

# 1 Ergebnisse

In den folgenden Kapiteln wurde zuerst die Frage geklärt: Sind die im Labor hergestellten ZM-Prüfkörper in ihrer chemischen Zusammensetzung und ihren chemisch-physikalischen Eigenschaften den in der Praxis hergestellten technischen ZM-Auskleidungen ähnlich und wenn nicht, wie kann man durch Variation verschiedener Parameter, wie z.B. Mischungsverhältnisse oder Schleuderbedingungen während der Herstellung im Labor die Ähnlichkeit vergrößern? Weiter wurden die Einflüsse der chemischen Zusammensetzung und der chemisch-physikalischen Eigenschaften von ZM-Oberflächen auf die OH<sup>-</sup>-Abgabe untersucht. Dabei wurden sowohl unbehandelte als auch behandelte ZM-Oberflächen verwendet. Ein Schwerpunkt der folgenden Untersuchungen lag in der gezielten Herstellung einer Hydroxyl- bzw. Fluorapatit- oder einer Carbonatschutzschicht auf der ZM-Oberfläche sowie die anschließende Untersuchung der Wechselwirkungen der behandelten ZM-Oberfläche mit dem Testwasser. Dabei galt der OH<sup>-</sup>-Abgabe und der Phosphatrücklösung (im Fall der Hydroxyl- bzw. Fluorapatitschutzschicht) besonderes Interesse. Um die Vorgänge innerhalb der ZM-Schicht während der Konditionierung zu beschreiben, wurden die Struktur- und Phasenänderungen mit Hilfe spektroskopischer, rasterelektronenmikroskopischer und diffraktometrischer Methoden genauer untersucht.

## 1.1 Versuche zur Herstellung von ZM-Prüfkörpern und deren Vergleich mit ZM-Beschichtungen technischer Rohre

Neben der Zusammensetzung des verwendeten Zementmörtels war bei der Herstellung der Prüfkörper auch die bei der technischen ZM-Auskleidung zu beobachtende Entmischung des Zementmörtels zu berücksichtigen. Diese Entmischung hat einen entscheidenden Einfluß auf das Verhalten einer frisch hergestellten ZM-Oberfläche im Kontakt mit Trinkwasser. Die Ausbildung der Schichten ist abhängig von verschiedenen Parametern. Dabei spielt nicht nur die chemische Zusammensetzung, bzw. das Mischungsverhältnis Zement/Zu-

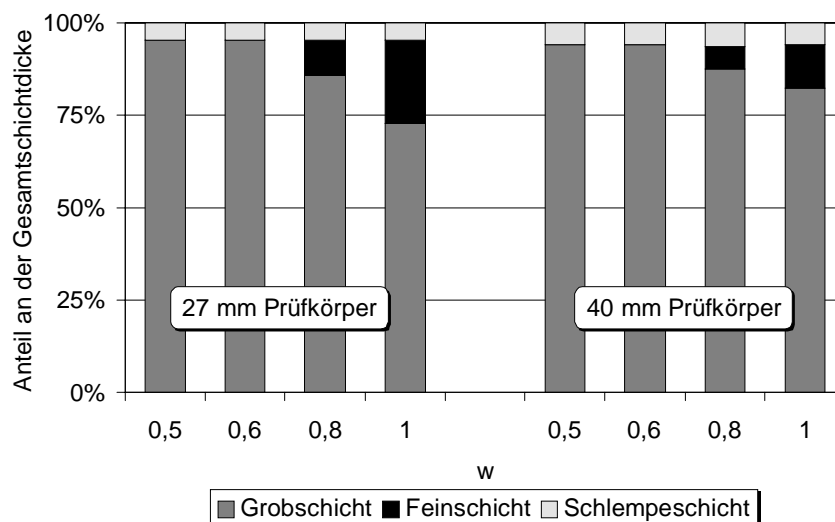
schlag/Wasser im Zementmörtel eine Rolle, sondern auch die physikalisch-mechanischen Bedingungen während des Schleudervorganges.

In den folgenden Kapiteln sind die hierzu durchgeführten Versuchsreihen aufgelistet. Variiert wurden dabei der W/Z-Wert  $\omega$ , die relative Zentrifugalbeschleunigung (RZB), die Dauer der jeweils eingestellten RZB und  $\Delta RZB/\Delta t$  („Rampe“).

### 1.1.1 Variation des W/Z-Wertes

Der W/Z-Wert  $\omega$  des Zementmörtels wurde von 0,5 bis auf 1,0 erhöht. Die Einwaagen an frischem Zementmörtel wurden so gewählt, daß nach dem Erhärten des Mörtels eine der ZM-Auskleidung entsprechende Schichtdicke von etwa 6-9 mm erreicht wurde. Weil die Schichtdicken in den ZMA variieren, wurden die Dicken der einzelnen Unterschichten nicht in absoluten Maßen angegeben, sondern, um eine Vergleichbarkeit zwischen Prüfkörper und technischer ZM-Auskleidung herzustellen, in relativen Anteilen an der Gesamtschichtdicke.

Bild 5 zeigt für die beiden Prüfkörperarten (27 mm und 40 mm-Durchmesser) die relativen Anteile der Schlempe-, Fein- und Grobschicht an der Gesamtschichtdicke in Abhängigkeit des W/Z-Wertes  $\omega$ .



---

**Bild 5: Anteil der jeweiligen Schicht an der Gesamtschichtdicke bei verschiedenen W/Z-Werten  $\omega$  und unterschiedlichen Prüfkörperdurchmessern**

Die Gesamtschichtdicke aller Prüfkörper betrug im Mittel 8,9 mm mit einer Streuung von  $\pm 0,6$  mm. Eine geringere Streuung ließ sich aufgrund der wechselnden Ansätze und Herstellungsbedingungen der Prüfkörper (W/Z-Wert, später auch Zentrifugationsdrehzahlen und Zentrifugationszeiten) nicht erreichen.

Bild 5 zeigt, daß es bei allen untersuchten W/Z-Werten zu einer Entmischung in eine Schlempe- und eine Grobschicht gekommen ist. Eine Entmischung in drei Unterschichten, wie sie auch bei den technischen ZM-Auskleidungen zu sehen ist, findet erst bei einem W/Z-Wert von mindestens 0,8 statt. Die Schlemmeschicht liegt mit Anteilen von 4 bis 5 % an der Schichtdicke über dem Bereich von ca. 1 %, in dem sich die Schlemmeschichten der technischen ZM-Auskleidungen bewegen. Der Anteil dieser Schicht bleibt auch bei steigendem W/Z-Wert unverändert.

Der Vergleich der Feinschicht zeigt, daß sich bei den 27 mm-Prüfkörpern mit 9 bis 23 % eine dickere Feinschicht ausbildet als bei den 40 mm-Prüfkörpern mit 6 bis 11 %. Die Feinschicht nimmt bei den technischen ZM-Auskleidungen einen Anteil von 12 bis 20 % der Schichtdicke ein. In diesen Bereich gelangt man bei der Herstellung von Prüfkörpern nur mit W/Z-Werten von 1,0. Das bedeutet, daß man bei der Prüfkörperherstellung von den bei den technischen ZM-Auskleidungen angewendeten W/Z-Werten von 0,5 abweichen muß. Nur so läßt sich ein Prüfkörper herstellen, dessen Schichtaufbau weitgehend dem von technischen ZM-Auskleidungen entspricht.

Die Ausbildung von drei Schichten bei höheren W/Z-Werten war zu erwarten, da mit steigendem Anteil Wasser die Sand- und Zementbestandteile besser voneinander getrennt werden.

---

### 1.1.2 Variation der relativen Zentrifugalbeschleunigung

Ein wichtiger Regelparameter während der Zentrifugation ist die relative Zentrifugalbeschleunigung RZB durch Variation der Rotordrehzahl der Zentrifuge. Die Rotordrehzahl wurde von 100 bis 4000 Umdrehungen pro Minute variiert. Dabei hängt die relative Zentrifugalbeschleunigung mit der Rotordrehzahl über folgende Formel zusammen:

$$RZB = 11,18 \cdot r \cdot \text{upm}^2 \cdot 10^{-6} \quad (37)$$

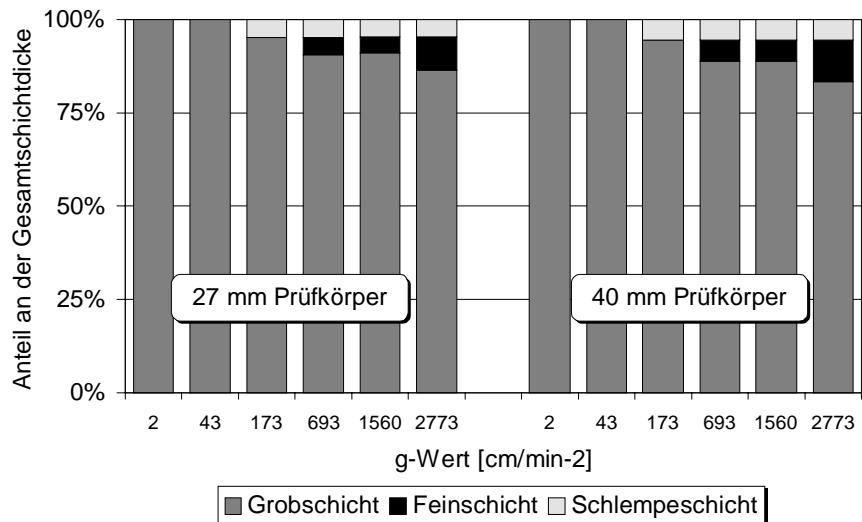
RZB = relative Zentrifugalbeschleunigung ( $\cong$  g-Wert) [ $\text{cm}/\text{min}^2$ ]

r = Rotorradius [cm]

upm = Rotordrehzahl in Umdrehungen pro Minute [ $\text{min}^{-1}$ ]

Demnach bewegen sich die in dieser Versuchsreihe verwendeten relativen Zentrifugalbeschleunigungen in einem Bereich von 1,7 bis 2773g. Bei der technischen Herstellung von Gußrohren mit ZM-Auskleidung wird mit einer Zentrifugalbeschleunigung von 50g gearbeitet (HOLTSCHULTE, 1974). BRUNE & BOCKERMANN (1990) geben in ihrer Arbeit ein Optimum von 60 - 90g an. Ausschlaggebend hierbei sind die an die Zementmörtelschicht gestellten Anforderungen bezüglich der Druck- und Zugfestigkeit. Der Anteil der Feinschicht an der Gesamtschichtdicke änderte sich dabei von 19 % bei niedrigen g-Werten auf 10 % bei höheren g-Werten. Höhere g-Werte sind in der Praxis aufgrund der bereits erwähnten Rohrvibrationen und die dadurch verursachten Instabilitäten nur schwer möglich.

Bild 6 zeigt die bei den Prüfkörpern erreichte Schichtung durch Variation der g-Werte.



**Bild 6: Anteil der unterschiedlichen Schichten an der Gesamtschichtdicke bei verschiedenen g-Werten und unterschiedlichen Prüfkörperdurchmessern**

Hierbei bildet sich im Bereich von  $< \text{ca. } 170\text{g}$  keine Feinschicht aus. Das in der praktischen Anwendung gefundene Optimum liegt mit  $60 - 90\text{g}$  deutlich unterhalb dieses g-Wertes. Erst ab einem g-Wert von  $> \text{ca. } 600$  läßt sich eine Feinschicht erkennen. Diese Feinschicht ändert sich von  $\text{ca. } 5\%$  bei niedrigen g-Werten und kleinerem Prüfkörperdurchmesser auf  $\text{ca. } 11\%$  bei hohen g-Werten und größerem Prüfkörperdurchmesser. Zur Ausbildung einer vergleichbaren Schichtung muß für die Herstellung der Prüfkörper eine relative Zentrifugalbeschleunigung von  $2773\text{g}$  verwendet werden.

Der Grund für die enorm niedrigere relative Zentrifugalbeschleunigung bei der Herstellung technischer ZM-Auskleidungen liegt in der Rohrvibration während des Schleudervorganges. Hierbei wirkt nicht nur eine Kraft von der ZM-Oberfläche zur Rohroberfläche (RZB), sondern zusätzliche Kräfte in verschiedene Richtungen (siehe Kapitel 2.3).

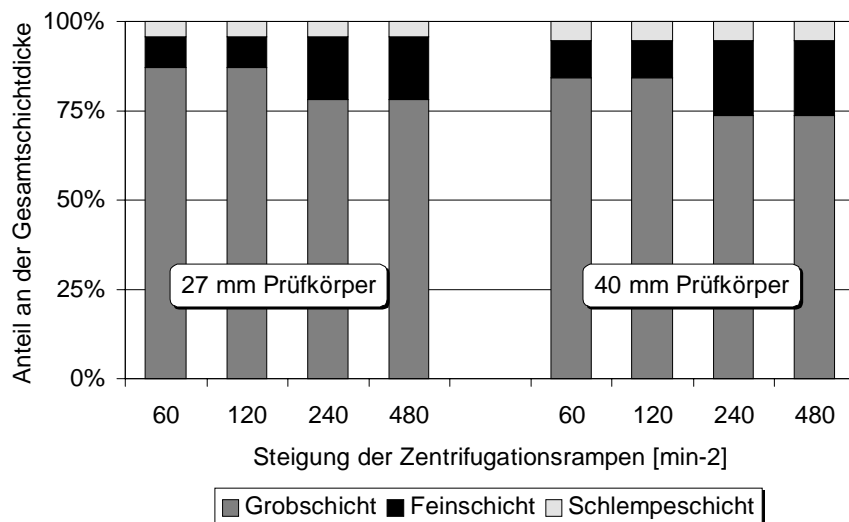
### 1.1.3 Variation der Zentrifugationsbeschleunigung mit der Zeit

In dieser Versuchsreihe wurde der Einfluß der Änderung der Zentrifugalbeschleunigung mit der Zeit, also die Steigung:

$$\frac{\Delta RZB}{\Delta t}$$

untersucht. Dazu wurde die Zentrifuge mit den Prüfkörpern mit jedem Versuch innerhalb einer immer kürzer werdenden Zeit auf 2773g beschleunigt. Diese zeitabhängige Zentrifugalbeschleunigung wurde als „Zentrifugationsrampe“ bezeichnet. Aufgrund der Ergebnisse aus den Untersuchungen aus Kapitel 6.1.1 wurde hierbei mit einem W/Z-Wert von 1,0 gearbeitet.

Bild 7 zeigt die Ausbildung der Schichtung bei Steigerung der Zentrifugationsrampen von 60 auf 480 min<sup>-2</sup>. Während der Anteil der Schlemmeschicht an der Gesamtschichtdicke unverändert bei ca. 4 % bleibt, zeigt die Entwicklung der Feinschicht zwischen 120 und 240 min<sup>-2</sup> einen Sprung von ca. 10 auf 21 %, vergrößert sich jedoch dann nicht mehr bei höheren g-Werten.



**Bild 7: Anteil der jeweiligen Schichtung an der Gesamtschichtdicke bei verschiedenen Zentrifugationsrampen und unterschiedlichen Prüfkörperdurchmessern**

#### 1.1.4 Vergleich der Zementmörtelanalysen von Prüfkörpern und technischen ZM-Auskleidungen

Wichtig für die Beurteilung der Qualität eines Prüfkörpers ist neben den physikalisch-geometrischen Eigenschaften, wie Schichtung, Schichtdicke und

---

Oberflächenbeschaffenheit, auch die chemische Zusammensetzung der einzelnen Unterschichten.

Im folgenden sollen deshalb Analysen von technischen ZM-Auskleidungen und von Prüfkörpern gegenübergestellt und verglichen werden.

#### 1.1.4.1 Analyse der ZM-Auskleidung eines DN 100 Gußrohres

Die Fein- und die Grobschicht wurden voneinander getrennt und wie in Kapitel 5.9 aufbereitet und analysiert. Die Analyse der Schlemmeschicht erfolgte später mittels EDX-REM-Aufnahmen in Kapitel 6.10.2.2.

Tabelle 11 zeigt die Ergebnisse der Analyse der Fein und Grobschicht von ZMA DN 100.

**Tabelle 11: Elementverteilung in Prozent in der Fein- und in der Grobschicht von Gußrohren DN 100**

	säureunlöslicher Rückstand	Ca	Mg	Al	Fe	Si	Na
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Fein-schicht	37,1	23,8	2,9	3,3	0,4	1,0	0,2
Grob-schicht	71,7	5,9	0,7	0,9	0,2	0,5	0,1

Der säureunlösliche Rückstand besteht überwiegend aus dem Quarzsand des Zuschlages. Die Ergebnisse zeigen, daß der überwiegende Teil des Zuschlages sich in der Grobschicht befindet. Dagegen befinden sich die Bestandteile des Zementes, wie Calcium, Magnesium und Aluminium hauptsächlich in der Feinschicht. Das Ergebnis entspricht vollkommen den praktischen Erfahrungen, das heißt, die Entmischung findet immer in der Form statt, daß sich die gröberen Zuschlagskörner zur Rohrwandung bewegen und damit die feineren Zementkörner zur Rohrmitte drängen.

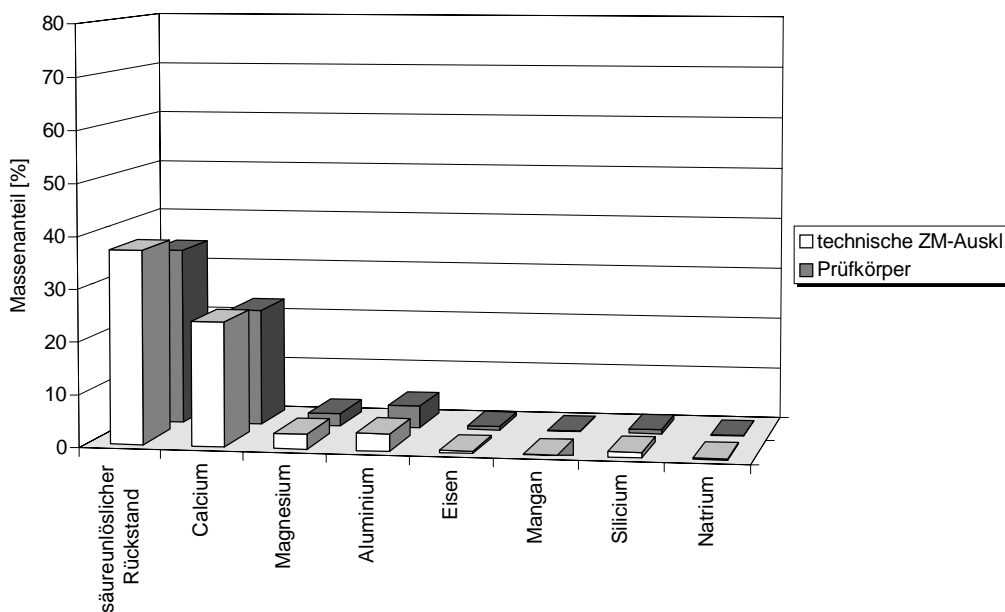
#### 1.1.4.2 Analyse von Prüfkörpern

Die Probenahme und Aufbereitung erfolgte in derselben Weise wie bei den technischen ZM-Auskleidungen der Gußrohre. Tabelle 12 zeigt die Ergebnisse der Analysen.

**Tabelle 12: Elementverteilung in Prozent in der Fein- und in der Grobschicht der Prüfkörper**

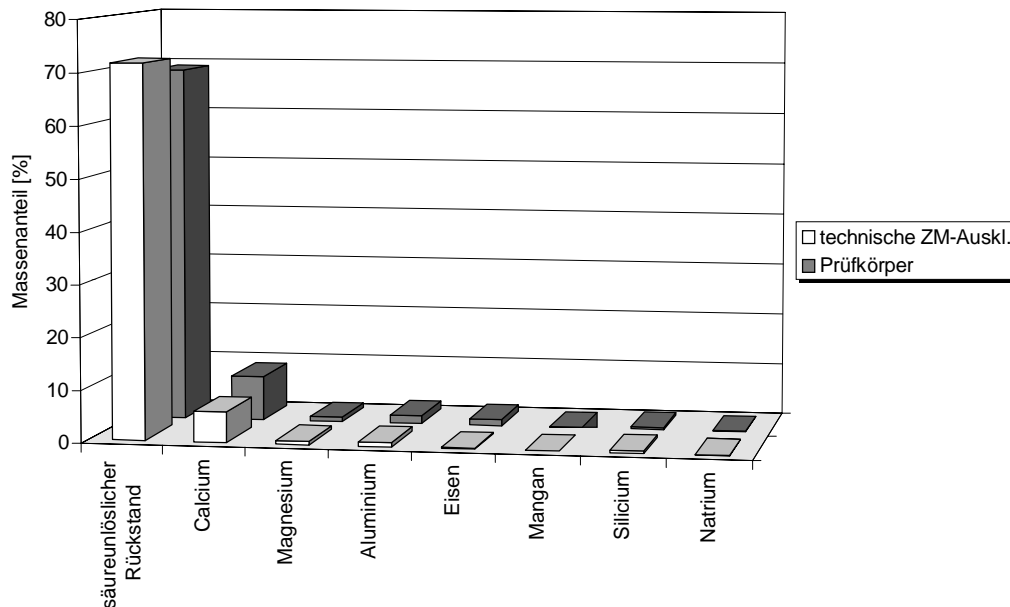
	säureunlöslicher Rückstand	Ca	Mg	Al	Fe	Si	Na
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Fein-schicht	34,1	22,5	2,4	4,3	0,7	0,8	< 0,1
Grob-schicht	68,9	8,6	0,9	1,6	1,2	0,4	< 0,1

In Bild 8 und Bild 9 ist die Zusammensetzung der Fein- und Grobschicht der ZM-Schichten von Gußrohren DN 100 und Prüfkörpern grafisch gegenübergestellt.





**Bild 8: Gegenüberstellung der Elementverteilung in der Feinschicht von ZMA DN 100 und Prüfkörpern**



**Bild 9: Gegenüberstellung der Elementverteilungen in der Grobschicht von ZMA DN 100 und Prüfkörpern**

Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Elementverteilungen und der Verteilung der säureunlöslichen Bestandteile in den entsprechenden Schichtungen.

### 1.1.5 Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse

Durch Variation der in Kapitel 6.1 untersuchten Bedingungen, wie W/Z-Wert und relative Zentrifugalbeschleunigung während des Schleudervorganges ist es gelungen, ZM-Prüfkörper herzustellen, die in ihrer chemische Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften den in der Praxis hergestellten technischen ZM-Auskleidungen sehr ähnlich sind. Damit bestehen gute Voraussetzungen, um Ergebnisse von Versuchen die im folgenden mit Prüfkörpern gewonnen werden, auf technische Rohre übertragen werden können.

---

## **1.2 Einfluß unterschiedlicher Faktoren auf die OH<sup>-</sup>-Abgabe von unbehandelten ZM-Oberflächen von Prüfkörpern**

Es wurden verschiedene Versuchsreihen durchgeführt, um die für die OH<sup>-</sup>-Abgabe verantwortlichen Faktoren unbehandelter Prüfkörper zu erkennen.

Tabelle 13 zeigt eine Auflistung der zu diesem Zweck untersuchten Parameter und deren Variationsbreite. Dabei wurden auch Bereiche untersucht, die in der Technik nicht mehr realisierbar wären.

In Klammern und unterstrichen sind jeweils die Standardwerte gezeigt. Diese Werte wurden bei den folgenden Untersuchungen eingestellt und konstant gehalten, mit Ausnahme des jeweiligen zu variierenden Parameters.

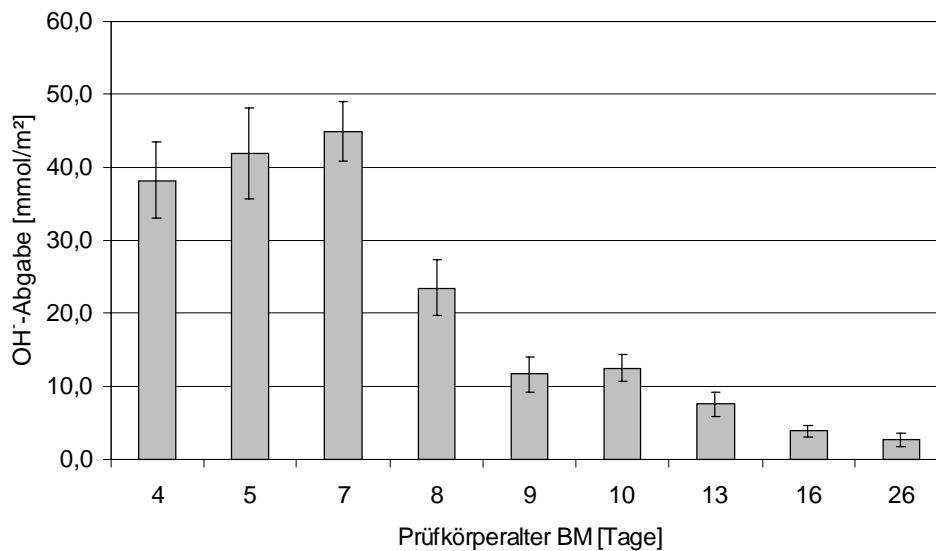
**Tabelle 13: Untersuchte Parameter zum Einfluß unbehandelter Prüfkörper auf die OH<sup>-</sup>-Abgabe**

Parameter	Variationsbereich
Zementmörtelalter	4 bis 31 Tage ( <u>7 Tage</u> )
W/Z-Wert	0,5 bis 3,0 ( <u>0,5</u> )
S/Z-Wert	0 bis 2,0 ( <u>2,0</u> )
rel. Zentrifugationsbeschleunigung	0 bis 2773 cm/min <sup>-2</sup> ( <u>2773 cm/min<sup>-2</sup></u> )
Zentrifugationszeit	1,5 bis 65 min ( <u>30 min</u> )
Prüfkörperdurchmesser	27 bis 90 mm ( <u>40 mm</u> )
Prüfkörperdicke	5 bis 15 mm ( <u>9 mm</u> )
Reifebedingungen	48 h bei 70 % und 48 h bis 168 h bei 100 % rel. Luftfeuchte ( <u>48h 100 % rel. Luftfeuchte</u> )
Energieeintrag beim Mischen des Zementmörtels	niedrig (handgemischt) bis hoch (maschinell und hochfrequent) ( <u>niedrig</u> )

### 1.2.1 Einfluß des Zementmörtelalters

In Bild 10 ist die OH<sup>-</sup>-Abgabe unbehandelter Prüfkörper in Abhängigkeit des Prüfkörperalters BM dargestellt. Alle anderen Parameter wurden gemäß der Tabelle 13 auf die Standardwerte gesetzt.

Die in die Säulen eingezeichneten Fehlerbalken zeigen die rel. Standardabweichungen vom Mittelwert bei jeweils n = 4 Messungen.



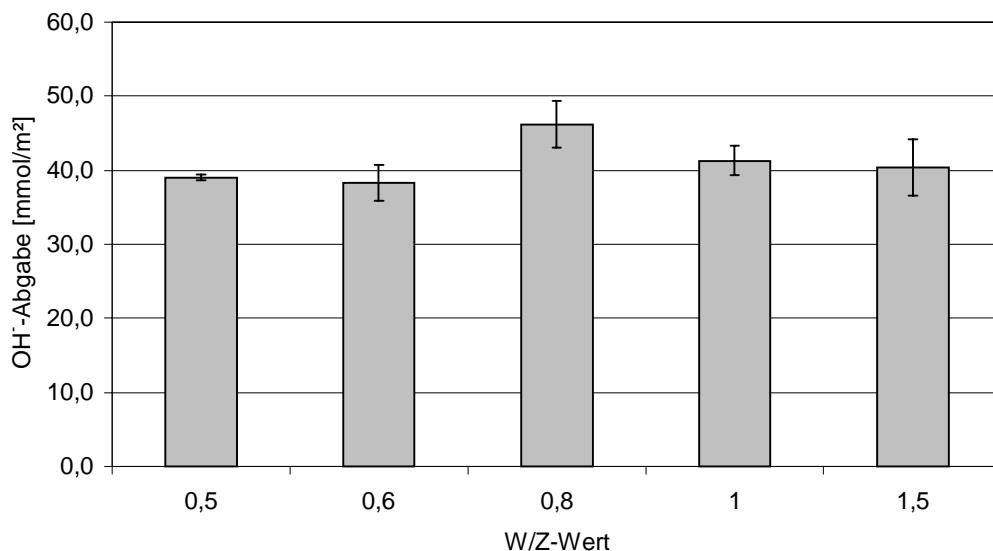
**Bild 10: OH⁻-Abgabe un behandelter Prüfkörper in Abhängigkeit vom Alter BM**

Es zeigte sich, daß die OH⁻-Abgabe mit zunehmendem Prüfkörperalter geringer wurde. Die OH⁻-Abgabe reduzierte sich von ca. 40 mmol/m² bei 4 Tage alten Prüfkörpern bis auf 4 mmol/m² bei Prüfkörpern, die älter als 20 Tage waren.

Diese Abnahme der OH⁻-Abgabe ist auf eine fortschreitende Carbonatisierung der ZM-Oberfläche beim Kontakt mit dem CO<sub>2</sub> aus der Umgebungsluft zurückzuführen. Dabei kommt es, wie in Kapitel 2.5 beschrieben, zur Ausfällung von Calcit in den Kapillarporen und auf der Oberfläche des Zementmörtels. Die Diffusion der OH⁻-Ionen in das Testwasser wird dadurch gehemmt. Die natürliche Carbonatisierung ist von der Feuchte des Zementmörtels abhängig (LITVAN & MEYER, 1986). Es zeigte sich, daß Prüfkörper, die einer feuchteren Umgebungsluft ausgesetzt waren, wesentlich schneller eine Carbonatschutzschicht bildeten als Prüfkörper, die in einer trockenen Atmosphäre gelagert wurden. Diese Prüfkörper zeigten mit einer OH⁻-Abgabe von ca. 30 mmol/m² auch nach 3-monatiger Lagerung immer noch einen ähnlichen pH-Wert-Anstieg wie eine frische Zementmörtelprobe.

## 1.2.2 Einfluß des W/Z-Wertes

In Bild 11 ist die  $\text{OH}^-$ -Abgabe un behandelter, jeweils 7 Tage alter Prüfkörper in Abhängigkeit des W/Z-Wertes dargestellt. Alle anderen Parameter wurden gemäß der Tabelle 13 auf die Standardwerte gesetzt.



**Bild 11:  $\text{OH}^-$ -Abgabe un behandelter Prüfkörper in Abhängigkeit vom W/Z-Wert des Frischmörtels**

Es zeigte sich, daß die  $\text{OH}^-$ -Abgabe praktisch unabhängig vom W/Z-Wert der Zementmörtelmischung vor dem Schleudervorgang ist. Dies läßt sich damit erklären, daß während des Zentrifugationsvorgangs Wasser aus dem Zementmörtel gepreßt wurde und sich auf der ZM-Oberfläche sammelte. Dabei stellte sich im Zementmörtel stets ein konstanter W/Z-Wert von 0,4 ein, so daß bei allen Versuchen in Bild 11 nach der Zentrifugation derselbe W/Z-Wert vorlag.

Dieser Vorgang findet auch in der Technik statt. Bei dem in ein rotierendes Gußrohr eingebrachten Zementmörtel wird Wasser von den schwereren Zuschlags- und Zementkörnern zur ZM-Oberfläche gedrängt. Vor dem Schleudervorgang hat der Zementmörtel einen W/Z-Wert von 0,5. Nach dem Schleudern stellt sich ein W/Z-Wert von 0,3 bis 0,4 ein (TESSENDORF, 1972). Das überschüssige Wasser auf der ZM-Oberfläche läuft aus dem Rohr heraus.

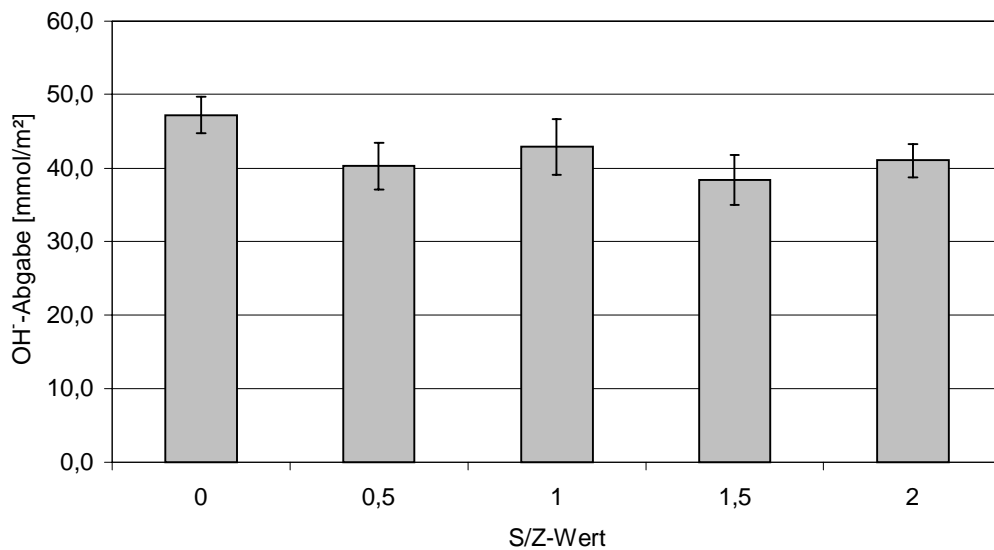
---

Bei allen folgenden Versuchen wurde der W/Z-Wert von 0,5 im Zementmörtel vor dem Schleudern eingestellt. Nach dem Schleudern betrug er nur noch 0,4.

### 1.2.3 Einfluß des S/Z-Wertes

Die Veränderung des S/Z-Wertes führt zu einer Veränderung des Zementgefüges. Ein erhöhter Anteil an Zement im Mörtel erhöht auch den zur Hydrolyse zur Verfügung stehenden Anteil an CaO. Die gröberen Quarzteilchen werden vermehrt von den feinkörnigeren Zementteilchen umhüllt. Zwischenräume und Zwickel werden besser ausgefüllt.

In Bild 12 ist die OH<sup>-</sup>-Abgabe unbehandelter Prüfkörper in Abhängigkeit vom S/Z-Wert dargestellt. Der S/Z-Wert wurde von 0 (reiner Zement) bis 2,0 variiert. Alle anderen Parameter wurden gemäß der Tabelle 13 auf die Standardwerte gesetzt.



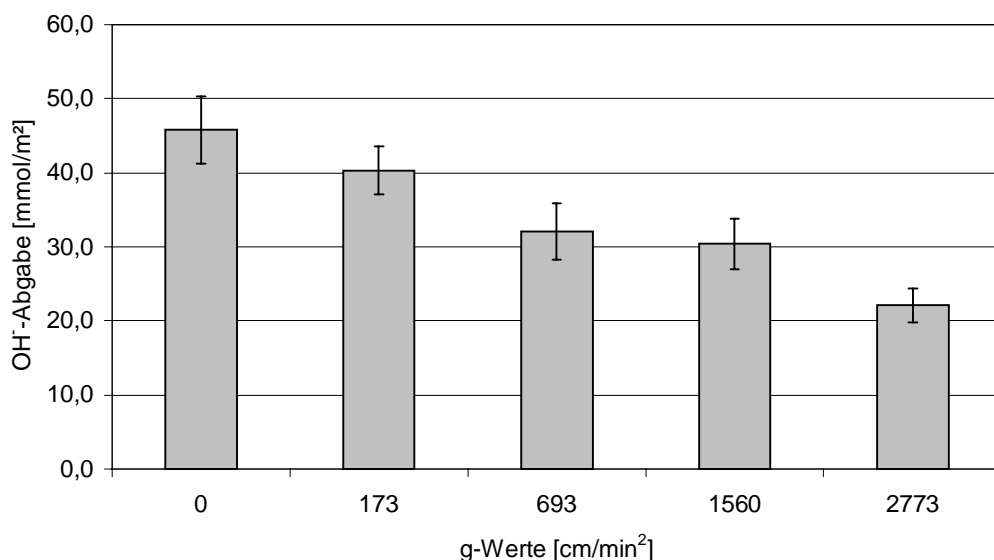
**Bild 12: OH<sup>-</sup>-Abgabe unbehandelter Prüfkörper in Abhängigkeit vom S/Z-Wert**

Bild 12 zeigt, daß es bei der Variation des S/Z-Wertes zu keiner signifikanten Änderung der OH<sup>-</sup>-Abgabe kommt. Da das Löslichkeitsprodukt des Ca(OH)<sub>2</sub>  $4,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^3/\text{l}^3$  ( $\cong 1,7 \text{ Ca(OH)}_2 \text{ g/l}$ ) bei 25 °C (KÜSTER & THIEL, 1982) beträgt, gibt es eine theoretische Mindestkonzentration an CaO im Zementmörtel, ab der die Porenlösung mit dissoziierten Ca<sup>2+</sup>- und OH<sup>-</sup>-Ionen gesättigt wird. Diese

Mindestkonzentration hängt vom Hydratationsgrad des Zementes bzw. dem Gehalt an freiem CaO im Zementmörtel an der Grenzschicht zum Testwasser ab. Eine Erhöhung des Zementanteils bis auf 100 % führt zu keiner erhöhten OH<sup>-</sup>-Abgabe, da die maximale Löslichkeit des Ca(OH)<sub>2</sub> bereits bei geringeren Zementanteilen erreicht wird. Bild 12 bestätigt diese Vermutungen.

#### 1.2.4 Einfluß der Zentrifugationsbedingungen

In Bild 13 ist die OH<sup>-</sup>-Abgabe in Abhängigkeit von der relativen Zentrifugalbeschleunigung zwischen 0 und 2773 cm/min<sup>2</sup> dargestellt. Die Schleuderzeit betrug bei allen Prüfkörper 30 min, bis auf den Prüfkörper mit dem g-Wert 0.



**Bild 13: OH<sup>-</sup>-Abgabe un behandelter Prüfkörper in Abhängigkeit vom g-Wert beim Schleudern**

Es ist eine leichte Abnahme der OH<sup>-</sup>-Abgabe in Bild 13 mit steigendem g-Wert zu erkennen. Das zeigt, daß mit steigender Verdichtung der Prüfkörper die kleinere innere Kontaktfläche des Zements mit dem Testwasser einen signifikanten Einfluß auf die OH<sup>-</sup>-Abgabe ausübt.

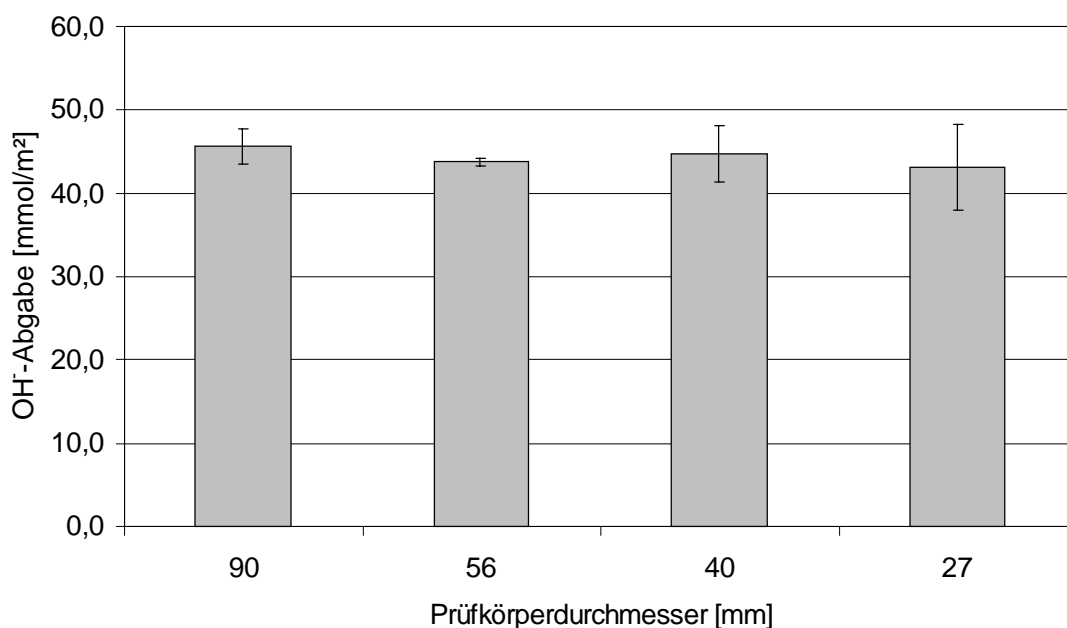
Die Entmischung des ZM während der Zentrifugation beeinflusst das Porengefüge. In der Feinschicht ist die Gefügedichte höher als im nicht entmischten Zementmörtel. Durch den erhöhten Zementanteil in der Feinschicht sollte man auch eine höhere OH<sup>-</sup>-Abgabe erwarten. Jedoch spielt hierbei die

---

geringere innere Kontaktfläche des Zementmörtels mit dem Testwasser durch die erhöhte Gefügedichte die entscheidendere Rolle.

### 1.2.5 Einfluß des Prüfkörperdurchmessers und des Volumen/Oberflächen-Verhältnisses

In Bild 14 ist die OH<sup>-</sup>-Abgabe von ZM-Oberflächen in Abhängigkeit vom Prüfkörperdurchmesser dargestellt. Der Prüfkörperdurchmesser wurde zwischen 27 und 90 mm variiert.



