

**Zusatzmittel in Putzmörteln**  
**- Wirksamkeit, Dauerhaftigkeit und Auslaugung-**

DISSERTATION  
zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften

vorgelegt von  
Dipl.-Chem. Barbara Blachnik  
aus Taplow

eingereicht beim Fachbereich 8  
der Universität-Gesamthochschule Siegen  
Siegen 2001

---

Eingereicht:	März 2001
Tag der mündlichen Prüfung:	30. Mai 2001
Gutachter:	Prof. Dr. D. Knöfel Prof. Dr. H. Haeuseler

## **Danksagung**

Die vorliegende Arbeit entstand im Labor für Bau- und Werkstoffchemie der Universität-Gesamthochschule Siegen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. D. Knöfel. Ihm gilt mein besonderer Dank für die Vergabe des interessanten Themas, seine ständige Diskussionsbereitschaft und die fachliche Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. Haeuseler, Frau M. Botova und Frau J. Hermann danke ich für die Unterstützung bei der Messung der FT-IR-Spektren.

Herrn Prof. Dr. W. Mormann und Frau B. Bunke-Richter gilt mein Dank für die Hilfe bei der Durchführung der GC- und GPC- Messungen.

Ein großer Dank gilt den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe, insbesondere Herrn Dr. K. G. Böttger, Herrn S. Henkel und Herrn Dr. F. Winnefeld für die hilfreichen Diskussionen, sowie Frau L. Donner für die Unterstützung in Verwaltungsfragen. Frau F. Doostdar, Herrn A. Hamann, Frau I. Hommel, Herrn M. Stahl und Herrn R. Tuschkan danke ich für ihre gute Zusammenarbeit und Mithilfe beim praktischen Teil dieser Arbeit.

Ebenso danke ich allen bisher nicht genannten Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für Bau- und Werkstoffchemie für ihre Hilfsbereitschaft und ein stets gutes Betriebsklima.

Dem Bundesministerium für Wirtschaft und der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) danke ich für die Finanzierung der Arbeit. Ebenso gilt mein Dank dem Institut für Kalk- und Mörtelforschung für die gute Zusammenarbeit.

An dieser Stelle danke ich meinem Mann Nuri für die Ermutigung nochmals ein Hochschulstudium zu beginnen sowie meine Promotion durchzuführen.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mir diese Ausbildung ermöglicht und mich jederzeit moralisch und finanziell unterstützt haben.

---

<b>1</b>	<b>Einleitung, Zielsetzung und Grundlagen.....</b>	<b>1</b>
1.1	Einleitung.....	1
1.2	Ziel der Arbeit.....	2
1.3	Grundlagen.....	3
1.3.1	Putzmörtel.....	3
1.3.2	Zusatzmittel .....	3
1.3.2.1	Wasserrückhaltemittel .....	4
1.3.2.2	Luftporenbildner .....	5
1.3.2.3	Hydrophobierungsmittel .....	6
1.3.3	Belastung von Putzmörteln durch Umweltbedingungen .....	8
1.3.3.1	Beanspruchung durch physikalische Einflüsse.....	8
1.3.3.2	Beanspruchung durch chemische Einflüsse.....	8
<b>2</b>	<b>Untersuchungsmethoden.....</b>	<b>10</b>
2.1	Charakterisierung der Ausgangsstoffe.....	10
2.1.1	Chemische Zusammensetzung.....	10
2.1.2	Reindichte .....	10
2.1.3	Spezifische Oberfläche nach Blaine .....	10
2.1.4	Korngrößenverteilung .....	10
2.1.5	Phasenbestand.....	10
2.2	Frishmörteluntersuchungen.....	11
2.2.1	Wasseranspruch .....	11
2.2.2	Wasserrückhaltevermögen.....	11
2.2.3	Frishmörtelrohndichte.....	11
2.2.4	Luftporengehalt.....	11
2.2.5	Verarbeitbarkeitszeit.....	11
2.3	Festmörteluntersuchungen .....	12
2.3.1	Mechanische Kennwerte.....	12
2.3.1.1	Dynamischer Elastizitätsmodul .....	12
2.3.1.2	Biegezug- und Druckfestigkeit .....	12
2.3.1.3	Zugfestigkeit .....	12
2.3.2	Hygrische Kennwerte .....	12
2.3.2.1	Längenänderung.....	12
2.3.2.2	Wasseraufnahme.....	13
2.3.2.3	Wasserdampfdiffusionswiderstand .....	13

---

2.4	Randwinkelmessung .....	13
2.5	Chemisch-mineralogische Untersuchungen .....	13
2.5.1	Röntgenbeugungsanalyse.....	13
2.5.2	Differenzthermoanalyse.....	13
2.5.3	Rasterelektronenmikroskopie .....	14
2.5.4	Infrarotspektroskopie .....	14
2.6	Quecksilberdruckporosimetrie.....	14
2.7	Auslauguntersuchungen.....	15
2.7.1	Auslaugverfahren.....	15
2.7.2	Untersuchungen der Eluate .....	15
2.7.2.1	Gaschromatographie .....	15
2.7.2.2	Gelpermeationschromatographie .....	15
2.7.2.3	Atomabsorptionsspektroskopie und ICP-Atomemissionsspektroskopie .....	16
2.7.2.4	Ionenchromatographie .....	16
<b>3</b>	<b>Herstellung und Lagerung der Mörtel.....</b>	<b>17</b>
3.1	Einsatzstoffe und ihre Charakterisierung.....	17
3.1.1	Bindemittel.....	17
3.1.2	Zuschlag.....	17
3.1.3	Zusatzmittel .....	17
3.2	Mischungen und Herstellung der Prüfkörper.....	18
3.3	Lagerung der Prüfkörper.....	20
<b>4</b>	<b>Kennwerte der eingesetzten Mörtel .....</b>	<b>22</b>
4.1	Frishmörteluntersuchungen.....	22
4.2	Festmörteluntersuchungen .....	22
<b>5</b>	<b>Einfluß der Zusatzmittel auf die Erhärtungsprozesse (Carbonatisierung) .</b>	<b>24</b>
5.1	Grundlagen.....	24
5.2	Differenzthermoanalyse.....	28
5.3	Röntgenbeugungsanalyse.....	35
5.4	Quecksilberdruckporosimetrie.....	41
5.5	Rasterelektronenmikroskopie .....	43
<b>6</b>	<b>Wirksamkeit und Dauerhaftigkeit der Hydrophobierungsmittel .....</b>	<b>50</b>
6.1	Grundlagen.....	50

---

6.2	Wirksamkeit der Hydrophobierungsmittel .....	52
6.2.1	Kapillare Wasseraufnahme .....	52
6.2.2	Randwinkelmessungen .....	56
6.3	Einbindung der Zusatzmittel in den Mörtel.....	57
6.3.1	Infrarotspektroskopie .....	57
6.3.2	Differenzthermoanalyse.....	65
<b>7</b>	<b>Auslaugung von Putzmörteln .....</b>	<b>68</b>
7.1	Grundlagen.....	68
7.1.1	Beschreibung der Auslaugung .....	68
7.1.2	Auslaugverfahren.....	72
7.1.3	Auslaugung von umweltrelevanten Stoffen aus Putzmörteln.....	75
7.2	Auslauguntersuchungen.....	77
7.2.1	Angewendete Auslaugverfahren.....	77
7.2.1.1	Auslaugung unter extremen Bedingungen.....	77
7.2.1.2	Auslaugung unter praxisnahen Bedingungen .....	78
7.2.1.3	Direktauslaugung (Auswaschung).....	78
7.2.2	Auslaugung von Zusatzmitteln .....	79
7.2.2.1	Analyseverfahren für den Nachweis von organischen Zusatzmitteln .....	79
7.2.2.2	Löseversuche .....	82
7.2.2.3	Auslaugung unter extremen Bedingungen.....	83
7.2.2.4	Auslauguntersuchungen mit dem Standtest.....	90
7.2.2.5	Zusammenfassung Auslauguntersuchungen organischer Zusatzmittel .....	91
7.2.3	Auslaugung von anorganischen Bestandteilen .....	92
7.2.3.1	Auslaugung unter extremen und praxisnahen Bedingungen .....	92
7.2.3.2	Auslaugmechanismus .....	97
7.2.3.3	Einfluß der Lagerungsart auf die Auslaugung der Mörtel.....	98
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>102</b>
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>106</b>
<b>10</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>113</b>

**Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen**

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
B/Z	Bindemittel/Zuschlag-Verhältnis
$\beta_{\text{BZ}}$	Biegezugfestigkeit
$\beta_{\text{D}}$	Druckfestigkeit
$\beta_{\text{Z}}$	Zugfestigkeit
CEM I	Portlandzement nach DIN 1164
CEM III B	Hochofenzement (Hüttensandgehalt > 66 M.-%) nach DIN 1164
CL 90	Weißkalk nach DIN 1060
d	Tag(e)
DEV-S4	Auslaugverfahren nach DIN 38414 Teil 4
DMF	Dimethylformamid
DTA	Differenzthermoanalyse
$E_{\text{dyn}}$	dynamischer Elastizitätsmodul
FID	Flammenionisationsdetektor
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
GC	Gaschromatographie
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
IC	Ionenchromatographie
ICP-AES	Inductively coupled plasma –Atomemissionspektroskopie
L	Luftporengehalt
LP	Luftporenbildner
L/S	Flüssigkeit/Feststoff-Verhältnis (liquid/solid)
M.-%	Massenprozent
MC	Methylcellulose
$\mu$ -Wert	Wasserdamfdiffusionswiderstandszahl
PE	Polyethylen
p-t	Druck-Temperatur
$\rho_{\text{f}}$	Frishmörtelrohddichte
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
$\theta$	Glanzwinkel/Randwinkel

---

THF	Tetrahydrofuran
TOC	Total organic carbon
TOF-SIMS	(Time of flight)-Sekundärionenmassenspektroskopie
Vol.-%	Volumenprozent
$\omega$	Wasseraufnahmekoeffizient
WA	Wasseranspruch
WRV	Wasserrückhaltevermögen
W/Z	Wasser/Zement-Wert
XRD	Röntgendiffraktometrie

### Mischungen

K	Weißkalkhydrat (CL 90)	
H	Portlandzement mit hohem Alkaligehalt (1,5-2 % Na <sub>2</sub> O-Äquivalente)	
N	Portlandzement mit niedrigem Alkaligehalt (ca. 0,5 % Na <sub>2</sub> O-Äquivalente)	
LM	Kombination Luftporenbildner/Methylcellulose	
O	Natriumoleat	
Si	Silikon	
St	Calciumstearat	
5	fünffach	} erhöhte Zusatzmittelkonzentration bezogen auf die handelsübliche Dosierung
10	zehnfach	
20	zwanzigfach	

**Lagerungen**

Vorlagerung I	7d 20°C/90 % rel. Luftfeuchte, 21 d 23°C/50 % rel. Luftfeuchte
Vorlagerung II	Vorlagerung I + 28 d 20°C/65 % rel. Luftfeuchte in mit 1 Vol.-% CO <sub>2</sub> angereicherter Atmosphäre
Hauptlagerung I	Normklima (23°C/50 % rel. Luftfeuchte)
Hauptlagerung II	Lagerung unter Wasser (23°)
Hauptlagerung III	Bewitterung abwechselnd zwei Wochen in Luft mit <b>30fach</b> erhöhtem CO <sub>2</sub> -, SO <sub>2</sub> - und NO <sub>x</sub> -Gehalt 20°C/65 % rel. Luftfeuchte; zwei Wochen Wasser
Hauptlagerung IV	Bewitterung abwechselnd zwei Wochen in Luft mit <b>100fach</b> erhöhtem CO <sub>2</sub> -, SO <sub>2</sub> - und NO <sub>x</sub> -Gehalt 20°C/65 % rel. Luftfeuchte; zwei Wochen Wasser

**Zementchemie**

A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C	CaO
F	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
H	H <sub>2</sub> O
S	SiO <sub>2</sub>
★	SO <sub>3</sub>

## 1. Einleitung, Zielsetzung und Grundlagen

### 1.1 Einleitung

Neben der Aufgabe der Oberflächengestaltung von Bauwerken, sollen Putzmörtel vor allem das Bauteil vor schädlichen Umwelteinflüssen schützen. Zu den typischen physikalischen Beanspruchungen, denen ein Putzmörtel ausgesetzt ist, gehören z. B. Wasser, Frost und Temperaturwechsel. Aber auch chemischen Beanspruchungen wie den Luftschadstoffen muß ein Putzmörtel dauerhaft widerstehen können.

Der Werk trockenmörtelhersteller ist daher gefordert, Mörtel herzustellen, die dem Anwender eine möglichst einfache Verarbeitung des Frischmörtels gestatten und zudem dauerhafte Festmörtel mit konstanten Grundeigenschaften ergeben. In der Regel ist das ohne die Zugabe von Zusatzmitteln nicht zu bewerkstelligen. Die überwiegend organischen Zusatzmittel werden der Trockenmörtelfertigmischung in geringen Anteilen zugesetzt und beeinflussen neben der Verarbeitbarkeit der Frischmörtel auch grundlegend die Festmörteleigenschaften und damit die Schutzfunktion des Putzes am Gebäude. In Putzmörteln kommen im wesentlichen Wasserrückhaltemittel, Luftporenbildner und Hydrophobierungsmittel zum Einsatz.

Das Bemühen, die Eigenschaften von Mörteln mit Hilfe von Zusätzen zu verbessern, insbesondere die Mörtel dadurch dauerhafter zu machen, ist seit langem bekannt. Statt der heute gebräuchlichen modernen Zusatzmittel wurden früher organische Zusätze wie Milch, Blut, Schmalz oder Öl verwendet.

Schweineschmalz bildet mit Kalk Calciumstearat, das eine hydrophobierende Wirkung hat und bei wasserabweisenden Putzen verwendet wurde [MILIZIA 1784 /RAUSCHENBACH 1993 /STARK 1995a]. Auch heute werden als Hydrophobierungsmittel Stearate verwendet, die dem Werk trockenmörtel in Form ihrer Zink- oder Calciumsalze direkt zugegeben werden.

In Zusammenhang mit der Beanspruchung des Putzes ergibt sich die Frage, wie dauerhaft werden die Zusatzmittel in den Putz eingebunden, d. h. wie lange wirken Zusatzmittel die bestimmte Eigenschaftswerte des Putzes gewährleisten sollen? So stellt sich in der Praxis häufig die Frage nach der Überprüfung der Qualität oder der Dauerhaftigkeit von Hydrophobierungen, eben jenen Zusatzmitteln, die den Putz vor einer Wasserbeanspruchung schützen sollen. Bekannt ist, daß Hydrophobierungen im Laufe der Zeit an Wirksamkeit einbüßen können. Die Prozesse, die zu einem Verlust der Wirksamkeit führen, sind jedoch

gerade im Hinblick auf Werk trockenmörtel nur unzureichend untersucht. Zudem ist in jüngster Zeit auch die Umweltverträglichkeit von Baustoffen von zunehmendem Interesse, so daß die Frage nach der Eluierbarkeit von Zusatzmitteln durch die Wassereinwirkung und somit ihrer ökologischen Bedeutung naheliegt.

Weiterhin können die Zusatzmittel, obgleich sie nur in geringen Mengen eingesetzt werden, möglicherweise einen Einfluß auf die Erhärtungsprozesse des Mörtels haben und somit indirekt die Endeigenschaften und die Dauerhaftigkeit des Putzmörtels beeinflussen, indem sie eventuell die Entstehung anderer Erhärtungsprodukte begünstigen.

## 1.2 Ziel der Arbeit

Ziel der Arbeit war es, Erkenntnisse über die Wirksamkeit und den Verbleib von ausgewählten Zusatzmitteln zu erhalten.

Zielsetzung der Untersuchungen war daher:

- Erkenntnisse über den Einfluß von Zusatzmitteln auf die Erhärtungsprozesse des Mörtels zu gewinnen.
- Die Wirksamkeit und den dauerhaften Einbau von Hydrophobierungsmitteln im Mörtel über einen längeren Zeitraum voraussagen zu können.
- Die mögliche Freisetzung (Auslaugung) von einigen in der Praxis notwendigen, handelsüblichen Zusatzmitteln zu erfassen und ihre damit verbundene Umweltrelevanz zu beurteilen.

Zu diesem Zweck wurden Mörtelmischungen mit handelsüblichen und erhöhten Zusatzmittelkonzentrationen, letzteres zur besseren Erfassung von möglichen Abbauprodukten, hergestellt, und unter verschiedenen Bedingungen (Normklima, Wasserlagerung, Bewitterung mit Schadgasen (30-fach und 100-fach gegenüber stark belasteter Atmosphäre) gelagert. Im ersten Teil dieser Arbeit wurden Phasen- und Gefügeausbildung der Mörtel betrachtet, um einen möglichen Einfluß der Zusatzmittel zu erfassen. Der zweite Abschnitt befaßt sich dann mit Untersuchungen zur Wirksamkeit verschiedener Hydrophobierungsmittel und beurteilt mittels DTA- und IR-Untersuchungen ihren Einbau in die Bindemittelmatrix. Im letzten Teil wurden die Mörtel dann nach verschiedenen Verfahren ausgelaut und die Eluate auf ihren Gehalt an Zusatzmitteln sowie weiteren anorganischen Bestandteilen analysiert.

## 1.3 Grundlagen

### 1.3.1 Putzmörtel

Putzmörtel sind Gemische von einem oder mehreren Bindemitteln, Zuschlagstoffen (überwiegende Korngröße zwischen 0,25 und 4 mm), Wasser und gegebenenfalls auch Zusätzen. Putzmörtel werden nach DIN 18550 je nach Bindemittel in mehrere Putzmörtelgruppen unterteilt (siehe Tabelle 1.1). An Putzmörtel werden je nach Einsatzgebiet unterschiedliche Anforderungen gestellt. Zur Erreichung bestimmter Eigenschaften des Frischmörtels und/oder des Festmörtels können dem Mörtel Zusatzmittel zugegeben werden.

Tabelle 1.1: Putzmörtelgruppen nach DIN 18550

<b>Putzmörtelgruppe</b>	<b>Art der Bindemittel</b>
P I	Luftkalke, Wasserkalke, Hydraulische Kalke
P II	Hochhydraulische Kalke, Putz- und Mauerbinder, Kalk-Zement-Gemische
P III	Zemente
P IV	Baugipse ohne und mit Anteilen an Baukalk
P V	Anhydritbinder ohne und mit Anteilen an Baukalk

### 1.3.2 Zusatzmittel

In Putzmörteln kommen im wesentlichen Wasserrückhaltemittel, Luftporenbildner und Hydrophobierungsmittel zum Einsatz.

### 1.3.2.1 Wasserrückhaltemittel

In Werk trockenmörteln werden Wasserrückhaltemittel im allgemeinen eingesetzt, um das Wasserrückhaltevermögen, die Verarbeitbarkeit und das Haftvermögen des Putzes zu verbessern. Der Putz kann somit auch auf kritischen Untergründen oder in dünnen Schichten problemlos verarbeitet werden. Üblicherweise werden hierfür Cellulosederivate, z. B. Methylcellulose (meist Methylhydroxyethylcellulose), eingesetzt.

Der Rohstoff für die Herstellung von Methylcellulose ist Cellulose. Durch Veretherung wird die wasserunlösliche Cellulose in wasserlösliche Celluloseether überführt. Die Abbildungen 1.1 und 1.2 zeigen vereinfacht die Strukturformeln von MC und MHEC.

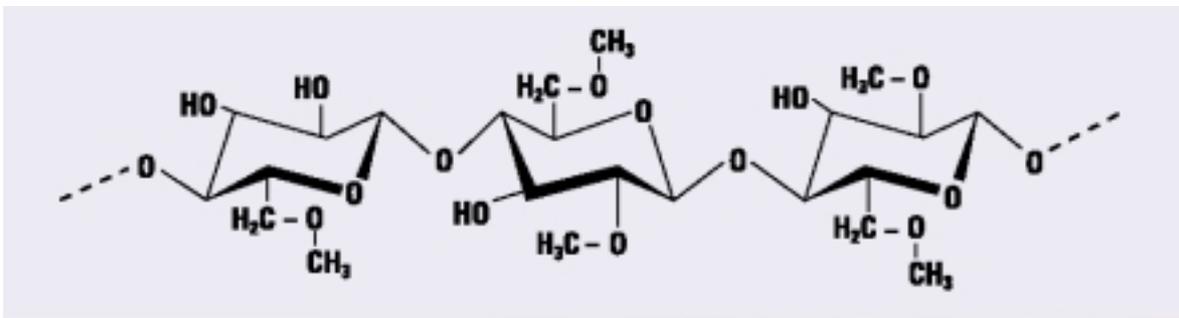


Abbildung 1.1: Vereinfachte Strukturformel von Methylcellulose (MC)

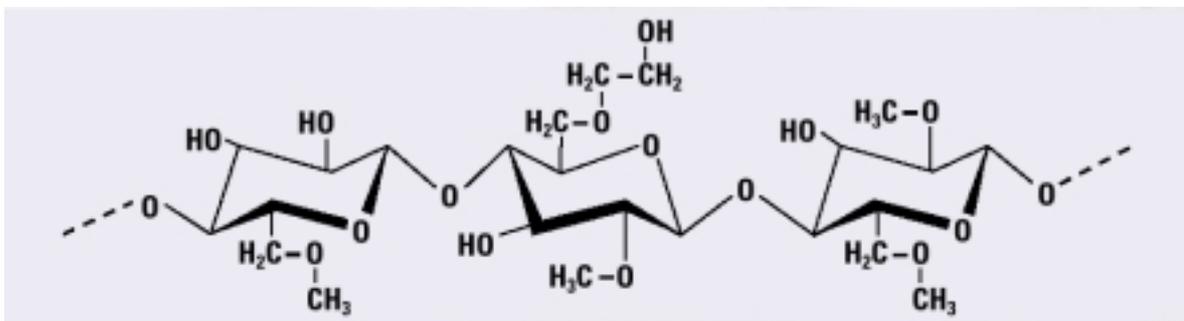


Abbildung 1.2: Vereinfachte Strukturformel von Methylhydroxyethylcellulose (MHEC)

Methylcellulosen ergeben, in Wasser gelöst, eine vom durchschnittlichen Polymerisationsgrad bzw. Molekulargewicht und der Einsatzkonzentration abhängige Verdickung. Die Wirkung erfolgt infolge einer Wassereinlagerung in die Celluloseethermoleküle. Bei gleicher MC-Konzentration erhöht sich die Viskosität der Lösung mit zunehmenden Polymerisationsgrad. Wässrige Methylcelluloselösungen sind strukturviskose Flüssigkeiten. Mit zunehmender Scherbeanspruchung wird die Viskosität niedriger, erreicht jedoch wieder die Ausgangsviskosität, wenn die Beanspruchung aufgehoben wird.

---

Methylcellulosen werden wegen ihrer günstigen Eigenschaften auch in vielen anderen Industriebereichen (z. B. Lebensmittel-, Kosmetik- und Pharmaindustrie) eingesetzt. Sie sind keine Gefahrstoffe im Sinne der EG-Gefahrstoffverordnung.

### **1.3.2.2 Luftporenbildner**

Luftporenbildner haben die Aufgabe gleichmäßig verteilte kleine Luftporen in den Putzmörtel einzubringen. Die über den Luftporenbildner eingeführten Luftporen vermindern die Frischmörtelrohichte und bewirken eine leichtere Verarbeitbarkeit des Putzes. Durch den gezielten Luftporeneintrag wird die Schwind- und Spannungsneigung der Putze deutlich reduziert.

Die Luftporenbildner bestehen meist aus Naturharzseifen oder synthetischen Tensiden (z.B. Alkylpolyglykolether, Alkylsulfate oder -sulfonate). In Werk trockenmörteln werden als Luftporenbildner normalerweise pulverförmige Tenside eingesetzt. Dabei handelt es sich im allgemeinen um lange Kettenmoleküle mit bipolarem Aufbau. Infolge dieser Struktur sind Tenside grenzflächenaktiv, d. h. sie reichern sich z. B. in den Grenzflächen zwischen wässriger Phase und Luft an. In Abwesenheit eines Luftporenbildner werden die beim Mischen des Mörtels eingeführten Luftblasen größtenteils aufgrund der hohen Oberflächenspannung des Wassers zerstört. Das Tensid erniedrigt die Oberflächenspannung und stabilisiert eingetragene Luftporen, indem es sich am Rand der Luftpore anreichert, wobei der hydrophile Teil fest in der Bindemittelsteinmatrix verankert ist.

Die überwiegend in der Trockenmörtelindustrie eingesetzten Luftporenbildner sind nach EG-Gefahrstoffverordnung mit dem Gefahrensymbol „Xi reizend“ gekennzeichnet und gehören damit zur gleichen Gefahrstoffklasse wie das Bindemittel Zement. Tenside können in höherer Konzentration für Wasserorganismen schädlich sein. Sie werden deshalb in die Wassergefährdungsklasse 2 (wassergefährdend) eingestuft.

### 1.3.2.3 Hydrophobierungsmittel

Putzmörtel haben die Funktion die Einflüsse der Witterung (Schlagregen, Frost usw.) von der eigentlichen Wandkonstruktion fernzuhalten. In der Putznorm DIN 18550 Teil 1 und 2 werden deshalb Anforderungen an die kapillare Wasseraufnahme und die Wasserdampfdiffusion für Putzsysteme gestellt, um die Schlagregensicherheit zu gewährleisten. Diese Anforderungen sind in der Regel nur durch hydrophobierte Putze einzuhalten. Den Werk-trockenmörteln werden zu diesem Zweck Hydrophobierungsmittel zugegeben.

Hydrophobierende Zusatzmittel sollen die Benetzung der Porenwandungen im Bindemittelstein vermindern. Dadurch soll das sonst übliche Kapillarsaugen unterbleiben und Kapillardepression eintreten. Die Hydrophobierungsmittel werden in feinstverteilter Form in die Bindemittelmatrix eingebettet und wirken dort wasserabweisend.

In der Praxis werden überwiegend Salze der Fettsäuren (Natriumoleat und Calcium- oder Zinkstearat) eingesetzt. Die wasserabweisende Wirkung der Metallseifen beruht auf dem amphiphilen Charakter der Moleküle. Die Verbindungen bestehen aus einem hydrophoben, unpolaren Kohlenwasserstoffrest und einer hydrophilen, polaren Endgruppe (Metallkation). Wird ein solches Hydrophobierungsmittel durch das Zugabewasser in Lösung gebracht, so wird der polare, hydrophile Kopf des Moleküls durch die feuchte Grenzfläche (Wasserfilm) hindurch an das Mineral angezogen und angelagert. Der unpolare, hydrophobe Schwanz des Moleküls weist nach außen und stößt eindringendes Wasser ab; es bildet sich somit eine gut haftende und feuchtigkeitsabweisende Schutzschicht (siehe Abbildung 1.3 und 1.4).

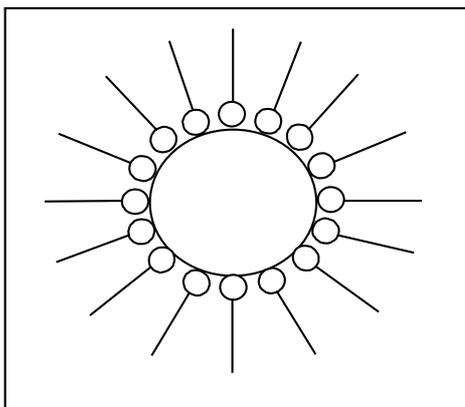


Abbildung 1.3: Hydrophobiertes Mineralkorn

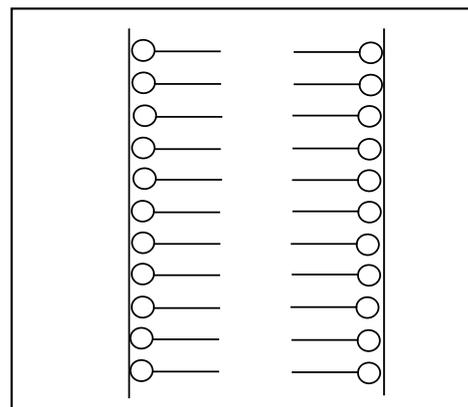


Abbildung 1.4: Hydrophobierte Kapillare

Die hydrophobierende Wirkung von Natriumoleat beruht auf der zeitverzögerten Bildung von Calciumseifen mit den alkalischen Bestandteilen der Baustoffe. Natriumoleat und Calciumstearat sind keine Gefahrgüter im Sinne der Gefahrstoffverordnung. Sie werden überwiegend aus nachwachsenden Rohstoffen (pflanzliche und tierische Fette und Öle) hergestellt. Das in Wasser relativ leicht lösliche Natriumoleat ist in Wassergefährdungsklasse 2 einzustufen. Das nahezu unlösliche Calciumstearat gehört in Wassergefährdungsklasse 0. Im erhärteten Mörtel liegt auch Natriumoleat als Calciumsalz vor.

Neben den Metallseifen werden auch Hydrophobierungsmittel auf Silikonharzbasis verwendet. Für Putz- und Mörtelmischungen kommen dabei überwiegend pulverförmige hochdisperse Methylsilsesquioxane (siehe Abbildung 1.5) zum Einsatz.

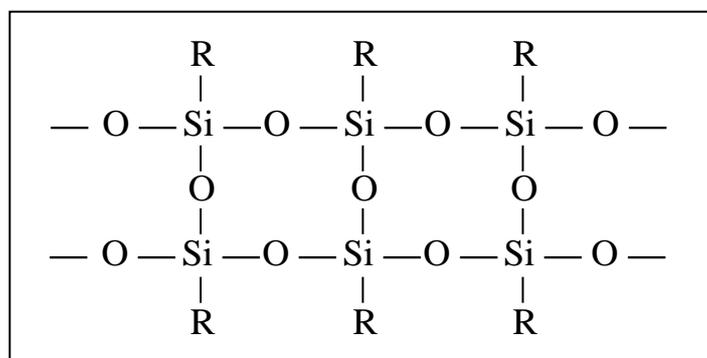


Abbildung 1.5: Silikonharz z. B. mit  $\text{R} = \text{CH}_3$

Es handelt sich hierbei um methylsubstituierte Silikonharze. Silikonharze sind in ihrem Aufbau durch das Vorhandensein eines hydrophilen Teils, einer Si-O-Bindung und durch einen hydrophoben organischen Teil (Alkylgruppen am Siliciumatom) gekennzeichnet.

Die Putzschicht wird durch Zusatz des Silikons gleichmäßig und in ihrer ganzen Tiefe mit Silikonharzteilchen durchsetzt, ohne daß ein geschlossener Film gebildet wird. Die Zahl der Teilchen in der Flächeneinheit ist jedoch so groß, daß gegenüber auftretenden Wassertropfen die gleiche Wirkung wie bei einem geschlossenen Silikonfilm erzielt wird.

Das verwendete Silikonharz ist nach der EG-Gefahrstoffverordnung mit dem Gefahrensymbol „Xi Reizend“ zu kennzeichnen und in die Wassergefährdungsklasse 1 (schwach wassergefährdend) einzustufen.

### **1.3.3 Belastung von Putzmörteln durch Umweltbedingungen**

Putzmörtel haben neben der Verschönerung der verputzten Bauteile vor allem die Aufgabe, das Bauteil vor schädlichen Umwelteinwirkungen zu schützen. Diese Aufgabe kann der Putz nur dann erfüllen, wenn er dauerhaft ist gegenüber den physikalischen und chemischen Beanspruchungen, denen er ausgesetzt wird. Je nach Ursache lassen sich drei Arten des Angriffs unterscheiden:

- Physikalischer Angriff
- Chemischer Angriff
- Biologischer Angriff

#### **1.3.3.1 Beanspruchung durch physikalische Einflüsse**

Wasser, Frost und Temperaturwechsel gehören zu den physikalischen Beanspruchungen, denen ein Putz ausgesetzt wird. Dabei kann Wasser als die stärkste Belastung angesehen werden, insbesondere auch deshalb, weil andere Einwirkungen erst in Verbindung mit Wasser schädigend wirken. Hier sei die Frosteinwirkung genannt, die nur dann zu Schäden führen kann, wenn der Putz zuvor durchfeuchtet war. Durch die Volumenzunahme bei der Eisbildung entstehen Spannungen im Gefüge des Putzes, welche zu Frostschäden führen können.

Wasser in jeder Form Regen, Schnee oder Grundwasser stellt wie gesagt, die stärkste Beanspruchung von Putzmörteln dar. In Zusammenhang mit Zusatzmitteln in Putzmörteln stellt sich auch die Frage, ob Zusatzmittel durch die Wassereinwirkung ausgelaugt werden können.

#### **1.3.3.2 Beanspruchung durch chemische Einflüsse**

Ursachen für die chemische Belastung des Putzes sind nach BÖTTGER 1997:

- Immissionen von Luftschadstoffen (wie Schwefeldioxid, Stickoxide und Schwebstoffe)
- Eintrag von salzbildenden Kat- und Anionen durch Regenwasser oder Grundwasser
- Lösen von Salzen aus der Bausubstanz

Auch bei der chemischen Belastung kommt der Anwesenheit von Wasser eine entscheidende Bedeutung zu. Es dient dabei als Transportmedium für verschiedene Schadstoffe innerhalb des Porensystems und ermöglicht auf diese Weise den direkten Kontakt von Schadschubstanzen mit der mineralischen Oberfläche.

Bezüglich einer schädigenden Wirkung auf Zusatzmittel in Putzmörteln, ist insbesondere die Immission von Luftschadstoffen bedeutend. Aus der Literatur [WISCHERS 1975] ist bekannt, daß hydrophobierende Filme besonders in Industriemosphäre einen Wirksamkeitsverlust erleiden können. Der Eintrag von Schwebstoffen (z. B. Staub) in das Porensystem kann zu einer Überlagerung des hydrophobierenden Films führen (oberflächlicher Effekt). Daneben können chemische Reaktionen mit den Luftschadstoffen zu einem Abbau von Zusatzmitteln führen.

Hinsichtlich des Schadstofftransports in der Luft und der Aufnahme durch den Mörtel kann zwischen trockener und nasser Deposition unterschieden werden. Trockene Deposition liegt dann vor, wenn die Moleküle des Schadgases sich im Porenwasser der Mörteloberfläche lösen, während die nasse Deposition durch die im Regenwasser gelösten Komponenten verursacht wird. Nach PERSEKE 1982 überwiegt in unserem Klima die trockene Deposition durch  $\text{SO}_2$  gegenüber der nassen Deposition. Im Fall der trockenen Deposition reagiert das im Porenwasser gelöste  $\text{SO}_2$  zu  $\text{HSO}_3^-$  und  $\text{SO}_3^{2-}$  und wird dann zu  $\text{SO}_4^{2-}$  oxidiert [NIESEL 1979]. Das durch den Protolysevorgang entstehende saure Medium kann Mineralbestandteile und unter Umständen Zusatzmittel angreifen.

Der Depositionsvorgang von  $\text{NO}_x$  ist im Gegensatz zur  $\text{SO}_2$ -Deposition nicht völlig aufgeklärt. Nach Untersuchungen von HANEEF 1993 wird  $\text{NO}_x$  zunächst zu  $\text{N}_2\text{O}_5$  oxidiert und reagiert in Wasser zu Salpetersäure.

Neben physikalischen und chemischen Angriffen gibt es noch den biologischen Angriff durch Mikroorganismen wie Pilze, Algen oder Bakterien. Der biologische Angriff auf Baustoffe hängt eng mit dem chemischen Angriff zusammen. Es werden durch die Organismen Stoffe (z. B. Säuren) gebildet, die zu einem chemischen Angriff führen.

---

## **2 Untersuchungsmethoden**

### **2.1 Charakterisierung der Ausgangsstoffe**

#### **2.1.1 Chemische Zusammensetzung**

Die chemische Zusammensetzung der Bindemittel wurde mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt. Die Untersuchungen wurden an der Universität Bochum, Institut für Mineralogie, durchgeführt. Zudem wurde der Gehalt an Spurenelementen durch einen Salpetersäure-Mikrowellenaufschluß und anschließender ICP-Atomemissionsspektroskopie bestimmt. Die Bestimmungen wurden vom Institut für Kalk- und Mörtelforschung in Köln durchgeführt.

#### **2.1.2 Reindichte**

Die Bestimmung der Reindichte der eingesetzten Bindemittel wurde mit einem Heliumpyknometer (Hersteller: Fa. Micromeritics, Typ AccuPyc 1330) durchgeführt.

#### **2.1.3 Spezifische Oberfläche nach Blaine**

Die spezifische Oberfläche der Bindemittel wurde nach dem Luftdurchlässigkeitsverfahren (Blaine-Verfahren) nach DIN EN 196 Teil 4 ermittelt.

#### **2.1.4 Korngrößenverteilung**

Die Ermittlung der Korngrößenverteilung im Bereich von 0,5 bis 175 µm erfolgte mittels eines Lasergranulometers (Hersteller: Fa. Sympatec, Typ Helos) mit der sich bei bekannter Reindichte des Materials auch die spezifische Oberfläche der Bindemittel berechnen läßt. Die Messungen wurden mit dem Naßdispergiersystem Sucell 12Cl unter Verwendung von Isopropanol als Dispergiermittel durchgeführt.

#### **2.1.5 Phasenbestand**

Mit Hilfe der Röntgenbeugungsanalyse läßt sich der kristalline Phasenbestand einer Probe qualitativ bestimmen. Von den Ausgangsstoffen wurden Röntgenbeugungsdiagramme mit einem Röntgendiffraktometer (Hersteller: Fa. Siemens, Typ D 500) aufgenommen. Die

Messungen erfolgten an rotierenden Pulverpräparaten mit einer Korngröße  $< 63 \mu\text{m}$  im Winkelbereich von  $3\text{-}65^\circ$  ( $2\Theta$ ) bei einer Winkelgeschwindigkeit von  $1,2^\circ/\text{min}$ . Verwendet wurde  $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung. Die Röntgenröhre wurde mit einer Generatorspannung von  $40 \text{ kV}$  und einem Röhrenstrom von  $30 \text{ mA}$  betrieben.

## **2.2 Frischmörteluntersuchungen**

### **2.2.1 Wasseranspruch**

Die Konsistenz der Frischmörtel wurde nach DIN 18555 Teil 2 auf das geforderte Ausbreitmaß eingestellt. Aus dem für die gewünschte Konsistenz erforderlichen Zugabewasser ergibt sich der Wasseranspruch WA des Mörtels bezogen auf den Bindemittelgehalt in g pro kg.

### **2.2.2 Wasserrückhaltevermögen**

Die Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens WRV erfolgte nach DIN 18555 Teil 7 (Filterplattenmethode).

### **2.2.3 Frischmörtelrohddichte**

Die Frischmörtelrohddichte  $\rho_f$  wurde nach DIN 18555 Teil 2 bestimmt.

### **2.2.4 Luftporengehalt**

Die Ermittlung des Luftporengehalts L wurde mit dem Luftporentopf nach DIN 18555 Teil 2 durchgeführt.

### **2.2.5 Verarbeitbarkeitszeit**

Der Zeitraum vom Anmachen des Mörtels bis zum Ende der Verarbeitbarkeit, d. h. bis zu einer Abnahme des Ausbreitmaßes um  $30 \text{ mm}$  bezogen auf den Ausgangswert ( $170 \pm 50 \text{ mm}$ ), wird als Verarbeitbarkeitszeit bezeichnet und entsprechend DIN 18555 Teil 8 bestimmt.

## 2.3 Festmörteluntersuchungen

### 2.3.1 Mechanische Kennwerte

#### 2.3.1.1 Dynamischer Elastizitätsmodul

Die Bestimmung des dynamischen Elastizitätsmodul  $E_{\text{dyn}}$  der Mörtelprismen wurde nach dem Resonanzverfahren nach KOTTAS 1964 durchgeführt. Die Untersuchung erfolgte mit einem Ultraschallmeßgerät der Fa. Labek, Typ DIGI EG-2 .

#### 2.3.1.2 Biegezug- und Druckfestigkeit

Die Biegezugfestigkeit  $\beta_{\text{BZ}}$  wurde mit einer Prüfpresse der Fa. RK Toni Technik, Typ Toni Comp III nach DIN 18555 Teil 3 an Mörtelprismen ( $4 \cdot 4 \cdot 16 \text{ cm}^3$ ) bestimmt. Die Druckfestigkeit  $\beta_{\text{D}}$  wurde nach der Bestimmung der Biegezugfestigkeit an den erhaltenen Prismenhälften ebenfalls mit dieser Prüfpresse geprüft.

#### 2.3.1.3 Zugfestigkeit

Die Prüfung der Zugfestigkeit  $\beta_{\text{Z}}$  erfolgte nach KNÖFEL 1993b, Methode A13P (Hersteller des Meßgeräts Fa. Zwick).

### 2.3.2 Hygrische Kennwerte

#### 2.3.2.1 Längenänderung

Die Längenänderung wurde nach dem Verfahren von KNÖFEL 1993b, Methode A6M, bestimmt. Die Mörtelprismen wurden auf zwei gegenüberliegenden Seiten mit Meßzapfen im Abstand von 10 cm beklebt und die Längenänderung im Laufe der Zeit mit einem BAM-Setzdehnungsmesser der Fa. Staeger, Bauart Pfender, mit einer Meßgenauigkeit von  $\pm 0,001 \text{ mm}$  bestimmt. Bei den Kalkmörteln wurde zusätzlich das Schwinden in der Form bestimmt, da diese aufgrund ihres ausgeprägten Trocknungsschwinden eine starke Längenänderung beim Übergang vom plastischen in den verfestigten Zustand zeigen. Dazu wurden die Formen vor dem Einbringen des Mörtels und die Mörtelprismen nach dem Ausschalen mit der Schieblehre auf  $\pm 0,01 \text{ mm}$  ausgemessen. Aus der Längendifferenz ergibt

sich das Schwinden in der Form. Dieser Wert wurde zu dem mit dem BAM-Setzdehnungsmesser bestimmten Wert für das erste Schwinden addiert.

### **2.3.2.2 Wasseraufnahme**

Die Bestimmung des Wasseraufnahmekoeffizienten  $T$  erfolgte in Anlehnung an DIN 52617 an Normprismen. Der Wasseraufnahmekoeffizient charakterisiert die Geschwindigkeit der kapillaren Wasseraufnahme.

### **2.3.2.3 Wasserdampfdiffusionswiderstand**

Zur Beurteilung der Wasserdampfdurchlässigkeit wurde die Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl ( $\mu$ -Wert) nach DIN 52615 im Feuchtbereichsverfahren 23-50/95 ermittelt. Die Bestimmung erfolgte an Mörtelscheiben mit einem Durchmesser von ca. 14,5 cm und einer Dicke von ca. 1,5 cm.

## **2.4 Randwinkelmessung**

Die Randwinkelmessungen wurden vom Fachlabor für Konservierungsfragen in der Denkmalpflege in München vorgenommen. Die Messung erfolgte nach 24stündiger Konditionierung bei 20°C/40 rel. Luftfeuchte an einer optischen Bank mit Kollimator. Die Genauigkeit der Winkelablesung beträgt  $\pm 2^\circ$ .

## **2.5 Chemisch-mineralogische Untersuchungen**

### **2.5.1 Röntgenbeugungsanalyse**

Die Durchführung erfolgte wie unter 2.1.5 beschrieben an Mörteln nach verschiedenen Lagerungsbedingungen.

### **2.5.2 Differenzthermoanalyse**

Die DTA ist eine thermische Analysemethode, mit deren Hilfe Rückschlüsse auf Phasenumwandlungen von Stoffen möglich sind. Die wichtigsten anorganischen Bindemittelbestandteile sowie einige organische Zusatzmittel lassen sich mit der DTA erfassen. Die Untersuchungen können auch quantitativ durchgeführt werden. Zur Verfügung stand ein

Meßgerät der Fa. Bähr Thermoanalyse, Typ DTA 701/STA 2000. Es wurden etwa 25 mg des getrockneten und gemörserten Probenmaterials (Korngröße  $< 63 \mu\text{m}$ ) in Platintiegel eingewogen und mit einer Heizrate von 10 K pro Minute auf 1000 °C aufgeheizt. Als Referenzsubstanz diente  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### 2.5.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die Untersuchung der Mörtel auf ihre Mikrostruktur und ihre Phasen wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop der Fa. Philips, Typ XL 30, durchgeführt.

### 2.5.4 Infrarotspektroskopie

Mit der Infrarotspektroskopie können organische Zusatzmitteln in Mörteln identifiziert werden. Durch Auswahl geeigneter Absorptionsbanden können Untersuchungen auch halbquantitativ durchgeführt werden. Für die Aufnahme der IR-Spektren wurden von den zu untersuchenden Proben KBr-Preßlinge hergestellt. Bei der Präparation wurden 6 mg Probesubstanz mit 120 mg KBr im Mörser verrieben und unter hohem Druck zu einer Tablette gepreßt. Die Untersuchungen wurden an einem FT-IR-Spektrometer der Fa. Bruker, Typ IFS 113v, in Zusammenarbeit mit dem Institut für Anorganische Chemie in Siegen durchgeführt.

