

AiF-Forschungsvorhaben-Nr.: 17829 N
Bewilligungszeitraum: 01.06.2013 – 30.11.2015

Forschungsthema:

Erarbeitung eines Analysenkonzeptes zur Quantifizierung von Zement, seinen Hauptbestandteilen sowie Zusatzstoffen in erhärteten Betonen

1 Wissenschaftlich- technische und wirtschaftliche Problemstellung

Früher bestand Beton im Wesentlichen aus den drei Komponenten (meist) Portlandzement als Bindemittel, grobe sowie feine Gesteinskörnung und Wasser. Inzwischen enthalten viele Betone neben diesen drei Komponenten auch Zusatzstoffe und Zusatzmittel, die Frisch- und/oder Festbetoneigenschaften positiv beeinflussen. Zudem ersetzen Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen zunehmend Portlandzement. Dadurch werden die betontechnologischen und baupraktischen Vorteile von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen genutzt und durch den reduzierten Klinkeranteil natürliche Ressourcen geschont, Energie effizient eingesetzt und die CO₂-Emissionen vermindert.

Der in einem Beton zu verwendende Zement ist gemäß DIN EN 206-1 bzw. DIN 1045-2 in Abhängigkeit der voraussichtlichen Expositionen, denen der Beton ausgesetzt sein wird, auszuwählen. Die meisten Zemente nach DIN EN 197-1 sind für alle bzw. die meisten Expositionsklassen zulässig. Neben der Zementart sind auch der Mindestzementanteil, der maximale w/z-Wert und der Einsatz und Anteil von Zusatzstoffen, je nach Anforderung an den Beton, in den entsprechenden Normen festgelegt. So sind z. B. auch eine Anrechnung von latent-hydraulischen und puzzolanischen Zusatzstoffen auf den Zementgehalt sowie Kombinationsmöglichkeiten von Zementen und Zusatzstoffen in der DIN 1045-2 geregelt. Im Streitfall oder beim Auftreten von Baumängeln muss in der Regel überprüft werden, ob die im Betonentwurf vorgesehene Betonzusammensetzung eingehalten wurde. Im Zweifelsfall ist dazu eine nachträgliche Bestimmung des Zementgehaltes, der Zementart, des w/z-Wertes, des Gehaltes an Zusatzstoffen und Gesteinskörnung im Festbeton notwendig. Dies ist mit den bisher verfügbaren Analyseverfahren nur unzureichend möglich. Sind die Ausgangsstoffe des Betons für die Analyse nicht verfügbar, kann der Zementgehalt gemäß DIN 52170 mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ und der Anteil an Gesteinskörnung mit $\pm 5\%$ bestimmt werden. Basis dieser Norm ist ein Löseverfahren mit Salzsäure (HCl) und Natriumcarbonat (Na₂CO₃). Mehrere Veröffentlichungen zeigen, dass die angegebene Genauigkeit oft nicht erreicht werden kann.

Enthält ein Beton, wie heute meist üblich, einen Zement mit mehreren Hauptbestandteilen oder latent-hydraulische bzw. puzzolanische Zusatzstoffe, gestaltet sich die nachträgliche Bestimmung des Zementgehaltes nach der DIN 52170 schwierig. Ebenso ist die Differenzierung zwischen verschiedenen Zementarten mit diesem Verfahren nicht möglich. Auch die Bestimmung des Gehaltes an Flugasche oder Silicastaub als Zusatzstoff im Beton ist nach DIN 52170 nicht machbar.

Insbesondere für die Quantifizierung einzelner Zementhauptbestandteile und Zusatzstoffe in einem erhärteten Beton fehlen bislang geeignete Werkzeuge. Da der Einsatz von Zementen

mit mehreren Hauptbestandteilen und festigkeitsbildenden Zusatzstoffen in Betonen zukünftig eine noch größere Bedeutung haben wird, ist die Ausarbeitung eines zuverlässigen Analyseverfahrens für die nachträgliche Quantifizierung von Betonkomponenten unverzichtbar.

Gesteinskörnungen, die teilweise säurelöslich, aber nicht carbonatischen Ursprungs sind, wie z. B. Basalt oder einige Leichtzuschläge, können mit dem Verfahren nach DIN 52170 nur dann quantifiziert werden, wenn die Ausgangsstoffe vollständig oder teilweise vorhanden sind. In vielen Schadensfällen liegen jedoch weder die Lieferpapiere noch die Ausgangsstoffe für den Beton mehr vor. Für diesen Fall ist derzeit kein Verfahren etabliert, mit dem auch ohne die Ausgangsstoffe eine zuverlässige Aussage zu dem Zementgehalt und der Art der verwendeten Materialien getroffen werden kann. Die Ausarbeitung eines solchen Verfahrens wäre jedoch wichtig, da nur auf diese Weise eine umfassende Betonanalyse gewährleistet werden könnte.