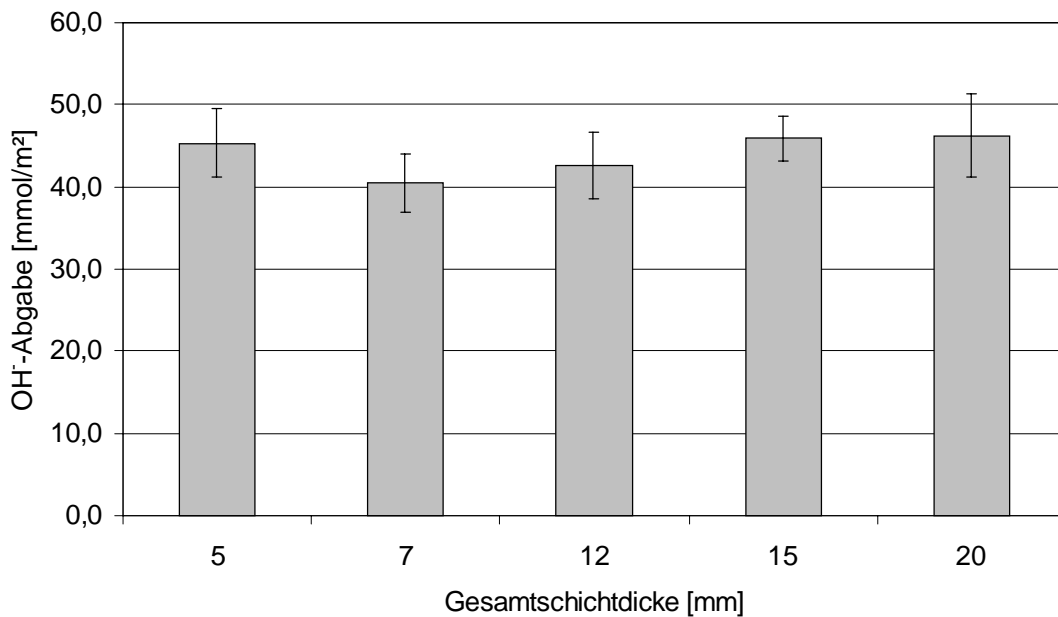
**Bild 14: OH<sup>-</sup>-Abgabe unbehandelter Prüfkörper in Abhängigkeit vom Prüfkörperdurchmesser**

Die OH<sup>-</sup>-Abgabe blieb unverändert, was auch zu erwarten war, da sich durch die Änderung des Prüfkörperdurchmessers weder die ZM-Struktur noch die ZM-Zusammensetzung ändert.

### 1.2.6 Einfluß der Prüfkörperdicke

In Bild 15 ist die OH<sup>-</sup>-Abgabe unbehandelter Prüfkörper in Abhängigkeit von der Gesamtschichtdicke dargestellt. Die Gesamtschichtdicken wurden über die Einwaage der ZM-Mischung eingestellt.



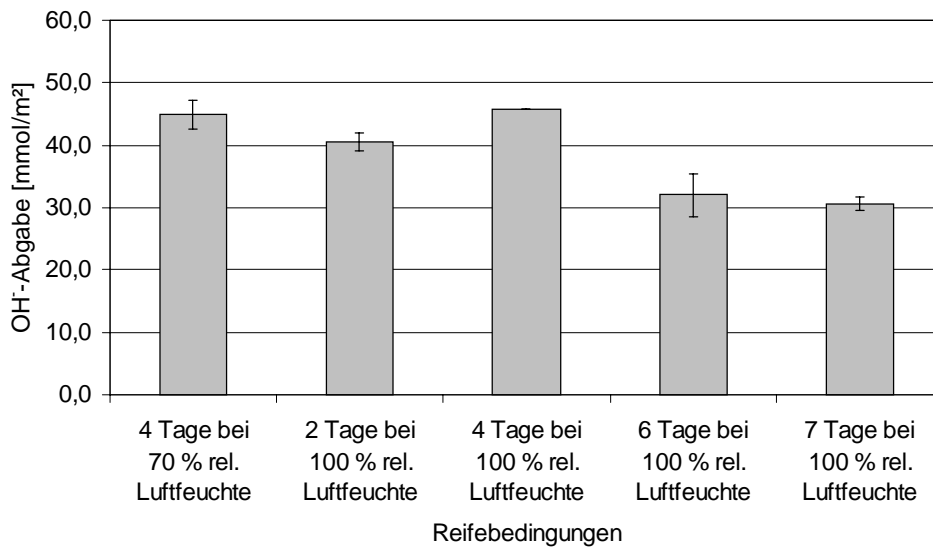


**Bild 15: OH<sup>-</sup>-Abgabe unbehandelter Prüfkörper in Abhängigkeit von der Gesamtschichtdicke**

Bild 15 zeigt, daß die Gesamtschichtdicke keinen Einfluß auf die OH<sup>-</sup>-Abgabe hat.

### 1.2.7 Einfluß der Reifebedingungen

Von großem Interesse ist die Untersuchung des Einflusses der Reifebedingungen auf die OH<sup>-</sup>-Abgabe von Prüfkörpern, da sich positive Effekte gegebenenfalls gut in die Praxis übertragen lassen. Zu diesem Zweck wurden die Prüfkörper jeweils 4 Tage bei einer relativen Luftfeuchte von ungefähr 70 und 100 % gelagert. Des weiteren wurde auch die Reifezeit der Prüfkörper bei Lagerung in 100 % Luftfeuchte zwischen 2 Tage bis 1 Woche variiert. Bild 16 zeigt die Abhängigkeit der OH<sup>-</sup>-Abgabe unbehandelter Prüfkörper von den gewählten Reifebedingungen.

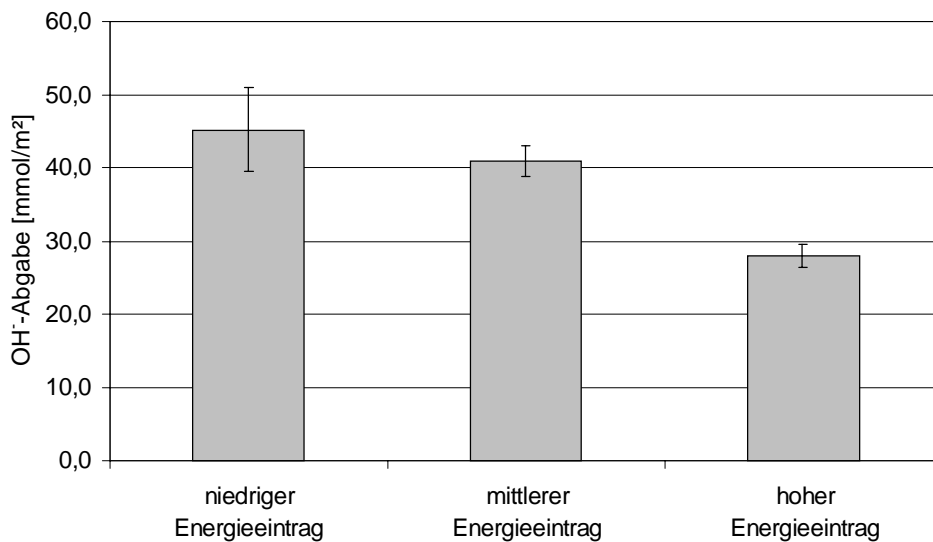


**Bild 16: OH⁻-Abgabe unbehandelter Prüfkörper in Abhängigkeit von den Reifebedingungen**

Man erkennt eine leichte Abnahme der OH⁻-Abgabe mit steigender relativer Luftfeuchte und Reifezeit. In der Technik werden die frisch mit ZM ausgekleideten Rohre für 10 bis 12 h in einer Reifekammer bei 100 % Luftfeuchtigkeit gelagert. Die durchschnittliche OH⁻-Abgabe der ZM-Oberflächen dieser Rohre liegt bei 48 mmol/m². Eine Verlängerung der Lagerungszeit auf 6 bis 7 Tage würde bereits eine Reduzierung der OH⁻-Abgabe um ca. 30 % mit sich bringen.

### 1.2.8 Einfluß des Energieeintrages beim Mischen des ZM-Ansatzes

In Bild 17 ist die OH⁻-Abgabe unbehandelter Prüfkörper in Abhängigkeit vom Energieeintrag bei der Mischung des ZM dargestellt. Die Spannbreite des Energieeintrages erstreckte sich vom Handmischen bis zum Einsatz eines Elektroquirls („Ultraturb“) mit Drehzahlen von 1000 und 10000 min<sup>-1</sup>.



**Bild 17: OH<sup>-</sup>-Abgabe un behandelter Prüfkörper in Abhängigkeit vom Energieeintrag beim Mischen**

Es ist eine leichte Abnahme der OH<sup>-</sup>-Abgabe bei Erhöhung des Energieeintrages zu erkennen. Durch das lange Mischen wird die auf dem Zementkorn gebildete Gelschicht fortlaufend abgetragen, mehr Wärme freigesetzt (die Temperatur des ZM stieg bis auf 40 °C) und dadurch vermehrt neues Gel gebildet. Der ZM wird dichter und erlangt nach der Aushärtung eine höhere Festigkeit (KEIL, 1971).

### 1.2.9 Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse

Die OH<sup>-</sup>-Abgabe von ZM-Oberflächen wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Den größten Einfluß zeigte das Alter der Prüfkörper. Je älter die Prüfkörper waren, desto geringer war die OH<sup>-</sup>-Abgabe. Grund dafür ist die Ausbildung einer natürlichen Schutzschicht durch die fortschreitende Carbonatisierung der ZM-Oberfläche. Diese Schutzschicht war abhängig von der Feuchte des Zementmörtels. Lagerten die Prüfkörper in einer feuchten Umgebungsluft, bildete sich die Carbonatschutzschicht schneller aus als in einer trockenen Atmosphäre. Die Variation des W/Z-Wertes beim Ansatz des ZM hatte keinen Einfluß auf die OH<sup>-</sup>-Abgabe, da sich durch die Zentrifugation im Zementmörtel stets ein konstanter W/Z-Wert einstellte. Ebenso wenig wirkte

---

sich eine Variation des S/Z-Wertes auf die OH<sup>-</sup>-Abgabe aus. Ein Einfluß zeigte sich bei der Änderung der Zentrifugationsbedingungen. Die Steigerung des g-Wertes führte zu einer größeren Verdichtung des Zementmörtels und es kam zu einer geringeren OH<sup>-</sup>-Abgabe. In der Praxis gibt es eine Abhängigkeit zwischen dem pH-Wert-Anstieg und dem Oberflächen/Volumenverhältnis R der ZM-Rohre. Je kleiner R ist, desto größer ist der pH-Wert-Anstieg im Wasser. Das läßt sich darauf zurückführen, daß sich produktionstechnisch bedingt bei kleineren Rohrnennweiten (kleineres R) eine dickere Feinschicht ausbildet. Das größere Angebot an CaO führt dann zu einer höheren OH<sup>-</sup>-Abgabe. Die Variation der gesamten Prüfkörperdicke zeigte keinen Einfluß. Durch eine Erhöhung der relativen Feuchte der Umgebungsluft und der Reifezeit der Prüfkörper konnte die OH<sup>-</sup>-Abgabe leicht gesenkt werden. Ebenso verringerte sich die OH<sup>-</sup>-Abgabe durch eine Erhöhung des Energieeintrages beim Mischen des ZM-Ansatzes.

Diese Ergebnisse zeigen, daß sich die OH<sup>-</sup>-Abgabe von frischen, unbehandelten ZM-Oberflächen durch die Optimierung der Parameter Energieeintrag beim Mischen des Ansatzes, Zentrifugationsbedingungen, Reifebedingungen, relative Luftfeuchte während der Lagerung und ZM-Alter verringern ließ.

Tabelle 14 zeigt noch einmal eine Gegenüberstellung der Bedingungen zur Herstellung technischer ZM-Auskleidungen und der optimierten Herstellungsbedingungen von Prüfkörpern zur Minimierung der OH<sup>-</sup>-Abgabe des ZM.

In der Praxis ist eine Veränderung dieser Parameter entweder produktionstechnisch nicht möglich (Zentrifugationsbedingungen, Energieeintrag beim Mischen des Ansatzes) oder sie ist mit zu hohen Kosten verbunden (Lagerungskosten bei der Steigerung des ZM-Alters).

**Tabelle 14: Gegenüberstellung der Herstellungsbedingungen technischer ZM-Auskleidungen und der optimalen Herstellungsbedingungen der Prüfkörper**

Parameter	Praxis in der Technik	Optimales Ergebnis bei den Versuchen mit Prüfkörper
Zementmörtelalter	möglichst kurze Lagerzeiten der ZM-Rohre	möglichst lange Lagerzeiten der ZM-Rohre
W/Z-Wert	0,5 vor dem Schleudern 0,3 - 0,4 nach dem Schleudern	kein Optimum
S/Z-Wert	2	kein Optimum
rel. Zentrifugationsbeschleunigung	35 - 40g	möglichst hoch
Zentrifugationszeit	2 - 3 min	möglichst lang
Prüfkörperdurchmesser	-	kein Optimum
ZM-Dicke	7 - 10 mm	kein Optimum
Reifebedingungen	10 - 12 h bei 100 % Luftfeuchtigkeit	7 Tage bei 100 % Luftfeuchtigkeit
Energieeintrag beim Mischen des ZM	niedrig	möglichst hoch

### **1.3 Vorversuche zur Wechselwirkung der ZM-Oberflächen mit den Testwässern nach Konditionierung mit verschiedenen Oberflächen Konditionierungsreagenzien**

Für die Untersuchungen der OH<sup>-</sup>-Abgabe von ZM-Oberflächen nach einer Konditionierung bzw. Beschichtung mit den verschiedenen Reagenzien und Materialien wurden zum größten Teil die gemäß Kapitel 5.2 hergestellten Prüfkörper, zum Teil aber auch Rohrabschnitte verschiedener Nennweite verwendet. Die Materialien aus der Gruppe 1 (Tabelle 8) wurden entsprechend den Vorschriften der Hersteller ausschließlich auf Prüfkörperoberflächen aufgebracht. Vorgegeben waren dabei jeweils die Ansatzverhältnisse mit

Wasser, die Auftragungsdicke und die Aushärtungszeit. Für die Konditionierung von ZM-Oberflächen mit den Konditionierungsmitteln der Gruppe 2 (Tabelle 9) wurden Prüfkörper und ZMA-Abschnitte verwendet. Hierbei wurden die Kontaktzeit der Konditionierungslösung mit dem Zementmörtel und die Applikationsmethode variiert. Das Volumen/Oberflächenverhältnis R der Konditionierungslösung zur Prüfkörperoberfläche betrug 7,5 (entspricht ZMA DN 300). Gemessen wurde der pH-Wert-Anstieg im Testwasser nach 6 Stunden Stagnation. Tabelle 15 zeigt die End-pH-Werte und die dazugehörige flächenbezogene OH<sup>-</sup>-Abgabe für Reagenzien und Materialien der Gruppe 1. Die aufgeführten pH-Werte sind Mittelwerte aus je vier Versuchsansätzen.

**Tabelle 15: End-pH-Werte und OH<sup>-</sup>-Abgabe nach Konditionierung der ZM-Oberflächen von Prüfkörpern mit den Materialien aus Gruppe 1 und 6 h Standzeit mit dem Testwasser**

Konditionierungsmittel	Mittelwert der End-pH-Werte nach 6 h Standzeit (n = 4)	OH <sup>-</sup> -Abgabe [mmol/m <sup>2</sup> ]
unbehandelt	10,80 ± 0,02	47,1
wasserdichter Zement	11,63 ± 0,11	319,5
Nafufill KM 20 SP	10,95 ± 0,08	66,6
Zentrifix TWS	11,00 ± 0,06	74,7
Vandex BB weiß	10,88 ± 0,05	56,6
Vandex BB 75	11,18 ± 0,02	113,2
Vandex Unimörtel	11,12 ± 0,13	98,6
Vandex Mineralit	10,40 ± 0,04	18,6
Silin <sup>®</sup> -GB	10,39 ± 0,10	18,2
Silin AZ Fixativ	10,12 ± 0,14	9,6
Silin-Murobetonal <sup>®</sup> BF	10,40 ± 0,12	18,6
Stocrete DS	11,04 ± 0,10	82,0

Die Ergebnisse dieser Untersuchungsreihe zeigten, daß alle der auf dem Markt erhältlichen Konditionierungsmittel nicht geeignet sind, um einen pH-Wert von 9,5 nicht zu überschreiten. Zum Teil kam es sogar zu einer höhere

flächenbezogenen OH<sup>-</sup>-Abgabe als bei unbehandelten Prüfkörpern. In diesen Versuchen zeigte sich ein Zusammenhang zwischen den Basiskomponenten der Konditionierungsmaterialien und der OH<sup>-</sup>-Abgabe. Zementgebundene Schlämme und Mörtel zeigten im Gegensatz zu den Materialien auf Silicat-Basis eine höhere flächenbezogene OH<sup>-</sup>-Abgabe.

Die Untersuchungen der Konditionierungsmittel aus der Gruppe 2 lieferten die in Tabelle 16 dargestellten End-pH-Werte und flächenbezogene OH<sup>-</sup>-Abgabe. Die Konditionierungsmittel wurden mit Hilfe des Sprüh-Verfahrens appliziert. Eine Ausnahme bilden die Versuche mit CO<sub>2</sub>. Hierbei wurde die ZM-Oberfläche begast.

**Tabelle 16: End-pH-Werte und OH<sup>-</sup>-Abgabe nach einer Sprüh-Konditionierung der ZM-Oberfläche mit den Materialien aus Gruppe 2 und 6 h Standzeit mit dem Testwasser**

Versuch Nr.	Konditionierungsmittel	Mittelwert der End-pH-Werte nach 6 h Standzeit (n = 4)	OH <sup>-</sup> -Abgabe [mmol/m <sup>2</sup> ]
0	unbehandelt	10,80 ± 0,02	47,1
1	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	10,04 ± 0,18	8,0
2	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 12 H <sub>2</sub> O	10,13 ± 0,02	9,9
3	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · 12 H <sub>2</sub> O	10,92 ± 0,15	62,1
4	<i>technisches ortho</i> -Phosphat	10,85 ± 0,07	52,8
5	<i>technisches ortho-poly</i> -Phosphat	10,82 ± 0,10	49,3
6	2 Teile SiO <sub>2</sub> + 1 Teil Na <sub>2</sub> O	10,71 ± 0,05	38,2
7	3 Teile SiO <sub>2</sub> + 1 Teil Na <sub>2</sub> O (pH-Wert = 12)	10,60 ± 0,15	29,6
8	3 Teile SiO <sub>2</sub> + 1 Teil Na <sub>2</sub> O (pH-Wert < 10)	10,52 ± 0,02	24,6

**Fortsetzung von Tabelle 16**

Versuch Nr.	Konditionierungsmittel	Mittelwert der End-pH-Werte nach 6 h Standzeit (n = 4)	OH <sup>-</sup> -Abgabe [mmol/m <sup>2</sup> ]
-------------	------------------------	--	--

9	3 Teile SiO <sub>2</sub> + 1 Teil Na <sub>2</sub> O (pH-Wert < 2)	10,33 ± 0,11	15,8
10	CO <sub>2</sub> (eingesetzt als Gas)	9,58 ± 0,10	2,6
11	CO <sub>2</sub> (eingesetzt als Trockeneis)	8,63 ± 0,10	0,1
12	1. CO <sub>2</sub> 2. NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	9,87 ± 0,05	5,3
13	1. NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O 2. CO <sub>2</sub>	8,88 ± 0,05	0,3
14	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O + NaF	9,43 ± 0,10	1,8
15	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O + NaF + NaOH	10,56 ± 0,16	27,0
16	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O + NaF + NaOH + CaCl <sub>2</sub>	9,49 ± 0,14	2,1
17	1. Ca(OH) <sub>2</sub> 2. NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	9,30 ± 0,03	1,3

Es lassen sich einige Trends in der Entwicklung des End-pH-Wertes feststellen. Die Konditionierung der Oberflächen mit den Alkaliphosphaten (Versuch Nr. 1-3) führte mit zunehmender Acidität des Alkaliphosphates zu einem niedrigeren End-pH-Wert.

Die Konditionierung mit technischen *ortho*- und *ortho-poly*-Phosphaten (Versuch Nr. 4 + 5) lagen mit der OH<sup>-</sup>-Abgabe im Bereich der tertiären Alkaliphosphate. Die Konditionierung mit Silicaten (Versuch Nr. 6 - 9) zeigte einen ähnlichen Trend wie nach einer Konditionierung mit den Alkaliphosphaten. Mit sinkendem pH-Wert der Konditionierungslösung war auch der End-pH-Wert niedriger. Jedoch waren die End-pH-Werte bei den sauren und neutralen Alkaliphosphaten niedriger als bei den Silicaten.

Die Konditionierung der ZM-Oberflächen mit CO<sub>2</sub> sowie mit Trockeneis (Versuch Nr. 10 + 11) führte zu einer deutlichen Abschwächung der OH<sup>-</sup>-Abgabe. Nach der Konditionierung mit Trockeneis blieb der End-pH-Wert im Bereich des Start-pH-Wertes (8,50) des Testwassers. Ähnlich waren die Ergebnisse bei der Kombination von primärem Alkaliphosphat und CO<sub>2</sub> (Trockeneis) in einer 2-Stufen-Konditionierung (Versuch Nr. 12 + 13). Die OH<sup>-</sup>-Abgabe war jedoch abhängig davon, in welcher Reihenfolge die Konditionierung stattfand. Wurde zuerst mit CO<sub>2</sub> und anschließend mit



---

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (Versuch Nr. 12) behandelt, kam es zu einer höheren  $\text{OH}^-$ -Abgabe. Die durch das  $\text{CO}_2$  entstandene Calciumcarbonatschicht wurde durch die anschließende Konditionierung mit der leicht sauren Phosphatlösung (pH-Wert = 4,40) wieder aufgelöst. Bei der umgekehrten Konditionierungsreihenfolge (Versuch Nr. 13) war die  $\text{OH}^-$ -Abgabe ähnlich der nach der reinen  $\text{CO}_2$ -Konditionierung.

Bei der Kombination von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  mit NaF (Versuch Nr. 14) blieb der End-pH-Wert unterhalb des oberen Grenzwertes der TrinkwV von 9,5. Wurde der pH-Wert der  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ /NaF-Lösung mit Natronlauge auf pH 11,0 angehoben (Versuch Nr. 15), stieg auch die  $\text{OH}^-$ -Abgabe an. Dieser pH-Wert-Anstieg konnte vermieden werden, in dem der Konditionierung mit der basischen  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ /NaF-Lösung eine Konditionierung mit einer  $\text{CaCl}_2$ -Lösung (Versuch Nr. 16) folgte. Der End-pH-Wert lag nach diesen beiden Konditionierungsschritten wieder unterhalb pH 9,5 im Bereich der  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ /NaF-Konditionierung (Versuch Nr. 14). Beim Einsatz von NaF als Konditionierungsmittel kam es bei der  $\text{F}^-$ -Konzentration im Testwasser zu Grenzwertüberschreitungen. Der Grenzwert für  $\text{F}^-$  ist in der TrinkwV mit 1,5 mg/l festgelegt.

Um der unzulässigen Grenzwertüberschreitung im transportierten Wasser durch  $\text{F}^-$ -Ionen zu begegnen, wurde versucht, durch eine 2-Stufen-Konditionierung mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  Hydroxylapatit auszufällen (Versuch Nr. 17). Der End-pH-Wert lag mit pH 9,3 unter dem Grenzwert der TrinkwV und deutlich unter dem End-pH-Wert nach der Konditionierung allein mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (Versuch Nr. 1).

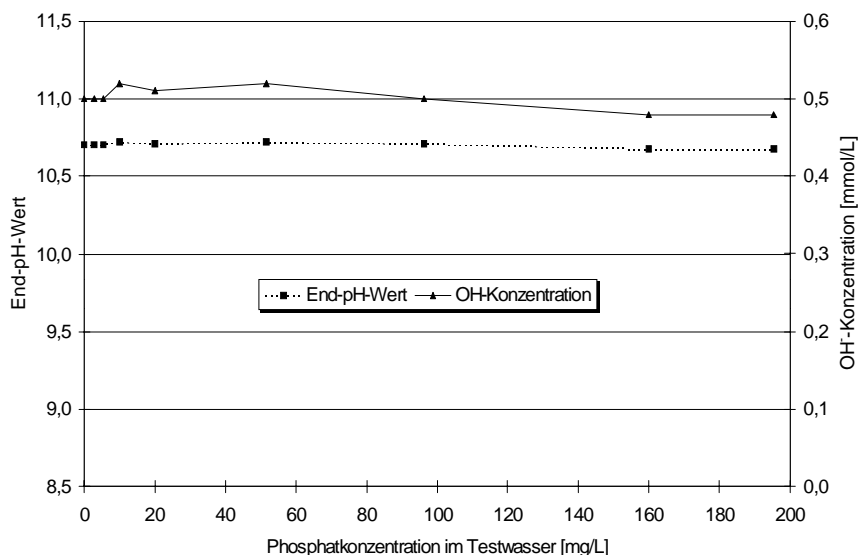
### **1.3.1 Pufferverhalten von phosphathaltigen Konditionierungslösungen**

Beim Einsatz von phosphathaltigen Konditionierungslösungen stellt sich die Frage, ob im Testwasser die Phosphate zu einer Pufferung des pH-Wertes führen. Um das Pufferverhalten von phosphathaltigen Konditionierungslösungen zu untersuchen (siehe auch Bild 2), wurden Testwässer mit steigenden  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gehalten mit einer definierten Menge  $\text{OH}^-$ -

Ionen versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert-Anstieg gemessen und mit dem pH-Wert-Anstieg verglichen, der sich in dem Testwasser ohne Phosphat-Zusatz einstellte. Als Testwasser wurde vollentsalztes Wasser genommen, das mit NaOH auf pH 8,5 eingestellt wurde. Die eingestellten Phosphatkonzentrationen von 2,7 bis knapp 200 mg/l decken den Konzentrationsbereich ab, der bei den Versuchen nach den verschiedenen Konditionierungen in den Testwässern wiedergefunden wurde. Als Phosphatsalz wurde  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  zugesetzt.

In die Phosphat-dotierten Testwässer wurde soviel NaOH zugegeben, daß die OH-Konzentration genau 0,50 mmol/l betrug. Diese OH-Konzentration entspricht der durchschnittlichen  $\text{OH}^-$ -Konzentration, die sich in Testwässern einstellt, die 48 Stunden in ZM-Rohren DN 400 stagnierten. Sie führt in einem  $\text{PO}_4$ -freien Testwasser zu einem pH-Anstieg von 8,50 auf 10,70.

Bild 18 zeigt den pH-Wert-Anstieg in den Testwässern bei konstanter  $\text{OH}^-$ -Zugabe und steigendem  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gehalt.



**Bild 18: pH-Wert-Anstieg in Testwässern bei konstanter  $\text{OH}^-$ -Zugabe und steigender  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentration**

Über den gesamten  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentrationsbereich stellt sich nach der Zugabe der NaOH der gleiche pH-Wert ein. Zum Vergleich ist mit der durchgezogenen

---

Linie der Verlauf der OH<sup>-</sup>-Konzentration angegeben, die dem End-pH-Wert entspricht. Man sieht, daß sich der pH-Wert unabhängig von der zugesetzten Phosphatmenge immer wieder auf denselben Wert einstellt. Die daraus berechneten OH<sup>-</sup>-Konzentrationen entsprechen den zugesetzten OH<sup>-</sup>-Konzentrationen von 0,50 mmol/l. Das zeigt, daß es durch die Rücklösung von Phosphat im Testwasser nach einer Konditionierung, zumindest in dem oben angegebenen Konzentrationsbereich von 0 - 200 mg/l PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, zu keinem Pufferungseffekt kommt. Der gemessene pH-Wert entspricht der Konzentration der von den ZM-Oberflächen ins Testwasser abgegebenen OH<sup>-</sup>-Ionen. Zu beachten ist jedoch, daß sich nach der Konditionierung der ZM-Oberflächen keine angetrockneten, nicht umgesetzten Konditionierungsmittelrückstände auf der ZM-Oberfläche befinden dürfen. Je nach Acidität bzw. Basicität des Konditionierungsmittels können nach dem Rücklösen dieser Mittel ins Testwasser freigesetzte OH<sup>-</sup>-Ionen abgefangen werden und so das Ergebnis verfälschen. In Kapitel 6.10.2.2 wird mittels EDX-Untersuchungen gezeigt, daß ein Spülvorgang zwischen der Konditionierung und dem Einfüllen des Testwassers ausreicht, um den größten Teil der Rückstände an Konditionierungsmittel auf der ZM-Oberfläche zu entfernen.

### **1.3.2 Einfluß der Konditionierungsdauer**

Durch eine Steigerung der Konditionierungszeiten wurde versucht, die OH<sup>-</sup>-Abgabe weiter zu verringern. Hierfür wurde bevorzugt NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O verwendet, weil es sich bereits in der Praxis bewährt hatte.

In Tabelle 17 sind die End-pH-Werte und die flächennormierte OH<sup>-</sup>-Abgabe von Prüfkörpern nach einer Konditionierung mit einer 2 %igen NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O-Lösung in Abhängigkeit der Konditionierungsdauer angegeben. Dabei wurde zwischen zwei Applikationsverfahren differenziert. Mit Konditionierungszeiten von ≤ 30 s wurde die in der Praxis bereits angewendete Sprühapplikation simuliert. Das bedeutet, daß die Konditionierungslösung nur kurze Zeit mit der ZM-Oberfläche in Kontakt stand. Bei einer Konditionierungszeit von ≥ 1 min wurde dieses Verfahren als Tauchapplikation bezeichnet. Bei beiden Verfahren wurden die Prüfkörper nach der Konditionierung 3 mal mit vollentsalztem

Wasser gespült und der End-pH-Wert im Testwasser nach 6 Stunden Stagnation gemessen.

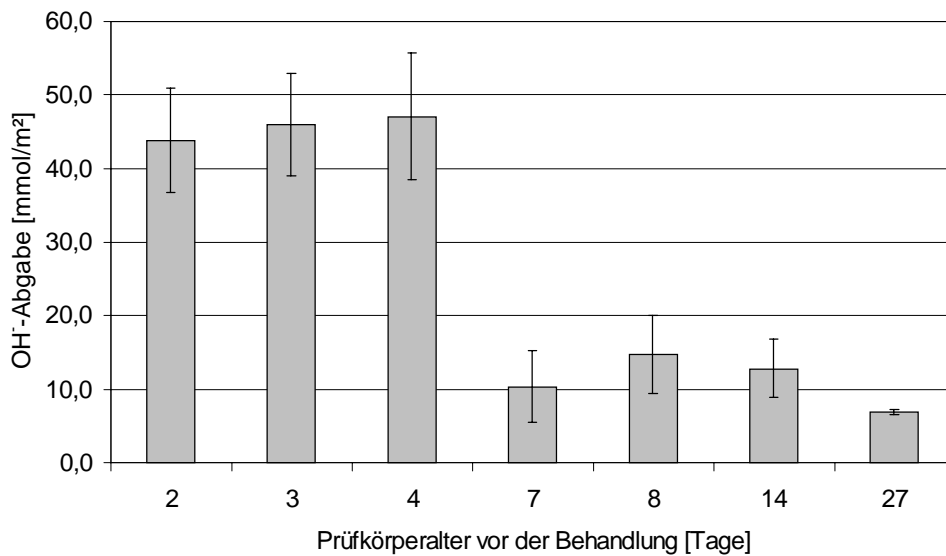
**Tabelle 17: End-pH-Werte und OH<sup>-</sup>-Abgabe von Prüfkörpern nach verschieden langen Konditionierungszeiten durch Sprühen und Tauchen mit/in einer 2 %igen NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O-Lösung**

Konditionierungszeit	Mittelwert der End-pH-Werte nach 6 h Stagnation		OH <sup>-</sup> -Abgabe [mmol/m <sup>2</sup> ]
30 s (Sprühen) (Tabelle 16)	10,04	± 0,18	8,0
1 min (Tauchen)	9,03	± 0,18	0,57
1 h ( · )	8,56	± 0,02	0,04
6 h ( · )	8,51	± 0,05	0,01
24 h ( · )	8,40	± 0,10	(-0,05)

Es zeigte sich, daß schon eine Verlängerung der Konditionierungszeit von der Sprühapplikation auf eine 1-minütige Tauchkonditionierung eine Verringerung der OH<sup>-</sup>-Abgabe von ca. 8,0 mmol/m<sup>2</sup> auf 0,57 mmol/m<sup>2</sup> bewirkte. Wurde die Konditionierungszeit noch weiter ausgedehnt, blieb der pH-Wert sogar weitestgehend stabil. Bei Kontaktzeiten von 24 h reichte das 3-malige Spülen mit vollentsalztem Wasser zwischen der Konditionierung und der pH-Wert-Messung im Testwasser nicht aus, um alle nicht umgesetzten Konditionierungsmittelrückstände von der Oberfläche und aus den Poren des Zementmörtels zu entfernen. Aufgrund des sauren Charakters von NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O kam es deswegen zu einer leichten pH-Absenkung im Testwasser.

### 1.3.3 Einfluß des Zementmörtelalters vor der Konditionierung

In Bild 19 ist die flächenbezogene OH<sup>-</sup>-Abgabe der ZM-Oberflächen von Prüfkörpern nach 6-stündigem Kontakt mit den Testwässern abgebildet, wobei das Alter der Prüfkörper vor der Konditionierung (BK) variiert wurde. Die Konditionierung der ZM-Oberflächen erfolgte mittels einer Behandlung mit einer 2 %igen NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O-Lösung durch Sprühen.



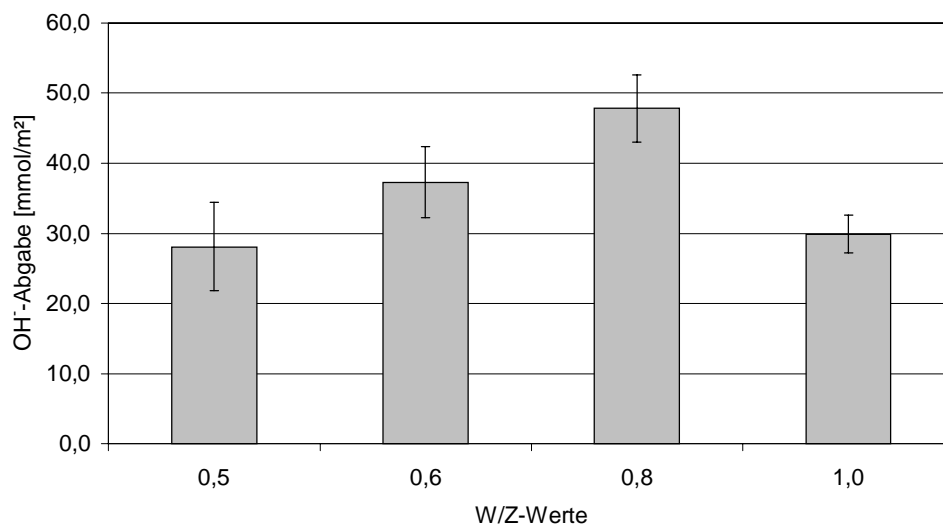
**Bild 19: Flächenbezogene OH<sup>-</sup>-Abgabe der ZM-Oberflächen in Abhängigkeit vom Alter des Zementmörtels vor einer Sprühapplikation mit einer NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O-Lösung**

Die Standardabweichungen der Mittelwerte aus jeweils  $n = 4$  Einzelwerten zeigen, daß ein signifikanter Effekt erst dann beobachtet wurde, wenn die Prüfkörper vor der Konditionierung älter als 4 Tage waren. Entweder ist nach dieser Zeit die Zementstruktur günstiger für die Reaktion mit dem Konditionierungsmittel und es kommt zu einer besseren Abdichtung der Poren oder die OH<sup>-</sup>-Abgabe ist nach 5 - 7 Tagen Alterung der Prüfkörper aufgrund der fortgeschrittenen Hydratation des Zementmörtels geringer geworden. Für die zweite These würde allerdings eine nicht so sprunghafte, sondern eher kontinuierliche Abnahme der OH<sup>-</sup>-Abgabe über die Zeit sprechen.

Der Vergleich der Ergebnisse dieser Versuchsreihe mit den Ergebnissen in Bild 10 zeigt, daß es auch bei den unbehandelten Prüfkörpern zu einer Verringerung der OH<sup>-</sup>-Abgabe mit steigendem Alter der Prüfkörper kam. Dort sowie hier in Bild 19 gab es die größte Verringerung bei den 7 Tage alten Prüfkörpern. Das zeigt, daß eher die geringere Porosität des Zementmörtels durch die fortgeschrittene Hydratation als die bessere Abdichtung der Poren nach der Konditionierung durch schwerlösliche Salze für die Verringerung der OH<sup>-</sup>-Abgabe verantwortlich ist.

### 1.3.4 Einfluß des W/Z-Wertes

Bild 20 zeigt die flächenbezogene  $\text{OH}^-$ -Abgabe von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  behandelten ZM-Oberflächen für W/Z-Werte zwischen 0,5 und 1,0. Die Stagnationszeit der Testwässer betrug 6 Stunden. Das Alter BK der Prüfkörper betrug 2 und 4 Tage.



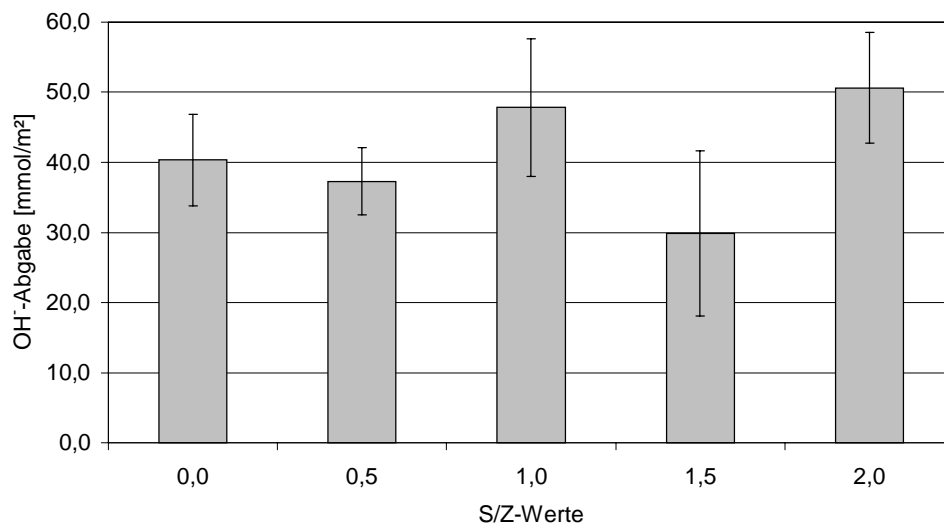
**Bild 20:** Flächenbezogene  $\text{OH}^-$ -Abgabe der mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  behandelten ZM-Oberflächen in Abhängigkeit vom W/Z-Wert

Im Gegensatz zu den Ergebnissen aus Bild 11 war in diesen Versuchen eine Abhängigkeit der  $\text{OH}^-$ -Abgabe vom W/Z-Wert zu erkennen. Dieses Ergebnis wurde nicht erwartet, da sich nach den bisherigen Erkenntnissen nach der Zentrifugation bei der Prüfkörperherstellung ein einheitlicher W/Z-Wert von 0,4 einstellt.

### 1.3.5 Einfluß des S/Z-Wertes

Bild 21 zeigt die flächenbezogene  $\text{OH}^-$ -Abgabe von mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  behandelten ZM-Oberflächen mit steigenden S/Z-Werten. Die Stagnationszeit der Testwässer betrug 6 Stunden. Das Alter BK der Prüfkörper war mit 2 und 4 Tagen dasselbe wie bei der Variation der W/Z-Werte des Zementmörtels.

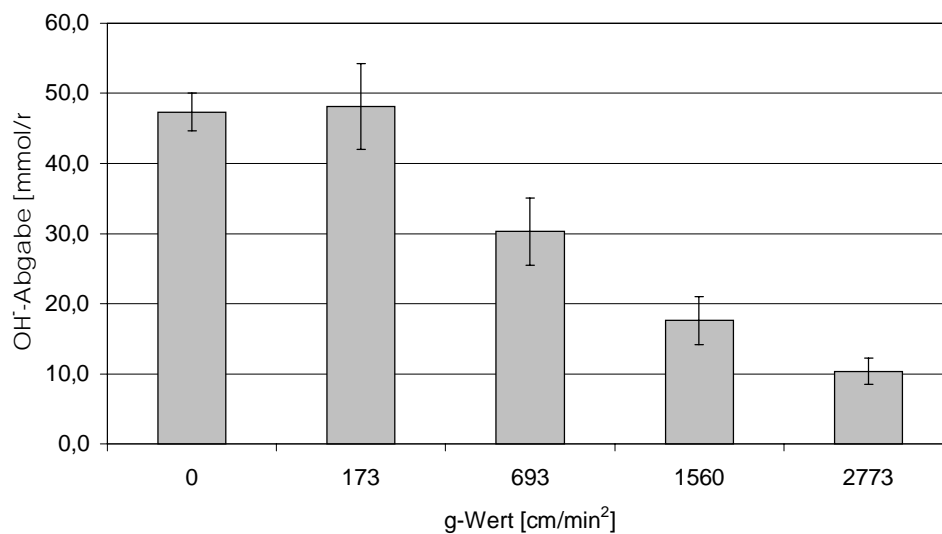
Die Standardabweichungen der Mittelwerte aus  $n = 4$  Einzelwerten zeigen, daß ein signifikanter Einfluß der Steigerung des S/Z-Wertes nicht erkennbar ist. Ähnlich sind die Ergebnisse bei der Variation der S/Z-Werte von unbehandelten Prüfkörpern (Bild 12).