## 2.6 Quecksilberdruckporosimetrie

Mit dem Quecksilberdruckporosimeter (Hersteller: Fa. Micromeritics, Typ Autopore 9220) wurde die Gesamtporosität und die Porenradienverteilung der Mörtel bestimmt. Dabei wird Quecksilber in immer höheren Druckstufen in den Zementstein eingepreßt und das eindringende Volumen bestimmt. Nach Berechnungen von WASHBURN 1921 entspricht der dabei benötigte Quecksilberdruck unter Annahme zylindrischer Poren bei bekanntem Randwinkel und bekannter Oberflächenspannung des Quecksilbers einem definierten Porenradius. Die Proben wurden vorher mit einer Kneifzange auf eine Größe zwischen 2 und 4 mm zerkleinert und bei 40°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

## 2.7 Auslauguntersuchungen

### 2.7.1 Auslaugverfahren

Um die Auswirkung eines Baustoffs auf die Umwelt beurteilen zu können, muß sein Auslaugverhalten unter definierten Bedingungen bekannt sein. Dazu dienen Auslaugtests, bei denen die eluierten Substanzen qualitativ und quantitativ erfaßt werden.

Derzeit sind eine Vielzahl von Auslaugverfahren in Gebrauch. Die in dieser Arbeit angewandten Verfahren, werden in Kapitel 7.2.1 näher beschrieben.

Zur Anwendung kamen:

- Soxhlet-Extraktion
- DEV-S4
- Standtests
- Direktauslaugung (Auswaschung)

### 2.7.2 Untersuchungen der Eluate

#### 2.7.2.1 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie ist ein Verfahren zur Trennung verdampfbarer Stoffe. Die Analyse der eluierten organischen Zusatzmittel Calciumstearat und Natriumoleat in Form ihrer freien Säuren erfolgte mit der Gaschromatographie. Die Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Makromolekulare Chemie in Siegen durchgeführt. Es stand ein Gaschromatograph der Fa. Hewlett-Packard, Typ HP 5890, mit einer Quarzglas-kapillarsäule HP 5 und einem FID-Detektor zur Verfügung. Die Probenpräparation ist in Kapitel 7.2.2.1 beschrieben.

#### 2.7.2.2 Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie ist ein säulenchromatographisches Trennverfahren, bei dem Substanzen nach ihrer Molekülgröße getrennt werden. Mithilfe von Eichkurven können Stoffe auch quantitativ erfaßt werden. Die GPC wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Makromolekulare Chemie in Siegen mit einem System, bestehend aus einer Pumpe der Fa. Thermo Separation Products, Typ constaMetric 3200, und einem Brechungsindexdetektor der Fa. Shodex, Typ RI-71, durchgeführt. Die Analyse der eluierten Zusatzmittel Methylcellulose und Natriumolefinsulfonat erfolgte in wäßriger Phase (Säu-

lenmaterial: hydrophiles Polymergel, Fa. Polymer Standards (PSS)/Eluent: entionisiertes Wasser). Silikon wurde mit einer Styrol-Divinylbenzol-Copolymer-Säule (Hersteller Fa. PSS) und THF als mobiler Phase nachgewiesen. Die Flußrate betrug 1 ml/min. Die Probenpräparation ist in Kapitel 7.2.2.1 beschrieben.

### **2.7.2.3 Atomabsorptionsspektroskopie und ICP-Atomemissionspektroskopie**

Die Atomabsorptionsspektroskopie und Atomemissionsspektroskopie sind empfindliche und selektive Methoden zur Bestimmung von Elementen, insbesondere von Metallen. Mit der Flammen-AAS wurden die Gehalte von Kalium, Natrium, Calcium und Barium in den Eluaten bestimmt. Die Analyse der Schwermetallgehalte erfolgte mit der ICP (inductively coupled plasma) –Atomemissionspektroskopie. Die Bestimmungen wurden vom Institut für Kalk- und Mörtelforschung in Köln durchgeführt.

### **2.7.2.4 Ionenchromatographie**

Der Sulfatgehalt der Eluate wurde mit dem Ionenchromatograph bestimmt. Die Untersuchungen erfolgten am Institut für Kalk- und Mörtelforschung in Köln.

### 3 Herstellung und Lagerung der Mörtel

#### 3.1 Einsatzstoffe und ihre Charakterisierung

##### 3.1.1 Bindemittel

Die folgenden Bindemittel wurden eingesetzt:

- Weißkalkhydrat (CL 90)
- Portlandzement (CEM I 32,5 R) mit hohem Alkaligehalt (1,5-2 % Na<sub>2</sub>O-Äquivalente)
- Portlandzement (CEM I 32,5 R) mit niedrigem Alkaligehalt (ca. 0,5 % Na<sub>2</sub>O-Äquivalente)

Die chemischen Analysen, Phasenanalysen, sowie weitere Kennwerte der Rohstoffe finden sich in den Tabelle A1 – A4 im Anhang.

##### 3.1.2 Zuschlag

Als Zuschlag wurde Normsand nach DIN EN 196 verwendet. Die Verwendung von Normsand gewährleistet eine gute Reproduzierbarkeit der Untersuchungsergebnisse.

##### 3.1.3 Zusatzmittel

Bei der Auswahl der Zusatzmittel wurde darauf geachtet, daß es sich um Standardprodukte für die Werk trockenmörtelherstellung handelt.

Dabei kamen zum Einsatz:

- Wasserrückhaltmittel
- Luftporenbildner
- Hydrophobierungsmittel:
  - I. Natriumoleat
  - II. Silikonharz
  - III. Calciumstearat

Zur Charakterisierung der Zusatzmittel wurden im wesentlichen Herstellerangaben herangezogen. Zum Teil wurden einige ergänzende Untersuchungen vorgenommen. Bei dem Wasserrückhaltmittel handelt es sich um eine modifizierte Methylhydroxyethylcellulose

(Korngröße < 100 µm, Viskositätsstufe 15000 mPA s), die vom Hersteller für den Einsatz in Putzmörteln auf Kalk- und Kalk/Zementbasis empfohlen wurde. Ein Gelchromatogramm der verwendeten Methylcellulose findet sich in Kapitel 7.2.2.1.

Als Luftporenbildner wurde ein synthetisches Tensid, C14/C16- $\alpha$ -Olefinsulfonat in Form des Natriumsalzes, verwendet.

Bei den Hydrophobierungsmitteln handelt es sich um Natriumoleat, Calciumstearat, das als technisches Produkt Anteile von Calciummyristinat und -palmitat enthält, sowie um ein mit Silikon beschichtetes Calciumhydroxidpulver. Die genaue Zusammensetzung des Silikons wird vom Hersteller nicht bekannt gegeben, es handelt sich aber vermutlich um ein methylsubstituiertes Silikonharz (Methylsilsesquioxan).

Die Zusatzmittel enthalten nach Angaben der Hersteller überwiegend die Wirkkomponente und keine Beimengungen (Ausnahme: verfahrensbedingte Nebenprodukte in geringen Anteilen). Die FT-IR- und GC-Untersuchungen der Zusatzmittel finden sich in den Kapiteln 6.3.1 und 7.2.2.1. Daneben wurden Röntgenbeugungsanalysen an den Zusatzmitteln durchgeführt, die soweit es sich um kristalline Produkte handelte, die Herstellerangaben bestätigen. Bei Natriumoleat, Calciumstearat und Natriumolefinsulfonat wurden freie Fettsäuren, bei Natriumolefinsulfonat auch Natriumsulfat als Nebenprodukte mit der XRD nachgewiesen.

### 3.2 Mischungen und Herstellung der Prüfkörper

Aus den Einsatzstoffen wurden folgende Mischungen hergestellt:

#### Grundmischungen:

- ein Kalkmörtel/Putzgruppe I nach DIN 18550
- zwei Kalkzementmörtel/Putzgruppe II (Kalk/Zement 2:1) nach DIN 18550
  - I: Zement mit hohem Alkaligehalt
  - II: Zement mit niedrigem Alkaligehalt

Mit den Zusatzmitteln ergeben sich die in der Tabelle 3.1 enthaltenen Mischungen.

Tabelle 3.1: Verwendete Mörtelmischungen

Bindemittelmischung	Handelsübliche Zusatzmittel				Probenbezeichnung
	MC/LP	Oleat	Silikon	Stearat	
Kalkmörtel					K
Kalkzementmörtel H					KH
Kalkzementmörtel N					KN
Kalkmörtel	•				K-LM
Kalkzementmörtel H	•				KH-LM
Kalkzementmörtel N	•				KN-LM
Kalkmörtel		•			K-O
Kalkzementmörtel H		•			KH-O
Kalkzementmörtel N		•			KN-O
Kalkmörtel			•		K-Si
Kalkzementmörtel H			•		KH-Si
Kalkzementmörtel N			•		KN-Si
Kalkmörtel				•	K-St
Kalkzementmörtel H				•	KH-St
Kalkzementmörtel N				•	KN-St
Kalkmörtel	•	•			K-OLM
Kalkzementmörtel H	•	•			KH-OLM
Kalkzementmörtel N	•	•			KN-OLM
Kalkmörtel	•		•		K-SiLM
Kalkzementmörtel H	•		•		KH-SiLM
Kalkzementmörtel N	•		•		KN-SiLM
Kalkmörtel	•			•	K-StLM
Kalkzementmörtel H	•			•	KH-StLM
Kalkzementmörtel N	•			•	KN-StLM

Die Zusatzmittel wurden nach Empfehlung der Hersteller dosiert:

**Dosierungen der Zusatzmittel in M.-% bezogen auf den Trockenmörtel:**

Methylcellulose	0,12 M.-%
Luftporenbildner	0,02 M.-%
Natriumoleat	0,3 M.-%
Silikon	0,5 M.-%
Calciumstearat	0,3 M.-%

Zusätzlich wurden Mischungen des Kalkzementmörtel H mit je einem Hydrophobierer (Natriumoleat, Calciumstearat und Silikon) in erhöhten Konzentrationen hergestellt (siehe Tabelle A5 im Anhang).

Zur Herstellung der Trockenmischungen wurden zunächst Bindemittel und Zusatzmittel im Turbula-Mischer ca. zwei Stunden homogenisiert, anschließend wurde der Zuschlag zugegeben und erneut eine halbe Stunde homogenisiert.

Aus den Mörtelmischungen wurden Normprismen ( $4 \cdot 4 \cdot 16 \text{ cm}^3$ ) in Anlehnung an DIN EN 196 Teil 1 mit einem Ausbreitmaß von 17 cm hergestellt. Als Zuschlag wurde Normsand verwendet. Das Bindemittel/Zuschlag-Verhältnis beträgt 1:4 in Gewichtsteilen. Das Zugabewasser wurde im Mischtroge vorgelegt, die Trockenmischung während 45 Sekunden langsam zugegeben und dabei auf Stufe 1 gerührt. Mit einem Löffel wurde die Mischung vom Rührer und vom Rand abgekratzt, wonach erneutes Mischen für 45 Sekunden mit geringster Rührgeschwindigkeit erfolgte.

Daneben wurden reine Bindemittelmischungen ohne Normsand mit handelsüblichen und erhöhten Zusatzmittelkonzentrationen hergestellt (siehe Tabelle A 6 im Anhang). Aus den Bindemittelmischungen wurden Kleinprismen ( $1,5 \cdot 1,5 \cdot 6 \text{ cm}^3$ ) mit einem einheitlichen W/B-Wert von 0,7 hergestellt.

### 3.3 Lagerung der Prüfkörper

Die Prüfkörper wurden sieben Tage im Feuchteschrank ( $20^\circ\text{C}/90 \%$  rel. Luftfeuchte) gelagert, anschließend erfolgte eine Lagerung bis zum 28. Tag im Klima  $23^\circ\text{C}/50 \%$  rel. Luftfeuchte →Vorlagerung I

Eine zweite Serie wurde im Anschluß an die Vorlagerung I weitere 28 Tage im Klima  $20^\circ\text{C}/65 \%$  rel. Luftfeuchte und in mit 1 Vol.-%  $\text{CO}_2$  angereicherter Atmosphäre gelagert

→Vorlagerung II

Anschließend wurden die Prüfkörper über einen Zeitraum von 365 Tagen den verschiedenen Hauptlagerungen unterzogen.

Hauptlagerungen:

- I. Lagerung im Normklima (23°C/50 % rel. Luftfeuchte)
- II. Wasserlagerung (23°C)
- III. Bewitterung  
abwechselnd  
zwei Wochen in Luft mit **30fach** erhöhtem CO<sub>2</sub>-, SO<sub>2</sub>- und NO<sub>x</sub>-Gehalt 20°C/65 %  
rel. Luftfeuchte/(0,5 ppm SO<sub>2</sub>, 1,2 ppm NO<sub>x</sub>, 1 Vol.-% CO<sub>2</sub>),  
zwei Wochen Wasser
- IV. Bewitterung  
abwechselnd  
zwei Wochen in Luft mit **100fach** erhöhtem CO<sub>2</sub>-, SO<sub>2</sub>- und NO<sub>x</sub>-Gehalt 20°C/65  
% rel. Luftfeuchte/(1,66 ppm SO<sub>2</sub>, 4,0 ppm NO<sub>x</sub>, 3 Vol.-% CO<sub>2</sub>),  
zwei Wochen Wasser

Legt man die in natürlicher Atmosphäre vorliegende CO<sub>2</sub>-Konzentration von 0,03 Vol.-% zugrunde und bezieht sie auf die Lagerungsdauer, so ergeben sich die in Tabelle 3.2 berechneten Carbonatisierungszeiten [KNÖFEL 1993a] als Anhaltswerte. Bei der Berechnung sind die Lagerungszeiten unter Wasser abzuziehen.

Tabelle 3.2: Korrelation der Lagerungszeit mit den unterschiedlichen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen und der errechneten Carbonatisierungszeit unter natürlichen Bedingungen

<b>Dauer der Lagerung</b>	<b>Hauptlagerung III 1 Vol.-% CO<sub>2</sub></b>	<b>Hauptlagerung IV 3 Vol.-% CO<sub>2</sub></b>
90 Tage	4 Jahre	12,5 Jahre
180 Tage	8 Jahre	25 Jahre
365 Tage	16 Jahre	50 Jahre

Für die Schadgas-Bewitterung wurde eine im Rahmen einer Dissertation [EXNER 2000] entwickelte Bewitterungsapparatur benutzt.

## 4 Kennwerte der eingesetzten Mörtel

An den eingesetzten Mörteln wurden Frisch- und Festmörteluntersuchungen zur Ermittlung der Mörtelkennwerte nach den derzeit gängigen Prüfverfahren durchgeführt.

### 4.1 Frischmörteluntersuchungen

Die Ergebnisse der Frischmörteluntersuchungen sind in Tabelle A 7 im Anhang zusammengestellt. Aus den Frischmörteluntersuchungen wird deutlich, daß die Hydrophobierungsmittel im wesentlichen keinen großen Einfluß auf die meisten Frischmörteleigenschaften haben. Lediglich beim Luftporengehalt wirken sich Natriumoleat und Silikon porenbildend aus. Die Kombination aus Methylcellulose und Luftporenbildner bewirkt erwartungsgemäß ein erhöhtes Wasserrückhaltevermögen und einen höheren Luftporengehalt, sowie eine längere Verarbeitbarkeitszeit.

### 4.2 Festmörteluntersuchungen

Die Ergebnisse der Festmörteluntersuchungen nach den beiden Vorlagerungen zeigen die Tabellen A 8 und A 9 im Anhang.

Die Festmörteluntersuchungen lassen erkennen, daß die Hydrophobierer keinen wesentlichen Einfluß auf die Festmörteleigenschaften haben. Festigkeit, Wasserdampfdiffusionswiderstand und Längenänderung stimmen mit den reinen Kalk- bzw. Kalkzementmörteln weitgehend überein. Natürlich ist die Wasseraufnahme der Mörtel mit Hydrophobierungsmitteln erniedrigt, wobei Silikon weniger wirksam als Natriumoleat und Calciumstearat zu sein scheint. Die Kombination Methylcellulose und Luftporenbildner bewirkt niedrigere Festigkeiten und ein größeres erstes Schwinden der Mörtel, dies ist auf den größeren Wasseranspruch der Methylcellulose zurückzuführen. In Kombination mit den Hydrophobierungsmitteln insbesondere bei Silikon verringern sie aufgrund des größeren Porenraums dessen Wirksamkeit.

Die Ergebnisse der Prüfung der kapillaren Wasseraufnahme nach der Vorlagerung I sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Die Ergebnisse nach Vorlagerung II sind in Tabelle A 9 im Anhang enthalten.

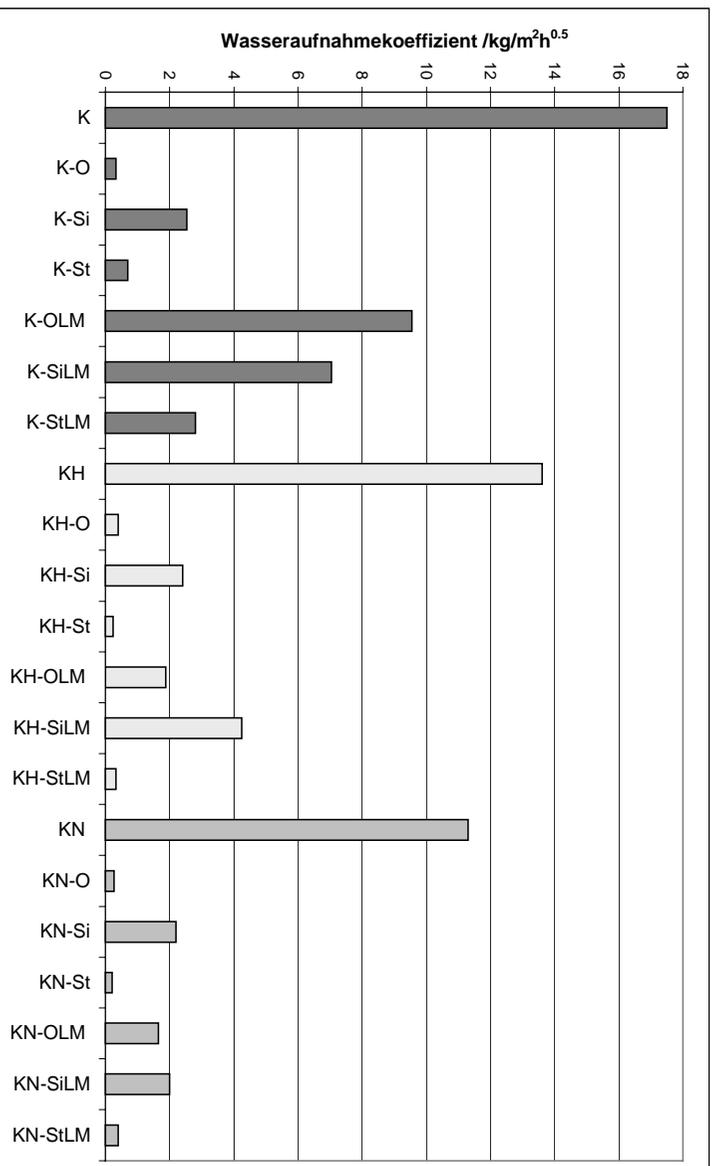


Abbildung 4.1: Kapillare Wasseraufnahmekoeffizienten der Mörtel nach der Vorlagerung I

## 5 Einfluß der Zusatzmittel auf die Erhärtungsprozesse (Carbonatisierung)

### 5.1 Grundlagen

Es soll der Frage nachgegangen werden, ob die zugesetzten Hydrophobierungsmittel einen Einfluß auf die Erhärtungsprozesse im Mörtel haben. Dabei geht es im wesentlichen um die carbonatische Erhärtung der Mörtel, da die hier untersuchten Bindemittelsysteme überwiegend Kalk (Kalk/Zement 2:1) als Bindemittelbestandteil haben. Auch bei der Carbonatisierung des bei der Zementhydratation gebildeten Portlandits sowie der im Zementstein vorliegenden Hydratphasen entsteht, unabhängig von der ursprünglichen Phase, immer Calciumcarbonat. Nach SCHRÖDER 1962 verläuft dabei die Carbonatisierung der späten Hydratation parallel bzw. diese überdauernd. Einflußfaktoren auf den Carbonatisierungsfortschritt sind Feuchtigkeit,  $\text{CO}_2$ -Konzentration und Temperatur. Besonders günstige Feuchtigkeitsbedingungen bei Weißkalkmörteln und Zementmörteln liegen zwischen 50-65 % relativer Luftfeuchte vor [Kroone 1959/KRISTEN 1948]. Auch erhöhte  $\text{CO}_2$ -Konzentration und erhöhte Temperatur beschleunigen die Carbonatisierung.

Aber auch Hydrophobierungsmittel können den Carbonatisierungsfortschritt beeinflussen. Dabei wirken sie indirekt durch Verringerung der Feuchtigkeitsaufnahme. Es stellt sich also die Frage, inwieweit die in dieser Arbeit verwendeten Hydrophobierungsmittel einen Einfluß auf den Carbonatisierungsfortschritt haben.

Von Bedeutung sind zudem die Calciumcarbonatmodifikationen, die bei der Carbonatisierung gebildet werden. Calciumcarbonat kann außer in der thermodynamisch stabilen Modifikation Calcit, in den metastabilen Modifikationen Aragonit und Vaterit kristallisieren. Die drei Modifikationen weisen unterschiedliche physikalische Eigenschaften auf. Tabelle 5.1 enthält einige physikalische und kristallographische Eigenschaften der drei verschiedenen Modifikationen.

Tabelle 5.1: Physikalische und kristallographische Eigenschaften von Calciumcarbonat  
[BAITALOW 1998/STARK 1998]

<b>Eigenschaft</b>	<b>Calcit</b>	<b>Aragonit</b>	<b>Vaterit</b>
Kristallsystem	trigonal	rhombisch	hexagonal
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2,710	2,929	2,65
Härte nach Mohs	3,0	3,5-4,0	k.A.
Löslichkeitsprodukt $-\log K_s$ bei 25°C	8,48	8,34	7,91
Zersetzungstemperatur [°C]	898	898	898
Umwandlungstemperatur in Calcit [°C]	-	450	360-430

Demnach ist Vaterit leichter löslich als Aragonit und Calcit. Ein wesentlicher Unterschied zeigt sich auch in den Dichten der verschiedenen Calciumcarbonatmodifikationen. Für die Volumenänderung bei der Carbonatisierung von Calciumhydroxid, bedeutet dies eine Volumenzunahme von 19 % bei der Bildung von Vaterit, gegenüber einer Volumenzunahme von nur 2 % bei der Bildung von Aragonit (siehe Tabelle 5.2).

Tabelle 5.2: Volumenänderung bei der Carbonatisierung von Calciumhydroxid  
[KNÖFEL 1993c]

<b>Reaktion</b>	<b>Modifikation</b>	<b>Volumenzunahme [%]</b>
$\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Calcit	11
	Vaterit	19
	Aragonit	2

In der Literatur läßt sich keine einheitliche Übersicht über das Auftreten sowie die Bildungsbedingungen der metastabilen Modifikationen bei der Carbonatisierung von Mörteln und Beton finden. Bei der Carbonatisierung von Portlandzementmörteln entsteht in der Regel ausschließlich Calcit als stabiles Endprodukt. Untersuchungen von STARK 1995b an Zementen mit unterschiedlichen Hüttensandanteilen zeigten, daß mit steigenden Hüttensandanteilen ( $\geq 50\%$ ) die Menge an Vaterit in der carbonatisierten Schicht zunimmt. Zudem konnte bei Hüttensandgehalten von 65 % und mehr die Bildung von Aragonit beobachtet werden. WOWRA 2000 führte Untersuchungen über den Einfluß der metastabilen Calciumcarbonatmodifikationen auf den Frost- und Frost-Tausalz widerstand mit unterschiedlichen Zementen durch. Der Autor konnte Aragonit in carbonatisierten CEM III B – Zementsteinproben nachweisen.

Daneben ist Vaterit, z. T. auch Aragonit häufig in jungen Zementmörteln und jungem Beton zu finden. [KROONE 1959/SCHRÖDER 1962,). Das Vorhandensein von Vaterit und Aragonit in den Frühstadien der Carbonatisierung deutet daraufhin, daß diese Modifikationen

hier als „Zwischenstufen“ vorliegen, die mit der Zeit in Calcit umgewandelt werden. Demnach würde die Carbonatisierung gemäß der Ostwaldschen Stufenregel [RÖMPP 1995] verlaufen, wobei der Übergang in den stabilen Zustand über die metastabilen Modifikationen erfolgt.

Die Carbonatisierung bei Zementmörteln verläuft nach SCHRÖDER 1962 wie nachfolgend beschrieben:

Calciumhydroxid → Vaterit + Aragonit + schlecht kristallisierter Calcit → gut kristallisierter Calcit

Der Autor vermutet, daß sich bei der parallel zur späten Hydratation verlaufenden bzw. diese überdauernden Carbonatisierung der Zementbaustoffe durch die Luftkohensäure zunächst Vaterit bildet, dieser wird dann mehr oder weniger schnell in Calcit umgewandelt. Schröder konnte Vaterit auch bei altem Bauwerksbeton röntgenographisch nachweisen, was auf eine unter normalen p-T-Bedingungen geringe Umwandlungsgeschwindigkeit des Vaterits hindeutet. Zudem fand Schröder eine Abhängigkeit vom Kalkgehalt der Zemente; so wiesen kalkreiche Zemente höhere Vateritgehalte auf als kalkarme.

KNÖFEL 1993a fand Vaterit in carbonatisierten Mörteln aus Portlandzementen und Hochofenzementen, die in Atmosphäre mit hohen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen (3 und 100 Vol.-% CO<sub>2</sub>) gelagert wurden.

Untersuchungen der Carbonatisierung von Schnellzementen von KNÖFEL 1993c zeigten, daß die Bildung von Vaterit bei der höheren Alkalität von CSH-Phasen und Calciumhydroxid sowie einem dichteren Porengefüge begünstigt wird; dagegen Aragonit vor allem bei niedrigerer Alkalität von Phasen wie Ettringit, Monosulfat und Calciumaluminatcarbonathydrat, sowie einem poröseren Porengefüge gebildet wird.

Bei reinen Weißkalkmörteln entsteht als Endprodukt Calcit. Es gibt jedoch Anzeichen, daß bei der Carbonaterhärtung von Kalkmörteln nicht nur Calcit als Kornbindemittel in Betracht kommt und man möglicherweise auch mit der Entstehung von Zwischenstufen, ähnlich der Carbonatisierung von Zementmörteln, rechnen muß [NIESEL 1971].

Da es sich bei den Hydrophobierungsmitteln um oberflächenaktive Stoffe handelt, könnten diese direkt die Bildung bestimmter Modifikationen [NEY 1966] begünstigen. Zudem ist die Umwandlung der metastabilen Calciumcarbonatmodifikationen Vaterit und Aragonit in Calcit von verschiedenen Faktoren wie Feuchtigkeitsangebot, pH-Wert und Zusammensetzung der Porenlösung abhängig [STARK 1998], so daß es auch möglich ist, daß die Hydrophobierungsmittel über diesen Weg Einfluß auf die Erhärtungsprozesse im Mörtel, insbesondere auf die Carbonatisierung, haben.

Da die eingesetzten Mörtel auch Portlandzement als Bindemittelbestandteil haben, sind der Vollständigkeit halber in Tabelle 5.3 die Reaktionen der Zementhydratation vereinfacht im Überblick dargestellt.

Tabelle 5.3: Hydratation von Portlandzement

<b>Klinkerphase</b>	<b>Reaktion</b>	<b>Hydratphase</b>
Alit C <sub>3</sub> S	$C_3S + (3-x+y)H \rightarrow C_xSH_y + (3-x) CH$	CSH-Phasen
Belit C <sub>2</sub> S	$C_2S + (2-x+y)H \rightarrow C_xSH_y + (2-x) CH$	CSH-Phasen
Aluminatphase C <sub>3</sub> A	$C_3A + 6H \rightarrow C_3AH_6$ $C_3A + C \star + 12H \rightarrow C_3A \cdot C \star \cdot H_{12}$ $C_3A + 3C \star + 32H \rightarrow C_3A \cdot 3C \star \cdot H_{32}$	Tricalciumaluminathydrat Monosulfat Ettringit
Ferratphase	+Wasser	komplexe Calciumaluminat-ferratsulfathydrate

Zum Einfluß von Betonzusatzmitteln auf die Zementhydratation liegen zahlreiche Untersuchungen vor. Einen Überblick über die Wirkung von organischen Verzögerern und Beschleunigern, Luftporenbildnern und Verflüssigern gibt TAYLOR 1990.

Möglicherweise wirken sich auch die verwendeten Mörtelzusatzmittel auch auf die Bildung bestimmter Hydratphasen aus.

## 5.2 Differenzthermoanalyse

Die DTA ist eine thermische Analysenmethode mit deren Hilfe Rückschlüsse auf Phasenumwandlungen von Stoffen möglich sind.

Die wichtigsten anorganischen Bindemittelbestandteile und die organischen Zusatzmittel Calciumstearat und Natriumoleat lassen sich mit der DTA erfassen. Die Untersuchung der organischen Zusatzmittel wird in Kapitel 6.3.2 besprochen. In diesem Kapitel sollen die Effekte, die durch die anorganischen Bindemittelbestandteile hervorgerufen werden, näher betrachtet werden. Die DTA-Untersuchungen wurden an den Bindemittelsteinen (Bindemittel KH) mit unterschiedlichen Zusatzmittelkonzentrationen (siehe Tabelle A 6 im Anhang) nach verschiedenen Lagerungen durchgeführt. Die Bindemittel mit Silikon wurden nicht in die Untersuchungen einbezogen, da sich Silikon mit der DTA nicht erfassen läßt.

In Tabelle 5.4 sind die Effekte (zur besseren Übersicht sind auch die Umwandlungen der organischen Zusatzmittel enthalten) aufgelistet, die in den untersuchten Systemen auftreten können.

Tabelle 5.4: Thermische Daten der untersuchten Systeme [RAMACHANDRAN 1969]

Temperatur	Substanz	Effekt
ca. 90-100°C	Ettringit	Entwässerung (endotherm)
ca. 120 °C	Gips	Entwässerung (endotherm)
ca. 300°C	Calciumoleat	Umwandlung (exotherm)
ca. 320°C	Calciumstearat	Umwandlung (exotherm)
ca. 400°C	Vaterit	Phasenumwandlung (exotherm)
ca. 460°C	Calciumhydroxid	Entwässerung (endotherm)
ca. 600-750°C	schlecht kristallisierter Calcit	Abgabe von CO <sub>2</sub> (endotherm)
ca. 800°C	Calcit	Abgabe von CO <sub>2</sub> (endotherm)

Abbildung 5.1 zeigt die DTA-Kurven von Bindemittelsteinen (Kalkzement KH) mit und ohne Zusatzmittel nach der Vorlagerung I. In allen Kurven findet man bei ca. 460°C einen Effekt von  $\text{Ca(OH)}_2$  für die Dehydratation und bei ca. 800°C einen Effekt von  $\text{CaCO}_3$  für die Abspaltung von  $\text{CO}_2$ . Zudem erkennbar sind zusätzliche exotherme Effekte bei ca. 300°C bei den Bindemitteln mit Hydrophobierungsmitteln, die durch Calciumstearat und Natriumoleat hervorgerufen werden.

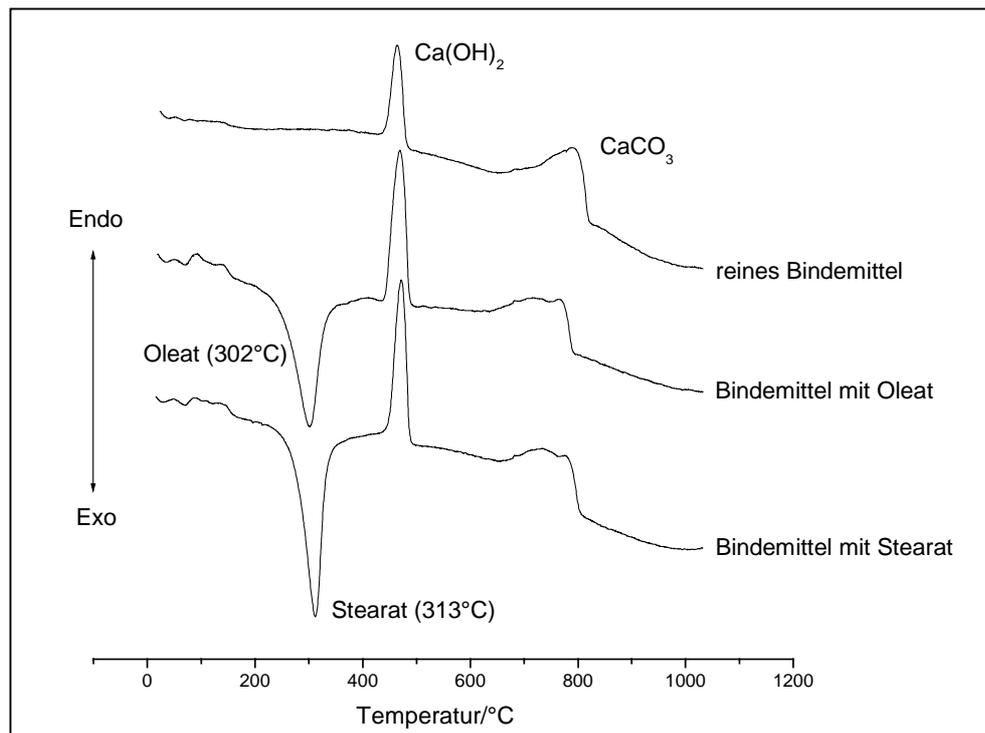


Abbildung 5.1: DTA-Kurven der Bindemittelsteine (KH) ohne und mit Zusatzmittel (zehnfach erhöht) nach der Vorlagerung

Auffallend ist die Beeinflussung der Phasenausbildung im Bindemittel durch die Zusatzmittel, die sich mittels DTA feststellen läßt.

Mit erhöhtem Hydrophobierungsmittelgehalt ist der Calciumhydroxidgehalt deutlich höher und der Calciumcarbonatgehalt geringer als im reinen Bindemittel, was jedoch erst ab der fünffach erhöhten Zusatzmittelkonzentration deutlich wird. Die Tabellen 5.5 und 5.6 enthalten im Überblick die relativen Calciumhydroxidgehalte und Calciumcarbonatgehalte der Mischungen bezogen auf die jeweilige Nullprobe. Dabei wurden bei den Hauptlagerungsarten I und II, die Calciumhydroxidgehalte, bei den Hauptlagerungsarten III und IV die Calciumcarbonatgehalte (nur gut kristallisierter Calcit, Effekt bei 800°C) verglichen.

In den Mischungen mit Hydrophobierungsmitteln ist schlecht kristallisierter Calcit (zwischen 600-750°C) sowie teilweise Portlandit auch nach längerer Lagerung in Atmosphäre mit erhöhtem CO<sub>2</sub>-Gehalt zu beobachten. Diese Effekte deuten auf eine verlangsamte Carbonatisierung mit steigendem Hydrophobierungsmittelgehalt, vermutlich bedingt durch das geringere Feuchtigkeitsangebot in diesen Mischungen.

Die beschriebenen Vorgänge sind in Abbildung 5.2 beispielhaft anhand der Mischungen mit Calciumstearat nach 90 Tagen Bewitterung (30fach erhöht gegenüber belasteter Industriatmosphäre) dargestellt.

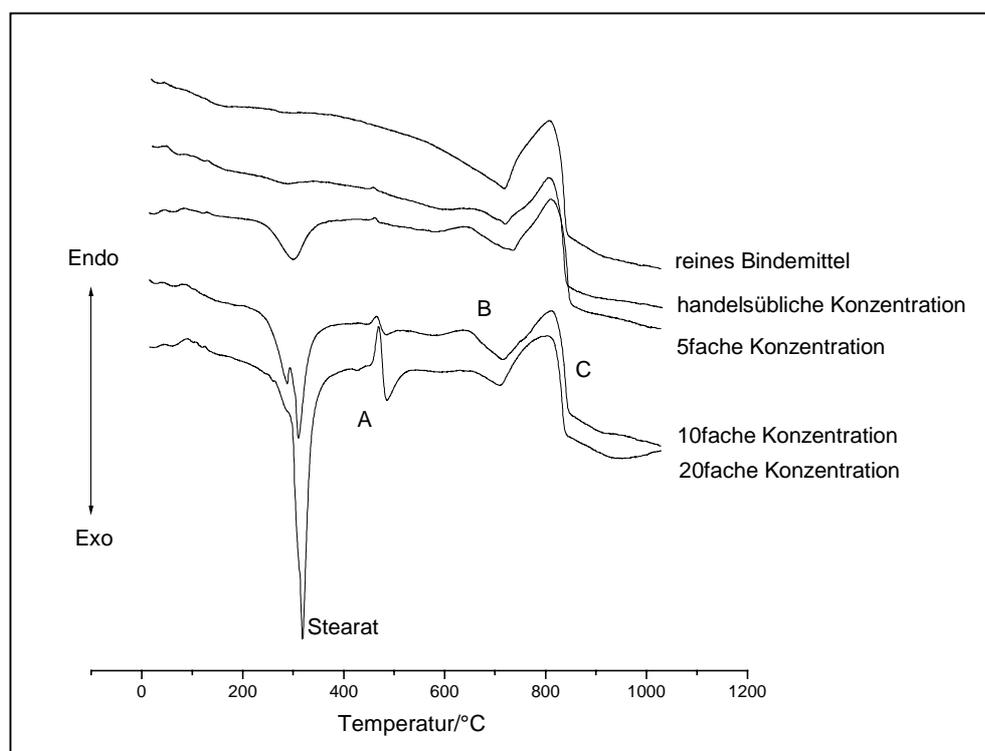


Abbildung 5.2: DTA-Kurven der Bindemittelsteine (KH) mit Calciumstearat nach 90 Tagen Bewitterung (30fach)

A = Portlandit, B = schlecht kristallisierter Calcit, C = Calcit

Tabelle 5.5: Relative Calciumhydroxidgehalte der Bindemittelmischungen mit Hydrophobierungsmitteln (jeweils auf die Nullmischung bezogen)

Probe	Relativer Ca(OH) <sub>2</sub> -Gehalt in % bezogen auf die Nullmischung			
	Normklima I		Wasserlagerung II	
	90 d	180 d	90 d	180 d
KH-O	90	102	92	102
KH-O 5	153	205	161	240
KH-O 10	151	241	149	209
KH-O 20	153	193	134	164
KH-St	80	112	82	85
KH-St 5	112	118	148	147
KH-St 10	107	138	102	204
KH-St 20	131	188	136	175

Tabelle 5.6: Relative Calciumcarbonatgehalte der Bindemittelmischungen mit Hydrophobierungsmitteln (jeweils auf die Nullmischung bezogen)

Probe	Relativer Ca(CO <sub>3</sub> )-Gehalt in % bezogen auf die Nullmischung			
	Bewitterung III (30fach erhöhte Schadgaskonz.)		Bewitterung IV (100fach erhöhte Schadgaskonz.)	
	90 d	180 d	90 d	180 d
KH-O	79	98	94	94
KH-O 5	84	106	93	92
KH-O 10	87	97	97	98
KH-O 20	86	95	85	96
KH-St	77	90	82	102
KH-St 5	75	95	92	102
KH-St 10	84	104	84	105
KH-St 20	87	97	99	102

Die Unterschiede im Calciumhydroxidgehalt werden besonders nach 180 Tagen Lagerung deutlich. Danach ist der Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalt der Mischungen mit Hydrophobierungsmitteln (ab fünffach erhöhter Konzentration) im Vergleich zum reinen Bindemittel deutlich höher als nach 90 Tagen.

Die Zusatzmittel haben auch einen erkennbaren Einfluß auf die Bildung von Ettringit. In Abbildung 5.3 ist beispielhaft der temperaturrelevante Bereich für Ettringit und Gips der Mischungen mit Calciumstearat nach 90 Tagen Bewitterung (100fach) dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, daß mit steigendem Calciumstearatgehalt der Ettringitgehalt zunimmt. Der Gipsgehalt der Mischungen ist ungefähr gleich. Ebenso verhält es sich bei den Mischungen mit Natriumoleat. Nach EDWARDS können ungesättigte Fettsäuren (in Natriumoleat und Calciumstearat als Nebenprodukte enthalten) die  $C_3A$ -Hydratation, d. h. die Ettringit- und Monosulfatbildung beeinflussen.

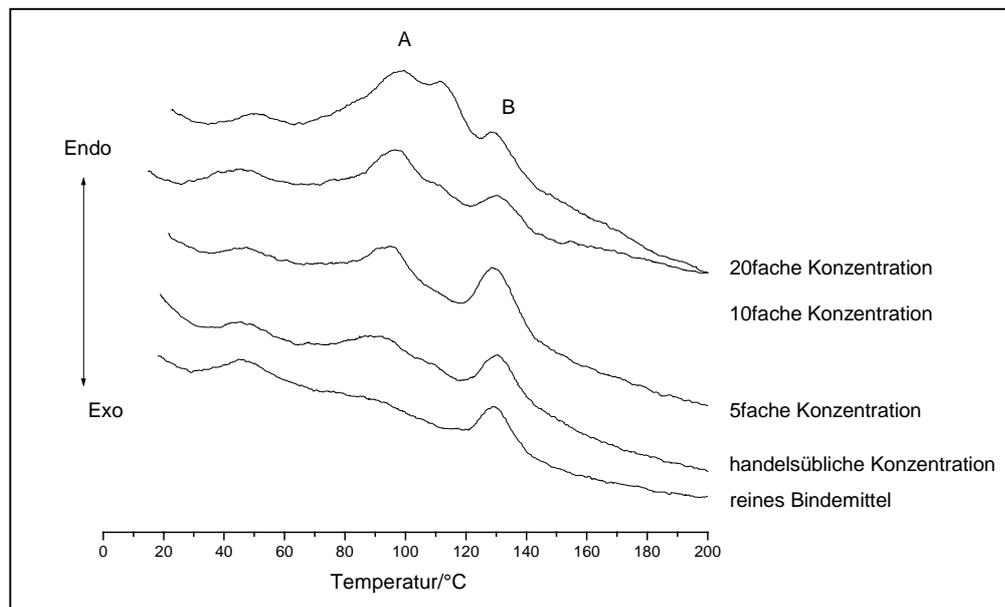


Abbildung 5.3: DTA-Kurven der Bindemittelsteine (KH) mit Calciumstearat nach 90 Tagen Bewitterung (100fach)

A = Ettringit, B = Gips

Die Tabellen 5.7-5.10 zeigen die mittels DTA nachweisbaren Phasen aller Mischungen bei nach den verschiedenen Lagerungsarten im Überblick. Auf genaue Mengenangaben wurde verzichtet, da sich einige Effekte, wie schlecht kristallisierter Calcit sich nicht genau auswerten ließen.

Tabellen 5.7-5.10: Ergebnisse der Phasenbestimmung mittels DTA

Tabelle 5.7: Normklima I, 1.Wert nach 90 d, 2.Wert nach 180 d

Probe	Phase									
	Portlandit		schlecht kristallisierter Calcit		Calcit		Ettringit		Gips	
KH	+++	+++	+	+	+++	+++	-	-	-	-
KH-O	+++	+++	++	++	+++	++	-	+	-	-
KH-O 5	++++	++++	++	++	++	++	+	+	+	+
KH-O 10	++++	++++	++	++	++	++	+	+	+	+
KH-O 20	++++	++++	++	++	++	++	+	+	+	+
KH-St	+++	+++	++	++	+++	+++	-	-	-	-
KH-St 5	+++	+++	++	++	+++	+++	-	-	+	-
KH-St 10	+++	++++	++	++	++	++	+	+	+	-
KH-St 20	++++	++++	++	++	++	++	+	+	+	-

Tabelle 5.8: Wasserlagerung II, 1.Wert nach 90 d, 2.Wert nach 180 d

Probe	Phase									
	Portlandit		schlecht kristallisierter Calcit		Calcit		Ettringit		Gips	
KH	+++	+++	-	-	+++	+++	+	+	+	+
KH-O	+++	+++	++	++	++	++	+	+	+	+
KH-O 5	++++	++++	++	++	+++	++	+	+	+	+
KH-O 10	++++	++++	++	++	+++	+++	+	+	+	+
KH-O 20	++++	++++	++	++	++	+++	+	+	+	+
KH-St	+++	+++	++	++	+++	+++	+	+	+	+
KH-St 5	+++	+++	++	++	+++	+++	+	+	+	+
KH-St 10	++++	++++	++	++	+++	++	+	+	+	+
KH-St 20	++++	++++	++	++	+++	++	+	+	+	+

Tabelle 5.9: Bewitterung (30fach) III, 1.Wert nach 90 d, 2.Wert nach 180 d

Probe	Phase									
	Portlandit		schlecht kristallisierter Calcit		Calcit		Ettringit		Gips	
KH	-	-	-	-	++++	++++	-	-	-	+
KH-O	+	-	++	+	+++	++++	+	-	-	+
KH-O 5	+	-	++	+	+++	+++	+	-	-	+
KH-O 10	++	+	++	+	+++	+++	+	(+)	-	+
KH-O 20	+++	++	++	++	+++	++++	+	+	(+)	+
KH-St	(+)	-	++	+	++++	++++	-	-	-	+
KH-St 5	+	-	++	++	+++	+++	+	-	-	+
KH-St 10	+	-	++	++	++++	+++	+	-	-	+
KH-St 20	+++	+	++	++	++++	+++	+	+	+	+

Tabelle 5.10: Bewitterung (100fach) IV, 1.Wert nach 90 d, 2.Wert nach 180 d

Probe	Phase									
	Portlandit		schlecht kristallisierter Calcit		Calcit		Ettringit		Gips	
KH	-	-	-	-	++++	++++	-	-	+	+
KH-O	-	-	++	++	++++	++++	(+)	(+)	+	+
KH-O 5	-	-	++	+	++++	++++	+	+	+	+
KH-O 10	++	+	++	++	++++	++++	+	+	+	+
KH-O 20	++	+	++	++	+++	++++	+	+	+	+
KH-St	-	-	++	++	+++	++++	(+)	-	+	+
KH-St 5	-	-	++	++	++++	++++	+	+	+	+
KH-St 10	+	-	++	++	+++	++++	+	+	+	+
KH-St 20	++	+	++	++	++++	++++	+	+	+	+

++++ = sehr viel, +++ = viel, ++ = deutlich vorhanden, + = wenig, - = nicht nachweisbar

Vaterit konnte im Gegensatz zur Röntgenbeugungsanalyse (s. folgendes Kapitel) in den Proben nicht nachgewiesen werden. Vermutlich liegt der Gehalt unterhalb der Nachweisgrenze, da die Phasenumwandlungsenthalpien im Gegensatz zu den Enthalpien bei Wasserabgabe (wie bei Portlandit) bzw. CO<sub>2</sub>-Abgabe (wie bei Calcit) klein sind.

