentrale Ergebnisse sind im folgenden Abschnitt zusammengefasst:

Fertigung von verbesserten pH Sensorfolien

Aufgrund der unzureichenden Basenstabilität des ursprünglichen Farbstoffes mit pK_s 10,3 wurden bereits im 3. Forschungsjahr stabilere Farbstoffe entwickelt. Diese wurde im 4. Forschungsjahr getestet und in Sensorfolien eingebaut. Speziell wurde die Eignung für den Einsatz in Sensorfolien für einen erweiterten pH-Bereich (Multi-Farbstoff-System) überprüft. Das Ziel wurde somit erreicht: Es steht nun grundlegendes Wissen zur Verfügung, um geeignete Farbstoffe für die Messung des pH-Wertes in Beton und anderen mineralischen Baustoffen einzusetzen.

Weiterentwicklungen zu Cl-Sensoren

Das Ziel des Arbeitspakets, bezogen auf Chloridmessungen, war, verbesserte Chlorid-sensitive Farbstoffe zu erforschen.

Lucigenin ist ein kommerziell erhältlicher Farbstoff, der für viele unterschiedliche Anwendungen bereits genutzt wurde. Ein Vorteil des Farbstoffes ist eine hohe Chloridsensitivität und eine ausreichend hohe Quantenausbeute. Dieser Farbstoff wurde erfolgreich in ein optimiertes PAN-Polymer, gemeinsam mit einer intern entwickelten Ruthenium-Referenz, immobilisiert. Dadurch konnte ein Sensormaterial hergestellt werden, das mittels "dual lifetime-referencing" Chloridkonzentrationen messen kann, wie sie nach der Extraktion aus Betonproben zu finden sind. Da *Lucigenin* eine gewisse Querempfindlichkeit gegenüber anderen Ionen besitzt, muss die Ionenstärke / Leitfähigkeit entsprechend eingestellt werden. Da der Farbstoff im hohem pH-Bereich geringere Stabilitäten aufweist, müssen die zu messenden wässrigen Lösungen auf einen pH-Wert < 7.0 gebracht werden. Der Sensor kann für die Bestimmung von wasserlöslichem Chlorid als auch Gesamtchlorid, je nachdem wie die Probe (Bohrmehl) behandelt wird, verwendet werden. Dies wurde anhand verschiedener Betonproben, welche in 3% NaCl Lösung gelagert wurden, demonstriert. Wie in Abbildung 2.3.1 gezeigt, wurden Messwerte, die mit Chlorid-sensitiven Farbstoffen erzeugt wurden, den Referenzmesswerten (titrimetrische Analyse) für wasser- und säurelösliches Chlorid gegenübergestellt.

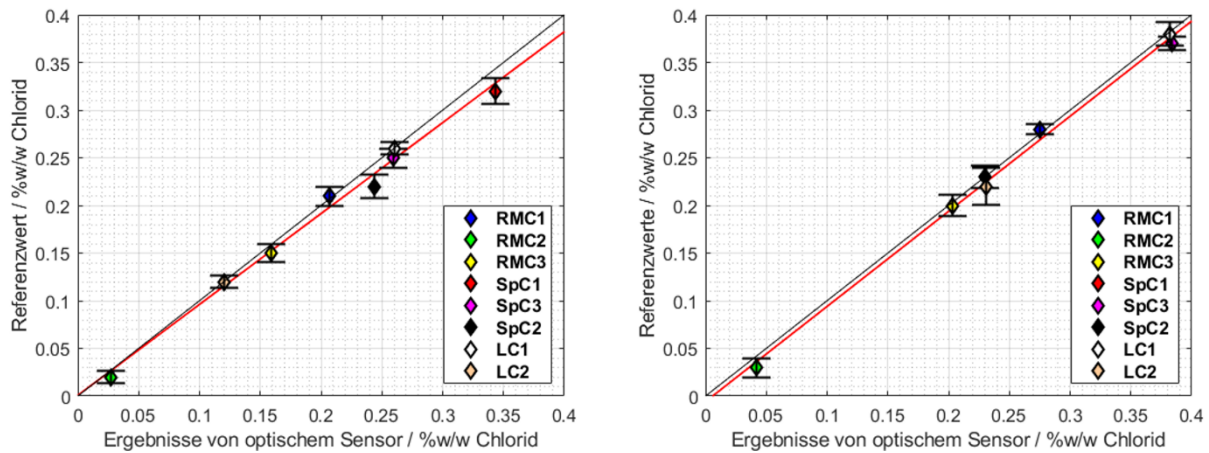


Abbildung 2.3.1: Gehalt an wasserlöslichem Chlorid (links) und Gesamtchloridgehalt (rechts) von verschiedenen Betonproben und der Vergleich mit der Standardmethode (Titration mit Silbernitrat); RMC Transportbetone; SpC Spritzbetone; LC Betone im Labor hergestellt.

Das Sensormaterial für die Chloridmessung wurde von Grund auf neu entwickelt, wobei praktische Fragestellungen wie Querempfindlichkeit, Säurestabilität und die Chloridextraktion aus Betonproben adressiert wurden. Das Sensormaterial ist in der Lage, Chloridkonzentrationen in einem Bereich von etwa 0 bis 50 mM aufzunehmen. Daher war es erforderlich, deutlich weniger Wasser bzw. Essigsäure für die Extraktion zu verwenden als bei der potentiometrischen Titration. Es stellte sich heraus, dass die Chloridextraktion dennoch vollständig erfolgt. Der größte zeitliche Aufwand bei der Entwicklung der optischen Chloridsensorik resultierte aus der Dauer der Herstellungsschritte und der Probenvorbereitung.

Wie zuvor demonstriert (Abbildung 2.3.1), konnte mit dem Farbstoff Lucigenin erfolgreich ein Sensor ausgestattet werden, der sowohl die Messung von wasserlöslichem Chlorid als auch von Gesamtchlorid in aufgeschlammten Betonbohrmehlproben zuverlässig ermöglicht. Trotz der Vorteile von Lucigenin, wie der kommerziellen Verfügbarkeit, Chloridsensitivität und ausreichenden Messgenauigkeit, sind weitere Verbesserungen wünschenswert. Dazu gehören beispielsweise die Möglichkeit einer Anregung mit rotem Licht, eine höhere Quantenausbeute, eine stärkere Absorptionsbande im sichtbaren Bereich, eine verbesserte Basenstabilität sowie eine geringere Querempfindlichkeit gegenüber anderen Anionen. Zur Verbesserung dieses Farbstoffs steht nur begrenzte Literatur zur Verfügung, weshalb verschiedene weitere Farbstoffe entwickelt wurden, die das allgemeine Verständnis von chloridsensitiven Farbstoffen erheblich erweiterten. Zwei der hergestellten Farbstoffe, Acridinium und Perylenium, zeigen in entscheidenden Aspekten eine bessere Eignung für potenzielle Chloridmessungen im Vergleich zu Lucigenin.

Die Entwicklung dieser Farbstoffe gestaltete sich als anspruchsvoller Prozess, da nur wenige Struktur-Eigenschaft-Korrelationen für chloridsensitive Farbstoffe bekannt sind. Dabei stellte sich heraus, dass die Chloridsensitivität eine äußerst schwer vorhersagbare Eigenschaft ist – deutlich schwerer als spektrale oder Löslichkeitseigenschaften. Fortschritte konnten erzielt werden, indem eine Vielzahl von Ergebnissen systematisch analysiert und ausgewertet wurden.

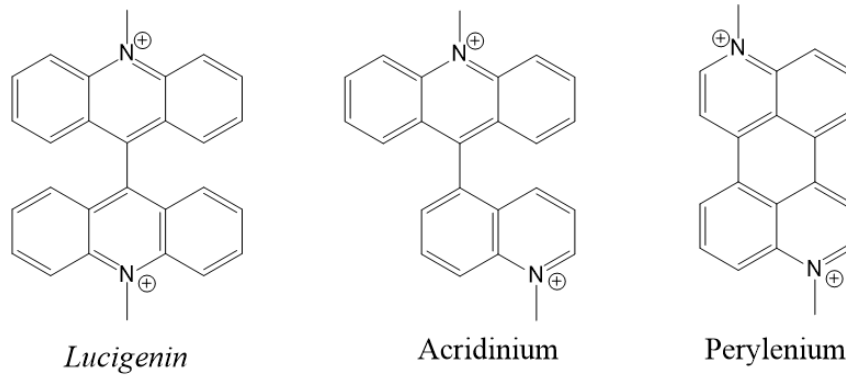


Abbildung 2.3.2: Chemische Strukturen der chloridsensitiven Farbstoffe *Lucigenin*, *Acridinium* und *Perylenium*

Im Gegensatz zu *Lucigenin* weist der Farbstoff *Acridinium* keine Querempfindlichkeit gegenüber der Ionenstärke auf. Ähnlich wie *Lucigenin* kann auch *Acridinium* in einem PAN-artigen Polymer photoimmobilisiert werden und zeigt eine vergleichbare Helligkeit. Zwar ist die Chloridsensitivität von *Acridinium* geringfügig niedriger als die von *Lucigenin*, jedoch sind die Unterschiede so gering, dass sie in der Praxis vernachlässigbar sind. Der entscheidende Vorteil von *Acridinium* besteht darin, dass der Einfluss der Ionenstärke vollständig ignoriert werden kann, ohne die Genauigkeit der Messergebnisse zu beeinträchtigen. Dies eröffnet die Möglichkeit einer vereinfachten Probenvorbereitung und trägt zu einer höheren Präzision der Ergebnisse bei. Der Farbstoff *Perylenium* zeigt eine um 410% höhere Helligkeit im sichtbaren Spektralbereich im Vergleich zu *Lucigenin*, durch eine Quantenausbeute von circa 97% und starken Absorptionsbanden im sichtbaren Spektrum des Lichts (über 400 nm). Die Helligkeit korreliert direkt mit der Intensität eines Sensorfilms mit dem entsprechenden Farbstoff und eine hohe Intensität führt zu geringerem Rauschen und genaueren Ergebnissen. Der Farbstoff *Perylenium* ist, wie *Lucigenin*, immobilisierbar in PAN-artigen Polymeren. Weiterhin besitzt der Farbstoff *Perylenium* keine Einfachbindung und damit ist zu erwarten, dass der Farbstoff auch in alkalischer Umgebung anwendbar ist.

Mit dem bereits kommerziell verfügbaren Farbstoff *Lucigenin* konnte der erste erfolgreiche Nachweis für die Eignung der optischen Sensorik zur Messung von wasser- und säurelöslichem Chlorid in Beton erbracht werden. Im Laufe des letzten Forschungsjahres wurden zudem zwei vielversprechende Farbstoffe entwickelt, die in Folgeprojekten oder durch Industriepartner in geeigneten Sensorsystemen eingesetzt werden könnten.

2.4. Messmethodik

Evaluierung der pH Messsysteme

Im abschließend Projektjahr wurden alle bisher entwickelten pH-Messsysteme eingehend evaluiert. Dabei wurden sowohl unterschiedliche Referenzierungstechniken (time-domain DLR vs. phase-domain DLR) als auch unterschiedliche Arten der Probenvorbereitung in einer umfangreichen Studie verglichen. Als Testmaterial dienten 10x10x10cm Mörtelproben (CEM I, CEM II & CEM III, mit jeweils 0%, 30% und 60% Hüttensandgehalten) die auf 5 Seiten mit Harz beschichtet und für bis zu 200 Tagen bei 3% CO₂ Beaufschlagung (57% relative Feuchtigkeit, 20 °C) von einer Seite karbonisiert wurden. Der schematische Ablauf ist in Abb. 2.4.1 dargestellt; weiter Erklärungen siehe 2.5 Abschnitt „Zusammenfassende Ergebnisse zur

Korrelation zwischen pH-Wert und Chloridverteilung“. Die Entwicklung des pH-Wertes wurde anschließend durch Messungen an der Oberfläche des Querschnitts mittels Imaging, optischer Sonde, Phenolphthaleinfärbung (PHPHT) und potentiometrischer Oberflächenmessung ermittelt. Ein Teil der Messungen wurde durchgeführt, nachdem die Poren mittels Vakuum mit Wasser gesättigt worden waren. Zusätzlich wurden aus den Würfeln mit einem Profil-Grinder (Fräser) Fraktionen von Bohrmehl in Millimeterabständen gewonnen. Diese Fraktionen wurden anschließend aufgeschlämmt und mit potentiometrischen sowie optischen pH-Sonden vermessen.

