

1 Material und Methoden

Zur Untersuchung der OH⁻-Abgabe von unbehandelten und konditionierten Zementmörteloberflächen wurden Rohrabschnitte aus der Werksproduktion THYSSEN GUSS AG und Prüfkörper verwendet.

1.1 Herstellung der Rohrabschnitte

Bei den Rohrabschnitten handelte es sich um 20 - 30 cm lange Stücke aus ZM-Rohren verschiedener Produktionschargen mit Nennweiten zwischen DN 100 und 400. Die Rohrabschnitte wurden einseitig verschlossen, so daß sie eine Art Becher bildeten.

1.2 Herstellung der Prüfkörper

Für die Durchführung von umfangreichen Untersuchungen können technische Rohre aufgrund der Kosten und der nur in einem schmalen Bereich variierbaren physikalischen Eigenschaften nur in beschränktem Umfang eingesetzt werden. Man benötigt vielmehr Vorrichtungen im Labor- und halbtechnischen Maßstab, die einerseits eine große Anzahl unterschiedlicher Untersuchungen in kurzer Zeit ermöglichen, andererseits müssen diese Vorrichtungen den chemischen und physikalischen Eigenschaften von technischen ZM-Auskleidungen in der Praxis sehr nahe kommen. Die Verwendung von ZM-Prüfkörpern hatte gegenüber den Rohrabschnitten den Vorteil, daß die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Zementmörtels für die jeweiligen Untersuchungen besser vorgegeben werden konnten. Die zur Herstellung der Prüfkörper verwendeten Materialien sind in Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 7: Materialien zu Herstellung der Prüfkörper

Material	Herkunft
Zement	Wülfrather Hochofenzement
Sand	Quarzsand Haltener Quarzwerke H32 0,1 - 2 mm
Wasser	Trinkwasser Mülheim

Der Sand wurde mit dem Zement in einem entsprechend den jeweiligen Versuchsbedingungen definierten Verhältnis in einem Mischer vorgemischt. Je nach angestrebtem W/Z-Wert wurde Wasser zugegeben und die Mischung für 5 min gründlich durchmischt.

Jeweils 15 g dieses Mörtels wurden in 100 ml-Sarstedt®-Röhrchen gefüllt. Durch die hydrophobe Innenwand blieb diese über dem Zementmörtel mörtelfrei. Unmittelbar nach der Befüllung wurden die Röhrchen in einer Zentrifuge auf einen vorgegebenen g-Wert beschleunigt und für eine festgelegte Zeit geschleudert.

Nach dem Zentrifugieren wurden die Prüfkörper für 24 h bei 100 % rel. Luftfeuchte und anschließend für eine vorgegebene Zeit bei Raumtemperatur und normaler Raum-Luftfeuchte gelagert. Zur Beurteilung der Entmischung wurden die Prüfkörper aufgeschnitten und die Ausbildung der Schichten lichtmikroskopisch untersucht um festzustellen, ob sich eine Schlempe-, Fein- und Grobschicht gebildet hatte und wie dick diese jeweils war.

Einen schematischen Überblick über die Herstellung der Prüfkörper liefert Bild 3.

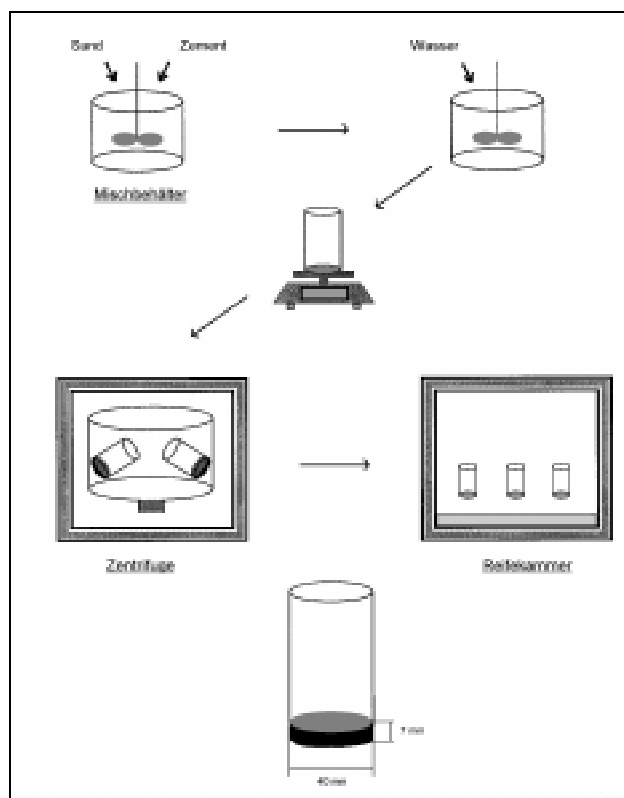


Bild 3: Schematische Herstellung der Prüfkörper

Durch Variation der einzelnen Herstellungsbedingungen (z.B. S/Z-Wert, W/Z-Wert, Zentrifugationsbedingungen) konnten Prüfkörper hergestellt werden, die in ihrer Zusammensetzung und in ihrem Aufbau entweder weitgehend der ZM-Auskleidung der Gußrohre entsprachen oder spezielle Eigenschaften, wie z.B. eine hohe Porosität besaßen. Für die Untersuchung des Einflusses des Prüfkörperdurchmessers auf die OH⁻-Abgabe wurden zusätzlich zu dem Standarddurchmesser von 40 mm noch Prüfkörper mit einem Durchmesser von 27, 56 und 90 mm hergestellt.