**Bild 21: Flächenbezogene OH<sup>-</sup>-Abgabe der NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O behandelten Prüfkörper in Abhängigkeit vom S/Z-Wert**

### 1.3.6 Einfluß der Zentrifugationsbedingungen

In dieser Versuchsreihe wurde der g-Wert während der Zentrifugation der Prüfkörper variiert. Die Zentrifugationszeit betrug stets 30 min.



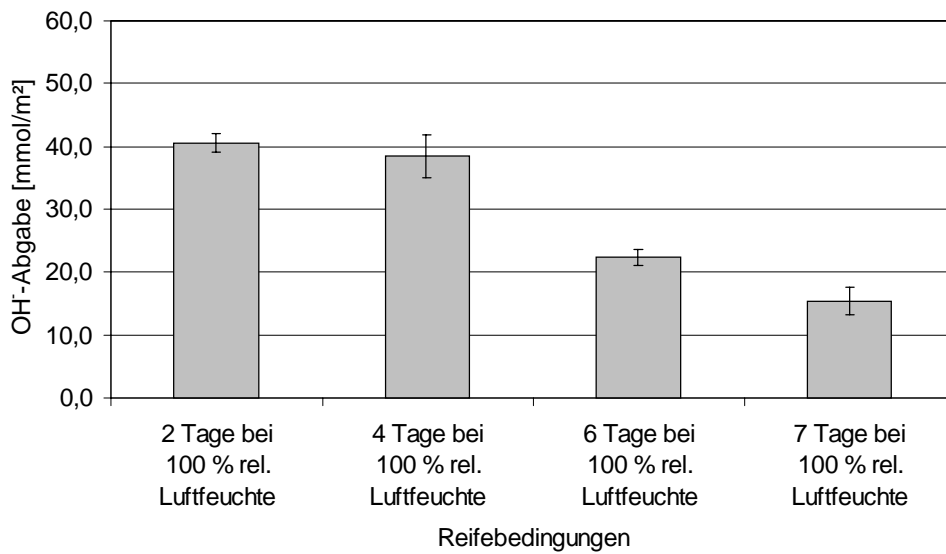
**Bild 22: Flächenbezogene OH<sup>-</sup>-Abgabe der NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O behandelten Prüfkörper in Abhängigkeit vom g-Wert**

Hierbei ist eine deutliche Abnahme der OH<sup>-</sup>-Abgabe mit steigendem g-Wert zu erkennen. Grundsätzlich war mit einer Abnahme der OH<sup>-</sup>-Abgabe zu rechnen, da bereits bei den unbehandelten Prüfkörpern eine Abnahme mit steigendem g-Wert zu beobachten war (Bild 13). Nach einer Konditionierung der ZM-Oberflächen mit NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O kommt es bei g-Werten > 693 cm/min<sup>2</sup> zu einer geringeren Abgabe an OH<sup>-</sup>-Ionen als bei den unbehandelten ZM-Oberflächen in Bild 13. Das könnte daran liegen, daß es erst ab diesen g-Werten zu einer Entmischung des Zementmörtels kommt (vergleiche Bild 6). Durch die Ausbildung einer Schlempe- und einer Feinschicht ist der Zementanteil an der Grenzfläche Zementmörtel/Konditionierungslösung höher, welches zu einer besseren Ausfällung schwerlöslicher Salze führen kann.

### 1.3.7 Einfluß der Reifebedingungen

Die Variation der Reifebedingungen vor der Konditionierung der ZM-Oberfläche erfolgte in der gleichen Weise wie schon bei den unbehandelten Prüfkörpern (Kapitel 6.2.7.). In Bild 23 ist die flächenbezogene OH<sup>-</sup>-Abgabe konditionierter Prüfkörper in Abhängigkeit der Reifebedingungen vor der Konditionierung dargestellt.



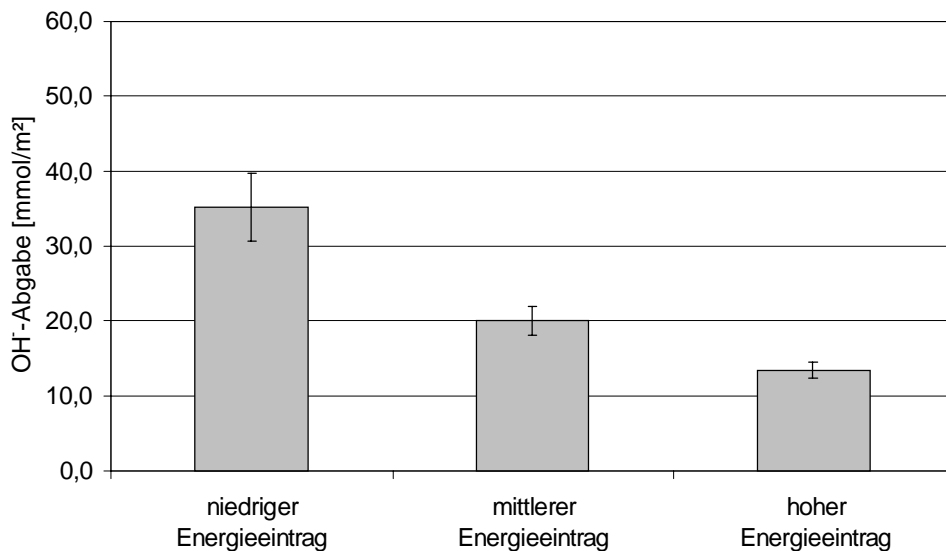


**Bild 23: Flächenbezogene OH<sup>-</sup>-Abgabe der NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O behandelten Prüfkörper in Abhängigkeit von den Reifebedingungen vor der Konditionierung**

Es ist eine deutliche Abnahme der OH<sup>-</sup>-Abgabe mit steigender Reifezeit bei 100 % Luftfeuchtigkeit zu sehen. Die Abnahme ist größer als bei den unbehandelten Prüfkörpern (Bild 16). Durch die längere Reifezeit kommt es offensichtlich durch die Konditionierung mit einer NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O-Lösung zu einer besseren Abdichtung der ZM-Oberfläche.

### 1.3.8 Einfluß des Energieeintrages beim Mischen des ZM-Ansatzes

Bei dieser Untersuchungsreihe wurde, wie schon bei der Untersuchung der unbehandelten Prüfkörper in Kapitel 6.2.8, der Energieeintrag beim Mischen des ZM variiert.



**Bild 24: Flächenbezogene OH<sup>-</sup>-Abgabe der NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O behandelten Prüfkörper in Abhängigkeit vom Energieeintrag**

Bild 24 zeigt den Einfluß des Energieeintrages beim Mischen auf die flächenbezogene OH<sup>-</sup>-Abgabe. Eine Abnahme der OH<sup>-</sup>-Abgabe mit steigendem Energieeintrag ist deutlich zu erkennen. Die Untersuchungen an den unbehandelten Prüfkörpern (Bild 17) zeigten, daß auch hierbei die OH<sup>-</sup>-Abgabe mit steigendem Energieeintrag abnahm. Die OH<sup>-</sup>-Abgabe konnte jedoch durch die Konditionierung der Prüfkörper mit einer NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O-Lösung gegenüber den unbehandelten Prüfkörpern weiter verringert werden.

### 1.3.9 Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse

Die Behandlung der ZM-Oberflächen mit handelsüblichen Konditionierungsmitteln führte in keinem Fall zu einer ausreichenden Verminderung der OH<sup>-</sup>-Abgabe. Die End-pH-Werte lagen ausnahmslos über dem Grenzwert der TrinkwV von 9,5. Die Sprüh-Konditionierungen der ZM-Oberflächen mit den Konditionierungsmitteln auf Alkaliphosphat-Basis und Alkalisilicat-Basis zeigten ebenfalls nicht den erwünschten Erfolg. Eine leichte Verbesserung des Konditionierungserfolges gelang durch die Kombination von Alkaliphosphaten mit NaF bzw. NaF und CaCl<sub>2</sub>. Der größte Konditionierungserfolg wurde mit CO<sub>2</sub> als Konditionierungsmittel erreicht. Insbesondere bei der Verwendung von

---

Trockeneis bzw. einer 2-Stufen-Konditionierung, bei der zuerst mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und anschließend mit  $\text{CO}_2$  behandelt wurde, kam es zu keiner nennenswerten  $\text{OH}^-$ -Abgabe. Eine umgekehrte Behandlungsreihenfolge zeigte hingegen nicht den gleichen Erfolg.

Weitergehende Untersuchungen zeigten, daß sich eine Verlängerung der Kontaktzeit zwischen Konditionierungslösung und ZM-Oberfläche besonders günstig auf die Verringerung der  $\text{OH}^-$ -Abgabe auswirkte. Bei Kontaktzeiten von  $\geq 1$  h kam es zu keiner nennenswerten  $\text{OH}^-$ -Abgabe mehr bei der Verwendung von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  als Konditionierungsmittel. Bei der Untersuchung des Konditionierungserfolges in Abhängigkeit vom Prüfkörperalter zeigte sich kein Zusammenhang. Ebenso verhielt es sich bei der Variation des S/Z-Wertes. Im Gegensatz zu den bei unbehandelten Prüfkörpern gemachten Erfahrungen zeigte sich bei der Variation des W/Z-Wertes eine Abhängigkeit der  $\text{OH}^-$ -Abgabe. Bei der Variation der Zentrifugations- und der Reifebedingungen sowie des Energieeintrages beim Mischen des Ansatzes kam es zur gleichen abnehmenden Tendenz wie bei unbehandelten Prüfkörper, jedoch konnte durch die Konditionierung die  $\text{OH}^-$ -Abgabe noch weiter gesenkt werden.

Die in den vorstehenden Kapiteln vorgestellten Versuche mit phosphathaltigen Konditionierungsmitteln zeigten je nach Konditionierungsdauer einen sehr guten Erfolg bei der Verminderung der  $\text{OH}^-$ -Abgabe. Ein Problem war jedoch häufig die Rücklösung von Phosphat-Ionen von der behandelten ZM-Oberfläche in das Testwasser. Dabei konnte es durchaus zu einer Überschreitung des Grenzwertes der TrinkwV von  $6,7 \text{ mg/l PO}_4^{3-}$  kommen. In einzelnen Fällen wurden nach einer 48-stündigen Stagnation des Testwassers in behandelten Rohrabschnitten Phosphatgehalte von  $150 - 170 \text{ mg/l PO}_4^{3-}$  gefunden.

Wie im Kapitel 6.10.2.3 noch näher erläutert wird, wurde nach den bisherigen Konditionierungen der ZM-Oberflächen vorwiegend Brushit  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  gefunden. Die maximale Löslichkeit von Brushit beträgt bei  $25 \text{ °C}$   $316 \text{ mg/l}$ . Das entspricht einem Phosphatgehalt von  $174,4 \text{ mg/l PO}_4^{3-}$ .

Ein Vergleich mit den Phosphatgehalten von  $150-170 \text{ mg/l PO}_4^{3-}$  im Testwasser nach einer 48-stündigen Stagnation legt die Vermutung nahe, daß sich im

---

Testwasser das auf der ZM-Oberfläche gebildete Brushit bis zur Einstellung des Gleichgewichtes gelöst hatte. Brushit als Fällungsendprodukt auf ZM-Oberflächen eignet sich zwar zur Vermeidung einer zu hohen OH<sup>-</sup>-Abgabe, jedoch ist das Löslichkeitsprodukt so hoch, daß es zu nicht akzeptablen Phosphatgehalten im Trinkwasser kommt.

Eine derartig hohe Phosphatrücklösung bei gleichzeitiger Reduktion der OH<sup>-</sup>-Abgabe ließe sich durch die Umwandlung des Brushits in das wesentlich schwerer lösliche Hydroxylapatit verhindern. Die Löslichkeit des Hydroxylapatits ist mit 1 mg/l weitaus geringer als die des Brushits. Nach der Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichtes ist mit einer maximalen PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Konzentration von 0,57 mg/l PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> im Testwasser zu rechnen.

Gleichung 26 in Kapitel 1 zeigt die Reaktionsgleichung der Umwandlung von Tricalciumphosphat und Brushit zu Hydroxylapatit. Ein basisches Milieu ist Voraussetzung für diese Reaktion, da Hydroxylapatit dann thermodynamisch am stabilsten ist.

#### **1.4 Wechselwirkungen der ZM-Oberflächen mit den Testwässern nach mehrstufigen Konditionierungen mit dem Ziel der Hydroxyl- bzw. Fluorapatitschichtherstellung**

Ziel der folgenden Versuchsreihen mit mehrstufigen Konditionierungen und Kombinationen von Reagenzien war es, Bedingungen zu schaffen, bei denen die Umwandlung von Tricalciumphosphat bzw. Brushit in Hydroxylapatit oder aber die direkte Fällung von Hydroxylapatit stattfindet.

Durch die Methode einer mehrstufigen Konditionierung besteht die Möglichkeit einer Vor- bzw. Nachbehandlung der phosphatbehandelten ZM-Oberflächen. Bei einer Vorbehandlung mit Ca(OH)<sub>2</sub> ändert sich chemisch gesehen im Zementmörtel zunächst nichts. Die je nach Lagerung der ZM-Rohre bereits ausgetrockneten Kapillarporen in den äußeren Schichten des Zementmörtels werden durch die Vorbehandlung mit einer Ca(OH)<sub>2</sub>-haltigen Lösung wieder gefüllt. Dadurch stehen dem im zweiten Konditionierungsschritt eingesetzten Phosphatierungsmittel schon in den ersten Zementmörtelschichten Ca<sup>2+</sup>-Ionen

---

in gelöster Form zur Verfügung. Eine Fällung wird auf Grund dieser Vorbehandlung schon in den äußeren Zementmörtelschichten begünstigt.

Eine Nachbehandlung der ZM-Oberflächen mit  $\text{Ca(OH)}_2$  nach dem Phosphatierungsschritt hat dagegen einen anderen Hintergrund. Hierbei soll auf der einen Seite das bereits gefällte Calciumphosphat schneller in das schwerer lösliche Hydroxylapatit umgewandelt werden. Durch den Einsatz der sauren  $\text{PO}_4$ -Lösung bildet sich innerhalb der Zementmörtelschicht ein pH-Wert-Gradient. Durch die Nachbehandlung mit  $\text{Ca(OH)}_2$  wird der pH-Wert in den äußeren Zementmörtelschichten wieder angehoben. Das basische Milieu und insbesondere die Anwesenheit von  $\text{Ca(OH)}_2$  ist eine Voraussetzung für die Umwandlung von Tricalciumphosphat oder Brushit in Hydroxylapatit. Auf der anderen Seite wird durch eine Nachbehandlung mit  $\text{Ca(OH)}_2$  noch nicht vollständig umgesetztes Konditionierungsmittel auf der ZM-Oberfläche umgesetzt.

In einer weiteren Versuchsreihe sollte durch den Einsatz von  $\text{CaCl}_2$  in der Nachbehandlung untersucht werden, ob schon allein ein zusätzliches Angebot an  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen ausreicht, um nicht vollständig umgesetztes Phosphat aus dem ersten Konditionierungsschritt als schwerlösliches Calciumphosphatsalz auszufällen.

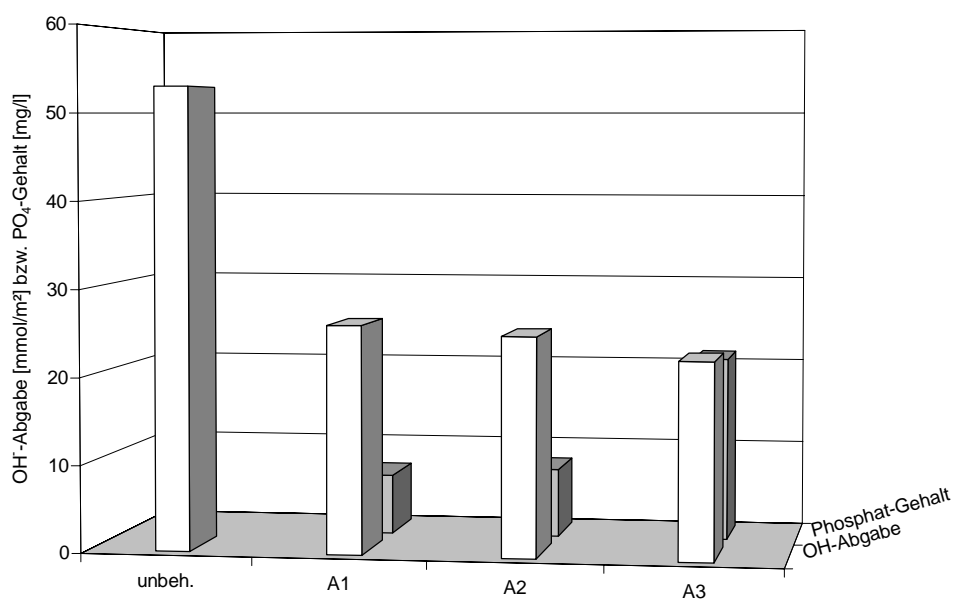
Neben  $\text{Ca(OH)}_2$  und  $\text{CaCl}_2$  sind auch NaF und NaOH sowie Kombinationen dieser Reagenzien und mit dem Phosphatierungsreagenz zum Einsatz gekommen sind. NaF wurde zugesetzt, um Fluorapatit zu bilden. Dabei wird eine OH-Gruppe des Hydroxylapatits durch ein Fluorid ersetzt. Fluorapatit hat eine noch geringere Löslichkeit als das Hydroxylapatit.

In allen Versuchen betrug die Stagnationszeit der Testwässer 48 Stunden. Aufgeführt sind jeweils die Mittelwerte aus Mehrfachversuchen ( $n = 3$ ) in ZMA mit der Nennweite DN 100. Zum Vergleich ist der Mittelwert aller  $\text{OH}^-$ -Abgaben der unbehandelten ZM-Oberflächen dargestellt.

#### 1.4.1 Phosphatierung der ZM-Oberflächen mit $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und Nachbehandlung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bzw. $\text{H}_3\text{PO}_4$

Durch eine Nachbehandlung bereits mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung konditionierter ZM-Oberflächen mit einer  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung (Versuche A1 und A2 in Tabelle 36 im Anhang) sollte sich das gebildete Brushit in das schwerlösliche Hydroxylapatit umwandeln. Die Anwesenheit von Brushit nach dem Phosphatierungsschritt konnte mittels pulverdiffraktometrischen Messungen nachgewiesen werden (Kapitel 6.10.2.3). Mit dem Versuch A3 (Tabelle 36 im Anhang) wurde der Einfluß einer  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Nachbehandlung auf die  $\text{OH}^-$ -Abgabe und die  $\text{PO}_4^{3-}$ -Rücklösung untersucht.

Bild 25 zeigt die  $\text{OH}^-$ -Abgabe der ZM-Oberflächen sowie die  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gehalte der Testwässer nachdem die ZM-Oberflächen zuerst mit 2 %iger  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung besprüht und anschließend in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung bzw.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  getaucht worden sind.



**Bild 25:**  $\text{OH}^-$ -Abgabe der ZM-Oberflächen und  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gehalte der Testwässer nach einer Phosphatierung mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und einer Nachbehandlung mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  oder  $\text{H}_3\text{PO}_4$

Es zeigte sich kein durchschlagender Erfolg in der Verminderung der  $\text{OH}^-$ -Abgabe bei den verwendeten Nachbehandlungsmethoden. Zwar wurde die  $\text{OH}^-$

---

-Abgabe gegenüber einer unbehandelten Vergleichsprobe um die Hälfte gesenkt, jedoch lagen die Werte mit ca. 25 mmol/m<sup>2</sup> noch weit über dem angestrebten Ziel. Die OH<sup>-</sup>-Abgabe mit 20- 25 mmol/m<sup>2</sup> deuten darauf hin, daß es nur zu einer unzureichenden Abdichtung der Oberfläche und Hemmung der OH<sup>-</sup>-Ionen-Abgabe gekommen ist. Die PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Gehalte der Testwässer lagen bei den mit Ca(OH)<sub>2</sub> nachbehandelten ZM-Oberflächen mit 6 bzw. 8 mg/l PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> in einem relativ niedrigen Bereich (Versuch A1 und A2). Obwohl 8 mg/l PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> schon oberhalb des Grenzwertes der TrinkwV von 6,7 mg/l PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> liegt, ist dieser Phosphatgehalt als günstig zu sehen, insbesondere mit Blick auf die weiter unten dargestellten Ergebnisse. Die niedrigen PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Gehalte ergeben sich hauptsächlich durch die Applikationsform der H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Lösung. Durch die Sprühapplikation ist die Menge an PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Ionen, die in die ZM-Oberfläche eindringt, erheblich geringer als bei einer länger dauernden Tauchapplikation.

Die Nachbehandlung mit Ca(OH)<sub>2</sub> erzielte nicht den erwarteten Effekt der Umwandlung von Brushit in Hydroxylapatit. Wäre dies der Fall gewesen, hätte sich auf Grund des Löslichkeitsproduktes von Hydroxylapatit ein weitaus geringerer PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Gehalt einstellen müssen.

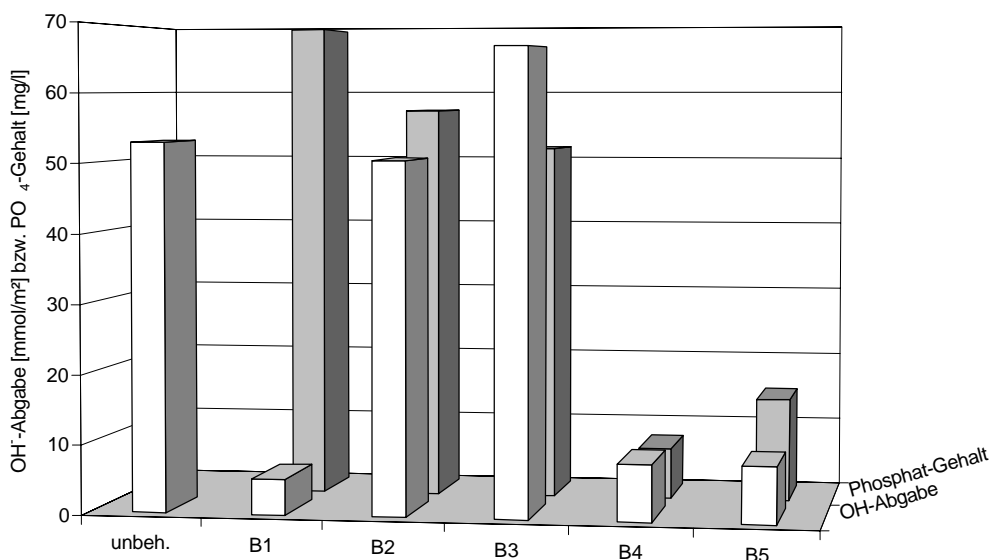
Die Nachbehandlung mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Versuch A3) änderte die OH<sup>-</sup>-Abgabe der ZM-Oberfläche nur unwesentlich. Allerdings ist die PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Rücklösung doppelt so hoch, wie bei einer Nachbehandlung mit Ca(OH)<sub>2</sub>. Der Grund hierfür liegt in der Acidität der Phosphorsäure. Im sauren Milieu sind alle Calciumphosphatsalze besser löslich als im neutralen oder basischen Milieu. Hinzu kommt, daß durch die Nachbehandlung mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ein zusätzliches Angebot an PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Ionen zu Verfügung steht.

#### **1.4.2 Phosphatierung der ZM-Oberflächen mit NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O kombiniert mit einer NaF- bzw. CaCl<sub>2</sub>-Behandlung**

Die nachfolgend beschriebenen Versuche B1 - B5 sind in Tabelle 37 im Anhang zusammengestellt. Mit einer Phosphat/NaF-Behandlung bzw. einer Phosphat- und einer anschließenden NaF-Behandlung wurde in den Versuchen B1 und B2 versucht, das schwerlösliche Fluorapatit direkt auszufällen. In Versuch B3

wurde durch Zugabe von NaOH zur  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}/\text{NaF}$ -Konditionierungslösung der pH-Wert auf  $>12$  angehoben, da alle Calciumphosphate im basischen Bereich schwerer löslich sind. In den Versuchen B4 und B5 wurde durch Zugabe von bzw. Nachbehandlung mit einer  $\text{CaCl}_2$ -Lösung versucht, das Angebot an  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen zu erhöhen und auf diese Weise das Gleichgewicht in Richtung Fällungsprodukte (Hydroxylapatit bzw. Fluorapatit) zu verschieben.

Bild 26 zeigt die  $\text{OH}^-$ -Abgabe der ZM-Oberflächen und die  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gehalte der Testwässer nach einer Behandlung gemäß den Angaben in Tabelle 37 im Anhang.



**Bild 26:**  $\text{OH}^-$ -Abgabe der ZM-Oberflächen und  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gehalte der Testwässer nach einer Phosphatierung mit einer  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}/\text{NaF}$ - bzw.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}/\text{CaCl}_2$ -Lösung sowie nach 2-Stufen-Konditionierungen mit diesen Reagenzien

Die 24-stündige Konditionierung der ZM-Oberfläche mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung und anschließender Konditionierung mit NaF (Versuch B1) senkte die  $\text{OH}^-$ -Abgabe auf 5 mmol/m<sup>2</sup> ab. Anders sah es bei der  $\text{PO}_4^{3-}$ -Rücklösung ins Testwasser aus. Hierbei wurde mit 70 mg/l  $\text{PO}_4^{3-}$  ein sehr hoher Wert erreicht.



---

Die Nachbehandlung mit NaF führte nicht zur Ausbildung von Fluorapatit, wie die pulverdiffraktometrischen Messungen in Kapitel 6.10.2.3 zeigen werden. Hierfür müßte auch bereits Hydroxylapatit vorliegen, damit ein Hydroxid-Ion gegen ein Fluorid-Ion ausgetauscht werden kann. Das pH-Wert-Milieu beim Einsatz von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (pH 4,40 bei 20 g/l) ist jedoch für die Ausbildung von Hydroxylapatit ungünstig.

Durch die lange Konditionierungszeit von 24 Stunden im Phosphatierungsschritt kann das Konditionierungsmittel  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  tiefer in die ZM-Oberfläche eindringen als bei den in Bild 25 dargestellten Sprühapplikationen. Die geringe  $\text{OH}^-$ -Abgabe zeigt, daß es zu einer entsprechenden Reaktion zwischen dem Konditionierungsmittel und dem gelösten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gekommen ist. Die hohe  $\text{PO}_4^{3-}$ -Rücklösung erklärt sich durch die Form des gefällten Calciumphosphats. Mittels pulverdiffraktometrischer Untersuchungen (siehe Kapitel 6.10.2.3) konnte gezeigt werden, daß es sich bei dem Fällungsprodukt um Brushit handelt. Wie schon weiter oben erwähnt, können aufgrund des Löslichkeitsproduktes des Brushits  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gehalte im Testwasser von bis zu 170 mg/l erreicht werden.

Überraschend unterschiedlich war die  $\text{OH}^-$ -Abgabe bei den Versuchen B2 und B3. Hierbei wurde in 1-Stufen-Konditionierungen mit Reagenzienkombinationen von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und NaF bzw.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}/\text{NaF}$  und NaOH eine  $\text{OH}^-$ -Abgabe in Höhe der unbehandelten ZM-Oberflächen und darüber festgestellt. Es war bisher nicht zu erklären, warum die gleichzeitige Konditionierung mit NaF während der Phosphatierung einen derart unterschiedlichen Konditionierungseffekt zu den 2-Stufen-Konditionierungen in Versuch B1 zeigte. Die  $\text{PO}_4^{3-}$ -Rücklösung bewegte sich dagegen in der gleichen Größenordnung. Die hohe  $\text{OH}^-$ -Abgabe des Versuches B3 ließ sich auf Reste der Natronlauge zurückführen, die durch das 3-malige Spülen nach der Konditionierung nicht entfernt wurden.

Wesentlich besser sehen die Ergebnisse der Versuche B4 und B5 aus. Die  $\text{OH}^-$ -Abgabe ist deutlich niedriger als bei den Versuchen B1 - B3. Ferner sind auch die  $\text{PO}_4^{3-}$ -Rücklösungen geringer als nach einer Konditionierung ohne

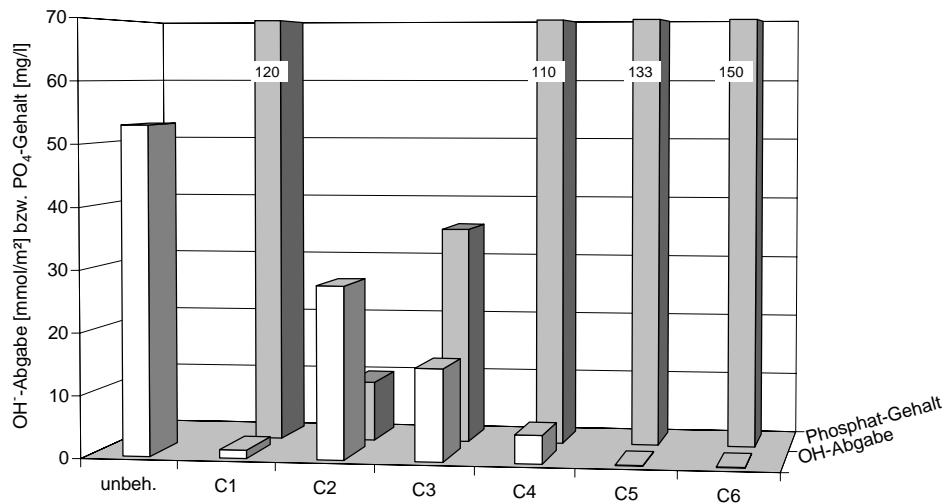
---

CaCl<sub>2</sub>. Das läßt den Schluß zu, daß es nicht nur zu einer besseren Abdichtung der ZM-Oberflächen gekommen ist, sondern daß auch das gefällte Calciumphosphat in einer stabileren Form vorliegt. Die pulverdiffraktometrischen Untersuchungen der Proben in Kapitel 6.10.2.3 zeigen die Anwesenheit von Hydroxylapatit. Allerdings ist in der Feinschicht der Anteil an Hydroxylapatit am Calciumphosphat geringer als der des Brushits. Mittels EDX-REM-Untersuchungen in Kapitel 6.10.2.2 und pulverdiffraktometrischen Untersuchungen in Kapitel 6.10.2.3 konnte nachgewiesen werden, daß durch die Nachbehandlung mit CaCl<sub>2</sub> nicht vollständig umgesetztes NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O noch nachträglich umgesetzt wurde und es dadurch zu einer geringeren PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Rücklösung gekommen ist.

#### **1.4.3 Phosphatierung der ZM-Oberflächen mit NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O und Vorbehandlung mit Ca(OH)<sub>2</sub>**

In den Versuchen C1 bis C6 wurde versucht, Hydroxylapatit direkt auf der ZM-Oberfläche auszufällen (Tabelle 38 im Anhang). Die ZM-Oberfläche wurde vor der Phosphatierung mit einer Ca(OH)<sub>2</sub>-Lösung vorbehandelt, wobei in dieser Versuchsreihe die Vorbehandlungs- und die Phosphatierungszeit variiert wurde. Durch die Vorbehandlung mit Ca(OH)<sub>2</sub>-Lösung wurde das Ca<sup>2+</sup>-Angebot in den Kapillarporen der Feinschicht erhöht und das pH-Wert-Milieu angehoben. Damit sollte das Gleichgewicht der Fällungsreaktion weiter auf die Seite des Hydroxylapatits Fällungsprodukte verschoben werden.

Bild 27 zeigt die Ergebnisse bezüglich der OH<sup>-</sup>-Abgabe der ZM-Oberflächen und der PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Rücklösung ins Testwasser.



**Bild 27: OH⁻-Abgabe der ZM-Oberflächen und PO₄³⁻-Gehalte der Testwässer nach einer Vorbehandlung mit Ca(OH)₂ und einer anschließenden Phosphatierung mit NaH₂PO₄ · 2 H₂O**

Mit länger dauernder Phosphatierung wurde die OH⁻-Abgabe geringer. Ab einer Konditionierungszeit von 12 Stunden fand so gut wie keine OH⁻-Ionen-Abgabe mehr statt (Versuch C5).

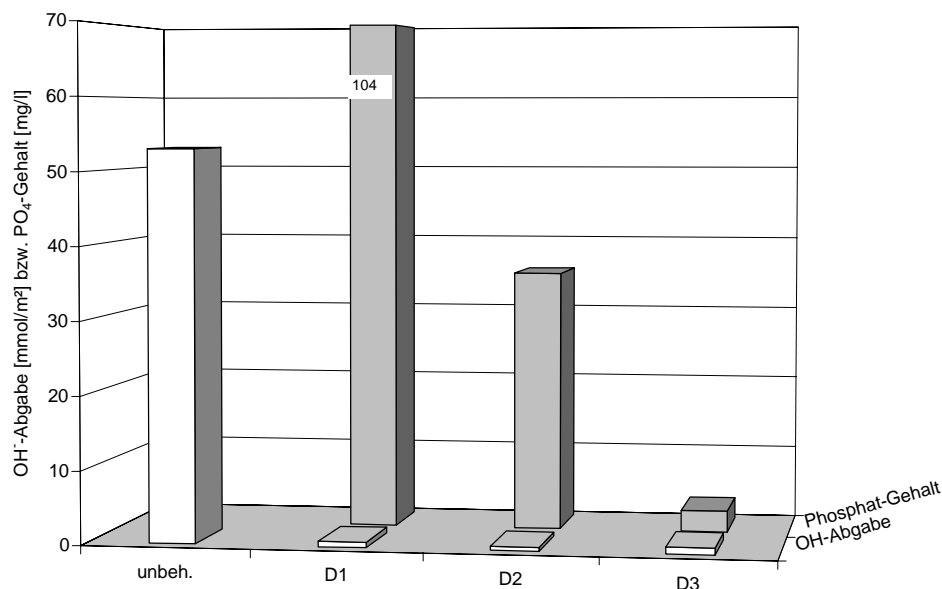
Durch die PO₄³⁻-Rücklösung kam es dagegen zu erheblichen PO₄³⁻-Konzentrationen in den Testwässern. Die Konzentrationen bei den Versuchen C1 und C4 bis C6 lagen mit 110 - 150 mg/l PO₄³⁻ in der Größenordnung des Löslichkeitsproduktes von Brushit. Bei der Sprühapplikation des Phosphatierungsmittels in Versuch C2 kam es zwar zu einer geringeren PO₄³⁻-Konzentration im Testwasser, jedoch war hierbei wiederum die OH⁻-Abgabe deutlich höher als in den Versuchen C1 und C4 bis C6 .

Wurde jedoch die Nachbehandlungszeit mit NaH₂PO₄ · 2 H₂O mit 2 Stunden konstant gehalten und allein die Art und Zeit der Vorbehandlung mit Ca(OH)₂ variiert (Versuche C1 und C4), dann ergab sich kein wesentlicher Einfluß auf die OH⁻-Abgabe bzw. die PO₄³⁻-Rücklösung. Pulverdifraktometrische Untersuchungen zeigten, daß die Vorbehandlung der ZM-Oberfläche mit Ca(OH)₂ nicht zur gewünschten Ausbildung von Hydroxylapatit und somit auch nicht zur Ausbildung einer genügend schwerlöslichen Verbindung führte.

#### 1.4.4 Phosphatierung von ZM-Oberflächen mit $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und Vor- und Nachbehandlung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$

In den Versuchen D1 bis D3 (Tabelle 39 im Anhang) wurden ZM-Oberflächen mit einer  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung vorbehandelt, dann mit einer  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung phosphatiert und abschließend mit einer  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung nachbehandelt. Während die Vorbehandlungszeit mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  konstant 10 min betrug, wurde die Zeit für den 2. und 3. Behandlungsschritt variiert.

Bild 28 zeigt die  $\text{OH}^-$ -Abgabe der ZM-Oberflächen und die  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentration im Testwasser nach den 3-Stufen-Konditionierungen aus den Versuchen D1 bis D3.



**Bild 28:**  $\text{OH}^-$ -Abgabe der ZM-Oberflächen und  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gehalte der Testwässer nach einer Phosphatierung mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und einer Vor- und Nachbehandlung mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Bei allen Versuchen blieb die  $\text{OH}^-$ -Abgabe unter 1 mmol/m<sup>2</sup>. Das entspricht derselben  $\text{OH}^-$ -Abgabe, wie nach einer 24-stündigen Konditionierung mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ohne Nachbehandlung mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Allerdings verringerte sich der  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gehalt im Testwasser mit steigender Nachbehandlungszeit. Von anfänglich über 100 mg/l  $\text{PO}_4^{3-}$  bei einer Nachbehandlungszeit von 10 Minuten (Versuch D1) sank der  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gehalt auf ca. 5 mg/l  $\text{PO}_4^{3-}$  bei einer Nach-

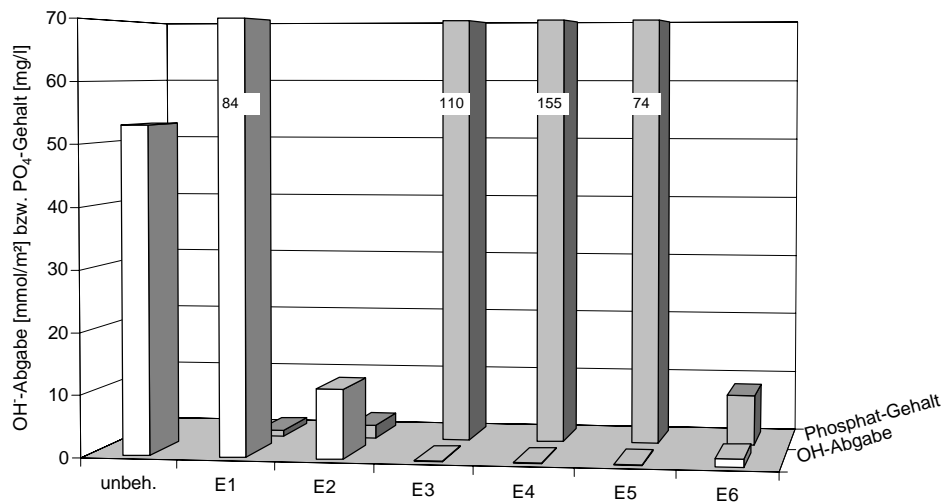
---

behandlungszeit von 24 Stunden (Versuch D3). Damit blieb die  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentration unterhalb des Grenzwertes der TrinkwV. Der Versuch D3 scheint damit nach dem derzeitigen Stand der Untersuchungen die Voraussetzungen für den Einsatz in der Praxis zu erfüllen.

#### **1.4.5 Phosphatierung von ZM-Oberflächen mit $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und einer Vorbehandlung mit diesen Reagenzien bzw. $\text{Ca}(\text{OH})_2$**

Um auch die Wirksamkeit eines anderen Phosphatierungsmittels zu untersuchen, wurden zusätzlich Versuche mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  gemacht (Tabelle 40 im Anhang). In Versuch E1 wurde die ZM-Oberfläche mit einer Lösung des neutralen  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  phosphatiert. Vorbehandelt wurde die ZM-Oberfläche mit einer  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung. In den Versuchen E2 bis E4 wurden die ZM-Oberflächen mit einer  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung vorbehandelt, wobei der pH-Wert mit NaOH auf 12 angehoben wurde. Variiert wurde bei diesen drei Versuchen die Konditionierungszeit während des Phosphatierungsschrittes mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . In Versuch E5 wurde die ZM-Oberfläche mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung vorbehandelt und mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung phosphatiert, wobei in beiden Fällen mit Lösungen niedrigerer Konzentration als in den bisherigen Versuchen gearbeitet wurde. In Versuch E6 wurde die ZM-Oberfläche wie in Versuch E5 vorbehandelt und phosphatiert, jedoch anschließend mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nachbehandelt.

Bild 29 zeigt die  $\text{OH}^-$ -Abgabe der ZM-Oberflächen und die  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentration im Testwasser nach verschiedenen Vor- und Nachbehandlungen mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .



**Bild 29:** OH<sup>-</sup>-Abgabe der ZM-Oberflächen und PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Gehalte der Testwässer nach einer Vorbehandlung mit Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12 H<sub>2</sub>O bzw. Ca(OH)<sub>2</sub> und einer anschließenden Phosphatierung mit NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O bzw. Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12 H<sub>2</sub>O

Die Vorbehandlung der ZM-Oberfläche mit Ca(OH)<sub>2</sub> und eine anschließende Phosphatierung mit Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12 H<sub>2</sub>O (Versuch E1) führte zwar zu sehr geringen PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Konzentrationen im Testwasser, jedoch war die OH<sup>-</sup>-Abgabe höher als bei unbehandelten ZM-Oberflächen.

Die Vorbehandlungen mit einer Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12 H<sub>2</sub>O/NaOH-Lösung und anschließender Phosphatierung mittels NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O in Versuch E2 zeigte bereits eine deutlich geringere OH<sup>-</sup>-Abgabe und eine niedrige PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Konzentration im Testwasser. Mit steigender Phosphatierungszeit in den Versuchen E3 und E4 sank die OH<sup>-</sup>-Abgabe sogar bis auf 0 mmol/m<sup>2</sup>, jedoch stieg der Phosphatgehalt mit 110 bis 150 mg/l im Testwasser auf nicht akzeptable Werte.

Durch eine Verringerung der Konzentrationen der Phosphatierungslösungen in Versuch E5 konnte der Phosphatgehalt im Testwasser nicht gesenkt werden.