2 Forschungsziel und Lösungsweg

Die nachträgliche Bestimmung der Betonzusammensetzung nach dem bisherigen Verfahren nach DIN 52170 ist bereits bei dem allgemeinen Zement- oder Zuschlaggehalt bei heutigen Zementen nur unzureichend möglich. Für eine Quantifizierung der Betonzusatzstoffe und der einzelnen Zementhauptbestandteile ist bislang überhaupt kein Verfahren etabliert. Die Ausarbeitung eines zuverlässigen Verfahrens zur Quantifizierung der einzelnen Betonkomponenten und der Zementart, war das Ziel des Forschungsvorhabens.

Hierzu wurden fünf verschiedene Zemente (CEM I, CEM II/A-Q, CEM II/B-M (S,LL), CEM III/B, CEM IV/B-P) eingesetzt, die im Labor aus einem nebenbestandteilsfreien Portlandzement und je nach Zementart mit getempertem Ton, Hüttensand, Kalkstein und Trass hergestellt wurden. Auf diese Weise waren die Anteile der verschiedenen Zementhauptbestandteile in den einzelnen Zementen bekannt. Mit diesen Zementen, einer Steinkohlenflugasche als Betonzusatzstoff und drei Gesteinskörnungen, wurden insgesamt 16 verschiedene Betone hergestellt. Die Zement- und Zusatzstoffgehalte wurden hierbei teilweise variiert, der äquivalente w/z -Wert war bei allen Betonen $w/z_{\text{eq}} = 0,55$. Die Leistungsfähigkeit des Verfahrens aus DIN 52170-2 und die Anwendbarkeit eines selektiven Löseverfahrens auf Beton in Anlehnung an CEN/TR 196-4 wurde zunächst an sieben dieser Betone geprüft. Dabei wurden auch Aspekte der Probenaufbereitung auf die nasschemischen Analyseverfahren untersucht. Darüber hinaus wurden bildanalytische Verfahren auf Basis von μ -RFA-Mappings, zur Bestimmung des Zementgehaltes, und REM-Mappings, zur Abschätzung der Zementart, entwickelt und auf diese sieben Betone angewandt. Anschließend wurden Einflussfaktoren und Fehlerquellen identifiziert und sowohl das nasschemische selektive Löseverfahren, als auch die bildanalytischen Verfahren optimiert. Abschließend wurden die optimierten Verfahren auf neun weitere Betone sowie drei Betone aus dem ersten Schritt angewandt, um die Verfahren zu validieren.

Die Zusammensetzung der Betone ist in **Tabelle 1** und **Tabelle 2** zusammengestellt.

Tabelle 1 Rezepturen der Betone B0 bis B6

Eigenschaft		B1	B2	B3	B4	B5	B6	B0
Zementgehalt [kg/m ³]		320						320
w/z _{eq}		0,55						0,55
Flugaschegehalt [kg/m ³]		60						-
Zementart	CEM I	x	x					x
	CEM II/B-M (S,LL)			x	x			
	CEM III/B					x	x	
Gesteinskörnung (Sieblinie A/B16)	silikatisch	x		x		x		x
	carbonatisch		x		x		x	

Tabelle 2 Rezepturen der Betone B7 bis B15

Eigenschaft		B7	B8	B9	B10	B11	B12	B13	B14	B15
Zementgehalt [kg/m ³]		320	320	320	270	360	270	320	320	320
w/z _{eq}		0,55								
Flugaschegehalt [kg/m ³]		105	40	60	60	60	60	-	-	-
Zementart	CEM I							x		
	CEM II/B-M (S,LL)						x			
	CEM III/B	x	x			x				
	CEM II/A-Q			x	x					
	CEM IV/B-P								x	x
Gesteinskörnung (Sieblinie A/B16)	silikatisch	x	x				x			
	carbonatisch			x	x	x				x
	basaltisch							x	x	

3 Ergebnisse

3.1 Probenaufbereitung

Der Einfluss einzelner Aspekte der Probenaufbereitung auf die Bestimmung des Zementgehaltes und die Bestimmung der Zementart wurden untersucht. Hierzu wurden drei Aufbereitungsvarianten jeweils an sieben Betonen eingesetzt.