### 5.3 Röntgenbeugungsanalyse

Mit der Röntgenbeugungsanalyse lassen sich Zusatzmittel in gebräuchlichen Konzentrationen in den Mörteln zwar nicht nachweisen, jedoch läßt sich mit dieser Methode erkennen, ob die eingesetzten Zusatzmittel einen Einfluß auf die Phasenneubildungen nach Hydratation und Carbonatisierung haben. Die Untersuchungen wurden an Kalkzementmörteln (KH) mit Hydrophobierungsmitteln in handelsüblichen Konzentrationen durchgeführt.

In Abbildung 5.4 und Abbildung 5.5 sind Mörtel nach 180tägiger Lagerung im Normklima bzw. Bewitterung (30fach) dargestellt.

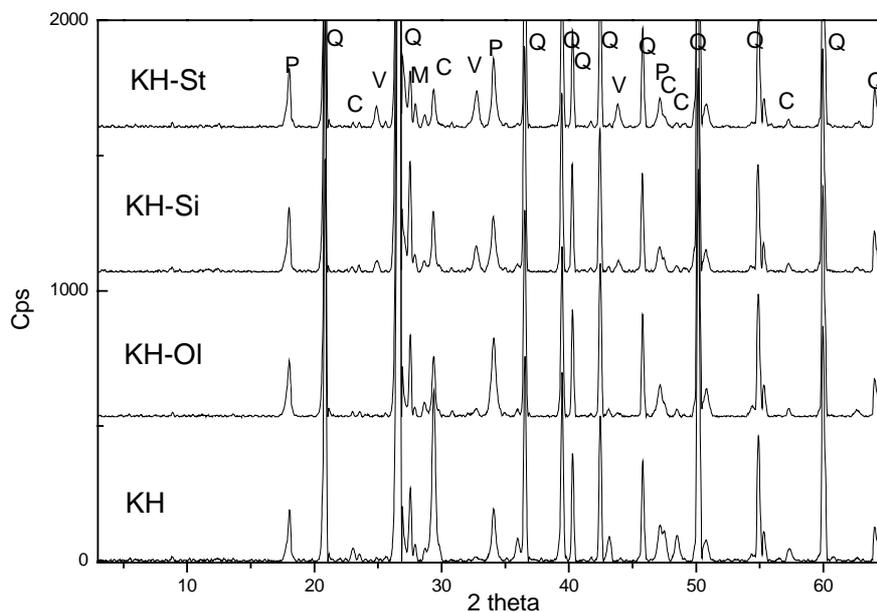


Abbildung 5.4: Röntgenbeugungsanalyse der Kalkzementmörtel KH mit und ohne Zusatzmittel nach 180 Tagen Lagerung im Normklima  
C = Calcit; M = Microklin; P = Portlandit; Q = Quarz; V = Vaterit

Es läßt sich beobachten, daß in dem Mörtel ohne Zusatzmittel bei beiden Lagerungsarten deutlich mehr Calcit vorhanden ist, als in den hydrophobierten Proben. Selbst nach 180 Tagen Bewitterungslagerung ist bei den hydrophobierten Mörteln noch Portlandit nachweisbar, was auf eine langsamere Carbonatisierung, wie auch mit der DTA beobachtet, der hydrophobierten Mörtel hindeutet. Auch die Röntgenbeugungsanalysen weiterer untersuchter Mörtel ergaben den gleichen Befund.

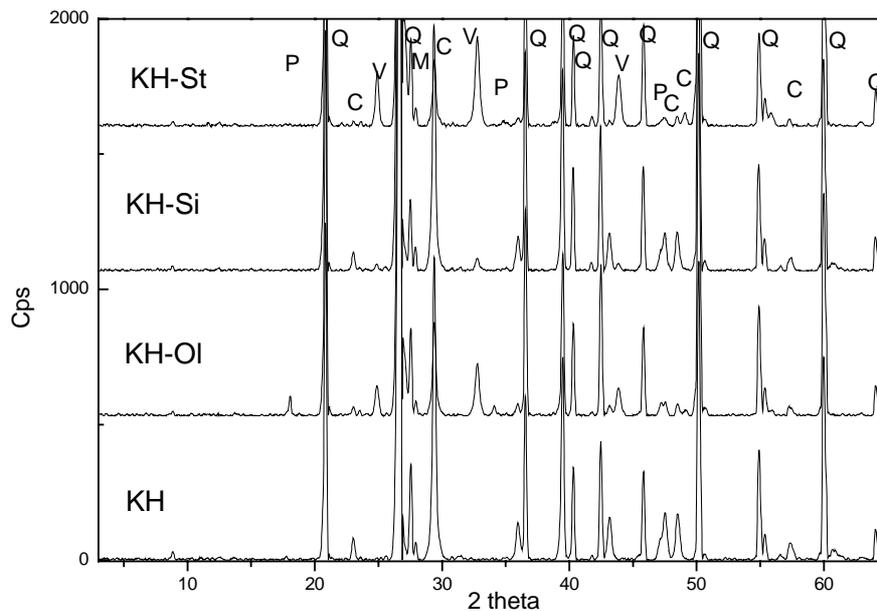


Abbildung 5.5: Röntgenbeugungsanalyse der Kalkzementmörtel KH mit und ohne Zusatzmittel nach 180 Tagen Bewitterung (30fach)  
C = Calcit; M = Microklin; P = Portlandit; Q = Quarz; V = Vaterit

Auffallend ist, daß sich bei den Mörteln mit Hydrophobierungsmitteln, insbesondere bei Calciumstearat und Natriumoleat, Vaterit als weitere Calciumcarbonatmodifikation neben Calcit gebildet hat.

Um eine quantitative Abschätzung des Vateritgehalts im Vergleich zum Calcitgehalt vornehmen zu können, wurde ein Röntgenbeugungsdiagramm von einer 1:1-Mischung Calcit:Vaterit (siehe Abbildung 5.6) aufgenommen. Der in der Mischung verwendete Vaterit wurde gemäß einer Literaturvorschrift nach BAITALOW 1998 hergestellt, indem zu 200 ml einer 1M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  langsam (0,1 ml pro Sekunde) 1M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung bei Raumtemperatur zutropft wurden. Nach 30 Minuten wurde der Niederschlag gefiltert, mit Ethanol gewaschen und bei 80 °C getrocknet.

Ein Vergleich der Intensitäten der Hauptreflexe dieser Mischung zeigt, daß die Intensitäten der Vateritreflexe viel geringer sind, als die des Calcits. In den Röntgenbeugungsdiagrammen der Mörtel ist die Intensität des Hauptreflexes von Vaterit aber nahezu identisch mit der des Hauptreflexes von Calcit. Das bedeutet, daß Calciumcarbonat bei den Mörteln mit Stearat und Oleat vermutlich überwiegend als Vaterit vorliegt.

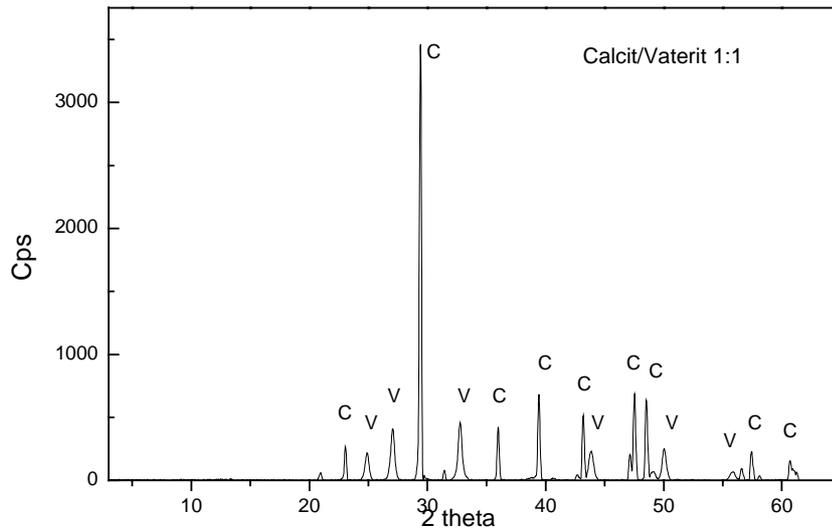


Abbildung 5.6: Röntgenbeugungsdiagramm einer Calcit/Vaterit-Mischung 1:1

C = Calcit, V = Vaterit

Das Auftreten von Vaterit als zusätzliche Calciumcarbonatmodifikation neben Calcit ist bei den Mörteln mit Calciumstearat und Natriumoleat unabhängig von der Lagerungsart zu beobachten. Dies ist exemplarisch für die Mörtel mit Calciumstearat nach 180 Tagen Lagerung in Abbildung 5.7 dargestellt.

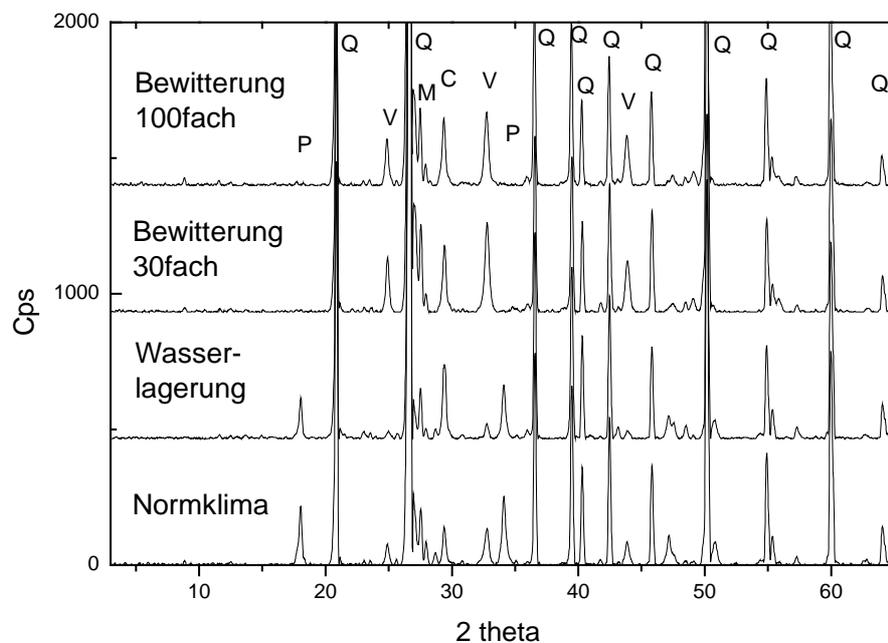


Abbildung 5.7: Röntgenbeugungsanalyse der Kalkzementmörtel KH mit Calciumstearat nach 180 Tagen Lagerung

C = Calcit, M = Microklin, P = Portlandit, Q = Quarz, V = Vaterit

Es stellt sich nun die Frage, ob die Beobachtung von Vaterit in den Mörteln auf eine verlangsamte Carbonatisierung durch den geringeren Feuchtigkeitsgehalt zurückzuführen ist; also bei den hydrophobierten Mörteln noch „Zwischenstufen“ vorliegen, während sich im nicht hydrophobierten Mörtel bereits gut kristallisierter Calcit gebildet hat. Bei den Mörteln mit Silikon wird der Vateritgehalt auch tatsächlich mit zunehmenden Carbonatisierungsfortschritt kleiner bzw. verschwindet ganz, dieses Ergebnis deutet auf Vaterit als „Zwischenstufe“ der Carbonatisierung hin. Bei den Mörteln mit Oleat und Stearat ist dieser Effekt nicht so eindeutig zu beobachten. Die Auswertung der Portlanditgehalte (siehe Tabelle 5.11) zeigt beispielsweise, daß Oleat die Carbonatisierung am deutlichsten verlangsamt. Die größten Mengen an Vaterit sind aber in den Mischungen mit Stearat zu finden. Auch ist bei längerer Lagerungsdauer bei den Mischungen mit Stearat und Oleat keine deutliche Abnahme des Vateritgehalts und entsprechende Zunahme des Calcitgehalts festzustellen.

Wahrscheinlicher ist es, daß Oleat und Stearat als oberflächenaktive Substanzen [NEY 1966] die Bildung einer bestimmten Calciumcarbonatmodifikation, hier Vaterit, begünstigen bzw. deren Umwandlung in Calcit hemmen.

Weiterhin muß überlegt werden, welche Konsequenzen die Bildung von Vaterit in größeren Mengen im Putzmörtel für dessen Eigenschaften hat.

Da der metastabile Vaterit in Wasser leichter löslich ist als Calcit, könnten größere Anteile die Widerstandsfähigkeit des Mörtels herabsetzen. Zudem vermutet NEY 1967, daß die eigentliche Grundlage der Endfestigkeit eines Weißkalkmörtels die Verwachsung von spindelförmigen Calcitkristallen im Endstadium der Erhärtung ist. Ob sich die Bildung von Vaterit tatsächlich in den Eigenschaften eines Mörtels, wie Festigkeit und Widerstandsfähigkeit bemerkbar macht, wäre in weiterführenden Untersuchungen, die nicht Bestandteil dieser Arbeit waren, an Mörteln mit und ohne Hydrophobierungsmitteln zu überprüfen.

In Abbildung 5.8 sind die Röntgendiffraktogramme der Mörtel mit Calciumstearat nach unterschiedlichen Bewitterungszeiten dargestellt. Deutlich zu erkennen ist eine Abnahme des Portlanditgehaltes und eine Zunahme der Calciumcarbonatmodifikationen Calcit und Vaterit bei längerer Lagerungsdauer.

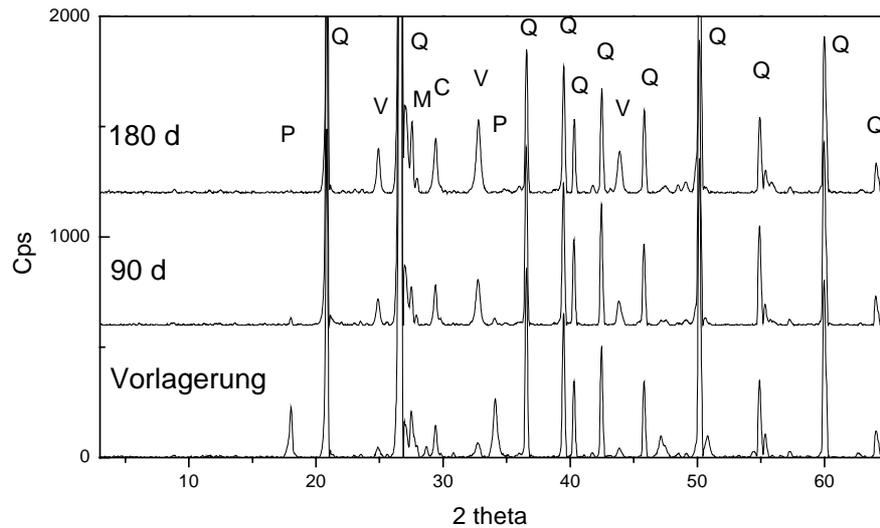


Abbildung 5.8: Röntgenbeugungsanalyse der Kalkzementmörtel KH mit Calciumstearat nach unterschiedlicher Lagerungsdauer (Bewitterung 30fach)

C = Calcit, M = Microklin, P = Portlandit, Q = Quarz, V = Vaterit

Tabelle 5.11 gibt zusammenfassend einen Überblick über die in den Mörteln mittels Röntgenbeugungsanalyse nachgewiesenen Phasen. Da die Röntgenbeugungsanalysen nicht quantitativ durchgeführt werden konnten, sind die Mengenangaben Abschätzungen anhand der Reflexhöhen. Quarz und Microklin aus dem Zuschlag sind nicht aufgeführt. Ettringit und Gips konnten im Gegensatz zur DTA nicht nachgewiesen werden, da die Röntgenbeugungsanalyse eine Nachweisgrenze von 1-5 M.-%, je nach Verbindung, hat.

Tabelle 5.11: Ergebnisse der Phasenbestimmung mittels Röntgenbeugungsanalyse

Mischung	Lagerungsart	Dauer	Portlandit	Calcit	Vaterit
KH	Normklima	90 d	+++	++	+
		180 d	++	++	-
	Wasser	90 d	++	++	-
		180 d	++	++	-
	Bewitterung 30fach	90 d	-	+++	-
		180 d	-	+++	-
Bewitterung 100fach	90 d	-	+++	-	
	180 d	-	+++	-	
KH-O	Normklima	90 d	+++	++	-
		180 d	+++	++	+
	Wasser	90 d	++	++	-
		180 d	++	++	-
	Bewitterung 30fach	90 d	+	++	+++
		180 d	+	++(+)	+++
Bewitterung 100fach	90 d	+	++	+++	
	180 d	-	++(+)	+++	
KH-Si	Normklima	90 d	+++	++	+
		180 d	++	++	++
	Wasser	90 d	+++	++	-
		180 d	++	++	-
	Bewitterung 30fach	90 d	-	+++	+
		180 d	-	+++	+
Bewitterung 100fach	90 d	-	+++	+	
	180 d	-	+++	-	
KH-St	Normklima	90 d	+++	++	++
		180 d	+++	++	++
	Wasser	90 d	++	++	+
		180 d	++	++	+
	Bewitterung 30fach	90 d	+	++	+++
		180 d	-	++(+)	+++
Bewitterung 100fach	90 d	-	++	+++	
	180 d	-	++(+)	+++	

+++ = Hauptphase, ++ = Nebenphase, + = vorhanden, - = nicht nachweisbar

#### 5.4 Quecksilberdruckporosimetrie

Die Untersuchung der Porenradienverteilung wurde exemplarisch an Proben nach der Vorlagerung, nach 90 und 365 Tagen Hauptlagerung durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen A12 und A13 dargestellt. Die Poreneinteilung erfolgte nach ROMBERG 1978 in drei Klassen:

- Luftporen, die durch unvollständiges Verdichten oder durch gezielte Zugabe von Luftporenbildner entstehen. ( $r > 10^4$  nm)
- Kapillarporen, die durch überschüssiges Wasser entstehen ( $10^4 > r > 30$  nm)
- Gelporen, die während der Hydratation entstehen ( $30 > r > 1$  nm).

Aus den Untersuchungen ist zu ersehen, daß die Mischungen mit Zusatzmitteln höhere Gesamtporositäten (vor allem bedingt durch Luftporengehalt und Kapillarporosität) aufweisen. Besonders deutlich wird dies an den Mischungen, die die Kombination Methylcellulose/Luftporenbildner enthalten.

In den Abbildungen 5.9 und 5.10 ist die Kapillarporosität der reinen Mörtel nach verschiedenen Lagerungen im Vergleich mit den Wasseraufnahmekoeffizienten dargestellt. Es lassen sich nur teilweise Korrelationen feststellen.

In Bezug auf die kapillaren Wasseraufnahmen der hydrophobierten Mörtel sind die Werte aufgrund des Einflusses der hydrophoben Filme auf den Kapillarporen nicht sehr aussagekräftig und nur von untergeordneter Bedeutung.

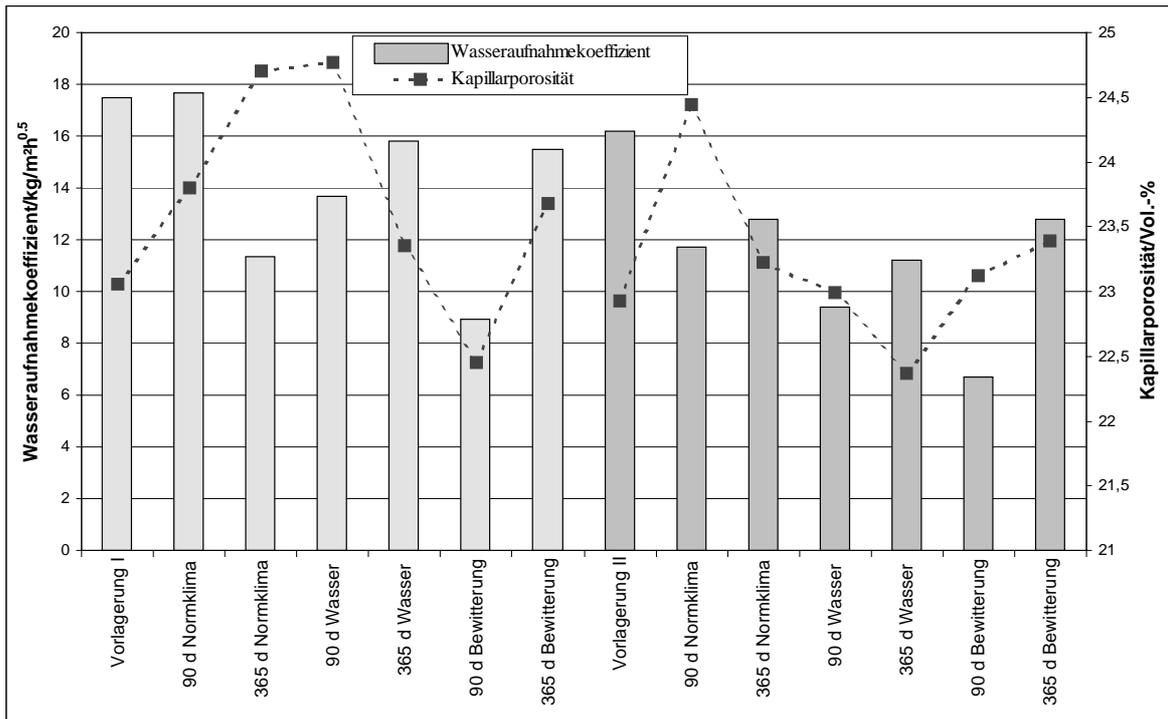


Abbildung 5.9: Kapillarporositäten im Vergleich mit den Wasseraufnahmekoeffizienten nach unterschiedlichen Lagerungen (reine Kalkmörtel K)

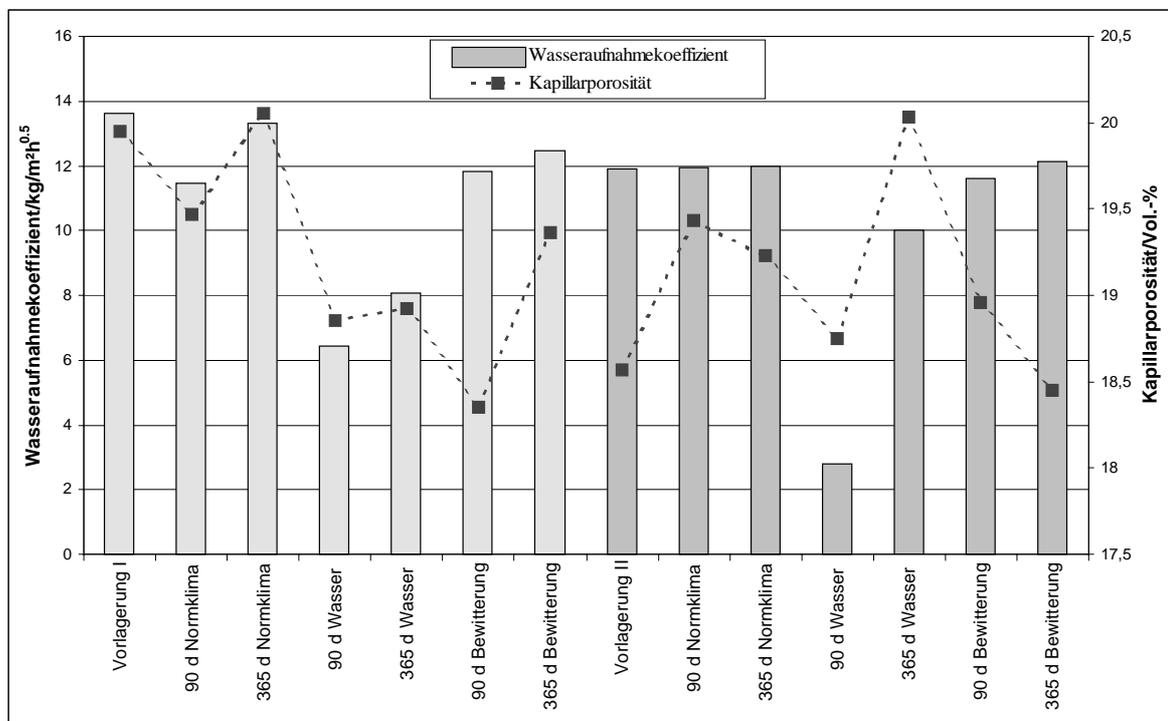


Abbildung 5.10: Kapillarporositäten im Vergleich mit den Wasseraufnahmekoeffizienten nach unterschiedlichen Lagerungen (reine Kalkzementmörtel KH)

## 5.5 Rasterelektronenmikroskopie

Mit dem Rasterelektronenmikroskop lassen sich Kristallausbildungen und –orientierungen sichtbar machen. Die Untersuchungen wurden an Kalkzementmörtelstücken vom Randbereich der Prismen durchgeführt. Die Abbildungen 5.11 a bis d zeigen das Gefüge von Mörteln ohne und mit Hydrophobierungsmitteln in handelsüblichen Konzentrationen nach 180 Tagen im Normklima. Die Mörtel weisen im Prinzip ein ähnliches, nicht carbonatisiertes Gefüge auf, in dem nadelige CSH-Phasen zu erkennen sind. In den Mörteln mit Hydrophobierungsmitteln sind mehr Luftporen zu finden. Die Abbildungen 5.12 a bis d zeigen die Mörtel nach 180 Tagen Bewitterung (30fach). Das Gefüge ist carbonatisiert. Unterschiede bezüglich der Kristallausbildungen lassen sich hier nicht erkennen. In den Abbildungen 5.13-5.15 sind Mörtel gezeigt, die Hydrophobierungsmittel in zehnfach erhöhter Konzentration enthalten nach 180 Tagen Lagerung im Normklima. Die gebildeten Kristallformen unterscheiden sich deutlich von den Mörteln ohne oder mit wenig Hydrophobierungsmitteln. So lassen sich in Abbildung 5.14 sehr dünne Tafeln vermutlich  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  erkennen. Ähnliche Ausbildungen von Portlandit wurden in bisher nicht veröffentlichten Untersuchungen an der Universität Siegen an kunststoffmodifizierten Mörteln beobachtet.

Bei den Mörteln mit Oleat und Stearat waren teilweise im Gefüge und in den Poren vermehrt Kristallisationsprodukte (vermutlich Ettringit) zu erkennen. Dies stimmt mit den Phasenuntersuchungen mittels DTA überein. In Abbildung 5.16 ist Ettringit im Gefüge eines 90 Tage bewitterten Mörtels mit Oleat (handelsübliche Konzentration) zu erkennen.

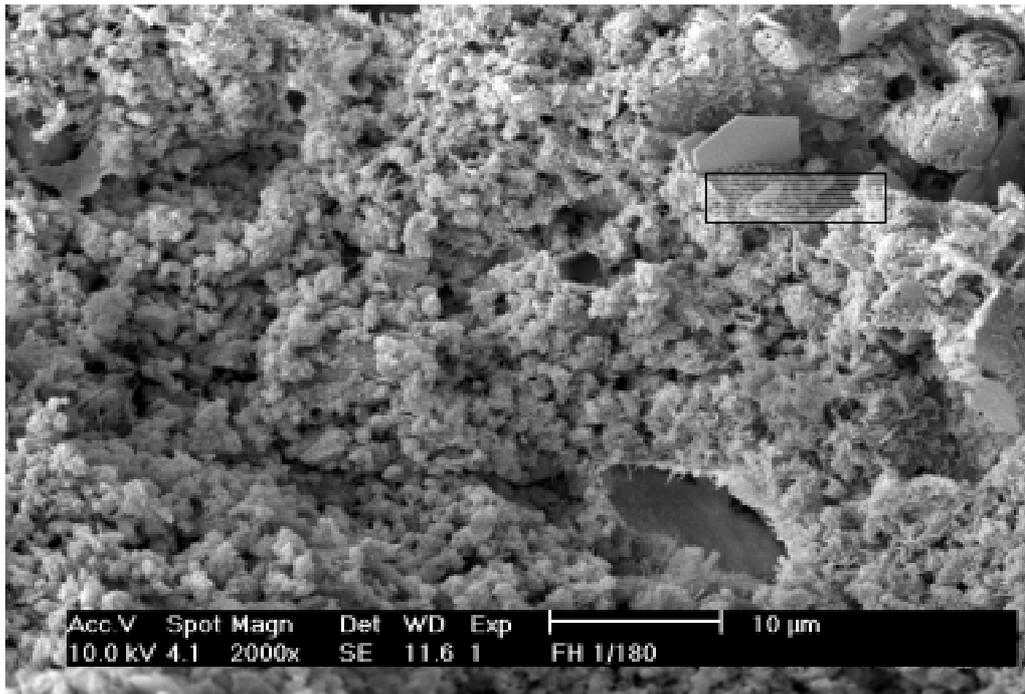


Abbildung 5.11 a: Mörtel KH

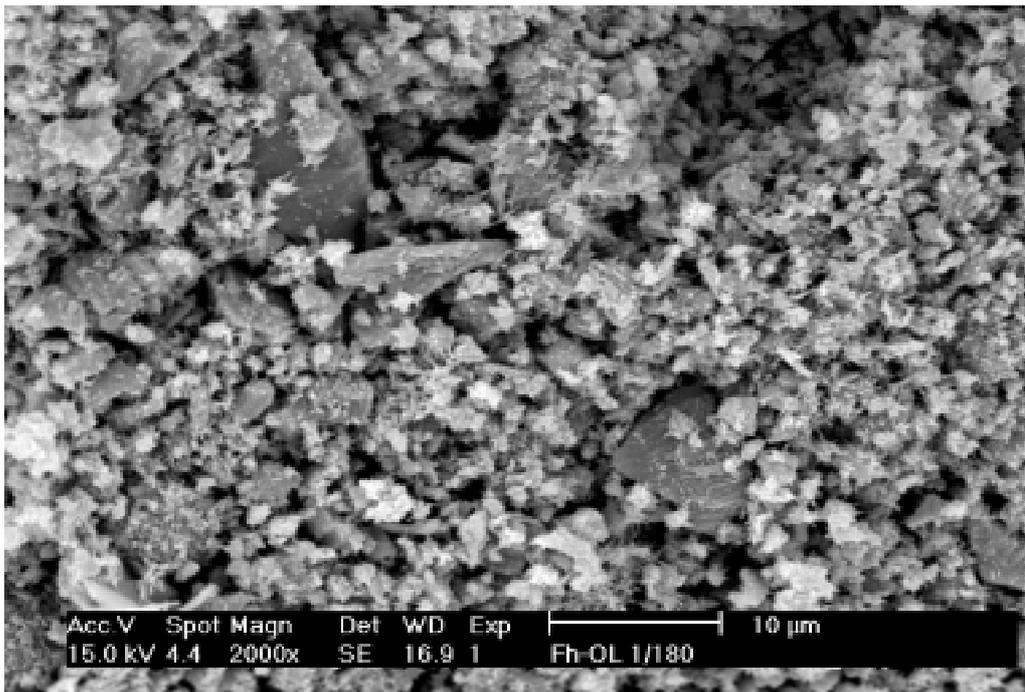


Abbildung 5.11 b: Mörtel KH-O

Abbildungen 5.11 a bis d: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Kalkzementmörtel KH ohne und mit Hydrophobierungsmitteln nach 180 Tagen Lagerung im Normklima. Die Bilder zeigen die nicht carbonatisierte Bindemittelmatrix; vereinzelt sind Portlandtafeln zu erkennen a) und c) rechts oben. Im Gefüge sind bei allen Mörteln nadelige CSH-Phasen zu erkennen.

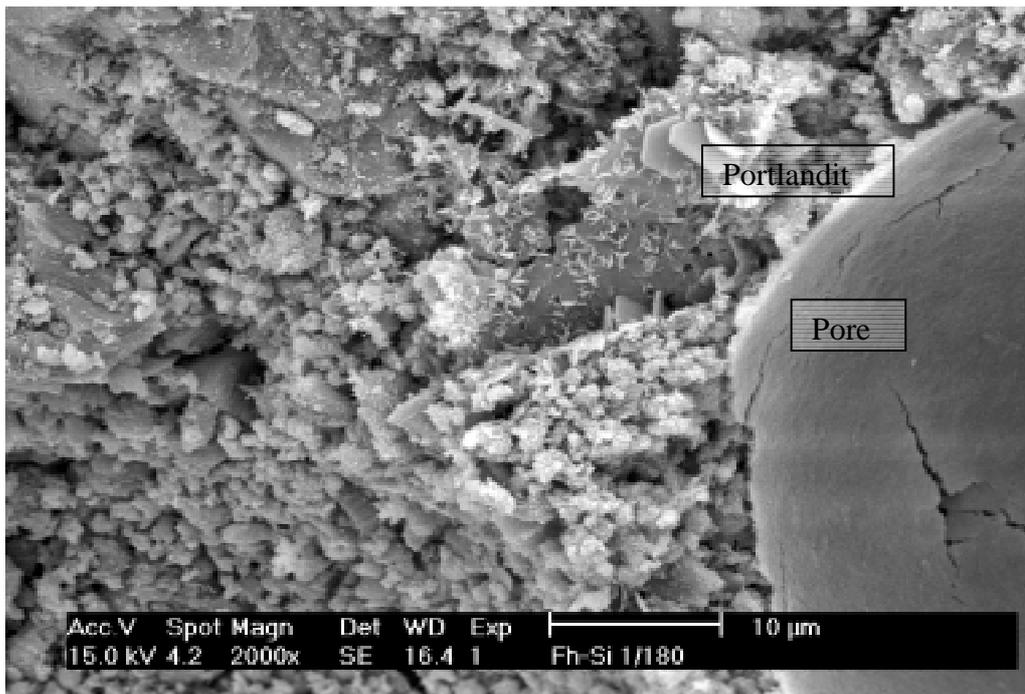


Abbildung 5.11 c: Mörtel KH-Si

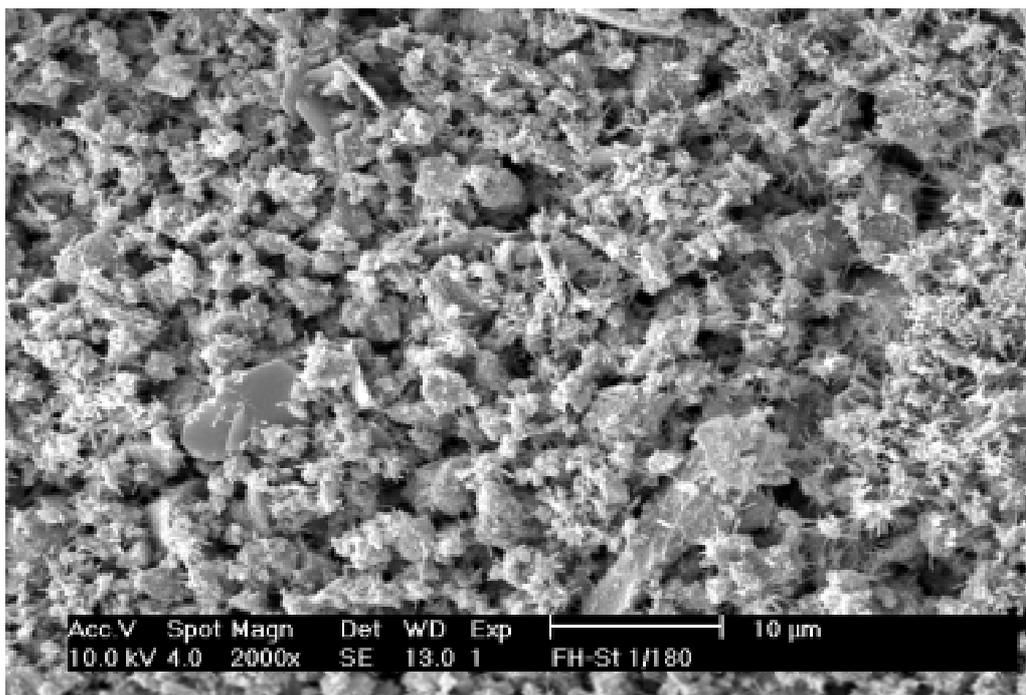


Abbildung 5.11 d: Mörtel KH-St

Abbildungen 5.11 a bis d: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Kalkzementmörtel KH ohne und mit Hydrophobierungsmitteln nach 180 Tagen Lagerung im Normklima. Die Bilder zeigen die nicht carbonatisierte Bindemittelmatrix; vereinzelt sind Portlandittafeln zu erkennen a) und c) rechts oben. Im Gefüge sind bei allen Mörteln nadelige CSH-Phasen zu erkennen.

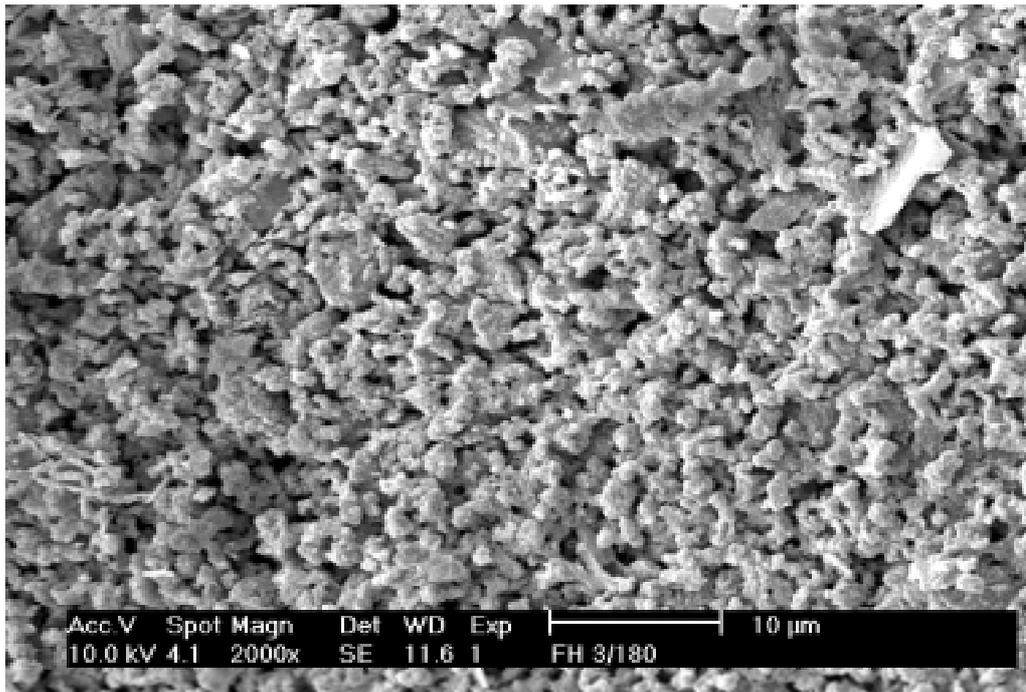


Abbildung 5.12 a: Mörtel KH

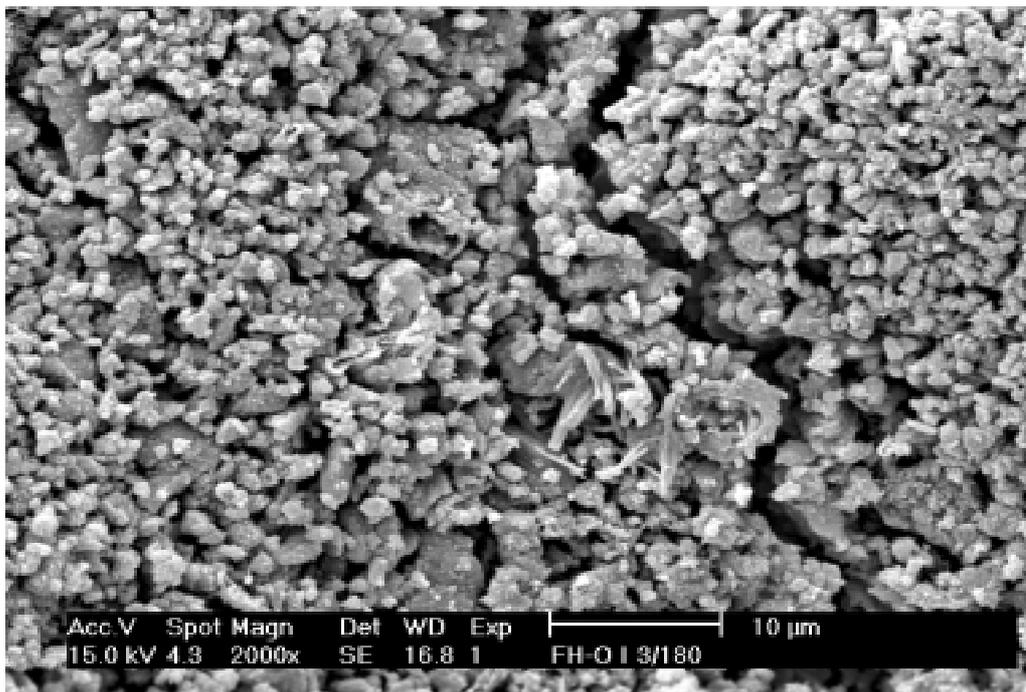


Abbildung 5.12 b: Mörtel KH-O

Abbildungen 5.12 a bis d: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Kalkzementmörtel KH ohne und mit Hydrophobierungsmitteln nach 180 Tagen Bewitterung (30fach). Das Gefüge der Mörtel ist carbonatisiert. Es sind keine wesentlichen Unterschiede in der Kristallausbildung zu erkennen.

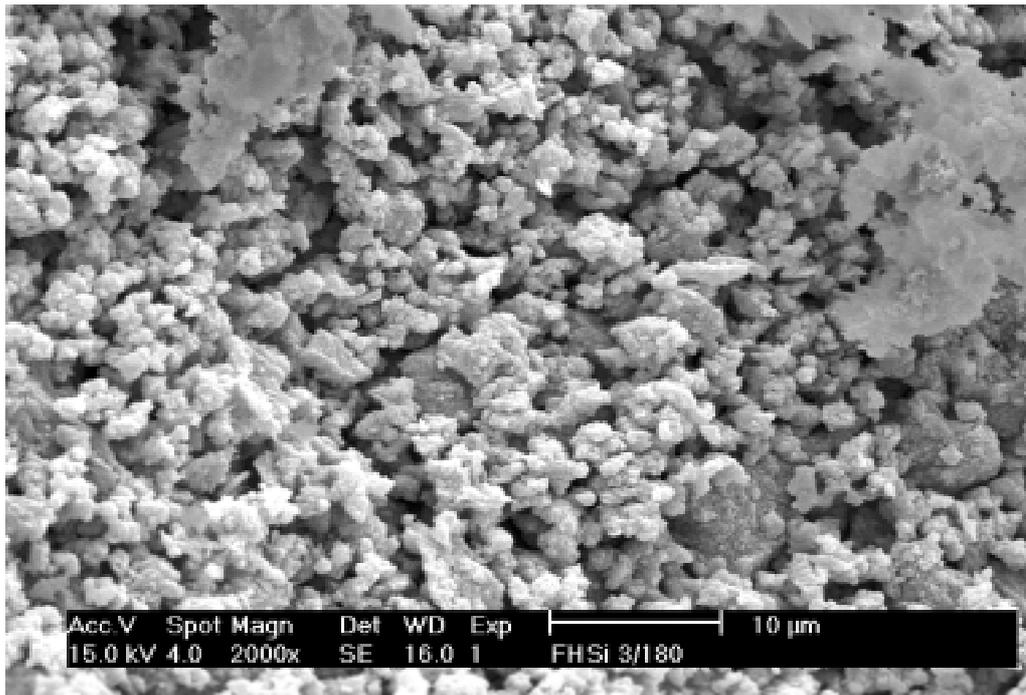


Abbildung 5.12 c: Mörtel KH-Si

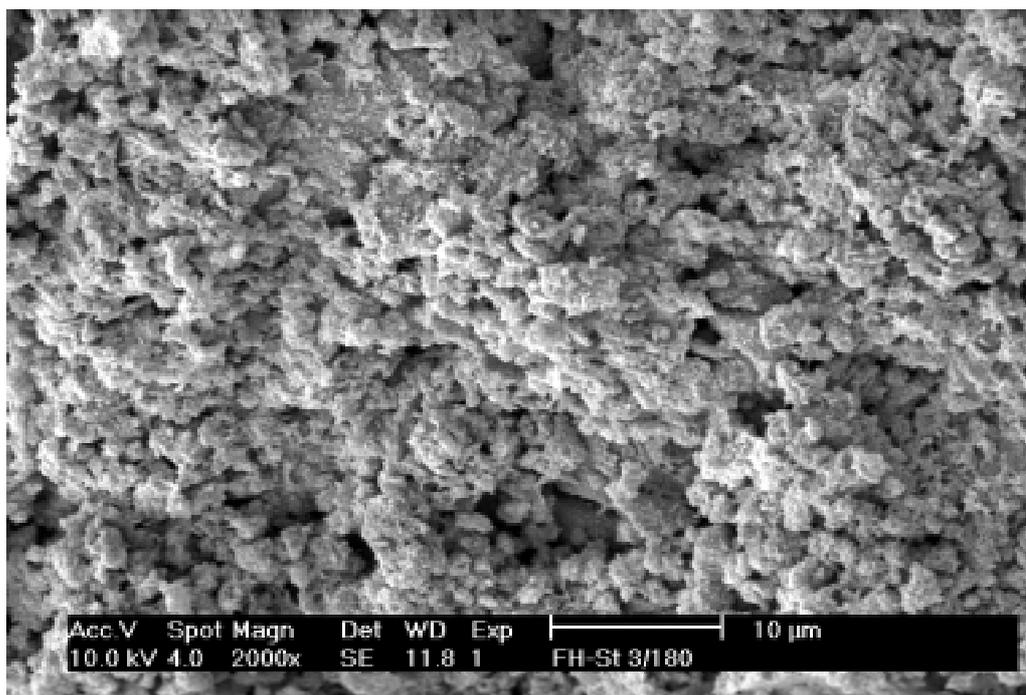


Abbildung 5.12 d: Mörtel KH-St

Abbildungen 5.12 a bis d: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Kalkzementmörtel KH ohne und mit Hydrophobierungsmitteln nach 180 Tagen Bewitterung (30fach). Das Gefüge der Mörtel ist carbonatisiert. Es sind keine wesentlichen Unterschiede in der Kristallausbildung zu erkennen.