1.3 Konditionierung der Zementmörteloberflächen von Prüfkörpern und Rohrabschnitten

Im technischen Maßstab sind zwei Arten der Applikation des Konditionierungsmittels auf die ZM-Oberfläche denkbar:

1. Das Sprühen

Die Konditionierungslösung wird mittels einer Sprühlanze aufgebracht, die langsam durch das ZM-Rohr gezogen wird. Am Ende der Sprühlanze befindet sich ein 360°-Sprühkopf, der die Lösung über den gesamten Rohrradius verteilt.

2. Das Tauchen

Das ZM-Rohr wird für eine vorgegebene Zeit in eine Wanne gelegt, die mit der Konditionierungslösung gefüllt ist.

Beide Verfahren wurden im Labor durch folgende Arbeitsschritte (möglichst realitätsnah) simuliert:

Die Simulation des Sprühvorganges erfolgte durch Befüllen der Röhren, bzw. der einseitig verschlossenen Rohrabschnitte mit der Konditionierungslösung für 30 s und anschließendem Entleeren.

Um das Tauchverfahren zu simulieren, wurde die Konditionierungslösung in die Röhren, bzw. Rohrabschnitte gefüllt, die ZM-Oberfläche damit für eine vorgegebene Zeit überschichtet und dann ausgeschüttet.

Erste Versuche hatten gezeigt, daß es sinnvoll war, das Sprüh-Verfahren zu modifizieren, denn wurde die Konditionierungslösung in der Praxis, wie oben beschrieben, auf die ZM-Auskleidung gesprüht, kam es im Rohrscheitel und auf der Rohrsohle zu verschiedenen Eindringtiefen der Konditionierungslösung in die ZM-Oberfläche. Im Rohrscheitel wirkten nur die Kapillarkräfte, welche die Konditionierungslösung in die Zementmörtelkapillaren aufsteigen ließen. Auf der Rohrsohle lag hingegen nach dem Sprühvorgang ein Flüssigkeitsfilm auf. Durch das größere Angebot an Konditionierungslösung und den zusätzlichen hydrostatischen Druck des Flüssigkeitsfilms drang die Konditionierungslösung tiefer in den Zementmörtel ein als in den Rohrscheitel. Aus diesem Grund wurde bei einigen Versuchen ein drittes Verfahren angewendet. Hierbei wurde die Konditionierungslösung in die Sarstedt®-Röhrchen eingefüllt und sofort wieder ausgeschüttet. Die Röhrchen wurden dann auf den Kopf gestellt, so daß die Restflüssigkeit von der Zementmörteloberfläche ablaufen konnte. Auf diese Weise entsprachen sich die Kontaktzeiten zwischen der Konditionierungslösung und der Prüfkörperoberfläche bei den Laborversuchen und des Rohrscheitels in der Praxis.

1.4 Spülung nach der Konditionierung

Nachdem die Prüfkörper und die Rohrabschnitte konditioniert worden sind, erfolgte eine Spülung der ZM-Oberflächen. Hierzu wurde je nach Versuch Mülheimer Trinkwasser oder deionisiertes Wasser verwendet. Die Spülmenge und -zeit entsprach bei den Rohrabschnitten einem dreifachen Austausch des Rohrabschnittinhaltes. Damit wurde die in der Praxis vor der Inbetriebnahme einer neu verlegten Rohrleitung üblichen Spülmenge und -zeit simuliert. Für die Spülung der Prüfkörper wurde die Spülmenge und -zeit entsprechend dem für den jeweiligen Versuch eingestelltem Volumen/Oberflächenverhältniss R angepaßt.

1.5 Eingesetzte Konditionierungsmittel

Die eingesetzten Konditionierungsmittel lassen sich in zwei Gruppen aufteilen. Die Gruppe 1 besteht aus handelsüblichen Oberflächenabdichtungsmaterialien.

Hierbei wurden nur Materialien auf anorganischer Basis eingesetzt. Bei den in Tabelle 8 zusammengestellten Materialien handelt es sich um Beschichtungs- und Abdichtungssysteme, die von den Herstellern speziell für den Trinkwasserbereich angeboten werden. Diese Mittel haben die Wirkung einer undurchlässigen Schutzschicht.