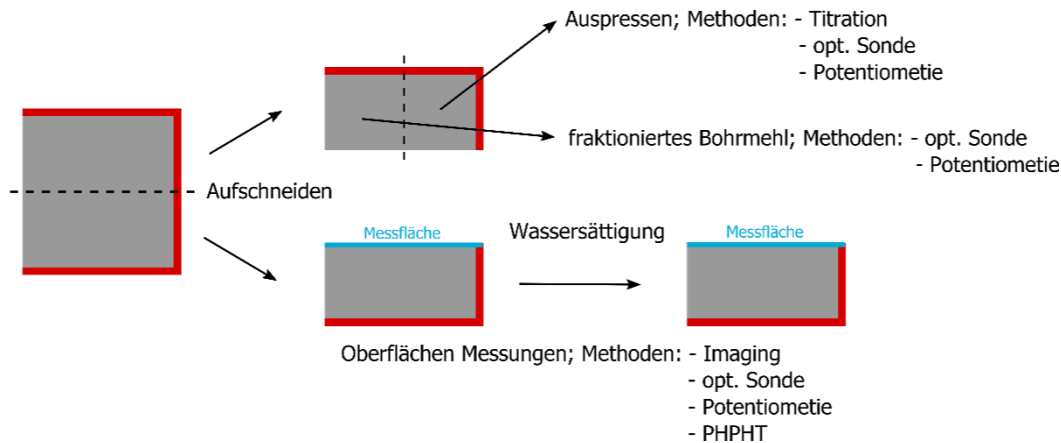


Abbildung 2.4.1: Schematischer Ablauf der Probenherstellung und Gewinnung zum Vergleich der verschiedenen Messmethoden.

Die bestimmten pH-Werte der Farbstoff-Sensor-basierten Methoden stimmen gut untereinander überein. Die erhaltenen pH-Profile geben den exakten Verlauf des pH-Wertes wieder. Die Punktmessungen mittels optischer Sonde lieferten weitgehend dieselben Ergebnisse wie das Imaging an wassergesättigten Proben. Im Gegensatz dazu zeigte die elektrochemische Methode mit der Surface-Elektrode abweichende Werte im Vergleich zu den optischen Methoden. Mit der Surface-Elektrode war es nur möglich, anhand der gemessenen pH-Werte zwischen karbonatisierten und nicht karbonatisierten Bereichen zu unterscheiden, ähnlich wie beim PHPHT-Verfahren (siehe Abb. 2.4.2).

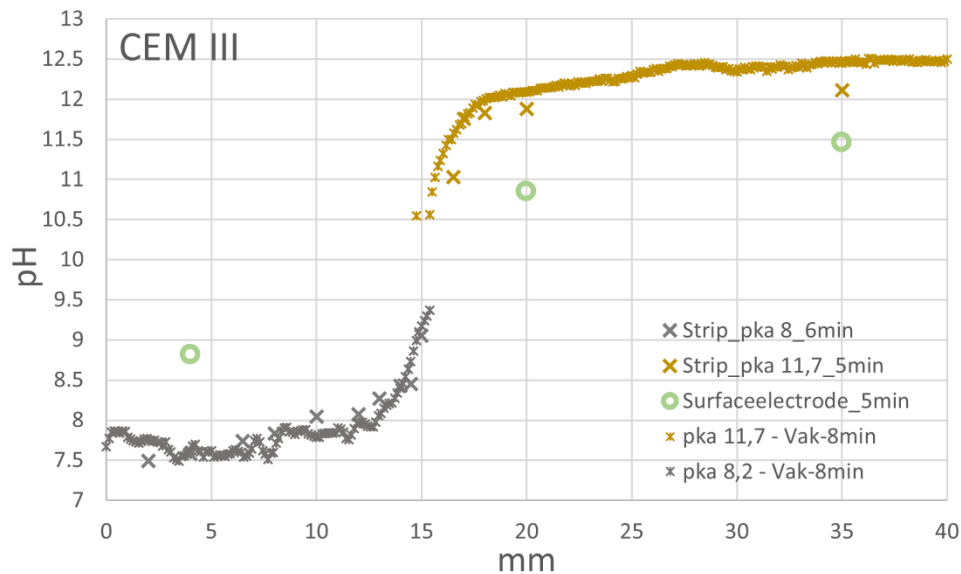


Abbildung 2.4.2: Vergleich der angewandten oberflächenbasierten Methoden anhand der Messungen an einem CEM III-Mörtel nach ca. 5–8 Minuten Äquilibration. Die oberflächlichen Punktmessungen mittels optischer Sonde (Strip) liefern im Wesentlichen dasselbe Ergebnis wie das Imaging. Das Imaging nach vorheriger Wassersättigung der Poren (Vak) zeigt die größte Spreizung der pH-Werte zwischen karbonatisierten und nicht karbonatisierten Bereichen. Im Gegensatz dazu liefert die potentiometrische Oberflächensonde (Surface-Elektrode) mit einem Durchmesser von 8 mm eine deutlich geringere Spreizung.

Die Bohrmehl-basierten Messungen zeichnen sich durch ihre hohe Stabilität aus. Sie wurden mit optischen Sonden, durchgeführt. Zunächst wurden verschiedene Mischungsverhältnisse von Bohrmehl in einer Lösung von 150 mM Kaliumchlorid suspendiert, untersucht. Die gemessenen pH-Werte der Bohrmehlfractionen aus dem karbonatisierten bzw. nicht karbonatisierten Bereich sind in Tabelle 2.3.1 angegeben. Die Werte sind in den ersten 15 min sehr stabil. Nach einer Stunde ist eine Abweichung von <0.1 pH Einheiten festzustellen. Der Verdünnungsfaktor hat einen Einfluss auf die pH-Werte: Je stärker die Suspension verdünnt wird, desto höher sind die pH-Werte im karbonatisierten Bereich und desto niedriger im nicht karbonatisierten Bereich. Dies kann durch die geringere Pufferkapazität erklärt werden. Für die Feldversuche (siehe Abschnitt 2.6) wurde ein Verhältnis von 1:4 gewählt, da dieses Verhältnis auch für die Messungen zur Chloridbestimmung verwendet wurde und sehr viskose Suspensionen zu einer erhöhten Beanspruchung der optischen Sensoren führen.

Tabelle 2.3.1: Einfluss des Mischungsverhältnisses und der Zeit auf den optisch gemessenen pH-Wert von karbonatisiertem und nicht karbonatisiertem Bohrmehl.

Verhältnis CEM III : KCl-Lsg	karbonatisiert		nicht karbonatisiert	
	5min	15min	8min	15min
2 : 1	10,58	10,67	12,70	12,67
1 : 1	10,69	10,73	12,73	12,79
1 : 4	10,99	11,02	12,67	12,65
1 : 9	11,08	11,12	12,52	12,53

Alle weiteren Fraktionen wurden im Verdünnungsverhältnis 1:4 mit optischen und elektrochemischen Sonden untersucht. Zusätzlich wurden die absoluten pH-Werte der nicht karbonatisierten Teile im Mörtel durch Auspressen von Porenwasser verifiziert. Die Bestimmung des pH-Wertes im Porenwasser erfolgte dabei sowohl optisch, potentiometrisch sowie mittels Säuretitration. Wie in Abbildung 2.4.3 ersichtlich, stimmen all diese Werte weitgehend überein. Die leicht höheren Werte der ausgepressten Porenlösung sind einerseits durch den Verdünnungseffekt beim Aufschlännen zu erklären. Andererseits muss auch davon ausgegangen werden, dass die Art der Probenahme einen Einfluss auf den absoluten pH-Wert hat.

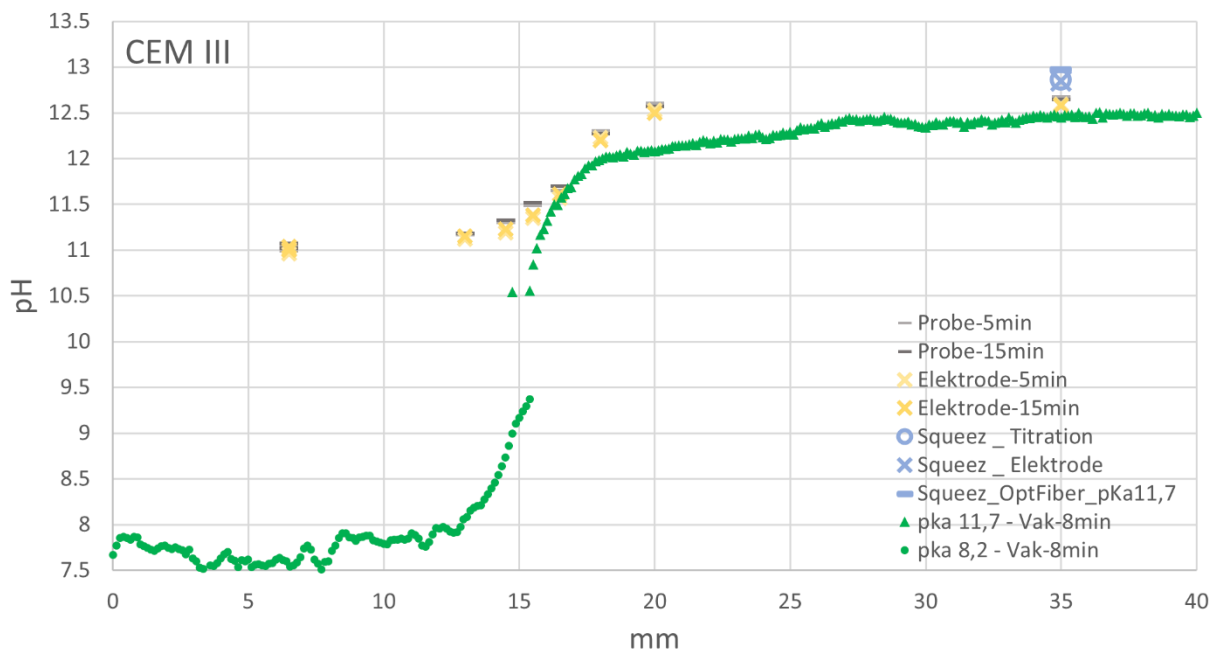


Abbildung 2.4.3: pH-Wert von CEM-III-Bohrmehlfraktionen, gewonnen durch trockenes Abfräsen mit einem Profile Grinder. Die Analyse erfolgte an aufgeschlännten Bohrmehlproben (Verhältnis 1:4) mit einer pKa-11,7-Sensorfolie (Probe) und einer potentiometrischen Elektrode (Elektrode). Zusätzlich wurde die Porenlösung ausgepresst und mittels Titration, einer potentiometrischen pH-Elektrode sowie einer optischen Sonde vermessen (Squeeze). Die grünen Messpunkte zeigen das pH-Profil aus Imaging-Daten nach vorheriger Wassersättigung. Die stark erhöhten pH-Werte der Bohrmehlproben im Vergleich zu den Imaging-Daten dürften durch die hohen Temperaturen, die beim Abfräsen ohne Kühlung entstehen, verursacht werden – siehe Text für weitere Erklärungen.

Im Vergleich zu den pH-Werten aus der oberflächenbasierten Messung (Imaging) derselben Proben fällt auf, dass die pH-Werte der Bohrmehl-basierten Messungen vor allem im karbonatisierten Bereich um ca. 3 Einheiten zu hoch sind. Dieser Unterschied kann nicht durch einen Messfehler erklärt werden, da sowohl die optische als auch die potentiometrische Methode sehr ähnliche Werte im nicht karbonatisierten Bereich liefern. Zusätzlich tritt dieser Effekt bei allen drei untersuchten Mörtelproben (CEM I, CEM II und CEM III) auf. Daher muss dieser Unterschied der unterschiedlichen Art der Probengewinnung zugeschrieben werden.

Eine mögliche Erklärung ist das Vorhandensein von abgekapseltem, unreaktiertem Portlandit, der durch das mechanische Zerkleinern der Matrix zugänglich gemacht wird. Allerdings konnte in den karbonatisierten Bereichen mittels thermogravimetrischer Messungen kein Portlandit nachgewiesen werden.