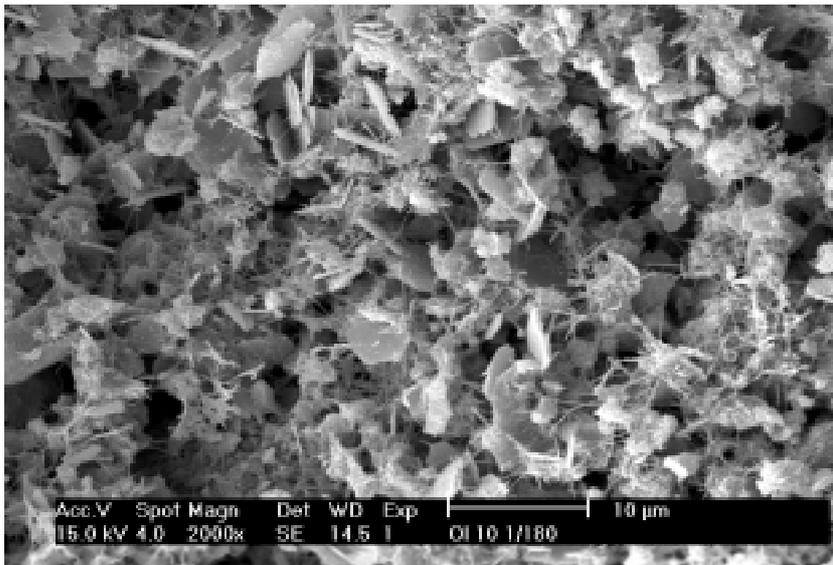


Abbildung 5.13:  
Rasterelektronen-  
mikroskopische Auf-  
nahme des Gefüges des  
Mörtels KH-O10 nach  
180 Tagen Normklima.  
Es sind tafelige und na-  
delige Kristallausbil-  
dungen erkennbar.

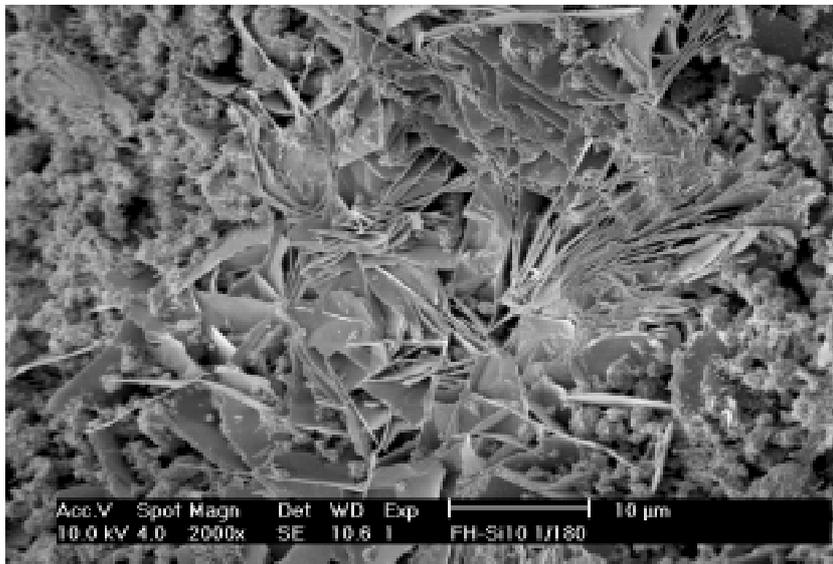


Abbildung 5.14:  
Rasterelektronen-  
mikroskopische Auf-  
nahme des Mörtelge-  
füges von KH-Si10 nach  
180 Tagen Normklima.  
Im Gefüge sind tafelige  
Kristallausbildungen  
(vermutlich  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )  
zu erkennen.

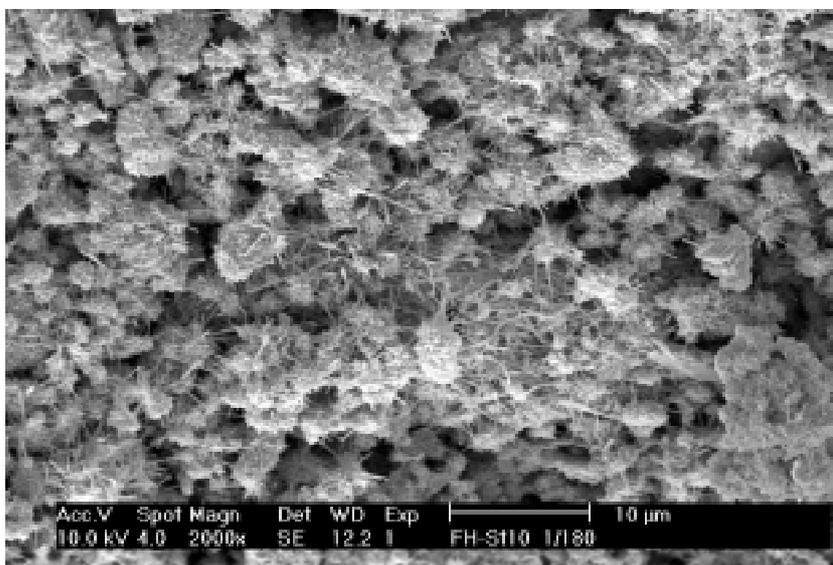


Abbildung 5.15:  
Rasterelektronenmikro-  
skopische Aufnahme  
von nadeligen Kristallen  
im Gefüge des Mörtels  
KH-St10 nach 180 Ta-  
gen Normklima.

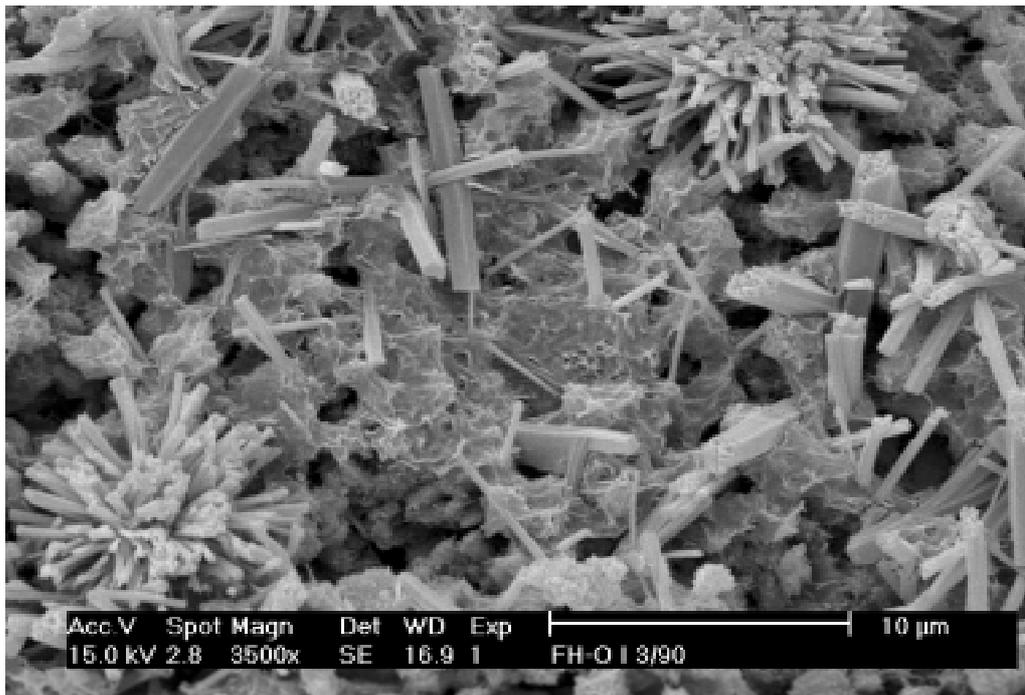


Abbildung 5.16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Ettringit im Gefüge des Mörtels KH-O nach 90 Tagen Bewitterung

## 6 Wirksamkeit und Dauerhaftigkeit der Hydrophobierungsmittel

### 6.1 Grundlagen

Von großer praktischer Bedeutung ist die Überprüfung der Qualität oder Dauerhaftigkeit von Hydrophobierungen. Bekannt ist, daß Hydrophobierungsmittel unter bestimmten Bedingungen einen Wirksamkeitsverlust erleiden können. Die Umstände, die zum Abbau der Wirksamkeit führen sind nicht genau bekannt.

Die Dauerhaftigkeit von Hydrophobierungen wird daher in der Literatur auch umfangreich behandelt. Die Veröffentlichungen befassen sich jedoch überwiegend mit der Imprägnierung (primäre Hydrophobierung) von Baustoffen wie Beton oder Naturstein auf siliciumorganischer Basis.

Einen Überblick zum Thema Hydrophobieren und Dauerhaftigkeit gibt HAAG 1997. Darin wird unter anderem angeführt, daß die Wirksamkeit einer Hydrophobierung eines Stahlbetonbauteils zeitlich beschränkt ist und in gewissen Abständen wiederholt werden muß. Die Autoren nennen Untersuchungen von Müller und Wittmann an hydrophobierten Straßenbauwerken, die nachweisen, daß die Zeiträume bis zu einer deutlichen Abnahme der Wirksamkeit zwischen weniger als drei Jahren und mehr als 14 Jahren variieren können.

Weitere Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit einer Hydrophobierung von Beton sind in MÜLLER 1993 enthalten. Untersucht wurden mit Silanen hydrophobierte Betonproben unterschiedlichen Alters bezüglich ihrer kapillaren Wasseraufnahme. Durch Infrarotspektroskopie wurden die Hydrophobierungsmittel nachgewiesen und durch schichtweise Abtragung Tiefenprofile der Wirkstoffe aufgenommen. Mit dieser Vorgehensweise konnten die Autoren auch das Altern der Hydrophobierungen verfolgen. Die Gegenüberstellung der ermittelten Werte von Wasseraufnahme und Wirkstoffmenge ermöglicht eine Beurteilung der Dauerhaftigkeit dieser Hydrophobierungen für Stahlbetonkonstruktionen.

Die Langzeitwirkung von Hydrophobierungsmitteln wird ebenfalls in einer Arbeit von BRUCHERTSEIFER 1995 betrachtet. Der Autor führte dazu hygrische (kapillare Wasseraufnahme, Wassereindringprüfung nach Karsten) und oberflächenanalytische (Penetrationstiefe, Kontaktwinkelmessungen, TOF-SIMS) Untersuchungen an Natursteinen, die mit unterschiedlichen Wirkstoffen (Silane, Siloxane) hydrophobiert waren, durch. Die hygrischen Untersuchungsverfahren zeigten deutliche Unterschiede in der Langzeitwirkung der Hydrophobierungsmittel auf siliciumorganischer Basis. Dabei spielten für die Langzeitwir-

kung der Hydrophobierer auch die jeweilige Steinsorte und die Bewitterungsgegebenheiten eine bedeutende Rolle. Mithilfe der TOF-SIMS konnte ein selektiver Schutzstoffabbau bei einigen Proben nachgewiesen werden.

Untersuchungen an imprägnierten Natursteinen nach unterschiedlichen Witterungsbeanspruchungen führte RIECKEN 1996 durch. Bei den Imprägnierungen handelte es sich um Produkte auf Basis von siliciumorganischen Verbindungen oder Polyurethanen. Die Autoren konnten je nach Art der Beanspruchung eine geringe Zunahme der kapillaren Wasseraufnahme der hydrophobierten Steine nach der Bewitterung nachweisen. Das Produkt auf Polyurethan-Basis wurde durch die Witterungsbeanspruchung nicht beeinflusst.

Über die Wirksamkeit von Betondichtungsmitteln, die dem Trockengemisch zugegeben werden (innere oder sekundäre Hydrophobierung) berichtet WISCHERS 1975. In der Arbeit wurden auch zwei Metallseifen (Oleat und Stearat) als Hydrophobierungsmittel untersucht. Unter unterschiedlichen Lagerungsbedingungen wurde nach verschiedenen Lagerungszeiten die kapillare Wasseraufnahme bestimmt. Dabei stellten die Autoren fest, daß die Wasseraufnahme unter bestimmten Lagerungsbedingungen im Laufe der Zeit bei den hydrophobierten Proben relativ zu den unbehandelten Probekörpern ansteigt.

Generell bleiben auf dem Gebiet der Wirksamkeit bzw. dem Wirksamkeitsverlust von Hydrophobierungsmitteln noch viele Fragen offen. Zusammenfassend werden in der Literatur unterschiedliche Gründe für den Wirksamkeitsverlust von Hydrophobierungen diskutiert:

- Mängel bei der Durchführung der Hydrophobierung
- Auftreten von Rissen im oberflächennahen Bereich
- Abrieb und Verschleiß der Randzone
- Abbau von Hydrophobierungsmittel an der äußeren Oberfläche infolge von UV-Strahlung
- Eindringen von hydrophilen Stoffen, z. B: von Staub, in das Porensystem und Überlagern des hydrophobierenden Films
- Abbaumechanismen infolge chemischer Reaktionen

Während erstere Gründe wohl in der Regel bei Hydrophobierungen in Form von Imprägnierungen von Bedeutung sind, dürfte vor allem der letzte Grund eine große Rolle bei hydrophobierten Werk trockenmörteln (innere Hydrophobierung) spielen.

Spezielle Arbeiten zur Langzeitwirkung von Hydrophobierungsmitteln in Putzmörteln sind bisher nicht bekannt.

Diesbezüglich ergeben sich vor allem folgende Fragestellungen:

- Wie lange wirken Hydrophobierungsmittel in Putzmörteln ?
- Welche Mechanismen führen zum Wirksamkeitsverlust von Hydrophobierungsmitteln?
- Welche Faktoren (z. B. Einfluß von Schadgasen in Industriegebieten) beschleunigen diese Prozesse?

## 6.2 Wirksamkeit der Hydrophobierungsmittel

### 6.2.1 Kapillare Wasseraufnahme

Wie in Kapitel 1.3.2.3 beschrieben, sollen hydrophobierende Zusatzmittel, die Benetzung der Porenwandungen im Bindemittelstein erschweren und somit die kapillare Saugkraft gegenüber wäßrigen Lösungen verringern. Die Wirksamkeit eines Hydrophobierungsmittels kann daher durch Bestimmung der kapillaren Wasseraufnahme nach DIN 52617 beurteilt werden. Wasserhemmende Stoffe haben danach einen Wasseraufnahmekoeffizienten von  $< 2 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-0.5}$ , wasserabweisende einen von  $< 0,5 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-0.5}$ .

Die Bestimmung der kapillaren Wasseraufnahme erfolgte an den Mörteln mit handelsüblichen Zusatzmittelkonzentrationen. Die Untersuchungen wurden nach der Vorlagerung sowie zu verschiedenen Prüfeterminen während der Hauptlagerungen (Normklima, Wasserlagerung und Bewitterung (30-fache Belastung)) durchgeführt.

#### **Kalkzementmörtel KH**

In Abbildung 6.1 sind die Wasseraufnahmekoeffizienten der Kalkzementmörtel H nach Vorlagerung I und den sich anschließenden Hauptlagerungen unter unterschiedlichen Bedingungen dargestellt.

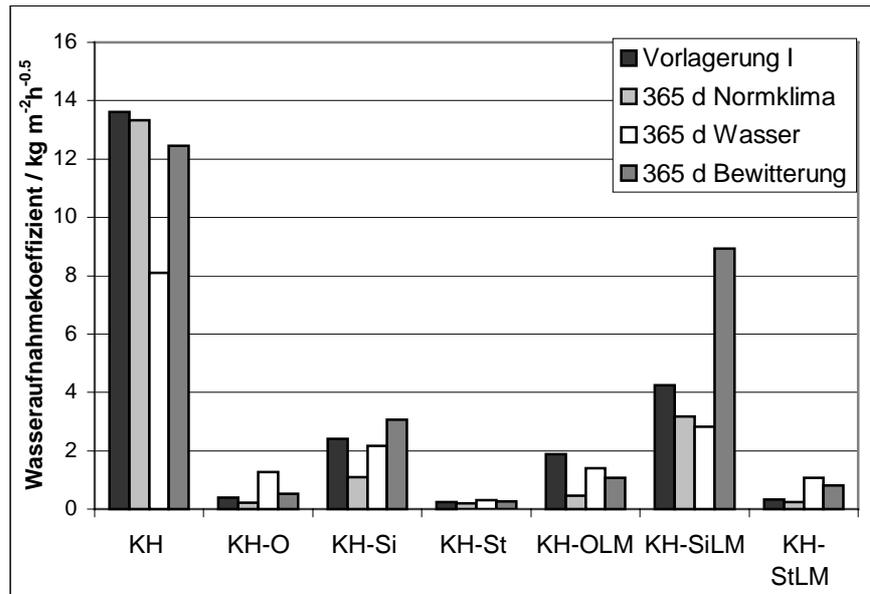


Abbildung 6.1: Kapillare Wasseraufnahme der Kalkzementmörtel KH (Vorlagerung I) nach einjähriger Hauptlagerung

Betrachtet man den reinen Kalkzementmörtel, zeigt sich nach der Wasserlagerung eine deutliche Abnahme des Wasseraufnahmekoeffizienten gegenüber der Vorlagerung, vermutlich bedingt durch den zunehmenden Hydratationsgrad sowie durch Umkristallisierungsprozesse des Bindemittels. Auch der Wasseraufnahmekoeffizient des Mörtel nach Bewitterung hat gegenüber der Vorlagerung abgenommen. Die Bewitterungslagerung mit Wasserzwischenlagerung bewirkt verstärkte Carbonatisierung begleitet von Umkristallisationen, dabei entwickelt sich ein Gefüge, welches den Wasseraufnahmekoeffizienten senkt [BÖTTGER 1997].

Die verwendeten Hydrophobierungsmittel setzen die Wasseraufnahmekoeffizienten der Putzmörtel deutlich herab. Natriumoleat und Calciumstearat erweisen sich als wirksamer als Silikon. Bei Lagerung im Normklima sinken die Wasseraufnahmekoeffizienten bei fast allen Mörteln mit Zusatzmitteln gegenüber der Vorlagerung. Bei Wasserlagerung und Bewitterung nehmen die Wasseraufnahmekoeffizienten jedoch nicht so deutlich ab, teilweise steigen die Werte sogar an.

Die Wasseraufnahmekoeffizienten der Kalkzementmörtel KH aus der Vorlagerung II nach verschiedenen Hauptlagerungen sind in Abbildung 6.2 wiedergegeben.

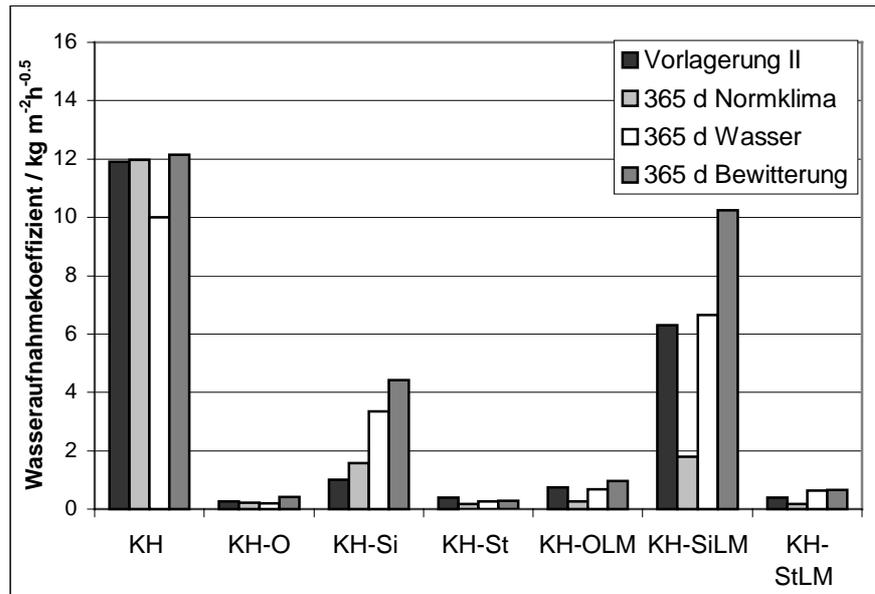


Abbildung 6.2: Kapillare Wasseraufnahme der Kalkzementmörtel KH (Vorlagerung II) nach einjähriger Hauptlagerung

Beim reinen Kalkzementmörtel ist wiederum der Wasseraufnahmekoeffizient des wasser-gelagerten Mörtels – wahrscheinlich infolge zunehmender Hydratation – am kleinsten. Die Wasseraufnahmekoeffizienten ändern sich nach Lagerung im Normklima und Bewitterung gegenüber der Vorlagerung kaum.

Auch bei diesen Mörteln findet man, daß sich bestimmte Lagerungsbedingungen (Wasser-lagerung und vor allem die Bewitterung) negativ auf die Wasseraufnahmekoeffizienten der Mörtel mit Zusatzmitteln auswirken können. Die Wasseraufnahmekoeffizienten sind bei allen Mörteln mit Zusatzmitteln bei diesen Lagerungsarten höher als die der im Normklima gelagerten Proben. Die Mörtel, die Silikon als Hydrophobierer enthalten, und unter Wasser gelagert bzw. bewittert wurden, haben auch absolut gesehen höhere Wasseraufnahmen als nach der Vorlagerung.

### Kalkmörtel K und Kalkzementmörtel KN

In Abbildung 6.3 sind beispielhaft einige kapillare Wasseraufnahmekoeffizienten der Kalkmörtel K und Kalkzementmörtel KN nach der Vorlagerung I und den sich anschließenden unterschiedlichen Hauptlagerungen dargestellt.

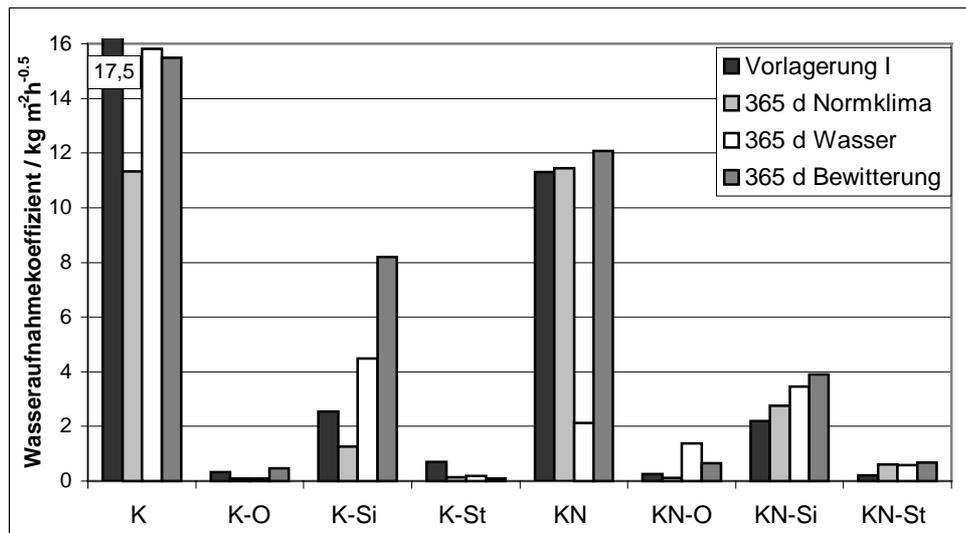


Abbildung 6.3: Kapillare Wasseraufnahme der Kalk- und Kalkzementmörtel KN (Vorlagerung I) nach einjähriger Hauptlagerung

Im Prinzip finden sich für die kapillaren Wasseraufnahmen der beiden Mörtelserien die gleichen Tendenzen wie zuvor beschrieben. Die Mörtel mit Hydrophobierungsmitteln haben auch hier niedrigere Wasseraufnahmekoeffizienten als der reine Mörtel, wobei sich erneut Stearat und Oleat als die effektiveren Hydrophobierungsmittel erweisen. Bei den Mörteln mit Silikon führt die Wasser- und Bewitterungslagerung größtenteils zu niedrigeren Wasseraufnahmekoeffizienten als nach der Vorlagerung und im Vergleich zur Lagerung im Normklima. Die Wasser- und Bewitterungslagerung wirkt bei den Mörteln mit Silikon ungünstig auf die Wasseraufnahmekoeffizienten im Vergleich zur Lagerung im Normklima. Die Wasseraufnahmekoeffizienten liegen hier auch höher als nach der Vorlagerung. Auch bei den mit Natriumoleat hydrophobierten Mörteln führen diese beiden Lagerungsarten zu einer Erhöhung der Wasseraufnahmekoeffizienten. Beim Stearat sind keine gravierenden Unterschiede der Wasseraufnahmekoeffizienten der Mörtel nach den verschiedenen Lagerungsarten zu erkennen.

Die Untersuchungen zeigen, daß sich die Wasseraufnahmekoeffizienten von Mörteln mit Hydrophobierungsmitteln unter bestimmten Lagerungsbedingungen (Wasserlagerung und Bewitterung) gegenüber der Lagerung im Normklima verschlechtern können. Besonders deutlich wird das bei den mit Silikon hydrophobierten Mörteln bei der Bewitterungslagerung, was an einem säurekatalysierten Abbau der Silikonverbindung durch die hohe  $\text{SO}_2$ - und  $\text{NO}_x$ -Deposition, wie auch BRUCHERTSEIFER 1995 beschreibt, liegen könnte.

### 6.2.2 Randwinkelmessungen

Zur Beurteilung einer Hydrophobierung kann auch die Messung des Rand- oder Kontaktwinkels herangezogen werden. Der Randwinkel zwischen Feststoff und Flüssigkeit ist ein Maß für die Benetzbarkeit fester Oberflächen durch Flüssigkeiten. Ein Randwinkel  $\theta = 0^\circ$  entspricht einer vollständigen Benetzung, erfolgt dagegen keine Benetzung, ist der Randwinkel im Idealfall  $180^\circ$ . Dieser Extremwert wird jedoch in der Praxis nicht erreicht. Hydrophobierungen einer Oberfläche bewirken eine Vergrößerung des Randwinkels. So ist der Randwinkel bei hydrophoben Stoffen  $> 90^\circ$ , bei hydrophilen  $< 90^\circ$ . Exemplarisch wurden einige Randwinkelmessungen an den Mörteln vorgenommen. Dazu wurden von den Mörtelprismen eine 5 mm dicke äußere Schicht abgesägt.

Abbildung 6.4 zeigt Wasseraufnahmekoeffizienten der Kalkzementmörtel im Vergleich mit den Randwinkeln dieser Mörtelproben. Hier wird deutlich, daß der Randwinkel mit zunehmenden Probenalter in der Regel abnimmt. Besonders kleine Randwinkel haben Mörtelproben, die der Bewitterung mit Schadgasatmosphäre ausgesetzt waren. Der Vergleich Randwinkel/Wasseraufnahmekoeffizient verdeutlicht, daß mit den Randwinkeln nur die Wirksamkeit der Hydrophobierung an der Oberfläche wiedergegeben wird. Proben, die einen Randwinkel weit unter  $90^\circ$  haben und somit als hydrophil zu bezeichnen sind, haben Wasseraufnahmekoeffizienten, die dieselben Proben als wasserabweisend auszeichnen. Hier spielen vermutlich auch Prozesse, wie das Eindringen von hydrophilen Schwebstoffen in das Porensystem und Überlagern des hydrophobierenden Films, eine große Rolle. Diese Prüfmethode ist also nicht geeignet den Wirksamkeitsverlust von Hydrophobierungsmitteln wiederzugeben, die eine Hydrophobierung der gesamten Bindemittelmatrix bewirken.

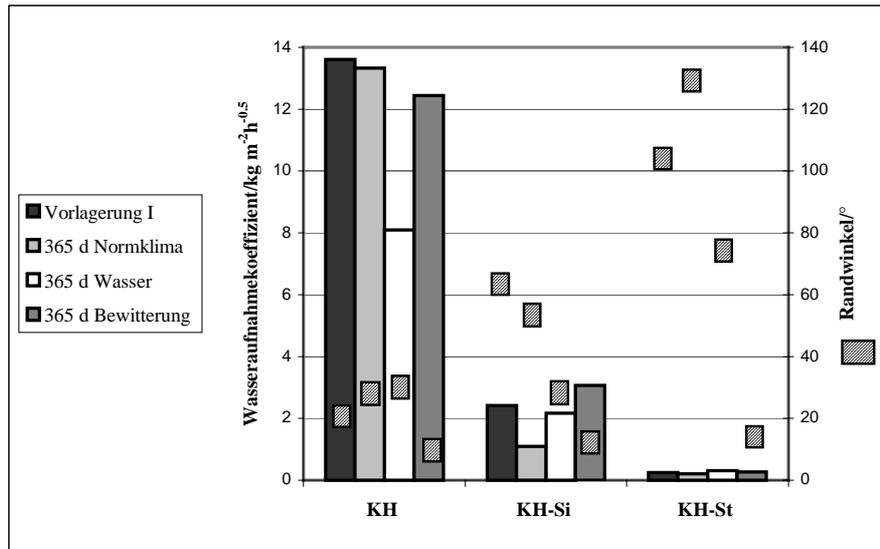


Abbildung 6.4: Wasseraufnahmekoeffizienten der Kalkzementmörtel KH im Vergleich mit den Randwinkeln

### 6.3 Einbindung der Zusatzmittel in den Mörtel

Um die Wirksamkeit von Zusatzmitteln beurteilen zu können, ist von Interesse wie die Zusatzmittel im Bindemittel vorliegen, und ob sie eventuell einem Abbau unterliegen. Aus diesem Grund wurden FT-IR und DTA-Untersuchungen an Bindemittelmischungen (KH) mit Hydrophobierungsmitteln in handelsüblichen und erhöhten Konzentrationen (siehe Tabelle A6) nach unterschiedlichen Lagerungen vorgenommen.

#### 6.3.1 Infrarotspektroskopie

Die FT-IR eignet sich zur Identifizierung von organischen Zusatzmitteln in Festmörteln. Durch Auswahl geeigneter Absorptionsbanden für das jeweilige Zusatzmittel können Untersuchungen auch halbquantitativ durchgeführt werden und somit ein möglicher Abbau von Zusatzmitteln nachgewiesen werden, auch könnten neue charakteristische Banden für die Abbauprodukte auftreten.

Abbildung 6.5 zeigt das IR-Spektrum des reinen Bindemittels KH nach der Vorlagerung.

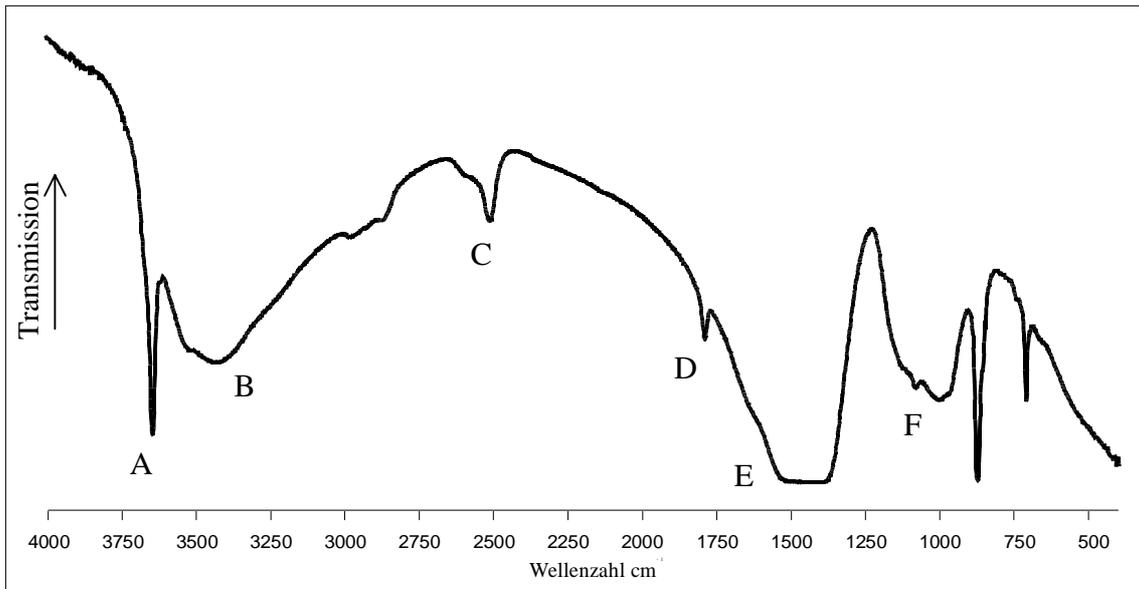


Abbildung 6.5: IR-Spektrum des reinen Bindemittels KH nach der Vorlagerung

Typische Absorptionsbanden [GAO 1999] stammen von:

A	3650 cm <sup>-1</sup>	-O-H-Valenzschwingung	Portlandit
B	3450 cm <sup>-1</sup>	-O-H	freies Wasser aus KBr-Preßling
C	2500 cm <sup>-1</sup>		} Calciumcarbonat
D	1800 cm <sup>-1</sup>	-C=O	
E	1500 cm <sup>-1</sup>		
F	1050 cm <sup>-1</sup>	-C-O	

In den Abbildungen 6.6-6.8 sind die Spektren der reinen Hydrophobierungsmittel im Vergleich mit denen der jeweiligen Bindemitteln (KH nach der Vorlagerung), die das Hydrophobierungsmittel in 20fach erhöhter Konzentration enthalten, dargestellt.

Besteht eine Probe aus mehreren Substanzen, dann überlagern sich die IR-Spektren der in ihr enthaltenen Verbindungen entsprechend ihren Anteilen. Die Hydrophobierungsmittel lassen sich dennoch aufgrund einiger typischer Banden, die im reinen Bindemittel nicht auftreten, identifizieren (hier durch Pfeile gekennzeichnet). In Abbildung 6.6 sind die Spektren von Calciumoleat (oben) und der Bindemittelmischung mit der 20fach erhöhten Konzentration (6 M.-%) an Oleat dargestellt. Natriumoleat setzt sich im Mörtel zu Calciumoleat um, daher wurde zuvor das Hydrophobierungsmittel Natriumoleat mit CaCl<sub>2</sub> zu Calciumoleat umgesetzt und davon ein Spektrum aufgenommen.

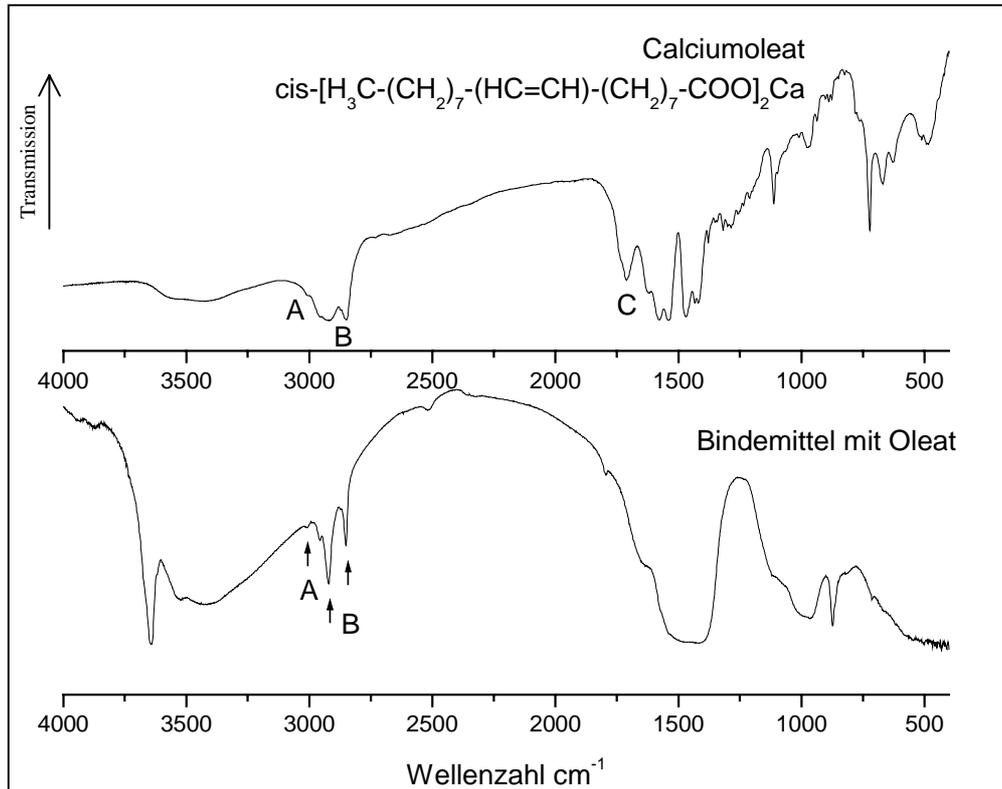


Abbildung 6.6: IR-Spektren von Calciumoleat (oben) und Bindemittel KH mit Oleat (20fach/6 M.-%) nach der Vorlagerung

Typische Banden für Calciumoleat [HESSE 1987] sind:

- |   |                                    |   |
|---|------------------------------------|---|
| A | $3050 \text{ cm}^{-1}$             | olefinische CH-Valenzschwingung                               |
| B | $2960\text{-}2850 \text{ cm}^{-1}$ | gesättigte CH-Valenzschwingung ( $\text{CH}_2, \text{CH}_3$ ) |
| C | $1800 \text{ cm}^{-1}$             | -C=O-Valenzschwingung der Carbonylgruppe                      |

Im Bindemittel mit Oleat lassen sich die olefinischen (A) (schwach) und gesättigten CH-Valenzschwingungen der  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppen (B) identifizieren, anhand der Aufspaltung und des Intensitätsverhältnisses der Banden läßt sich erwartungsgemäß erkennen, daß deutlich mehr  $\text{CH}_2$ -Gruppen (Bande bei  $2920 \text{ cm}^{-1}$ ) als  $\text{CH}_3$ -Gruppen ( $2960 \text{ cm}^{-1}$ ) vorhanden sind. Die anderen Banden werden von den Bindemittel-Absorptionsbanden überlagert (C).

Abbildung 6.7 enthält den gleichen Spektrenvergleich für Calciumstearat.

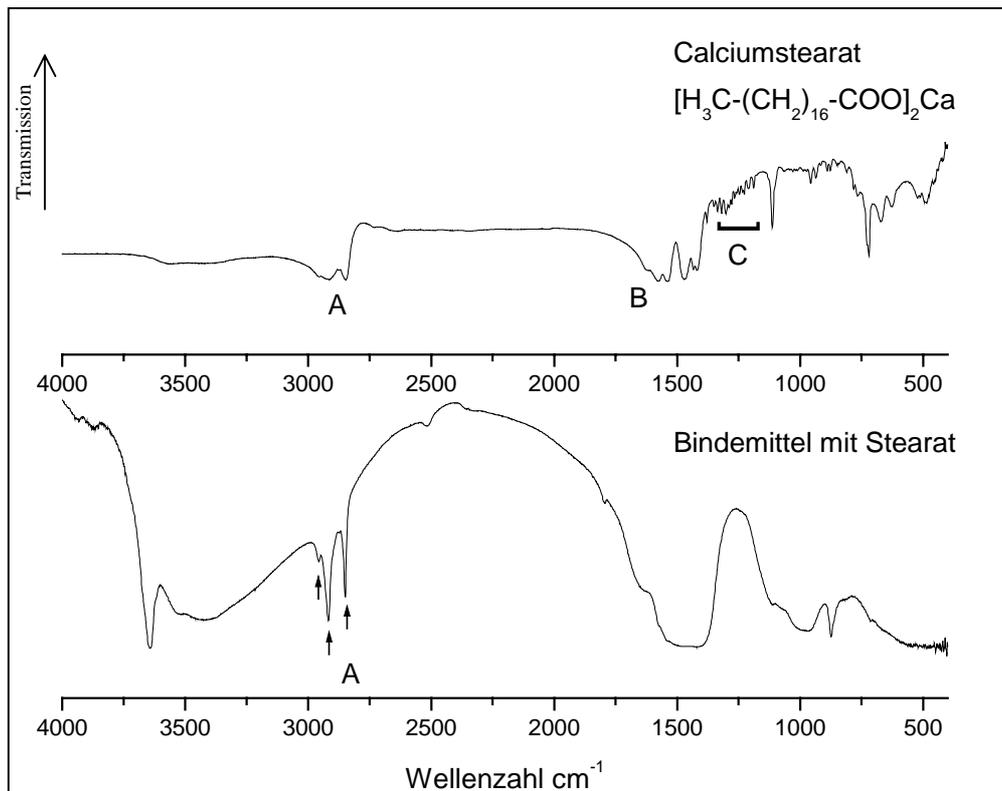


Abbildung 6.7: IR-Spektren von Calciumstearat (oben) und Bindemittel KH mit Stearat (20fach/6 M.-%) nach der Vorlagerung

Die typische Banden des Calciumstearat [DIEM 1975, HESSE 1987] stammen von:

- A  $2960-2850\text{ cm}^{-1}$  gesättigte CH-Valenzschwingung ( $CH_2, CH_3$ )
- B  $1800\text{ cm}^{-1}$   $-C=O$ -Valenzschwingung der Carbonylgruppe
- C  $1350-1200\text{ cm}^{-1}$  Progressionsbanden von längeren aliphatischen Ketten

Das Bindemittel mit Stearat weist die typischen CH-Valenzschwingungen der  $CH_2$ - und  $CH_3$ -Gruppen auf, wiederum sind erwartungsgemäß mehr  $CH_2$ -Gruppen (Bande bei  $2920\text{ cm}^{-1}$ ) als  $CH_3$ -Gruppen ( $2960\text{ cm}^{-1}$ ) vorhanden. Die anderen Banden werden von den Bindemittel-Absorptionsbanden überlagert.

In Abbildung 6.8 ist das Spektrum von Silikon und des Bindemittels KH mit Silikon (20fach erhöhte Konzentration/10 M.-%) dargestellt.

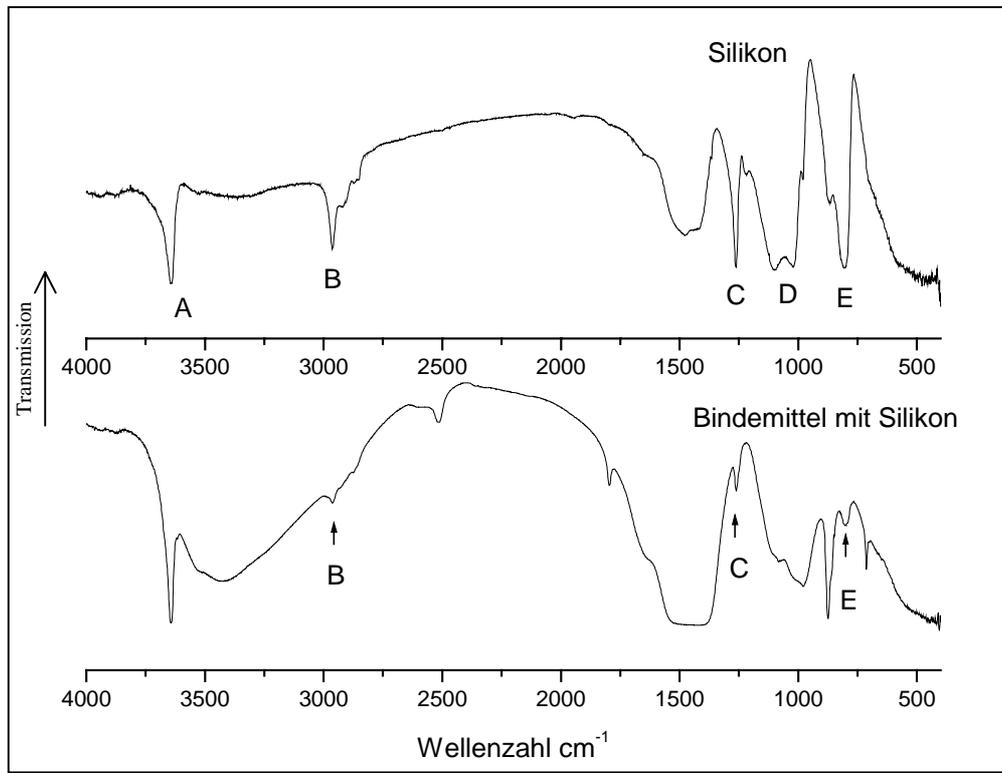


Abbildung 6.8: IR-Spektren von Silikon (oben) und Bindemittel KH mit Silikon (20fach/10 M.-%) nach der Vorlagerung

Die genaue Struktur des verwendeten Silikons ist nicht bekannt. Es handelt sich jedoch vermutlich um ein methylysubstituiertes Silikonharz (Methylsilsesquioxan). Silikonharze sind in ihrem Aufbau durch das Vorhandensein eines hydrophilen Teils, einer Si-O-Bindung und durch einen hydrophoben organischen Teil (Alkylgruppen am Siliciumatom) gekennzeichnet.