Tabelle 8: Eingesetzte Konditionierungsmittel der Gruppe 1

Konditionierungsmittel	Hersteller	Herstellerbeschreibung
wasserdichter Zement (HAMMER, 1965)	eigene Herstellung	Zement/Soda/Salz
Nafufill KM 20 SP	MC-Bauchemie	mineralischer Ausbesserungsmörtel
Zentrifix TWS	MC-Bauchemie	zementgebundener Dichtschlamm
Vandex BB weiß	Vandex	zementgebundener Oberflächendichtungsschlamm
Vandex BB 75	Vandex	zementgebundener Oberflächendichtungsschlamm
Vandex Unimörtel	Vandex	zementgebundener Dichtungsmörtel
Vandex Mineralit	Vandex	flüssige Silicatbeschichtung
Silin [®] -GB	Van Baerle	flüssige Silicatbeschichtung
Silin AZ Fixativ	Van Baerle	Alkalisilicate
Silin-Murobetonal [®] BF	Van Baerle	Silicat-Betonschutzfarbe
Stocrete DS	StoCretec	Zementschlämme

Die Gruppe 2 der eingesetzten Reagenzien in Tabelle 9 unterscheidet sich von Gruppe 1 insofern, als diese Substanzen mit den Bestandteilen des Zementmörtels reagieren. Es bildet sich eine schwerlösliche Verbindung. Zusätzlich

sind in Tabelle 9 die angestrebten Fällungsprodukte angegeben, die zu einer Abdichtung der ZM-Oberfläche führen sollen.

Tabelle 9: Eingesetzte Konditionierungsmittel der Gruppe 2

Konditionierungsmittel	angestrebtes Fällungsprodukt
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Calciumphosphat
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	Calciumphosphat
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	Calciumphosphat
<i>technisches ortho</i> -Phosphat	Calciumphosphat
<i>technisches ortho-poly</i> -Phosphat	Calciumphosphat
2 Teile SiO_2 + 1 Teil Na_2O	Calciumsilicat
3 Teile SiO_2 + 1 Teil Na_2O (verschiedene pH-Werte)	Calciumsilicat
CO_2 (gasförmig)	Calciumcarbonat
CO_2 (fest)	Calciumcarbonat
1. CO_2 2. $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Calciumphosphat/ Calciumcarbonat
1. $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 2. CO_2	Calciumphosphat/ Calciumcarbonat
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + \text{NaF}$	Fluorapatit
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + \text{NaF} + \text{NaOH}$	Fluorapatit
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + \text{NaF} + \text{NaOH} +$ CaCl_2	Fluorapatit
1. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2. $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Hydroxylapatit

Zur Behandlung der ZM-Oberflächen mit den Konditionierungsmittel der Gruppe 2 wurden nicht nur einzelne Reagenzien, sondern auch Kombinationen davon eingesetzt. Außerdem wurden die ZM-Oberflächen zum Teil mehrfach konditioniert.

1.6 Bestimmung der OH^- -Abgabe

Für die Bestimmung der OH^- -Abgabe wurde eine *direkte* und eine *indirekte* Methode angewandt.

Für die direkte Bestimmung der OH⁻-Abgabe wurde das pH-Stat-Verfahren mit einem Titrino 718 von METROHM eingesetzt. Bei der *indirekten* Bestimmungsmethode wurde für die pH-Wert-gesteuerte Dosierung ein Dosimat 665 von METROHM verwendet. Die Temperatur wurde bei beiden Meßmethoden mit einem PT 100 von METROHM gemessen. Für die pH-Wert-Messung wurde entweder eine Einstabmeßkette 405-60-88TE-S7/120 von METTLER verwendet oder die FLUSHTRODE von HAMILTON. Beide Elektroden sind speziell für die pH-Wert-Messung in ionenarmen Wässern geeignet. Zur Kalibration der Elektroden wurden folgende Standards verwendet:

- pH-Standard 1 pH 6,88
(± 0,02 (20 °C) von MERCK)
- pH-Standard 2 pH 9,22
(± 0,02 (20 °C) von MERCK)

Die Titration des Testwassers bei der *indirekten* Bestimmung erfolgte mit folgendem Titrant:

- Salzsäure; $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$
(Titrisol[®] von MERCK)

Bei einer ZM-Oberfläche bestimmter Beschaffenheit und gegebener Fläche hängt die OH⁻-Abgabe vom Volumen des darüber stehenden Testwassers ab. Ändert sich bei gleichbleibender Oberfläche das Volumen des Testwassers, ändert sich auch die Konzentration der abgegebenen OH⁻-Ionen und folglich auch der pH-Wert des Testwassers. Um eine für alle Nennweiten, bzw. Volumen/Oberflächenverhältnisse vergleichbare Größe zu erhalten, wurde die volumenbezogene OH⁻-Abgabe (mmol/l) in eine flächenbezogene OH⁻-Abgabe (mmol/m²) normiert.