Als weitaus günstiger erwies sich das Ergebnis aus Versuch E6. Hierbei bewegen sich die OH<sup>-</sup>-Abgabe und der PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Gehalt im Testwasser in der gleichen Größenordnung wie in Versuch D6, der sich nur im

---

Vorbehandlungsreagenz und in der Nachbehandlungszeit unterschied. Das könnte bedeuten, daß bei einer Nachbehandlung der ZM-Oberflächen mit  $\text{Ca(OH)}_2$  die Vorbehandlungen in Bezug auf die  $\text{OH}^-$ -Abgabe und die  $\text{PO}_4^{3-}$ -Rücklösung nicht mehr ins Gewicht fallen.

#### **1.4.6 Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse**

Durch die Anwendung eines mehrstufigen Konditionierungsverfahrens, kombiniert mit einer  $\text{Ca(OH)}_2$ -Nachbehandlung konnte die  $\text{OH}^-$ -Abgabe von ZM-Oberflächen und die  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentration im Testwasser so weit zurückgedrängt werden, daß das Verfahren in Versuch E6 in der Praxis angewendet werden kann. Für eine sichere Hemmung der  $\text{OH}^-$ -Abgabe war dazu eine mehrstündige Tauchbehandlung der ZM-Rohre mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  notwendig. Durch einen nachfolgenden zweiten Konditionierungsschritt mit  $\text{Ca(OH)}_2$  wurde die  $\text{PO}_4^{3-}$ -Rücklösung innerhalb einer 48-stündigen Stagnationszeit unter den Grenzwert der TrinkwV von 6,7 mg/l  $\text{PO}_4^{3-}$  gehalten. Eine Vorbehandlung der ZM-Oberfläche mit  $\text{Ca(OH)}_2$  zeigte keinen Erfolg. Ebenso wenig führte die Tauchbehandlung mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  zur gewünschten Hemmung der  $\text{OH}^-$ -Abgabe. Die Kombination der Phosphatierung bzw. eine Nachbehandlung mit NaF zur Bildung von Fluorapatit sowie die Anhebung des pH-Wertes während der Phosphatierung zeigte ebenfalls keinen Erfolg. Die Versuche B4, B5, D3 und E6 waren am erfolgreichsten.

### **1.5 Wechselwirkungen der ZM-Oberflächen mit den Testwässern nach Konditionierungen mit dem Ziel der Carbonatschichtherstellung**

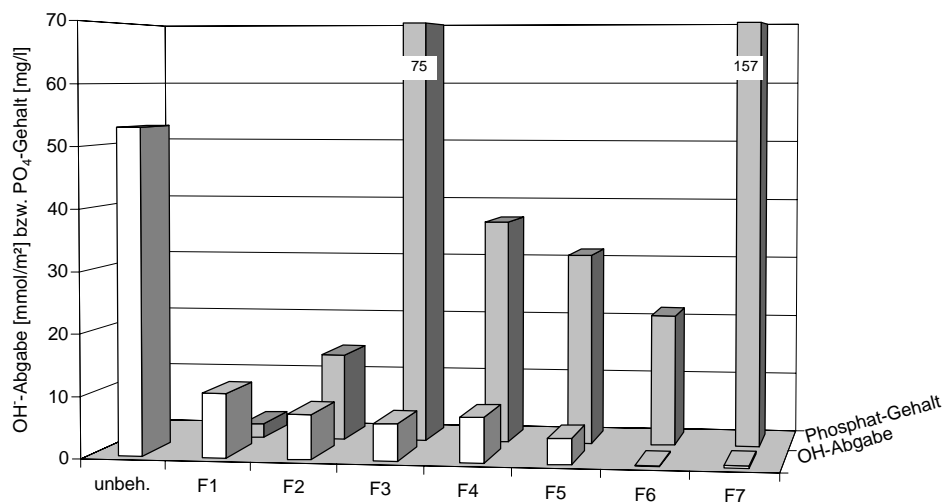
Ziel der folgenden Versuchsreihen mit Konditionierungen der ZM-Oberfläche mit Kombinationen aus  $\text{NaHCO}_3^-$  und  $\text{PO}_4^{3-}$ -haltigen Lösungen war es, eine Calciumcarbonatschicht auf der Oberfläche zu bilden, da es in der Literatur (EICK, 1960) Hinweise darauf gibt, daß der natürliche Carbonatisierungsprozeß an ZM-Oberflächen durch gleichzeitige Anwesenheit von  $\text{PO}_4^{3-}$ -Ionen katalysiert wird. Aus diesem Grund wurden in der nächsten Versuchsreihe

Konditionierungen mit verschiedenen Phosphat/Carbonat-Lösungen durchgeführt.

### 1.5.1 Konditionierung der ZM-Oberflächen mit $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ bzw. $\text{HPO}_4^{2-}$ und $\text{NaHCO}_3$

In den Versuchen F1 bis F3 in Tabelle 41 im Anhang wurden die ZM-Oberflächen mit einer Lösung aus  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NaHCO}_3$  und in den Versuchen F4 bis F7 mit einer Lösung aus  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NaHCO}_3$  behandelt. Variiert wurden bei beiden Versuchsreihen die Konzentrationen der beiden Reagenzien. Die Konditionierungsdauer betrug bei allen Versuchen 24 h.

Bild 30 zeigt die  $\text{OH}^-$ -Abgabe der behandelten ZM-Oberflächen und den Phosphatgehalt im Testwasser.



**Bild 30:**  $\text{OH}^-$ -Abgabe der ZM-Oberflächen und  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gehalte der Testwässer nach Konditionierungen mit phosphat-/carbonathaltigen Lösungen

Die Konditionierung der ZM-Oberflächen mit der Kombination aus  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NaHCO}_3$  (Versuche F1 bis F3) zeigte zwar mit steigender  $\text{HPO}_4^{2-}$ -Konzentration eine abnehmende  $\text{OH}^-$ -Abgabe, die  $\text{PO}_4^{3-}$ -



---

Rücklösung stieg jedoch weit über den Grenzwert der TrinkwV an. Ähnlich verhielt es sich bei der Konditionierung mit einer Kombination aus  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NaHCO}_3$  (Versuche F4 bis F7). Je höher die  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Konzentration der Konditionierungslösung, desto geringer war die  $\text{OH}^-$ -Abgabe. Bei konstanter  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Konzentration von 1,1 g/l (Versuche F4 und F5) bewirkte eine Erhöhung des  $\text{HCO}_3^-$ -Gehaltes ebenso eine leichte Verringerung der  $\text{OH}^-$ -Abgabe. Interessant wurde die Reduzierung der  $\text{OH}^-$ -Abgabe erst bei  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Konzentrationen  $\geq 2$  g/l in den Versuchen F6 und F7. Hierbei bewegte sich die  $\text{OH}^-$ -Abgabe umgerechnet unterhalb des pH-Grenzwertes der TrinkwV. Allerdings scheint die Zugabe von  $\text{NaHCO}_3$  keinen signifikanten Einfluß auf den Konditionierungserfolg zu haben, da eine derartig niedrige  $\text{OH}^-$ -Abgabe und Phosphatrücklösung in diesen Größenordnungen in den weiter oben dargestellten Versuchen mit einfachen  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Konditionierungen erzielt wurden (6.4).

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Kombination von phosphathaltigen Konditionierungsmitteln mit  $\text{NaHCO}_3$  zu keiner Verbesserung der  $\text{OH}^-$ -Abgabe oder der  $\text{PO}_4^{3-}$ -Rücklösung führte. Es konnte nicht nachgewiesen werden, ob es durch den  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gehalt in der Konditionierungslösung zu einer beschleunigten Calcitausfällung gekommen ist.

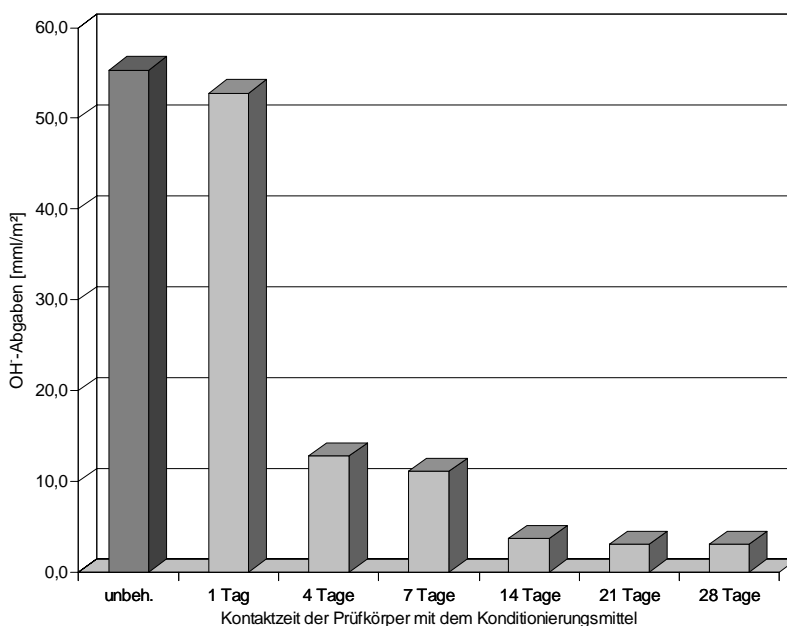
## **1.6 Langzeitkonditionierung von ZM-Oberflächen mit $\text{NaHCO}_3$**

Grund für die Durchführung dieser Versuchsreihe der Langzeitkonditionierung von Prüfkörpern war ein pH-Wert-Anstieg im Wasser über den Grenzwert der TrinkwV in einer unbehandelten Trinkwasserleitung. Da diese Trinkwasserleitung bereits verlegt war, konnten die oben beschriebenen Konditionierungsmethoden nicht eingesetzt werden. Eine Phosphatierung kam aus ökonomischen und ökologischen Gründen nicht in Betracht, da das Spülwasser direkt in den Vorfluter eingeleitet werden mußte.

Eine Möglichkeit zur nachträglichen Behandlung der ZM-Leitung bot die Carbonatisierung der Rohrrinnenoberfläche mit  $\text{HCO}_3^-$ -angereichertem Wasser. Die Ergebnisse früherer Versuchsreihen (LOHMANN, 1995) zeigten zwar, daß

eine einmalige Konditionierung von ZM-Oberflächen mit einer  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Kontaktzeiten von bis zu 12 Stunden nicht zum Erfolg führten. In dem oben genannten Fall einer Leitung DN 300 mit einer Länge von 4000 m konnte man jedoch die  $\text{OH}^-$ -Abgabe erfolgreich dadurch verringern, indem man die Leitung 2 mal mit einer  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung  $c(\text{NaHCO}_3) = 3 \text{ mmol/l}$  befüllte und jeweils mehrere Tage damit stehen ließ.

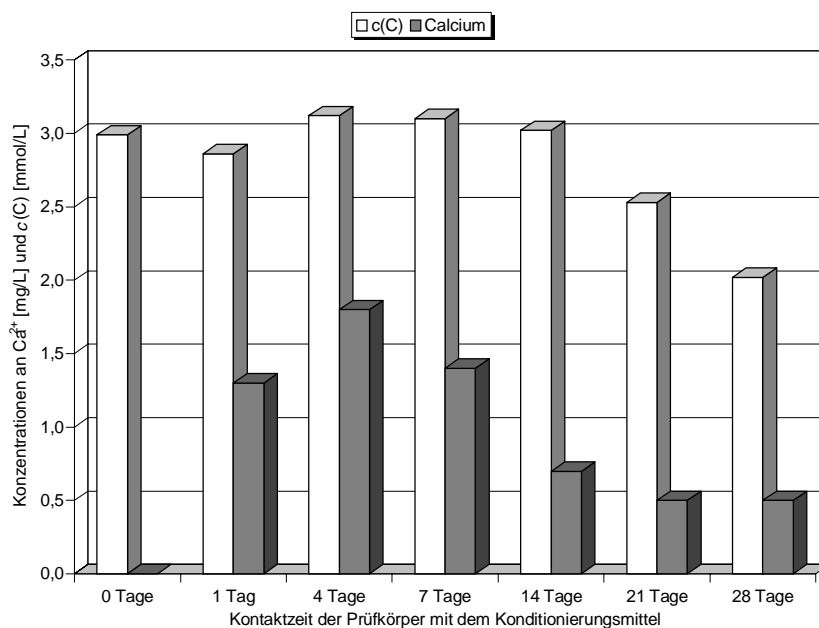
Bild 31 zeigt die  $\text{OH}^-$ -Abgabe von Prüfkörpern nach einer Konditionierung mit einer  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung über 1 bis 28 Tage. Die Konzentration der Lösung betrug  $c(\text{NaHCO}_3) = 3 \text{ mmol/l}$ . Nach der Konditionierung wurde der pH-Wert, der  $\text{Ca}^{2+}$ -Gehalt und  $c(\text{C})$  in der Konditionierungslösung bestimmt. Die Konditionierungslösung wurde verworfen und die Prüfkörper mit Deionat gespült. Anschließend wurden die Röhren mit Deionat (pH 8,50) gefüllt und der pH-Wert nach 6 Stunden Standzeit bestimmt (Bild 31).



**Bild 31:  $\text{OH}^-$ -Abgabe von Prüfkörpern nach 6 Stunden Stagnation und nach einer Konditionierung mit einer  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung über 1 bis 28 Tage**

Die  $\text{OH}^-$ -Abgabe unbehauelter Prüfkörper lag nach einer 6-stündigen Standzeit mit einem Testwasser bei  $55 \text{ mmol/m}^2$ . Nachdem die Konditionierungslösung 1 Tag lang mit der ZM-Oberfläche in Kontakt war, erreichte die  $\text{OH}^-$ -Abgabe ins

Testwasser nach 6 Stunden Stagnation einen Wert von 52 mmol/m<sup>2</sup>. Nach 4 Tagen reduzierte sich die OH<sup>-</sup>-Abgabe dann deutlich auf 12 mmol/m<sup>2</sup>. Doch nach einer 14-tägigen Konditionierungszeit ändert sich die OH<sup>-</sup>-Abgabe nur noch unwesentlich. Selbst nach einer Konditionierungszeit der ZM-Oberflächen von einem Monat mit einer NaHCO<sub>3</sub>-Lösung konnte die OH<sup>-</sup>-Abgabe nicht unter den Grenzwert der TrinkwV pH 9,5 ( $\cong$  2,1 mmol/m<sup>2</sup> bei den 40 mm-Prüfkörpern) reduziert werden. Dieser Anstieg des pH-Werts über den Grenzwert gilt natürlich nur für das Testwasser. Berechnet man den pH-Wert-Anstieg für den Fall, daß die OH<sup>-</sup>-Ionen in ein Wasser abgegeben werden, das mit dem oben beschriebenen identisch ist, wird der Grenzwert nicht mehr überschritten. Interessant ist der Konzentrationsverlauf der Gesamtkohlensäure  $c(C)$  und des Calciumgehaltes der Konditionierungslösung während der Behandlungszeit (Bild 32).



**Bild 32: Gesamtkohlensäure- und Calciumkonzentration der Konditionierungslösung in Abhängigkeit von der Kontaktzeit mit den Prüfkörpern**

Die Schwankungen von  $c(C)$  innerhalb der ersten 14 Tage lagen im Bereich des Meßfehlers. Nach 14 Tagen Kontaktzeit nahm  $c(C)$  dann ab. Anders verhielt sich die Calciumkonzentration in der Konditionierungslösung. Innerhalb der

---

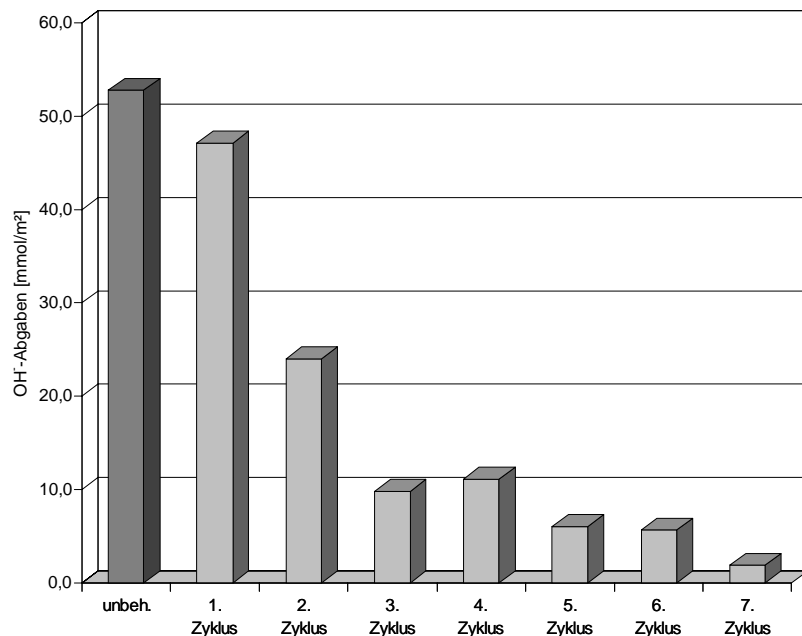
ersten 4 Tage stieg der  $\text{Ca}^{2+}$ -Gehalt von 0 auf 1,7 mg/l an. Nach dieser Zeit von 4 Tagen nimmt der  $\text{Ca}^{2+}$ -Gehalt wieder ab und stellt sich nach 21 Tagen auf einen Wert von 0,5 mg/l ein.

Diese Abnahme der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration geht mit der Abnahme von  $\alpha(\text{C})$  und der  $\text{OH}^-$ -Abgabe einher. Das bedeutet, daß sich ab dem Zeitpunkt der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationsabnahme Calciumcarbonat aus der Konditionierungslösung auf die ZM-Oberfläche niedergeschlagen hat. Das würde auch die Abnahme von  $\alpha(\text{C})$  begründen und die Verringerung der  $\text{OH}^-$ -Abgabe erklären.

Um eine genügend dichte Calcitschutzschicht auf der ZM-Oberfläche auszubilden, die dann eine Überschreitung des pH-Grenzwertes verhindert, reichte die Kontaktzeit von 28 Tagen nicht aus.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde untersucht, inwieweit sich die  $\text{OH}^-$ -Abgabe durch mehrmaligen Austausch der  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung durch eine frische Lösung verringern läßt.

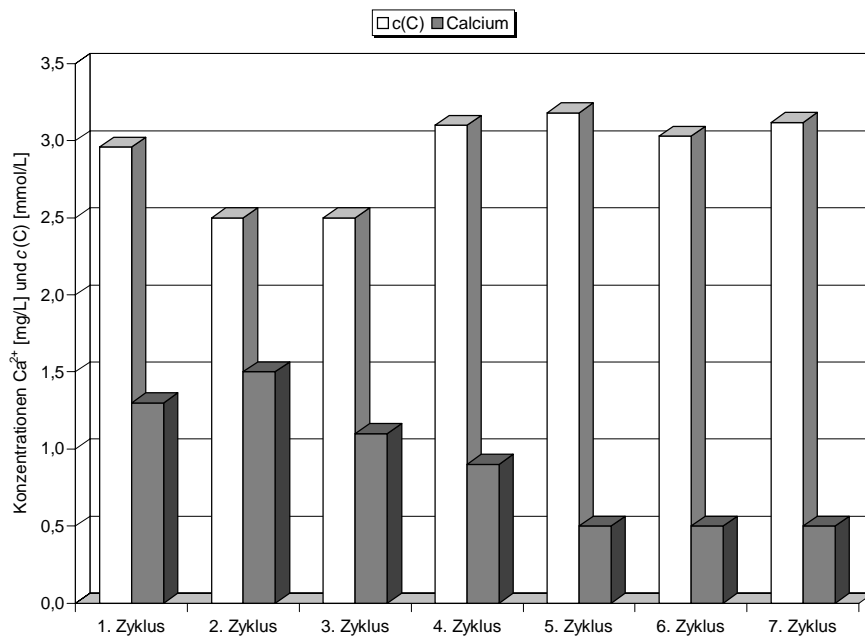
Die Konditionierungslösung ( $\alpha(\text{NaHCO}_3) = 3 \text{ mmol/l}$ ) wurde in die Röhren mit dem Zementmörtelprüfkörper gefüllt und für 24 Stunden stehen gelassen (entspricht einem Zyklus). Nach dieser Zeit wurde in der Konditionierungslösung der pH-Wert, der  $\text{Ca}^{2+}$ -Gehalt und  $\alpha(\text{C})$  bestimmt. Anschließend wurde die Konditionierungslösung verworfen und das Röhren wieder mit frischer Konditionierungslösung befüllt. Diese Versuchsanordnung simulierte den Betrieb einer frischen ZM-Leitung mit einem Wasser, das 3 mmol/l  $\text{NaHCO}_3$  enthält und so langsam fließt, daß die Aufenthaltszeit des Wassers in der Leitung 24 Stunden beträgt. Jeweils nach einem Zyklus wurde ein Röhren aus der Versuchsreihe genommen und mit Deionat, eingestellt auf pH 8,50, befüllt. Bild 33 zeigt die  $\text{OH}^-$ -Abgabe der ZM-Oberflächen ins Testwasser nach 6 Stunden Stagnationszeit in Abhängigkeit von der Anzahl der Behandlungszyklen.



**Bild 33: OH⁻-Abgabe von Prüfkörpern nach mehreren Konditionierungszyklen mit einer jeweils frisch angesetzten NaHCO<sub>3</sub>-Lösung**

Im Gegensatz zu der OH⁻-Abgabe nach der Langzeitkonditionierung (Bild 31) erreichte man durch diese Versuchsbedingungen nach 7 Austauschzyklen eine OH⁻-Abgabe, die mit 1,8 mmol/m<sup>2</sup> nicht mehr zu einer Überschreitung des pH-Grenzwertes führte. Vergleicht man diese OH⁻-Abgabe mit der OH⁻-Abgabe der Langzeitkonditionierung nach 7 Tagen Kontaktzeit in Bild 31, ist eine deutliche Verbesserung zu erkennen. Eine solche Behandlungsmethode von frischen, unbehandelten ZM-Rohren ist bereits von NISSING (1996) vorgeschlagen worden.

Bild 34 zeigt die Konzentrationsverläufe der Gesamtkohlensäure und des Calciums in den jeweiligen Konditionierungslösungen.



**Bild 34: Gesamtkohlensäure- und Calciumkonzentrationen der jeweiligen Konditionierungslösungen**

Die Gesamtkohlensäure nahm nach dem 1. Zyklus (24 h Kontaktzeit) leicht von der Ausgangskonzentration 3,0 mmol/l auf 2,5 mmol/l ab. Nach dem 3. Zyklus veränderte sich die Konzentration nicht mehr. Der Calcium-Gehalt nahm vom 1. zum 2. Zyklus noch bis auf 1,5 mg/l zu, verringerte sich bis zum 5. Zyklus auf 0,5 mg/l und blieb dann konstant. Betrachtet man die OH<sup>-</sup>-Abgabe in Bild 33, erkennt man eine kontinuierliche Reduzierung mit der Zyklenzahl. Erstaunlicherweise verhielten sich die Ca<sup>2+</sup>- und die Gesamtkohlensäurekonzentrationen nicht entsprechend. Obwohl sich die Reduzierung der OH<sup>-</sup>-Abgabe auf eine Ausfällung von Calciumcarbonat begründet und deswegen HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen aus dem Wasser entfernt wurden, war c(C) nach 24-stündiger Kontaktzeit nicht geringer als der Ausgangswert von 3 mmol/l.

### 1.6.1 Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse

Durch eine Langzeitbehandlung der ZM-Oberflächen mit NaHCO<sub>3</sub> konnte die OH<sup>-</sup>-Abgabe zwar vermindert werden, der Grenzwert der TrinkwV wurde aber dennoch überschritten. Erst die Behandlung der ZM-Oberfläche mit NaHCO<sub>3</sub> in mehreren Behandlungszyklen zeigte einen ausreichenden Erfolg. Dieses

---

Verfahren wird in der Praxis zur nachträglichen Behandlung verlegter ZM-Rohrleitungen bereits angewendet.

## **1.7 Untersuchung der Kinetik der Phosphatrücklösung nach Konditionierung der ZM-Oberflächen mit phosphathaltigen Konditionierungsmitteln**

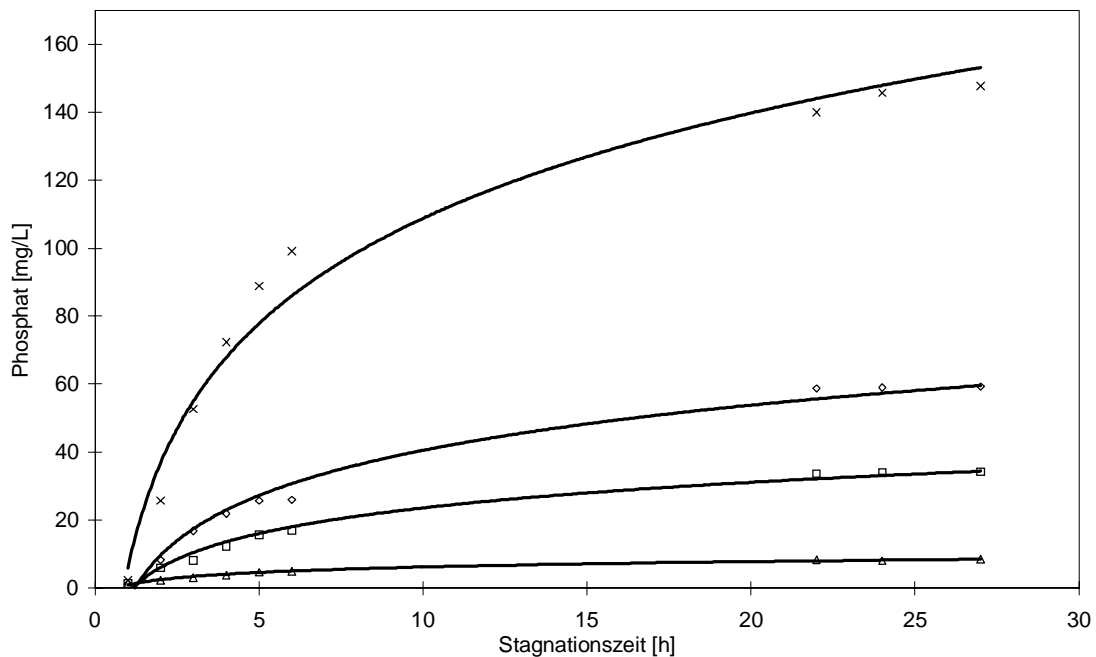
Die Auswertung der Konditionierungsversuche zeigte, daß es bei der Konditionierung der ZM-Oberflächen mit phosphathaltigen Lösungen zu Problemen mit dem  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gehalt der Testwässer nach der Stagnationszeit kommen kann.

In der TrinkwV ist der  $\text{PO}_4^{3-}$ -Grenzwert im Trinkwasser mit 6,7 mg/l verbindlich vorgeschrieben. Die Auswertung der bisherigen Konditionierungsversuche zeigte, daß dieser Grenzwert gerade bei den in Bezug auf die Minimierung der OH<sup>-</sup>-Abgabe erfolgreichen Langzeit-Tauch-Applikationen häufig überschritten wurde.

Für den Einsatz von phosphatierten ZM-Rohren in der Praxis ist es interessant zu wissen, wie sich diese Phosphatrücklösung kinetisch verhält. Kommt sie nach einiger Zeit zum Stillstand und läßt sie sich durch Spülen der ZM-Oberfläche unterbinden?

In der Praxis werden Rohrleitungen nach der Verlegung ohnehin gespült. Zuerst wird die Rohrleitung einer 24-stündigen Druckprobe unterzogen. Das heißt, die Leitung wird einmal gefüllt und mit 20 bar abgedrückt. Nach dem erfolgreichen Abschluß dieser Druckprobe wird die Leitung in der Regel mit z.B. chlorbleichlaugehaltigem Wasser desinfiziert und anschließend gespült, so daß der Leitungsinhalt nochmals 2-3 mal ausgetauscht wird. Insgesamt kann man also davon ausgehen, daß in einer neu verlegten Rohrleitung das Wasser 3-4 mal komplett ausgetauscht wird, bevor sie in Betrieb genommen wird.

Bild 35 zeigt die Verläufe der  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentrationen in den Testwässern im Laufe einer 27-stündigen Stagnationszeit. Die ZM-Oberflächen wurden vor dem Befüllen mit dem Testwasser in der üblichen Weise 3 mal mit deionisiertem Wasser gespült.



**Bild 35: Verschiedene Verläufe der  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentrationen im Testwasser mit steigender Stagnationszeit**

Die unterschiedlichen  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentrationen am Ende der Stagnationszeit zeigen, daß es auch zu Fällungsprodukten mit unterschiedlichen Löslichkeiten kam. Unabhängig von der Endkonzentration des Phosphates in den Testwässern ist in allen Fällen ein Abflachen der Kurvenverläufe zum Ende der Stagnationszeit nach 24 Stunden zu erkennen.

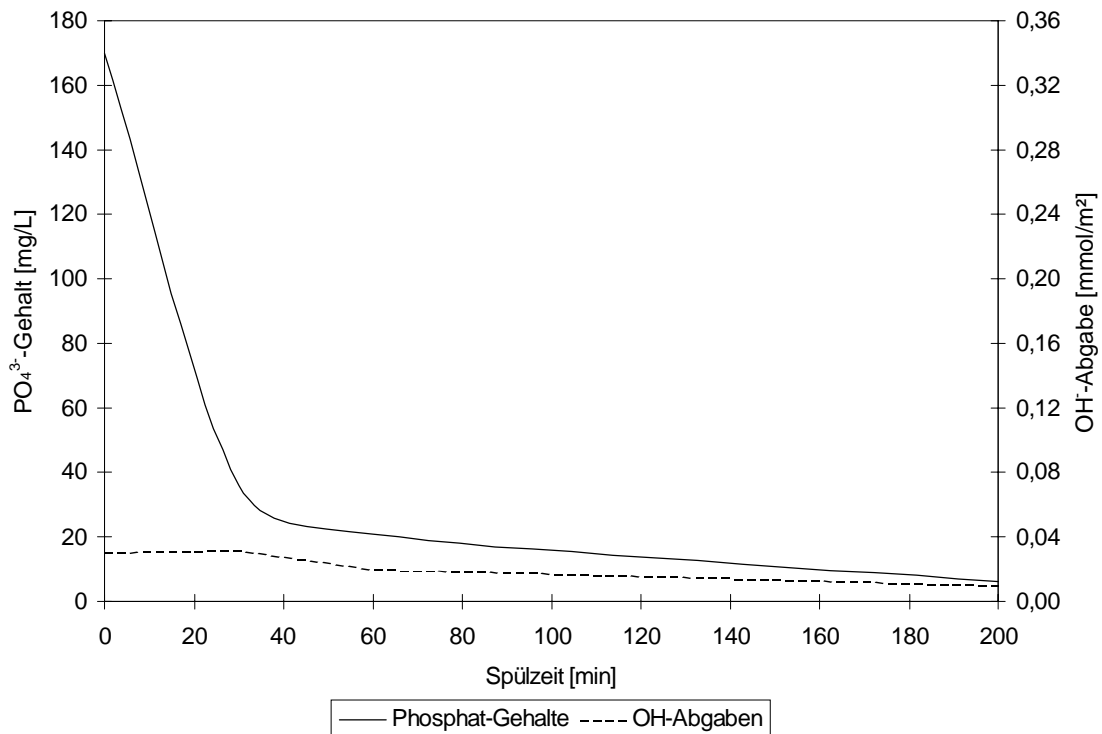
Damit bietet sich die Möglichkeit, durch der Konditionierung nachgeschaltete Spülvorgänge die  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentrationen im Testwasser zu reduzieren.

Mit den folgenden Versuchsreihen wurde untersucht, inwieweit man durch Spülen der ZM-Oberflächen die  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentration im Testwasser verringern kann.

Bild 36 zeigt die Abnahme der  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gehalte sowie die  $\text{OH}^-$ -Abgabe in Abhängigkeit von der Spülzeit nach einer 2-Stufen-Konditionierung der ZM-Oberfläche mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Es wurden fünf Rohrabschnitte DN 100 mit dieser Konditionierungsmethode unter exakt gleichen Bedingungen konditioniert und anschließend unterschiedlich lang mit Trinkwasser ( $70 \text{ m}^3/\text{h}$ ) gespült. Die Spülzeiten betragen 0, 30, 60, 120 und 200 Minuten. Anschließend



wurden die  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentration und der pH-Wert im Testwasser nach einer 48-stündigen Stagnation gemessen.



**Bild 36: Gegenüberstellung der  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentrationen und der  $\text{OH}^-$ -Abgabe mit der Spülzeit nach einer 2-Stufen-Konditionierung mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$**

Die betrachteten Rohrabschnitte zeigten über die gesamte Spülzeit eine sehr niedrige und stabile  $\text{OH}^-$ -Abgabe. Der  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gehalt war vor der Spülung (Spülzeit = 0 min) sehr hoch. Erst nach einer Spülzeit von 200 min lag der  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gehalt unter dem Grenzwert der TrinkwV. Wenn man von der Kontaktzeit der ZM-Oberfläche mit Spülwasser ausgeht, wäre bei einer Umrechnung auf technische Maßstäbe der Leitungsinhalt einer 10 km langen Rohrleitung, mit einem Durchfluß von 70 m<sup>3</sup>/h gespült, innerhalb der 200 min 3 mal ausgetauscht worden. Damit kann man davon ausgehen, daß eine Leitung nach der oben erwähnten Druckprobe und den üblichen Spüldurchgängen nach der Desinfektion direkt in Betrieb genommen werden kann. Ein Problem kann die Entsorgung des Spülwassers bereiten. Bei der Nennweite DN 100 würde

---

sich das Volumen des Spülwassers auf 230 m<sup>3</sup> summieren. Noch ungünstiger sieht der Fall bei der Nennweite DN 500 aus. Hier würden nach einem 3fachen Austausch des Leitungsinhaltes schon ca. 6000 m<sup>3</sup> Spülwasser anfallen. Der PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Gehalt dieses Spülwassers (bis zu 170 mg/l PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) ist bei weitem zu hoch, um mit dieser Konzentration in einen Vorfluter abgeschlagen zu werden.

---

## 1.8 Statistische Bewertung und Absicherung des 2-Stufen-Verfahrens $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}/\text{Ca}(\text{OH})_2$

Nach Auswertung aller bisher durchgeführten Konditionierungsversuche zeichnete sich das 2-Stufen-Verfahren  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  als das Verfahren aus, welches in der Praxis einfach anzuwenden ist und einen ausreichend guten Konditionierungserfolg erzielt (Kapitel 6.4).

Zur statistischen Absicherung dieses Verfahrens wurden 28 Rohrabschnitte entsprechend dieser Vorschrift konditioniert und anschließend die  $\text{OH}^-$ -Abgabe und die  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentration im Testwasser bestimmt. Die Rohrabschnitte wurden aus Produktionschargen unterschiedlichen Produktionsdatums und Nennweite entnommen. Die Auswahl der Rohrabschnitte erfolgte in der Weise, daß eine bezüglich Nennweite und Alter repräsentative Mischung von in der Praxis eingesetzten Rohren zusammengestellt wurde (Tabelle 18).

**Tabelle 18: Anzahl, Nennweite und Alter der eingesetzten Rohrabschnitte zur statistischen Absicherung des 2-Stufen-Verfahrens mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}/\text{Ca}(\text{OH})_2$**

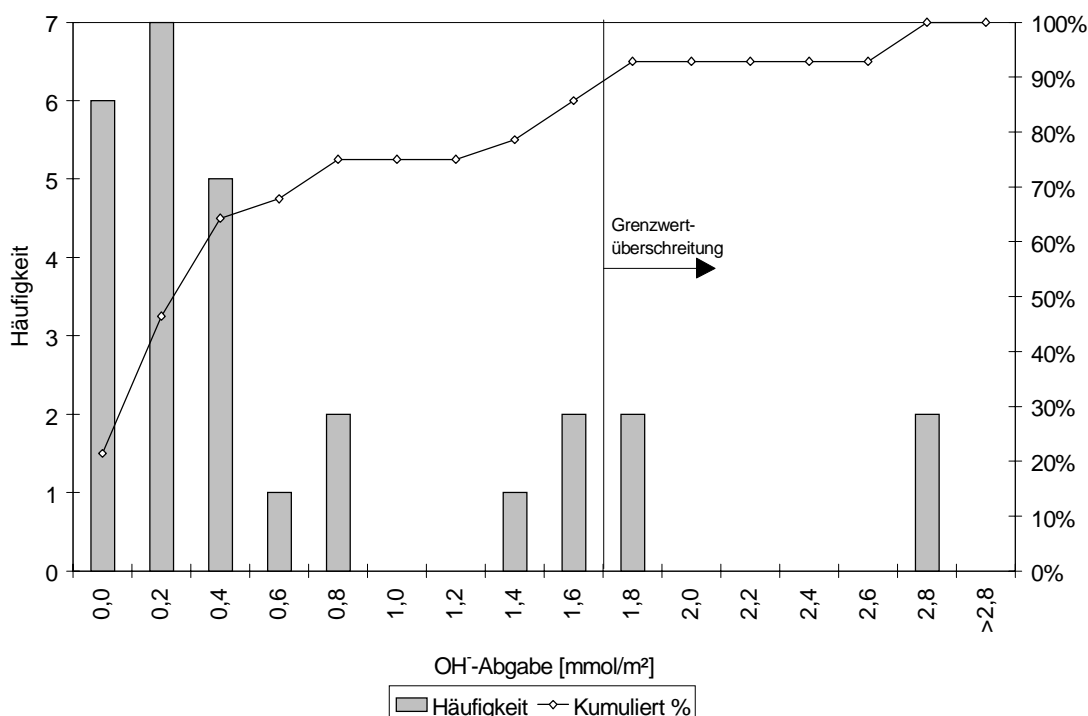
Nennweite	Rohralter [Tage]	Anzahl Rohrabschnitte
DN 80	152	4
DN 100	44	4
DN 100	51	4
DN 300	56	4
DN 300	27	3
DN 300	41	6
DN 400	44	3

Die Rohrabschnitte mit den Nennweiten DN 80 bis DN 300 konnten wie üblich einseitig abgedichtet und mit den Konditionierungslösungen befüllt werden. Bei

Proben aus Rohren mit der Nennweite DN 400 handelte es sich um aus Rohrabschnitte herausgetrennte Segmente. Diese Segmente wurden in eine dem R eines ZM-Rohr DN 400 adäquate Menge an Konditionierungslösung gelegt.

### 1.8.1 Bewertung der OH<sup>-</sup>-Abgabe

Bild 37 zeigt die OH<sup>-</sup>-Abgabe aller Proben. dargestellt ist die Verteilung als Häufigkeit und kumuliert.



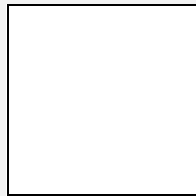
**Bild 37: Verteilung der OH<sup>-</sup>-Abgabe bei der statistischen Absicherung des 2-Stufen-Verfahrens NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O/Ca(OH)<sub>2</sub>**

Bei 85 % aller durchgeführten pH-Wert-Messungen blieb die OH<sup>-</sup>-Abgabe so gering, daß es zu keiner pH-Grenzwertüberschreitung kam. Das spricht dafür, daß das 2-Stufen-Verfahren NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O/Ca(OH)<sub>2</sub> in Bezug auf die pH-Wert-Stabilität eine ausreichende Verfahrenssicherheit liefert.

Wenn man diese Ergebnisse einer statistischen Prüfung unterzieht, ist das Resultat wie folgt:

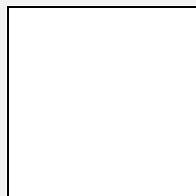
Ausreißertest nach DAVIES (1993, 1997) (für  $n \geq 10$ ):

$$\text{MED} = \text{Median}(x_i) \quad (38)$$

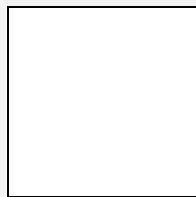


(39)

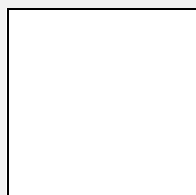
$$\text{MAD} = \text{Median}(r_i) \quad (40)$$



(41)



(für  $n = \text{gerade}$ ) (42)



(für  $n = \text{ungerade}$ ) (43)

$x_i$  = Meßwert aus Meßreihe  $i$

$r_i$  = absolute Abweichung des Meßwertes  $i$  vom Median aller Meßwerte

$n$  = Anzahl Meßwerte

Als Ausreißer werden nach DAVIES (1993) alle Meßwerte identifiziert, für die gilt:

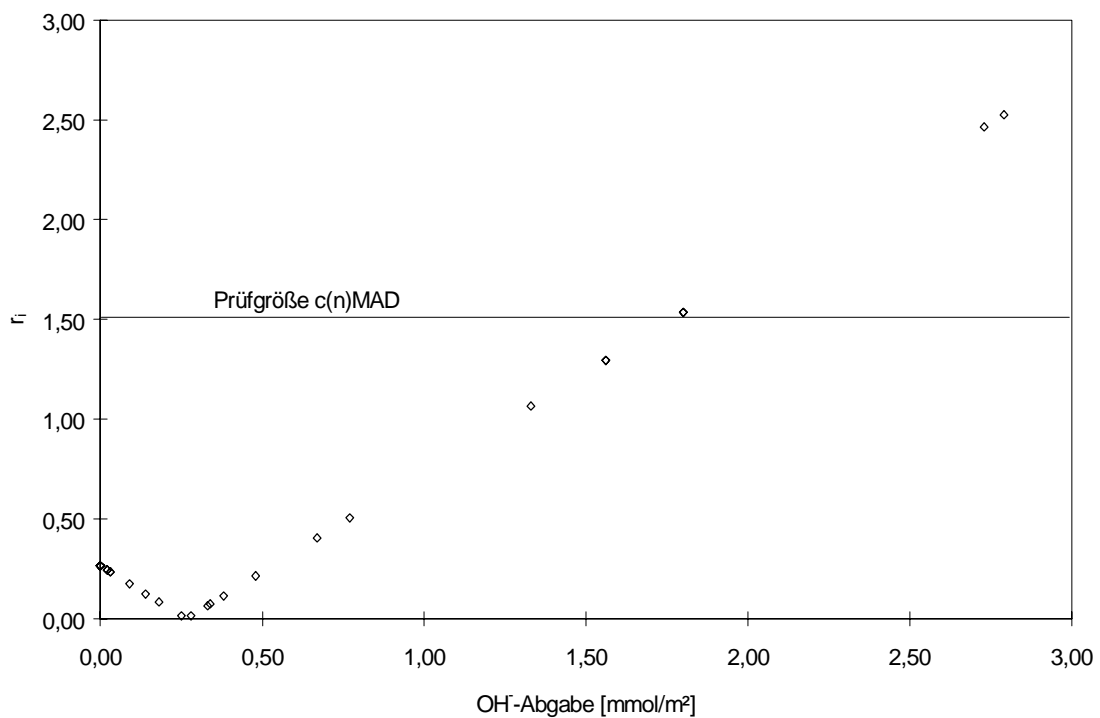


Setzt man die Meßwerte in die entsprechenden Gleichungen ein, erhält man folgende Tabelle 19.