Im Spektrum sind die folgenden Absorptionsbanden [GERDES 1995, NOLL 1968] erkennbar:

A	3650 cm <sup>-1</sup>	-O-H-Valenzschwingung	Calciumhydroxid (das verwendete Silikon ist auf Ca(OH) <sub>2</sub> gecoatet)
B	2965-2850 cm <sup>-1</sup>	gesättigte CH-Valenzschwingung (überwiegend CH <sub>3</sub> (2965 cm <sup>-1</sup> ))	
C	1250 cm <sup>-1</sup>	-Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> mit n = 1-3	
D	1100-1000 cm <sup>-1</sup>	Si-O-Si und Si-O-C	
E	850 cm <sup>-1</sup>	-Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> mit n = 1-3	

Die Intensitäten der Banden der CH-Valenzschwingungen sind schwächer, wenn die Alkylgruppen an Silicium statt an Kohlenstoff gebunden sind. Die CH-Banden sind daher sehr viel schwächer, als beim Oleat bzw. Stearat. Auch liegen überwiegend  $\text{CH}_3$ -Gruppen vor. Die Auswertung des Spektrums spricht für das vermutete methylsubstituierte Silikonharz. Im Bindemittel mit Silikon sind die Banden B, C und E erkennbar. A und D werden von den Banden des Bindemittels überlagert.

Calciumstearat und Natriumoleat lassen sich auch in geringeren Konzentrationen (handelsüblich 0,3 M.-%) durch die sehr intensiven CH-Valenzschwingungen im Bindemittel erkennen. Silikon ist dagegen erst ab der fünffachen Zusatzmittelkonzentration (2,5 M.-%), auch aufgrund der geringeren Wirkstoffkonzentration des Zusatzmittels (siehe Kapitel 7.2.2.1), im Bindemittel nachweisbar. Die Vergleiche der Spektren nach verschiedenen Lagerungsarten und -dauern erfolgten an den Bindemitteln mit der 20fachen Konzentration, da hier die typischen Absorptionsbanden am deutlichsten zu erkennen und auszuwerten sind.

Die Abbildungen 6.9-6.11 zeigen die IR-Spektren der Bindemittelmischungen KH mit Hydrophobierungsmitteln nach verschiedenen Lagerungen.

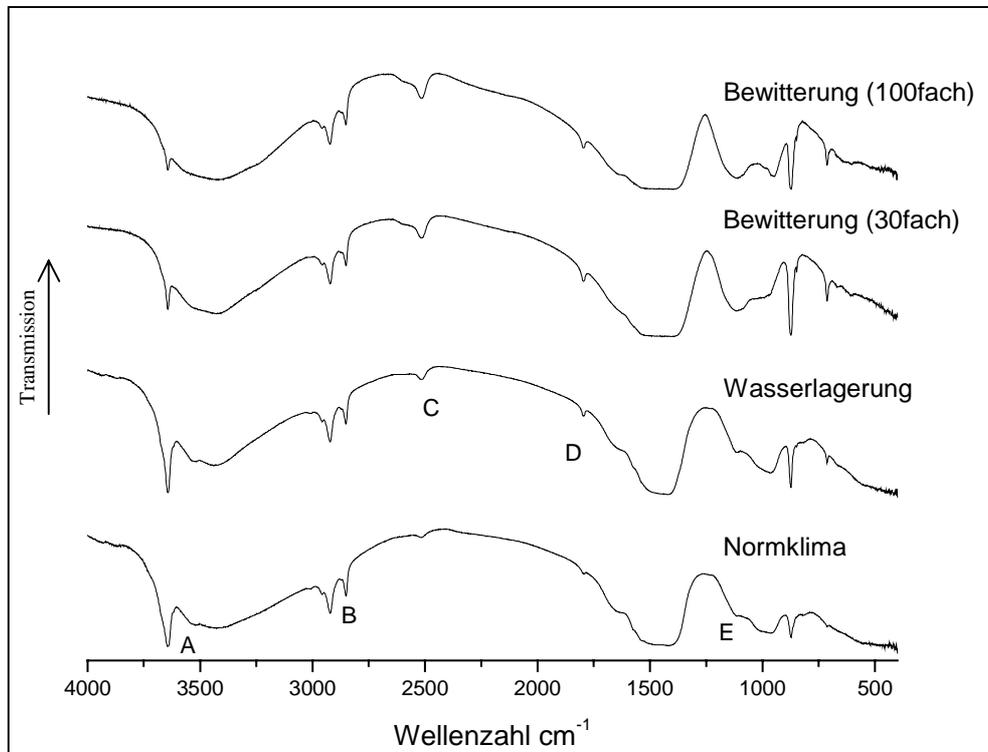


Abbildung 6.9: IR-Spektren der Bindemittel KH mit Natriumoleat (20fach/6 M.-%) nach 180 Tagen Lagerung

A = O-H-Valenzschwingung; B = C-H-Valenzschwingungen; C,D,E = CO-Schwingungen

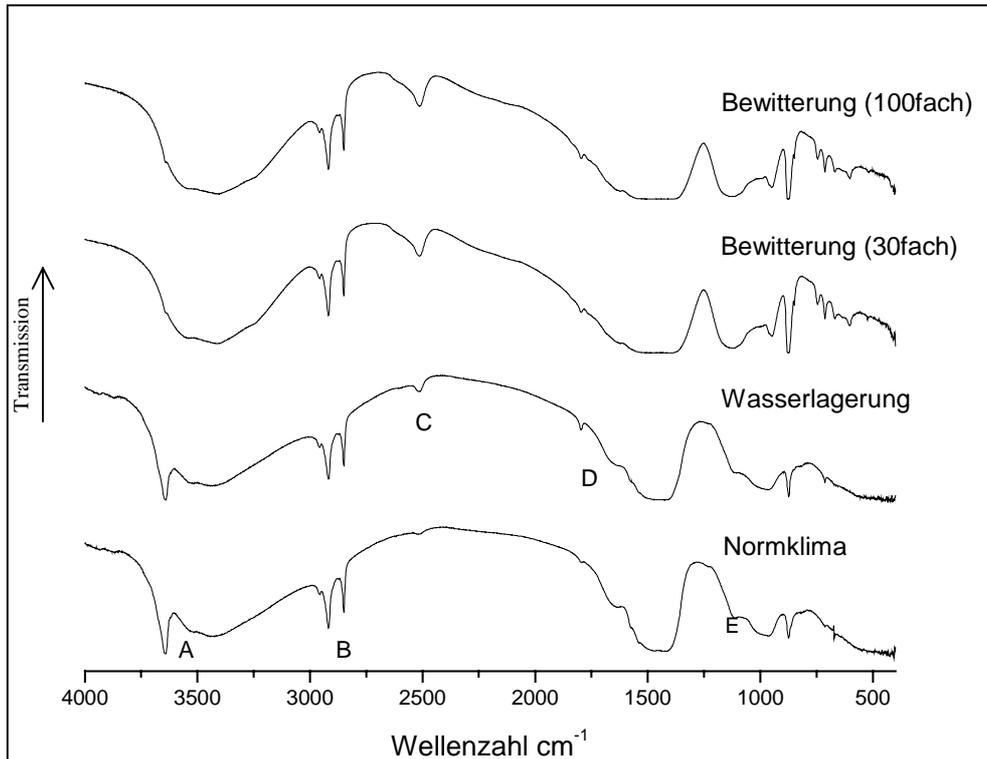


Abbildung 6.10: IR-Spektren der Bindemittel KH mit Calciumstearat (20fach/6 M.-%) nach 180 Tagen Lagerung

A = O-H-Valenzschwingung; B = C-H-Valenzschwingungen; C,D,E = CO-Schwingungen

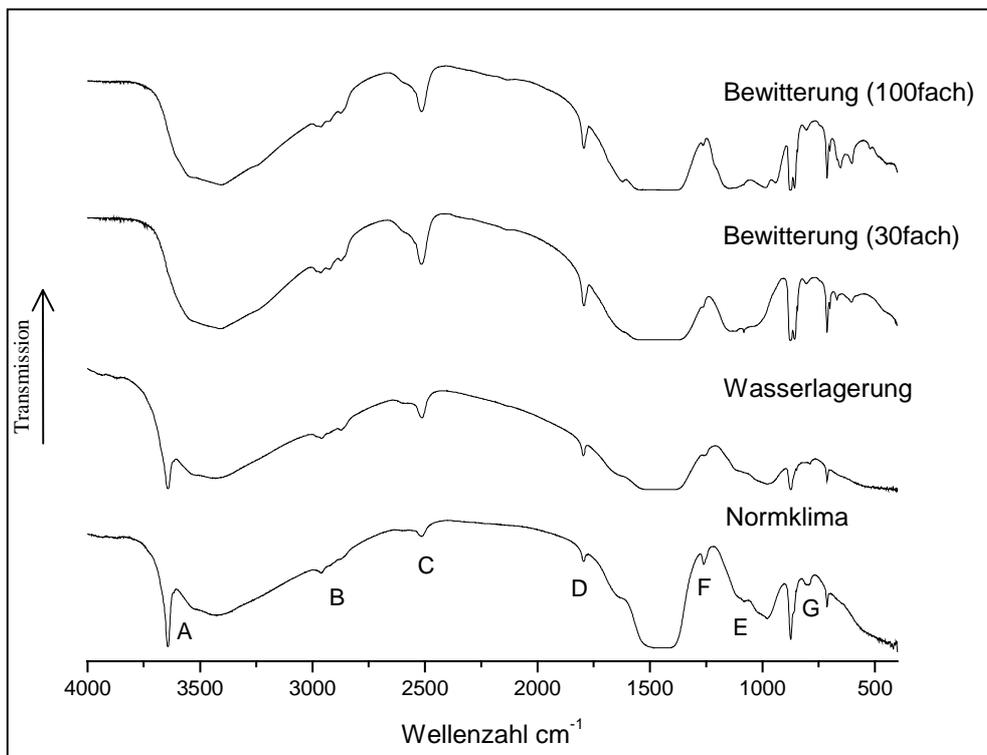


Abbildung 6.11: IR-Spektren der Bindemittel KH mit Silikon (20fach/10 M.-%) nach 180 Tagen Lagerung

A = O-H-Valenzschwingung; B = C-H-Valenzschwingungen; C,D,E = CO-Schwingungen; F;G =  $-\text{Si}-(\text{CH}_3)_n-$  Schwingung

Die Spektren unterscheiden sich zunächst in den Absorptionsbanden der Bindemittelmatrix. Mit zunehmender Carbonatisierung des Bindemittels nach den Bewitterungslagerungen gegenüber der Lagerung im Normklima bzw. unter Wasser nimmt die Intensität der OH-Bande (A) ab bzw. verschwindet ganz. Dementsprechend werden die Banden C, D und E (CO-Banden) intensiver. Dieses Verhalten läßt sich auch in den Spektren der reinen Bindemittel beobachten. Auffallend ist, daß die OH-Bande bei den Mischungen mit Oleat auch nach 180 Tagen Bewitterungslagerung noch zu beobachten ist, was bei den übrigen Mischungen und beim reinen Bindemittel nicht der Fall ist.

Die Banden der CH-Valenzschwingungen (B) der Zusatzmittel Oleat und Stearat unterscheiden sich in Aufspaltung und Intensität auch nach unterschiedlichen Lagerungen nicht. Beim Silikon verhält es sich etwas anders. Abbildung 6.12 zeigt die CH-Valenzschwingungen im Ausschnitt. Die Banden scheinen nach der Wasser- und den Bewitterungslagerungen etwas intensiver zu werden, zudem läßt sich eine Aufspaltung erkennen. Möglicherweise spricht dies für eine Modifizierung des Silikons, das bei diesen Lagerungsarten auch einen Wirksamkeitsverlust erleidet (s. Kapitel 6.2.1). Die Banden der Si-(CH<sub>3</sub>)-Schwingungen F und G ändern sich in ihren Intensitäten nicht.

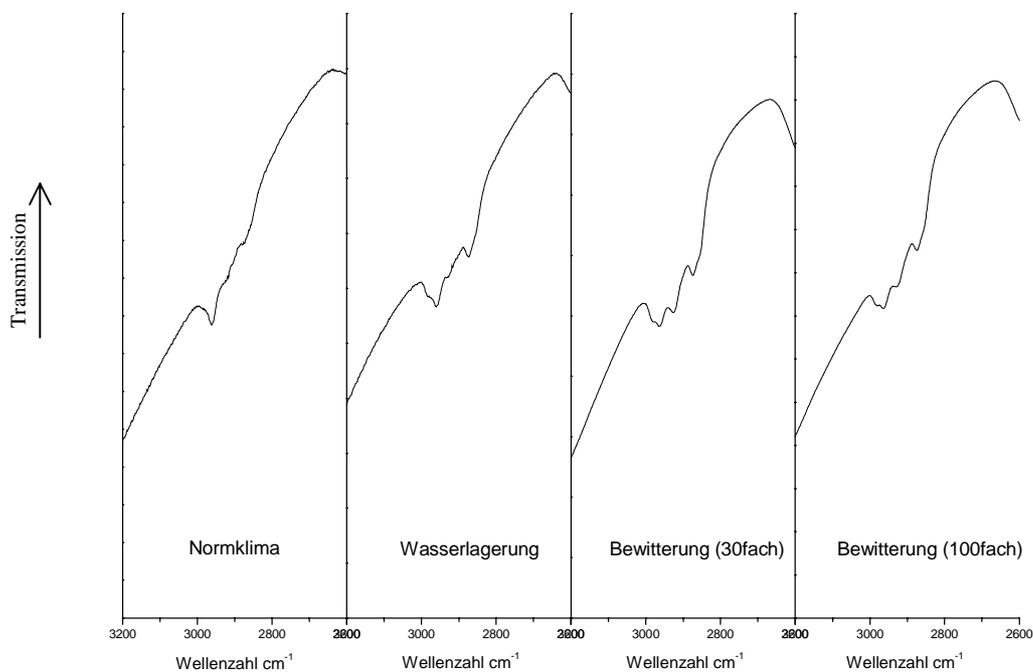


Abbildung 6.12: CH-Valenzschwingungen der mit Silikon hydrophobierten Mörtel nach verschiedenen Lagerungen

MÜLLER 1993 beobachtete bei FT-IR-Untersuchungen an hydrophobierten Betonen bei nachlassender Wirksamkeit der Imprägnierung mit zunehmenden Probenalter eine Abnahme der  $\text{CH}_2$ -Bande im Spektrum. Es handelte sich dabei jedoch um Silikonverbindungen anderen Aufbaus.

### 6.3.2 Differenzthermoanalyse

Abbauprodukte dürften mittels der thermischen Analyse durch das Auftreten neuer thermischer Effekte in den DTA-Kurven erkennbar sein. Das Silikonharz lässt sich mit der DTA nicht nachweisen.

Abbildung 6.13 zeigt die DTA-Kurven der Bindemittelsteine KH mit Natriumoleat als Konzentrationsreihe nach der Vorlagerung. Beginnend mit der handelsüblichen Konzentration (hier lässt sich Natriumoleat nicht erfassen) bis zur 20-fach erhöhten Konzentration lässt sich eine deutliche Vergrößerung des exothermen Natriumoleat-Peaks beobachten.

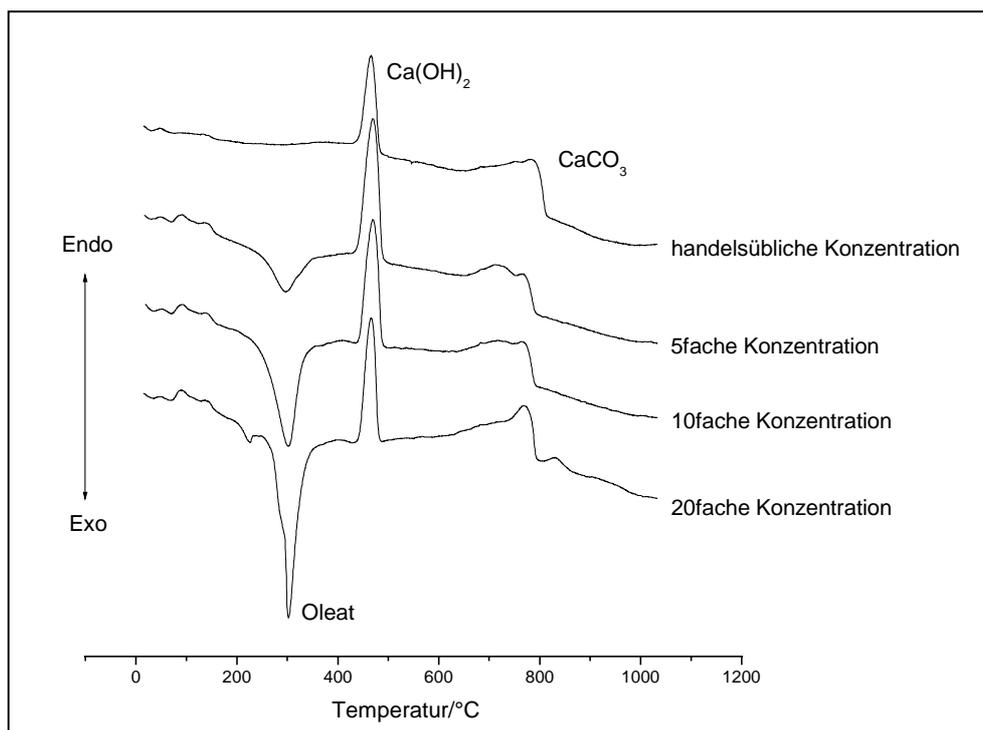


Abbildung 6.13: DTA-Kurven der Bindemittelsteine KH mit Natriumoleat in unterschiedlichen Konzentrationen nach der Vorlagerung

Bei Calciumstearat verhält es sich ähnlich.

In den Abbildungen 6.14 und 6.15 sind DTA-Kurven der Bindemittel KH mit Natriumoleat und Calciumstearat (zehnfache Konzentration/3 M.-%) der verschiedenen Lagerungsarten nach 180 Tagen dargestellt. Die quantitative Auswertung der Zusatzmittelpeaks (siehe Tabelle 6.1) ergab, daß im allgemeinen die Gehalte des Zusatzmittels in den Mischungen konstant bleiben. Abweichungen liegen größtenteils innerhalb der normalen Meßschwankungen. Es sind hier jeweils die relativen Zusatzmittelgehalte der Bindemittelmischungen mit Hydrophobierungsmitteln nach verschiedenen Lagerungsarten bezogen auf die Gehalte nach der Vorlagerung angegeben. Da die Zusatzmittelpeaks bei den Mischungen mit 20fach erhöhter Konzentration (6 M.-%) durch unregelmäßige Peakformen nur sehr ungenau auswertbar waren, wurden diese Ergebnisse nicht berücksichtigt.

Tendenziell liegen die Gehalte an Zusatzmitteln bei den Bewitterungslagerungen mit zunehmender Lagerungsdauer niedriger. Ob es sich hier um einen wirklichen Verlust an Hydrophobierungsmittel durch Abbau oder Umverteilung handelt oder um Meßschwankungen handelt, kann nicht mit Sicherheit geklärt werden. Die Ergebnisse der kapillaren Wasseraufnahme zeigen jedoch bei diesen Lagerungsarten einen geringen Wirksamkeitsverlust (s. Kapitel 6.2.1), was dieses Ergebnis bestätigen würde.

Tabelle 6.1: Relative Zusatzmittelgehalte der Bindemittelmischungen mit Hydrophobierungsmitteln nach verschiedenen Lagerungsarten bezogen auf die Gehalte nach der Vorlagerung

Probe	Relative Zusatzmittelgehalte in % bezogen auf die Vorlagerung							
	Normklima		Wasserlagerung		Bewitterung (30fach)		Bewitterung (100fach)	
	I		II		II		IV	
	90 d	180 d	90 d	180 d	90 d	180 d	90 d	180 d
KH-O 5	92	96	98	71	57	69	71	36
KH-O 10	73	99	90	78	81	75	87	63
KH-St 5	101	93	94	99	77	68	81	76
KH-St 10	84	88	75	89	69	63	62	64

Einen Hinweis auf mögliche Abbauprodukte geben sporadisch auftretene neue Effekte bei den Proben aus den Bewitterungslagerungen (siehe Abbildung 6.15 durch Pfeil gekennzeichnet). Dieser Effekt war sowohl beim Calciumstearat als auch beim Natriumoleat zu beobachten.

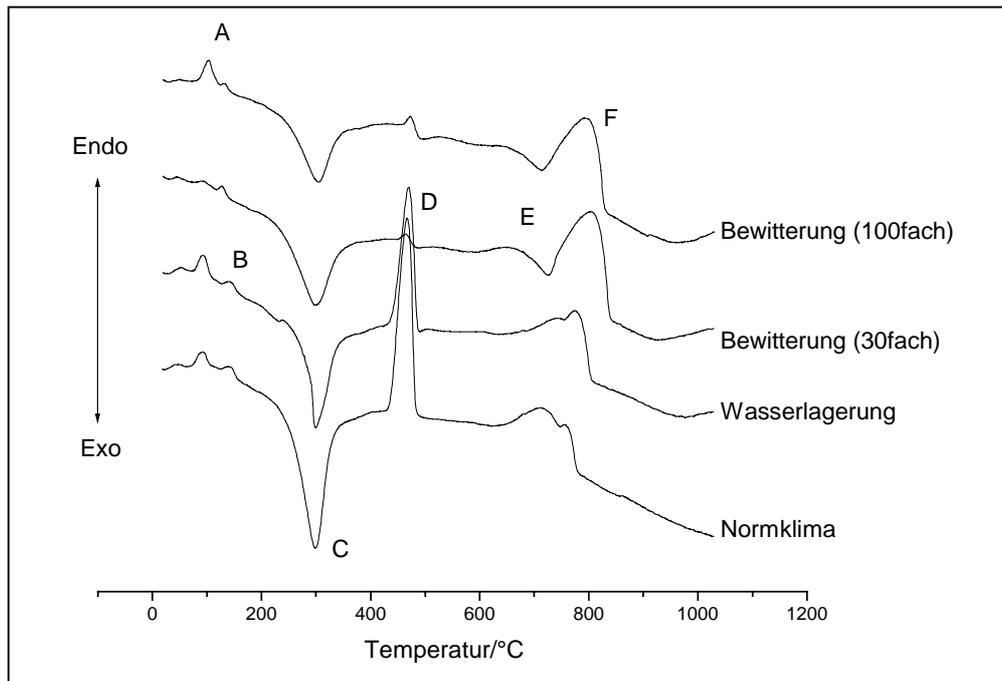


Abbildung 6.14: DTA-Kurven der Mischungen KH mit Natriumoleat (zehnfache Konzentration/3 M.-%) nach 180 Tagen Lagerung

A = Ettringit, B = Gips, C = Oleat, D = Portlandit, E = schlecht kristallisierter Calcit, F = Calcit

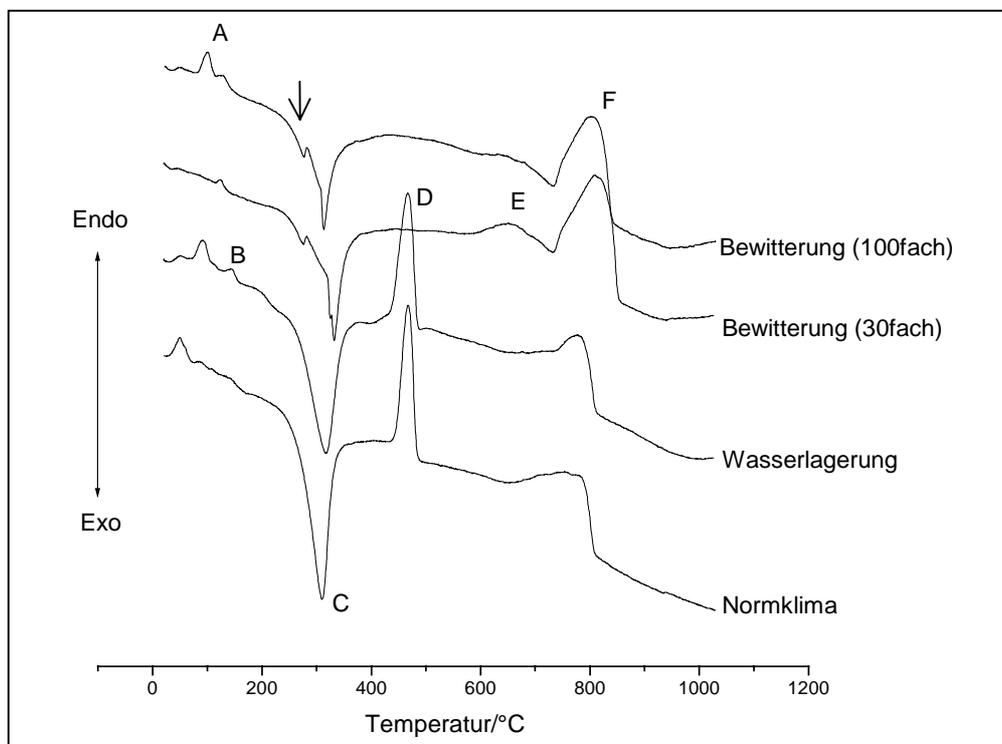


Abbildung 6.15: DTA-Kurven der Mischungen KH mit Calciumstearat (zehnfache Konzentration/3 M.-%) nach 180 Tagen Lagerung

A = Ettringit, B = Gips, C = Stearat, D = Portlandit, E = schlecht kristallisierter Calcit, F = Calcit

## 7 Auslaugung von Putzmörteln

### 7.1 Grundlagen

#### 7.1.1 Beschreibung der Auslaugung

Die Umweltverträglichkeit von Baustoffen hat in jüngster Zeit durch das in der Öffentlichkeit gestiegene Umweltbewußtsein zunehmend an Bedeutung gewonnen. Durch den Kontakt mit Wasser (z. B. in Form von Regen oder Grundwasser) können aus Baustoffen Salze und Schwermetalle ausgelaugt werden. Enthält der Baustoff organische Bestandteile wie Mörtel- oder Betonzusatzmittel, besteht die Möglichkeit, daß auch diese Stoffe durch Auslaugung freigesetzt werden.

Beim Kontakt eines Probestoffs mit einem Eluenten können nach HOHBERG 1996 folgende Mechanismen eine Rolle spielen:

- Lösliche Salze, die auf der Oberfläche des Probenmaterials adsorbiert sind, können beim ersten Kontakt mit dem Eluenten abgelöst werden (wash-off-effect).
- Bei Löslichkeit der gesamten Matrix im Eluenten führt dies zu einer kontinuierlichen Auflösung von außen nach innen; z. B. bei Beton, wenn ein lösender Angriff durch Kohlensäures Wasser vorliegt.
- Abhängig von der Konzentration des Porenwassers und des Eluenten kann Diffusion aus dem Feststoff in den Eluenten oder vom Eluenten in den Feststoff stattfinden. In der Bindemittelmatrix findet die Diffusion vor allem in den Kapillarporen statt.

Daneben kann es durch pH-Veränderungen zur Auflösung oder Ausfällung von Salzen kommen. Weiterhin können Absorptions- und Adsorptionsvorgänge an der Oberfläche eine Rolle spielen.

Bei zementgebundenen Baustoffen ist der dominierende Mechanismus die Diffusion. Diffusionsvorgänge lassen sich durch die Fickschen Gesetze beschreiben.

Für die stationäre Diffusion gilt das 1. Ficksche Gesetz:

$$\frac{dN}{dt} = -D \cdot A \frac{dc}{dx} \quad (\text{Gleichung 1})$$

mit:

$dN/dt$  = Teilchenstrom

$D$  = spezifischer Diffusionskoeffizient

$A$  = Flächeneinheit

$dc/dx$  = Konzentrationsgradient

Der Diffusionskoeffizient ist bei der freien Diffusion eine Stoffkonstante. In Wasser ist seine Größe von der Molmasse, der Beweglichkeit der Teilchen und der Temperatur abhängig.

Das 2. Ficksche Gesetz beschreibt den allgemeinen Fall der instationären Diffusion:

$$\frac{dc}{dt} = -\text{div}(-D \cdot \text{grad } c) \quad (\text{Gleichung 2})$$

mit:

$D$  = spezifischer Diffusionskoeffizient

$\text{grad } c$  = variables Konzentrationsgefälle

In den Kapillaren der Zementsteinmatrix wird die freie Diffusion der Ionen durch physikalische und chemische Einflüsse behindert. Es ergibt sich daher der effektive Diffusionskoeffizient:

$$D_e = a \cdot D \quad (\text{Gleichung 3})$$

mit:

$D_e$  = effektiver Diffusionskoeffizient

$D$  = freier Diffusionskoeffizient in Wasser

$a$  = dimensionsloser Faktor zur Berücksichtigung der physikalischen und chemischen Einflüsse

Das physikalische Rückhaltevermögen wird durch die Gesamtporosität und die Gewundenheit der Poren (Tortuosität) beeinflusst. Das chemische Rückhaltevermögen wird durch den Retentionsfaktor  $R$  ausgedrückt, der ein Maß für die Wirksamkeit der chemischen Stabilisierungsmaßnahmen ist (z. B. Einbindung in die Klinkermineralien und Hydratationsprodukte).

Unter den Bedingungen, daß

- Lösungsprozesse im Vergleich zur Diffusion sehr schnell verlaufen,
- die Probe ausreichend durchfeuchtet ist und
- die Salze im Eluenten vollständig löslich sind,

lassen sich aus den Fickschen Gesetzen (Diffusionsgesetze) folgende Gleichungen ableiten:

$$J = S_0 \sqrt{\frac{D_e}{\pi \cdot t}} \quad (\text{Gleichung 4})$$

mit

- $J$  =  $dN/dt \cdot A$  = Diffusionsstromdichte  
 $S_0$  = Konzentration der Ionen im Feststoff zum Zeitpunkt  $t = 0$   
 $D_e$  = effektiver Diffusionskoeffizient  
 $t$  = Kontaktzeit

Im Fall, daß die betrachteten Stoffe im Eluenten nicht vollständig löslich sind, muß  $S_0$  durch die maximal mobilisierbare Konzentration  $S_a$  ersetzt werden.

$$S_a = a \cdot S_0 \quad (\text{Gleichung 5})$$

mit:

- $S_0$  = Gesamtgehalt  
 $S_a$  = mobilisierbare Konzentration  
 $a$  = Verfügbarkeitsfaktor

$S_a$  muß durch einen sogenannten Verfügbarkeitstest experimentell bestimmt werden; für zementgebundene Baustoffe existiert aber ein einheitlich anerkanntes Prüfverfahren derzeit nicht.

In praxisnahen Auslaugtests wird der Stofftransport  $J$  berechnet, indem die Konzentrationen der einzelnen Ionen im Eluat bestimmt werden.

$$J_i = \sum_{i=1}^n (c_i - c_0) \cdot \frac{V}{A \cdot t_i} \quad (\text{Gleichung 6})$$

mit

$J_i$  = Stofftransport [mmol/s m<sup>2</sup>]

$c_i$  = Konzentration der betrachteten Ionenart im Eluat im i-ten Intervall [mmol/l]

$c_0$  = ursprüngliche Konzentration der betrachteten Ionenart im Eluenten  
(Blindwert) [mmol/l]

$V$  = Volumen des Eluenten [l]

$A$  = Oberfläche des Prüfkörpers [m<sup>2</sup>]

$t_i$  = gesamte Kontaktzeit nach der i-ten Eluentenerneuerung [s]

$n$  = Anzahl der Zyklen

Bei doppelt logarithmischer Auftragung des aus Gleichung 6 berechneten Stofftransportes gegen die Zeit (siehe Abbildung 7.1) läßt sich der bei der Auslaugung vorherrschende Mechanismus ermitteln.

Bei Gültigkeit der oben aufgeführten Formel ergeben sich im Diagramm Geraden mit unterschiedlichen Steigungen  $m$ . Am Zahlenwert der Steigung läßt sich der dominierende Auslaugmechanismus erkennen.

$m = -1$  Anfangsauswaschung ('wash-off'-Effekt)

$m = -0,5$  Diffusion

$m = 0$  kontinuierliche Auflösung

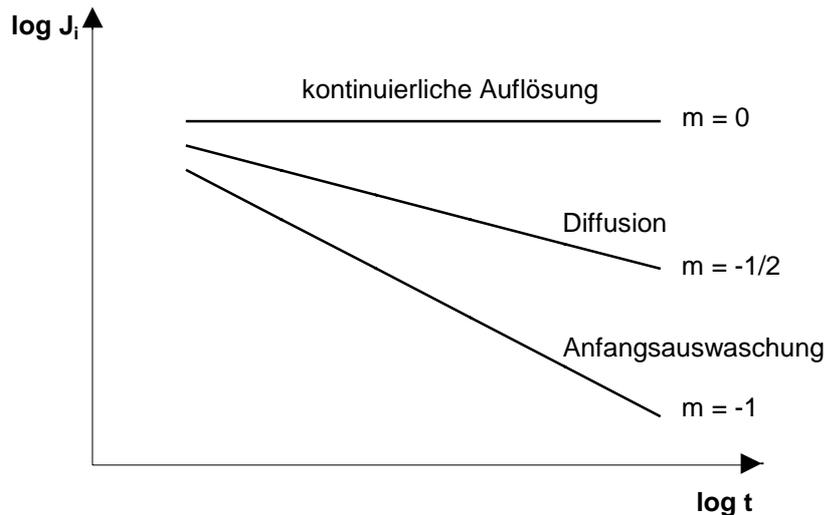


Abbildung 7.1: Veranschaulichung der Auslaugmechanismen [HOHBERG 1996]

Die Mechanismen können sich auch überlagern, so daß sich Steigungen ergeben, die zwischen den theoretischen Werten liegen.

Für den Fall, daß die obengenannten Bedingungen nicht gültig sind, läßt sich das Ficksche Gesetz nicht so einfach anwenden. Zur Beschreibung der Auslaugung läßt sich dann ein halbempirischer Ausdruck nach COTE 1987 heranziehen, der in mehreren Termen die unterschiedlichen Mechanismen berücksichtigt. Er soll nicht näher erläutert werden.

Die Auslaugung von umweltrelevanten Stoffen aus zementgebundenen Baustoffen wird nach HOHBERG 1995 vor allem von den Eigenschaften der Bindemittelmatrix beeinflusst.

Von Bedeutung sind dabei:

- Porosität und Porenstruktur bzw. Dichte des Zementsteins
- Hydratationsgrad (physikalischer und chemischer Einbau von Stoffen in die Matrix)
- Carbonatisierung (pH-Wert-Änderungen und Veränderung des Porengefüges)

### 7.1.2 Auslaugverfahren

Um die Auswirkung eines Baustoffs auf die Umwelt beurteilen zu können, muß sein zeitabhängiges Auslaugverhalten unter definierten Bedingungen bekannt sein. Dazu werden im Labor Auslaugtests durchgeführt, bei denen die eluierten Substanzen qualitativ und quantitativ erfaßt werden.

Derzeit sind eine Vielzahl von Auslaugverfahren in Gebrauch. Im folgenden soll ein kurzer Überblick über die gängigen Elutionsverfahren gegeben werden. Die in dieser Arbeit angewandten Verfahren, werden dann im jeweiligen Kapitel näher beschrieben.

Anhand der Versuchsdurchführung lassen sich die Auslaugtests für Baustoffe in folgende Methoden unterteilen:

- Schütteltests
- Säulentests
- Standtests (praxisrelevante Freisetzungsraten)

sowie Verfahren für spezielle Anwendungszwecke.

Die Freisetzungsraten umweltrelevanter Stoffe werden im Auslaugversuch durch folgende Parameter beeinflusst:

- Korngröße des Prüfguts bzw. Probekörpergröße (Oberfläche/Volumenverhältnis)
- Art des Eluenten (pH-Wert, Zusammensetzung)
- Flüssigkeit/Feststoffverhältnis
- Temperatur
- Elutionsdauer
- Bewegungsart (z. B. rühren oder schütteln)

### **Schütteltests (batch-test)**

Beim Schütteltest wird das zerkleinerte Probematerial mit dem Eluenten versetzt und anschließend gerührt oder geschüttelt.

Dabei können Flüssigkeit/Feststoffverhältnis, Korngröße des Probematerials, Eluent, Elutionsdauer und die Bewegungsart variiert werden. Der Vorteil der Schütteltests besteht darin, daß sie einfach und schnell durchgeführt werden können. Von Nachteil ist, daß eine Voraussage des zeitabhängigen Auslaugverhaltens von Baustoffen nicht getroffen werden kann. Praxisrelevante Freisetzungsraten werden nicht ermittelt, da das Probegut stark zerkleinert ist, was zu zusätzlichen Auslaugvorgängen führen kann. In Deutschland wird häufig der Schütteltest nach DIN 38414 S-4 (DEV-S4-Verfahren) durchgeführt, weil die Festbeschreibung in der Norm eine einheitliche Durchführung des Tests sicherstellt. Zudem bietet das Verfahren eine gute Grundlage für Vergleichs- und Beurteilungsmöglichkeiten, da bereits seit vielen Jahren mit dem DEV-S4-Test Daten gesammelt wurden.

Die Durchführung des Verfahrens ist in Kapitel 7.2.1.1 beschrieben.

### **Säulentests**

Bei Säulentests wird das Untersuchungsmaterial in einer Säule mit dem Eluenten in Kontakt gebracht (z. B. Überregnen oder statisch). Säulentests eignen sich für stückiges bis feinkörniges Material, nicht aber für kompakte Festkörper. Oft werden Säulentest zur Überprüfung der Deponierbarkeit oder für den Einsatz eines Materials im Straßenbau angewandt. Bei zementgebundenen Baustoffen führen die Ergebnisse nicht zu praxisrelevanten Ergebnissen.

### **Standtests**

Beim Standtest werden Probekörper in einen Behälter eingebracht, so daß sie vollständig vom Eluenten umgeben sind. Je nach den angewandten Versuchsbedingungen lassen sich die Standtests weiter unterteilen. So kann der Eluent während des Versuchs nicht ausgetauscht oder aber in festgelegten Zeitabständen ausgewechselt werden. Der Eluent kann auch zusätzlich bewegt werden. Wie bei allen anderen Verfahren lassen sich auch das Flüssigkeit/Feststoffverhältnis, Probekörpergröße, Eluent und Elutionsdauer variieren.

In einem EU-Projekt [HOHBERG 1996, SCHIEBL 1995] wurde ein Standtest entwickelt, bei dem ein Probekörper (Mörtelprisma oder Betonwürfel) in einen mit dem Eluenten gefüllten Behälter eingebracht wird. Der Eluent wird in festgelegten Zeitabständen ausgetauscht. In der vorliegenden Arbeit wurde dieser Standtest in einer den Randbedingungen angepaßten Form angewendet und wird in Kapitel 7.2.1.2 näher beschrieben.

Beispiel für einen weiteren Standtests ist das Trogverfahren, bei dem die Probekörper in Bechergläsern in den Eluenten eingehängt werden. Der Eluent wird durch Rühren bewegt.

Der Vorteil von Standtests liegt darin, daß praxisrelevante Freisetzungsraten für die zu untersuchenden Stoffe ermittelt werden können.

### **Spezielle Verfahren**

Neben den oben beschriebenen Methoden gibt es weitere spezielle Elutionsverfahren, die dem jeweiligen Anwendungsfall angepaßt sind. So wurden auch spezielle Verfahren zur Simulation von Regenfällen entwickelt [BREITENBÜCHER 1994, SCHIEBL 1995]. Diese Verfahren sind jedoch technisch sehr aufwendig und sollen daher nicht näher besprochen werden. Einige weitere spezielle Verfahren, wie die Soxhlet-Extraktion zur Bestimmung der

maximalen Menge bestimmter auslaugbarer Bestandteile wurden in dieser Arbeit angewandt und sollen in den jeweiligen Kapiteln näher beschrieben werden.

Neben der Einteilung der Auslauguntersuchungen nach der Versuchsdurchführung können die verschiedenen Auslaugverfahren auch der Lebensphase eines Baustoffes und den damit verbundenen Randbedingungen [DIBT 1996, STEPHAN 1999] zugeordnet werden. Die Lebensphasen eines Baustoffs und eine mögliche Zuordnung von Auslaugverfahren ist in Tabelle 7.1 dargestellt.

Tabelle 7.1. Lebensphasen von Baustoffen und Zuordnung von Auslaugverfahren [DIBT 1996, STEPHAN 1999]

<b>Lebensphase des Baustoffs</b>	<b>Einflüsse auf den Baustoff</b>	<b>mögliche Auswirkungen</b>	<b>Auslaugverfahren</b>
Herstellung			
Verarbeitung	bei plastischen Baustoffen Vorliegen von Inhaltsstoffen in gelöster Form; Unsachgemäße Handhabung	Kontakt von Inhaltsstoffen mit der Haut des Verarbeiters; Schadstoffe können in Boden- und Grundwasser gelangen	Auswaschung von Frischmörteln in Anlehnung an TRGS 613 (s. Kapitel 7.2.1.3)
Nutzung	Auswaschung durch Regen; Auslaugung durch ständigen Boden- oder Wasserkontakt	Schadstoffe können in Boden- und Grundwasser gelangen	Standtest
Abbruch- und Recycling	s. Nutzungsphase, aber Baustoff hat durch Zerkleinerung eine größere Oberfläche und es kann zusätzliche Auslaugung stattfinden	Schadstoffe können in Boden- und Grundwasser gelangen	DEV-S4-Verfahren

### 7.1.3 Auslaugung von umweltrelevanten Stoffen aus Putzmörteln

Betrachtet man Putzmörtel hinsichtlich ihrer Auslaugung, so kommt wie bei anderen mineralgebundenen Baustoffen zunächst die Freisetzung von Schwermetallen und Salzen in Betracht. Daneben enthalten Putzmörtel in der Regel organische Zusatzmittel, die unter Umständen ebenfalls eluiert werden können.

Wie in Kapitel 7.1.1 beschrieben, ist die Auslaugung von Schwermetallen und Salzen aus zementgebundenen Baustoffen im wesentlichen ein diffusionsgesteuerter Prozeß in dem

mit Wasser gefüllten Kapillarporenraum. Die Zusatzmittel beeinflussen möglicherweise die Auslaugung von Schwermetallen und Salzen aus Mörteln, da sie das Porengefüge verändern können (Luftporenbildner, aber auch Hydrophobierungsmittel, die porenbildend wirken). Zum anderen besteht die Möglichkeit, daß durch die Hydrophobierung der Porenwände die Freisetzung von Schwermetallen und Salzen vermindert wird.

Arbeiten über das Auslaugverhalten von Baustoffen befassen sich überwiegend mit der Auslaugung von Schwermetallen und Salzen aus Beton und Zementmörteln, so seien die Arbeiten von SCHIEBL 1995 und STEPHAN 1999 genannt.

Auch Veröffentlichungen zum Thema „Auslaugung von organischen Bestandteilen“ behandeln überwiegend die Auslaugung von Betonzusatzmitteln aus Beton oder Zementmörteln. So untersuchte SPANKA 1995 das Sorptions- und Elutionsverhalten von verflüssigenden Betonzusatzmitteln wie Calciumlignin- und Natriumnaphthalinsulfonat in bzw. aus Zementmörteln. Dabei wurden die Konzentrationen der Zusatzmittel in den ausgepressten Porenwässern der 28 Tage hydratisierten Zementmörtel sowie in den Eluaten aus dem DEV-S4-Verfahren und aus einem Standtest (Trogverfahren) bestimmt und der Grundstoffkonzentration im Zugabewasser gegenübergestellt. Es zeigte sich, daß die Konzentrationen im Porenwasser nur noch 10 % der im Zugabewasser eingesetzten Grundstoffmengen betragen. Mit dem DEV-S4-Verfahren konnten 80 % der im Porenwasser gelösten Grundstoffmenge eluiert werden, was einer Auslaugung von weniger als 5 % der eingesetzten Grundmenge beträgt. Beim Trogverfahren wurden nur etwa 0,5 % der verwendeten Grundstoffe ausgelaugt.

Eine Arbeit von BRAMESHUBER 2000 beschäftigt sich mit der Auslaugung von organischen Betonzusatzstoffen (Kunststoffdispersionen auf Polystyrolacrylat- bzw. Polystyrolbutadienbasis) aus Beton. Dazu wurden Mörtelproben nach verschiedenen Verfahren (Maximale Eluierbarkeit, DEV-S4, Standtest und Frischmörtelauslaugung) ausgelaugt und der TOC-Gehalt in den Eluaten bestimmt. Die Untersuchungen zeigen, daß die TOC-Gehalte der Eluate aus dem DEV-S4-Verfahren und aus dem Standtest unterhalb des im Entwurf des Merkblattes zur Bewertung von Bauprodukten angegebenen Grenzwertes von 20 mg/l liegen.