Die Umrechnung des bei der direkten Methode gemessenen pH-Wert-Anstiegs in die flächenbezogene OH⁻-Abgabe in mmol/m² erfolgte nach folgenden Gleichungen:

$$c_V(\text{OH}^-) = 10^{-(14-\text{pH}_t)} - 10^{-(14-\text{pH}_{t_0})} \quad (27)$$

$$c_o(\text{OH}^-) = \frac{c_v \cdot d \cdot 10^6}{4} \quad (28)$$

$c_v(\text{OH}^-)$ = volumenbezogene OH^- -Abgabe [mol/l]

$c_o(\text{OH}^-)$ = flächenbezogene OH^- -Abgabe [mmol/m²]

pH_t = pH-Wert gemessen im Testwasser nach der Meßzeit t

pH_{t_0} = pH-Wert eingestellt im Testwasser zum Zeitpunkt t = 0

d = Durchmesser der Rohrabschnitte [m]

Bei der *indirekten* Bestimmung der OH^- -Abgabe wurde die Menge an HCl, die benötigt wurde, um während der Messung einen konstanten pH-Wert zu halten, nach folgenden Gleichungen in den pH-Wert umgerechnet:

$$c_{\Delta t}(\text{OH}^-) = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot c(\text{HCl})}{V_{\text{Tw}}} \quad (29)$$

$$c_{t_0}(\text{OH}^-) = 10^{-(14 - \text{pH}_A)} \quad (30)$$

$$c_t(\text{OH}^-) = c_{t_0}(\text{OH}^-) + c_{\Delta t}(\text{OH}^-) \quad (31)$$

$$\text{pOH}^- = -\log c_t(\text{OH}^-) \quad (32)$$

$$\text{pH}_b = 14 - \text{pOH}^- \quad (33)$$

$c_{\Delta t}(\text{OH}^-)$ = in der Meßzeit t abgegebene Menge an OH^- -Ionen [mol/l]

$c_{t_0}(\text{OH}^-)$ = OH^- -Konzentration zum Zeitpunkt t = 0 [mol/l]

$c_t(\text{OH}^-)$ = OH^- -Konzentration am Ende der Meßzeit t [mol/l]

$c(\text{HCl})$ = HCl-Konzentration [mol/l]

pH_A = pH-Wert eingestellt im Testwasser zum Zeitpunkt t = 0

pH_b = berechneter pH-Wert im Testwasser nach der Meßzeit t

V_{HCl} = verbrauchtes Volumen an Titrant (HCl) [ml]

V_{Tw} = Volumen Testwasser [ml]

Zur Normierung der volumenbezogenen OH^- -Abgabe in eine flächenbezogene OH^- -Abgabe wurde pH_b in Gleichung 27 und 28 eingesetzt. Als Testwasser

wurde vollentsalztes Wasser verwendet, das mit verdünnter Natronlauge Titrisol[®] von MERCK $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ auf einen pH-Wert von pH 8,50 eingestellt wurde. Der pH-Wert wurde dabei so lange nachkontrolliert, bis er sich für 2 min nicht mehr änderte.

Nach Konditionierung (siehe Kapitel 5.3) und Spülung (siehe Kapitel 5.4) wurden die Rohrabschnitte mit dem Testwasser zu $\frac{3}{4}$ befüllt und der Start-pH-Wert kurz überprüft. Die Dauer der Überwachung des pH-Wertes (Stagnationszeiten) betrug je nach Versuchsbedingungen 6, 12, 24 oder 48 Stunden.

Bei der *direkten* Bestimmung der OH^- -Abgabe wurde das Testwasser bis unmittelbar vor der Messung nicht gerührt und der pH-Wert nach Ablauf der vorgegebenen Stagnationszeit gemessen.

Bei der *indirekten* Bestimmung der OH^- -Abgabe wurde ununterbrochen langsam gerührt und der pH-Wert während der Meßzeit mit einer 0,1 N HCl auf einen vorgegebenen pH-Wert (pH_A des Testwassers) konstant gehalten. Die Aufzeichnung des Tritrantenvolumens erfolgte innerhalb der ersten Stunde im 1-Minuten- und in den weiteren Stunden im 10-Minuten-Rhythmus.

Die OH^- -Abgabe der Prüfkörper wurde ausschließlich mit der *direkten* Methode bestimmt. Hierfür wurde eine definierte Menge an Testwasser in die Sarstedt[®]-Röhrchen mit den Prüfkörpern gefüllt. Um für Gußrohre verschiedener Nennweite repräsentative Ergebnisse zu erhalten, wurde das gleiche R (Volumen/Oberflächenverhältnis) eingestellt, wie es in den Gußrohren bestimmter Nennweite vorlag. Tabelle 10 zeigt die Testwasserfüllmengen und die Volumen/Oberflächenverhältnisse für die jeweiligen Gußrohrnennweiten. Der Radius der Prüfkörper betrug 40 mm.