**Tabelle 19: Ergebnisse des Ausreißertests nach DAVIES für die OH<sup>-</sup>-Abgabe**

Parameter	Zeichen	Einheit	Wert
Anzahl Meßwerte	n		28
Median aller Meßwerte ( $x_i$ )	MED	mmol/m <sup>2</sup>	0,2650
Median aller absoluten Abweichungen ( $r_i$ ) vom MED	MAD	mmol/m <sup>2</sup>	0,2625
Kontrollwert für n = gerade	c(n)		5,7115
Prüfgröße c(n)MAD			1,5136

Bild 38 zeigt die berechneten  $r_i$  aller Meßwerte (OH<sup>-</sup>-Abgabe).



**Bild 38: Darstellung der statistischen Kenngröße  $r_i$  für die jeweilige OH<sup>-</sup>-Abgabe**

Nach dem Kriterium aus Gleichung 44 können in Bild 38 alle OH<sup>-</sup>-Abgaben, deren  $r_i$  oberhalb der Prüfgröße c(n)MAD liegt, als Ausreißer eingestuft werden.

Im vorliegenden Fall sind es vier Meßwerte (den Meßwert von  $r_i = 1,535$  lieferten zwei Proben unabhängig voneinander).

Zur Überprüfung der Bedeutung dieser Ausreißer in der Praxis, wurde mit den Daten aus Bild 38 das Fallbeispiel 1 berechnet. Dargestellt in Tabelle 20 ist ein Wasser mit einer äußerst niedrigen Pufferungskapazität, bei dem mit einer pH-Grenzwertüberschreitung beim Transport durch eine neu verlegte Trinkwasserleitung (Tabelle 21) zu rechnen ist.

**Tabelle 20: Berechnungsgrundlagen des Trinkwassers für das Fallbeispiel 1**

Trinkwasser		
pH-Wert		8,68
Leitfähigkeit	$\mu\text{S/cm}$	277
$K_{\text{B}8,2}$	$\text{mmol/l}$	-0,01
$K_{\text{S}4,3}$	$\text{mmol/l}$	0,49
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{mg/l}$	28,4

**Tabelle 21: Berechnungsgrundlagen der Trinkwasserleitung für das Fallbeispiel 1**

Trinkwasserleitung		
Länge	m	10000
Nennweite		DN 300
innere Oberfläche	$\text{m}^2$	9425
Volumen	$\text{m}^3$	707

Wenn man für dieses Beispiel den Median der  $\text{OH}^-$ -Abgaben aus den Wiederholungsversuchen ins Wasser rechnet, erhöht sich der pH-Wert aus dem Fallbeispiel 1 von 8,68 auf 8,81. Setzt man die in den Messungen ermittelte maximale  $\text{OH}^-$ -Abgabe in die Berechnungen ein (alle 1666 Rohre der Leitung würden dann diese  $\text{OH}^-$ -Abgabe zeigen), so erhöht sich der pH-Wert des



---

Wassers auf 9,36. In beiden Fällen kommt es zu keiner Grenzwert-  
überschreitung.

Verringert man die Nennweite der Trinkwasserleitung (Fallbeispiel 2), ändert  
sich auch die berechnete pH-Wert-Erhöhung im Trinkwasser. Tabelle 22 zeigt  
die geänderten Berechnungsgrundlagen.

**Tabelle 22: Geänderte Trinkwasserleitung-Berechnungsgrundlagen für das  
Fallbeispiel 2**

Trinkwasserleitung		
Länge	m	10000
Nennweite		DN 100
innere Oberfläche	m <sup>2</sup>	3142
Volumen	m <sup>3</sup>	78,5

Wird eine Leitung anstatt mit Rohren der Nennweite DN 300 mit Rohren der  
Nennweite DN 100 verlegt, erhöht sich der pH-Wert bei der medianen OH<sup>-</sup>-  
Abgabe auf 9,01 und bei der maximalen OH<sup>-</sup>-Abgabe auf 9,85. Das heißt, wenn  
alle 1666 Rohre DN 100 der 10000 m langen Leitung nach der 2-Stufen-  
Konditionierung diese maximale OH<sup>-</sup>-Abgabe aufweisen, wird der pH-Grenzwert  
überschritten.

Geht man jetzt davon aus, daß die ermittelte OH<sup>-</sup>-Abgabe der Rohrabschnitte  
tatsächlich repräsentativ für die gesamten Rohrproduktion ist, kann man die  
prozentualen Verteilungen der OH<sup>-</sup>-Abgaben aus Bild 37 entsprechend  
berücksichtigen und in die Berechnung einsetzen. Das Ergebnis zeigt Tabelle  
23.

**Tabelle 23: OH<sup>-</sup>-Abgabe der Trinkwasserleitung aus dem Fallbeispiel 2 unter Berücksichtigung der prozentualen Verteilung der OH<sup>-</sup>-Abgaben aus Bild 37**

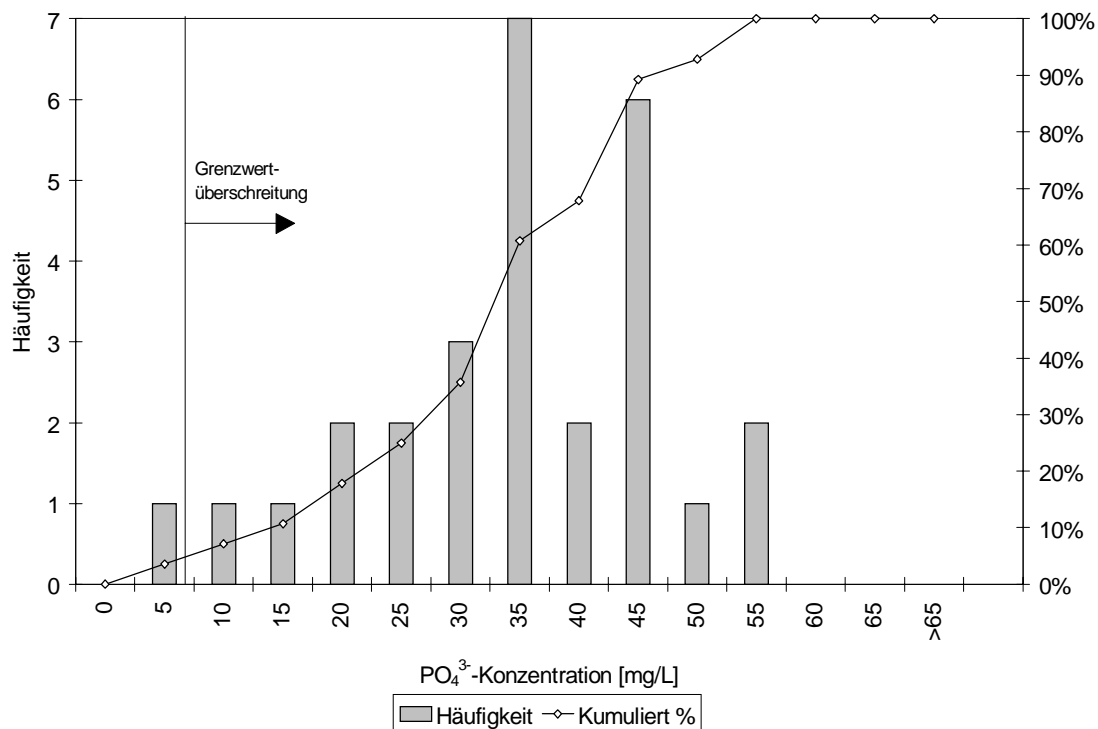
OH <sup>-</sup> -Abgabe [mmol/m <sup>2</sup> ]	Prozentualer Anteil an der Gesamtmessung	OH <sup>-</sup> -Abgabe [mmol]
0,0	21,4 %	0,0
0,2	25,0 %	157,1
0,4	17,9 %	224,4
0,6	3,6 %	67,3
0,8	7,1 %	179,5
1,4	3,6 %	157,1
1,6	7,1 %	359,0
1,8	7,1 %	403,9
2,8	7,1 %	628,3
Summe:		2177,0

Die Summe 2177,0 mmol wäre die von der Trinkwasserleitung DN 100 nach 48 Stunden insgesamt abgegebene Menge an OH<sup>-</sup>-Ionen. Berechnet man mit diesen Daten den pH-Wert des Trinkwassers aus dem Fallbeispiel 2 neu, erhält man einen pH-Wert-Anstieg von 8,68 auf 9,26.

Statistisch gesehen kommt es zu keinem pH-Wert-Anstieg in dem Wasser dieses Beispiels über den oberen Grenzwert hinaus. Nimmt man als Berechnungsgrundlage vollentsalztes Wasser (den „worst-case“ Fall), würde sich aufgrund des fehlenden Pufferungsvermögens mit dieser OH<sup>-</sup>-Abgabe ein pH-Wert von 9,5 einstellen.

## 1.8.2 Bewertung der $\text{PO}_4^{3-}$ -Rücklösung

Bild 39 zeigt die Verteilung der  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentrationen, die sich ins Testwasser nach einer Konditionierung der ZM-Oberflächen nach dem 2-Stufen-Verfahren zurückgelöst haben.



**Bild 39:** Verteilung der  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentrationen im Testwasser bei der statistischen Bewertung des 2-Stufen-Verfahrens mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}/\text{Ca}(\text{OH})_2$

Auffällig ist in dieser Darstellung, daß der Grenzwert für Phosphat im Trinkwasser lediglich von 3,5 % aller Proben unterschritten wird. Der größte Teil der Proben (85 %) bewegt sich in einem Konzentrationsbereich von 20 bis 55 mg/l  $\text{PO}_4^{3-}$ . Damit ist der  $\text{PO}_4^{3-}$ -Grenzwert der TrinkwV (6,7 mg/l) um ein Vielfaches überschritten. Betrachtet man jedoch die  $\text{PO}_4^{3-}$ -Rücklösung, die sich nach der 1-Stufen-Konditionierung von ZM-Oberflächen mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  eingestellt hat, sind die  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentrationen im Testwasser nach der 2-Stufen-Konditionierung bei gleicher Verringerung der  $\text{OH}^-$ -Abgabe um den Faktor 3 bis 4 gesunken (siehe Kapitel 6.3.9).

---

## 1.9 Aufklärung der chemischen Vorgänge bei der Reduzierung der OH<sup>-</sup>-Abgabe von ZM-Oberflächen

Bei der Behandlung von ZM-Oberflächen führten in dieser Arbeit zwei Verfahren zu einer ausreichenden Verminderung der OH<sup>-</sup>-Abgabe. Zum einen war das die Konditionierung mit CO<sub>2</sub> und zum anderen die Konditionierung mit Phosphat. Die chemischen Vorgänge bei der Konditionierung mit CO<sub>2</sub>, d.h. die Umwandlung des in den Kapillarporen gelösten Ca(OH)<sub>2</sub> bzw. des in freier oder gebundener Form vorliegenden CaO in CaCO<sub>3</sub> sind bekannt (KÜNZLER & SCHWENK, 1986; SCHWENK, 1996). Bisher noch nicht untersucht sind die Vorgänge bei der Konditionierung der ZM-Oberflächen mittels Phosphatierung. Mit den nachfolgenden Untersuchungen wurde versucht,

- 1) chemische Vorgänge bei der Konditionierung und
- 2) das Verhalten der gebildeten Fällungsprodukte

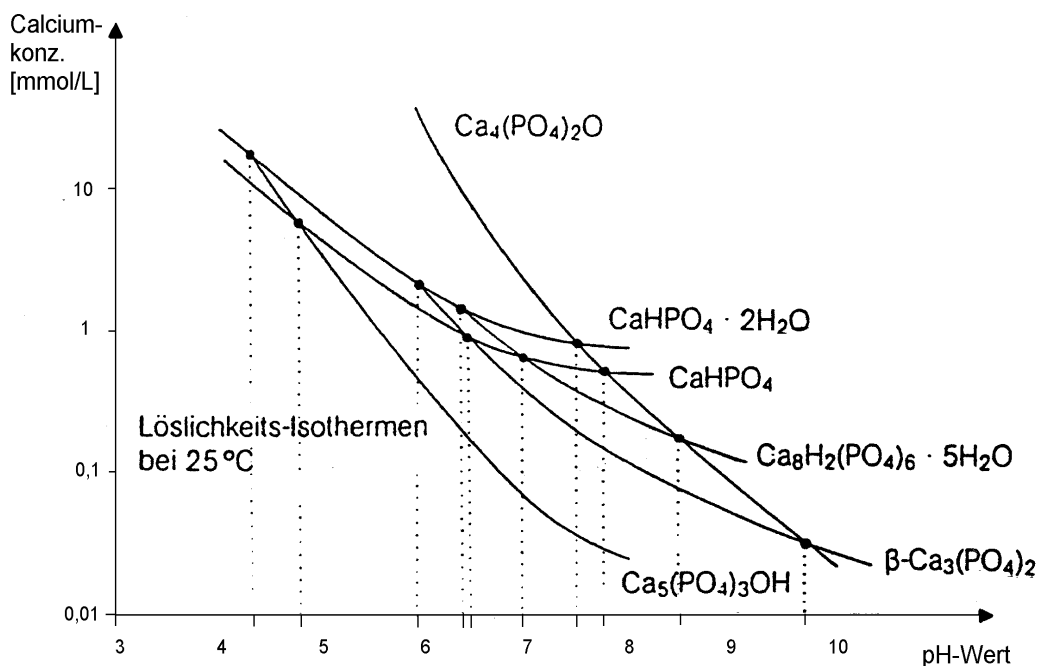
zu klären.

Hierzu wurde Calciumphosphat unter verschiedenen Bedingungen gefällt (ohne ZM-Oberfläche) und die Fällungsprodukte anschließend identifiziert.

### 1.9.1 Fällungsversuche mit Ca(OH)<sub>2</sub> und verschiedenen phosphathaltigen Lösungen

Phosphate können in drei verschiedenen Formen vorliegen. Primär als M<sup>I</sup>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (M<sup>I</sup> = Metalläquivalent), sekundär als M<sup>I</sup><sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> oder tertiär als M<sup>I</sup><sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Die primären Phosphate lösen sich alle in Wasser, während sich von den sekundären und tertiären Phosphaten nur die Alkalisalze in Wasser, die übrigen lediglich in Mineralsäuren lösen, mit Ausnahme der auch in Säuren unlöslichen Phosphate einiger vierwertiger Metalle (HOLLEMAN & WIBERG, 1984). Für die in dieser Arbeit durchgeführten Konditionierungen wurden Natriumsalze der oben genannten Phosphate verwendet. Der Vorteil der Natriumsalze liegt in ihrer ungefährlichen Handhabung und ihrer kostengünstigen und einfachen Beschaffung.

Calciumphosphate besitzen bei unterschiedlichen pH-Werten unterschiedliche Löslichkeitsprodukte, so daß hierdurch auch die unterschiedlichen Konditionierungserfolge mit den jeweiligen Phosphatsalzen erklärt werden können. Bild 40 zeigt die Löslichkeits-Isothermen von verschiedenen Calciumphosphaten.



**Bild 40: Löslichkeiten von verschiedenen Calciumphosphaten in Abhängigkeit vom pH-Wert (WILLMANN, 1996)**

Hat das Fällungsprodukt eine höhere Löslichkeit, wird auch ein größerer Teil davon während des Spülvorganges wieder ausgewaschen. Die Abdichtung der Kapillarporen in der ZM-Oberfläche verringert sich und es kommt wieder zu einer höheren  $\text{OH}^-$ -Abgabe. Aus diesem Grund ist die Ausbildung von dem schwerlöslichen Hydroxylapatit von besonderem Interesse.

Mit wässrigen Lösungen der oben erwähnten Salze wurden verschiedene Fällungsversuche mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  durchgeführt. Untersucht wurden hierbei der Fällungsgrad, die Zusammensetzung und die Löslichkeit des Fällungsproduktes.

## 1.9.2 Fällungsgrad der Fällungsreaktionen

Die Fällungen und die weitere Aufbereitung der Fällungsprodukte wurden gemäß Kapitel 5.18.1 bei Raumtemperatur durchgeführt.

Folgende Lösungen wurden verwendet:

$$c(\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}) = 30 \text{ mmol/l}$$

$$c(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}) = 30 \text{ mmol/l}$$

$$c(\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) = 30 \text{ mmol/l}$$

$$c(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 23 \text{ mmol/l}$$

Die maximale Löslichkeit von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  beträgt bei RT 1,7 g/l. Das entspricht einer  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration von 23 mmol/l. Es wurde mit einem geringen Überschuß an Phosphat in Bezug auf das stöchiometrische Verhältnis des Fällungsproduktes gearbeitet.

Nach dem Fällern und Abtrennen des Produktes von der Mutterlauge wurden jeweils die Konzentrationen an  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{PO}_4^{3-}$ -Ionen im Überstand gemäß den Vorschriften in den Kapiteln 5.10 und 5.15 bestimmt. Tabelle 24 bis Tabelle 26 zeigen die Ergebnisse dieser Versuchsreihe.

**Tabelle 24: Fällungsversuch mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$**

Ion	Ausgangskonzentration [mmol/l]	Konzentration im Überstand nach der Fällung [mmol/l]	ausgefällt		Konzentration im Fällungsprodukt [%]
			[mmol/l]	[mg abs]	
$\text{Ca}^{2+}$	23	< 0,1	23,0	46,1	35,7
$\text{PO}_4^{3-}$	30	14,3	15,7	74,6	57,6
$\text{Na}^+$	30	29,5	0,5	-	-

**Tabelle 25: Fällungsversuch mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$** 

Ion	Ausgangskonzentration [mmol/l]	Konzentration im Überstand nach der Fällung [mmol/l]	ausgefällt		Konzentration im Fällungsprodukt [%]
			[mmol/l]	[mg abs]	
$\text{Ca}^{2+}$	23	< 0,1	23,0	46,1	36,8
$\text{PO}_4^{3-}$	30	15,2	14,8	70,3	53,8
$\text{Na}^+$	60	59,1	0,9	-	-

**Tabelle 26: Fällungsversuch mit  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$** 

Ion	Ausgangskonzentration [mmol/l]	Konzentration im Überstand nach der Fällung [mmol/l]	ausgefällt		Konzentration im Fällungsprodukt [%]
			[mmol/l]	[mg abs]	
$\text{Ca}^{2+}$	23	< 0,1	23,0	46,1	36,7
$\text{PO}_4^{3-}$	30	15,2	14,8	70,3	55,8
$\text{Na}^+$	90	90,3	-	-	-

Der Vergleich der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen in den Ausgangslösungen mit den  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen in den Überständen nach Fällung zeigt, daß es immer zu einer vollständigen Ausfällung des Calciums gekommen ist. Das bedeutet, daß der Fällungsgrad der Calciumphosphatfällung unter diesen Bedingungen unabhängig davon ist, ob das Phosphat in primärer, sekundärer oder tertiärer Form vorliegt. Interessant ist dieses Ergebnis insbesondere deshalb, weil die wäßrigen Lösungen der drei Natriumphosphatsalze auch unterschiedliche pH-Werte aufweisen (Tabelle 27).

---

**Tabelle 27: pH-Werte einer primären, sekundären und tertiären Natriumphosphatlösung**

Phosphatreagenz	pH-Wert
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	4,40
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	9,26
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	12,40

Die Ergebnisse aus Tabelle 24 bis Tabelle 26 zeigen, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen diese unterschiedlichen pH-Werte keinen Einfluß auf den Fällungsgrad des Calciumphosphates haben.

Für die Konditionierungen der Prüfkörperoberflächen wurden in den Laborversuchen  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentrationen von 53 bis 128 mmol/l eingestellt. Da in den Kapillarporen des Zementmörtels aufgrund der Löslichkeit von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nur 23 mmol/l  $\text{Ca}^{2+}$  gelöst vorliegen können, war mit diesen Konzentrationen ein genügend hoher Überschuß an  $\text{PO}_4^{3-}$ -Ionen sichergestellt. An den Stellen, bis zu denen das Konditionierungsmittel vordringen konnte, kam es auch zu der gewünschten Bildung von Calciumphosphat. Hierauf wird in Kapitel 6.10 noch näher eingegangen.

Die Praxis hat jedoch gezeigt, daß die besten Konditionierungserfolge mit dem primären Phosphatsalz erzielt wurden. Der Grund dafür liegt an dem Milieu, in dem die Fällung stattfindet. Beim Einsatz des sauren oder des leicht basischen Phosphatsalzes bildet sich ein pH-Gradient im Zementmörtel. Der pH-Wert nimmt in der ZM-Schicht von außen nach innen zu.

### **1.9.3 Zusammensetzung des Fällungsproduktes**

Einen ersten Hinweis zur Identifizierung des gefällten Calciumphosphates bietet das molare Verhältnis des Calciums zum Phosphat.



Tabelle 28 zeigt eine Auflistung der molaren  $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$ -Verhältnisse bekannter möglicher Calciumphosphatverbindungen.

**Tabelle 28: Molare Calcium/Phosphat-Verhältnisse möglicher Fällungsprodukte im System  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  (CORBIRIDGE, 1995)**

Fällungsprodukt	Summenformel	$[\text{Ca}^{2+}]/[\text{PO}_4^{3-}]$
Monocalciumphosphat (MCP)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0,50
Monocalciumphosphatmonohydrat	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,50
Dicalciumphosphat (DCP Monetit)	$\text{CaHPO}_4$	1,00
Dicalciumphosphathemihydrat	$\text{CaHPO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	1,00
Dicalciumphosphatdihydrat (Brushit)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	1,00
Octacalciumphosphatpentahydrat	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	1,33
$\alpha$ -Tricalciumphosphat (TCP)	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50
$\beta$ -Tricalciumphosphat	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50
Hydroxylapatit	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$	1,67
Hydroxylspodosit	$\text{Ca}_2\text{PO}_4(\text{OH}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	2,00
Tetracalciumphosphat	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$	2,00

Tabelle 29 zeigt die jeweiligen Verhältnisse der in dieser Versuchsreihe aus der Lösung gefällten Calcium- und Phosphat-Ionen. Zum einen wurde die Abnahme der Ionenkonzentration im Überstand nach erfolgter Fällung bestimmt und zum anderen wurde der Feststoff entsprechend den Angaben in Kapitel 5.9 aufgeschlossen und analysiert.

**Tabelle 29: Molare Calcium/Phosphat-Verhältnisse der Fällungsprodukte**

Fällungsreagenz	molares $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$ - Verhältnis (gefällt aus der Lösung)	molares $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$ - Verhältnis (im Feststoff)
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	1,46	1,47
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	1,55	1,61
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	1,55	1,55

Die Calcium/Phosphat-Verhältnisse lagen mit 1,47 bis 1,61 im Bereich des Tricalciumphosphats (Tabelle 28). Daß sich nicht exakt das entsprechende Molverhältnis von 1,50 eingestellt hatte, war nicht überraschend, da sich auch mehrere Calciumphosphat-Verbindungen bilden können. Ein Beispiel nennt RÖMPP (1979), wonach beim Umsetzen von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mit Lösungen von Natriumphosphat ein Gemisch aus  $\text{CaHPO}_4$  und  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  entsteht. Insbesondere wenn die Fällung in einem Milieu stattfindet, wie es im Zementmörtel vorliegt, kann es zur Bildung von Gemischen kommen.

Wenn man die Calcium- und die Phosphatkonzentrationen addiert und auf die Einwaage an Feststoff bezieht, kommt man zu einer Gewichts Differenz von 7-9 %. Diese Differenz beruht auf im Fällungsprodukt eingebautem Kristallwasser. Am Beispiel der Fällung mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  kann man, unter Berücksichtigung des molaren Calcium/Phosphat-Verhältnisses von 1,47 im Feststoff, den Anteil errechnen, der z. B. von  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  und  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  eingenommen werden müßte. Würde sich der Feststoff zu 94 % aus  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  und zu 6 % aus  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  zusammensetzen, entspräche das genau einem Calcium/Phosphat-Verhältnis von 1,47. Rechnet man jetzt den im Feststoff gefundenen Calciumgehalt mit den jeweiligen Anteilen an  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  und  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  auf die Einwaage hoch, reduziert sich die Massendifferenz von 8 auf 3 %.

Exaktere Ergebnisse der Bestimmung der Fällungsform des Calciumphosphates wurden mit den spektroskopischen und pulverdifraktometrischen Untersuchungen der behandelten Zementmörtelproben erhalten (Kapitel 6.10).

#### 1.9.4 Löslichkeit des Fällungsproduktes

Von Bedeutung ist bei dem 2-Stufen-Verfahren der Oberflächenkonditionierung auch die chemische und mechanische Stabilität der ausgefällten Calciumphosphate. Hinzu kommt, daß der Phosphatgehalt des transportierten Trinkwassers den Grenzwert der TrinkwV mit 6,7 mg/l  $\text{PO}_4^{3-}$  anfänglich nicht überschreiten sollte. Aus diesem Grund ist die Löslichkeit des Fällungsproduktes während des Betriebes der Leitung von besonderem Interesse.

Die folgende Tabelle 30 zeigt einige der in der Literatur zu findenden Löslichkeiten möglicher Fällungsprodukte.

**Tabelle 30: Literaturwerte der Löslichkeiten einiger ausgewählter Verbindungen**

Verbindung	Löslichkeit [g/l]	$\text{Ca}^{2+}$ [g/l]	Literatur
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0,02	0,001	WEST et al. (1989)
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	0,001	0,0004	WILLMANN (1996)
$\text{CaHPO}_4$	0,014 (40 °C)	0,004	SYNOWIETZ & SCHÄFER (1984)
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	0,316	0,074	WEST et al. (1989)
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	18,0	2,862	WEST et al. (1989)
$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	0,01	0,004	WILLMANN (1996)
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1,7	0,919	WEST et al. (1989)

CaCO <sub>3</sub>	0,014	0,006	WEST et al. (1989)
-------------------	-------	-------	--------------------

In den folgenden Untersuchungen wurde die Löslichkeit der mit NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O und Ca(OH)<sub>2</sub> erhaltenen Produkte gemäß Kapitel 5.18.2 bestimmt. Zum Vergleich wurde zusätzlich die Löslichkeit einer Calciumcarbonatprobe unter den gleichen Bedingungen bestimmt. Die folgende Tabelle 31 zeigt die Ergebnisse der Calcium- und der Phosphatbestimmung im Überstand nach einer Filtration durch ein 45 µm Filter. Dargestellt ist der Mittelwert von 4 Löslichkeitsversuchen.

**Tabelle 31: Ca<sup>2+</sup>- und PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Bestimmung im Überstand vom Fällungsprodukt aus NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O + Ca(OH)<sub>2</sub> und von Calciumcarbonat**

Probe	Ca <sup>2+</sup> [mg/l]	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> [mg/l]
CaCO <sub>3</sub>	5,82	-
Fällungsprodukt	29,7	101,5

Die gefundenen Calciumkonzentrationen beim Calcitlösungsversuch entsprechen in etwa der Literaturangabe (6 mg/l). Die Calciumkonzentration des Fällungsproduktes entspricht keiner der in der Literatur gefundenen Löslichkeitsangaben (Tabelle 30). Das spricht dafür, daß das im Becherglas ausgefällte Produkt nicht in einer der in Tabelle 30 aufgeführten reinen Form vorliegt, sondern aus einem Gemisch besteht.

Beim Vergleich der Löslichkeiten des CaCO<sub>3</sub> und des gefällten Calciumphosphates zeigt sich, daß das Calciumcarbonat besser für eine dauerhafte Abdichtung einer ZM-Oberfläche geeignet ist. Die Löslichkeit des Calciumcarbonat ist niedriger als die des Fällungsproduktes. Allerdings muß hierbei berücksichtigt werden, daß es sich nicht um frisch gefälltes CaCO<sub>3</sub>

---

handelte. Das verwendete „alte“  $\text{CaCO}_3$  ist thermodynamisch stabiler und die Löslichkeit geringer.

Bei den Konditionierungen der ZM-Oberflächen mit phosphathaltigen Konditionierungsmitteln ist die Rücklösung an Phosphat wesentlich geringer. Während sich beim oben aufgeführten Fällungsversuch eine Phosphatkonzentration von ca. 100 mg/l einstellte, war es bei den Rücklösungsversuchen an behandelten ZM-Oberflächen zum Teil weniger als 5 mg/l. Dieser Wert variierte jedoch sehr stark und war abhängig von dem Konditionierungsmittel und der Konditionierungsdauer. Entscheidend ist hierbei, wie fest und in welcher Form das gefällte Calciumphosphat in der Zementmörtelmatrix eingebunden ist. Ein Problem stellt dabei nicht vollständig umgesetztes Natriumphosphat auf der Oberfläche des Zementmörtels dar. Im Labormaßstab läßt sich das gut lösliche Natriumphosphat durch mehrere gründliche Spülvorgänge entfernen. Dabei werden auch die löslichen Calciumphosphate mit entfernt und man erhält nach einiger Zeit pH-stabile ZM-Oberflächen mit einer Phosphatkonzentration im Testwasser unter dem Grenzwert der TrinkwV. An den Rohren ist dieses Problem nicht so einfach zu lösen, weil hierbei Spülvorgänge zum einen mit hohen Kosten für das Spül- und Abwasser verbunden sein können und sich gegebenenfalls ein Problem mit dem Phosphat-Gehalt des Spülwassers ergibt. Um diese Spülphase so kurz und die anfallende Spülwassermenge so gering wie möglich zu halten, sollten von Anfang an schwerlösliche Calciumphosphate in der Zementmörtelmatrix gebildet werden.

#### **1.9.5 Bestimmung der Alkalität in der ZM-Schicht behandelter ZM-Rohre**

Für den aktiven Korrosionsschutz zementmörtel ausgekleideter Gußrohre gegenüber dem transportierten Wasser spielt die Alkalität im Zementmörtel der Auskleidung eine bedeutende Rolle. Der hohe pH-Wert in den Kapillarporen durch hydrolisiertes Calciumoxid versetzt den Werkstoff Eisen in einen elektrochemisch passiven Zustand gegenüber gegebenenfalls eindiffundierenden Sauerstoff.

---

Eine Möglichkeit, die Bereiche einer ZM-Schicht mit und ohne Alkalität zu identifizieren, bietet der Phenolphthaleintest (siehe Kapitel 5.17). Bei frisch ausgekleideten ZMA sind die Bruchstellen des Zementmörtels über alle drei Schichten nach dem Phenolphthaleintest rot gefärbt. Das ist ein klarer Hinweis darauf, daß sich über die gesamte Schichtdicke gelöstes Calciumhydroxid in den Kapillarporen befindet. Die Lagerung von zementmörtel ausgekleideten Gußrohren an der Luft oder auch die Konditionierung der ZM-Oberfläche mit Konditionierungsmittel führt zu einer Umsetzung des gelösten Calciumhydroxids. Je nach Eindringtiefe des  $\text{CO}_2$  aus der Luft oder des Konditionierungsmittels sind dann diese Bereiche aufgrund der fehlenden  $\text{OH}^-$ -Ionen farblos. Bild 41 zeigt die Aufnahme einer Bruchstelle eines zementmörtel ausgegeschleuderten Gußrohres mit der Nennweite DN 200. Dieses Gußrohr wurde zuvor entsprechend der 2-Stufen-Konditionierung zuerst 24 h in eine  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung und anschließend 24 Stunden in eine  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung getaucht. Messungen an parallel behandelten Rohrabschnitten zeigten, daß es zu einer sehr guten Reduzierung der  $\text{OH}^-$ -Abgabe gekommen ist.



**Bild 41: Phenolphthaleintest an der Bruchstelle eines mit der 2-Stufen-Konditionierung behandelten ZM-Rohres DN 200**

Die rote Färbung des Zementmörtels zeigt die Bereiche mit einer hohen Alkalität an. Deutlich zu sehen ist die Schichtabhängigkeit der gefärbten Bereiche. Während die gesamte Grobschicht stark alkalisch ist, findet man in

---

der Fein- und in der Schlemmeschicht keinerlei Alkalität. Dies kann als Indiz für die Eindringtiefe der leicht sauren Konditionierungslösung in der ersten Konditionierungsstufe gewertet werden. Demnach ist die Konditionierungslösung nur bis zum Beginn der Grobschicht vorgedrungen.

#### **1.9.6 Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse**

Die Ergebnisse zeigen, daß es nicht möglich war, mit Hilfe von chemischen Untersuchungen eine exakte Identifikation des Fällungsproduktes zu liefern. Zwar wurde bei den in den Fällungsversuchen vorliegenden Bedingungen (Konzentration der Edukte, pH-Wert) ein Fällungsgrad des Calciums von nahezu 100 % erreicht, jedoch kam es zu Mischfällungen verschiedener Calciumphosphate. Das Calcium/Phosphat-Molverhältnis des Fällungsproduktes ließ sich nicht eindeutig einem Calciumphosphat zuordnen. Ebenso führte der Vergleich der untersuchten Löslichkeit des Fällungsproduktes mit den Literaturwerten der Calciumphosphate zu keiner Übereinstimmung.

Mit dem Phenolphthalein-Test konnte gezeigt werden, daß das Konditionierungsmittel nur bis zum Beginn der Grobschicht eingedrungen war.

Im folgenden Kapitel wurde mit Hilfe von EDX/WDX-REM-Untersuchungen versucht, die Identität, der Anteil sowie die Verteilung des Fällungsproduktes im Zementmörtel nach Konditionierung mit den verschiedenen Konditionierungsmitteln zu bestimmen.

#### **1.10 Beschreibung der Struktur- und der Phasenänderungen von ZM-Oberflächen nach verschiedenen Konditionierungen mit physikalischen Methoden**

Die Struktur und Beschaffenheit von ZM-Oberflächen ist für die Wechselwirkung mit Trinkwasser von besonderer Bedeutung. Während die Rauigkeit maßgeblich für die äußere Kontaktfläche ist, bestimmt die Porosität die gesamte Oberfläche einer Zementmörtelprobe. Von besonderem Interesse ist vor allen Dingen die Veränderung der ZM-Oberfläche nach einer Konditionierung mit verschiedenen Konditionierungsmitteln. Dabei wurden nicht

---

nur Untersuchungen zur Struktur von ZM-Oberflächen gemacht, sondern auch ihre Zusammensetzung und die Änderung der Phasen mit physikalischen Methoden näher betrachtet.

### **1.10.1 Bestimmung der Struktur von ZM-Oberflächen**

Der Erfolg einer Oberflächen-Konditionierung hängt von der Abdichtung der Kapillarporen durch das Fällungsprodukt ab. Je besser das Fällungsprodukt die Kapillarporen ausfüllt und abdichtet, desto kleiner ist die Diffusionsrate der OH<sup>-</sup>-Ionen. Das einmalige Abfangen der bereits gebildeten OH<sup>-</sup>-Ionen während der Oberflächen-Konditionierung durch die Wahl eines geeigneten Fällungsmittels würde nicht ausreichen, um eine pH-Wert-Erhöhung des Wassers während des Betriebes einer Trinkwasserleitung zu verhindern. In den Kapillarporen des Zementmörtels stellt sich fortwährend das Ca(OH)<sub>2</sub>-Löslichkeitsgleichgewicht ein, so daß ständig neue OH<sup>-</sup>-Ionen gebildet werden. Die Oberfläche muß vielmehr nachhaltig gegen eine OH<sup>-</sup>-Abgabe abgedichtet werden.

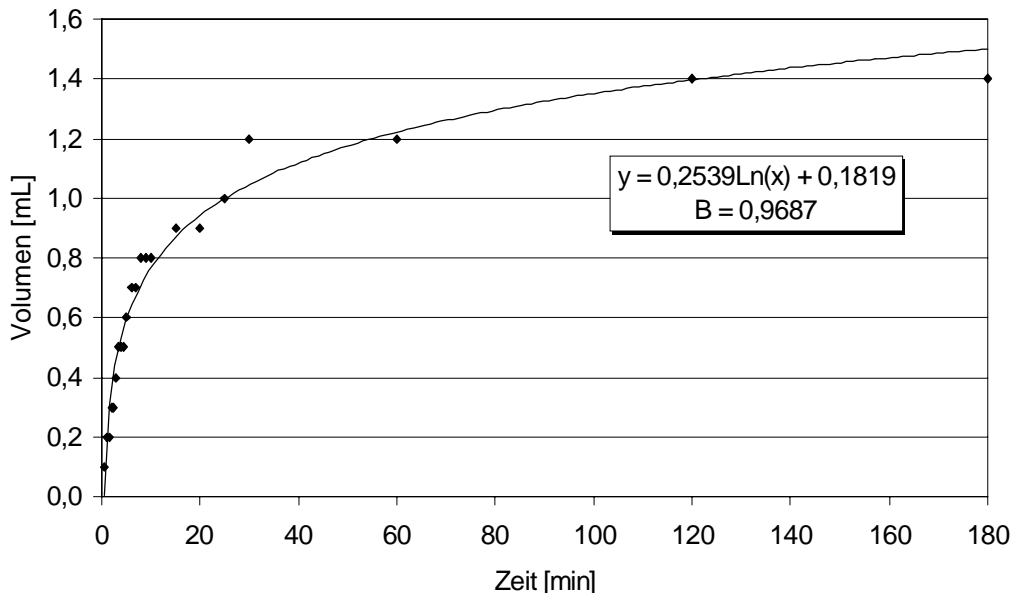
Eine Möglichkeit den Abdichtungserfolg der Oberfläche zu untersuchen, ist die Bestimmung der Permeabilität und der Gesamtporosität der behandelten Prüfkörper.

#### **1.10.1.1 Bestimmung der Permeabilität verschiedener unbehandelter und behandelter Prüfkörper**



Die Permeabilität wurde entsprechend Kapitel 5.7 bestimmt. Dabei wurden die Proben so ausgewählt, daß von jeweils drei Prüfkörpern einer Herstellung eine Probe zur Bestimmung der Permeabilität, eine Probe zur Messung der OH<sup>-</sup>-Abgabe vor einer Konditionierung und eine Probe zur Messung der OH<sup>-</sup>-Abgabe nach einer Konditionierung mit 2 %iger NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O-Lösung verwendet wurde. Auf diese Weise konnte festgestellt werden, ob die Permeabilität der unbehandelten Prüfkörper einen Einfluß auf den Konditionierungserfolg hat. Des weiteren wurden auch Permeabilitätsbestimmungen an Prüfkörpern nach erfolgter Konditionierung durchgeführt um festzustellen, ob und in welchem Maße es zu einer besseren Abdichtung der Prüfkörperoberfläche durch die Konditionierung gekommen ist.

Bild 42 zeigt den typischen Verlauf einer Permeabilitätsbestimmung eines unbehandelten Prüfkörpers. Aufgetragen ist das Eindringvolumen der Testflüssigkeit (Trinkwasser der Stadt Mülheim) in die Prüfkörperoberfläche in Abhängigkeit mit der Zeit.



**Bild 42: Verlauf des Eindringvolumens einer Testflüssigkeit in die Prüfkörperoberfläche in Abhängigkeit von der Zeit**

Der Kurvenverlauf zeigt, daß das Eindringvolumen im Laufe der Zeit abnimmt und sich schließlich einem konstanten Wert nähert. Dieser Meßwertverlauf läßt

sich wie folgt erklären: Das mit fortschreitendem Hydratationsgrad in die Kapillarporen wachsende Silicathydrat-Gel quillt bei Kontakt mit Wasser und verkleinert somit den Porenraum. Wenn das gesamte - zu dem Zeitpunkt - gebildete Gel aufgequollen ist, wird die weitere Porenraumverkleinerung nur noch durch den wesentlich langsameren Hydratationsprozeß bestimmt. Um die Ergebnisse von Permeabilitätsbestimmungen miteinander vergleichen zu können, wurde das Eindringvolumen gegen den Logarithmus der Zeit aufgetragen, die Steigung der Regressionsgeraden bestimmt und diese im weiteren Verlauf mit Eindringkoeffizient  $\epsilon$  bezeichnet. In Bild 42 ist die für die dort abgebildete Kurve berechnete Regressionsformel abgebildet. Das Bestimmtheitsmaß B liefert das Quadrat des Pearsonschen Korrelationskoeffizienten r und kann als das Verhältnis der Varianz im Eindringvolumen zurückgeführt auf die Varianz im Logarithmus der Zeit interpretiert werden.