Eine weitere mögliche Erklärung ist die Freisetzung von in der Betonmatrix adsorbierten Alkalimetallen, die zur Ladungsneutralisierung Hydroxidionen binden. Diese Alkalimetalle könnten durch die mechanische Beanspruchung beim Zerkleinern freigesetzt werden, was zu erhöhten pH-Werten führen würde. Speziell durchgeführte Auslaugversuche, um erhöhte Alkaligehalte im feinen Pulver im Vergleich zu Mörtelbruch nachzuweisen, lieferten jedoch ebenfalls keine schlüssige Erklärung. Da die beiden zuvor genannten Mechanismen eher ausgeschlossen werden können, erscheint die derzeit plausibelste Hypothese die hohen Temperaturen (vermutlich $> 200\text{ °C}$), die während der mechanischen Zerkleinerung zu Bohrmehl wie z.B. beim Abfräsen mit dem Profil-Grinder entstehen. Solche hohen Temperaturen können dazu führen, dass Hydratphasen wie Ettringit, AFm, C-S-H und möglicherweise sogar Portlandit thermisch zersetzt werden und das in den Phasen gebundene Wasser verdampft. Beim anschließenden Aufschlännen der Proben reagieren die entwässerten Phasen stark alkalisch, da sich erneut Portlandit bildet, der einen Gleichgewichts-pH-Wert von etwa 12,5 besitzt. Verifizierungen dieser Hypothese sind über das Projektende hinaus geplant, um die genauen Ursachen der pH-Wert-Veränderungen zu bestätigen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass der pH-Wert von Beton sowohl durch optische pH-Messungen mittels Imaging als auch durch die Analyse von Bohrmehl bestimmt werden kann. Eine angepasste Bohrmehlentnahme (siehe Abschnitt 2.6.) liefert schnelle Ergebnisse und ist weniger invasiv als die PHPHT-Methode an einem 5 cm tiefen Bohrkern. Zudem kann die Probenahme an mehreren Stellen, auch an schwer zugänglichen Positionen, einfacher durchgeführt werden. Das Problem der Wärmeentwicklung bei der Probennahme (Bohrmehlgewinnung) muss berücksichtigt werden und sollte durch den Einsatz z.B. einer gezielten Kühlung gelöst werden.

Weiterentwicklung des CI-Messsystems

Der Chloridgehalt von Betonproben konnte einerseits unter Laborbedingungen mit einem Lock-In Verstärker aufgenommen werden, und andererseits mit einem Sensormaterial, an einem tragbaren Messgerät (Firesting) vor Ort.

Hierzu wurde ein Sensormaterial entwickelt, bei dem der Referenzfarbstoff $\text{Ru}(\text{dpps})_3$ durch ein anorganisches Pigment, GABCO, ersetzt wurde. Dieses Material besitzt optische Eigenschaften, die eine Anwendung mit dem tragbaren FireSting-Gerät ermöglichen. Der neue Sensorfilm ist sehr gut mit dem kommerziellen FireSting kompatibel (siehe Abb. 2.4.4). Der Lucigenin-GABCO- Film spricht schnell an, zeigt geringes Signalrauschen sowie hohe Phasenwinkelaufspaltung und das Ansprechen ist reversibel.

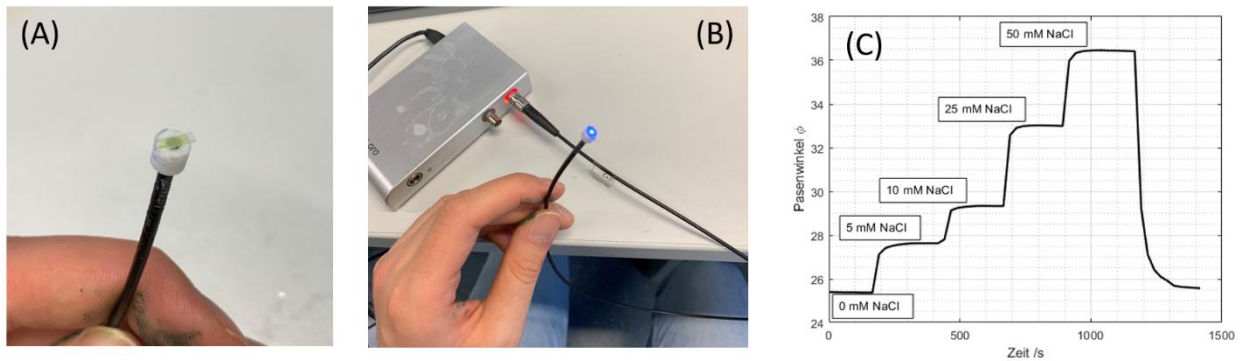


Abbildung 2.4.4: (A) Sensorfolie mit GABCO Referenz, (B) Portables Firesting-Gerät mit Sensorfolie für den Einsatz im Feld, (C) Ansprechkurve von Lucigenin-GABCO Folie am FireSting in wässrigen Lösungen.

Zusammenfassend lässt sich für dieses Arbeitspaket festhalten, dass die Ziele erfolgreich erreicht wurden. Die Anwendbarkeit der neuen Methodik zur Messung des pH-Wertes im Beton ($\approx$ Karbonatisierung) wurde in mehreren umfassenden Studien überzeugend demonstriert. Für die Chloridbestimmung wurden neue Farbstoffe entwickelt, ein Sensor konzipiert und eine Probenvorbereitung erarbeitet. Diese Methoden wurden erfolgreich an Betonproben getestet und mit Referenzmessungen verglichen. Beispiele für die Anwendung beider Methoden werden in den Abschnitten 2.5 und 2.6 erläutert.

2.5. Prozessverständnis u. Labortests

Ziel dieses Arbeitspakets war es, durch experimentelle Studien und Materialuntersuchungen sowie unter Anwendung der optischen Analytik für pH und Chlorid (Cl) in Kombination mit den gängigen Analysenverfahren ein vertieftes Verständnis korrosionsrelevanter Materialparameter und -prozesse zu erlangen. Die im Antrag definierten Arbeitsschritte wurden weitestgehend gemäß dem dort festgelegten Arbeitsplan umgesetzt. Die zentralen Ergebnisse sind im folgenden Abschnitt zusammengefasst.

Zusammenfassende Ergebnisse Karbonatisierung

Systematische Laborstudie zur Bewertung interner Materialeigenschaften und externer Umweltbedingungen auf die pH-Entwicklung und den Phenolphthalein-Umschlagspunkt in zementgebundenen Baustoffen

Im Rahmen der Untersuchungen wurden drei Mörtelrezepturen mit unterschiedlichen Hüttensandgehalten (0%, 30% und 60%; entsprechend CEM I, CEM II und CEM III) sowie zwei Wasser-Zement-Verhältnissen ($w/z = 0.43$ und 0.50) hergestellt. Diese Proben wurden unter drei verschiedenen CO_2 -Konzentrationen (2 %, 18 % und 100 %) sowie jeweils drei relativen Luftfeuchtigkeiten (35 %, 65 % und 85 %) gelagert. Die folgenden Kernaussagen können getroffen werden:

- Abnehmender Klinkergehalt führt zu einer Zunahme der Karbonatisierungsrate. Dies beinhaltet einerseits die Karbonatisierungstiefe der Materialien, als auch den durchschnittlichen pH-Wert in den karbonatisierten Bereichen (karbonatisierte Bereiche optischen Messungen $\approx$ den farblosen Bereichen ermittelt durch die PHPHT Methode). Die gemessenen pH Unterschiede in den karbonatisierten Zonen betrugen bis zu 2 pH Einheiten (siehe Abb. 2.5.1 A, $\text{pH}_{\text{CEM I}} \approx 10.8$ vs. $\text{pH}_{\text{CEM III}} \approx 8.8$).

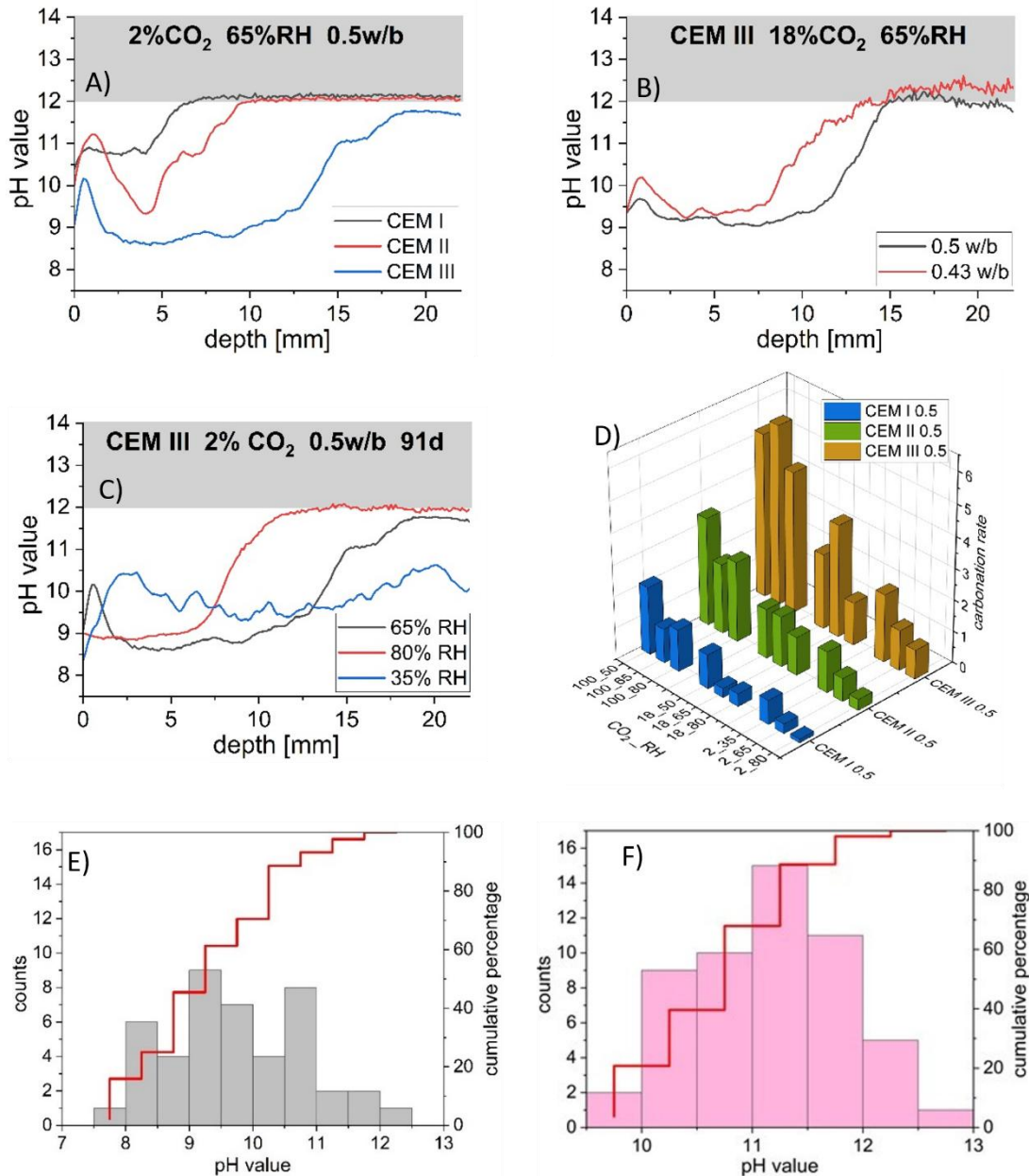


Abbildung 2.5.1: Beispiele für das unterschiedliche Materialverhalten der Mischungen unter Exposition in verschiedenen CO₂ Konzentrationen. A) pH Profile der Mischungen nach 91d bei 2% CO₂ und 65% Luftfeuchte. B) Einfluss des W/B Verhältnisses auf das pH-Profil der CEM III Rezeptur. C) Einfluss unterschiedlicher Luftfeuchte auf die pH-Profile. D) Karbonatisierungsraten der Mischungen bei unterschiedlichen CO₂ Konzentrationen und unterschiedlicher Luftfeuchte. E) Durchschnittliche pH Verteilung in den karbonatisierten Bereichen (laut PHPHT Messungen) aller Mischungen. F) Durchschnittlicher pH-Wert am PHPHT Umschlagspunkt aller Mischungen.