Tabelle 10: Volumen/Oberflächenverhältnisse verschiedener Gußrohre und entsprechende Testwasserfüllmengen für die Prüfkörper

Gußrohr	Volumen/Oberflächenverhältnis R [cm]	Entsprechende Testwasserfüllmenge für die Prüfkörper [ml]
DN 100	2,5	31,4
DN 150	3,75	47,1
DN 200	5,0	62,8
DN 300	7,5	94,2
DN 400	10,0	125,7

Mit den verwendeten 100 ml-Sarstedt[®]-Röhrchen konnte kein R eingestellt werden, wie er dem eines Gußrohres mit der Nennweite DN 400 entspricht, da die erforderliche Testwasserfüllmenge mit 125,7 ml für die Sarstedt[®]-Röhrchen zu groß war. Außerdem war es unmöglich, eine pH-Wert-Messung in einem 100 ml-Sarstedt[®]-Röhrchen durchzuführen, wenn die Testwasserfüllmenge dem R eines Rohres DN 100 entsprach. Eine Testwasserfüllmenge von 31,4 ml war mit einer Füllhöhe von 2,5 cm zu niedrig, um die verwendete Elektrode einsetzen zu können, für die aufgrund der Bauart eine Mindestfüllhöhe von 3 cm erforderlich war. Durch diese technisch bedingten Einschränkungen konnten mit den 100 ml-Sarstedt[®]-Röhrchen nur Volumen/Oberflächenverhältnisse eingestellt werden, die Gußrohrnennweiten von DN 150 bis 300 entsprachen. Anschließend wurde das Testwasser in die Röhrchen mit den Prüfkörpern eingewogen, die Röhrchen mit einem Deckel verschlossen und für die vorgegebene Zeit stengelassen. Das Verschließen der Prüfkörper war notwendig, damit sich während der Versuchszeit kein CO₂ aus der Atmosphäre in dem Testwasser löste. Zur pH-Wert-Messung wurden die Elektrode und der Temperaturfühler an einem speziell dafür präparierten Deckel befestigt und auf das Röhrchen gesteckt. Unmittelbar vor der Messung wurden die Röhrchen geschwenkt.

1.7 Bestimmung der Struktur von Zementmörtel

In der Literatur finden sich verschiedene Hinweise darauf, daß das Transportverhalten von Flüssigkeiten und darin gelösten Ionen im Beton und im Zementmörtel von der Struktur des Betons oder Zementmörtels abhängig ist (FEHLHABER, 1994; PASCHMANN et al., 1995). Aus diesem Grund wurde in verschiedenen Versuchen untersucht, inwieweit sich die Permeabilität, die Gesamtporosität und die Dichte des Zementmörtels auf das Transportverhalten der Konditionierungslösung in den Zementmörtel hinein und auf die Diffusionsgeschwindigkeit der OH⁻-Ionen aus dem Zementmörtel heraus auswirken.

1.7.1 Bestimmung der Permeabilität von Zementmörtel

Die Bestimmung der Permeabilität wurde nur bei den Prüfkörpern durchgeführt und erfolgte mit der im Bild 4 gezeigten Versuchsanordnung. Dafür wurde der Boden des 100 ml-Sarstedt[®]-Röhrchens abgefräst, so daß das oben eingefüllte Wasser unten ablaufen konnte. Während des Erhärtungsvorganges schrumpft Zementmörtel geringfügig. Damit das Wasser nicht zwischen der Grenzfläche Zementmörtel/Röhrchenwand durchsickert, wurde dieser Bereich mit Lack abgedichtet.

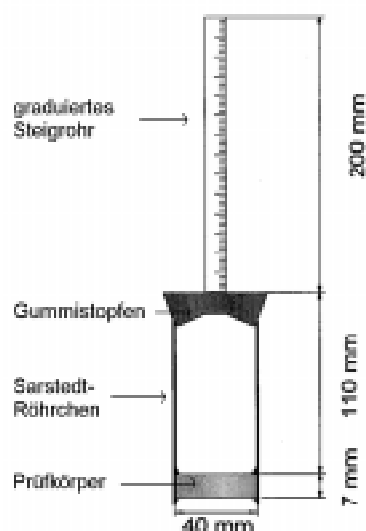


Bild 4: Versuchsanordnung zur Bestimmung der Permeabilität des Zementmörtels

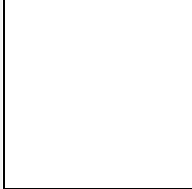
Nun wurde das Röhrchen mitsamt dem skalierten Steigrohr mit Wasser (Trinkwasser Mülheim) gefüllt. Der Gummistopfen, der das Sarstedt®-Röhrchen oben abdichtete, war auf der Unterseite von außen nach innen konisch ausgehöhlt, so daß ein luftblasenfreies Auffüllen mit Wasser möglich war. Unmittelbar anschließend wurde die Zeit gemessen, die das Wasser vom Zeitpunkt des Einfüllens bis zum Erreichen der Prüfkörperunterseite benötigte. Von diesem Zeitpunkt an wurde kontinuierlich die durch den Prüfkörper permeierende Wassermenge in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen.