Der Korrelationskoeffizient r und das Bestimmtheitsmaß B errechnen sich wie folgt:

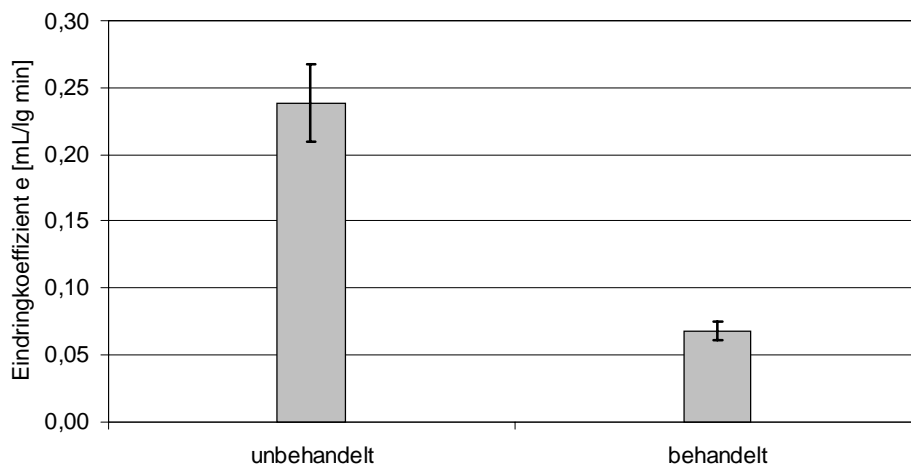
$$r = \frac{n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)}{\sqrt{[n\sum x^2 - (\sum x)^2] \cdot [n\sum y^2 - (\sum y)^2]}} \quad (45)$$

$$B = r^2 \quad (46)$$

r = Korrelationskoeffizient

B = Bestimmtheitsmaß

Bild 43 zeigt eine Gegenüberstellung der berechneten Eindringkoeffizienten jeweils vor und nach der Konditionierung mit 2 %iger  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung. Dabei handelt es sich um Mittelwerte aus  $n = 6$  Permeabilitätsmessungen verschiedener Prüfkörperchargen mit den entsprechenden Fehlerbalken.



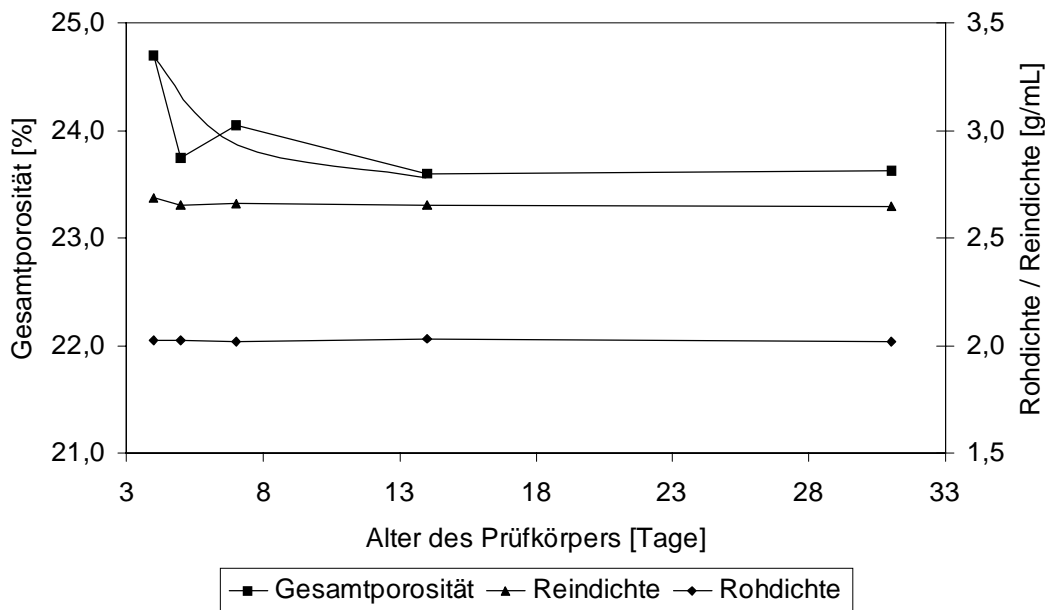
**Bild 43: Vergleich der Eindringkoeffizienten  $\epsilon$  unbehandelter und behandelter Prüfkörperoberflächen**

Deutlich ist zu sehen, daß der Eindringkoeffizient bei den behandelten Prüfkörpern mit 0,07 ml/lg min signifikant kleiner ist, als bei den unbehandelten mit 0,24 ml/lg min. Das zeigt, daß durch die Konditionierung mit 2 %iger  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung tatsächlich eine Abdichtung der ZM-Oberfläche erreicht wurde.

#### **1.10.1.2 Bestimmung der Gesamtporosität verschiedener unbehandelter und behandelter Prüfkörper**

Um die im Kapitel 6.10.1.1 gefundenen Ergebnisse noch durch ein weiteres Verfahren zu bestätigen, wurde die Gesamtporosität, die Rein- und die Rohdichte der Prüfkörper gemäß den Angaben in den Kapiteln 5.7.2 bis 5.7.4 vor und nach einer Konditionierung bestimmt. Während bei der Bestimmung der Permeabilität das Alter der Prüfkörper konstant war, wurde die Gesamtporosität von Prüfkörpern verschiedenen Alters bestimmt.

Bild 44 zeigt die Ergebnisse der Gesamtporositäts-, Reindichte- und Rohdichtebestimmungen unbehandelter Prüfkörper verschiedenen Alters.



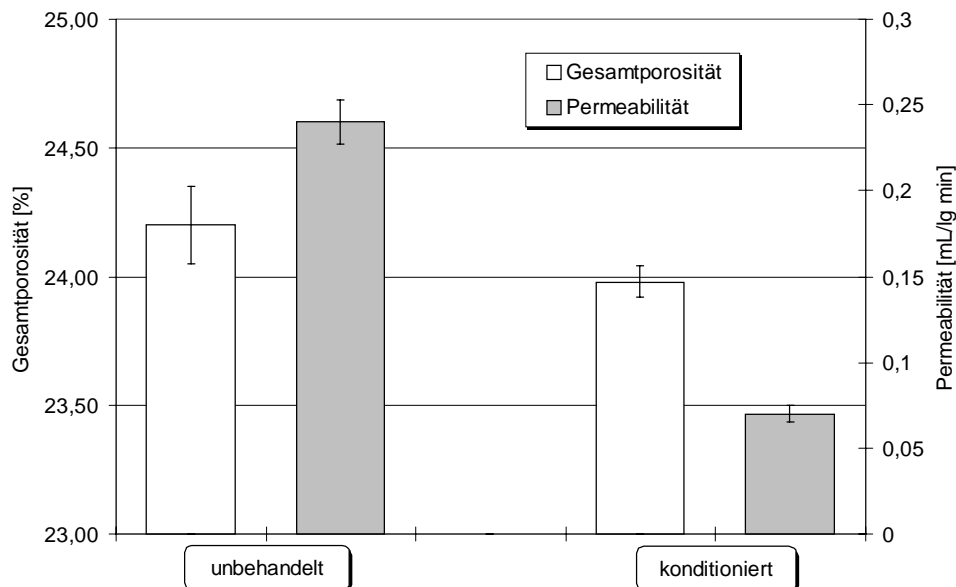
**Bild 44: Bestimmung der Gesamtporosität, der Roh- und Reindichte unbehandelter Prüfkörper verschiedenen Alters**

Es zeigt sich kein signifikanter Einfluß des Prüfkörperalters auf die Rein- und die Rohdichte. Die Werte bleiben nahezu konstant und bewegen sich in der gleichen Größenordnung wie die in der Literatur mit ähnlichen Meßmethoden gefundenen Werte (AUFRECHT, 1995).

Der Wert der Gesamtporosität nimmt vom vierten zum fünften Tag hin ab, bewegt sich aber dann bis zum 31. Tag nach der Prüfkörperherstellung im Rahmen der Standardabweichung um einen festen Wert. Die mit dieser Methode gefundenen Gesamtporositäten sind allerdings etwas höher als die in der Literatur gefundenen Werte (14-15 %) (AUFRECHT, 1995).

Die Änderung der Parameter Gesamtporosität, Roh- und Reindichte des Zementmörtels mit dem Alter der Prüfkörper ist abhängig von dem Hydratationsprozeß innerhalb der Kapillarporen. Mit fortschreitendem Hydratationsgrad schwindet das Kapillarwasser und wird im Silicathydrat-Gel eingebaut. Die Änderung der Gesamtporosität ist dabei nur sehr gering. Eine Ausfällung von Calciumphosphat in den Kapillarporen sollte zu einer deutlichen Verringerung der Gesamtporosität führen.

Bild 44 zeigt den direkten Vergleich der Gesamtporositäten und der in Kapitel 6.10.1.1 aufgeführten Ergebnisse der Permeabilitätsbestimmung unbehandelter und konditionierter Prüfkörper.



**Bild 45: Gegenüberstellung der Ergebnisse der Gesamtporositäts- und der Permeabilitätsbestimmungen unbehandelter und behandelter Prüfkörper**

Es läßt sich nur eine leichte Verringerung der Gesamtporosität nach einer Konditionierung erkennen. Das liegt möglicherweise daran, daß sich die Gesamtporosität nicht verändert haben muß, wenn sich bei Kapillarporenverkleinerung durch Ausfällung eines schwerlöslichen Salzes in den oberflächennahen Schichten, größere Poren an anderer Stelle gebildet haben (LITVAN & MEYER, 1986).

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Porosität und gleichzeitigen Bestimmung der Porengrößenverteilung wäre die Methode der Quecksilberdruckporosimetrie. Allerdings werden in der Literatur sehr unterschiedliche Ergebnisse angegeben.

WINSLOW & DIAMOND (1970) stellten nach einer Carbonatisierung einer ZM-Oberfläche keine Veränderung der Gesamtporosität in dem Größenbereich des Porengefüges fest, der von der Quecksilberporosimetrie erfaßt wird. LITVAN & MEYER (1986) berichteten hingegen, daß sich zwar die Gesamtporosität eines

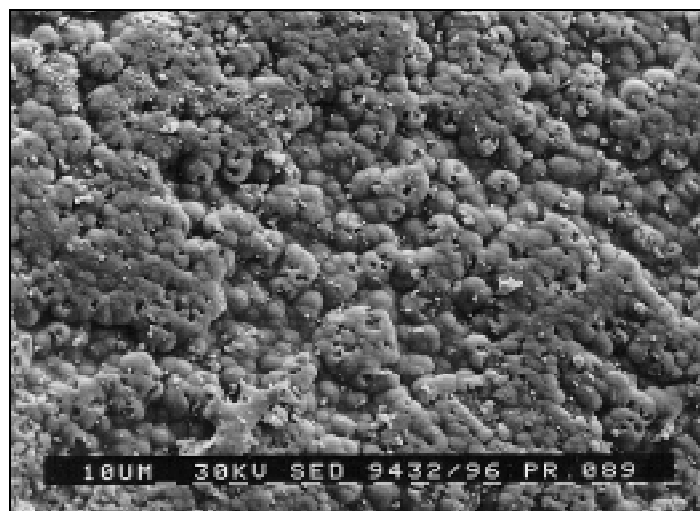
---

Hochofenzementes nach einer Carbonatisierung nicht geändert hat, es aber zu einer deutlichen Veränderung der Porengrößenverteilung gekommen ist.

### **1.10.1.3 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an behandelten und unbehandelten ZM-Oberflächen**

Eine gute Möglichkeit, Oberflächen visuell zu betrachten, bietet die Untersuchung mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM). Kapitel 5.20 beschreibt die Probenvorbereitung und die Durchführung der Untersuchung. Durchgeführt wurden verschiedene Meßreihen, in denen jeweils unbehandelte und behandelte Proben verschiedenen Alters mit unterschiedlichem Konditionierungserfolg verwendet wurden.

Bild 46 zeigt die REM-Aufnahme einer unbehandelten ZM-Oberfläche eines Gußrohres DN 150 mit 320facher Vergrößerung. Die weißen kurzen Linien am unteren Rand des schwarzen Querbalkens entsprechen 10 µm auf der ZM-Oberfläche. Weiterhin ist in dem Balken (neben anderen Informationen) die für die REM-Aufnahme verwendete Energie (30 kV) angegeben. Das Alter dieses Rohrabschnittes betrug 5 Tage.

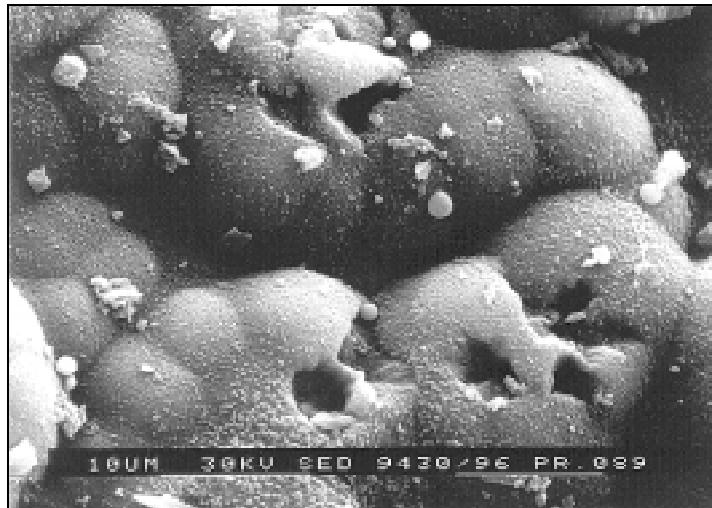


**Bild 46: REM-Aufnahme der Oberfläche einer 5 Tage alten, unbehandelten ZM-Oberfläche (Vergrößerung = 320fach)**

Die Oberfläche ist porös und von körniger Struktur. Die knollenartigen Formen sind durch Luftbläschen entstanden, die während des Schleuderprozesses an die Oberfläche transportiert worden sind. Zum Teil wurde die Oberfläche durch-

---

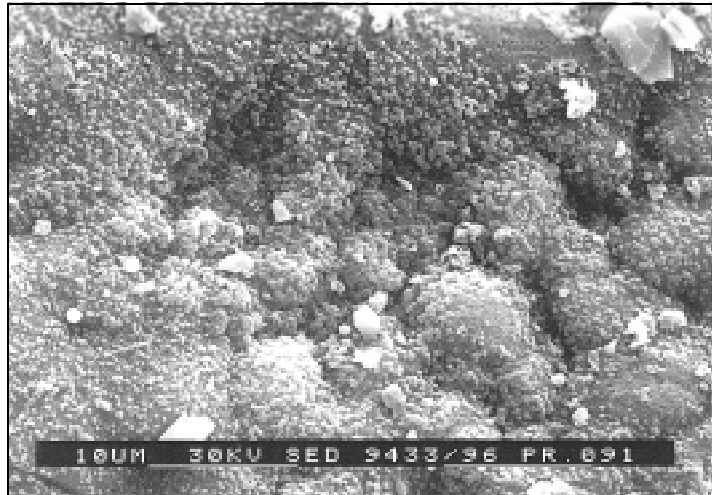
drungen, so daß kleine Austrittsöffnungen entstanden sind. Durch diese Öffnungen ist ein unmittelbares Eindringen von Wasser in tiefere Schichten möglich. Die Gesamtoberfläche, die mit Wasser in Wechselwirkung treten kann, wird dadurch stark vergrößert. Bild 47 zeigt die gleiche Probe wie in Bild 46, jedoch mit einer Vergrößerung von 2500.



**Bild 47: REM-Aufnahme der Oberfläche einer 5 Tage alten, unbehandelten ZM-Oberfläche (Vergrößerung = 2500fach)**

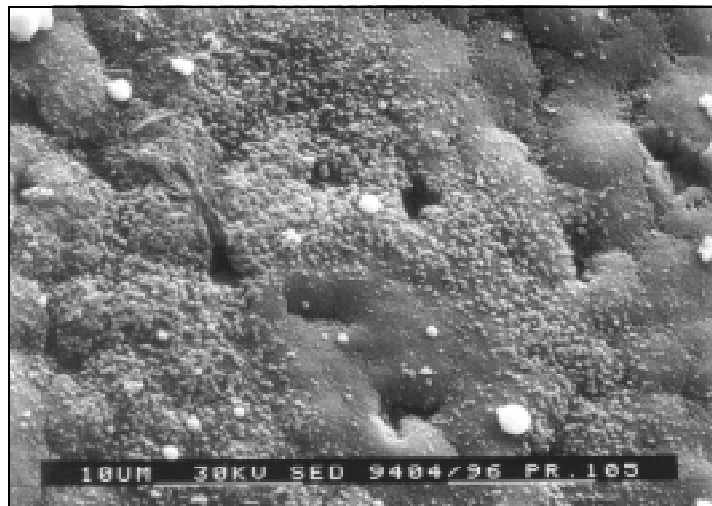
Auf dieser REM-Aufnahme sind die Austrittsöffnungen der Luftbläschen noch deutlicher zu erkennen. Die Größe dieser Öffnungen beträgt ungefähr  $4\ \mu\text{m}$ . Beim genaueren Betrachten der Knollen erkennt man, daß auch hierbei die Oberfläche porös und für Wasser durchlässig ist. Diese Poren haben einen Durchmesser von ungefähr  $0,01$  bis  $0,1\ \mu\text{m}$ .

Interessant ist der Vergleich dieser REM-Aufnahme mit der REM-Aufnahme eines mit einer  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\ \text{H}_2\text{O}$ -Lösung behandelten Rohrabschnittes (Bild 48). Die Zeitspanne von der Konditionierung bis zur Aufnahme des REM-Bildes betrug 2 Tage.



**Bild 48: REM-Aufnahme der Oberfläche einer 5 Tage alten, behandelten ZM-Oberfläche (Vergrößerung = 2500fach)**

Die etwa 0,4 - 0,8  $\mu\text{m}$  großen Körner stammen nicht von Konditionierungsmittelrückständen, sondern sind auch bei unbehandelten ZM-Oberflächen zu finden. In Bild 47 sind im unteren Teil der Aufnahme ähnliche Körner zu erkennen. Noch deutlicher lassen sich diese Körner auf der REM-Aufnahme eines weiteren unbehandelten Rohrabschnittes in Bild 49 erkennen.



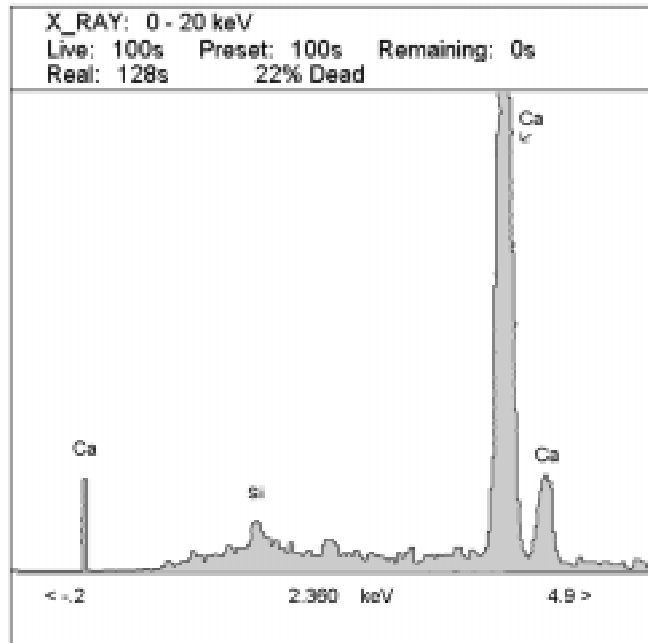
**Bild 49: REM-Aufnahme der Oberfläche einer 8 Tage alten, unbehandelten ZM-Oberfläche (Vergrößerung = 2500fach)**

Dieser Rohrabschnitt unterscheidet sich mit 8 Tagen lediglich in der Lagerungszeit von der Herstellung bis zur REM-Aufnahme von dem



---

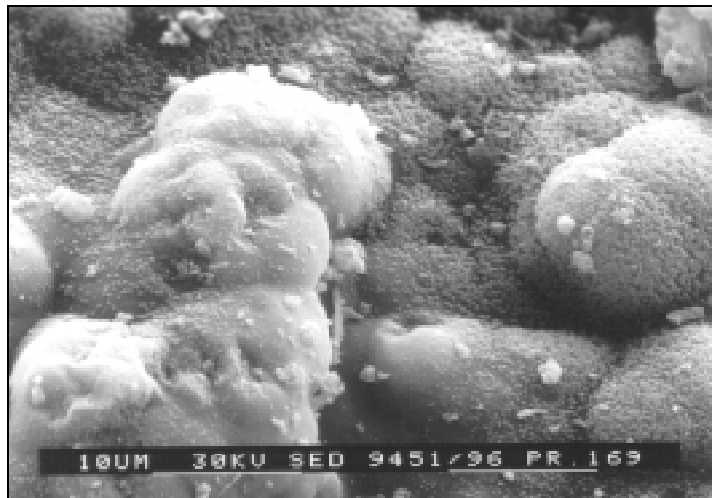
Rohrabschnitt in Bild 47. Diese Körner sind nicht flächendeckend, sondern an manchen Stellen gehäuft und an manchen Stellen überhaupt nicht vorhanden. Zur Identifikation wurde eine Punktanalyse eines Kornes durchgeführt (Bild 50).



**Bild 50: EDX-REM-Aufnahme eines Calcit-Korns aus Bild 49**

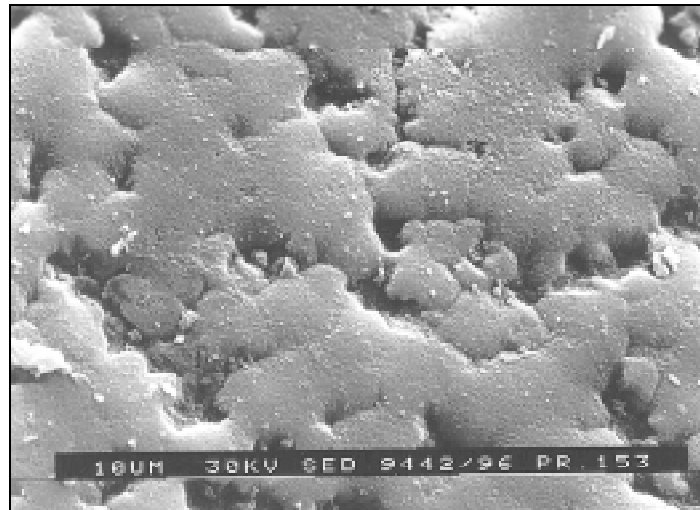
Es zeigte sich, daß diese Körner aus Calcit bestehen, welches sich aus dem Portlandit des Zementmörtels und dem  $\text{CO}_2$  der Luft gebildet hat.

Wenn man sich in Bild 51 die REM-Aufnahme einer Zementmörtelprobe mit einer Lagerungszeit von 182 Tagen betrachtet, kann man erkennen, daß hierbei schon die gesamte Oberfläche mit einer Calcitschicht bedeckt ist.



**Bild 51: REM-Aufnahme der Oberfläche einer 182 Tage alten, unbehandelten ZM-Oberfläche (Vergrößerung = 2500fach)**

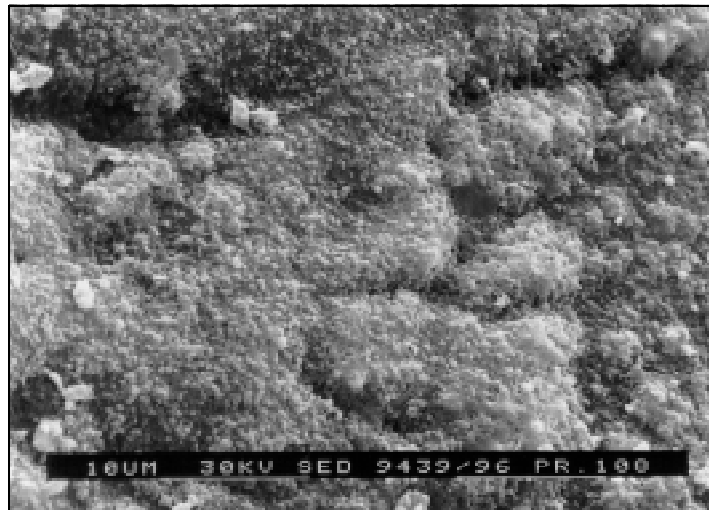
Dieser natürliche Carbonatisierungsprozeß findet allerdings nur bei der Lagerung in einer Umgebung mit ausreichender Luftfeuchtigkeit statt. Bild 52 zeigt die 2500fache Vergrößerung einer ZM-Oberfläche, die 75 Tage lang in einer trockenen Umgebungsluft bei gleichbleibender Temperatur gelagert wurde.



**Bild 52: REM-Aufnahme der Oberfläche einer 75 Tage alten, unbehandelten ZM-Oberfläche (Vergrößerung = 2500fach); Lagerung in trockener Umgebungsluft**

Es ist keine Ausbildung von Calcit auf der Oberfläche zu erkennen. Die gemessene  $\text{OH}^-$ -Abgabe der ZM-Oberflächen aus Bild 51 und Bild 52 bestätigten diese Beobachtung. Während sich der pH-Wert des Testwassers bei der ZM-Oberfläche mit der ausgeprägten Oberflächencarbonatisierung (Bild 51) nur unwesentlich erhöhte, stellte sich bei der ZM-Oberfläche ohne Calcitschicht (Bild 52) nach 6-stündiger Stagnation ein pH-Wert von 9,74 ein. Ebenso verhielt sich der pH-Wert des Testwassers der 8 Tage alten Probe aus Bild 49. Hierbei ließ sich ein Anstieg des pH-Wertes nach 6-stündiger Stagnation auf 10,20 verzeichnen. In beiden Fällen konnte die fehlende Calcitschutzschicht nicht der Grund für den unterschiedlichen pH-Wert-Anstieg sein. Vielmehr wurde die innere Oberfläche mit zunehmendem Alter des Zementmörtels durch die fortschreitende Hydratation kleiner. Dadurch kam es auch zu dem geringeren pH-Wert-Anstieg bei der 75 Tage alten, nicht carbonatisierten Probe (Bild 54).

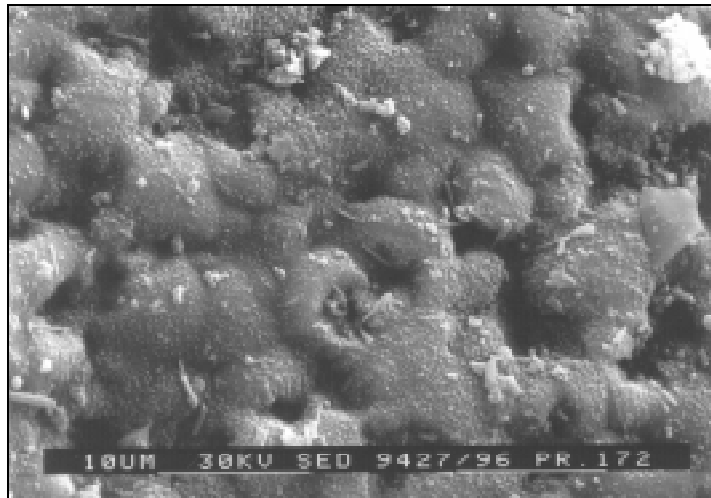
Um die Veränderungen der ZM-Oberflächen nach einer Konditionierung zu untersuchen, wurden auch REM-Aufnahmen von behandelten Proben gemacht. Bild 53 zeigt die Oberfläche einer 8 Tage alten behandelten Probe. Das Konditionierungsmittel war eine 2 %-ige  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung.



**Bild 53: REM-Aufnahme der Oberfläche einer 8 Tage alten, mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  behandelten ZM-Oberfläche (Vergrößerung = 2500fach)**

Ein Vergleich mit der REM-Aufnahme einer 5 Tage alten, mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  behandelten ZM-Oberfläche in Bild 48 zeigt, daß es zu unterschiedlichen Oberflächenbildern kommen kann. Obwohl diese beiden Rohrabschnitte aus einer Charge mit sehr ähnlichen Lagerungszeiten stammten, ist die Rauigkeit der Oberfläche in Bild 53 deutlich größer als in Bild 48. Es war jedoch kein Unterschied in der  $\text{OH}^-$ -Abgabe zu messen. Die Carbonatisierung der Oberfläche in Bild 53 war noch nicht weit genug fortgeschritten, um eine  $\text{OH}^-$ -Abgabe aus der ZM-Oberfläche und somit einen pH-Wert-Anstieg zu verhindern. Anhand dieser und weiterer REM-Aufnahmen konnte bisher noch kein Zusammenhang zwischen Oberflächenstruktur und  $\text{OH}^-$ -Abgabe gefunden werden.

Anders sah es bei der Rücklösung von  $\text{PO}_4^{3-}$ -Ionen aus den behandelten ZM-Oberflächen in das Testwasser aus. Hier konnte ein erhöhte  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentration im Testwasser mit einem bestimmten Erscheinungsbild der behandelten ZM-Oberfläche in Zusammenhang gebracht werden. Bild 54 zeigt die REM-Aufnahme einer mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  behandelten ZM-Oberfläche.



**Bild 54: REM-Aufnahme der Oberfläche einer mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  behandelten ZM-Oberfläche mit einer hohen Phosphatkonzentration im Testwasser (Vergrößerung = 2500fach)**

Diese Oberfläche führte zu einem Phosphatgehalt im Testwasser, der nach einer 6-stündigen Stagnation über den Grenzwert der TrinkwV anstieg. Die Oberfläche war, abgesehen von der Knollenbildung ähnlich der in Bild 46, glatt und geschlossen. Die Eindringtiefe des Konditionierungsmittels war hierbei eher gering. Ein Großteil des als Flüssigkeitsfilm nach einer Sprüh-Konditionierung vorliegenden Konditionierungsmittels trocknete auf der Oberfläche ein. Der Spülvorgang unmittelbar vor der Messung des pH-Wert-Anstiegs wusch nur einen Teil des Konditionierungsmittels wieder ab. Der Rest des leicht löslichen Reagenzes wurde durch das Testwasser während der Messung zurückgelöst. Ist die Oberfläche wie in Bild 53 dagegen porös, kann das Konditionierungsmittel tiefer in die Zementmörtelschicht eindringen. Es reagiert ein größerer Teil davon mit den gelösten Calcium-Ionen zu schwerlöslichen Calciumphosphatsalzen. Der Phosphatgehalt des Testwassers blieb in diesem Fall unter dem Grenzwert der TrinkwV. Dieser Zusammenhang zwischen der Porosität und der  $\text{PO}_4^{3-}$ -Rücklösung behandelter ZM-Oberflächen konnte bei den meisten REM-Aufnahmen wiedergefunden werden.

---

### **1.10.2 Untersuchung der Phasenzusammensetzung von unbehandelten und behandelten ZM-Oberflächen**

Um Änderungen der Phasenzusammensetzungen im Zementmörtel zu untersuchen, wurden verschiedene Methoden herangezogen. Eingesetzt wurde Infrarotspektroskopie (IR), Rasterelektronenmikroskopie (REM), EDX-Rasterelektronenmikroskopie (Mikrosonde), Lichtmikroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie. Ziel war die genaue Identifizierung und Zusammensetzung der Fällungsprodukte.

#### **1.10.2.1 Infrarotspektroskopische Untersuchungen**

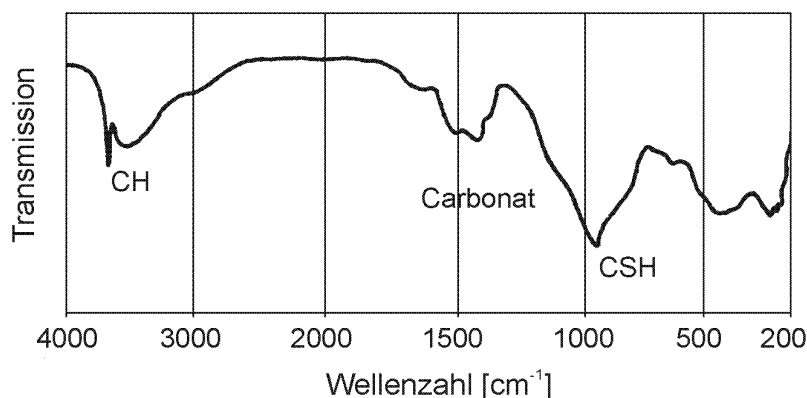
Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen wurden an behandelten und unbehandelten Prüfkörpern durchgeführt. Es wurden Prüfkörper sowohl mit einer hohen, als auch mit einer niedrigen OH<sup>-</sup>-Abgabe untersucht. Damit wurde versucht, einen Zusammenhang zwischen den Fällungsprodukten und der OH<sup>-</sup>-Abgabe der Prüfkörper zu finden. Mit der Infrarotspektroskopie hat man die Möglichkeit, das Vorhandensein bzw. die Veränderungen der Phasen im Zementmörtel aufzuzeigen. Die Moleküle absorbieren dabei unter Änderung ihres Schwingungs- und Rotationszustandes die eingestrahlte Energie. Diese Änderung des Schwingungs- bzw. Rotationszustandes ist molekülspezifisch. In Tabelle 32 sind die für die Bestandteile des Zementmörtels und die verschiedenen Phosphatverbindungen interessanten Wellenzahlen, den Reziprokwerten der Wellenlängen, zusammengestellt.

**Tabelle 32: Typische Wellenzahlen verschiedener Bestandteile  
unbehandelter und behandelter ZM-Proben**

Molekül	Wellenzahlen [cm <sup>-1</sup> ]	Quelle
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2750-2900 <sub>w</sub> ; 2150-2500 <sub>w</sub> ; 1200-1410 <sub>w</sub> ; 1110 <sup>*</sup> <sub>w</sub> ; 990 <sub>b</sub> 950-1100 <sub>w</sub> ; 934 ; 837	DOLPHIN & WICK (1977) <i>Nyquist &amp; Kagel (1971)</i>
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> · 2 H <sub>2</sub> O	1070 ; 985 ; 865	DOLPHIN & WICK (1977)
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	~2400 <sub>w</sub> ; ~1700 <sub>w</sub> ; ~1250 <sub>w</sub> 1090-1100 <sub>b</sub> ; 900 <sub>b</sub>	DOLPHIN & WICK (1977) <i>Nyquist &amp; Kagel (1971)</i>
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> · H <sub>2</sub> O	1125 <sup>*</sup> <sub>m</sub> ; 1050 ; 983 ; 925 ; 803	DOLPHIN & WICK (1977)
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1000 <sub>b</sub> ; 940-1120 <sub>s</sub> ; 540-650 <sub>m</sub>	DOLPHIN & WICK (1977) <i>Nyquist &amp; Kagel (1971)</i>
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> · 12 H <sub>2</sub> O	1000 <sub>b</sub>	DOLPHIN & WICK (1977)
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1840-1930 <sub>w</sub> ; 1600-1700 <sub>s</sub> ; 1295 ; 1035 ; 1000 ; 838 ; 690-710 <sub>m</sub> ; 640-670 <sub>w</sub>	DOLPHIN & WICK (1977) <i>Nyquist &amp; Kagel (1971)</i>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1460 <sub>m</sub> ; 1414 ; 1156 <sub>m</sub> ; 1138 <sub>m</sub> ; 1040-1100 <sub>w</sub> ; 800-890 <sub>w</sub> ; 670-745 <sub>w</sub>	DOLPHIN & WICK (1977) <i>Nyquist &amp; Kagel (1971)</i>
CaCO <sub>3</sub> (Calcit)	1429-1492 ; 879 ; 706	NAKAMOTO (1970)
CaCO <sub>3</sub> (Aragonit)	1504 ; 1492 ; 866 ; 711 ; 706	NAKAMOTO (1970)
Ca(OH) <sub>2</sub>	3650 <sub>s</sub> ; 1260-1410	BIER (1988) <i>HESSE et al. (1987)</i>
CSH	980	BIER (1988)
H <sub>2</sub> O	3200-3600 <sub>b</sub> ; 1615-1640 <sub>w</sub>	ORGANIKUM (1988) <i>HESSE et al. (1987)</i>

---

Bild 55 zeigt das IR-Spektrum von Zementstein (BIER, 1988). Hierbei handelt es sich um eine junge ZM-Probe aus Portlandzement mit einem W/Z-Wert von 0,5. Diese Probe wurde unter Luftabschluß gelagert, so daß die natürliche Carbonatisierung noch nicht eingesetzt hat.

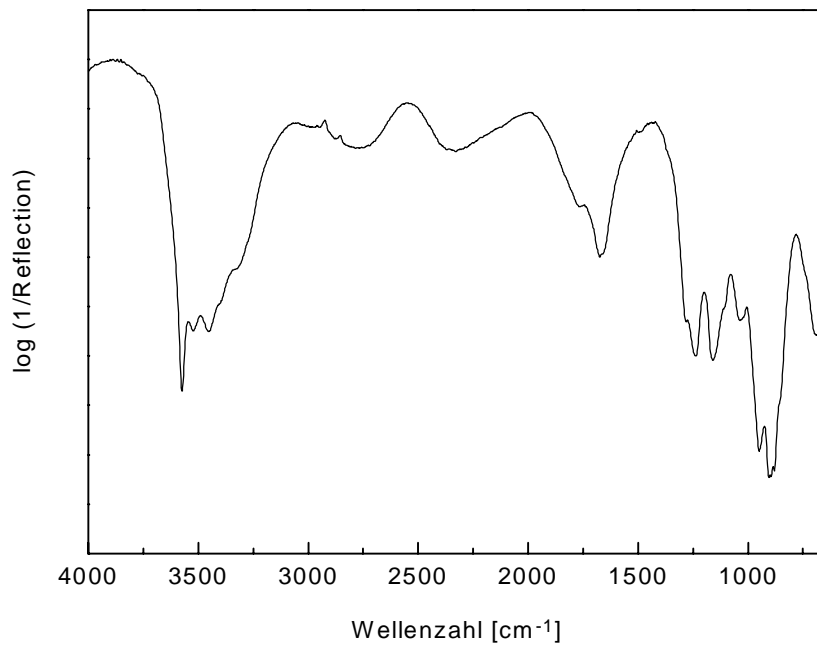


**Bild 55: Infrarotspektroskopische Aufnahme eines Zementsteins (BIER, 1988)**

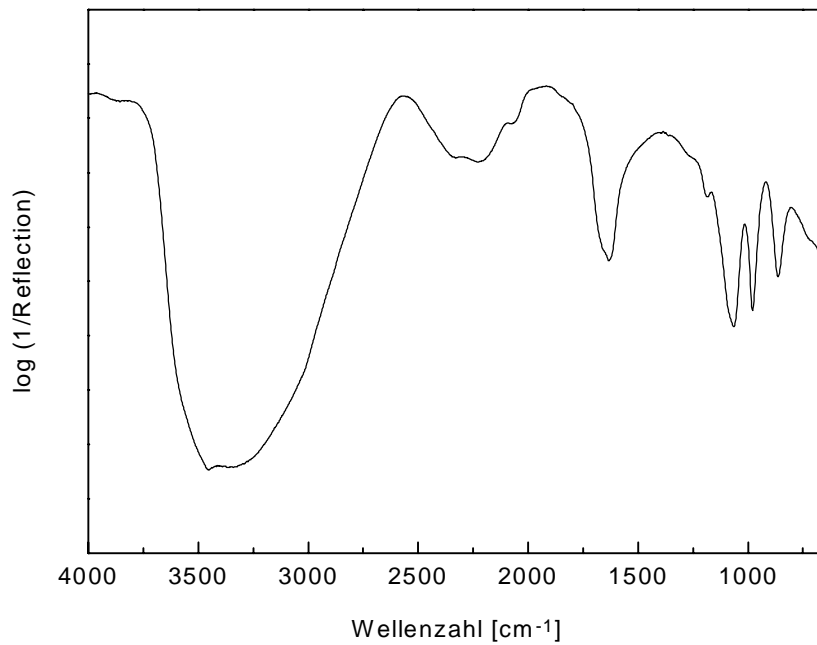
Es ist nur ein kleiner Carbonat-Peak bei  $1460\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Deutlich zu sehen sind hingegen die für Zementstein typischen Peaks bei  $3650\text{ cm}^{-1}$  durch das bei der Hydratation entstandene  $\text{Ca(OH)}_2$  (CH) und bei  $980\text{ cm}^{-1}$  durch das Calciumsilicathydrat (CSH).

Die entsprechend Kapitel 5.18.3 vorbereiteten Proben wurden mit KBr im Verhältnis 1:9 gemischt. Als Probe wurde ZM-Pulver aus behandelten und unbehandelten Rohrsegmenten, frisch gefälltes Calciumphosphat, Reinsubstanzen der eingesetzten Reagenzien sowie Mischungen dieser mit unbehandeltem, pulverisiertem Zementmörtel eingesetzt. Die Rohrsegmente wurden entweder mit primärem, sekundärem oder tertiärem Natriumphosphat oder  $\text{CO}_2$  konditioniert. Um eine Veränderung des Zementmörtels durch Konditionierung zu erkennen, wurden zuerst Referenzspektren von den Reinsubstanzen erstellt. Bild 56 bis Bild 58 zeigen die Spektren der verwendeten Reinsubstanzen. Dargestellt sind jeweils die Logarithmen der Reziprokwerte der Reflexionen in Abhängigkeit der Wellenzahlen in dem Bereich von  $4000$  bis  $650\text{ cm}^{-1}$ .