- Niedrige Luftfeuchtegehalte während der Karbonatisierung führten bei Proben mit niedrigem Klinkergehalt zu weitreichender Karbonatisierung hoher Heterogenität in Bezug auf die intern vorherrschenden pH-Werte (siehe Beispiel Abb. 2.5.1 C).
- Mit steigenden CO₂ Konzentrationen konnte keine lineare Zunahme der Karbonatisierungsraten beobachtet werden (Abb. 2.5.1 D).

- Die gemessenen pH-Werte in den karbonatisierten Bereichen variierten zwischen 8 – 11, je nach Mischung und Auslagerungskonditionen. Reduzierte Klinkergehalte und mittlere Luftfeuchte (65%) führten tendenziell zu niedrigeren pH-Werten bei vergleichbaren Karbonatisierungstiefen (Abb. 2.5.1 E).
- Die gemessenen pH-Werte am PHPHT Umschlagspunkt variierten zwischen 9.5 und 12.0 mit einem Werte-Häufigkeitsmaximum rund um pH 11.0 (Abb. 2.5.1 F), und sind damit deutlich über dem was derzeit in der Literatur für den PHPHT Farbumschlag angegeben wird (ca. 8.2 – 10.0).

Laborstudie zur Charakterisierung des Einflusses von Zusatzstoffen auf den pH-Wert in Zementleimen

Die pH-Wert-Entwicklung während der Hydratation wurde an Leimproben untersucht. Dazu wurde CEM I mit verschiedenen Zusatzstoffen wie Hüttensand, Metakaolin, Silikastaub, Flugasche, Kalksteinmehl und Quarz in Substitutionsraten von 0 % bis 50 % gemischt. Zusätzlich wurden Mischungen mit bis zu 90 % Quarz- und Hüttensandanteilen sowie Referenzleimproben mit 100 % Zement analysiert. Der W/B-Wert betrug 0,5. Die Proben lagerten unter feuchten Bedingungen, zeitaufgelöste Messungen erfolgten bis zu einem Probenalter von 250 Tagen. Der pH-Wert wurde mithilfe einer pH-Sensorfolie bestimmt, die auf eine frisch geschnittene Oberfläche aufgelegt wurde. Die Messung erfolgte über ein miniaturisiertes Auslesegerät (FireSting) mit optischen Fasern, die direkt auf die Sensorfolie gelegt wurden.

Der pH-Wert sinkt mit steigendem Austauschgrad bei allen Zusatzstoffen. Im Bericht werden die Ergebnisse für Hüttensand (HÜS) und Silikastaub dargestellt. Eine Fachpublikation mit allen Stoffen ist in Ausarbeitung. Hüttensand führte nur zu einer geringen pH-Abnahme bis zu 70 % Substitution, wobei der pH-Wert auch nach 250 Tagen noch bei 13 lag. Selbst bei 90 % Substitution blieb der pH-Wert über 12,5. Beim puzzolanischen Silikastaub war bereits bei 10 % Ersatz eine pH-Senkung erkennbar. Bei 30 % blieb der pH-Wert nach 14 Tagen relativ konstant bei 12,8. Ab 50 % setzte sich der pH-Abfall fort und sank nach 160 Tagen auf Werte unter 11,5.

Die Entwicklung der Portlanditgehalte (CH) korreliert mit den pH-Werten. In HÜS-Systemen mit bis zu 50 % Substitution blieb der CH über 4 %, bei 90 % Substitution lag er unter 1 %. Das Vorhandensein von Portlandit korreliert mit pH-Werten über 12,5. Beim Silikastaub wurde bis zu 30 % Substitution ein CH von über 3 % beobachtet. Die pH-Absenkung unter 12 fiel mit dem vollständigen Verschwinden von Portlandit im System mit 50 % Silikastaub zusammen.

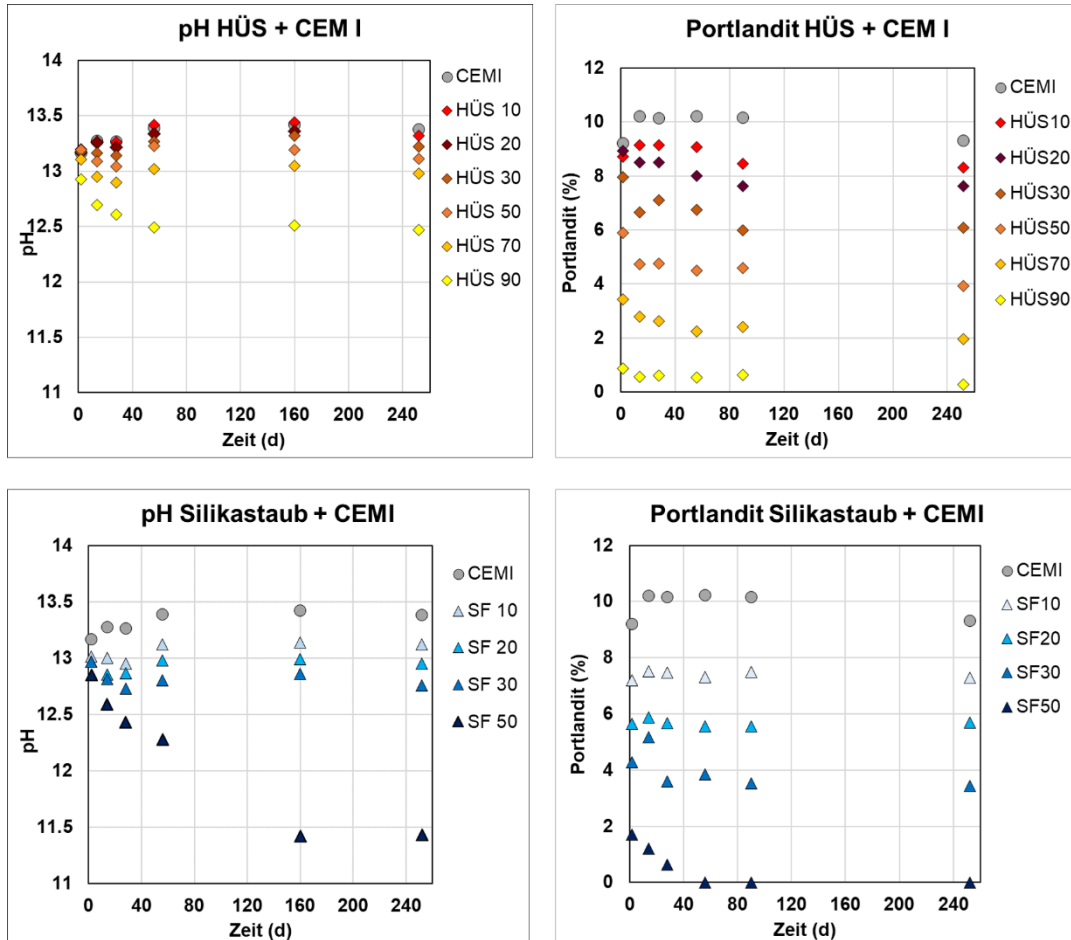


Abbildung 2.5.2: pH und Portlanditgehalt Entwicklung in Leimsystemen mit Hüttensand und Silikastaub.

Zusammenfassende Ergebnisse zur Korrelation zwischen pH-Wert und Chloridverteilung

Zur Untersuchung des Einflusses des pH-Wertes auf die Verteilung von gebundenem und freiem Chlorid wurde eine Studie mit drei Mörtelwürfeln mit einer Bindemittelzusammensetzung 70% CEM I und 30% Hüttensand durchgeführt. Die Würfel wurden über drei aufeinanderfolgende 14-tägige Zyklen abwechselnd einer 3%igen NaCl-Lösung und einer Karbonisierungskammer (3 Vol.-% CO₂, 57 % relative Luftfeuchte) ausgesetzt. Nach jedem abgeschlossenen Gesamtzyklus (Chloridexposition + Karbonatisierung) wurde einer der drei Würfel entnommen, um die Karbonatisierungstiefe mittels PHPHT, die pH-Verteilung und die Chlorideindringung zu analysieren.

Mit einem Profile Grinder wurden aus dem Würfel Betonmehlproben für die Chloridanalysen (wasserlöslich und säurelöslich) und die mineralogische Untersuchung (XRD) entnommen. Die Chloridanalysen wurden einerseits mittels Silbernitrat-Titration wie auch mit der optischen Chloridsensorik bestimmt. Die Probenvorbereitung für die Chloridanalysen unterschieden sich dabei einerseits zwischen der Bestimmung für säurelöslich und wasserlösliches Chlorid aber auch zwischen den beiden Messmethoden.

Ergebnisse Karbonatisierung: Die Bestimmung der Karbonatisierungstiefe mittels PHPHT zeigte eine Zunahme der Tiefe über die beschleunigte Karbonatisierungszeit mit einer Rate von 0,7 mm/ $\sqrt{d}$. Vergleicht man die PHPHT-Ergebnisse mit den pH-Profilen aus dem pH-Imaging, so lässt sich feststellen, dass die PHPHT-Tiefe in den Bereich passt, in dem der pH-Wert stark absinkt (Abb. 2.5.3). Der Umschlagspunkt von PHPHT lag in allen Proben über pH

10. Der pH-Wert im karbonatisierten Bereich war für die Probe aus Zyklus 1 schwer zu bestimmen, da der Bereich zu dünn war. Nach dem 2. Zyklus hatten die ersten zwei Millimeter einen pH-Wert von etwas über 9, bevor der pH-Wert anstieg. Nach dem 3. Zyklus wies der "karbonatisierte Bereich" einen mittleren pH-Wert von etwa 8 auf, bevor er in einer Tiefe von 3,6 mm zu steigen begann. In allen drei Proben erreichte der pH-Wert nach dem Anstieg Werte von über 12, und liegt damit außerhalb der Messgrenze der hier verwendeten optischen Sensorfolie.

Ergebnisse Chloridanalyse: Beide Methoden, die Standard-Silbernitrat-Titration und die optische Chloridbestimmung, lieferten ähnliche Ergebnisse für den wasser- und säurelöslichen Cl-Gehalt (Abb. 2.5.3; Ausnahmen beim Zyklus 2). Generell ist zu beobachten, dass sich die höchste Chloridkonzentration bei wasser- und säurelöslichem Cl⁻ mit jedem Zyklus tiefer in die Proben verschiebt und auch das absolute Maximum zunimmt.

Vergleich Karbonatisierung und Chlorideindringung: Nach dem 1. Zyklus wurde die höchste Chloridkonzentration in der Tiefe von 1–3 mm gemessen, während die mittlere Karbonatisierungstiefe 2.6 mm betrug. Aufgrund der Schrittweite bei der Probenahme bleibt unklar, ob der Chloridpeak vor oder hinter der Karbonatisierungsfront liegt. XRD-Daten zeigen, dass Friedel's Salz in der Zone von 1–3 mm nach der Karbonatisierung instabil war, was auf eine teilweise Karbonatisierung in diesem Bereich hinweist. In der Tiefe von 3–5 mm blieb Friedel's Salz stabil, was eine stärkere Chloridbindung ermöglichte. Dies erklärt den größeren Unterschied zwischen dem säurelöslichen und wasserlöslichen Chloridgehalt, der mit dem optischen Sensor gemessen wurde. In den Zyklen 2 und 3 traten die größten Unterschiede zwischen säurelöslichem und wasserlöslichem Chlorid in Proben mit hohem Chloridgehalt auf.

Im karbonatisierten Bereich mit niedrigem pH-Wert sind säurelösliches und wasserlösliches Chlorid nahezu identisch, was die Instabilität von Friedel's Salz belegt. Dieses Verhalten zeigt sich z. B. im 2. Zyklus, wo der pH-Wert im karbonatisierten Bereich bei etwa 9 lag. Dies führt zur Zersetzung von Friedel's Salz, wodurch Chlorid in freier Form vorliegt oder schwach an die C-S-H-Struktur gebunden ist, wodurch es wasserlöslich wird.

Die Ergebnisse der optischen Sensoren stimmen größtenteils mit den Referenzmethoden überein. Die pH-Werte, Chloridgehalte und mineralogischen Analysen zeigen, dass die Karbonatisierung Friedel's Salz zersetzt und das freie Chlorid mobilisiert. Dies verschiebt den maximalen Chloridgehalt ins Innere der Probe. An der Oberfläche und in den ersten Millimetern blieb der Chloridgehalt konstant bei 0.1–0.2 % über den untersuchten Zeitraum.