1.7.2 Bestimmung der Gesamtporosität ϕ

Die Gesamtporosität ϕ wurde über die maximale Wasseraufnahme der Prüfkörper bestimmt. Mit dieser Methode konnten alle Poren erfaßt werden, die auch von dem in den ZM-Rohren transportierten Medium Wasser erreicht werden.

Zur Bestimmung der Gesamtporosität wurden die Prüfkörper von unten mit Flüssigkunststoff abgedichtet. Damit konnte das Wasser nur in einer Richtung, von der Feinschicht zur Grobschicht, in den Prüfkörper eindringen. Nachdem der Lack ausgehärtet war, wurden die Prüfkörper bei 105 °C im Trockenschrank über 2 Tage getrocknet. Nach dem Abkühlen der Prüfkörper wurde die Trockenmasse m_{tr} bestimmt. Anschließend wurden die Prüfkörper mit Wasser gesättigt. Hierzu wurden die Proben in einem geeigneten Evakuierungsgefäß mit Wasser bedeckt. Zur Entfernung der Luft aus den Kapillarporen wurde mittels einer Ölpumpe ein Vakuum von 10^{-3} bar erzeugt. Um sicher zu gehen, daß die Kapillarporen vollständig mit Wasser gefüllt wurden, wurden die Prüfkörper in einem Behälter anschließend noch 2 Tage lang unter Wasser mit einem Druck von 50 bar gelagert. Nach dem Entleeren des Behälters wurde der auf der Prüfkörperoberfläche anhaftende Wasserfilm mit einem Papiertuch abgetupft. Zum Schluß wurden die Prüfkörper gewogen, um die Naßmasse $m_{naß}$ zu bestimmen.

Zur Bestimmung der Tauchmasse m_{tauch} wurde das Gewicht der wasser-
gesättigten Prüfkörper mittels einer hydrostatischen Waage bestimmt. Die
Gesamtporosität ließ sich nun mit folgender Gleichung ermitteln:

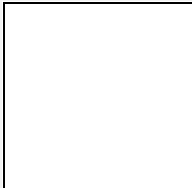


(34)

- $m_{\text{naß}}$ = Masse des wassergesättigten Prüfkörpers [g]
- m_{tr} = Masse des trockenen Prüfkörpers [g]
- m_{tauch} = Tauchmasse des Prüfkörpers [g]

1.7.3 Bestimmung der Rohdichte r_{roh}

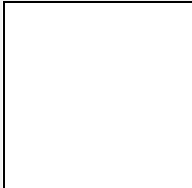
Die Rohdichte r_{roh} der Prüfkörper läßt sich mit den nach Kapitel 5.7.2 ermittelten
Massen nach folgender Gleichung berechnen:



(35)

1.7.4 Bestimmung der Reindichte r_{rein}

Die Reindichte r_{rein} der Prüfkörper läßt sich mit den nach Kapitel 5.7.2 und 5.7.3
ermittelten Gesamtporositäten und Rohdichten berechnen.



(36)

1.8 Aufschluß des Zements

Für den Aufschluß des Zements wurden 0,5 g im Becherglas mit 25 ml vollentsalztem Wasser dispergiert, mit 5 ml HNO₃ konz. verrührt und abgedeckt 15 min lang in einem Dampfbad bei einer Temperatur kurz vor dem Siedepunkt digeriert. Durch ein mitteldichtes Filterpapier wurde die Dispersion heiß in einen 100 ml Meßkolben filtriert und der Filter mit heißer, verdünnter HNO₃ (1:99) gewaschen.

1.9 Aufschluß des Zementmörtels

Der Aufschluß des Zementmörtels aus der Fein- bzw. Grobschicht erfolgte in Anlehnung an die DEV S 7. Dazu wurden 0,5 g des Zementmörtels mit 17 ml HCl konz. und 6 ml HNO₃ konz. versetzt und 2 Stunden unter Rückfluß bis zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde durch ein mitteldichtes Filterpapier filtriert, der Filter mit heißer verdünnter HNO₃ (1:99) gewaschen und das Filtrat in einen 250 ml Meßkolben überführt.

1.10 Bestimmung der Ca²⁺-Konzentration

Die Calcium-Konzentrationen wurden mit einem ICP-Massenspektrometer ELAN 5000 von PERKIN ELMER in Anlehnung an DIN 38406 - E29 bestimmt.

1.11 Bestimmung der Al³⁺-Konzentration

Die Aluminium-Konzentrationen wurden analog zur DIN 38406-E19-3 atomabsorptionsspektroskopisch mittels Graphitrohrtechnik und einem Spektrometer Zeemann 5100 von PERKIN ELMER bestimmt.