Zur Auslaugung von Putzmörteln mit organischen Zusatzmitteln sind keine speziellen Arbeiten bekannt geworden.

Bezüglich der ökologischen Relevanz von Putzmörteln stellen sich in Zusammenhang mit ihrem Elutionsverhalten folgende Fragen:

- Sind organische Zusatzmittel aus Putzmörteln eluierbar und damit von ökologischer Bedeutung?
- Inwieweit können Zusatzmittel - hier speziell Hydrophobierungsmittel - die Auslaugung von Schwermetallen und Salzen aus dem Mörtel beeinflussen?

Sollen Aussagen über die Elution von umweltrelevanten Stoffen aus Mörteln getroffen werden, so ist eine Kombination von Auslaugtests sinnvoll.

- Auslaugung unter extremen Bedingungen
- Auslaugung unter praxisnahen Bedingungen und eventuell
- Direktauslaugung (Auswaschung)

Je nach den zu untersuchenden Stoffen (organische Bestandteile oder anorganische Salze) wurden geeignete Verfahren ausgewählt. Sie sollen im folgenden Kapitel besprochen werden.

## **7.2 Auslauguntersuchungen**

### **7.2.1 Angewendete Auslaugverfahren**

#### **7.2.1.1 Auslaugung unter extremen Bedingungen**

Die Auslaugung unter extremen Bedingungen gibt Informationen darüber, ob ein Stoff überhaupt eluierbar ist und welche Schadstoffbelastung im ungünstigsten Fall zu erwarten ist. In dieser Arbeit wurden folgende Verfahren angewandt:

#### **DEV-S4-Verfahren**

Beim DEV-S4-Verfahren wurden 100 g des bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Mörtels auf eine Korngröße von < 10 mm gebrochen und in einer Weithalsflasche mit 1000 ml entionisiertem Wasser versetzt. Die Flasche wurde auf einem Schütteltisch 24 Stunden geschüttelt, so daß die Probe in Bewegung blieb, ein Abrieb des Probematerials aber vermieden wurde. Nach Ablauf der Elutionsdauer wurde der Rückstand durch Filtrieren (nicht Nachwaschen) abgetrennt.

### **Soxhlet-Extraktion**

Die Soxhlet-Extraktion ist ein kontinuierliches Elutionsverfahren, mit dem die maximale Menge an auslaugbaren Bestandteilen bestimmt werden kann. Eine genauere Beschreibung des Verfahrens erfolgt bei den jeweiligen zu untersuchenden Stoffen.

Die oben genannten Tests liefern zwar gute Anhaltspunkte über das Auslaugverhalten von Stoffen, jedoch liegen keine Informationen über die Zeitabhängigkeit der Auslaugung vor.

#### **7.2.1.2 Auslaugung unter praxisnahen Bedingungen**

##### **Standtest**

Mit dem Standtest können praxisrelevante Freisetzungsraten in Abhängigkeit von der Zeit erhalten werden. Der in dieser Arbeit verwendete Standtest wurde in Anlehnung an den Standtest des EU-Projektes [HOHBERG 1996, SCHIEBL 1995] durchgeführt.

Im Standtest wurden Mörtelprismen ( $4 \cdot 4 \cdot 16 \text{ cm}^3$ ) in 2000 ml PE-Flaschen gestellt, so daß sie komplett mit dem Eluenten (entionisiertes Wasser) bedeckt waren (Volumenverhältnis Eluent zum Probekörper 6:1). Ein Austausch des Eluenten erfolgte in den regelmäßigen Zeitabständen, die dem Auslaugverhalten der zu untersuchenden Stoffe angepaßt waren. Die Zeitabstände wurden dabei so gewählt, daß in den Eluaten ungefähr gleiche Konzentrationen der einzelnen Stoffe enthalten waren. So sollten z. B. die Schwermetallkonzentrationen bei diffusionskontrollierter Auslaugung in den Eluaten in etwa gleich hoch sein um Verdünnungs- und Matrixeffekte zu kompensieren (siehe Tabelle A15).

##### **7.2.1.3 Direktauslaugung (Auswaschung)**

Die Direktauslaugung der Bindemittel (auch Auswaschung) erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift aus dem Anhang der TRGS 613 (Technische Regeln für Gefahrstoffe). Dazu wurden 10,0 g der Bindemittelmischung in einem 100-ml-Becherglas mit 40 ml entionisiertem Wasser versetzt und 15 Minuten intensiv gerührt. Unmittelbar nach Ablauf der 15 Minuten wurde die Suspension ohne Nachwaschen mittels eines Büchner-Trichter mit Weißbandfilter und einer Absaugflasche abgesaugt.

## 7.2.2 Auslaugung von Zusatzmitteln

### 7.2.2.1 Analyseverfahren für den Nachweis von organischen Zusatzmitteln

Es wurden zunächst Analysemethoden zur Bestimmung von Mörtelzusatzmitteln in Eluat-ten entwickelt. Bisher waren keine Analysemethoden für derartige Untersuchungen in der Literatur beschrieben.

#### Methylcellulose

Die Methylcellulose konnte ohne weitere Aufarbeitung analysiert werden. Der Nachweis der Methylcellulose war in wäßriger Phase mittels Gelchromatographie (Säulenmaterial: hydrophiles Polymergel/Eluent: entionisiertes Wasser) möglich. Abbildung 7.2 zeigt ein Gelchromatogramm der Methylcellulose in wäßriger Lösung.

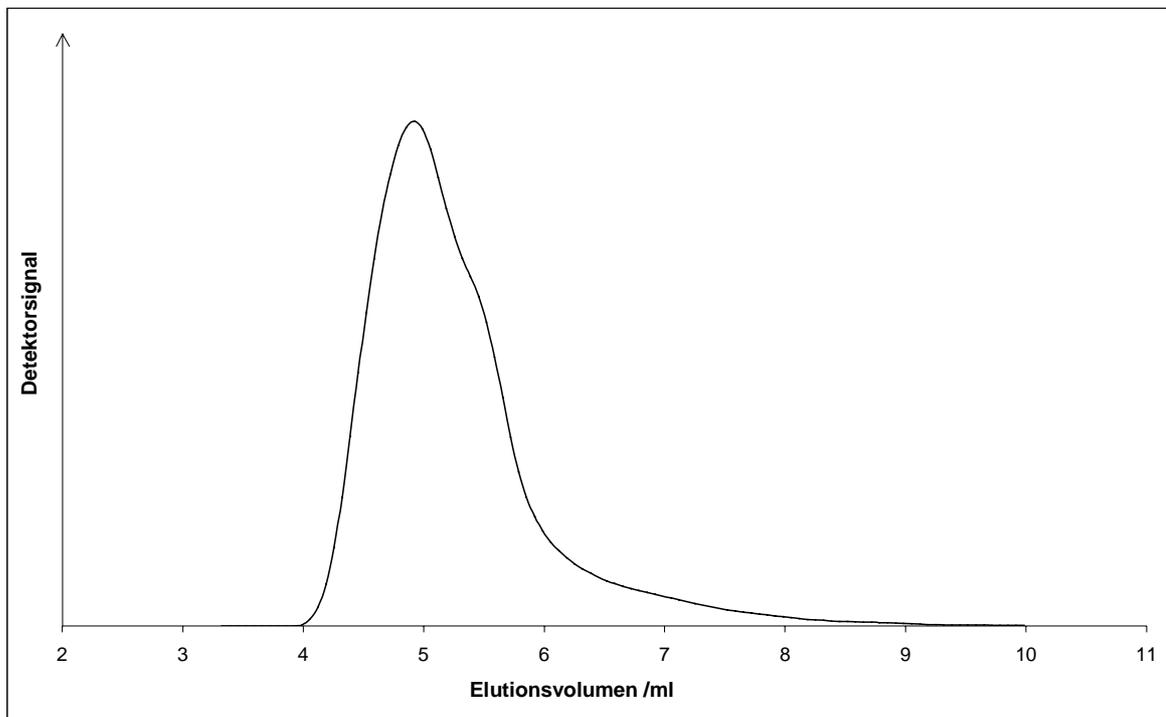


Abbildung 7.2: Gelchromatogramm der verwendeten Methylcellulose

### Natriumolefinsulfonat

Die Analyse war ohne weitere Aufarbeitung des Zusatzmittels möglich. Natriumolefinsulfonat läßt sich durch die Gelchromatographie in wäßriger Phase nachweisen. Das Peakmaximum liegt hier bei 8,6 ml.

### Silikon

Bei dem Produkt handelt es sich um ein mit Silikon gecoatetes Calciumhydroxidpulver. Die Wirkkomponente mußte daher zunächst isoliert werden. Dies gelang durch eine 15stündige Extraktion in einem Soxhlet-Extraktor mit Toluol als Extraktionsmittel. Dabei wurden bei einem Einsatz von 10 g Zusatzmittel 0,5 g Silikonöl erhalten. Dies entspricht einer Wirkstoffkonzentration von 5 %.

Das isolierte Silikonöl ließ sich durch Gelchromatographie mit einer Styrol-Divinylbenzol-Copolymer-Säule und THF als mobiler Phase nachweisen. Die Detektion erfolgt mit einem Brechungsindexdetektor. In Abbildung 7.3 ist ein Gelchromatogramm des verwendeten Silikonöls dargestellt.

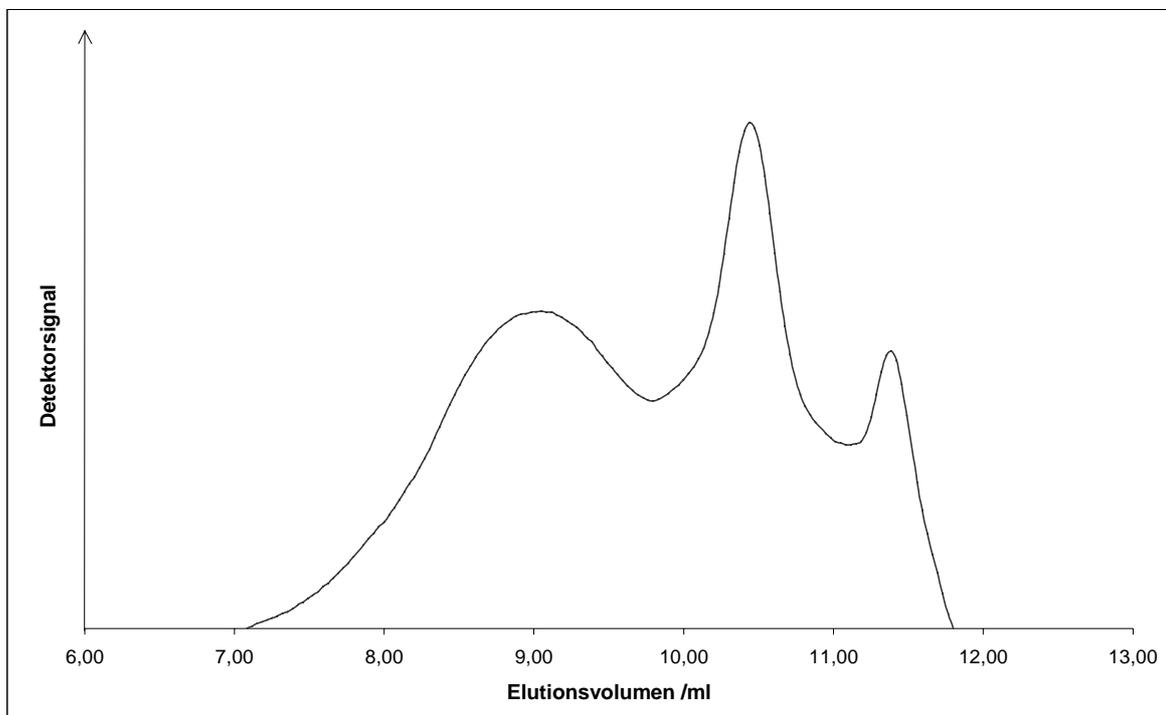


Abbildung 7.3: Gelchromatogramm des verwendeten Silikons

Das Chromatogramm enthält zwei Peakmaxima bei 9 und 10,5 ml, die vom Silikonöl herühren. Der Peak bei 11,5 ml stammt vom Toluol, das sich trotz gründlicher Trocknung (Gefriertrocknung) nicht vollständig aus dem Silikon entfernen ließ.

### Calciumstearat

Calciumstearat mußte zunächst mit Oxalsäure in die freie Säure (Stearinsäure) überführt werden. Die Stearinsäure wurde dann mit Toluol aus der wäßrigen Phase extrahiert. Durch anschließende Gefriertrocknung konnte die Reinsubstanz erhalten werden. Diese ließ sich dann in Toluol gelöst gaschromatographisch nachweisen.

Das Gaschromatogramm des verwendeten Calciumstearats nach Überführung in die freie Säure zeigt Abbildung 7.4.

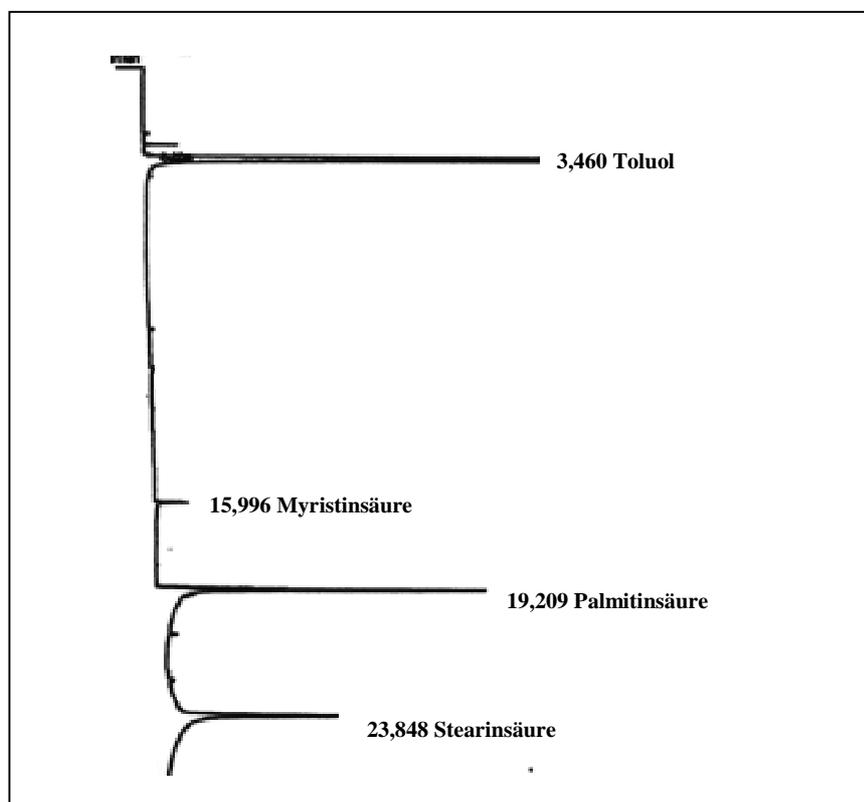


Abbildung 7.4: Gaschromatogramm des verwendeten Calciumstearats (nach Überführung in die freie Säure)

Im Chromatogramm von Calciumstearat ist zu erkennen, daß neben dem Stearat Calciummyristinat und -palmitat vorliegen. Da es sich bei dem eingesetzten Calciumstearat um ein technisches Produkt handelt, sind hohe Gehalte von Palmitaten sowie gelegentlich Myristinaten, Behenaten oder Lauraten normal [REUL 1991].

**Natriumoleat:**

Natriumoleat wurde mit Oxalsäure in die freie Säure (Ölsäure) überführt. Die Säure wurde mit Toluol aus der wässrigen Phase extrahiert. Durch anschließende Gefriertrocknung konnte die Reinsubstanz erhalten werden.

Die Ölsäure konnte dann gelöst in Toluol mit der Gaschromatographie nachgewiesen werden.

**7.2.2.2 Löseversuche**

Zunächst wurde die Löslichkeit der reinen Zusatzmittel in Wasser und gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln untersucht, um das Auslaugverhalten abzuschätzen, bzw. um geeignete Lösungsmittel für die Auslaugung unter extremen Bedingungen auszuwählen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.2 dargestellt.

Tabelle 7.2: Löslichkeit der Zusatzmittel

<b>Lösungs- mittel</b>	<b>Methyl- cellulose</b>	<b>Natrium- olefinsulfonat</b>	<b>Silikon</b>	<b>Calcium- stearat</b>	<b>Natriumoleat</b>
Wasser	löslich	löslich	unlöslich	unlöslich	löslich
Methanol	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	löslich
THF	unlöslich	unlöslich	löslich	unlöslich	
DMF	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	
Chloroform	unlöslich	unlöslich	löslich	unlöslich	
Toluol			löslich	unlöslich	
Benzol			löslich	unlöslich	
Diethylether				unlöslich	löslich

### 7.2.2.3 Auslaugung unter extremen Bedingungen

Es wurden zunächst verschiedene Verfahren zur Auslaugung unter extremen Bedingungen getestet. Diese Untersuchungen hatten zum einen das Ziel Anhaltspunkte über das Auslaugverhalten der Zusatzmittel zu erhalten und zum anderen die Anwendbarkeit der entwickelten Analysemethoden für die Zusatzmittel in Eluaten zu überprüfen.

Für die Auslauguntersuchungen unter extremen Bedingungen wurden Bindemittelsteine (Kalk) mit handelsüblichen und erhöhten Zusatzmittelkonzentrationen eingesetzt. Die Auslauguntersuchungen erfolgten nach 28 Tagen Vorlagerung (7 Tage bei 20 °C und 90 % rel. Luftfeuchte, 21 Tage im Klima 23°C/50% rel. Luftfeuchte).

#### Methylcellulose

Da Methylcellulose in heißem Wasser schlechter löslich ist als in kaltem, konnte zur Überprüfung der maximalen Auslaugung nicht mit dem Soxhlet-Extraktor gearbeitet werden. Es wurde daher das DEV-S4-Verfahren angewandt.

Um den Nachweis auf Methylcellulose zu führen mußten die Eluate am Rotationsverdampfer aufkonzentriert werden, dennoch sind die nachgewiesenen Konzentrationen sehr gering. Die Auslaugraten liegen zwischen 0,4-0,5 %.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.3 enthalten und in Abbildung 7.5 graphisch dargestellt.

Tabelle 7.3: Auslaugung von Methylcellulose nach DEV-S4

<b>Zusatzmittel- konzentration M.-%</b>	<b>MC-Konzentration im Bindemittelstein g/kg</b>	<b>MC-Konzentration im Eluat mg/kg</b>	<b>Auslaugrate %</b>
1,2	12	46	0,38
0,6	6	23	0,38
0,36	3,6	13	0,36
0,12	1,2	5,8	0,48

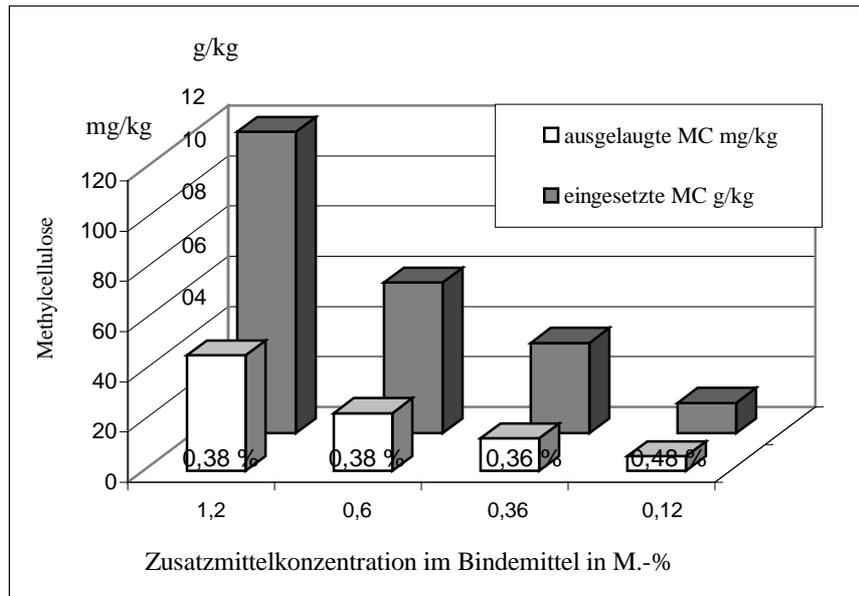


Abbildung 7.5: Auslaugung von Methylcellulose nach dem DEV-S4-Verfahren

Die Abbildung 7.6 zeigt ein Gelchromatogramm von Methylcellulose in Vergleich mit eluierter Methylcellulose.

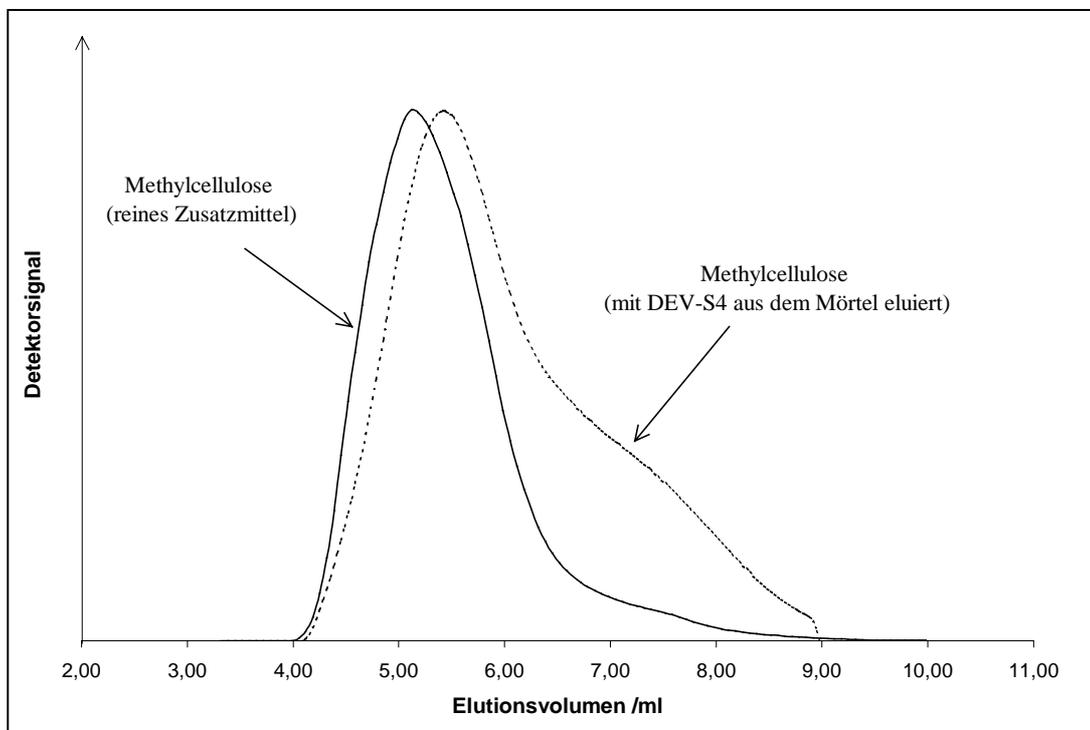


Abbildung 7.6: Gelchromatogramm von Methylcellulose; Vergleich des reinen Zusatzmittels mit eluierter Methylcellulose

(Zur besseren graphischen Darstellung sind die Kurven auf das Maximum normiert)

### Natriumolefinsulfonat

Der eingesetzte wasserlösliche Luftporenbildner kann nach dem EG-Sicherheitsdatenblatt Haut und Augen des Anwenders reizen. Zudem kann er in höherer Konzentration, wie andere Tenside auch, für Wasserorganismen schädlich sein. Er ist deshalb in die Wassergefährdungsklasse 2 (wassergefährdend) eingestuft. Um das Auswaschverhalten in der Verarbeitungsphase zu beurteilen, wurde hier auch eine Direktauslaugung an der Bindemittelmischung (Kalk) vorgenommen.

Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 7.4 enthalten und in Abbildung 7.7 graphisch dargestellt.

Tabelle 7.4: Direktauslaugung von Bindemitteln mit Luftporenbildner

Zusatzmittelkonzentration	LP-Konzentration im Bindemittel	LP-Konzentration im Eluat	Auswaschrates
M.-%	g/kg	g/kg	%
1	10	2,68	27
0,5	5	1,39	28
0,2	2	0,36	18

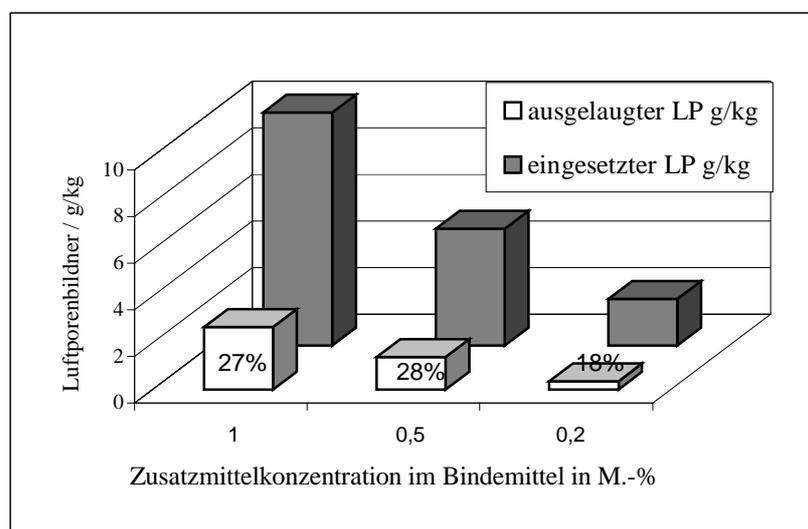


Abbildung 7.7: Direktauslaugung von Luftporenbildner

Der Elutionsversuch an den Bindemittelmischungen ergab Auswaschrates für den Luftporenbildner zwischen 18 und 28 %. Dieses Ergebnis erscheint zwar relativ hoch, in Anbetracht der geringen Konzentrationen von Luftporenbildner in Werk trockenmörteln (zwi-

schen 0,005-0,06 M.-% bezogen auf das Trockenmörtel-Gewicht) ist aber auch hier eine Umweltgefährdung nicht zu erwarten.

Die Abbildung 7.8 zeigt ein Gelchromatogramm von Luftporenbildner in Vergleich mit dem aus dem Bindemittelleim ausgewaschenem Luftporenbildner.

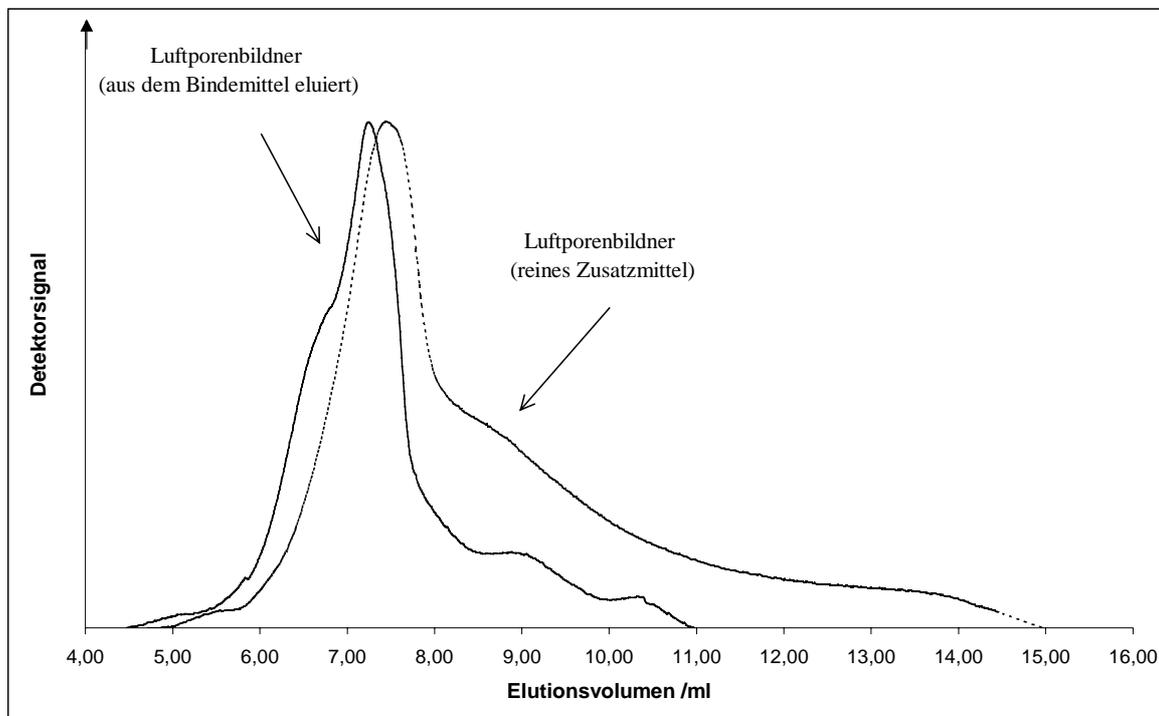


Abbildung 7.8: Gelchromatogramm von Luftporenbildner; Vergleich des reinen Zusatzmittels mit ausgewaschenem Luftporenbildner

(Zur besseren graphischen Darstellung sind die Kurven auf das Maximum normiert)

Die erhärteten Bindemittel mit Natriumolefinsulfonat wurden nach dem DEV-S4-Verfahren ausgelaugt. In keinem der Eluate war Zusatzmittel nachweisbar. Dazu ist anzumerken, daß sich Natriumolefinsulfonat im Mörtel zu Calciumolefinsulfonat umsetzt, das nicht mehr wasserlöslich ist.

### Silikon

Die Löseversuche (siehe Kapitel 7.2.2.2) ergaben, daß Silikon in Toluol löslich ist. Es wurde daher zunächst eine Soxhlet-Extraktion mit Toluol durchgeführt, um zu überprüfen, ob das verwendete Silikon überhaupt aus dem Mörtel eluiert und im Eluat nachgewiesen werden kann. Dazu wurden 50 g des Probematerials (Korngröße < 0,5 mm) mit 500 ml Toluol 15 Stunden im Soxhlet-Extraktor extrahiert.

Zusätzlich wurde das DEV-S4-Verfahren mit entionisiertem Wasser als Eluenten angewandt.

Zum Nachweis des Silikons mußte nach Beendigung des Auslaugverfahrens der Eluent am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand in THF gelöst werden.

Die Ergebnisse der Auslauguntersuchungen sind in Tabelle 7.5 aufgeführt. Die Konzentration der Wirkkomponente im Zusatzmittel wurde vom Hersteller nicht bekannt gegeben. Nach eigenen Untersuchungen (siehe Punkt 7.2.2.1) wird von einer Wirkstoffkonzentration von 5 % ausgegangen. Bei der Soxhlet-Extraktion mit Toluol als Eluent konnte im Eluat Silikon nachgewiesen werden. Dabei liegen die Freisetzungsraten zwischen 12 und 25 % bezogen auf die Wirkstoffkomponente. Bei dem Mörtel mit der geringsten Silikonkonzentration wurde eine Freisetzungsrate von 37 % ermittelt. Da dieser Wert im Bereich der Nachweisgrenze lag, kann er nicht als gesichert angesehen werden.

Tabelle 7.5: Auslaugung von Silikon unter extremen Bedingungen

Auslaugverfahren	Zusatzmittelkonzentration (Wirkstoffkonzentration)	Silikonkonzentration im Bindemittelstein	Silikonkonzentration im Eluat	Auslaugrate
	M.-%	g/kg	g/kg	%
Soxhlet	25,0 (5)	12,5	1,52	12
Soxhlet	12,5 (2,5)	6,25	1,04	17
Soxhlet	7,5 (1,5)	3,75	0,92	25
Soxhlet	2,5 (0,5)	1,25	nachweisbar (0,46)	(37)
DEV-S4	25,0 (5)	12,5	nicht nachweisbar	-

Die Untersuchungsergebnisse der Soxhlet-Extraktion sind in Abbildung 7.9 dargestellt.

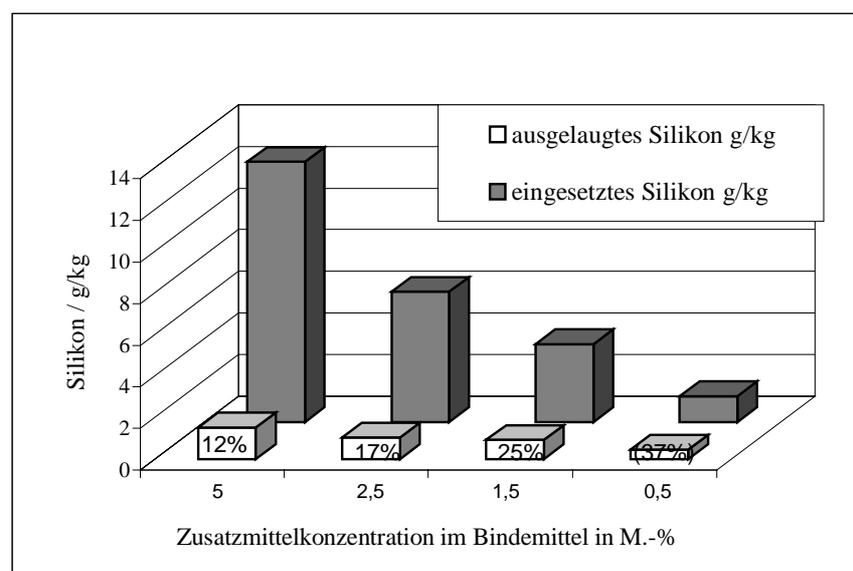


Abbildung 7.9: Auslaugung von Silikon mit Toluol im Soxhlet-Extraktor

In Abbildung 7.10 ist ein Chromatogramm des mit Toluol aus dem Mörtel eluierten Silikons im Vergleich zum reinen Zusatzmittel Silikon dargestellt. Bei Vergleich der beiden Chromatogramme fällt auf, daß, abgesehen von größeren Toluolpeak beim Chromatogramm des eluierten Silikons, das Verhältnis der Peakmaxima des Silikons (bei 9 und 10,5 ml) unterschiedlich ist. Außerdem enthält das Chromatogramm des eluierten Silikons einen zusätzlichen Peak bei 10 ml. Beide Effekte könnten durch einen beginnenden Abbau des Silikons im Mörtel verursacht werden, so daß der Anteil von Silikon mit kleinerer Molmasse zunimmt.

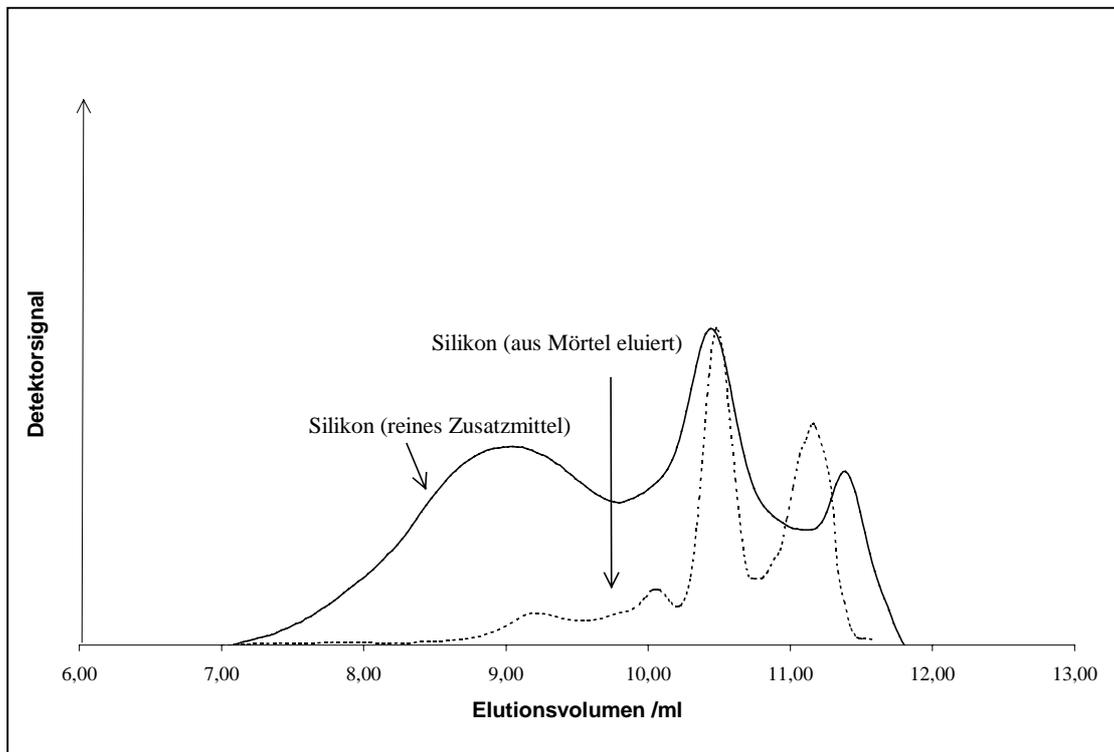


Abbildung 7.10: Gelchromatogramm von Silikon; Vergleich des reinen Zusatzmittels mit eluiertem Silikon

(Zur besseren graphischen Darstellung sind die Kurven auf das Maximum normiert)

### **Calciumstearat**

Die Löseversuche mit Calciumstearat zeigten, daß Calciumstearat in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Auch in der Literatur [WEAST 1988] ließ sich kein geeignetes Lösungsmittel finden, mit dem die Versuche zur extremen Auslaugung durchgeführt werden konnten. Die Versuche wurden daher lediglich praxisbezogen mit Wasser durchgeführt.

Dabei kamen zur Anwendung:

- Soxhlet-Extraktion : 50 g Probe (Korngröße < 0,5 mm) mit 500 ml entionisiertem Wasser (Dauer 15 h)
- DEV-S4-Verfahren

Die wäßrigen Eluate wurden nach Durchführung der Versuche mit Salzsäure angesäuert (Überführung in Stearinsäure) und mit Toluol ausgeschüttelt. Am Rotationsverdampfer wurde das Toluol eingengt, um durch eine Aufkonzentrierung der Stearinsäure die Nachweisbarkeit im Eluat zu verbessern. Bei keinem der durchgeführten Verfahren und keiner Zusatzmittelkonzentration (0,3; 0,9; 1,5 und 3 M.-%) bezogen auf das Trockengewicht) war Zusatzmittel im Eluat nachweisbar.

Lediglich unter stark sauren Bedingungen, nach Auflösung des Bindemittels in 12 %iger Salzsäure konnte nach oben beschriebener Aufarbeitung Calciumstearat im „Eluat“ nachgewiesen werden. Es handelt sich dabei dann nicht mehr um eine Auslaugung, sondern vielmehr um ein Auflösen des Mörtels. Die Methode diente lediglich der Überprüfung, ob mit dem entwickelten Analyseverfahren auch der Nachweis des aus dem Mörtel „eluierten“ Zusatzmittel gelingt.

Auf eine Quantifizierung des Nachweisverfahrens mit dem Gaschromatographen wurde verzichtet, da in den Eluaten kein Zusatzmittel nachweisbar war.

### **Natriumoleat**

Das wasserlösliche Natriumoleat setzt sich laut Literatur [REUL 1991] im Mörtel zu in Wasser unlöslichen Calciumoleat um. Es wurden daher neben Auslaugversuchen mit Wasser auch Auslaugversuche mit Diethylether, in dem Calciumoleat schwach löslich ist [WEAST 1988], durchgeführt. Die Zusatzmittelkonzentrationen betragen 0,3; 0,9; 1,5 und 3 M.-% bezogen auf das Trockengewicht.

Die nachfolgend aufgeführten Auslaugmethoden kamen zur Anwendung.

- Soxhlet-Extraktion: 50 g Probe (Korngröße < 0,5 mm) mit 500 ml Diethylether  
(Dauer 15 h)  
50 g Probe (Korngröße < 0,5 mm) mit 500 ml entionisiertem Wasser (Dauer 15 h)
- DEV-S4-Verfahren

Die Eluate wurden nach Durchführung der Versuche zur Überführung in Ölsäure mit Salzsäure angesäuert und mit Toluol ausgeschüttelt. Auch hier wurde die organische Phase am Rotationsverdampfer eingengt, um die Ölsäurekonzentration in Toluol zu erhöhen. Wie bei den zuvor beschriebenen Versuchen mit Calciumstearat, war in keinem der Eluate Oleat nachzuweisen.

Zur Überprüfung der Analysenmethodik wurde auch hier der Mörtel mit 12%iger Salzsäure aufgeschlossen. Nach oben beschriebener Aufarbeitung des „Eluats“ konnte gaschromatographisch Oleat nachgewiesen werden. Aus den beim Calciumstearat genannten Gründen wurde auch in diesem Fall das Nachweisverfahren nicht quantifiziert.

#### 7.2.2.4 Auslauguntersuchungen mit dem Standtest

Nach Durchführung der Auslaugung unter extremen Bedingungen ist es nicht zu erwarten, daß bei den praxisnahen Auslauguntersuchungen organische Stoffe in umweltbeeinträchtigenden Mengen aus den Mörteln ausgelaugt werden. Dennoch wurden an den Kalkmörtel und Kalkzementmörteln KH ohne und mit Zusatzmittel in handelsüblichen Konzentrationen exemplarisch nach der Vorlagerung I Standtests durchgeführt. Der Eluentenaustausch erfolgte nach 2, 28, 90 und 365 Tagen. Das Eluat wurde dann jeweils auf ausgelaugte Zusatzmittel untersucht. In den Eluaten waren erwartungsgemäß keine Zusatzmittel nachweisbar.

Daneben wurden exemplarische Untersuchungen an Mörteln vorgenommen, die der Bewitterungslagerung (30fache Belastung) ausgesetzt waren. Die Untersuchungen sollten zeigen, ob die Beanspruchung des Mörtels durch die Bewitterung eventuell zu einer Auslaugung von Zusatzmitteln führt. Die Mörtelprismen wurden dazu über einen Zeitraum von einem Jahr abwechselnd 14 Tage bewittert und anschließend 14 Tage unter Wasser gelagert (siehe Kapitel 3.3). Die Wasserlagerung erfolgte dabei wie beim oben beschriebenen Standtest in 2000 ml PE-Flaschen. Dieses Eluat wurde nach 28, 90 und 365 gewechselt

und auf Zusatzmittel untersucht. Auch in diesen Eluaten wurden keine Zusatzmittel nachgewiesen.

#### **7.2.2.5 Zusammenfassung Auslauguntersuchungen organischer Zusatzmittel**

Nach Auswertung der Versuche zur Auslaugung ergibt sich, daß selbst unter extremen Bedingungen (erhöhte Konzentrationen, andere Lösungsmittel als Wasser, geringe Korngrößen etc.) Zusatzmittel nur gering bzw. nicht nachweisbar ausgelaugt werden. Selbst die wasserlösliche Methylcellulose wurde nur mit einer geringen Auslaugrate (ca. 0,4 %) im Eluat des DEV-S4-Tests gefunden. Wasserlösliches Natriumolefinsulfonat (Luftporenbildner) wird im Mörtel zu Calciumolefinsulfonat umgewandelt, welches nicht mehr wasserlöslich ist. Dementsprechend wurde in den verschiedenen Auslaugverfahren auch kein Luftporenbildner im Eluat gefunden. Aufgrund der hautreizenden und wassergefährdenden Eigenschaften des Luftporenbildners wurde hier auch eine Direktauslaugung zur Beurteilung der Umweltrelevanz während der Verarbeitungsphase durchgeführt. Hier wurden Auswaschraten zwischen 18 - 28 % ermittelt. In Anbetracht der sehr geringen Dosierungen, in denen Luftporenbildner im Werkrockenmörtel eingesetzt werden, ist aber auch hier keine Umweltgefährdung zu erwarten. Silikon kann zwar ausgelaugt werden, jedoch nur mit einem für die Praxis nicht relevanten organischen Lösungsmittel. Calciumstearat und Natriumoleat wurden bei den Versuchen nicht in den Eluaten gefunden. Lediglich unter stark sauren Bedingungen, der Mörtel wurde in 12%iger Salzsäure aufgelöst, konnten auch die Zusatzmittel Calciumstearat und Natriumoleat im „Eluat“ nachgewiesen werden. Es handelt sich jedoch dann nicht mehr um eine Auslaugung, sondern vielmehr um ein Auflösen des Mörtels. Die Methode diente der Überprüfung, ob mit dem entwickelten Analyseverfahren der Nachweis des aus dem Mörtel „eluierten“ Zusatzmittels gelingt.

Mit den Untersuchungen wurde nachgewiesen, daß die verwendeten Zusatzmittel fest in die Bindemittelmatrix eingebunden werden. Nach heutigem Kenntnisstand ist bei Betonzusatzmitteln, wie Luftporenbildnern, Dichtungsmitteln und Stabilisierern, bei denen es sich größtenteils um gleiche oder ähnliche Wirkstoffe wie bei Mörtelzusatzmitteln handelt, von einer stabilen Einbindung in die Zementsteinmatrix auszugehen [HOHBERG 1996, BAUCHEMIE 1999]. Sorptionsversuche mit verflüssigenden Betonzusatzmitteln von SPANKA 1995 ergaben, daß nach 7 Tagen Hydratationszeit, bereits 90 % der eingesetzten Grundstoffmengen am Zement sorbiert sind.

Da die Hydrophobierungsmittel wasserabweisende Eigenschaften haben, war eine Auslaugung auch nicht zu erwarten.