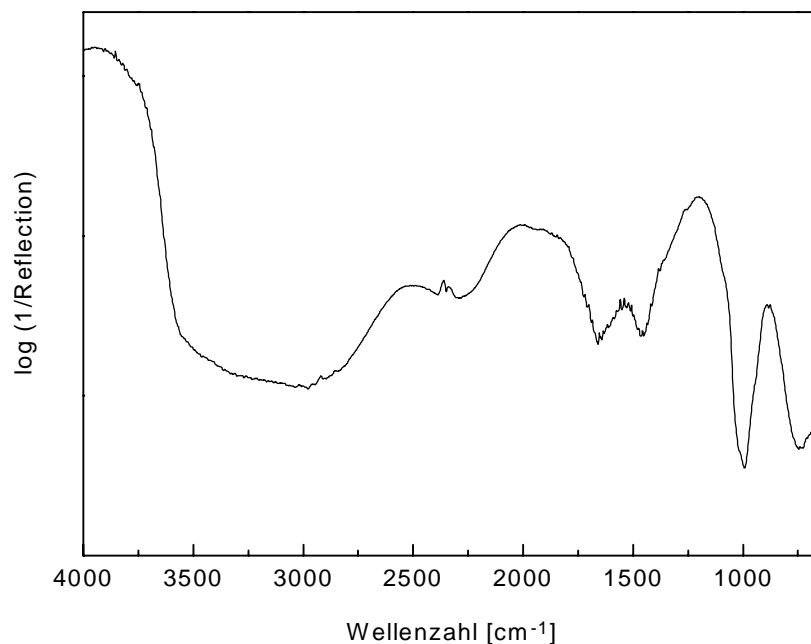




**Bild 56: IR-Spektrum von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$**



**Bild 57: IR-Spektrum von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$**

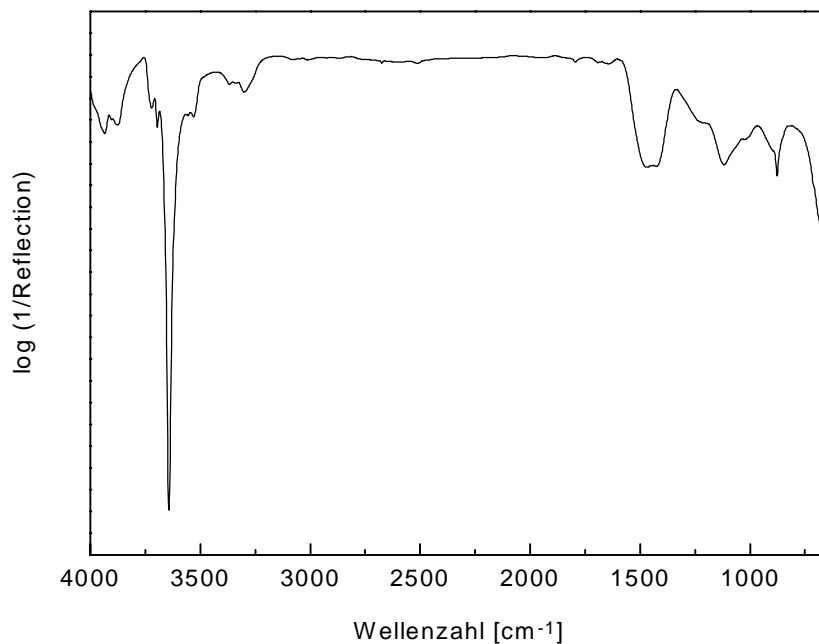


**Bild 58: IR-Spektrum von  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$**

In Bild 56 findet man die spezifischen Banden für das  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Ion bei den Wellenzahlen  $2400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1700 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1250 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1050 \text{ cm}^{-1}$ ,  $925 \text{ cm}^{-1}$  und bei  $900 \text{ cm}^{-1}$ . Die Banden für das  $\text{HPO}_4^{2-}$ -Ion in Bild 57 befinden sich bei den Wellenzahlen  $1070 \text{ cm}^{-1}$ ,  $985 \text{ cm}^{-1}$  und  $865 \text{ cm}^{-1}$ . Die Bande für das  $\text{PO}_4^{3-}$ -Ion in Bild 58 findet sich bei der Wellenzahl  $998 \text{ cm}^{-1}$  wieder.

Bei allen drei Spektren findet man die breite Bande der assoziierten (O-H)-Valenz-Schwingung des Kristallwassers der Verbindungen bei  $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ . Ebenso ist die schwache Bande der (H-O-H)-Deformations-Schwingung des Kristallwassers bei  $1615 \text{ cm}^{-1} - 1640 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen.

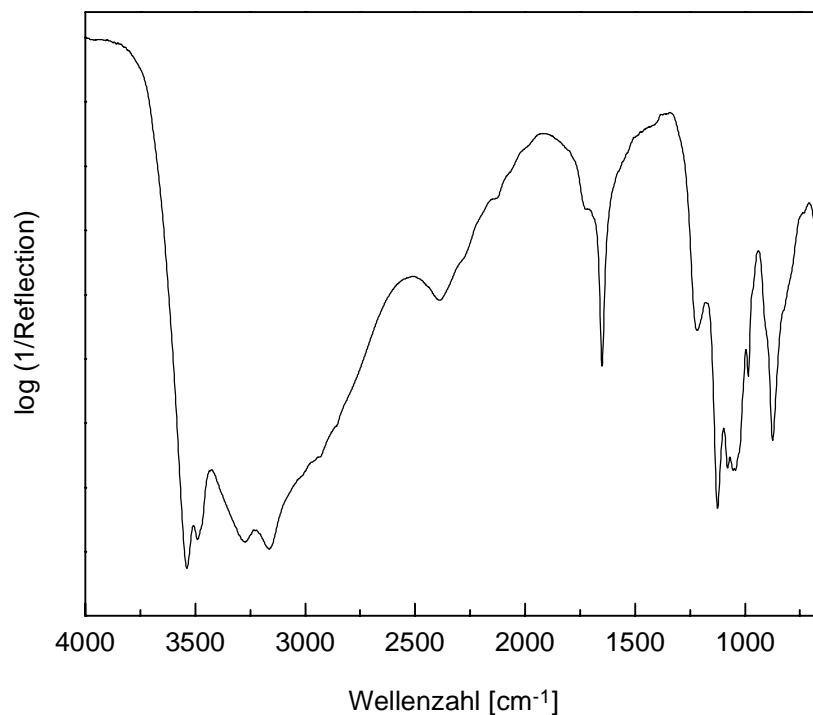
Bild 59 zeigt das Referenzspektrum von Calciumhydroxid. Dieses Spektrum wurde aufgenommen, um  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in den unbehandelten Zementmörtelproben zu identifizieren. Nach einer erfolgreichen Konditionierung mit den verschiedenen Konditionierungsmitteln sollte sich in den entsprechenden Schichten auch kein  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mehr befinden.



**Bild 59: IR-Spektrum von Ca(OH)<sub>2</sub>**

Deutlich zu sehen ist der scharfe Peak bei 3650 cm<sup>-1</sup> durch die unassoziierte (O-H)-Valenz-Schwingung des Calciumhydroxids. Dieser Peak ist ein guter Indikator für nicht umgesetztes Calciumhydroxid in der Zementmörtelprobe nach einer Konditionierung mit Phosphaten, sofern er nicht durch eine breite Bande bei 3600 - 3200 cm<sup>-1</sup>, hervorgerufen durch das Kristallwasser, verdeckt wird. Eine weitere Bande, die (O-H)-Deformations-Schwingung, findet man bei den Wellenzahlen 1260 cm<sup>-1</sup> -1410 cm<sup>-1</sup>.

Bild 60 zeigt das IR-Spektrum von frisch gefälltem Calciumphosphat. Die Fällung wurde im Becherglas bei Raumtemperatur mit Ca(OH)<sub>2</sub> als Vorlage und NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O im Überschuß als Fällungsreagenz durchgeführt.



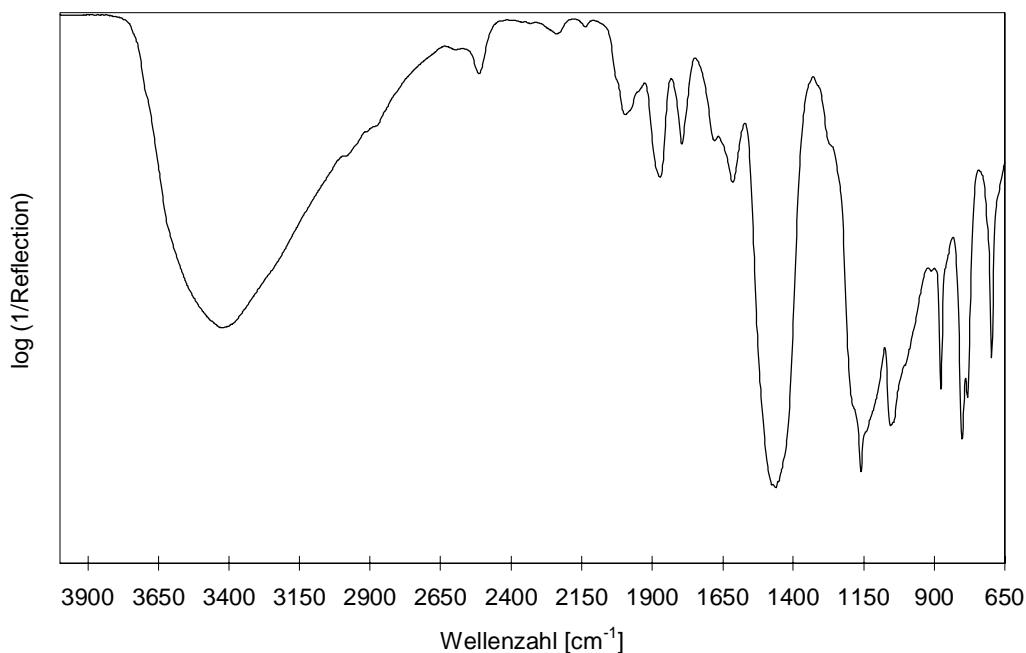
**Bild 60: IR-Spektrum von frisch gefälltem  $\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y$**

Leider lag kein Referenzspektrum des Tricalciumphosphatsalzes vor, so daß kein direkter Vergleich möglich war. Es lassen sich jedoch die meisten Banden in Bild 60 den in Tabelle 32 aufgeführten Wellenzahlen zuordnen. Das Fehlen der unassoziierten (O-H)-Valenz-Schwingung bei  $3650\text{ cm}^{-1}$  zeigt, daß sich im Niederschlag kein, bzw. nur noch sehr wenig  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  befindet.

Einen deutlichen Hinweis auf die Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{PO}_4^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  geben die Wellenzahlen bei  $1125\text{ cm}^{-1}$ ,  $1050\text{ cm}^{-1}$ ,  $983\text{ cm}^{-1}$  und  $803\text{ cm}^{-1}$ . Die Bande bei  $1700\text{ cm}^{-1}$ , die breite Bande bei  $2400\text{ cm}^{-1}$  und die schwache Bande bei  $1250\text{ cm}^{-1}$  deuten auf das  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Ion hin. Demnach könnte das Calciumphosphat als  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  vorliegen. Wahrscheinlich liegt aber noch trotz des gründlichen Waschens des Niederschlages nicht vollständig umgesetztes  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  vor. Eine eindeutige Identifizierung des Niederschlages ist mit diesem Spektrum nicht möglich.

---

Um ein Vergleichsspektrum zu dem von BIER (1988) aufgenommenen Spektrum von Zementstein zu erhalten, wurde die Feinschicht einer unbehandelten ZM-Oberfläche (ZM-Rohr DN 300) abgetrennt und pulverisiert (siehe Kapitel 5.19). Bild 61 zeigt das IR-Spektrum dieser Probe.



**Bild 61: IR-Spektrum der Feinschicht einer unbehandelten ZM-Oberfläche**

Eine genaue Zuordnung der Banden in Bild 61 zu den Zementmörtelbestandteilen ist leider nicht möglich, da kein entsprechendes Referenzspektrum des verwendeten Zementmörtels vorlag. Das IR-Spektrum des Zementsteins von BIER (Bild 55) kann nur als erste Orientierung herangezogen werden, da die genaueren Herstellungsbedingungen der Zementsteinprobe nicht bekannt sind. Um trotzdem die ZM-spezifischen Banden identifizieren zu können, wurden bei allen aufgenommenen Spektren, in denen Zementmörtel in der Probe vorhanden war, die bekannten Banden subtrahiert. Auf diese Weise konnten die Banden isoliert werden, die in allen IR-Spektren ZM-haltiger Proben vorkamen, jedoch keiner der bekannten Banden entsprachen.

Dazu zählen die Wellenzahlen  $696\text{ cm}^{-1}$ ,  $781\text{ cm}^{-1}$ ,  $801\text{ cm}^{-1}$ ,  $1160\text{ cm}^{-1}$ ,  $1871\text{ cm}^{-1}$ ,  $1995\text{ cm}^{-1}$  und  $2234\text{ cm}^{-1}$ . Die Bande für die CSH-Schwingung bei

---

980  $\text{cm}^{-1}$  in Bild 55 konnte in den Spektren weder bei den jungen noch bei den älteren Zementmörtelproben wiedergefunden werden. Ebenso verhält es sich mit den  $\text{Ca(OH)}_2$ -spezifischen Banden bei 3650  $\text{cm}^{-1}$  und bei 1260-1410  $\text{cm}^{-1}$ . Obwohl davon ausgegangen werden kann, daß sich genügend  $\text{Ca(OH)}_2$  im Zementmörtel gebildet hat. Das liegt daran, daß die Bande für unassoziierte (O-H)-Schwingungen bei 3650  $\text{cm}^{-1}$  durch die sehr breite und intensive Bande im Wellenzahlenbereich von 3200-3700  $\text{cm}^{-1}$ , hervorgerufen durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle, überdeckt wird. Mit der  $\text{Ca(OH)}_2$ -spezifischen Bande bei 1260-1410  $\text{cm}^{-1}$  verhält es sich ähnlich. Bei allen Spektren tritt eine Bande bei 1278-1282  $\text{cm}^{-1}$  auf, die sich jedoch häufig nur als schwache Schulter der breiteren und intensiveren  $\text{CO}_3^{2-}$ -Bande zeigt. Gut zu identifizieren waren die Banden der  $\text{CO}_3^{2-}$ -Schwingung, bzw. die des Calcits. Die Banden hierfür fanden sich als scharfer Peak bei 879  $\text{cm}^{-1}$  und bei 1156  $\text{cm}^{-1}$  und als breite und intensive Bande bei 1430-1492  $\text{cm}^{-1}$ , wobei das Absorptionsmaximum meist bei 1465  $\text{cm}^{-1}$  lag. Neben der sehr breiten und intensiven Bande für  $\text{H}_2\text{O}$  bei 3200-3700  $\text{cm}^{-1}$  findet sich noch eine weitere spezifische Bande bei 1616-1631  $\text{cm}^{-1}$ .

Ausgehend von diesen Grunddaten für einen unbehandelten Zementmörtel konnten jetzt Änderungen in der Zusammensetzung einer Zementmörtelprobe durch Nachbehandlung, sei es durch eine Phosphatierung oder Carbonatisierung, nachgewiesen werden. Tabelle 33 zeigt eine Auflistung verschiedener Zementmörtelproben mit den variierten Parametern „ZM-Alter“, „Verdichtung“ und „pH-Wert-Anstieg“. Dabei handelt es sich jeweils um die Feinschicht eines Prüfkörpers, der zwar gespült, jedoch noch nicht mit Testwasser überschichtet worden ist. Zur Ermittlung des Konditionierungserfolges wurde die  $\text{OH}^-$ -Abgabe immer an einer Parallelprobe bestimmt.

**Tabelle 33: Liste der Zementmörtelproben für IR-Untersuchungen**

Konditionierung	ZM-Alter	Verdichtung	pH-Wert-Anstieg
unbehandelt	jung	hoch	bis 10,2
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	jung	hoch	bis 8,8
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	jung	hoch	bis 9,3
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	jung	hoch	bis 10,2
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	alt	hoch	bis 8,8
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	jung	gering	bis 8,8
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	jung	mittel	bis 9,3
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	jung	hoch	bis 9,3
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	jung	hoch	bis 9,3
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	jung	hoch	bis 9,3

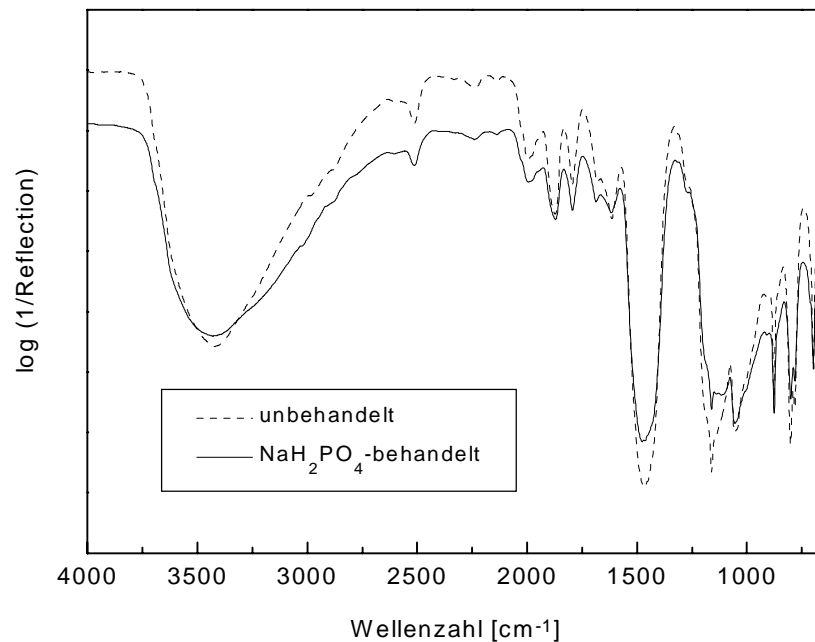
Der Begriff „jung“ beim Zementmörtelalter steht für Proben mit einer Lagerungszeit vor der Konditionierung von 7 Tagen. Der Begriff „alt“ steht für eine Lagerungszeit von 28 Tagen.

In der Rubrik „Verdichtung“ steht der Begriff „gering“ für niedrige Beschleunigungen ( $1000 \text{ min}^{-1}$ ) und kurze Schleuderzeiten (5 min) während des Schleudervorganges. „Hoch“ steht in dieser Rubrik für hohe Beschleunigungen ( $4000 \text{ min}^{-1}$ ) und lange Schleuderzeiten (30 min). „Mittel“ liegt mit den Werten dazwischen.

Für die Analyse der Spektren der in Tabelle 33 aufgeführten ZM-Proben standen das IR-Spektrum einer unbehandelten ZM-Proben und IR-Spektren von Mischungen aus dieser unbehandelten ZM-Proben mit den verschiedenen Konditionierungsmitteln zur Verfügung.

---

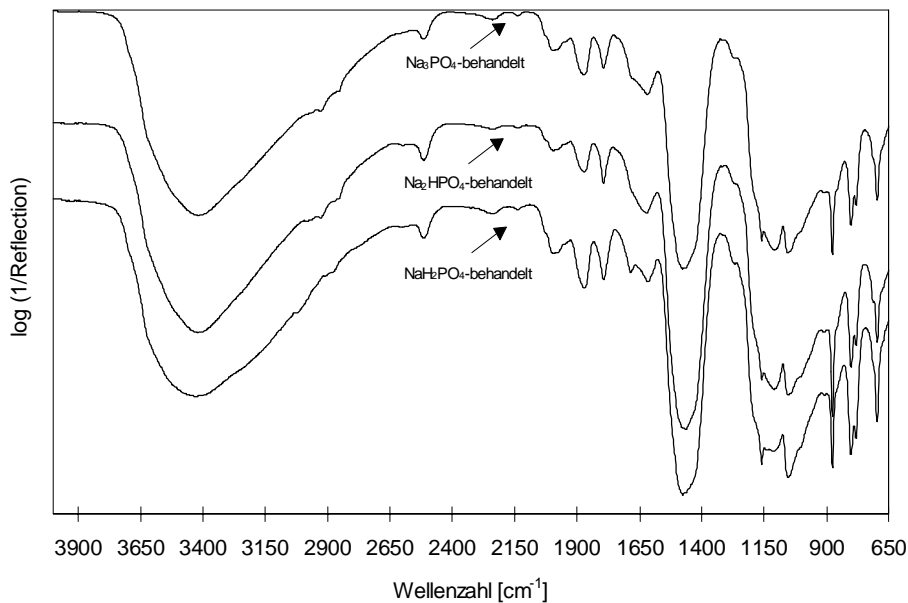
Bild 62 zeigt den Vergleich des Spektrums einer unbehandelten Zementmörtelprobe mit dem Spektrum der Feinschicht eines mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  behandelten Prüfkörpers. Der Konditionierungserfolg ist hierbei mit „gut“ zu bewerten, da der pH-Wert nicht über pH 9,5 stieg.



**Bild 62: Gegenüberstellung der Spektren einer unbehandelten und einer  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  behandelten Zementmörtelprobe**

Es sind keine signifikanten Änderungen im Spektrum nach der Konditionierung erkennbar. Der Grund hierfür ist eine zu geringe Phosphatkonzentration in der Feinschicht der behandelten Prüfkörper, so daß die entsprechenden Peaks nicht auftraten oder von anderen überdeckt wurden. Bild 63 zeigt eine Gegenüberstellung von IR-Spektren dreier Zementmörtelproben, die mit Lösungen aus primären, sekundären und tertiären Alkaliphosphaten konditioniert wurden.

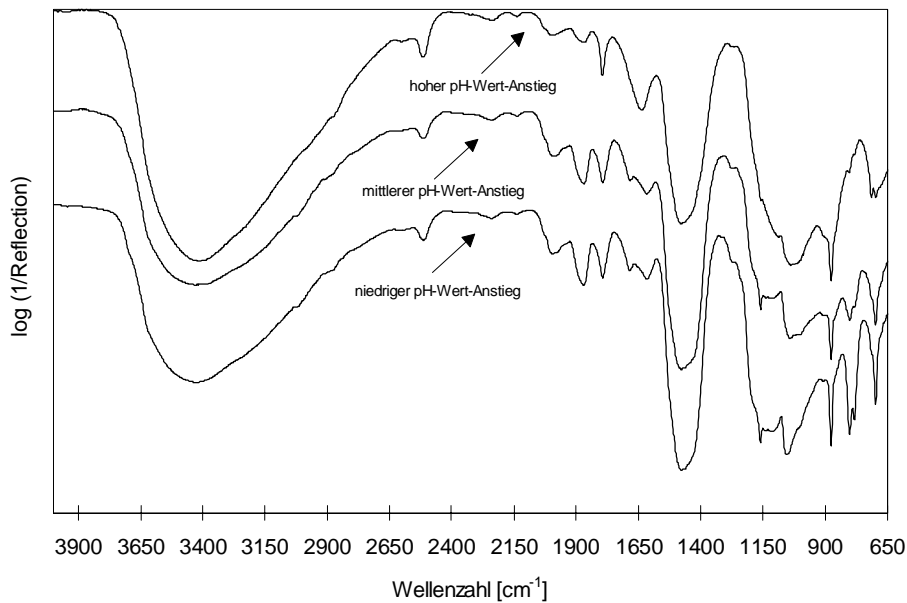




**Bild 63: Gegenüberstellung dreier IR-Spektren von unterschiedlich konditionierten Zementmörtelproben**

Wiederum kann kein Peak einem  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -,  $\text{HPO}_4^{2-}$ - oder  $\text{PO}_4^{3-}$ -Molekül zugeordnet werden, wahrscheinlich deshalb, weil die  $\text{PO}_4$ -Konzentration der ZM-Proben zu gering war.

Um zu untersuchen, ob sich der Erfolg einer Konditionierung in den IR-Spektren wiederfinden lässt, wurden Spektren von ZM-Oberflächen aufgenommen, die nach der Konditionierung verschieden hohe pH-Wert-Anstiege im Testwasser zeigten. Bild 64 zeigt eine Gegenüberstellung von IR-Spektren dreier behandelter Zementmörtelproben, die jeweils einen hohen (pH 10,2), einen mittleren (pH 9,3) und einen niedrigen (pH 8,8) pH-Wert-Anstieg in ein Testwasser mit dem eingestellten Anfangs-pH-Wert pH 8,50 zu verzeichnen hatten.



**Bild 64: Gegenüberstellung dreier Spektren von konditionierten Zementmörtelproben mit unterschiedlichem pH-Wert-Anstieg im Testwasser**

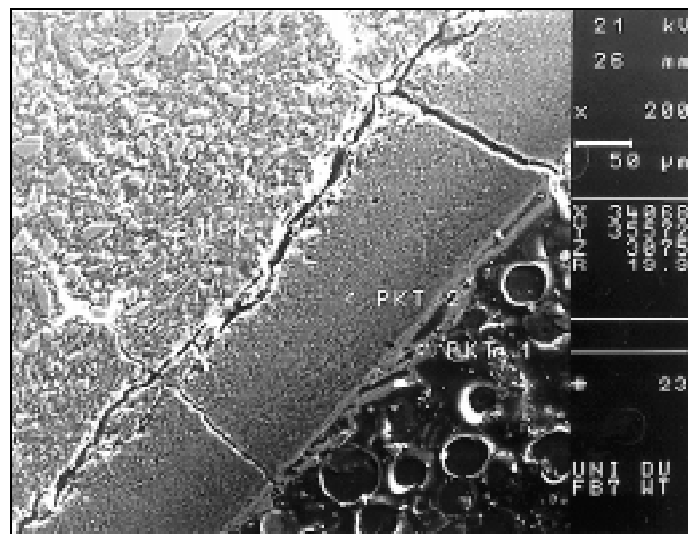
Der deutlichste Unterschied in diesen drei Spektren ist bei der Wellenzahl  $803\text{ cm}^{-1}$ . Dieser Peak stammt vom  $\text{H}_2\text{PO}_4^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Molekül. Je geringer der pH-Wert-Anstieg im Testwasser, desto größer ist der Peak. Das bedeutet, daß die Verminderung des pH-Wert-Anstiegs lediglich auf ein Abpuffern der freiwerdenden  $\text{OH}^-$ -Ionen durch nicht vollständig umgesetztes Konditionierungsmittel beruhte. Ein Blick auf die Spektren in Bild 63 zeigt jedoch, daß dieser Peak auch dort erscheint, wo mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{ H}_2\text{O}$ , bzw.  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{ H}_2\text{O}$  konditioniert wurde. Interessant dabei ist, daß dieser Peak in diesen Spektren ungefähr dieselbe Fläche hat, die pH-Wert-Anstiege sich jedoch ziemlich unterschieden. Das zeigt, daß der pH-Wert-Anstieg nicht von der Pufferungswirkung von nicht umgesetztem Konditionierungsmittel abhängig war.

Die Ergebnisse der infrarotspektroskopischen Untersuchungen führten nicht zu einer Identifizierung der Fällungsprodukte nach einer Phosphatierung von ZM-Oberflächen. In den folgenden Kapiteln wurde deswegen mit anderen Untersuchungsmethoden versucht, die Fällungsprodukte zu identifizieren.

### 1.10.2.2 EDX/WDX-Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Durch EDX/WDX-Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen konnte die Verteilung der Elemente in den verschiedenen Schichten des ZM genauer betrachtet werden. Dabei war nicht nur eine qualitative Bewertung möglich, sondern durch Vergleichsmessungen mit einem Nickel-Standard auch die Bestimmung der quantitativen Verteilung einiger Elemente.

Bild 65 zeigt die REM-Aufnahme einer unbehandelten Zementmörtelschicht aus einem ZMA DN 100. Als Referenzmaß für die Schichtdicken ist auf der rechten Seite der REM-Aufnahme ein weißer Balken mit einer Längenangabe abgebildet. Darüber ist die Bestrahlungsenergie in kV und der Abstand der Sonde zur Probenoberfläche in mm angegeben. Weiterhin sind die x-, y- und z-Koordinaten, der Ausrichtungswinkel R der Probe zur Sonde sowie die Probenkennung angegeben.

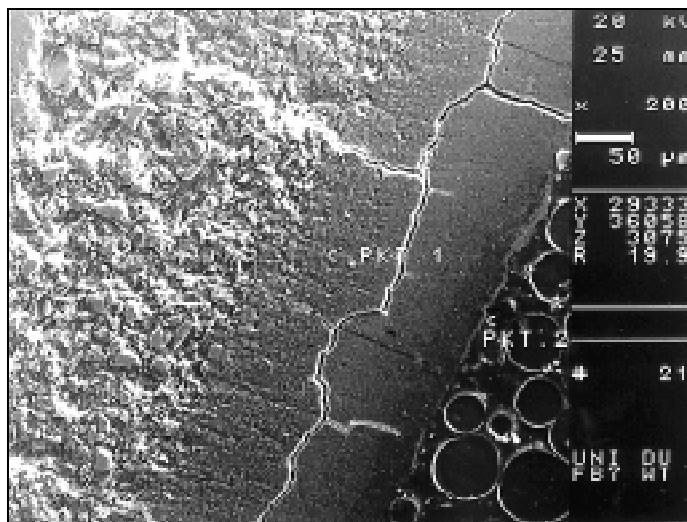


**Bild 65:** REM-Aufnahme des Querschnittes durch eine ZM-Schicht eines ZMA DN 100 (Vergrößerung = 200)

Deutlich ist die Entmischung des Zementmörtels in die Schlempe-, Fein- und Grobschicht zu erkennen. Der dunkle Bereich unten rechts im Bild mit den muldenförmigen Kratern ist das Einbettmittel. Durch die scharfe Trennung der drei Schichten konnte die jeweiligen Schichtdicke mittels solcher REM-Aufnahmen bestimmt werden. Die Schlempe- und die Feinschicht sind relativ

---

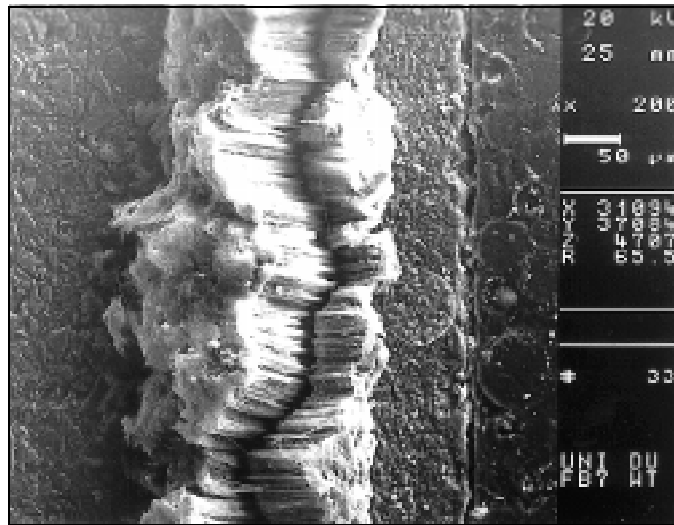
homogene und kompakte Schichten, die allerdings hin und wieder von zur Oberfläche senkrechten Rissen zum Teil bis zur Grobschicht durchzogen werden. Um den Verlauf dieser Risse, die für das Eindringverhalten der Konditionierungslösung von großer Bedeutung sein können, wurde Bild 66 aufgenommen.



**Bild 66:** REM-Aufnahme des Querschnittes durch eine Zementmörtelschicht mit Rissen längs durch die Feinschicht eines ZMA DN 100

Man erkennt, daß die Risse nicht nur senkrecht von der Oberfläche zur Grobschicht verlaufen, sondern auch längs zur Oberfläche. Messungen des pH-Werts ergaben, daß diese Risse eine Rolle bei der  $\text{OH}^-$ -Abgabe spielen. Unbehandelte Proben, bei denen mittels REM-Aufnahmen viele solcher Risse identifiziert wurden, zeigten eine erhöhte  $\text{OH}^-$ -Abgabe. Bei behandelten Proben ließ sich kein Zusammenhang zwischen der  $\text{OH}^-$ -Abgabe und der Rißbildung erkennen. Durch die Risse bot sich der Konditionierungslösung die Möglichkeit, tiefer in den Zementmörtel einzudringen, so daß es hier zur Ausfällung schwerlöslicher Calciumphosphate kam und die  $\text{OH}^-$ -Abgabe deswegen nicht anstieg.

Daß durch die Risse auch in umgekehrter Richtung (aus dem Zementmörtel raus) ein verbesserter Transportraum vorliegt, zeigt Bild 67.

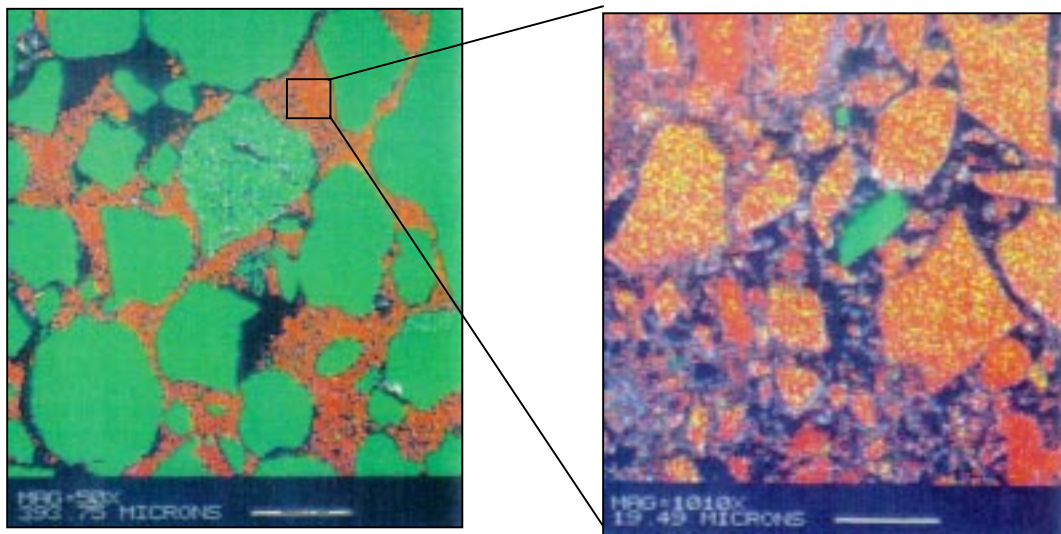


**Bild 67: REM-Aufnahme von  $\text{Ca(OH)}_2$  eingelagert in einem Riß in der Feinschicht eines unbehandelten Gußrohres DN 100**

Der Kristallaufwuchs von  $\text{Ca(OH)}_2$  geschah innerhalb kurzer Zeit durch das Anlegen eines Hochvakuums und den Beschuß dieser Stelle mit einem Elektronenstrahl (20 kV). Man kann deutlich sehen, wie das  $\text{Ca(OH)}_2$  aus einem Riß herausgewachsen ist.

Interessant bei der Betrachtung der einzelnen ZM-Schichten war die Verteilung der Elemente. Zur Untersuchung dieser Verteilungen wurden Aufnahmen unbehandelter und behandelter ZM-Oberflächen mit der EDX-Einheit des Rasterelektronenmikroskopes gemacht.

In Bild 68 ist die Ca-Si-Verteilung in der Grobschicht eines mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung konditionierten ZMA DN 100 dargestellt, wobei das rechte Bild einen vergrößerten Ausschnitt des linken Bildes darstellt.

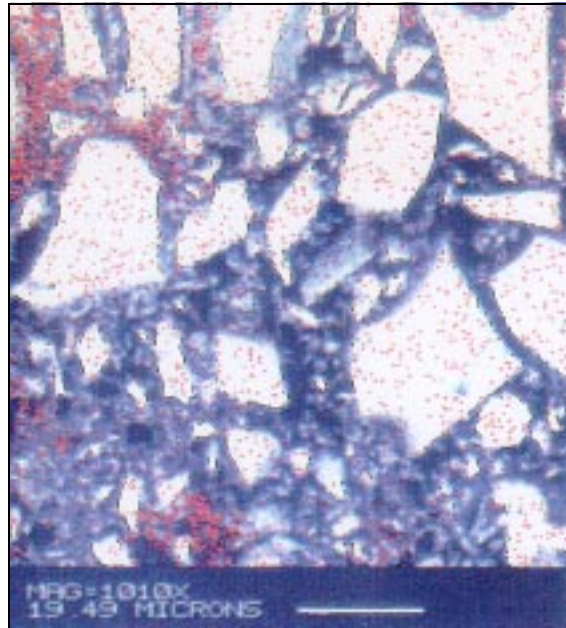


**Bild 68: EDX-Aufnahme der Calcium- (rot), Silicium- (grün) und Calciumsilicat-Verteilung (gelb) in der Grobschicht eines konditionierten ZMA DN 100**

Die Elemente Calcium, Silicium und die Verbindung Calciumsilicat sind farblich markiert. Im linken Bild erkennt man die grün markierten Zuschlagkörner aus Siliciumdioxid. Dazwischen das rot markierte Calcium aus dem Zementklinker. Im rechten Teil von Bild 68 erkennt man deutlicher das gelb markierte Calciumsilicat der Zementkörner, wobei das Calcium (rot) aus dem CaO-Anteil des Zementes bzw. dessen Hydrolyseprodukt  $\text{Ca(OH)}_2$  den größten Anteil der Zementklinkerkörner ausmacht. EDX-Untersuchungen an ZM-Auskleidungen älterer Rohrabschnitte (hier nicht dargestellt) zeigten bereits einen höheren Anteil Calciumsilicat. Dieses Calciumsilicat stammt aus den Calciumsilicathydratfasern, die im Laufe der Hydratation auf den Zementklinkerkörnern aufwachsen und dabei das freie CaO und das  $\text{Ca(OH)}_2$  umsetzen.

Von besonderem Interesse war natürlich die Verteilung des Phosphors in konditionierten Zementmörteln, die einen Hinweis auf die Eindringtiefe des Konditionierungsmittels geben sollte.

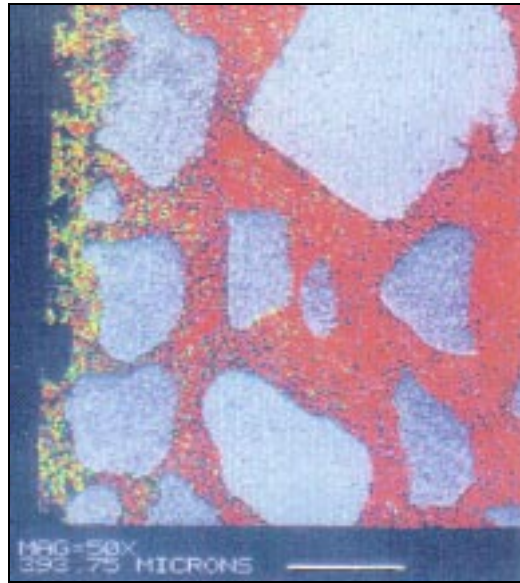
Bild 69 zeigt den mit rot markierten Anteil an Phosphor in derselben Ausschnittsvergrößerung in Bild 68.



**Bild 69:** EDX-Aufnahme der Phosphat-Verteilung (rot) in der Grobschicht (rechter Bildausschnitt Bild 68) eines mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  konditionierten ZMA DN 100

Das Phosphat der Konditionierungslösung war bis in die Grobschicht vorgedrungen. Es sind deutlich Phosphorablagerungen, besonders in der linken Hälfte des Bildes, dem feinschichtnahen Bereich, zu erkennen. Eine Zuordnung der roten Phosphorbereiche in Bild 69 zum Calcium-, Silicium- oder Calciumsilicatbereich in Bild 68 ist nicht möglich.

Einen schönen Überblick über die Phosphorverteilung innerhalb der ZM-Auskleidung eines konditionierten Gußrohres DN 100 liefert Bild 70. Hierbei ist eine Unterscheidung zwischen dem Phosphor aus nicht umgesetztem Phosphat und aus Calciumphosphat möglich. Dargestellt ist die Calcium-, Silicium-, Phosphor- und Calciumphosphatverteilung über alle Schichten der ZM-Auskleidung.

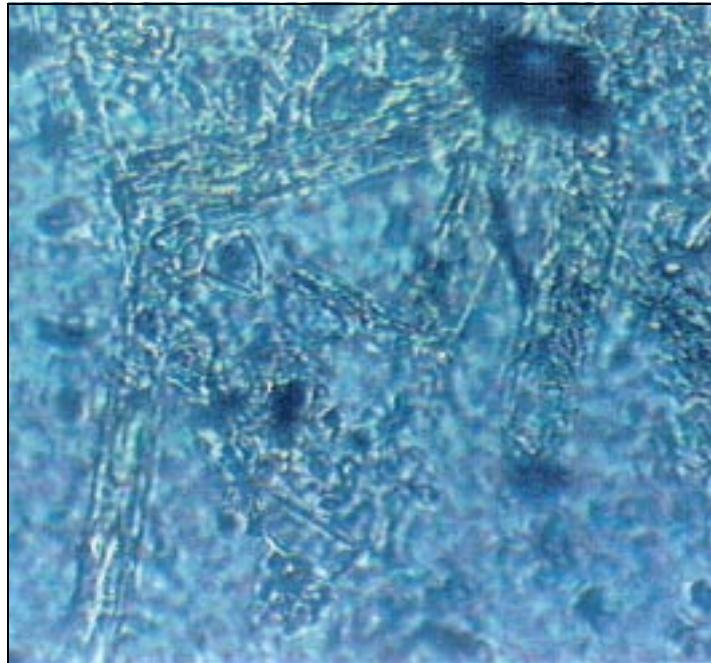


**Bild 70:** EDX-Aufnahme der Calcium- (rot), Phosphor- (grün), Silicium- (hellgrau) und Calciumphosphat-Verteilung (gelb) über alle drei Schichten eines konditionierten ZMA DN 100; von links nach rechts → Schlempe-, Fein- und Grobschicht

Der überwiegende Teil des Phosphors und des Calciumphosphates findet sich am linken Rand der EDX-Aufnahme in der Feinschicht wieder. Eine Grenze zwischen der Feinschicht und der Schlempeschicht ist in dieser Aufnahme nicht zu erkennen. Der Anteil an Phosphor aus der Konditionierungslösung ist gegenüber dem Calciumphosphat etwa gleich groß. Das heißt, daß sich etwa die Hälfte des Konditionierungsmittels in der ZM-Schicht umgesetzt hat. Mit Hilfe solcher EDX-Aufnahmen kann man damit abschätzen inwieweit sich das  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  aus der Konditionierungslösung bereits umgesetzt hat. Vor allen Dingen ist in dieser Aufnahme deutlich zu erkennen, daß gerade in der Feinschicht der Anteil an CaO aus dem Zementklinker stark zugunsten des Calciumphosphates zurückgegangen ist. Das bedeutet, daß auch weniger CaO zur Hydrolyse zur Verfügung steht und damit die  $\text{OH}^-$ -Abgabe ins Wasser geringer ist.