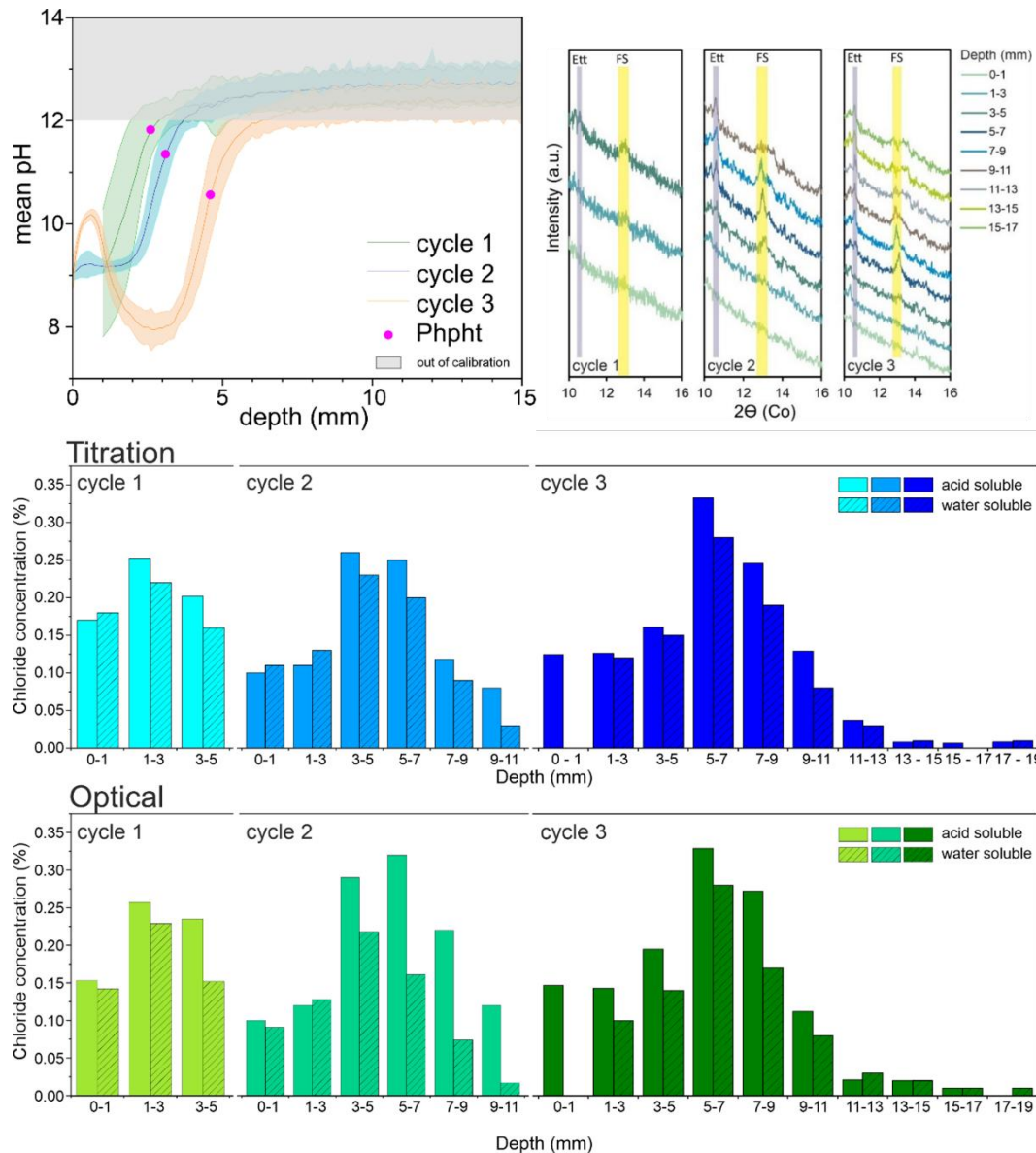


Abbildung 2.5.3: Oben links: gemittelte pH Profile und gemittelte Phenolphthalein-Tiefen nach dem 1., 2. und 3. Zyklus. Oben rechts: XRD Ergebnisse der Pulverproben nach dem 1., 2. und 3. Zyklus bei unterschiedlichen Tiefenstufen. Unten: säure- und wasser-lösliche Cl Konzentrationen von den Tiefenstufen der 3 Zyklen; Bestimmt mit Silber-Nitrat-Titration und mit optischer Sensorik.

Die Auswirkung der Karbonatisierung auf die Chloridkonzentration wurde zusätzlich durch kombinierte pH- und Cl-Messungen an Proben untersucht, bei denen während der Mörtelherstellung Natriumchlorid (2,9 Gew.-% NaCl, bezogen auf die Wassermasse) in das Anmachwasser eingebracht wurde. Zur Durchführung der Versuche wurden 10 cm große Mörtelwürfel hergestellt. Das Bindemittel bestand aus einer Mischung von 70 % CEM I und 30 % Hüttensand (HÜS) bei einem Normensand-Bindemittel-Verhältnis von 1:3 und einem Wasser-Bindemittel-Verhältnis von 0,5. Nach einer 28-tägigen feuchtgelagerten Aushärtung wurden die Proben für weitere 28 Tage bei 65 % relativer Luftfeuchtigkeit und 20 °C vorgelagert. Anschließend wurden alle Seiten der Würfel bis auf eine mit Epoxidharz versiegelt. Die Proben wurden daraufhin 90 Tage lang einer Atmosphäre mit 3 % CO₂ und 57 % relativer Luftfeuchtigkeit ausgesetzt. Anschließend wurden pulverisierte Proben in verschiedenen Tiefen (in Abständen von 1–2 mm) entnommen. Die wasserlösliche

Chloridkonzentration wurde sowohl mit einem optischen Sensor als auch mittels Silbernitrat-Titration bestimmt, während der pH-Wert mit einer pH-Elektrode gemessen wurde. Die mit dem optischen Sensor ermittelte wasserlösliche Chloridkonzentration zeigte in allen Tiefen eine hervorragende Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Silbernitrat-Titration. In dem in Abb. 2.5.4 gezeigten Beispiel, bei dem die PHPHT-Färbung eine Karbonatisierungstiefe von 7,1 mm anzeigte, fiel der pH-Wert an der Oberfläche auf Werte nahe 9. Die niedrigsten wasserlöslichen Cl-Werte wurden jedoch bei einem pH-Wert von ≈ 11 gemessen, kurz vor dem Umschlagpunkt von PHPHT. In nicht karbonatisierten Bereichen der Probe wurde eine Anreicherung von wasserlöslichem Chlorid in Tiefen zwischen 8 und 11 mm beobachtet. In den tieferen Bereichen der Probe ab ca. 15 mm zeigten die gemessenen, nahezu konstanten Chloridkonzentrationen von etwa 0,15 % eine auffallende Übereinstimmung mit der im Anmachwasser zugesetzten Chloridmenge.

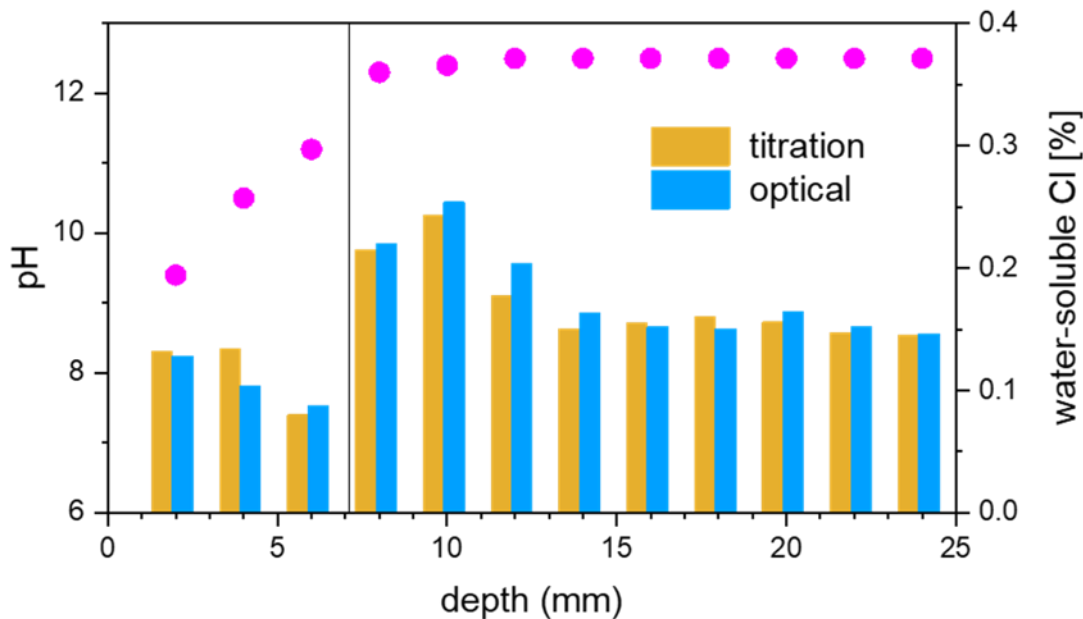


Abbildung 2.5.4: pH-Wert und wasserlösliche Chloridkonzentration (gemessen durch Titration und mit optischen Sensoren) entlang der Tiefe einer Mörtelprobe, die mit NaCl im Anmachwasser versetzt wurde und dann erhöhter CO_2 Beanspruchung (90d, 3 % CO_2 und 57 % RH) ausgesetzt wurde.

Nahezu alle Ziele dieses Arbeitspakets konnten erfolgreich erreicht werden. Die im Rahmen des Projekts erzielten Ergebnisse sowie die entwickelten Methoden sollen in einem zukünftigen Projekt weiter genutzt und angewendet werden. Dieses neue Projekt befasst sich mit der Bestimmung des kritischen Chloridgehalts, der die elektrochemische Korrosion von Stahl in Stahlbeton auslöst. Die Kenntnis der Korrelation zwischen pH-Wert und Chloridgehalt ist von entscheidender Bedeutung, um das Verhalten dieser Systeme unter verschiedenen Umgebungsbedingungen besser zu verstehen.

2.6. Applikation u. Feldversuche

Im 4. Forschungsjahr wurden mehrere Feldmessungen durchgeführt. Ergebnisse von zwei unterschiedlichen Objekten (U-Bahn-Station Karlsplatz & Autobahndurchfahrt S2-Kaisermühlen) werden in diesem Bericht gezeigt. Dabei wurde jeweils der pH-Verlauf vor Ort durch Profilmessungen in einem 5 cm Bohrloch sowie in mehreren Tiefenstufen im Bohrmehl bestimmt und mit der PHPHT-Färbung verglichen. Zusätzlich erfolgte die Bestimmung des wasserlöslichen und des Gesamtchloridgehaltes vor Ort.

pH-Verlauf im Bohrmehl

Die Bohrmehlproben wurden mittels Schlagbohrer inkl. Probensammler in 5 mm Schritten entnommen, wobei das Bohrmehl aus denselben Tiefenstufen von 5 verschiedenen Bohrungen kombiniert wurde. Anschließend wurde ca. 1 mL Bohrmehl mit 4 ml 150 mM KCl-Lösung aufgeschlämmt und nach 10 Minuten mit einer zuvor kalibrierten optischen Sonde (Empfindlichkeitsbereich pH 9 - 13) gemessen (siehe Abb. 2.6.1).



Abbildung 2.6.1: Veranschaulichung der Probennahme (a), der optischen pH Messung (b) und der gewonnenen Bohrmehlfraktionen (c).

In den gemessenen Proben ist die Tiefe der Karbonatisierungsfront deutlich erkennbar und stimmt im Wesentlichen mit der mittels PHPHT-Färbung ermittelten Tiefe überein (Abb. 2.6.2). Dabei ist zu beachten, dass Tiefenabstufungen von 5 mm zwangsläufig zu Mischfraktionen aus karbonatisiertem und nicht karbonatisiertem Material führen. In diesen kommt es aufgrund der höheren Pufferkapazität des nicht karbonatisierten Materials zu einer Überbetonung der hohen pH-Werte. In der Folge ist bereits eine geringe pH-Abnahme gegenüber eindeutig nicht karbonatisierten Fraktionen als Karbonatisierungsfront zu interpretieren.