Aufgrund des stabilen Einbaus, der wasserabweisenden Eigenschaften einiger Zusatzmittel und der geringen Konzentrationen in denen Zusatzmittel in Werk trockenmörteln eingesetzt werden, ist eine Umweltgefährdung durch Auslaugung nicht gegeben. Auch ein Wirksamkeitsverlust (siehe Kapitel 6.2) kann wohl nicht auf eine Auslaugung zurückgeführt werden.

### **7.2.3 Auslaugung von anorganischen Bestandteilen**

Aus Putzmörtel können, wie auch aus anderen mineralisch gebundenen Baustoffen, Schwermetalle und Salze ausgelaugt werden. An ausgewählten Proben erfolgten Untersuchungen auf Schwermetalle (As, Tl, Cr, Pb, Cd, Cu, Ni) mit der ICP-AES und einige anderer Ionen wie z. B. Ca, Ba, K, Na, Sulfat mit der AAS und dem IC, die der Klärung des Auslaugverhaltens der reinen Mörtel, sowie einiger Mörtel mit Zusatzmitteln dienen sollten. Dabei ist neben der Beurteilung des Auslaugungsverhaltens von Putzmörteln im Hinblick auf die Freisetzung von umweltrelevanten anorganischen Stoffen auch von Interesse, ob Hydrophobierungsmittel durch Veränderung des Porenraums und Hydrophobierung der Kapillarporen einen Einfluß auf das Auslaugverhalten haben können, bzw. eventuell die Auslaugung vermindern. Daneben sollte festgestellt werden, ob sich die unterschiedlichen Lagerungsarten auf die anschließende Auslaugung bemerkbar machen.

#### **7.2.3.1 Auslaugung unter extremen und praxisnahen Bedingungen**

Die Auslaugverfahren wurden an den Grundmischungen sowie an Kalkzementmörteln KH mit den verschiedenen Hydrophobierungsmitteln (KH-O, KH-Si, KH-St) nach der Vorlagerung I durchgeführt.

Zur Beurteilung des Auslaugverhaltens unter extremen Bedingungen wurde das DEV-S4-Verfahren herangezogen. Die Mörtel wurden im Anschluß an die Vorlagerung I ausgelaugt.

Außerdem wurden Standtests mit Mörtelprismen durchgeführt, wobei der Eluent nach 1, 3, 7, 14 und 28 Tagen ausgetauscht und die Gehalte der zu untersuchenden Ionen im Eluenten analysiert wurden.

Eine graphische Auswertung der ausgelaugten Mengen aus dem DEV-S4-Verfahren und dem Standtest im Vergleich zu den Gesamtgehalten, findet sich für Kalium, Calcium, Chrom und Sulfat in den Abbildungen 7.11-7.14. Beim Standtest wurden die eluierten

Mengen bis zum 28. Tag summiert. Der Gesamtgehalt wurde aus den Ergebnissen der Röntgenfluoreszenzanalyse und ICP berechnet, wobei der Gehalt an Zusatzmitteln aufgrund der geringen Konzentrationen vernachlässigt wurde.

Tabelle 7.6 gibt die prozentualen Auslaugungen der einzelnen Ionen bezogen auf den Gesamtgehalt des Mörtels wieder.

Tabelle 7.6: Prozentuale Auslaugung für Kalium, Calcium, Chrom und Sulfat

Probe	Auslaugung [%]							
	DEV-S4				Standtest			
	Kalium	Calcium	Chrom	Sulfat	Kalium	Calcium	Chrom	Sulfat
K	29,2	7,7	18	88	(70)	3,2	9	6,9
KN	44,4	7,8	9,4	8,1	35,8	1,9	1,1	0,4
KH	53,8	7,4	7,3	6,6	49,5	1,0	0,6	0,2
KH-O	71,4	7,6	8,8	7,1	37,3	1,2	0,9	0,9
KH-Si	68,1	7,7	8,3	6,6	52,1	0,7	0,5	0,7
KH-St	78,0	7,6	8,3	6,6	49,1	1,1	0,5	0,5

Die restlichen Ergebnisse finden sich in den Tabellen A14 und A15 im Anhang, auf eine Auswertung wurde hier verzichtet, da die Gesamtgehalte nur gering bzw. die Konzentrationen in den Eluaten im Bereich der Nachweisgrenze liegen.

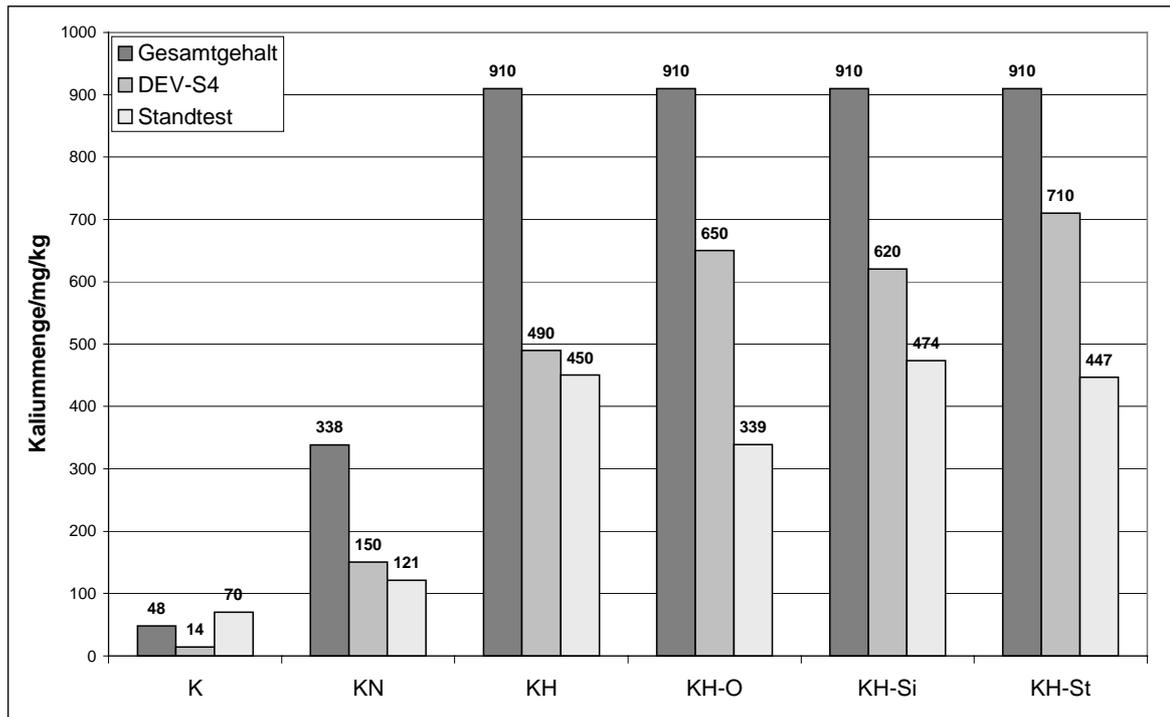


Abbildung 7.11: Eluierte Kaliummengen aus den Standtests und dem DEV-S4-Verfahren im Vergleich zum Gesamtgehalt

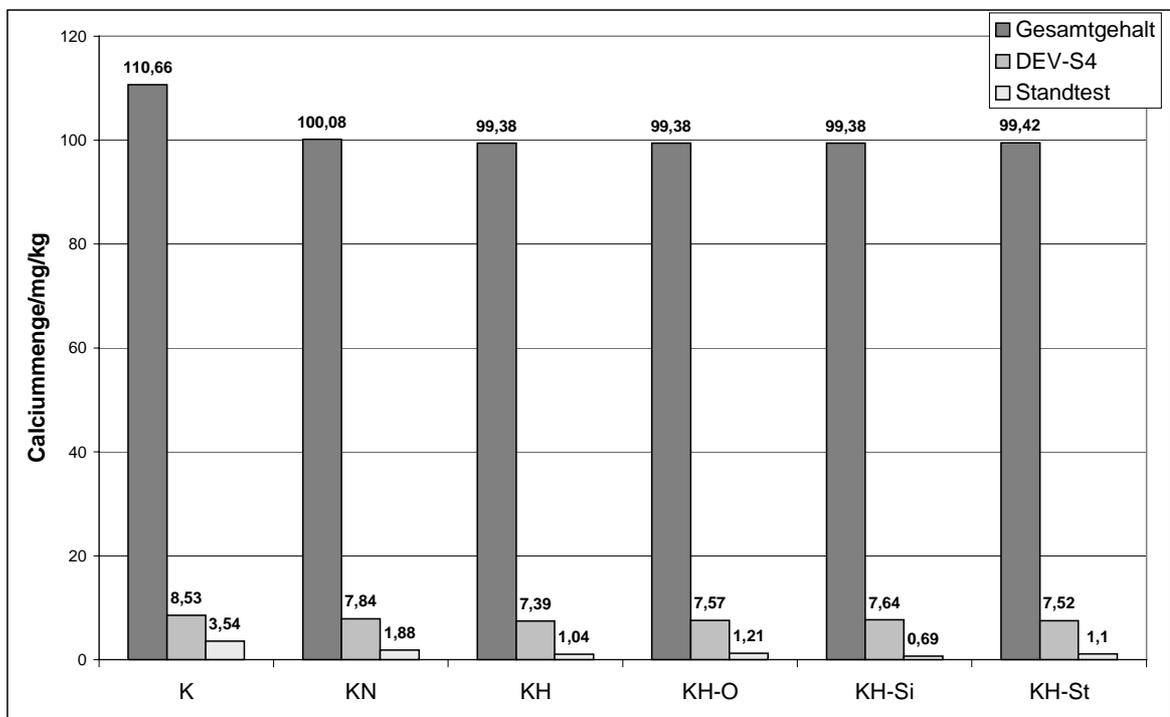


Abbildung 7.12: Eluierte Calciummengen aus den Standtests und dem DEV-S4-Verfahren im Vergleich zum Gesamtgehalt

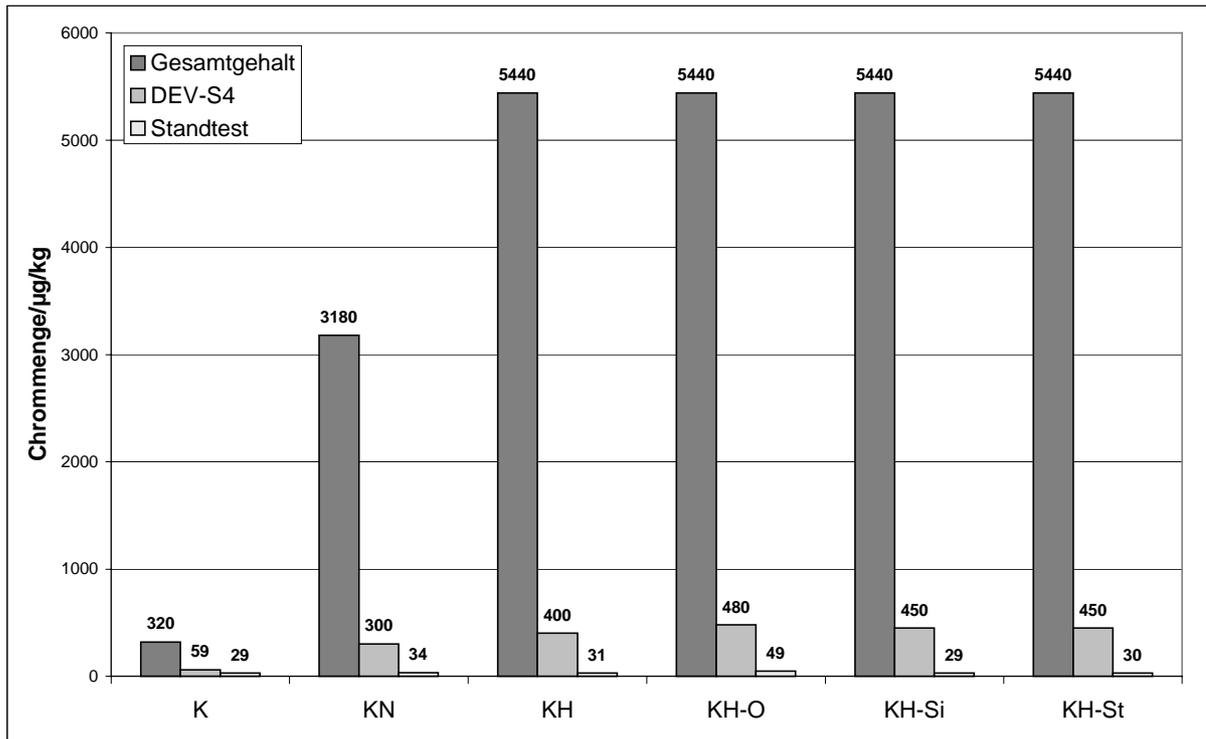


Abbildung 7.13: Eluierte Chrommengen aus den Standtests und dem DEV-S4-Verfahren im Vergleich zum Gesamtgehalt

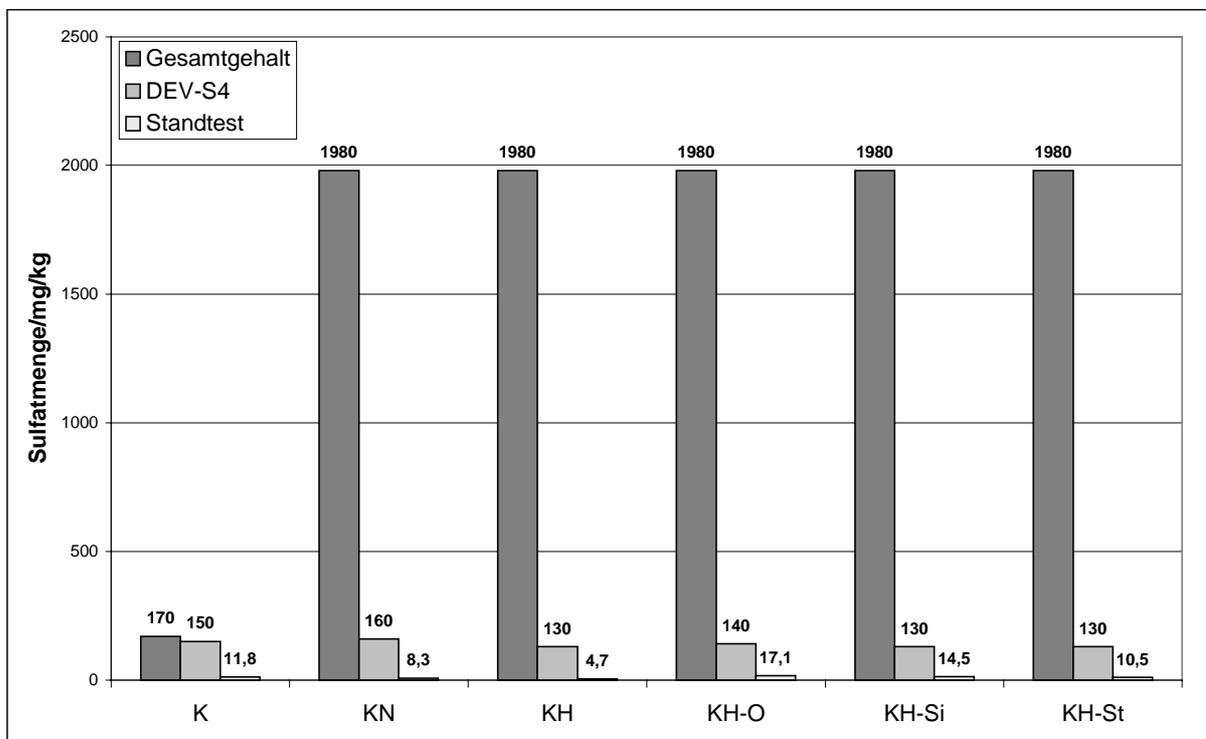


Abbildung 7.14: Eluierte Sulfatmengen aus den Standtests und dem DEV-S4-Verfahren im Vergleich zum Gesamtgehalt

Erwartungsgemäß sind die im DEV-S4-Test eluierten Mengen höher als die im praxisnahen Standtest ausgelaugten Anteile.

Betrachtet man die Auslaugung des Kaliums (Abbildung 7.11), erkennt man, daß die eluierten Mengen vom Kaliumgehalt der Proben abhängen. Dabei ist der Gehalt an Kalium in den Eluatn des Kalkzementmörtels KH mit hohem wirksamen Alkaligehalt deutlich höher, als der aus dem Kalkzementmörtel KN (niedrig wirksamer Alkaligehalt). Die ausgelaugten Kaliummengen aus Kalkzementmörteln mit Hydrophobierungsmitteln liegen zwar beim DEV-S4-Verfahren etwas höher als beim Nullmörtel, im Standtest liegen sie aber in der Größenordnung des reinen Mörtels.

Bei der Auslaugung von Calcium (Abbildung 7.12) sind die Gesamtgehalte an Calcium in etwa gleich, auf eine Abhängigkeit der Auslaugung vom Gesamtgehalt an Calcium kann daher nicht geschlossen werden. Ein Einfluß von Hydrophobierungsmitteln auf die Auslaugung macht sich sowohl im DEV-S4-Verfahren, als auch im Standtest nicht bemerkbar.

Bei Chrom (Abbildung 7.13) läßt sich die Abhängigkeit der Auslaugung vom Gesamtgehalt zwar in den DEV-S4-Tests erkennen, nicht aber in den Standtests. Wahrscheinlich spielen in diesem Fall Einbindungen des Schwermetalls in die Mörtelmatrix eine große Rolle. Die Hydrophobierungsmittel verändern das Auslaugverhalten der Mörtel nicht.

Ebenso verhält es sich bei Sulfat (Abbildung 7.14), auch hier differieren die ausgelaugten Mengen aus reinem Kalkzementmörtel KH nur wenig von denen aus Mörteln mit Hydrophobierungsmitteln. Beim Kalkmörtel fällt auf, daß die prozentuale Sulfatauslaugung deutlich höher liegt als bei den Kalkzementmörteln. Bei den Kalkzementmörteln wird Sulfat in Form von Ettringit eingebunden, bei den reinen Kalkmörteln nicht. Ungebundenes Sulfat ist leichter löslich und wird stärker eluiert.

Auffallend ist, daß, bezogen auf den Gesamtgehalt, Kalium in sehr viel höherem Maße ausgelaugt wird als die anderen Ionen. Bei den Kalkzementmörteln werden beim DEV-S4-Verfahren im Durchschnitt 63 %, beim Standtest 45 % Kalium ausgelaugt, bei den anderen betrachteten Ionen liegen die prozentualen Auslaugraten beim DEV-S4-Verfahren im allgemeinen zwischen 7 und 9 %, im Standtest sogar nur zwischen 0,5 – 1,2 %. Dabei ist von Bedeutung, daß Kalium leicht löslich ist und chemisch nicht in dem Maße eingebunden wird wie die anderen Ionen, sondern überwiegend in der Porenlösung vorliegt.

Anzumerken ist, daß Chrom, welches als Schwermetall die Umwelt durch Auslaugung potentiell belasten kann, nur in sehr geringen Maß eluiert wird. Zum einen ist die Gesamtkonzentration in den untersuchten Mörteln sehr niedrig, zum anderen spielt der stabile Einbau in die Bindemittelmatrix eine Rolle.

Die anderen untersuchten Schwermetalle sind in noch geringeren Konzentrationen in den Eluaten zu finden. Die Gesamtgehalte in den untersuchten Mörteln waren noch geringer als beim Chrom. Aus der Literatur [SCHIEBL 1995, STEPHAN 1999] ist zudem bekannt, daß diese Schwermetalle in noch geringerem Ausmaß aus der Zementsteinmatrix mobilisierbar sind.

Eine Umweltgefährdung durch Auslaugung von Schwermetallen ist daher nicht gegeben. Auch diese Aussage wird durch die Untersuchungen von SCHIEBL 1995 und STEPHAN 1999 an Zementmörteln bestätigt.

### 7.2.3.2 Auslaugmechanismus

Welcher Mechanismus bei der Auslaugung vorherrscht, läßt sich bei doppelt logarithmischer Auftragung des aus Gleichung 6 (siehe Kapitel 7.1.1) berechneten Stofftransports gegen die Zeit ermitteln. Bei der Auftragung ergeben sich Geraden mit der Steigung  $m$ , deren Zahlenwerte auf den vorherrschenden Auslaugmechanismus schließen lassen.

In Abbildung 7.15 ist die doppelt logarithmische Auftragung des ermittelten Stofftransports gegen die Zeit aus den Ergebnissen des Standtest am Beispiel Kalium dargestellt. Die Ergebnisse für Calcium, Chrom und Sulfat sind in Tabelle 7.7 enthalten. Bei Berechnung der Steigung  $m$  wurden die ersten Werte nicht berücksichtigt, da sie zum Teil sehr weit von den Geraden abweichen.

Tabelle 7.7: Steigung  $m$  (berechnet nach Gleichung 6) der Kalium, Calcium, Chrom und Sulfatauslaugung

Probe	Steigung $m$			
	Kalium	Calcium	Chrom	Sulfat
F	-0,83	-0,46	-0,63	-0,50
KN	-0,70	-0,63	-0,55	-0,66
KH	-0,85	-0,61	-0,77	-0,92
KH-O	-0,86	-0,49	-0,81	-0,88
KH-Si	-0,80	-0,38	-0,76	-0,96
KH-St	-0,78	-0,51	-0,78	-0,88

Bei Kalium (Abb.7.15) ergeben sich durchweg Werte zwischen  $-0,7$  und  $-0,85$ . Diese Werte würde bedeuten, daß die Auslaugung durch Diffusion bestimmt ist, überlagert durch den wash-off-Effekt. Die Steigungen bei Calcium liegen zwischen  $-0,38$  und  $-0,63$ , also

sollte der Mechanismus vorwiegend die Diffusion sein. Bei Chrom liegen die Steigungen der Geraden zwischen  $-0,55$  und  $-0,81$ , also sollten Diffusion und wash-off-Effekt die Auslaugung bestimmen. Die Steigungen bei Sulfat schwanken stärker, die Steigungen liegen zwischen  $-0,5$  und  $-0,96$ .

Die Auswertungen der Mörtel mit Hydrophobierungsmitteln ergaben Steigungen, die im Bereich der reinen Mörtel liegen, so daß eine Beeinflussung des Auslaugmechanismus durch dieses Zusatzmittel nicht festzustellen ist.

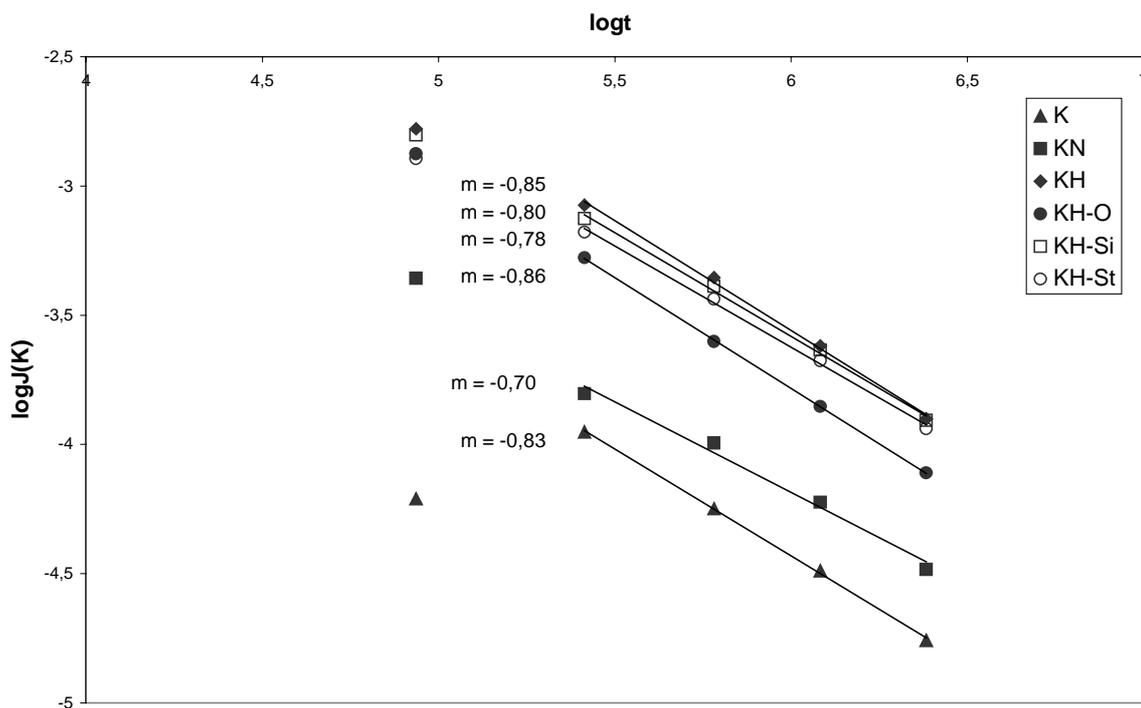


Abbildung 7.15: Ergebnisse des Standtests (Kalium) in doppelt logarithmischer Auftragung

### 7.2.3.3 Einfluß der Lagerungsart auf die Auslaugung der Mörtel

Zur Untersuchung des Einflusses der Lagerungsart auf die Auslaugraten wurden DEV-S4-Tests an Mörtelproben durchgeführt, die ein Jahr unter verschiedenen Bedingungen (Normklima, Wasserlagerung, 30fache Bewitterung) gelagert wurden und mit den Ergebnissen der DEV-S4-Untersuchungen nach der Vorlagerung verglichen. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 7.16-7.19 graphisch dargestellt.

Die Auslaugraten von Kalium (Abbildung 7.16) sind nach der Vorlagerung am größten, nach einjähriger Lagerung im Normklima ist die ausgelaugte Menge geringer. Die Verringerung ist vermutlich auf eine Verdichtung der Bindemittelmatrix durch weitere Carbona-

tisierung und zunehmenden Hydratationsgrad zu erklären. Noch geringer sind die eluierten Mengen nach einem Jahr Wasserlagerung, da hier bereits ein großer Teil der verfügbaren Menge an Kalium während der Lagerung unter Wasser eluiert wurde. Die Auslaugraten nach der Bewitterungslagerung mit Wasserzwischenlagerung liegen zwischen den Auslaugraten nach Lagerung im Normklima und Wasserlagerung. Dieser Befund kann zum einen auf die zunehmende Verdichtung des Gefüges durch verstärkte Carbonatisierung, zum anderen durch die Auslaugung während der Wasserzwischenlagerung zurückgeführt werden.

Beim Calcium (Abbildung 7.17) sind die Auslaugraten nach einjähriger Lagerung im Normklima ebenfalls infolge weiteren Gefügeverdichtung durch weitere Hydratation und Carbonatisierung gegenüber der Vorlagerung gesunken. Neben dem verdichtenden Effekt der Carbonatisierung spielt hier aber auch eine Rolle, daß lösliches  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in unlösliches Calciumcarbonat umgewandelt wurde. Die Auslaugraten nach der Bewitterungslagerung sind deutlich gesunken. Hier gilt der zuvor beschriebene Sachverhalt in verstärktem Maße. Die eluierten Mengen nach der Wasserlagerung liegen im Bereich der Mengen nach Auslaugung nach der Vorlagerung. Es findet zwar auch eine Auslaugung während der Lagerung unter Wasser statt, vermutlich sind aber aufgrund des hohen Calciumgehalts nach einem Jahr Lagerung noch genügend Calciumionen zur Auslaugung vorhanden. Die Freisetzungsraten liegen beim Chrom (Abbildung 7.18) nach der Vorlagerung und nach einjähriger Wasserlagerung in der gleichen Größenordnung. Nach einjähriger Lagerung im Normklima und nach einjähriger Bewitterung sind die ausgelaugten Mengen geringer. Vermutlich spielt nicht so sehr der Gesamtgehalt an Chrom eine Rolle, sondern vielmehr die Einbindung des Schwermetalls in die Bindemittelmatrix und die Dichte des Gefüges, die bei beiden letzteren Lagerungen aufgrund von Carbonatisierung höher sein sollte. Auch BREITENBÜCHER 1994 stellte in Untersuchungen an Betonen fest, daß Schwermetalle bei Vorliegen eines dichten Gefüges verhältnismäßig fest eingebunden sind. Bei Sulfat (Abbildung 7.19) liegen wie beim Chrom die eluierten Mengen nach Vorlagerung und Wasserlagerung in der gleichen Größenordnung. Nach der Lagerung im Normklima sind die Freisetzungsraten leicht gesunken (Gefügeverdichtung durch Carbonatisierung). Auffällig ist aber die hohe Freisetzungsraten nach der Bewitterung; diese kommt durch die Neubildung von Sulfaten im Mörtel durch die hohe  $\text{SO}_2$ -Deposition zustande.

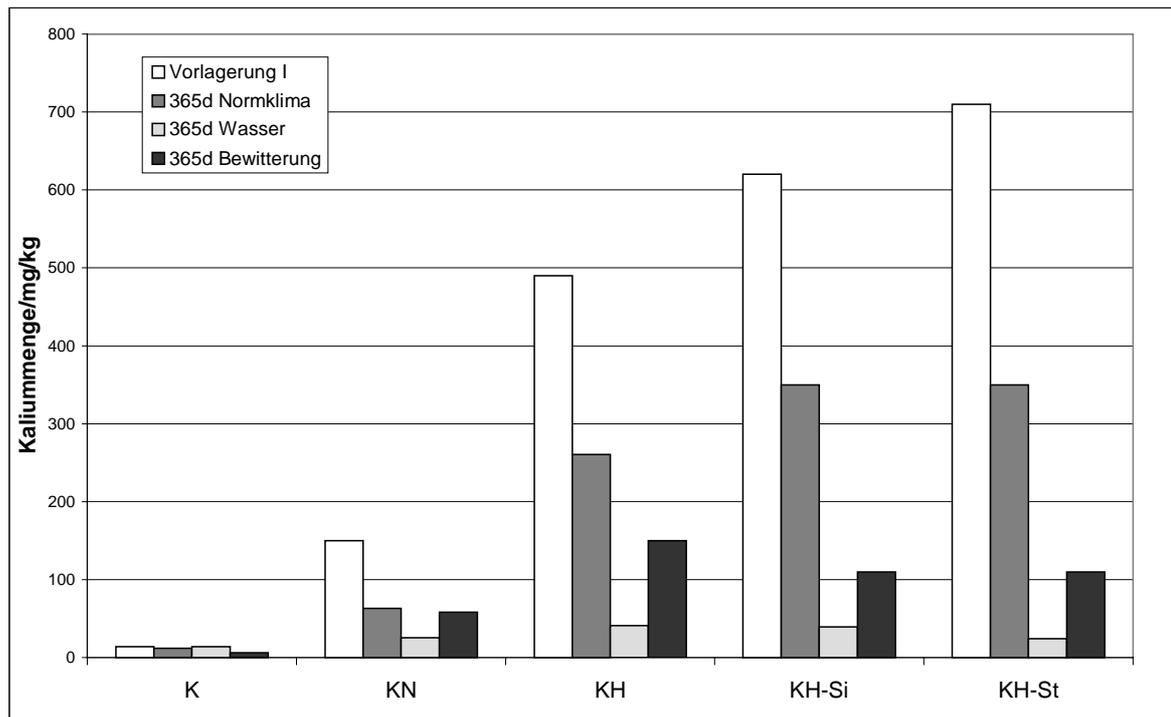


Abbildung 7.16: Ausgelaugte Kaliummengen aus dem DEV-S4-Verfahren nach unterschiedlichen Lagerungen

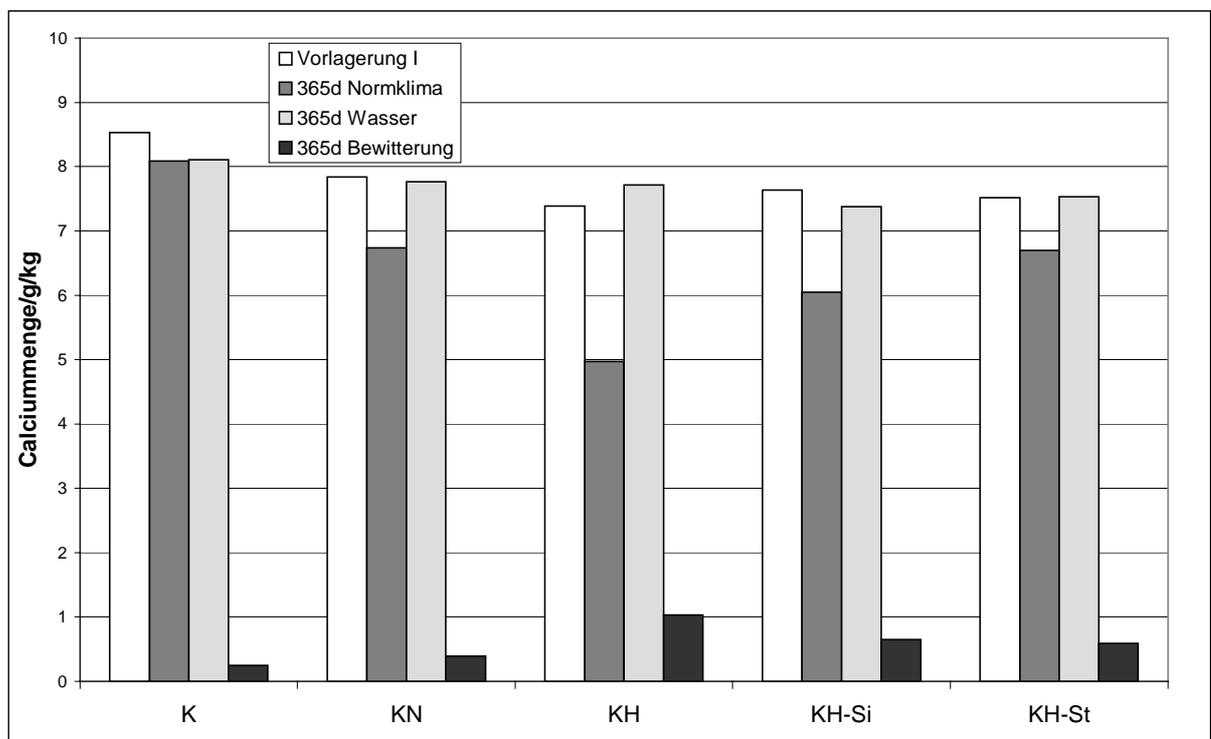


Abbildung 7.17: Ausgelaugte Calciummengen aus dem DEV-S4-Verfahren nach unterschiedlichen Lagerungen

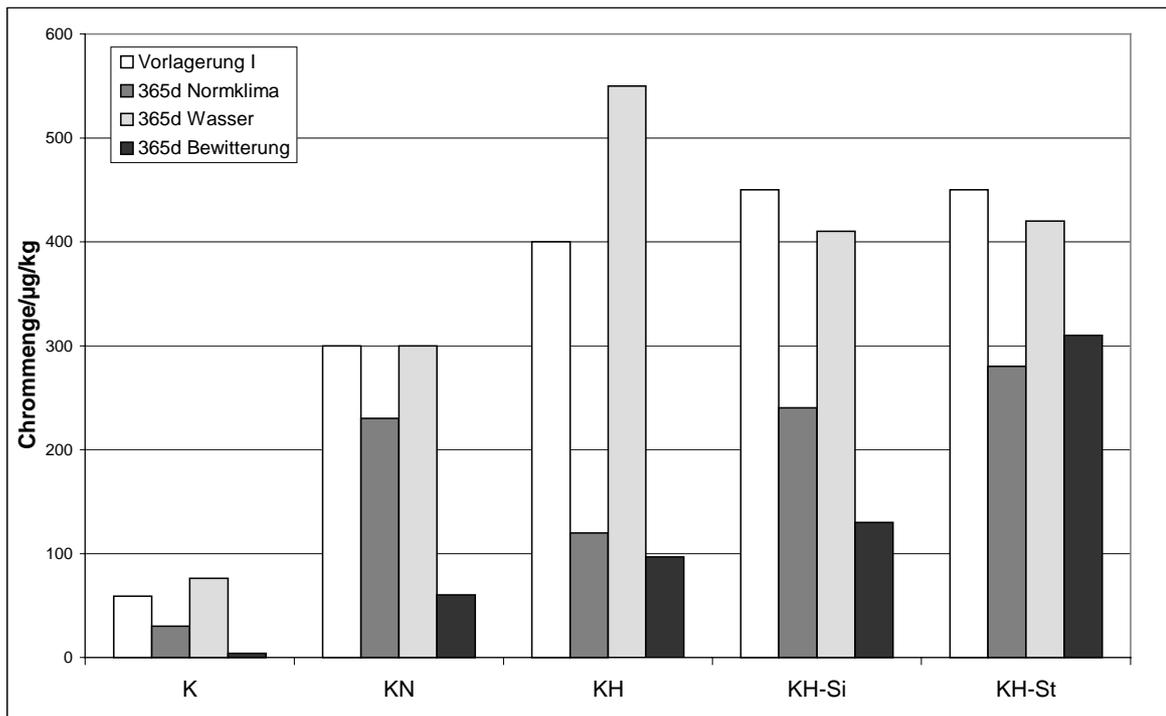


Abbildung 7.18: Ausgelaugte Chrommengen aus dem DEV-S4-Verfahren nach unterschiedlichen Lagerungen

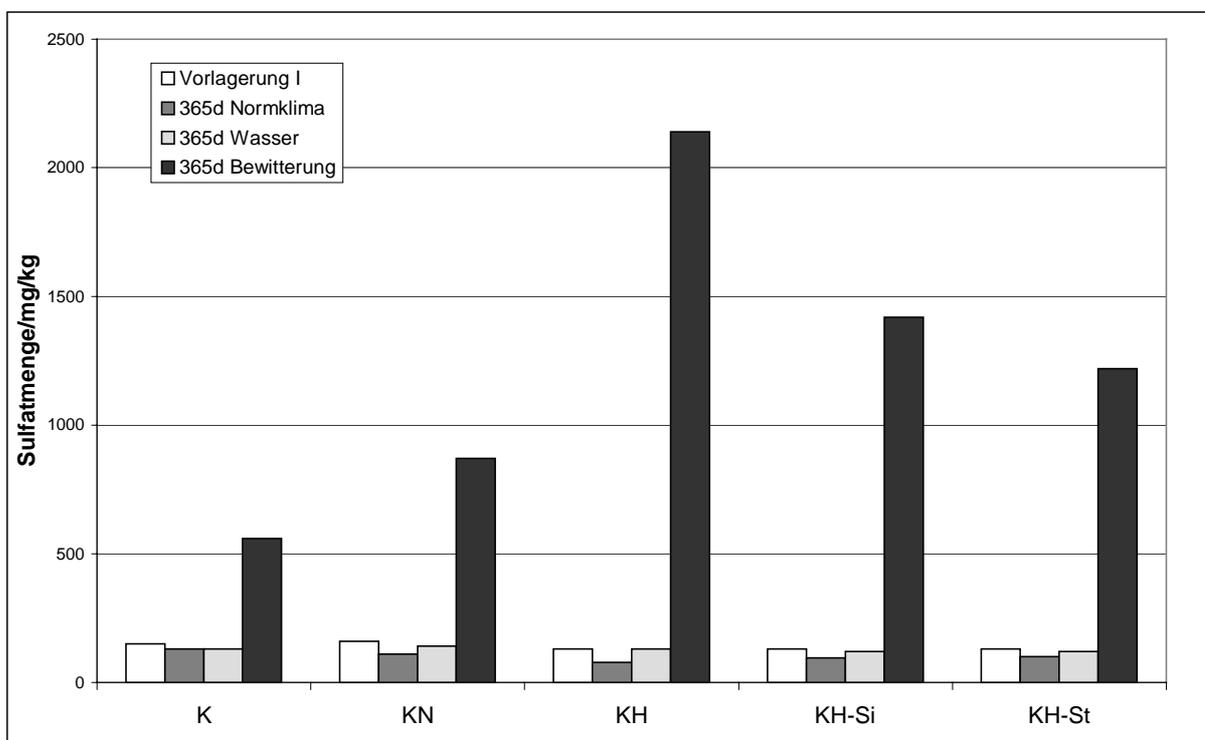


Abbildung 7.19: Ausgelaugte Sulfatmengen aus dem DEV-S4-Verfahren nach unterschiedlichen Lagerungen

## 8 Zusammenfassung

Putze haben abgesehen vom Zweck der Verschönerung vor allem die Aufgabe, die geputzten Bauteile vor schädlichen Umwelteinflüssen zu schützen. Zur Herstellung von dauerhaften Putzmörteln werden daher - neben optimal zusammengesetzten mineralischen Einsatzstoffen - auch organische Zusatzmittel benötigt. In Putzmörteln kommen im wesentlichen Wasserrückhaltemittel, Luftporenbildner und Hydrophobierungsmittel (Salze von Fettsäuren oder Silikonharze) zum Einsatz.

Ziel dieser Arbeit war es, die Wirksamkeit und den Verbleib von Zusatzmitteln in Putzmörteln über einen längeren Zeitraum voraussagen zu können, sowie deren mögliche Freisetzung zu erfassen.

Zu diesem Zweck wurden Werk trockenmörtel im Labormaßstab (Kalkmörtel und Kalkzementmörtel) mit handelsüblichen und deutlich erhöhten Zusatzmittelkonzentrationen, letzteres zur besseren Erfassung von möglichen Abbauprodukten, hergestellt und unter verschiedenen Bedingungen (Normklima, Wasserlagerung, Bewitterung mit Schadgasen (30-fach und 100-fach gegenüber stark belasteter Atmosphäre) gelagert.

Die Untersuchungen der Mörtel wurden dann in drei Teile gegliedert:

- Untersuchungen zur Phasen- und Gefügeausbildung, um Erkenntnisse über den Einfluß von Zusatzmitteln auf die Erhärtungsprozesse des Mörtels zu gewinnen.
- Bestimmung der Wirksamkeit von Hydrophobierungsmitteln und Untersuchungen bezüglich ihres Einbau in die Bindemittelmatrix.
- Durchführung von verschiedenen Auslaugverfahren, um die mögliche Freisetzung von handelsüblichen Zusatzmitteln zu erfassen und ihre damit verbundene Umweltrelevanz zu beurteilen.

### **Einfluß von Zusatzmitteln auf die Erhärtungsprozesse (Carbonatisierung)**

Die Untersuchungen mittels DTA und Röntgenbeugung weisen nach, daß die Hydrophobierungsmittel die Carbonatisierung der Mörtel verlangsamen. Dies ist vermutlich durch das geringere Feuchtigkeitsangebot in den hydrophobierten Mörteln bedingt. Natriumoleat verlangsamt den Carbonatisierungsfortschritt am meisten, Silikon am wenigsten.

Bei der Carbonatisierung bildet sich bei den mit Oleat und Stearat hydrophobierten Mörteln unabhängig von der Lagerungsart neben Calcit auch Vaterit in größeren Mengen.

Vermutlich begünstigen Oleat und Stearat als oberflächenaktive Substanzen die Ausbildung des Vaterits. Auch bei den Mörteln mit Silikon bildet sich Vaterit, jedoch nicht in diesen Mengen. Zudem wandelt sich hier der Vaterit bei fortschreitender Carbonatisierung in Calcit um. Da der metastabile Vaterit andere Eigenschaften als Calcit hat, z. B. höhere Löslichkeit und andere Kristallausbildung, muß die Frage gestellt werden, welche Konsequenzen die Bildung von Vaterit in größeren Mengen auf die Widerstandsfähigkeit des Mörtels hat. Ob sich die Bildung von Vaterit tatsächlich in den Eigenschaften eines Mörtels, wie Festigkeit oder Frosttauwechselwiderstand bemerkbar macht, wäre in weiterführenden Untersuchungen, die nicht Bestandteil dieser Arbeit waren, an Mörteln mit und ohne Hydrophobierungsmitteln zu überprüfen.

Weiterhin waren im Gefüge und in den Poren der Mörtel mit Calciumstearat und Natriumoleat unter dem Rasterelektronenmikroskop vermehrt Kristallisationsprodukte (vermutlich Ettringit) zu erkennen. Auch in den DTA-Untersuchungen wurde in diesen Mörteln (besonders bei höheren Zusatzmittelkonzentrationen) eine verstärkte Ettringitbildung nachgewiesen.

### **Wirksamkeit und Dauerhaftigkeit von Hydrophobierungsmitteln**

Zu verschiedenen Prüfterminen wurde die Wirksamkeit der Hydrophobierungsmittel durch Bestimmung der kapillaren Wasseraufnahme nach DIN 52617 untersucht. Daneben wurden exemplarisch Randwinkelmessungen durchgeführt. Der Vergleich Randwinkel/Wasseraufnahmekoeffizient verdeutlicht, daß mit den Randwinkeln nur die Wirksamkeit der Hydrophobierung an der Oberfläche wiedergegeben wird. Proben, die einen Randwinkel weit unter  $90^\circ$  haben und somit als hydrophil zu bezeichnen sind, haben Wasseraufnahmekoeffizienten, die dieselben Proben als wasserabweisend auszeichnen. Hier spielen vermutlich Prozesse, wie das Eindringen von hydrophilen Schwebstoffen in das Porensystem und Überlagern des hydrophobierenden Films, eine große Rolle. Diese Prüfmethode (Randwinkelmessung) ist also nicht geeignet den Wirksamkeitsverlust von Hydrophobierungsmitteln wiederzugeben, die eine Hydrophobierung der gesamten Bindemittelmatrix bewirken.