Eine direktes Bild des Fällungsproduktes liefert Bild 71. Hier handelt es sich um eine lichtmikroskopische Aufnahme von frisch gefälltem Tricalciumphosphat auf der ZM-Oberfläche eines mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  behandelten ZMA DN 100.



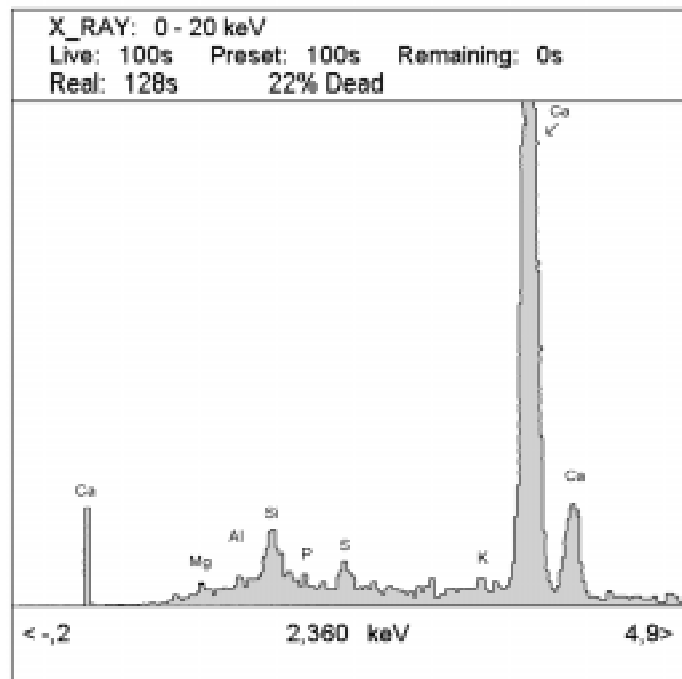


**Bild 71: Lichtmikroskopische Aufnahme von Tricalciumphosphat auf der Oberfläche eines konditionierten ZMA DN 100 (1000fache Vergrößerung)**

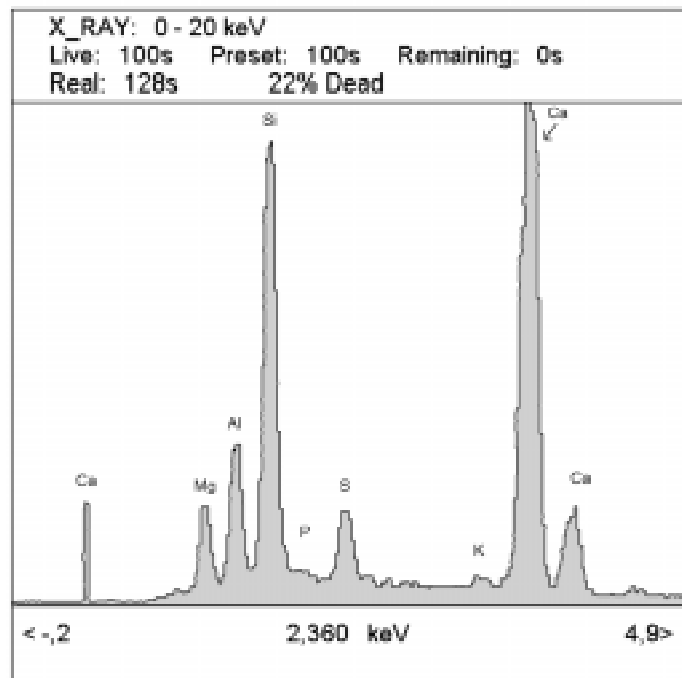
In dieser Abbildung ist das Tricalciumphosphat an dem nadelig-strahligen Aussehen und der hellgrünen Farbe zu erkennen. Diese Nadeln sind bis zu einer Eindringtiefe von 5  $\mu\text{m}$ , gemessen von der Außenkante der Schlemmeschicht, zu erkennen. Ab dieser Tiefe wird das Calciumphosphat gelförmig amorph.

Die bisherigen Untersuchungen der Elementverteilungen in den einzelnen ZM-Schichten waren rein qualitativ. Um einen Eindruck davon zu bekommen in welchen Größenordnungen die Elemente anteilig in den ZM-Schichten vorkommen, wurden halbquantitative und unter Verwendung eines Ni-Standards quantitative Punktaufnahmen gemacht. Dabei wurden zuerst EDX-REM-Aufnahmen von der Schlempe- und der Feinschicht unbehandelter und anschließend von der Schlempe-, Fein- und Grobschicht behandelter ZM-Oberflächen aufgenommen.

Bild 72 zeigt eine halbquantitative EDX-REM-Aufnahme der Schlemmeschicht, Bild 73 eine halbquantitative EDX-REM-Aufnahme der Feinschicht eines unbehandelten ZMA DN 100.



**Bild 72:** EDX-REM-Aufnahme der Schlemmeschicht eines unbehandelten ZM-Rohres DN 100



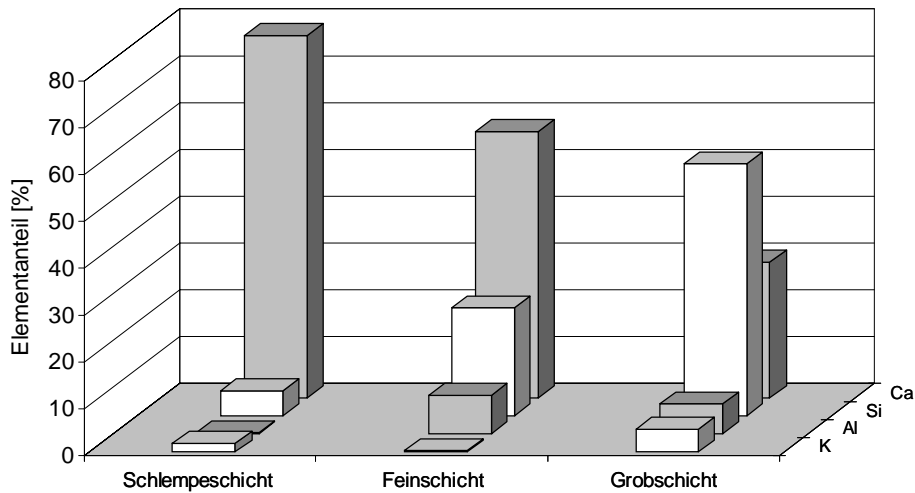
**Bild 73:** EDX-REM-Aufnahme der Feinschicht eines unbehandelten ZM-Rohres DN 100

---

In der Schlemmeschicht des unbehandelten ZM-Rohres (Bild 72) findet sich fast ausschließlich Calcium und ein kleiner Peak des Siliciums. Hierbei muß beachtet werden, daß leichtere Elemente, wie z.B. Sauerstoff oder Kohlenstoff von der EDX-Einheit des REM nicht mit erfaßt werden. Das Fehlen der anderen typischen Elemente des Zementes deutet darauf hin, daß diese Schicht überwiegend aus Calciumcarbonat oder Calciumoxid und zu einem geringen Anteil aus Siliciumdioxid aus dem Zuschlagsstoff besteht. Käme das Silicium aus dem Zement, müßten auch die Peaks für z.B. Aluminium und Magnesium zu sehen sein.

In Bild 73 sind sehr deutlich die Peaks der Elemente Silicium und Calcium zu sehen. Im Gegensatz zu der Aufnahme der Schlemmeschicht in Bild 72 sind noch die Elemente Magnesium, Aluminium, Schwefel und Kalium, alles Bestandteile des Zementes, zu finden. Zum späteren Vergleich ist in Bild 73 die Stelle, an der ein Phosphor-Peak bei der Anwesenheit von Phosphat erscheinen müßte, mit dem Elementsymbol P markiert.

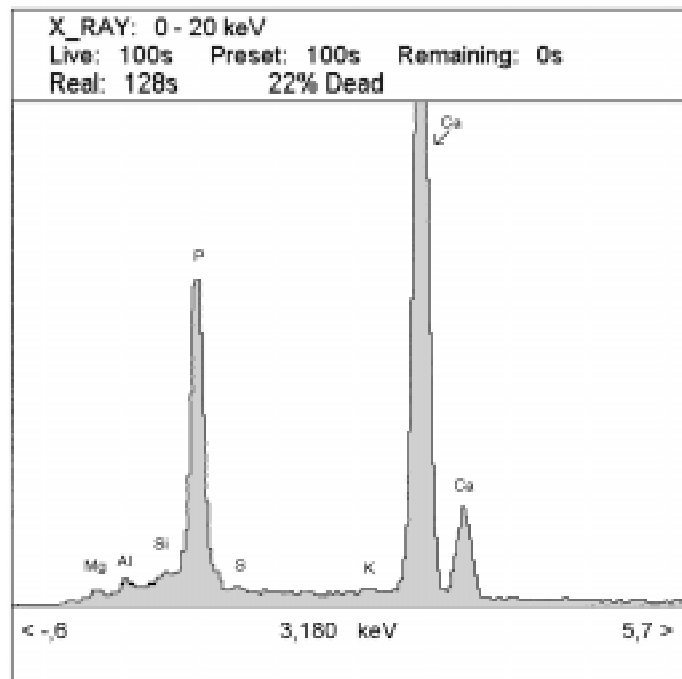
Für die Untersuchung der quantitativen Elementverteilung in den verschiedenen Schichten, wurde in das Einbettmittel ein Nickeldraht (Ni-Gehalt > 99,9999%) eingearbeitet und dieser als Standard mit gemessen. Eine solche quantitative Elementverteilung in den einzelnen ZM-Schichten eines unbehandelten ZM-Rohres DN 150 liefert das Bild 74.



**Bild 74: Quantitative Verteilung der Elemente in den jeweiligen Schichten eines unbehandelten ZM-Rohres DN 150**

Hierbei zeigt sich wieder das gleiche Bild wie in den halbquantitativen EDX-REM-Aufnahmen. In der Schlammeschicht ist der Calciumgehalt am größten und nimmt entsprechend der Zunahme der anderen Elemente von der Schlempe über die Feinschicht bis hin zur Grobschicht, wo der Anteil der Zuschlagstoffe (Siliciumdioxid) schlagartig zunimmt, ab.

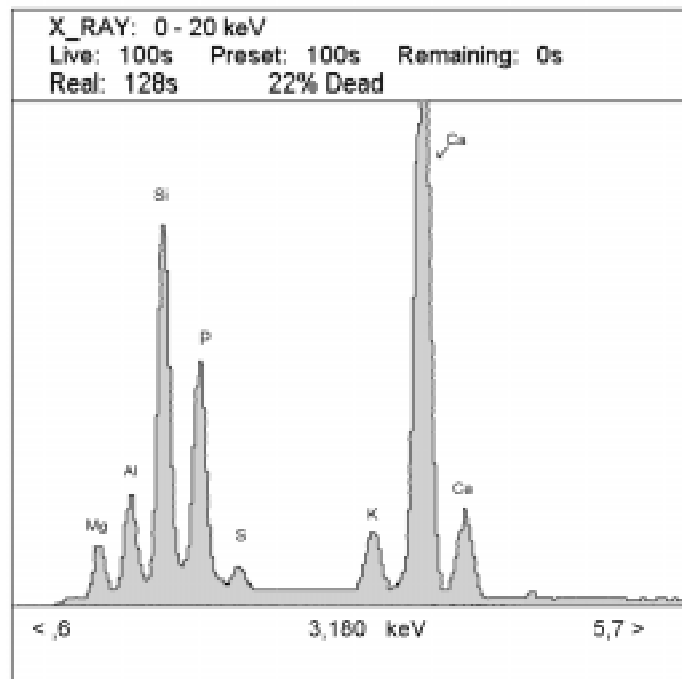
Zur Untersuchung der Elementverteilung nach einer Konditionierung wurde ein ZMA DN 150 1 Stunde lang in eine 2 %igen  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung getaucht. Bild 75 zeigt die halbquantitative EDX-REM-Aufnahme der Schlammeschicht dieses konditionierten ZMA.



**Bild 75: EDX-REM-Aufnahme der Schlemmeschicht eines mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  behandelten ZM-Rohres DN 100**

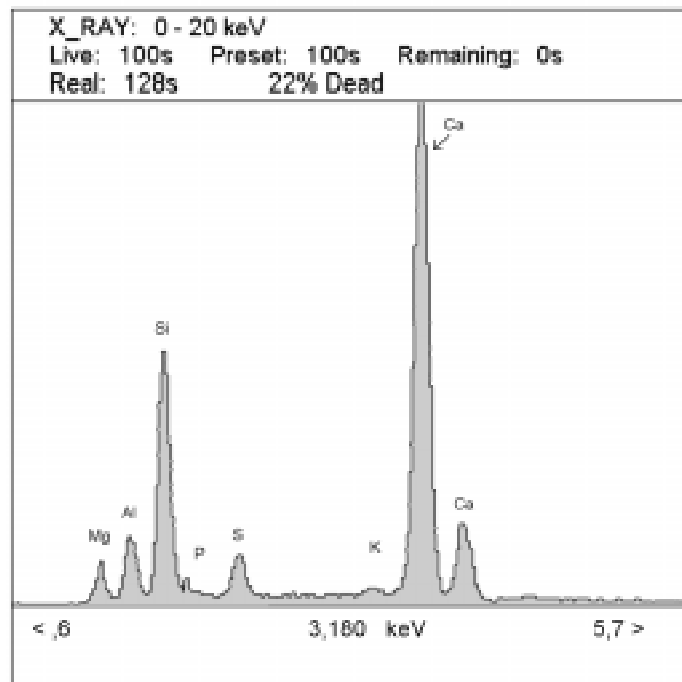
Deutlich ist der Unterschied zur EDX-REM-Aufnahme in Bild 72 des unbehandelten ZMA zu erkennen. Ein großer Peak ist jetzt an der mit „P“ markierten Stelle zu sehen. Da als einziges weiteres Element Calcium gefunden wurde, ist die Wahrscheinlichkeit hoch, daß der Phosphor an Calcium gebunden vorliegt. Besonders das Fehlen eines Natrium-Peaks untermauert die Vermutung, daß das gesamte Konditionierungsreagenz mit dem Calcium abreagiert hat und alles  $\text{Na}^+$  durch Spülen beseitigt wurde.

Einen Blick in die tiefer gelegene Feinschicht des konditionierten ZMA liefert die halbquantitative EDX-REM-Aufnahme in Bild 76.



**Bild 76: EDX-REM-Aufnahme der Feinschicht eines mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  behandelten ZMA DN 100**

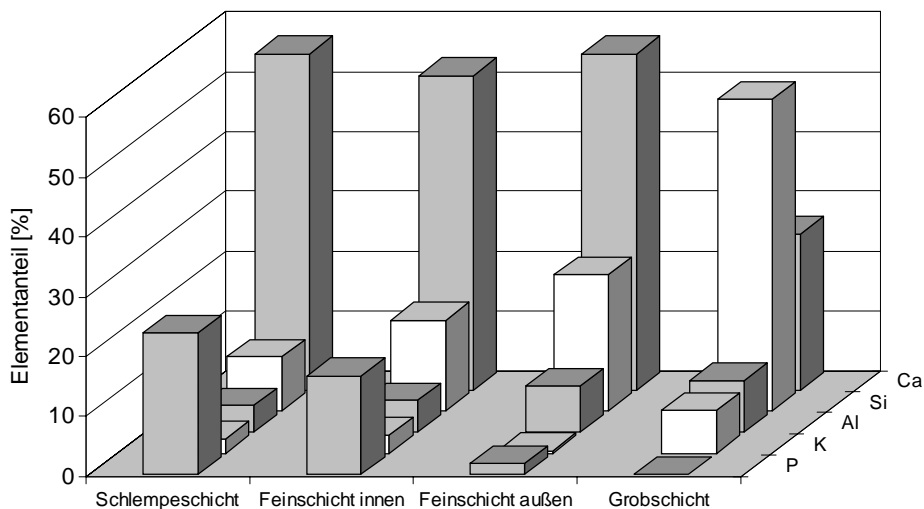
Auch in der EDX-REM-Aufnahme der Feinschicht läßt sich ein Phosphor-Peak erkennen. Das bedeutet, daß die Konditionierungslösung bis zu dieser Tiefe in den Zementmörtel eingedrungen ist. Im Gegensatz zur Schlemmeschicht, wo das Calcium überwiegend aus dem Calcit stammt, wird das Phosphat in der Feinschicht mit dem gelöstem Calcium aus dem Porenwasser oder mit Bestandteilen des Zementsteins reagiert haben. Neben den Elementen Calcium und Phosphor sind wiederum die Elemente Aluminium, Silicium, Magnesium und Kalium aus dem Zementstein zu finden. Ein Natrium-Peak erscheint nicht. Um zu untersuchen, ob das Konditionierungsmittel bis in die Grobschicht eingedrungen war wurde Bild 77 aufgenommen.



**Bild 77: EDX-REM-Aufnahme der Grobschicht eines mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  behandelten ZM-Rohres DN 100**

In der Grobschicht zeigte sich eine ähnliche Elementverteilung, wie in der Feinschicht in Bild 76. Ein Phosphor-Peak ist jedoch nicht zu sehen.

In Bild 78 ist wieder die quantitative Verteilung der Elemente über alle Schichten eines behandelten ZMA DN 100 dargestellt.



**Bild 78: Quantitative Verteilung der Elemente in den jeweiligen Schichten eines behandelten ZM-Rohres DN 150**

---

Um den Verlauf der Phosphorkonzentration in der Feinschicht besser zu verdeutlichen, wurde diese nochmals in zwei Bereiche unterteilt. Die Bezeichnung „Feinschicht innen“ steht für die Hälfte der Feinschicht, die der Schlemmeschicht zugewandt ist, und „Feinschicht außen“ bezeichnet die grobschichtnahe Hälfte. Deutlich zu sehen ist, daß die Phosphorkonzentration den größten Rückgang innerhalb der Feinschicht zeigt. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den Erkenntnissen aus der EDX-REM-Aufnahme in Bild 69. Hier fand sich Phosphor vermehrt in der Grobschicht wieder. Allerdings wurde hierbei ein behandeltes ZMA DN 100 aus einer anderen Produktionscharge untersucht. Obwohl das Alter dieser Produktionscharge vergleichbar mit der Charge dieses ZMA war, gibt es deutliche Unterschiede in der Eindringtiefe des Konditionierungsmittels. Das zeigt, wie sich die Bedingungen für eine Konditionierung von ZMA von Produktionscharge zu Produktionscharge ändern können.

### **1.10.2.3 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen**

Der Einsatz eines Pulverdiffraktometers ermöglichte eine qualitative Analyse der einzelnen Zementsteinphasen sowie der Fällungsprodukte. Während mit den EDX-Untersuchungen nur Elemente nachgewiesen werden können, können mit den pulverdiffraktometrischen Messungen Phasen und Verbindungen identifiziert werden. Dabei interessierte vor allen Dingen die Änderung der Phasen vor und nach einer Konditionierung der ZM-Oberfläche. Tabelle 34 zeigt die verschiedenen Phasen eines Zementmörtels mit den signifikanten Winkeln  $2\text{-}\theta$  umgerechnet in Ångström, den sogenannten d-Werten. Weiterhin sind in Tabelle 34 die signifikanten d-Werte der möglichen Fällungsprodukte und der eingesetzten Konditionierungsmittel angegeben. Aufgelistet sind dabei alle signifikanten d-Werte mit einer Intensität von mindestens 90 %. Zur exakten Identifikation einer Phase, insbesondere in einem Mehrphasen-Gemisch wie es ein Zementmörtel darstellt, müssen auch die d-Werte der Referenzspektren mit geringerer Intensität herangezogen werden. Das in dieser Arbeit verwendete Pulverdiffraktometer wurde mit einer



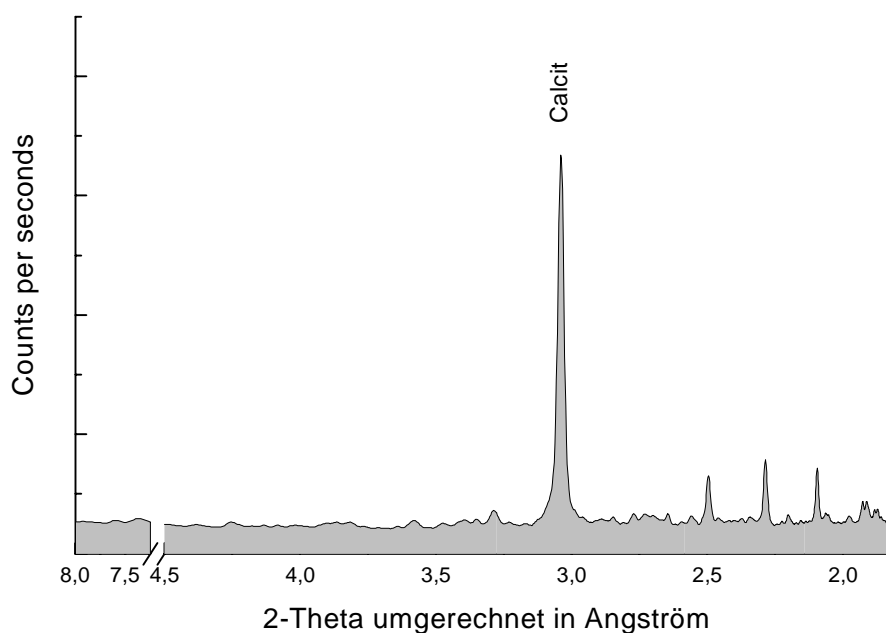
Software gesteuert, mit der auch gleichzeitig eine Recherche in einer Referenzdatenbank möglich war.

**Tabelle 34: d-Werte verschiedener Zementsteinphasen, Fällungsprodukte und Konditionierungsmittel umgerechnet in Ångström**

Phase (Trivialname)	Formel	d-Wert [Å] (>90 %-Intensität)
Calciumoxid	CaO	3,33; 3,00
Calciumsilicathydrat CSH	$\text{Ca}_3\text{SiO}_7 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ( $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ )	3,04
Calciumsilicathydrat (Hillebrandite)	$\text{CaSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	4,74; 2,90; 2,23; 1,80
Calciumsilicathydrat (Nekoite)	$\text{CaSi}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ( $\text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ )	9,55; 3,36; 2,82
Calciumhydroxid (Portlandit)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	2,62
Calciumsilicat (Alit)	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ( $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ )	2,76; 2,74; 2,59; 2,18; 1,76; 1,49
Calciumsulfat (Anhydrit)	$\text{CaSO}_4$	2,46; 1,52 ; 1,47
Calciumaluminiumoxid (Tricalciumaluminat)	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ( $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )	2,70
Calciumaluminiumoxid (Mayenite)	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ( $12 \text{CaO} \cdot 7 \text{Al}_2\text{O}_3$ )	4,89; 2,68
Calciumaluminiumferrit (Brownmillerite)	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ ( $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ )	2,63
Calciumcarbonat (Calcit)	$\text{CaCO}_3$	3,03
Kaliumoxid	$\text{K}_2\text{O}$	2,28
Natriumoxid	$\text{Na}_2\text{O}$	1,95
Calciumhydrogenphosphatdihydrat (Brushit)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	7,57; 4,24
Calciumphosphathydroxid (Hydroxylapatit)	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	2,81
Natriumhydrogenphosphatdihydrat	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	3,70

Dinatriumhydrogenphosphat-dodecahydrat	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	5,30
Siliciumdioxid (Quarz)	$\text{SiO}_2$	3,34

Bild 79 zeigt das Diffraktogramm einer Zementmörtelprobe, die aus der Feinschicht entnommen wurde. Die ZM-Oberfläche war 24 Tage alt und wurde nicht mit einem Konditionierungsmittel behandelt.



**Bild 79: Pulverdiffraktogramm einer Probe aus einer unbehandelten ZM-Oberfläche (Feinschicht)**

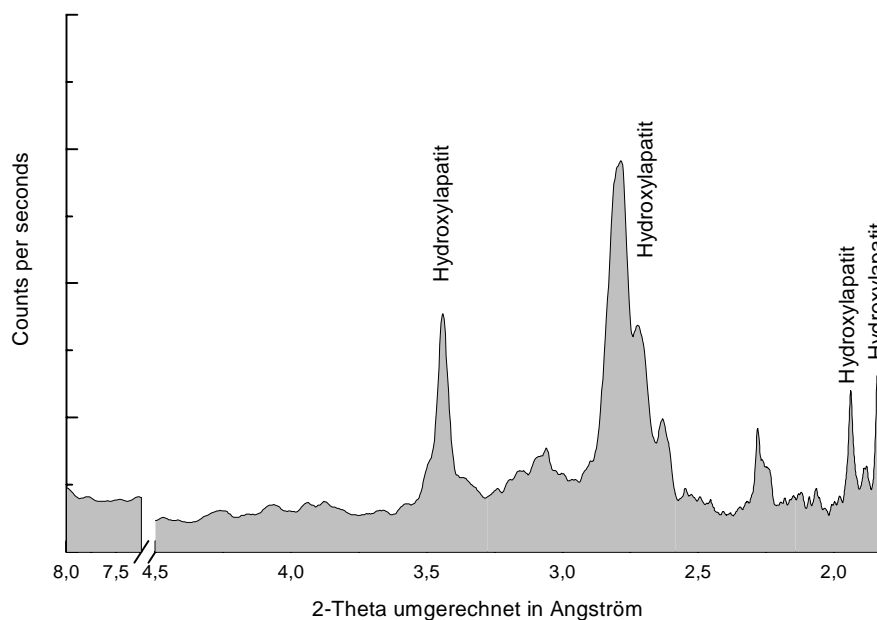
Sehr deutlich zeigt sich in diesem Diffraktogramm der signifikante Peak für Calcit bei  $3,03 \text{ \AA}$ , das im Kontakt mit dem  $\text{CO}_2$  der Luft entstand. Ein Peak bei  $2,62 \text{ \AA}$  für nicht umgesetztes Calciumhydroxid oder Calciumoxid ist in nicht vorhanden.

Die weiteren Peaks in Bild 79 zeigen die typischen Bestandteile eines unbehandelten Zementmörtels. Zu finden sind hier die Peaks für Calciumsilicat, Calciumsulfat, Calciumaluminiumferrit, Kaliumoxid und Natriumoxid (vgl. Tabelle 34). Calciumsilicathydrat als Hydratisierungsprodukt bei der

Zementaushärtung war nicht zu identifizieren, da der entsprechende Peak bei 3,04 Å von dem Calcit-Peak bei 3,03 Å überdeckt wurde.

Um zu untersuchen inwieweit es bei den Konditionierungsmaßnahmen tatsächlich zu der gewünschten Bildung von Hydroxylapatit kam, wurde als Vergleichsspektrum das Diffraktogramm von reinem Hydroxylapatit aufgenommen (Bild 80).

Dieses Hydroxylapatit wurde zuvor nach dem Verfahren von HAYEK hergestellt (siehe Kapitel 5.18.3) und diente als Referenz für die weiteren Versuche.

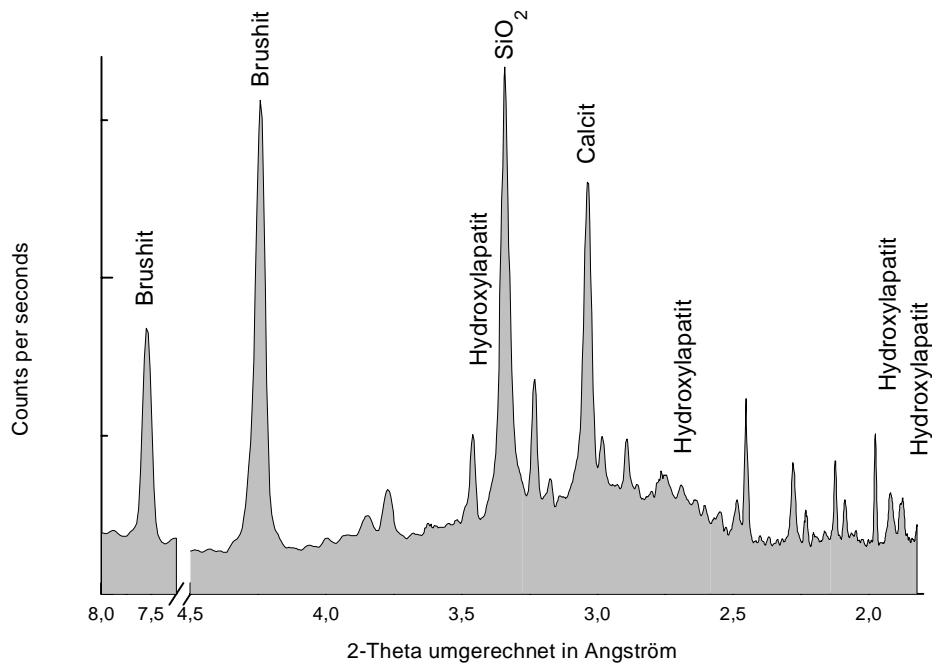


**Bild 80: Pulverdiffraktogramm eines Hydroxylapatits hergestellt nach den Versuchsvorschriften von Hayek (1955)**

Diese Peaks sind ein sicheres Indiz für die Anwesenheit von Hydroxylapatit. Besonders der Peak bei 2,81 Å mit einer Schulter bei 2,71 Å sowie der Peak bei 3,44 Å sind signifikante Merkmale für Hydroxylapatit.

Zum Vergleich mit diesem Referenzspektrum zeigt Bild 81 das Diffraktogramm einer konditionierten Zementmörtelprobe. Diese ZM-Probe wurde aus der Feinschicht eines ZMA entnommen, welches zuvor 24 h mit einer 2 %igen  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung behandelt wurde. Dieses behandelte ZMA zeichnete

sich durch eine sehr geringe OH<sup>-</sup>-Abgabe und eine hohe PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Konzentration im Testwasser aus.

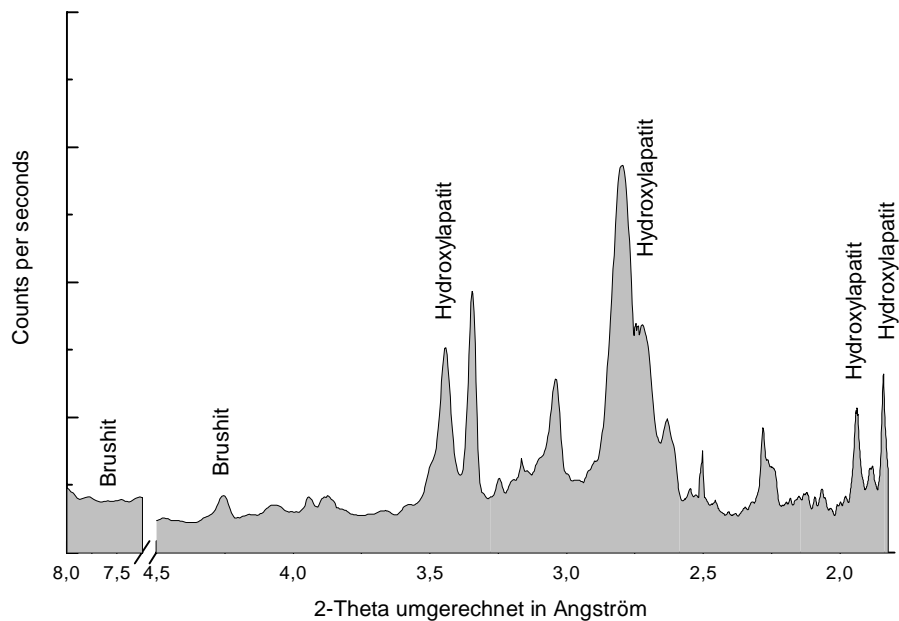


**Bild 81:** Pulverdiffraktogramm eines behandelten Zementmörtels mit einer hohen PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Konzentration im Testwasser

Sehr deutlich zeigt sich bei 3,34 Å der Peak für SiO<sub>2</sub>. Dieses SiO<sub>2</sub> stammt aus dem Quarzzuschlag. Bei 3,03 Å findet man im Vergleich zu der unbehandelten Zementmörtelprobe in Bild 79 einen kleineren Peak des Calcits. Durch Reaktion mit dem sauren Dihydrogenphosphat des Konditionierungsmittels reduzierte sich der Anteil des Calcits in der Feinschicht. Weiter finden sich die Peaks für nicht hydratisiertes Calciumhydroxid, Alit, Natriumoxid und Kaliumoxid. Das Konditionierungsmittel NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O ist in der Feinschicht nicht mehr zu finden. Es fehlt der Peak bei 3,70 Å.

Die erwarteten Peaks für Hydroxylapatit fehlen völlig. Dafür treten bei 4,24 Å und 7,57 Å zwei ausgeprägte Peaks auf, die die Anwesenheit von Brushit zeigen. Dieses Brushit erklärt die höhere PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Konzentration im Testwasser nach der Konditionierung.

Um zu überprüfen, ob das Brushit bei ZM-Oberflächen, die eine geringe  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentration im Testwasser zeigten, vollständig zu Hydroxylapatit umgesetzt wurde, wurde das Diffraktogramm einer Zementmörtelprobe aufgenommen, bei der es ebenso zu keiner pH-Wert-Erhöhung gekommen ist, jedoch im Gegensatz zu der Probe aus Bild 79 die  $\text{PO}_4^{3-}$ -Rücklösung gering war. Bei dieser Probe wurde der phosphatierte Zementmörtel gemäß einer 2-Stufen-Konditionierung für weitere 24 Stunden in eine gesättigte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung getaucht. Hierdurch sollte das pH-Wert-Milieu zur besseren Ausbildung von Hydroxylapatit auf pH 12 angehoben und außerdem ein zusätzliches Angebot an  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen geschaffen werden. Bild 82 zeigt das Diffraktogramm einer Zementmörtelprobe, die mit solch einer 2-Stufen-Konditionierung konditioniert wurde.

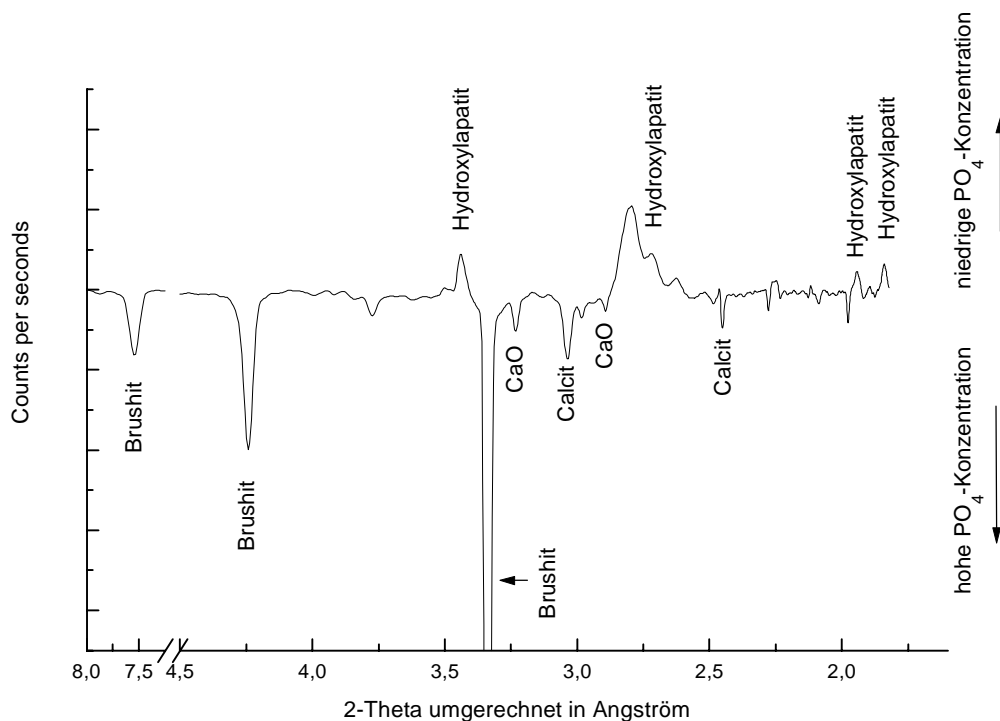


**Bild 82:** Pulverdiffraktogramm eines in 2 Stufen behandelten Zementmörtels mit einer niedrigen  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentration im Testwasser

Am auffälligsten in Bild 82 ist das Fehlen der beiden Brushit-Peaks bei 4,24 Å und 7,57 Å. Die Hydroxylapatit-Peaks hingegen treten in diesem Diffraktogramm deutlich hervor. Das zeigt, daß es durch den zweiten

Konditionierungsschritt zu einer Ausbildung von Hydroxylapatit gekommen ist. Durch die geringe Löslichkeit des Hydroxylapatits ist die niedrige  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentration erklärt.

Das Differenzspektrum (Bild 82 - Bild 81) in Bild 83 zeigt die Unterschiede zwischen einer 1-stufig und einer 2-stufig-konditionierten ZM-Oberfläche. Hierzu wurden die beiden jeweiligen Diffraktogramme voneinander subtrahiert und die Differenz der Intensitäten (Counts per seconds) bei den jeweiligen d-Werten dargestellt.

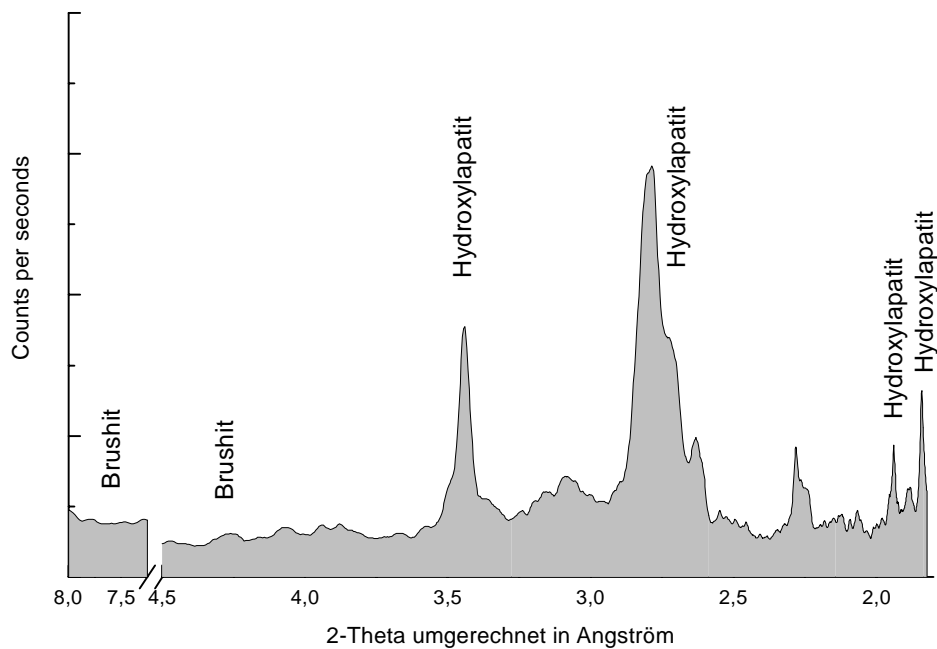


**Bild 83: Differenzspektrum zweier behandelten Zementmörtel mit einer niedrigen und einer hohen  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentration im Testwasser**

Alle Peaks mit einer positiven Intensität entsprechen den Peaks aus der Probe mit einer geringen  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentration (Bild 82) und alle Peaks mit einer negativen Intensität entsprechen denen aus der Probe mit einer hohen  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentration (Bild 81).

Das Ergebnis ist eindeutig: Apatit-Peaks erscheinen nur im Fall einer niedrigen  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentration im Testwasser, während Brushit-Peaks nur bei der Probe mit der hohen  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentration im Testwasser zu finden sind.

Im Zuge einer statistischen Absicherung der 2-Stufen-Konditionierung wurden viele Versuche an verschiedenen Rohrabschnitten gemacht. Bild 84 zeigt das Diffraktogramm des Fällungsproduktes, der sich nach der zweiten Konditionierungsstufe auf dem Boden und an den Wandungen der Rohrabschnitte angesammelt hatte. Die Probe ist eine Mischprobe aus sieben Rohrabschnitten verschiedenen Durchmessers und Alter.



**Bild 84:** Diffraktogramm einer Zementmörtelprobe nach einer 2-Stufen-Konditionierung mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Deutlich ist die Anwesenheit von Hydroxylapatit in dem Fällungsprodukt zu sehen. Da Brushit auch in geringer Konzentration leicht identifizierbare Peaks geliefert hätte, kann man davon ausgehen, daß Brushit in keiner Probe der Fällungsprodukte vorhanden war.