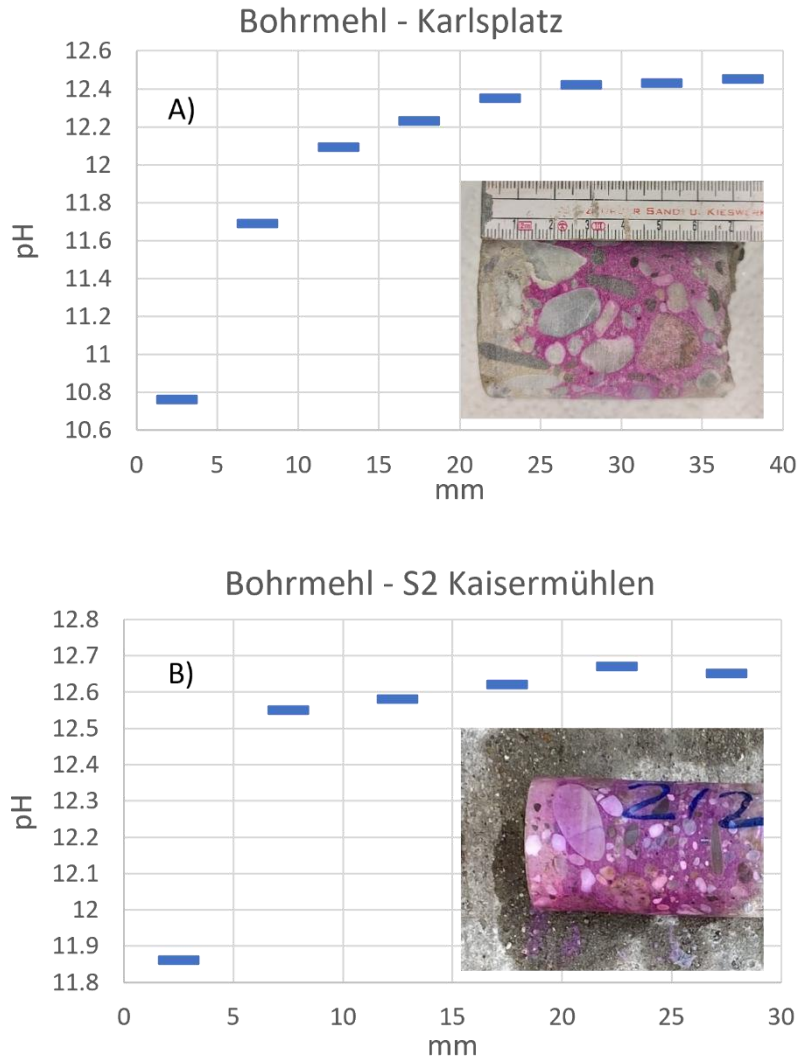


Abbildung 2.6.2: Beispielhafte Ergebnisse der Bohrmehlanalysen von zwei Feldmessungen inklusive PHPHT Färbung von zugehörigen Bohrkernen. A) Karbonatisierungstiefe lt. PHPHT 11 – 20mm; B) Karbonatisierungstiefe lt. PHPHT-Färbung: nicht eindeutig erkennbar;

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die vorgestellte Bohrmehlanalyse mit optischen Sonden eine schnelle und flexible Alternative zur PHPHT-Färbung von Bohrkernen darstellt. Mehrere Stellen eines Bauwerks, auch an unzugänglichen Stellen, können einfach und in kurzer Zeit analysiert werden. Das Analyseverfahren ist technisch ausgereift. Die Gewinnung des Bohrmehls erfordert noch weitere Entwicklungsarbeit an der Entnahmeverrichtung, um kleinere Tiefenabstufungen zu erhalten, z.B. wäre das Fräsen (mit geeigneter Kühlung) eine Alternative zum hier verwendeten Schlagbohrgerät. Außerdem muss die Wärmeentwicklung vermieden werden (siehe Abschnitt 2.4).

pH Verlauf via oberflächlicher Profilmessung

Im vierten Forschungsjahr wurde der Prototyp eines optischen pH-Profilmesssystems angepasst, um mehrere Profile gleichzeitig aufnehmen zu können. Diese Anpassung war notwendig, da eine große Anzahl von gemessenen Profilen aufgrund von Störungen durch die Gesteinskörnung verworfen werden musste. Der neu konzipierte Messschieber kann vier Profile gleichzeitig aufnehmen, was die Wahrscheinlichkeit, Messpunkte in der Zementmatrix

aufzunehmen, deutlich erhöht. Dazu wurde der Messschieber für die Feldmessungen mit einer Breitbandsensorfolie (Messbereich pH 9-13) bestückt, mit 150 mM KCl getränkt und in ein Bohrloch mit 50 mm Durchmesser eingesetzt (Abb. 2.6.3). Nach einer zweiminütigen Einwirkzeit wurden dann Messpunkte im Abstand von ca. 2 mm aufgenommen.

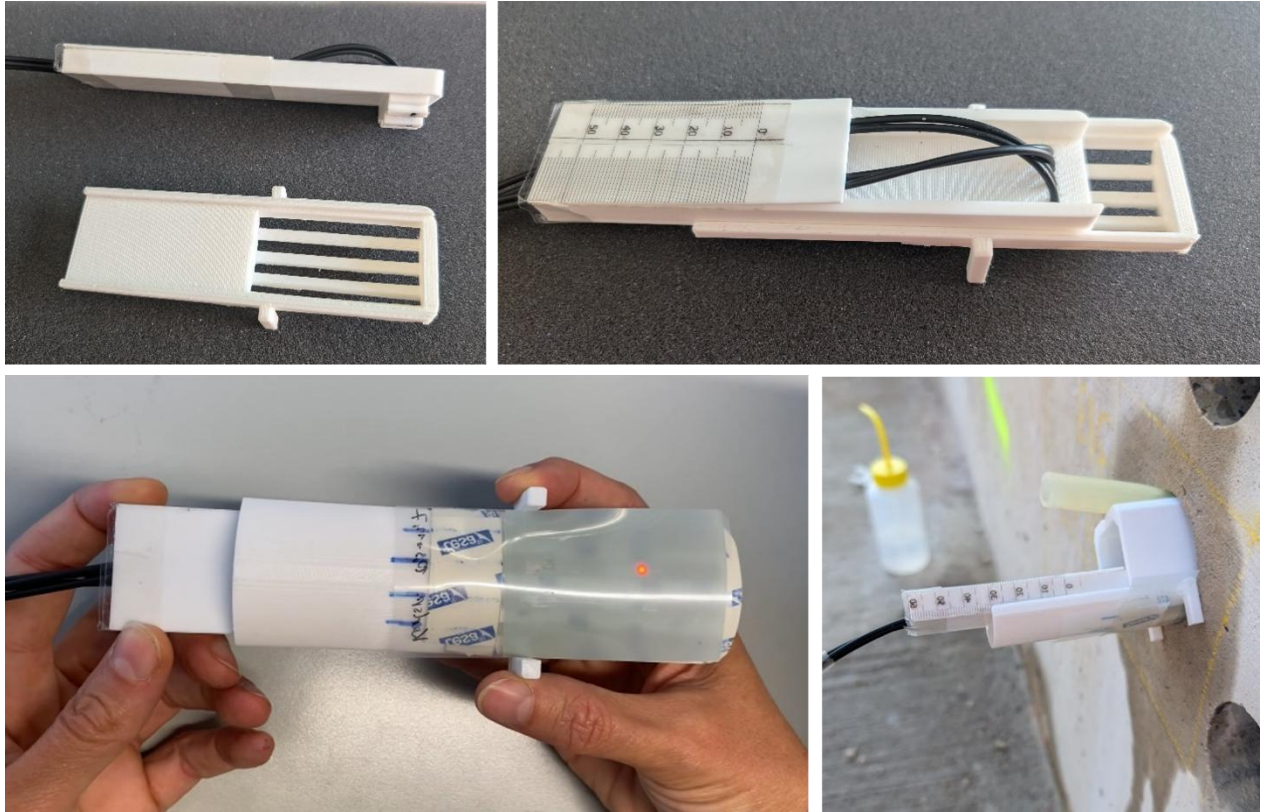


Abbildung 2.6.3: Prototyp des Messschiebers zur simultanen Erstellung von vier Profilen.

An den untersuchten Stellen stimmt die Karbonatisierungstiefe ermittelt durch PHPHT-Färbung mit einem starken pH-Wert Anstieg überein (Abbildungen 2.6.4 und 2.6.5). Auch die gemessenen pH-Werte sind plausibel. Die Messungen zeigen, dass sich das Porenwasser an den Messstellen nach 2 Minuten noch nicht endgültig im Gleichgewicht mit der eingebrachten Messlösung befindet und es zu einer leichten zeitlichen Drift der Messwerte kommt (Verschiebung der pH-Werte beim ein- und ausfahren des Schiebers). Durch die Redundanz der Messung können eindeutig auf Gesteinskörnung fallende Messstellen erkannt und verworfen werden.

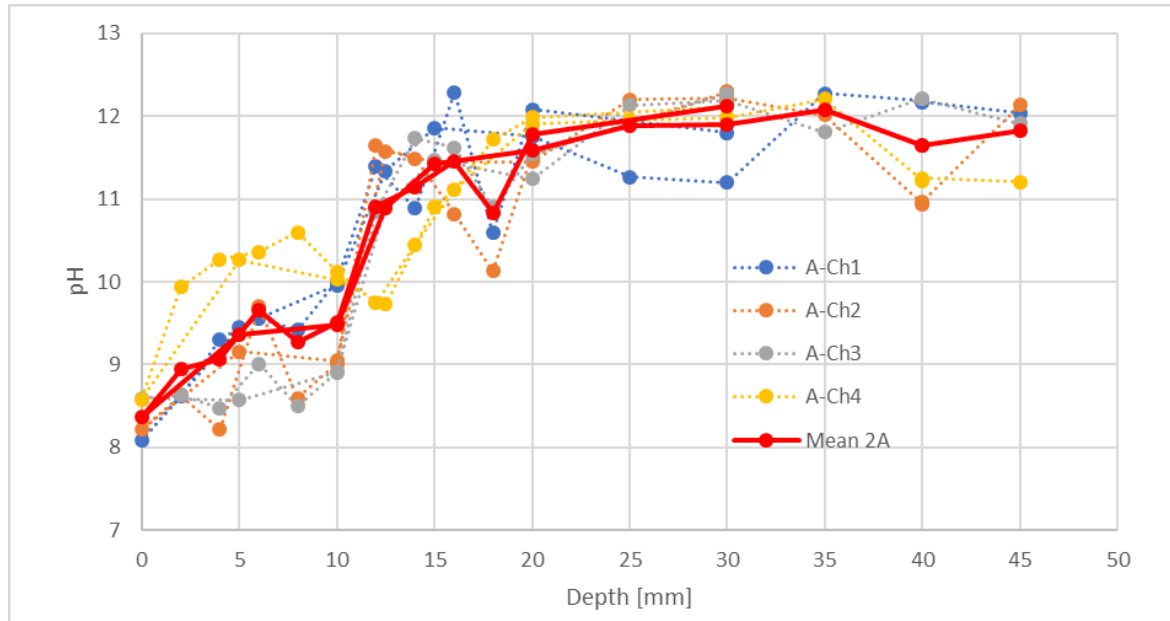


Abbildung 2.6.4: Messprofile aufgenommen an einer Stelle der U-Bahnstation Karlsplatz -U2. Die rote Linie repräsentiert die errechneten Mittelwerte der 4 simultan aufgenommenen Profile beim Rein- und Rausfahren des Messschiebers. Auf Gesteinskörnung fallende Messpunkte wurden verworfen. Die zugehörige PHPHT-Färbung ergab eine Karbonatisierungstiefe von 11-20 mm.