Bezüglich der Wirksamkeit der Hydrophobierungsmittel ist festzustellen, daß bestimmte Lagerungsbedingungen, wie ständige Wasserlagerung und Bewitterung mit Schadgasen, sich ungünstig auswirken können. Hier zeigen Calciumstearat und Natriumoleat bessere Ergebnisse als das Silikon. In den Untersuchungen mittels DTA (nur Natriumoleat und Calciumstearat) wurde festgestellt, daß der Gehalt der Zusatzmittel im Bindemittel nach

unterschiedlichen Lagerungsarten und -zeiten im allgemeinen mit dem Gehalt an Zusatzmittel im Bindemittel nach der Vorlagerung übereinstimmt. Tendenziell liegen die Gehalte an Zusatzmitteln bei den Bewitterungslagerungen mit zunehmender Lagerungsdauer niedriger. Ob es sich hier um einen wirklichen Verlust an Hydrophobierungsmittel durch Abbau oder Umverteilung handelt oder nur um Meßschwankungen handelt, konnte nicht mit Sicherheit geklärt werden. Die Ergebnisse der kapillaren Wasseraufnahme zeigen jedoch bei diesen Lagerungsarten einen geringen Wirksamkeitsverlust, was dieses Ergebnis bestätigen würde.

In den Untersuchungen mittels FT-IR zeigen sich beim Silikon in den Spektren nach bestimmten Lagerungsarten (Wasserlagerung/Bewitterung) geringe Änderungen in Intensität und Aufspaltung der CH-Valenzschwingungen. Möglicherweise spricht dies für eine Veränderung des Silikons nach bestimmten Lagerungen. Dies würde mit den Untersuchungen der kapillaren Wasseraufnahme korrelieren, in denen festgestellt wurde, daß das Silikon bei diesen Lagerungsarten einen deutlichen Wirksamkeitsverlust erleidet.

### **Auslaugung von Putzmörteln**

An den Putzmörteln wurden Auslauguntersuchungen unter extremen und praxisnahen Bedingungen durchgeführt. In den Eluaten wurde der Gehalt an Zusatzmitteln bestimmt. Zu diesem Zweck wurden Analysemethoden zum Nachweis der Zusatzmittel in den Eluaten entwickelt. Die Versuche zur Auslaugung weisen nach, daß selbst unter extremen Bedingungen (erhöhte Konzentrationen, andere Lösungsmittel als Wasser, geringe Korngrößen etc.) Zusatzmittel nur gering bzw. gar nicht ausgelaugt werden. Die wasserlösliche Methylcellulose wurde im DEV-S4-Verfahren nur mit einer geringen Auslaugrate (ca. 0,4 %) freigesetzt. Wasserlösliches Natriumolefinsulfonat (Luftporenbildner) wird im Mörtel zu Calciumolefinsulfonat umgewandelt, welches nicht mehr wasserlöslich ist. Dementsprechend wurde in den verschiedenen Auslaugverfahren auch kein Luftporenbildner im Eluat gefunden. Aufgrund der hautreizenden und wassergefährdenden Eigenschaften des Luftporenbildners wurde auch eine Frischmörtelauslaugung zur Beurteilung der Umweltrelevanz während der Verarbeitungsphase durchgeführt. Es wurden Auswaschraten zwischen 18 - 28 % ermittelt. In Anbetracht der sehr geringen Dosierungen, in denen Luftporenbildner im Werk trockenmörtel eingesetzt werden, ist aber auch hier keine Umweltgefährdung gegeben. Silikon wird von Wasser nicht ausgelaugt, nur mit einem für die Praxis nicht relevanten organischen Lösungsmittel ist eine Auslaugung möglich. Die Zusatzmittel Calciumstearat und Natriumoleat wurden bei keinem der durchgeführten Verfahren ausgelaugt.

Die Untersuchungen haben nachgewiesen, daß die verwendeten Zusatzmittel stabil in die Bindemittelmatrix eingebunden werden. Da die Hydrophobierungsmittel wasserabweisenden Eigenschaften haben, war hier eine Auslaugung auch nicht zu erwarten.

Aus Putzmörtel können, wie auch aus anderen mineralisch gebundenen Baustoffen, Schwermetalle und Salze ausgelaugt werden. An ausgewählten Proben erfolgten Untersuchungen auf Schwermetalle und einige andere Ionen, die der Klärung des Auslaugverhaltens hydrophobierter Mörtel dienen sollten. Dabei war auch von Interesse, ob Hydrophobierungsmittel durch Veränderung des Porenraums und der Hydrophobierung der Kapillarporen einen Einfluß auf das Auslaugverhalten haben können, bzw. eventuell die Auslaugung vermindern. Bezüglich der Auslaugung von Schwermetallen und anderen Salzen zeigen sich jedoch keine deutlichen Unterschiede bezüglich des Mechanismus und der Freisetzungsraten zwischen reinen Mörteln und Mörteln mit Hydrophobierungsmitteln. Die Lagerung der Proben vor der Auslaugung hingegen beeinflußt die Auslaugungsraten wesentlich. Carbonatisierte Mörtel mit einem dichteren Gefüge zeigen dabei geringere Auslaugraten. Die Freisetzung von Schwermetallen war aber aus allen untersuchten Mörteln sehr gering, so daß auch hier eine Gefährdung der Umwelt nicht zu befürchten ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, daß Zusatzmittel einen Einfluß auf die Erhärtungsprozesse, wie die Carbonatisierung, von Putzmörteln haben können. In Bezug auf die Wirksamkeit von Hydrophobierungsmitteln wurde nachgewiesen, daß sich bestimmte Lagerungsbedingungen (wie Wasserlagerung oder Bewitterung mit Schadgasen) negativ auf die Dauerhaftigkeit auswirken können. Bezüglich der Auslaugung von Zusatzmitteln wurde festgestellt, daß aufgrund des stabilen Einbaus, der wasserabweisenden Eigenschaften einiger Zusatzmittel und der geringen Konzentrationen, in denen sie in Werk trockenmörteln eingesetzt werden, eine Umweltgefährdung durch Auslaugung nicht gegeben ist.

Diese Dissertation wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e.V., Köln gefördert. Die Forschungsergebnisse sind in den Forschungsberichten 1/99 / M 011 i/e und 1/00 / M 16 e bei der Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V., Annastrasse 67 - 71, 50968 Köln veröffentlicht.

---

**9 Literaturverzeichnis**

- BAITALOW 1998 Baitalow, F.; Wolf, G.; Schmidt, H.-G.: Thermochemical investigations of calcium carbonate phase transitions , J. Thermal. Anal. 52 (1998), S. 5-16.
- BAUCHEMIE 1998 Deutsche Bauchemie: Modifizierte mineralische Mörtelsysteme und Umwelt, Sachstandsbericht, Pressehaus Blintz Verlag, Offenbach 1998.
- BAUCHEMIE 1999 Deutsche Bauchemie: Betonzusatzmittel und Umwelt, Sachstandsbericht, Baucom Verlag, Böhl-Iggelheim 1999.
- BLACHNIK 1999 Blachnik, B.; Knöfel, D.; Jensen, H.: Nachweis der Wirksamkeit und Beständigkeit von Zusatzmitteln im erhärteten Putzmörtel, Forschungsbericht Nr. 1/99 / M 011 i/e, Hrsg: Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V., AiF-Nr. 11104 N.
- BLACHNIK 2000 Blachnik, B.; Knöfel, D.: Wirksamkeit und Abbau von Hydrophobierungsmitteln im erhärteten Putzmörtel, Forschungsbericht Nr. 1/00 / M 016 e, Hrsg: Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V., AiF-Nr. 12128 N.
- BÖTTGER 1997 Böttger, K.-G.: Mörtel für die Erhaltung historischer Kalkputze, Dissertation Universität Weimar 1997.
- BRAMESHUBER 2000 Brameshuber, W.; Brockmann, J.; Rankers, R.: Emission von umweltrelevanten organischen Bestandteilen aus Betonen mit organischen Betonzusatzstoffen, Kurzberichte aus der Bauforschung 41 (2000), H. 3, S. 245-248.
- BREITENBÜCHER 1994 Breitenbücher, R.: Auslaugbarkeit von Beton – Prüfverfahren und Wertung von Versuchsergebnissen, Beton- und Stahlbetonbau 89 (1994), S. 237-243.
- BRUCHERTSEIFER 1995 Bruchertseifer, C.: Entwicklung eines Prüfkonzeptes der Langzeitwirkung von Hydrophobierungsmitteln, Diplomarbeit Universität Münster 1995.
- COTE 1985 Cote, P. L.; Constable, T.W.; Moreira, A.: An evaluation of cement-based waste forms using the results of approximately two years of dynamic leaching, Nuclear and waste management 7 (1987) Nr. 2, S. 129-139.

- 
- DIBT 1996 Deutsches Institut für Bautechnik (DIBT), Private Mitteilungen, 1996.
- DIN EN 196 Prüfverfahren für Zement  
Teil 1: Bestimmung der Festigkeit; Mai 1995  
Teil 6: Bestimmung der Mahlfeinheit; März 1990.
- DIN 1060 Baukalk  
Teil 1: Definitionen, Anforderungen, Überwachung; März 1995.
- DIN 1164 Zement  
Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen; Oktober 1994.
- DIN 18550 Putz  
Teil 1: Begriffe und Anforderungen; Januar 1985  
Teil 2: Putze aus Mörteln mit mineralischen Bindemitteln, Ausführung; Januar 1985.
- DIN 18555 Prüfung von Mörteln mit mineralischen Bindemitteln  
Teil 1: Allgemeines, Probennahme, Prüfmörtel; September 1982  
Teil 2: Frischmörtel mit dichten Zuschlägen; Bestimmung der Konsistenz, der Rohdichte und des Luftgehaltes; September 1982  
Teil 3: Festmörtel; Bestimmung der Biegezugfestigkeit, Druckfestigkeit und Rohdichte; September 1982  
Teil 7: Frischmörtel; Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens nach dem Filterplattenverfahren; November 1987  
Teil 8: Frischmörtel; Bestimmung der Verarbeitbarkeitszeit und Korrigierbarkeitszeit von Dünnbettmörteln für Mauerwerk; November 1987.
- DIN 38414 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S);  
Teil 4: Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser; Oktober 1984.
- DIN 52615 Wärmeschutztechnische Prüfungen; Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit von Bau- und Dämmstoffen; November 1987.
- DIN 52617 Bestimmung des Wasseraufnahmekoeffizienten von Baustoffen; Mai 1987.

- DIEM 1975 Diem, P.; Krehl, K.: Identifizierung und Klassifizierung von Betonzusatzmitteln mit der Infrarot-Analyse und anderen physikalischen und chemischen Untersuchungsmethoden, Teil 1 und 2, Betonwerk und Fertigteil-Technik (1975), H. 6, S. 299-302, H. 7, S. 341-345.
- EDWARDS zitiert in: Reul, H.: Handbuch Bauchemie, Verlag für chemische Industrie, H. Ziolkowsky KG, Augsburg 1991.
- EXNER 2000 Exner, K.: Bewitterung von Kalk- und Zementmörteln mit CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub>, Dissertation Universität-GH Siegen 2000.
- GAO 1999 Gao, X. F.; Lo, Y.; Tam, C. M.; Chung, C. Y.: Analysis of the infrared spectrum and microstructure of hardened cement paste, Cement and Concrete Research 29 (1999), S. 805-812.
- GAL 1996 Gal, J.-Y.; Bollinger, J.-C.; Tolosa, H.; Gache, N.: Calcium carbonate solubility: a reappraisal of scale formation and inhibition, Talanta 43 (1996), S. 1497-1509.
- GERDES 1995 Gerdes, A.; Wittmann, F. H.: Charakterisierung einer hydrophobierenden Maßnahme durch Anwendung der FT-IR-Spektroskopie, Internationale Zeitschrift für Bauinstandsetzen 1 (1995), S. 135-152.
- HAAG 1997 Haag, C.; Gerdes, A.; Wittmann, F.H.: Hydrophobierung des Betons – Ökologische und ökonomische Aspekte, Internationale Zeitschrift für Bauinstandsetzen 3 (1997), S. 293-313.
- HANEEF 1993 Haneef, S. J.; Jones, M. S.; Johnson, J. B.; Thompson, G. E.; Wood, G. C.: Effects of air pollution on historic buildings and monuments; European Cultural Heritage Newsletter on Research 7 (1993), S. 2-10.
- HESSE 1987 Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York 1987.
- HOHBERG 1996 Hohberg, I.; Müller, C.; Schießl, P.; Volland, G.: Umweltverträglichkeit zementgebundener Baustoffe, Sachstandsbericht, Deutscher Ausschuß für Stahlbeton – Heft 458, Beuth Verlag, Berlin, 1996.
- KNÖFEL 1982 Knöfel, D.: Baustoffkorrosion, Bauverlag, Wiesbaden 1982

- KNÖFEL 1993a Knöfel, D.; Eßer, G.: Einfluß unterschiedlicher Kohlendioxidkonzentrationen auf Zementmörtel, 3. Internationales Kolloquium Werkstoffwissenschaften und Bausanierung, Teil 3, Hrsg.: F. H. Wittmann, expert-verlag, Ehningen, 1993, S. 1408-1418.
- KNÖFEL 1993b Knöfel, D.; Schubert, P.: Handbuch Mörtel und Steiner-gänzungstoffe in der Denkmalpflege, Verlag Ernst & Sohn, Berlin 1993.
- KNÖFEL 1993c Knöfel, D.; Wang, J.-F.: Die Carbonatisierung der Schnellzemente und die Bildung der drei CaCO<sub>3</sub>-Modifikationen Calcit, Vaterit und Aragonit, Wissenschaftliche Zeitschrift der HAB Weimar 39 (1993), S. 225-229.
- KOTTAS 1964 Kottas, H.: Das Resonanzverfahren zur Messung mechanischer Schwingungen und Materialeigenschaften, Zeitschrift für Instrumentenkunde 72 (1964), S. 199ff.
- KRISTEN 1948 Kristen, Th.: Die Neufassung der Baukalknormen (DIN 1060), ZKG 1 (1948), S. 13-16.
- KROONE 1959 Kroone, B.; Blakey, F.A.: Reaction between carbon dioxide gas and mortar, J. Amer. Concr. Inst. 56 (1959/1960), S. 497-510.
- MILIZIA 1784 zitiert in: Rauschenbach, F.: Zur Wirkung und Bestimmung organischer Zusätze in Kalk- und Gipsmörteln-Analytische Untersuchungen, Dissertation HAB Weimar 1995.
- MOTZ 1991 Motz, H.: Bewertung der Umweltverträglichkeit von industriellen Nebenprodukten und Recyclingbaustoffen, Straße und Autobahn 7 (1991) S. 394-401.
- MÜLLER 1993 Müller, T.; Gerdes, A.; Wittmann, F. H.: Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit einer Hydrophobierung von Beton, 3. Internationales Kolloquium Werkstoffwissenschaften und Bausanierung, Teil 1, Hrsg.: F. H. Wittmann, expert-verlag, Ehningen, 1993, S. 476-493.
- NEY 1966 Ney, P.; Schimmel, G.: Der Einfluß der Erhärtingsbedingungen auf die Kristallisationsformen des Calciumcarbonats, Forschungsbericht NRW Nr. 1719, Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen 1966.

- 
- NEY 1967 Ney, P.: Die Erhärtung von Luftkalkmörteln als Kristallisationsvorgang, ZKG 20 (1967), S. 429-434.
- NIESEL 1971 Niesel, K.; Schimmelwitz, P.: Zur Kenntnis der Vorgänge bei der Erhärtung und Verwitterung von Dolomitmörteln, TIZ 95 (1971), S. 153-161.
- NIESEL 1979 Niesel, K.: Zur Verwitterung von Baustoffen in schwefeldioxidhaltiger Atmosphäre – Literaturdiskussion; Fortschritte der Mineralogie 57 (1979), S. 68-124.
- NOLL 1968 Noll, W.: Chemie der Silicone, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1968.
- PERSEKE 1982 Perseke, C.: Die trockene und feuchte Deposition säurebildender atmosphärischer Spurenstoffe, Dissertation Universität Frankfurt 1982.
- RAMACHANDRAN 1969 Ramachandran, V. S.: Applications of Differential Thermal Analysis in Cement chemistry, Chemical Publishing Company, New York 1969.
- RAUSCHENBACH 1993 Rauschenbach, F.: Zur Wirkung und Bestimmung organischer Zusätze in Kalk- und Gipsmörteln-Analytische Untersuchungen, Dissertation HAB Weimar 1995.
- REUL 1991 Reul, H.: Handbuch Bauchemie, Verlag für chemische Industrie, H. Ziolkowsky KG, Augsburg 1991.
- RIECKEN 1996 Riecken, B.; Schwamborn, B.: Behaviour of impregnated natural stones after different weathering procedures, Internationale Zeitschrift für Bauinstandsetzen 2 (1996), S. 101-116.
- RIETHMAYER 1968 Rietmayer, S.: Hydrophobierungsmittel für die Bauindustrie, DBZ 12 (1968) S. 2147-2174.
- RÖMPP 1995 Römpp Chemie Lexikon, Hrsg.: Falbe, J.; Regitz, M., Georg Thieme Verlag Stuttgart New York 1995.
- ROMBERG 1978 Romberg, H.: Zementsteinporen und Betoneigenschaften, Beton-Informationen 5 (1978), S. 50-55.
- ROTH 1982 Roth, M.: Silicate-Siliconharze-Silane-Siloxane, Silicon-Bautenschutzmittel für die Oberflächenimprägnierung von mineralischen Baustoffen, Baugewerbe 2 (1982), S. 38-42.

- 
- SCHIEBL 1995 Schießl, P.; Hohberg, I.: Umweltverträglichkeit von zementgebundenen Baustoffe – Untersuchungen zum Auslaugverhalten, Forschungsbericht Nr.414, Aachen 1995.
- SCHRÖDER 1962 Schröder, F.: Vaterit, das metastabile Calciumcarbonat, als sekundäres Zementsteinmineral; Tonindustriezeitung 86 (1962), H. 10, S. 254-260.
- SIMATUPANG 1975 Simatupang, M. H.: Zur Charakterisierung von Zementzusatzmitteln mit Hilfe der Gelchromatographie, Zement-Kalk-Gips (1975) 10, S. 427-431.
- SPANKA 1995 Spanka, G.; Thielen, G.: Untersuchungen zum Nachweis von verflüssigenden Betonzusatzmitteln und zu deren Sorptions- und Elutionsverhalten, Beton 5 (1995) S. 320-327.
- STARK 1995a Stark, J; Wicht, B.: Geschichte der Baustoffe, Schriften der Bauhaus Universität Weimar, Heft 99, Weimar 1995.
- STARK 1995b Stark, J; Wicht, B.: Dauerhaftigkeit von Beton, Schriften der Bauhaus Universität Weimar, Heft 100, Weimar 1995.
- STARK 1998 Stark, J; Wicht, B.: Anorganische Bindemittel, Schriften der Bauhaus Universität Weimar, Heft 109, Weimar 1998.
- STEPHAN 1999 Stephan, D.: Chrom, Nickel und Zink in Klinker und Zement - Einbau, Eigenschaftsänderung und Auslaugung, Dissertation Universität-GH Siegen 1999.
- TAYLOR 1990 Taylor, H. F. W.: Cement Chemistry, Academic Press, London 1990.
- WASHBURN 1921 Washburn, E. W.: The dynamics of capillary flow, The Physical Review, Second Series 17 (1921), S. 273-283.
- WEAST 1988 Handbook of Chemistry and Physics, 1<sup>st</sup> Student Edition, Hrsg.: Weast, R.C., CRC Press, Boca Raton 1988.
- WENDLER 1989 Wendler, E.; Sneathlage, R.: Der Wassereindringprüfer nach Karsten – Anwendung und Interpretation der Meßwerte, Bautenschutz+Bausanierung 12 (1989), S. 110-115.
- WISCHERS 1975 Wischers, G.; Krumm, E.: Zur Wirksamkeit von Betondichtungsmitteln, Betontechnische Berichte (1975), S. 279-282, 314-318, 351-355.

- 
- WOWRA 2000                      Wowra, O.; Setzer, M. J.; Palecki, S.: Über die metastabilen Calciumcarbonatmodifikationen bei Frost- und Frosttausalzbelastung, 14. Internationale Baustofftagung (ibausil), Weimar, Band 2, Hrsg.: F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität Weimar, Prof. Dr.-Ing. J. Stark, 2000, S. 709-718.

## 10 Anhang

Tabelle A1: Bindemittelanalysen mittels RFA

Hauptelemente	CI 90 K	CEM I 32,5 R H	CEM I 32,5 R N
	M.-%		
SiO <sub>2</sub>	1,00	18,31	19,13
TiO <sub>2</sub>	0,04	0,21	0,24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,27	5,30	5,06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,23	3,24	2,82
MnO	0,03	0,04	0,08
MgO	0,60	1,63	1,14
CaO	77,42	63,58	65,11
Na <sub>2</sub> O	0,02	0,19	0,05
K <sub>2</sub> O	0,03	1,66	0,58
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,05	0,16
H <sub>2</sub> O	15,90	0,55	0,48
Gebundenes H <sub>2</sub> O	1,52	0,42	0,41
CO <sub>2</sub>	2,14	2,31	1,84
SrO		0,28	
SO <sub>3</sub>	0,07	0,28	2,44
Summe	99,26	100,20	99,53

Tabelle A2: Spurenelementanalysen der Bindemittel mittels ICP-AES

Spurenelemente	CL 90 K	CEM I 32,5 R H	CEM I 32,5 R N
	mg/kg		
As	12,0		1,1
Cr	46,7	82,2	1,6
Pb	26,5	68,2	2,8
Cd	1,40	0,61	0,08
Cu	30,1	19,0	3,6
Ni	36,6	36,1	1,4
Tl	1,1	0,3	0,2

Tabelle A3: Phasengehalte der Bindemittel mittels XRD

Phase	CL 90 K	CEM I 32,5 R H	CEM I 32,5 R N
C <sub>3</sub> S		+++	+++
C <sub>2</sub> S		+++	+++
C <sub>3</sub> A		++	++
C <sub>4</sub> AF		+	+
Portlandit	+++		
Anhydrit		++	++
Calcit	+		

+++ = Hauptphase, ++ = Nebenphase, + = vorhanden, - = nicht nachweisbar

Tabelle A4: Reindichten und spezifische Oberflächen der Bindemittel

Bindemittel	Reindichte g/cm <sup>3</sup>	spez. Oberfläche (Blaine) cm <sup>2</sup> /g	spez. Oberfläche (Laser) cm <sup>2</sup> /g
CL 90 (K)	2,35		11300
CEM I 32,5 R (H)	3,15	2900	4100
CEM I 32,5 R (N)	3,15	3000	4400

Tabelle A5: Zusatzmittelkonzentrationen der hergestellten Mörtelmischungen

Zusatzmittel	Konzentration in M.-%		
	handelsüblich	5-fach	10-fach
Natriumoleat	0,3	1,5	3,0
Calciumstearat	0,3	1,5	3,0
Silicon	0,5	2,5	5,0

Tabelle A6: Zusatzmittelkonzentrationen der hergestellten Bindemittelmischungen für die FT-IR- und DTA-Untersuchungen

Zusatzmittel	Konzentration in M.-%			
	handelsüblich	5-fach	10-fach	20-fach
Natriumoleat	0,3	1,5	3,0	6,0
Calciumstearat	0,3	1,5	3,0	6,0
Silikon	0,5	2,5	5,0	10,0

Tabelle A7: Ergebnisse der Frischmörteluntersuchungen

Mischung	W/B-Wert	Rohdichte/ kg/dm <sup>3</sup>	LP-Gehalt/ Vol.- %	WRV/ %	Verarbeitbar- keitszeit/h
K	0,89	2,017	2,28	85,96	4
K-O	0,98	1,941	4,25	85,78	5,5
K-Si	0,86	1,967	4,75	88,02	2
K-St	0,95	1,972	3,23	87,42	2
K-LM	1,34	1,788	5,90	87,38	9
K-OLM	1,34	1,777	6,90	91,05	7,5
K-SiLM	1,24	1,797	6,45	92,68	8
K-StLM	1,30	1,805	5,60	90,25	7
KH	0,77	2,101	2,65	87,15	2
KH-O	0,81	1,940	5,80	85,14	3,75
KH-Si	0,73	1,982	6,93	86,03	3
KH-St	0,81	2,061	3,33	86,30	2
KH-LM	0,96	1,696	11,85	98,11	7
KH-OLM	1,13	1,726	10,10	96,23	9
KH-SiLM	1,07	1,725	9,48	96,08	7
KH-StLM	1,10	1,722	10,35	96,08	9
KN	0,77	2,086	3,38	87,53	3
KN-O	0,81	1,941	5,90	85,28	2
KN-Si	0,73	1,993	6,78	87,37	2
KN-St	0,80	1,937	6,8	82,81	6
KN-LM	0,98	1,762	10,25	97,72	6
KN-OLM	1,14	1,753	10,25	96,23	9,25
KN-SiLM	1,02	1,756	9,93	96,63	7
KN-StLM	1,11	1,712	10,55	95,21	8

Tabelle A8: Ergebnisse der Festmörteluntersuchungen nach Vorlagerung I

Mischung	1. Schwinden mm/m	$E_{\text{dyn}}$ N/mm <sup>2</sup>	$\beta_{Bz}$ N/mm <sup>2</sup>	$\beta_D$ N/mm <sup>2</sup>	$\beta_Z$ N/mm <sup>2</sup>	$\mu$ -Wert	$\omega$ kg m <sup>-2</sup> h <sup>-0,5</sup>
F	-13,80	3100	0,44	0,72	0,15	11,7	17,5
F-O	-17,56	5200	0,48	0,68	0,16	8,0	0,32
F-Si	-12,84	3400	0,35	0,70	0,26	11,1	2,54
F-St	-14,29	3300	0,36	0,67	0,16	9,5	0,7
F-LM	-28,79	1700	0,30	0,66	0,10	6,3	12,9
F-OLM	-30,39	3400	0,32	0,66	0,10	5,9	9,55
F-SiLM	-24,71	2200	0,37	0,85	0,09	7,0	7,05
F-StLM	-27,78	1700	0,36	0,55	0,11	7,2	1,8
KH	-0,70	8800	1,22	4,65	0,53	16,3	13,61
KH-O	-0,72	7000	1,07	4,26	0,56	15,4	0,4
KH-Si	-0,68	8400	1,12	5,06	0,58	17,7	2,41
KH-St	-0,77	6500	1,07	4,27	0,36	14,5	0,24
KH-LM	-1,11	2300	0,60	1,17	0,18	5,4	10,2
KH-OLM	-0,98	2200	0,53	1,09	0,20	6,2	1,88
KH-SiLM	-1,21	2400	0,49	1,27	0,22	6,6	4,24
KH-StLM	-1,29	2100	0,37	1,17	0,18	5,8	0,32
KN	-0,40	6100	0,87	3,60	0,33	13,3	11,31
KN-O	-0,71	6200	0,99	3,86	0,47	15,7	0,26
KN-Si	-0,71	6600	0,96	3,30	0,43	13,6	2,22
KN-St	-0,72	7100	1,09	3,72	0,41	13,7	0,2
KN-LM	-0,98	2700	0,61	1,40	0,21	7,2	9,2
KN-OLM	-1,01	2300	0,57	1,09	0,19	6,3	1,65
KN-SiLM	-0,92	2600	0,64	1,41	0,21	5,9	2,0
KN-StLM	-1,02	2100	0,51	1,12	0,19	6,3	0,41

Tabelle A9: Ergebnisse der Festmörteluntersuchungen nach Vorlagerung II

Mischung	1. Schwinden/ mm/m	$E_{dyn}$ N/mm <sup>2</sup>	$\beta_{Bz}/$ N/mm <sup>2</sup>	$\beta_D/$ N/mm <sup>2</sup>	$\beta_Z/$ N/mm <sup>2</sup>	$\mu$ -Wert	$\omega$ kg m <sup>-2</sup> h <sup>-0,5</sup>
K	-13,88	6100	0,7	2,6	0,4	11,5	16,20
K-O	-17,76	6200	0,7	2,4	0,2	7,5	0,15
K-Si	-12,98	8100	0,7	3,6	0,5	10,8	0,41
K-St	-14,84	4300	0,7	2,0	0,2	8,7	0,10
K-LM	-28,73	2300	0,3	1,0	0,2	7,1	9,2
K-OLM	-30,58	5400	0,4	1,3	0,2	6,0	5,59
K-SiLM	-24,81	4100	0,7	1,7	0,2	7,4	5,62
K-StLM	-27,52	2800	0,4	1,2	0,2	6,9	0,11
KH	-1,02	13200	2,7	13,6	1,1	13,4	11,90
KH-O	-0,92	9100	1,9	9,0	0,8	13,1	0,26
KH-Si	-0,91	11000	2,1	9,9	1,0	13,2	1,00
KH-St	-1,05	8700	1,6	8,8	0,5	13,2	0,40
KH-LM	-1,25	4300	1,1	2,6	0,3	5,6	11,4
KH-OLM	-1,54	3200	0,7	2,0	0,3	6,3	0,74
KH-SiLM	-1,72	3100	0,7	2,0	0,3	6,5	6,30
KH-StLM	-1,63	3100	0,7	2,0	0,3	5,9	0,40
KN	-0,83	11200	2,1	10,1	0,7	13,3	10,1
KN-O	-0,93	8200	1,3	7,6	0,7	14,7	0,30
KN-Si	-0,94	10300	1,7	8,0	0,7	12,6	2,4
KN-St	-1,17	7400	1,4	5,8	0,8	12,5	0,21
KN-LM	-1,16	4200	0,7	2,6	0,4	6,8	9,4
KN-OLM	-1,40	3100	0,6	1,7	0,3	6,3	0,77
KN-SiLM	-1,42	3300	0,7	1,9	0,2	5,8	6,8
KN-StLM	-1,51	2500	0,6	1,7	0,3	6,8	0,30

Tabelle A10: Wasseraufnahmekoeffizienten der Mörtel (Vorlagerung I)

Probe	Vorlagerung	90 d	365 d	90 d	365 d	90 d	365 d
		Normklima	Normklima	Wasser	Wasser	Bewitterung	Bewitterung
Wasseraufnahmekoeffizient/kg m <sup>-2</sup> h <sup>-0,5</sup>							
K	17,5	17,67	11,33	13,68	15,82	8,93	15,49
K-O	0,32	0,09	0,09	0,28	0,28	0,15	0,47
K-Si	2,54	2,17	1,25	4,29	4,48	0,9	8,19
K-St	0,7	0,24	0,13	0,27	0,18	0,1	0,09
K-OLM	9,55	7,64	7,4	0,14	0,91	0,09	1,59
K-SiLM	7,05	7,58	5,26	6,39	4,72	2,83	10,61
K-StLM	1,8	0,59	0,11	2,28	0,16	0,1	0,85
KH	13,61	11,46	13,33	6,44	8,09	11,83	12,45
KH-O	0,4	0,28	0,21	0,25	1,26	0,38	0,53
KH-Si	2,41	1,7	1,09	2,47	2,16	1,03	3,06
KH-St	0,24	0,8	0,2	0,78	0,3	0,27	0,26
KH-OLM	1,88	0,66	0,40	0,67	1,40	0,61	1,07
KH-SiLM	4,24	3,78	3,17	2,88	2,82	4,8	8,92
KH-StLM	0,32	0,18	0,23	0,71	1,08	0,69	0,81
KN	11,31	n.u.	11,45	n.u.	2,13	n.u.	12,07
KN-O	0,26	n.u.	0,12	n.u.	1,37	n.u.	0,60
KN-Si	2,22	n.u.	2,76	n.u.	3,46	n.u.	3,89
KN-St	0,2	n.u.	0,6	n.u.	0,59	n.u.	0,67
KN-OLM	1,65	n.u.	0,40	n.u.	2,39	n.u.	2,29
KN-SiLM	2,0	n.u.	2,84	n.u.	1,83	n.u.	5,76
KN-StLM	0,41	n.u.	0,17	n.u.	0,6	n.u.	0,81

n.u = nicht untersucht

Tabelle A11: Wasseraufnahmekoeffizienten der Mörtel (Vorlagerung II)

Probe	Vorlagerung	90 d	365 d	90 d	365 d	90 d	365 d
		Normklima	Normklima	Wasser	Wasser	Bewitterung	Bewitterung
Wasseraufnahmekoeffizient/kg m <sup>-2</sup> h <sup>-0,5</sup>							
K	16,20	11,71	12,79	9,40	11,22	6,72	12,81
K-O	0,15	0,14	0,1	0,06	0,12	0,11	0,48
K-Si	0,41	0,82	0,75	3,61	3,60	1,70	7,90
K-St	0,10	0,08	0,05	0,10	0,07	0,06	0,11
K-OLM	5,59	4,92	4,87	0,35	0,41	0,59	2,13.
K-SiLM	5,62	6,60	5,31	6,20	6,33	7,40	9,56
K-StLM	0,11	0,07	0,07	0,07	0,05	0,07	0,09
KH	11,90	11,95	11,98	2,80	10,00	11,62	12,14
KH-O	0,26	0,23	0,21	0,59	0,2	0,24	0,42
KH-Si	1,00	0,62	1,58	0,53	3,35	1,45	4,43
KH-St	0,40	0,16	0,18	0,23	0,27	0,24	0,29
KH-OLM	0,74	0,72	0,27.	0,59	0,67.	0,64	0,97
KH-SiLM	6,30	4,00	1,80	5,70	6,65	8,20	10,25
KH-StLM	0,40	0,18	0,18	0,31	0,64	0,40	0,66

Tabelle A12: Gesamtporositäten und Porenradienverteilung der Mörtel nach der Vorlagerung

Probe		Gesamtporosität Vol.-%	Luftporen Vol.-%	Kapillarporen Vol.-%	Gelporen Vol.-%	mittlerer Porenradius µm
Vorlagerung I	K	29,33	5,13	23,06	1,14	0,45
	K-O	32,34	4,67	26,04	1,66	0,66
	K-Si	29,71	4,01	23,91	1,79	0,49
	K-St	31,96	4,70	25,37	1,89	0,53
	K-ML	35,28	6,90	26,57	1,81	1,06
	K-OML	36,40	6,41	28,35	1,64	1,13
	K-SiML	34,09	8,08	24,47	1,53	1,04
	K-StML	34,81	6,46	26,73	1,61	1,05
Vorlagerung II	K	28,09	4,08	22,93	1,08	0,45
	K-O	31,09	7,24	22,39	1,45	0,68
	K-Si	27,25	4,39	21,60	1,27	0,44
	K-St	32,22	5,15	25,65	1,42	0,56
	K-ML	37,11	9,95	26,09	1,07	1,15
	K-OML	36,28	8,27	26,79	1,22	1,25
	K-SiML	34,65	10,22	23,01	1,43	1,08
	K-StML	36,56	7,33	27,94	1,29	1,08
Vorlagerung I	KH	26,21	3,26	19,95	3,00	0,27
	KH-O	29,32	4,31	22,50	2,50	0,44
	KH-Si	29,01	4,69	21,05	3,27	0,35
	KH-St	27,83	4,16	21,04	2,77	0,39
	KH-ML	37,58	9,54	26,00	2,04	1,27
	KH-OML	40,10	7,77	29,83	2,51	1,26
	KH-SiML	38,38	8,97	26,81	2,60	1,18
	KH-StML	39,40	9,49	28,13	1,78	1,53
Vorlagerung II	KH	24,22	2,89	18,57	2,75	0,32
	KH-O	27,67	6,67	17,78	3,23	0,39
	KH-Si	26,52	4,40	19,07	3,05	0,34
	KH-St	26,25	3,27	20,12	2,86	0,41
	KH-ML	36,74	9,05	25,72	1,98	1,36
	KH-OML	37,36	7,22	27,82	2,31	1,22
	KH-SiML	37,83	8,54	26,70	2,59	1,29
	KH-StML	39,34	9,25	27,52	2,58	1,16

Tabelle A13: Gesamtporositäten und Porenradienverteilung der Mörtel (Vorlagerung I) nach 365 d

		<b>Porosität [Vol.-%]</b>	<b>Luft- poren [Vol.-%]</b>	<b>Kapillar- poren [Vol.-%]</b>	<b>Gel- poren [Vol.-%]</b>	<b>mittlerer Porenradius µm</b>
Normklima	F	30,81	4,40	24,70	1,71	0,51
	F-O	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.
	F-Si	29,79	4,64	23,49	1,66	0,51
	F-St	32,06	4,68	25,67	1,71	0,55
	F-OML	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.
	F-SiML	35,03	8,76	24,69	1,58	0,96
	F-StML	36,83	8,27	27,02	1,54	1,08
Wasser	F	30,22	3,73	23,35	3,14	0,43
	F-O	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.
	F-Si	30,48	4,12	23,39	2,98	0,47
	F-St	32,35	4,01	25,20	3,15	0,47
	F-OML	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.
	F-SiML	36,59	9,73	24,07	2,79	1,01
	F-StML	36,76	7,91	25,77	3,08	1,07
Bewitterung	F	29,98	4,32	23,68	1,98	0,50
	F-O	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.
	F-Si	29,73	4,10	23,41	2,22	0,45
	F-St	29,11	3,95	23,41	1,75	0,50
	F-OML	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.
	F-SiML	34,36	8,48	23,57	2,31	0,98
	F-StML	34,01	7,64	24,04	2,34	1,09
Normklima	FH	26,64	3,96	20,05	2,63	0,37
	FH-O	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.
	FH-Si	29,21	4,81	21,23	3,17	0,39
	FH-St	27,55	4,27	19,97	3,31	0,39
	FH-OML	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.
	FH-SiML	38,32	9,83	25,52	2,97	1,04
	FH-StML	38,12	9,61	25,99	2,51	1,14
Wasser	FH	26,56	3,76	18,92	3,89	0,27
	FH-O	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.
	FH-Si	29,44	4,63	20,62	4,20	0,30
	FH-St	27,69	3,59	20,09	4,01	0,31
	FH-OML	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.
	FH-SiML	38,93	8,86	25,03	5,04	0,76
	FH-StML	40,36	9,85	27,31	3,20	1,22
Bewitterung	FH	25,28	2,98	19,36	2,94	0,34
	FH-O	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.
	FH-Si	27,92	4,58	20,18	3,16	0,38
	FH-St	25,19	3,12	17,91	4,16	0,32
	FH-OML	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.	w.n.u.
	FH-SiML	39,29	10,90	25,59	2,80	1,01
	FH-StML	38,44	8,70	26,16	3,59	0,95

w.n.u. = wurde nicht untersucht

Tabelle A14: Eluate aus dem DEV-S4-Verfahren

Probe		Ca	Na	K	SO <sub>4</sub>	Ba	As	Tl	Cr	Pb	Cd	Cu	Ni
		Gehalt in mg/l						Gehalt in µg/l					
Vorlagerung I	K	853	0,6	1,4	15	1,7	0,6	<0,5	5,9	0,5	<0,02	1,8	<0,02
	KH	739	3,3	49	13	0,6	0,5	<0,5	40	0,7	0,03	6,1	<0,02
	KN	784	1,8	15	16	0,7	0,3	<0,5	30	0,5	0,02	3,8	<0,02
	KH-O	757	22	65	14	0,6	0,6	0,7	48	1,0	0,03	7,0	7,0
	KH-Si	764	5,0	62	13	0,7	0,5	0,9	45	1,2	0,03	3,3	6,2
	KH-St	752	6,6	71	13	0,7	0,5	<0,5	45	0,1	<0,02	5,2	<0,02
Normklima	K	809	0,7	1,2	13	1,7	0,4	<0,5	3,0	0,3	<0,02	2,7	<0,02
	KH	497	2,2	26	7,7	0,4	0,6	<0,5	12	0,4	0,02	7,2	<0,02
	KN	674	0,9	6,3	11	0,6	0,2	0,9	23	0,4	0,02	9,1	<0,02
	KH-Si	605	2,8	35	9,6	0,5	0,9	<0,5	24	0,3	<0,02	6,9	<0,02
	KH-St	670	2,7	35	10	0,5	0,5	<0,5	5,9	1,0	0,02	1,0	<0,02
Wasser	K	811	0,9	1,4	13	0,9	0,3	<0,5	7,6	0,9	0,02	3,2	<0,02
	KH	772	0,6	4,1	13	0,5	0,6	0,6	55	0,5	0,02	13	<0,02
	KN	777	0,6	2,5	14	0,7	0,3	<0,5	30	0,7	0,04	4,3	<0,02
	KH-Si	738	0,5	3,9	12	0,5	0,3	<0,5	41	0,6	0,02	3,6	<0,02
	KH-St	753	0,4	2,4	12	0,5	0,9	<0,5	42	1,1	0,02	0,4	<0,02
Bewitterung	K	25	0,3	0,6	56	0,06	0,2	<0,5	0,4	0,	<0,02	0,3	<0,02
	KH	103	1,2	15	214	0,02	0,1	<0,5	9,7	0,1	<0,02	1,2	158
	KN	39	1,1	5,8	87	0,02	0,5	<0,5	6,0	0,6	0,03	5,0	<0,02
	KH-Si	65	1,0	11	142	0,02	0,4	<0,5	13	0,5	<0,02	5,6	<0,02
	KH-St	59	1,2	11	122	0,03	0,8	<0,5	31	<0,1	<0,02	3,5	<0,02

Tabelle A15: Eluate aus den Standtests

Probe	Ca	Na	K	SO <sub>4</sub>	Ba	As	Tl	Cr	Pb	Cd	Cu	Ni
	Gehalt in mg/l					Gehalt in µg/l						
K 1d	289	6,3	3,9	0,9	1,5	17,7	1,2	2,1	<0,2	<0,02	0,7	1,8
K 3d	168	2,3	17,3	0,8	0,3	2,02	0,6	3,4	0,3	<0,02	0,5	0,9
K 7d	316	10,2	3,7	1,1	2,3	8,0	0,6	3,4	<0,2	<0,02	<0,1	0,6
K 14 d	261	11,4	3,8	1,0	2,7	12,8	0,7	1,8	<0,2	<0,02	<0,1	0,8
K 28 d	527	4,1	2,2	1,4	2,0	4,4	<0,5	3,6	<0,2	<0,02	<0,1	0,9
KH 1d	96	7,6	105	1,7	0,1	0,8	<0,5	6,2	0,4	<0,02	0,1	0,6
KH 3d	114	5,3	54,5	0,2	0,1	2,0	<0,5	2,8	<0,2	<0,02	0,2	0,9
KH 7d	107	5,2	36,2	0,2	0,2	2,2	0,7	3,0	0,4	<0,02	0,3	1,0
KH 14 d	87	2,9	17,2	0,1	0,2	1,5	<0,5	1,8	0,5	<0,02	0,3	0,7
KH 28 d	106	2,0	9,7	0,1	0,3	1,7	<0,5	1,3	<0,2	<0,02	0,2	0,5
KN 1d	149	3,8	27,7	1,2	0,1	2,0	<0,5	4,2	0,4	<0,02	0,6	1,2
KN 3d	249	2,7	2,1	0,7	0,9	3,7	<0,5	1,7	<0,2	<0,02	0,4	0,8
KN 7d	180	2,5	14,9	0,9	0,3	3,1	<0,5	4,4	0,4	<0,02	0,4	0,7
KN 14 d	172	1,6	8,1	0,7	0,3	1,9	<0,5	3,3	0,5	<0,02	0,7	1,1
KN 28 d	152	1,4	5,3	0,5	0,4	1,9	<0,5	2,5	0,2	<0,02	0,6	1,1
KH-O 1d	77	29,5	84,1	4,9	0,1	1,6	<0,5	10,7	0,8	<0,02	0,4	1,4
KH-O 3d	76	5,3	16,0	0,4	0,1	2,1	<0,5	2,2	0,6	<0,02	0,4	1,2
KH-O7d	110	3,9	10,3	0,6	0,1	2,2	0,6	2,0	0,4	<0,02	0,6	0,9
KH-O 14 d	92	5,0	13,6	0,4	0,1	2,5	<0,5	2,2	0,3	<0,02	0,6	1,7
KH-O 28 d	133	5,5	13,1	0,6	0,2	1,6	<0,5	2,8	0,5	<0,02	1,6	3,3
KH-Si 1d	30	7,7	99,5	6,0	0,1	2,5	<0,5	6,7	<0,2	<0,02	1,0	3,2
KH-Si 3d	49	3,3	41,9	0,1	0,1	1,7	<0,5	1,3	0,4	<0,02	1,0	3,0
KH-SiI7d	63	4,3	39,7	0,1	0,1	1,8	<0,5	1,5	0,4	<0,02	1,1	1,7
KH-Si 14 d	76	3,7	24,4	0,2	0,1	2,6	0,5	1,7	<0,2	<0,02	1,1	2,1
KH-Si 28 d	100	2,9	13,5	0,3	0,2	1,7	<0,5	2,0	0,4	<0,02	1,3	2,2
KH-St 1d	75	6,5	80,7	3,4	0,1	2,3	0,6	6,1	0,4	<0,02	1,1	0,7
KH-St 3d	93	4,0	44,7	0,4	0,1	2,2	<0,5	1,8	0,3	<0,02	0,7	3,4
KH-St 7d	98	4,1	36,1	0,3	0,1	1,7	0,7	1,8	<0,2	<0,02	1,0	3,4
KH-St 14 d	95	6,4	25,1	0,4	0,8	16,7	0,6	1,6	<0,2	<0,02	0,3	1,5
KH-St 28 d	140	3,3	16,7	0,4	0,3	2,6	<0,5	2,4	1,1	<0,02	1,2	1,3

Gewichte der Normprismen in g: K 441,17; KH 493,01; KN 480,77; KH-O 404,14; KH-Si 462,14; KH-St 455,28