Variante 1: Herstellung einer repräsentativen gemahlene Betonprobe ($< 125 \mu\text{m}$)

Variante 2: Anreicherung des Zementsteines (Absiebung der Fraktion $< 200 \mu\text{m}$ und Aufmahlung $< 125 \mu\text{m}$) zur Bestimmung der Zementart

Variante 3: Herstellung einer repräsentativen gemahlene Betonprobe aus der abgeseibten Fraktion $< 200 \mu\text{m}$ (feiner gemahlen auf $< 63 \mu\text{m}$) und des Siebrückstandes (gemahlen auf $< 125 \mu\text{m}$)

Für die Bestimmung des Zementgehaltes wurden die nach Variante 1 und 3 aufbereiteten Proben verwendet. Die nach Variante 2 aufbereiteten Proben dienen zur Bestimmung der Zementart. Die beiden aufbereiteten Betonmehlproben nach Variante 1 und 3 sind jeweils repräsentative Proben des jeweiligen Betons und unterscheiden sich lediglich in ihrer Korngrößenverteilung. Bei Variante 3 wurde die zementreiche Fraktion $< 200 \mu\text{m}$ fein aufgemahlen ($< 63 \mu\text{m}$) und die zementärmere Fraktion weniger fein auf $< 125 \mu\text{m}$ gemahlen. Es wurde geprüft, ob die Bestimmung des unlöslichen Rückstandes in HCl und Na_2CO_3 , durch die erhöhte Oberfläche des zu lösenden Zementsteines in Variante 3, einen Einfluss auf das Ergebnis der Bestimmung des Zementgehaltes hat. Hierzu wurden die Ergebnisse der Zementgehalte in M.-% von Variante 1 (V1) und Variante 3 (V3) in **Bild 1** gegenübergestellt.

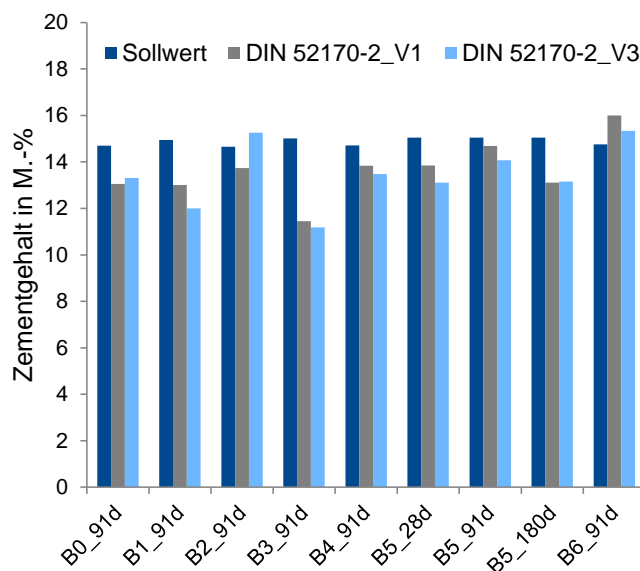


Bild 1 Zementgehalt bei verschiedenen Aufbereitungsvarianten des Betons

Die Ergebnisse in **Bild 1** zeigen, dass sich die Zementgehalte bei den feiner gemahlene zementreichen Fraktionen (Variante 3) nicht signifikant und systematisch von den Ergebnissen von Variante 1 unterscheiden.

Die Betonmehlproben von Variante 2 wurden zur Bestimmung der Zementart verwendet. Die Idee hinter dieser Aufbereitungsvariante war, dass der Zementstein in der Feinfraktion nach dem Brechen des Betons i. d. R. angereichert vorliegt. Je höher der Anteil des Zementsteins in der Analysenprobe, umso weniger sollte der analytische Fehler ins Gewicht fallen. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass diese Art der Anreicherung nicht zu signifikant besseren Ergebnissen führte. Es zeigte sich, dass unterschiedliche Bestandteile in der Feinfraktion teilweise auch unterschiedlich stark angereichert wurden. So lag die Flugasche z. B. um bis zu 300 % relativ angereichert vor. Zudem muss beachtet werden, dass die Proben auch nach der Anreicherung überwiegend aus Gesteinskörnung und nur zu rd. 20-30 M.-% aus Zementstein bestanden. Daher wurden für den Hauptteil der Untersuchungen nicht angereicherte, repräsentative Proben der Betone für die Bestimmung der Zementart und des Zementgehaltes verwendet (Variante 1). Eine Verbesserung des Verfahrens wäre ggf. mit einem Anreicherungsverfahren möglich, das den Zementstein stärker und repräsentativ anreichert.