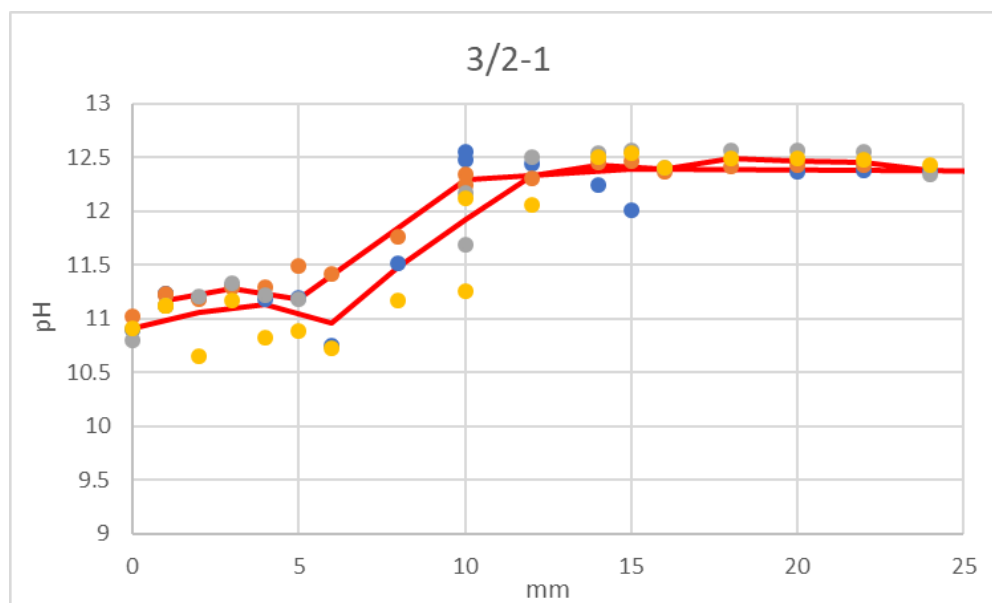


Abbildung 2.6.5: Messprofile aufgenommen an einer Stelle der Autobahndurchführung S2 – Kaisermühlen. Die rote Linie repräsentiert die errechneten Mittelwerte der 4 simultan aufgenommenen Profile beim rein- und rausfahren des Messschiebers. Auf Gesteinskörnung fallende Messpunkte wurden verworfen. Die zugehörige PHPHT-Färbung ergab kein eindeutiges Ergebnis - wie in Abb. 2.6.2B ersichtlich.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die Erstellung von pH-Profilen im Feld in Bohrlöchern mit einem Durchmesser von 50 mm möglich ist. Es besteht großes Potential, den entwickelten Prototyp zu miniaturisieren und in kleineren Bohrlöchern einzusetzen. Durch die Messung in Bohrlöchern mit kleinerem Durchmesser (z.B. 20 mm) können einfachere, leichtere und kompaktere Geräte eingesetzt werden. Herausforderungen sind die glatten Seitenflächen des Bohrlochs und das Vorhandensein von großer Gesteinskörnung im Beton.

Bestimmung von wasserlöslichem Chlorid und Gesamtchlorid

Die Proben für die Feldmessungen wurden an der U-Bahn-Station Karlsplatz in Wien entnommen. Das Bohrmehl wurde vor Ort aufgeschlämmt, um den wasserlöslichen Chloridgehalt zu messen, bzw. mit Essigsäure aufgeschlossen, um den Gesamtchloridgehalt zu bestimmen. Die Messungen sowie die vollständige Erfassung der Ergebnisse aller Proben wurden innerhalb von nur 3 Stunden abgeschlossen, was eine äußerst schnelle Durchführungszeit darstellt. Der Vergleich mit der Referenzmethode, die im Labor durchgeführt wurde, zeigt eine sehr gute Übereinstimmung (siehe Abbildung 2.6.6).

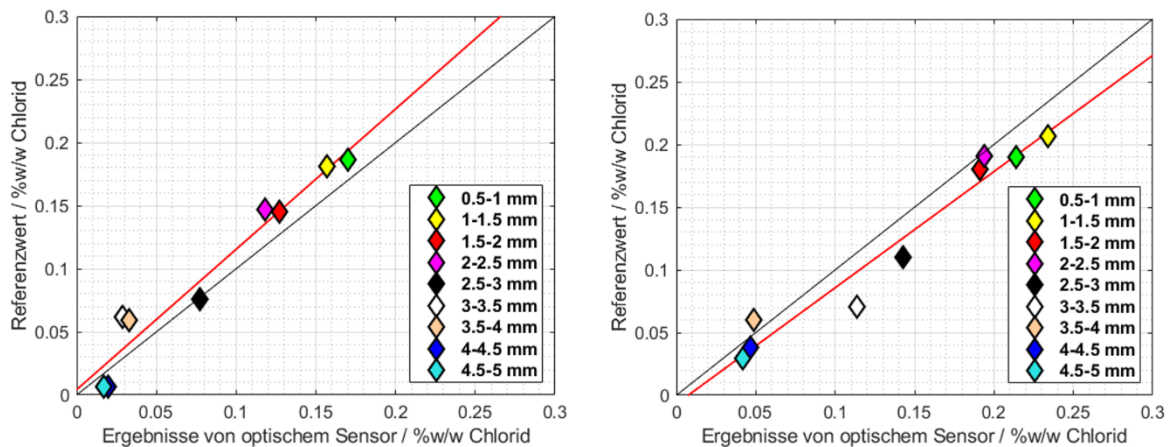


Abbildung 2.6.6: Gehalt an wasserlöslichem Chlorid (links) und Gesamtchloridgehalt (rechts) von verschiedenen Betonproben von der U-Bahn-Station Karlsplatz gemessen direkt vor Ort und der Vergleich mit der Standardmethode (Titration mit Silbernitrat) durchgeführt im Labor.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die neue Analysemethode zur Chloridbestimmung erfolgreich im Feld eingesetzt werden kann. Der Hauptvorteil dieser Methode liegt darin, dass die Ergebnisse schnell und direkt vor Ort vorliegen. Dadurch können mehr Probenahmestellen untersucht und bei unklaren Ergebnissen Wiederholungsmessungen durchgeführt werden. Insgesamt stellt die Möglichkeit, die neue Sensorik direkt bei Feldmessungen oder auf Baustellen einzusetzen, einen bedeutenden technologischen Fortschritt dar. Die praktische Relevanz und die möglichen Anwendungen werden im nächsten Kapitel 2.7 näher erläutert.

2.7. Empfehlungen für die Praxis

In diesem Abschnitt werden die Aspekte des Projekts hervorgehoben, die die größte praktische Relevanz für die österreichische Baubranche haben. Besonders hervorzuheben sind dabei die Fortschritte in der Farbstoffsynthese und der Entwicklung von Sensoren zur

Messung von pH-Werten und Chloridkonzentrationen in mineralisch gebundenen Baustoffen wie Beton.

Die Farbstoffsynthese und die Sensorentwicklung sind komplexe wissenschaftliche Themen, die im Rahmen des Projekts intensiv erforscht und weiterentwickelt wurden. Da die zugrunde liegenden Prozesse stark in der organischen Chemie verankert sind, wäre eine vollständige Darstellung dieser Inhalte für die österreichische Baubranche nur bedingt sinnvoll. Stattdessen verweisen wir interessierte Leserinnen und Leser auf weiterführende Fachpublikationen. Einige dieser Arbeiten sind bereits veröffentlicht, während sich weitere Veröffentlichungen noch in der Ausarbeitung befinden.

Trotz der hohen wissenschaftlichen Komplexität der zugrunde liegenden Prozesse lassen sich wichtige praxisnahe Erkenntnisse für die Baubranche ableiten. Durch die Entwicklung neuer und optimierter Farbstoffe sowie deren Implementierung in verschiedene Sensoren konnten neue Messsysteme für pH und Cl mit einem breiten Einsatzspektrum entwickelt werden. Zudem ermöglichten die Weiterentwicklung der Messmethodik und die neuartigen Ansätze zur Sensorintegration völlig neuartige Einblicke in das Verhalten und die Eigenschaften von mineralisch gebundenen Baustoffen, insbesondere Beton. Im Folgenden werden die wichtigsten Highlights dieser Forschung zusammengefasst, die das Potenzial haben, die österreichische Baubranche nachhaltig zu beeinflussen:

Ein wesentlicher Fortschritt im Rahmen des Projekts war die Weiterentwicklung einer präzisen Methode zur orts aufgelösten pH-Messung in zementgebundenen Baustoffen. Mit Hilfe von Farbstoffsensoren kann der pH-Wert punktuell oder flächig in einem breiten Bereich von pH 4 bis 13 (je nach verwendetem Farbstoff oder Farbstoffkombination) erfasst werden. Diese Methode zeichnet sich durch eine kurze Ansprechzeit aus und hat sich im Verlauf des Projekts als zuverlässiges Verfahren etabliert, das sowohl in wissenschaftlichen Untersuchungen als auch in der Praxis erfolgreich angewendet wurde.

Besonders hervorzuheben ist die Möglichkeit, den pH-Wert während der Zementhydratation zeitaufgelöst zu messen. Von der Zugabe des Wassers bis zur vollständigen Erhärtung des Zements können die pH-Änderungen in Echtzeit verfolgt werden. Diese Methode eröffnet neue Einblicke in die chemischen und mineralogischen Prozesse der Zementhydratation, die zuvor nicht zugänglich waren. Diese Erkenntnisse bieten z.B. der Baustoffindustrie die Möglichkeit, neue, klinkerreduzierte Zemente zu optimieren. Ein Beispiel hierfür Studie zur Nutzung von Zusatz- bzw. Zuschlagstoffen (Details dazu sind unter 2.5 zu finden). Dabei wurde CEM I mit typischen Stoffen wie Hüttensand, Metakaolin, Silikastaub, Flugasche, Kalksteinmehl und Quarz in unterschiedlichen Substitutionsraten (0 - 50 %) gemischt. Zusätzlich wurden Mischungen mit bis zu 90 % Hüttensand sowie Quarz untersucht. Die optische pH-Messung wurde über einen Zeitraum von bis zu acht Monaten zeitaufgelöst durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Reduzierung des pH-Wertes weniger stark ausfiel als ursprünglich angenommen. Selbst bei einer 90%igen Substitution von Zement durch Hüttensand sank der pH-Wert nicht unter 12,5. Bei der Substitution mit Flugasche (bis zu 50 %) blieb der pH-Wert auch nach 250 Tagen ebenfalls stabil im Bereich um pH 13 und wies keine signifikante Absenkung auf. Metakaolin und Silikastaub zeigten hingegen eine Reduktion des pH-Wertes auf ca. 11,5 nach 250 Tagen bei 50%iger Substitution. Interessanterweise ergaben Versuche mit einer 30%igen Substitution von Metakaolin und Silikastaub relativ geringe pH-Reduktionen auf ca. 12,5.

Diese Ergebnisse stehen in Widerspruch zu den aktuellen Regelwerken, die bei einer Silikastaub-Dosierung von über 10 % eine deutliche pH-Reduktion sowie damit verbunden ein erhöhtes Korrosionsrisiko für Stahl vorsehen. Die Maximaldosierung von Silikastaub wird in der Norm zwar geregelt, die Annahme einer starken pH-Absenkung konnte jedoch nicht

bestätigt werden. Unsere Ergebnisse zeigen eindeutig, dass die Zugabe von Silikastaub den pH-Wert zwar senkt, dieser jedoch selbst nach 250 Tagen nicht in den korrosionskritischen Bereich ($\text{pH} \approx 10$) abfällt. Diese Erkenntnisse sind von besonderer Bedeutung für zukünftige Normierungen und könnten Einfluss auf die Festlegung von Grenzwerten für Zusatzstoffe wie Metakaolin haben. Mithilfe dieser Messmethode können zukünftig präzisere Entscheidungen hinsichtlich der Normierung und der Verwendung neuer Zusatz- und Zuhaltstoffe wie Metakaolin getroffen werden. Die neu gewonnenen Einblicke in die chemischen und mineralogischen Prozesse während der Hydratation eröffnen der Baustoffindustrie neue Möglichkeiten zur Entwicklung nachhaltiger, langlebiger und umweltfreundlicher Baustoffe.