1.12 Bestimmung der Na⁺-Konzentration

Die Natrium-Konzentrationen wurden atomemissionsspektroskopisch in Anlehnung an DIN 38406-E14 mit einem Spektrometer Zeemann 5100 von PERKIN ELMER bestimmt.

1.13 Bestimmung der K⁺-Konzentration

Die Kalium-Konzentrationen wurden atomabsorptionsspektroskopisch in Anlehnung an DIN 38406-E13 mit einem Spektrometer Zeemann 5100 von PERKIN ELMER bestimmt.

1.14 Bestimmung der SiO₂-Konzentration

Die Si-Konzentrationen wurden atomemmissionsspektroskopisch in Anlehnung an DIN 38406-E24 mit einem ICP Plasma 400 von PERKIN ELMER bestimmt. Anschließend wurde die Si-Konzentration in SiO₂ umgerechnet.

1.15 Bestimmung des *ortho*-Phosphats

Die *ortho*-Phosphat-Konzentrationen wurden zum Teil mit einem CFA (Continuous Flow Analyzer) von SKALAR, zum Teil mit einem Dr. Lange-Küvetten-Test[®] LCK 349 nach der Molybdänblau-Methode bestimmt.

1.16 Bestimmung der Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit der verschiedenen Testwässer wurde in Anlehnung an DIN 38404-C8 mit einem Leitfähigkeitsmeßgerät LF 535 von WTW, kombiniert mit einem Temperaturfühler TFK 503 von WTW, bestimmt. Als Leitfähigkeitsmeßzelle wurde eine LTA 1 von WTW verwendet.

1.17 Durchführung des Phenolphthaleintests

Um die Bereiche des Zementmörtels mit hoher Alkalität sichtbar zu machen, wurde eine Phenolphthaleinlösung (0,1 % in Ethanol) auf die Oberfläche frischer Bruchstellen aufgesprüht. Der Farbumschlag von farblos nach rot liegt bei Phenolphthalein bei pH 8,2 - 9,8 (KÜSTER & THIEL, 1982).

1.18 Herstellung und Analyse verschiedener Fällungsprodukte

1.18.1 Fällungsversuche

Für die Herstellung der Calciumphosphate wurde eine gesättigte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung eingesetzt. Hierfür wurden 5 g fein zermahlene CaO in 1 l Deionat suspendiert und drei Tage stehen gelassen. Die Lösung wurde dann durch ein doppeltes $0,80 \mu\text{m}$ Filter von SARTORIUS druckfiltriert und der Ca^{2+} -Gehalt im Filtrat mittels ICP-MS bestimmt. Aus dem Meßwert wurde die $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Konzentration der Lösung berechnet.

Die Phosphatlösungen wurden jeweils aus $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ mit einer Konzentration von $\alpha(\text{PO}_4^{3-}) = 30 \text{ mmol}$ hergestellt.

Zur Herstellung von Fällungsprodukten aus Calcium und Phosphat wurden 500 ml der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung jeweils mit 500 ml einer der Phosphatlösungen versetzt und unter Rühren und bei Raumtemperatur 30 min lang stehen gelassen. Anschließend wurde das Fällungsprodukt über ein Blaubandfilter abfiltriert und 5 mal mit Deionat gewaschen, um Rückstände der Fällungsmittel zu entfernen. Um die Ausbeute des jeweiligen Fällungsproduktes zu bestimmen, wurde der Calcium- und der Phosphatgehalt des Filtrats (ohne das Waschwasser) und des Fällungsproduktes bestimmt.

1.18.2 Bestimmung der Löslichkeit der Fällungsprodukte

Zur Bestimmung der Löslichkeit der Fällungsprodukte wurde eine definierte Stoffmenge in ein 100 ml-Sarstedt®-Röhrchen eingewogen und mit exakt 50 ml entgastem Deionat aufgefüllt. Der Raum über dem Deionat wurde mit Stickstoff befüllt und das Sarstedt®-Röhrchen sofort mit einem Schraubverschluß dicht verschlossen. Die Röhrchen wurden waagrecht auf einen Probenschüttler befestigt und langsam mit einer Frequenz von 1 sec^{-1} 24 h lang geschüttelt. Anschließend wurde der Überstand über ein $0,80 \mu\text{m}$ Filter abfiltriert und im Filtrat die Calcium- und die Phosphatkonzentration bestimmt.

1.18.3 Herstellung von Hydroxylapatit

Das Hydroxylapatit wurde in Anlehnung an die Arbeitsvorschrift von HAYEK & STADELMANN (1955) hergestellt: 98,35 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und 12,35 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ wurden jeweils in 500 ml CO_2 -freiem, vollentsalztem Wasser gelöst. Die $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -Lösung wurde im Verhältnis 1:2 mit Deionat verdünnt und mit verdünnter NaOH ein pH-Wert von 11 eingestellt. 500 ml $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung wurden vorgelegt und über einen Zeitraum von ca. 30 min wurden dann langsam 500 ml der $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -Lösung zugetropft. Während der Zugabe wurde die Vorlage ständig mit N_2 durchströmt, damit sich kein CO_2 aus der Atmosphäre lösen konnte. Anschließend wurde die Lösung 4 h unter Rückfluß gekocht und zum Altern des Niederschlags 48 h stehen gelassen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit CO_2 -freiem Wasser gewaschen und getrocknet. Der Nachweis des Hydroxylapatits erfolgte mittels röntgendiffraktometrischer Messungen.