Im Rahmen des Projekts konnten wichtige neue Erkenntnisse zur Karbonatisierung von zementgebundenen Baustoffen gewonnen werden. In systematischen Laborstudien wurden verschiedene Aspekte der Karbonatisierung untersucht, wobei der Klinkergehalt, das Wasser-Zement-Verhältnis, die Nachbehandlung, die CO_2 -Konzentration und die Luftfeuchtigkeit variiert wurden. Dabei konnten folgende zentrale Ergebnisse erzielt werden:

Eine wesentliche Erkenntnis ist, dass die mit optischen Sensorfolien ermittelten pH-Werte gut mit den Karbonatisierungstiefen übereinstimmen, die mit der Phenolphthalein-Methode (PHPHT) bestimmt wurden. Im Gegensatz zur PHPHT-Methode erlaubt die optische pH-Bildgebung jedoch eine quantitative und hochauflösende Bestimmung des pH-Wertes. Die gemessenen pH-Werte am Umschlagspunkt der PHPHT -Färbung lagen zwischen 9,5 und 12,0, wobei die höchste Häufigkeit der Ergebnisse bei etwa pH 11 lag. Dies liegt deutlich über den bisher in der Literatur angegebenen pH-Werten für den Farbumschlag von PHPHT (8,2 bis 10,0).

Der pH-Wert in karbonatisierten Bereichen liegt unter identischen Auslagerungsbedingungen und -dauern bei reinem CEM I um bis zu 2 pH-Einheiten höher als bei klinkerreduzierten Mischungen. Die Analyse der pH-Verteilung und des Portlandit-Gehalts deutet darauf hin, dass reale Karbonatisierungsprozesse zusätzliche, in Modellen bisher nicht berücksichtigte, Faktoren wie die Bildung schützender Schichten um z.B. Portlandit umfassen. Ein niedrigerer Klinkergehalt führt zu niedrigeren pH-Werten bei gleicher Exposition, was sowohl die Karbonatisierungstiefe als auch den durchschnittlichen pH-Wert im karbonatisierten Bereich beeinflusst. Eine niedrigere Luftfeuchte während der Karbonatisierung kann zu einer inhomogenen Verteilung der pH-Werte führen einer inhomogenen Verteilung der pH-Werte in Proben mit geringem Klinkergehalt. Mit steigender CO_2 -Konzentration steigen die Karbonatisierungsraten nicht linear an.

Feldproben aus realen Bauwerken bestätigten weitgehend die gewonnenen Erkenntnisse aus dem Labor. Die Messungen zeigten, dass Porosität und Feuchtigkeit als zusätzliche wesentliche Einflussfaktoren zu berücksichtigen sind. Die bisher übliche Praxis, die Karbonatisierung ausschließlich über den Umschlagspunkt von PHPHT zu beurteilen, sollte vor dem Hintergrund dieser Ergebnisse, insbesondere bei klinkerreduzierten Betonen, neu bewertet werden. Es wird empfohlen, den tatsächlichen pH-Wert zu erfassen. Diese Methode bietet die Möglichkeit, die Zustandsbewertung von Stahlbetonbauwerken deutlich zielgerichteter durchzuführen und die Instandhaltungsmaßnahmen besser zu planen.

Nach entsprechender Anpassung und möglicher Kommerzialisierung könnte diese Methode künftig für das Monitoring von Bauwerken eingesetzt werden. Dies würde es ermöglichen, präzisere Prognosen über den Zustand und die Lebensdauer von Betonbauwerken zu treffen.

Wie bereits beschrieben, konnte die pH-Messung erfolgreich etabliert werden. Die Entwicklung eines geeigneten Sensors zur Messung von Chlorid erwies sich als deutlich herausfordernder. Dennoch konnte insbesondere im letzten Forschungsjahr ein bedeutender Durchbruch erzielt werden.

Ein innovatives Messsystem wurde entwickelt, das eine sehr gute Übereinstimmung mit etablierten Referenzmessungen zeigt. Darüber hinaus wurde ein Verfahren entwickelt, das eine Probenvorbereitung direkt vor Ort ermöglicht und schnelle Messergebnisse liefert. Dies eröffnet die Möglichkeit, Chloridmessungen nicht nur im Labor, sondern auch unmittelbar auf der Baustelle durchzuführen.

Eine wegweisende neue Analytik wurde für die Bestimmung sowohl von freiem als auch von gebundenem Chlorid vorbereitet. Ähnlich wie die pH-Messung zur Beurteilung der Karbonatisierung, kann dieses Messsystem eine zentrale Rolle bei der Zustandsbewertung von Stahlbetonbauwerken spielen. Nach geeigneter Anpassung und möglicher Kommerzialisierung könnte dieses System in Zukunft für das Monitoring von Bauwerken eingesetzt werden, um genauere Prognosen über den Zustand und die Lebensdauer von Betonbauwerken zu ermöglichen.

Darüber hinaus wurden die Grundlagen für eine kombinierte Messung von pH und Chlorid geschaffen. Diese kombinierte Messmethode ist besonders wichtig bei der Beurteilung der Stahlkorrosionsgefahr in Beton. Da sowohl der pH-Wert als auch die Chloridkonzentration entscheidende Faktoren für die Initiierung von Korrosion sind, ermöglicht die simultane Erfassung dieser Parameter eine umfassendere Bewertung des Korrosionsrisikos.

Mit den im Projekt erarbeiteten Grundlagenwissen können nun Werkzeuge entwickelt werden, die die Beurteilung der korrosionsauslösenden Mechanismen in herkömmlichen sowie in neuen, umweltfreundlicheren Betonsorten unterstützen. Dies bietet der Baustoffindustrie eine wertvolle Grundlage für die Entwicklung neuer, nachhaltig optimierter Betone mit verbesserter Dauerhaftigkeit.

3. Erläuterung von wesentlichen Änderungen bei den Kosten

Es sind keine relevanten Abweichungen zu nennen. InKind-Leistungen über die getroffenen Zusagen wurden dem Projekt von den Partnern zur Verfügung gestellt.

4. Beitrag der Projektergebnisse zur Nachhaltigkeit

Das Projekt leistet in vielfältiger Weise einen Beitrag zu einer ökologisch, sozial und wirtschaftlich nachhaltigen Entwicklung. Die entwickelte, auf Farbstoff-Sensoren basierende Messtechnik stellt eine potenzielle zukünftige Technologie dar, die eine präzisere Überwachung von Bauwerkszuständen sowie eine frühzeitige Erkennung von Schadenspotenzialen ermöglichen könnte. Dadurch können Instandhaltungen besser geplant und optimiert werden, was die Nutzungsdauer von Bauwerken deutlich verlängert und vorzeitige Ersatzmaßnahmen vermeidet.

Ökologisch betrachtet wird sich durch die Anwendung solcher neuen Technologien der Materialverbrauch durch die Vermeidung unnötiger Reparaturen sowie die gezielte Planung von Instandhaltungsmaßnahmen reduziert. Insbesondere der Einsatz von Beton und Stahl,

deren Produktion mit hohen CO₂-Emissionen verbunden ist, wird verringert. Dies führt zu einer signifikanten Reduktion der CO₂-Bilanz über den gesamten Lebenszyklus eines Bauwerks.

Sozial gesehen trägt das Projekt zur Verbesserung der Arbeitssicherheit bei. Da ungeplante Reparatüreinsätze und riskante Arbeiten unter laufendem Betrieb seltener notwendig sind, verringert sich die Gefährdung der Beschäftigten. Gleichzeitig werden Verkehrsstörungen durch planbare Wartungszeiträume minimiert, was die Mobilität der Bevölkerung positiv beeinflusst.

Wirtschaftlich betrachtet führen die verlängerte Nutzungsdauer der Bauwerke und die präzisere Planung von Instandhaltungsmaßnahmen zu einer Senkung der Gesamtkosten. Notfallreparaturen, die mit hohem personellen und materiellen Aufwand verbunden sind, werden reduziert. Durch die effizientere Nutzung von Ressourcen und eine verbesserte Planbarkeit können Bauherren und Betreiber erhebliche Kosteneinsparungen erzielen.

Darüber hinaus leistet das Projekt einen relevanten Beitrag zum Klimaschutz. Die Verlängerung der Lebensdauer von Bauwerken verringert den Bedarf an Neubauten, die mit hohen CO₂-Emissionen verbunden sind. Die Reduktion des Materialverbrauchs, insbesondere von energieintensiven Baustoffen wie Beton und Stahl, führt zu einer direkten Senkung der Emissionen. Damit trägt das Projekt aktiv zur Minderung des Klimawandels bei.

Zusammenfassend fördert das Projekt die nachhaltige Entwicklung in Österreich, indem es Materialentwicklung unterstützt, Ressourcen schont, Emissionen reduziert, die Arbeitssicherheit erhöht und die Mobilität der Bevölkerung verbessert. Es schafft eine Grundlage für eine effizientere und klimafreundlichere Instandhaltung von Infrastrukturbauwerken.

5. Veröffentlichungen

- K. L. Sterz, B. Müller, M. Sakoparnig, I. Galan, A. Steinegger, C. Grengg, F. Mittermayr, S. M. Borisov, T. Mayr; Analysis of Total- and Water-Soluble Chloride in Concrete Using an Optical Sensor, Sensors and Actuators B:, under revision.
- K. L. Sterz, B. Müller, T. Mayr, M. Borisov, Synthesis fluorescent chloride sensitive dyes, in preparation.
- B. Müller, M. Sakoparnig, I. Galan, A. Steinegger, C. Grengg, F. Mittermayr, S. M. Borisov, T. Mayr; Evaluation of optical sensors for analysis of concrete carbonation, in preparation.
- M. Sakoparnig, I. Galan, B. Müller, F. Mittermayr, J. Juhart, C. Grengg, Optical pH imaging reveals what phenolphthalein conceals – A carbonation study on blended cements, Cement and Concrete Research 186 (2024).
- I. Galan, M. Sakoparnig, I. Klimczyk, B. Müller, K. L. Sterz, C. Grengg, F. Mittermayr, J. Juhart, T. Mayr, Optical sensors to measure carbonation and chloride ingress in concrete, Proceedings of the 14th Central European Congress on Concrete Engineering (2024).

- I. Klimczyk, On the carbonation degree of blended OPC: Influence of physicochemical material properties and exposure conditions, Masterarbeit, TU Graz (2024).
- M. Sakoparnig, I. Galan, B. Müller, I. Zoegl, J. Juhart, F. Mittermayr, M. Autischer, C. Grengg, New insights into the carbonation process of mortars and concretes, RILEM Bookseries 44, pp 1122-1132, (2023).
- I. Galan, C. Grengg, I. Zögl, M. Sakoparnig, F. Mittermayr, J. Juhart, B. Müller, K.L. Sterz, T. Mayr, Luminescent-based method for monitoring pH and chloride ingress in cementitious systems, Proceedings of the 16th International Congress on the Chemistry of Cement (2023).
- C. Grengg, B. Müller, I. Zögl, M. Sakoparnig, F. Mittermayr, T. Mayr, K. L. Sterz, J. Juhart, I. Galan, Optical sensors for the durability assessment of cement-based infrastructure, Proceedings of the 2nd Conference of the European Association on Quality Control and Structures (2023).
- P. Steiner, In-situ pH analyses during early hydration of cementitious materials using optical sensors, Masterarbeit, TU Graz (2023).
- A. Lindner, Karbonatisierung von Ökobeton, Bachelorarbeit TU Graz (2023).
- M. Sakoparnig, C. Grengg, I. Zögl, I. Galan, B. Müller, Optical sensors for future field evaluation of concrete structures, Proceedings of the 5. Grazer Betonkolloquium (2022).
- I. Zögl, B. Müller, M. Sakoparnig, C. Grengg, Untersuchungen von karbonatisierten Klinker reduzierten Mörteln, Proceedings of the 5. Grazer Betonkolloquium (2022).
- I. Galan, B. Purgstaller, C. Grengg, B. Müller, M. Dietzel, Amorphous and crystalline CaCO_3 phase transformaton at high solid/liquid ratio – Insight to a novel binder system, Journal of Crystal Growth 580 (2022).
- L. Briendl, C. Grengg, B. Mueller, G. Koraimann, F. Mittermayr, P. Steiner, I. Galan, In-situ pH monitoring in accelerated cement pastes, Cement and Concrete Research 157 (2022).
- I. Galan, B. Mueller, L. Briendl, F. Mittermayr, T. Mayr, M. Dietzel, C. Grengg, Continuous optical in-situ pH monitoring during early hydration of cementitious materials, Cement and Concrete Research 150 (2021).