1.19 IR-Spektroskopische Untersuchungen

Für die IR-Spektroskopischen Untersuchungen der Zementmörtelproben wurden aus den Rohrabschnitten mittels einer Trennscheibe 100×100 mm große Segmente herausgetrennt. Von diesen Segmenten wurden mit einem Diamanthobel die Schlempe- und die Feinschicht in 0,1 mm Schritten abgeschabt. Dies geschah unter einer Stickstoffdusche, um CO_2 von den Zementmörtelschichten fernzuhalten. Da nicht verhindert werden konnte, daß Quarzsand durch den Diamanthobel zum Teil als ganzes Korn aus der Zementmörtelprobe gerissen wurden, wurden die Pulverproben aus den jeweiligen Schichten mit einer Planetenmühle von FRITSCH zerkleinert. Durch die Auswahl einer entsprechenden Anzahl Kugeln mit einem festgelegten Durchmesser konnten die Proben auf einen Korndurchmesser $< 20 \mu\text{m}$ zerkleinert werden. Auch hierbei wurde auf CO_2 -Ausschluß geachtet, indem die Mörserschalen mit Kugeln und Probematerial mit Stickstoff gespült wurden. Für die IR-Spektroskopischen Untersuchungen wurden unter einer Stickstoffdusche KBr-Preßlinge mit einem Probeanteil von ca. 0,1 % angefertigt. Die IR-

Messungen wurden mit einem FTIR-Spektroskop IFS 88 von BRUKER in einem Wellenzahlbereich von 600 - 4000 cm^{-1} durchgeführt.

1.20 Röntgendiffraktometrische und EDX/WDX-Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Ein Teil der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen, der EDX-Rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen (**e**lectron **d**ispersive **x**-ray) und die mineralogische Mikroskopie wurden am DEUTSCHEN INSTITUT FÜR FEUERFEST UND KERAMIK GMBH (DIFK) in Bonn, der andere Teil und die gesamte WDX-Rasterelektronenmikroskopischen (**w**avelength **d**ispersive **x**-ray) Untersuchung wurden im Fachbereich Werkstofftechnik der Gerhard-Mercator-Universität - GH- Duisburg durchgeführt.

Für die REM-Untersuchungen an der Universität Duisburg wurden von den verschiedenen Schichten des Zementmörtels Proben entnommen und entsprechend den Angaben in Kapitel 5.18.3 aufbereitet. Die Diffraktogramme wurden mit einem Pulverdiffraktometer von SIEMENS in einem 2-Theta-Winkelbereich von 0 bis 50° (\cong 8,0 bis 1,65 Ångström) aufgenommen.

Für die Langzeit-Röntgendiffraktometrie-Aufnahmen am DIFK wurden von der Zementmörtelinnenoberfläche Proben entnommen, im Achatmörser zerkleinert und in eine dünne Lackschicht eingebettet (KÖRBER & PÖTSCHKE, 1997).

Für die EDX/WDX-Rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen an der Universität Duisburg wurden aus den Rohrabschnitten mit einer Trennscheibe 100x100 mm große Segmente geschnitten und die Zementmörtelbeschichtung vorsichtig in einem Stück vom Gußrohr getrennt. Aus dieser Zementmörtelbeschichtung wurden ca. 10x10 mm große Stücke herausgebrochen und in einem Epoxid-Harz eingebettet. Nach dem Erhärten wurden die Proben quer zur Schichtung geschliffen. Die verwendeten Schleifpapiere bzw. Schleifpasten hatten bei der Endpolitur eine Körnung von 1 μm . Zur Untersuchung mit dem EDX/WDX-Rasterelektronenmikroskop wurden die Proben mit Kohlenstoff oder Gold gesputtert.

1.21 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen

Für die pulverdiffraktometrischen Untersuchungen wurden Proben von behandelten und unbehandelten ZM-Oberflächen entnommen. Dazu wurden Segmente aus den Rohrabschnitten herausgeschnitten und der Zementmörtel vom Eisenwerkstoff getrennt. Die Proben aus verschiedenen Schichttiefen wurden in einem Mörser pulverisiert, homogenisiert und bis zur Messung unter Inertgas aufbewahrt. Die so aufbereiteten Proben wurden mit einer Schichtdicke von 1 mm auf den Probehalter aufgetragen und mit einem Pulverdiffraktometer von SIEMENS in einem Winkelbereich von 10 bis 50° vermessen.