3.2 Nasschemische Verfahren

3.2.1 Bestimmung des Zementgehaltes

Anhand der Betone B0 bis B6 wurde zunächst die Leistungsfähigkeit der bestehenden Verfahren getestet und anschließend Optimierungsversuche durchgeführt. Bei der Zementgehaltsbestimmung nach DIN 52170-2 traten bei den ersten sieben Betonen, ohne eine Optimierung, relative Fehler von bis zu 22 % auf. In den meisten Fällen wurde der Zementgehalt unterbestimmt. In einer ausführlichen Fehlerbetrachtung wurde die Auswirkung einzelner Fehler auf das Gesamtergebnis betrachtet. Hierzu wurden Erwartungswerte für jeden Messparameter nach DIN 52170-2 aus chemischen Analysen der Betonausgangsstoffe berechnet. Durch den Vergleich der Messergebnisse mit den berechneten Erwartungswerten konnten experimentelle Abweichungen erkannt und deren Auswirkung auf den nach DIN 52170 berechneten Zementgehalt ermittelt werden. Die Ergebnisse ergaben, dass je nach Art der Gesteinskörnung unterschiedliche Hauptfehler auftraten. Bei den Betonen mit Rheinkies als Gesteinskörnung konnte der Hauptfehler dem unlöslichen Rückstand des Betons zugeordnet werden, der höher ausfiel als erwartet. Die Ursache für diese Abweichung konnte im Rahmen dieses Projektes nicht geklärt werden. Bei Betonen, die Zemente mit Kalksteinmehl als Zementhauptbestandteil enthielten, waren die teilweise nicht zutreffenden Erfahrungswerte der DIN 52170-2 eine deutliche Fehlerquelle, die zu einer Unterbestimmung des Zementgehaltes führten. Bei Betonen mit Kalksteinsplitt als Gesteinskörnung waren der CO_2 -Gehalt und das Glühbeständige Hauptfehlerquellen. Zudem verdeutlichte die Fehlerbetrachtung, dass sich Einzelfehler in einigen Fällen aufaddieren und in anderen Fällen gegenseitig aufheben. So wurden die oft zu niedrig ermittelten Zementgehalte teilweise durch nicht zutreffende Erfahrungswerte von DIN 52170-2 oder durch die Anwesenheit der Flugasche als Zusatzstoff ausgeglichen bzw. der resultierende Gesamtfehler verringert. Bei der Interpretation der Fehlerbetrachtung darf jedoch nicht außer Acht gelassen werden, dass die Fehler teilweise zusammenhängen und nicht immer sauber getrennt werden können. Zum Beispiel wurden die Erwartungswerte aus dem chemischen Verhalten der nicht hydratisierten Zemente sowie der Flugasche abgeleitet. Da sich z. B. die Säurelöslichkeit, insbesondere bei den Puzzolanen, mit zunehmender Hydratation ändern kann, resultiert im hydratisierten System ein anderer unlöslicher Rückstand, als im Erwartungswert berechnet. Dies ist ein

systematischer Fehler, der der Messgröße des unlöslichen Rückstandes zugeordnet wird, aber klar von einem Messfehler bei der Bestimmung des unlöslichen Rückstandes unterschieden werden muss. Weitere Beispiele für Fehler, die nicht separat in der Betrachtung ausgewiesen werden konnten, waren Fehler in der Betonrezeptur (z. B. Veränderung des Mischungsverhältnisses durch Anhaftung von Zementleim am Betonmischer) oder in der Probenvorbereitung bzw. Zerkleinerung (z. B. mögliche Anreicherungseffekte).

Für die Optimierung des Verfahrens nach DIN 52170-2 wurden Versuche mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung durchgeführt. Da der unlösliche Rückstand eine Hauptfehlerquelle war, wurde insbesondere das Verfahren für diesen Parameter optimiert. Dabei wurden für zwei Betone mit unterschiedlicher Gesteinskörnung die Versuchstemperatur, die Säuremenge beim Löseschritt, die Einwaage der Probe, die Kontaktzeit der Säure mit der Probe und der Effekt des Waschens des Rückstandes mit Na_2CO_3 -Lösung variiert und der unlösliche Rückstand ermittelt. Aus diesen Versuchen konnte abgeleitet werden, dass die Kontaktzeit der Probe mit der Säure, im betrachteten Zeitintervall zwischen 10 min und 120 min, keinen Einfluss auf den unlöslichen Rückstand hat. Die Haupteinflüsse waren das Waschen des Rückstandes mit Na_2CO_3 -Lösung, das zu einer Verringerung des Rückstandes führte, die Temperatur (steigende Temperatur führt zu sinkendem Rückstand) sowie die Einwaage (je größer die Einwaage umso größer der Rückstand) und teilweise die Säuremenge (sinkender Rückstand mit steigender Säuremenge). Für alle weiteren Versuche wurde eine optimierte Vorgehensweise für die Bestimmung des unlöslichen Rückstands festgelegt (1 g Einwaage, 50°C Versuchstemperatur, Waschvolumen Na_2CO_3 -Lösung 200 mL, Säuremenge 80 mL, Kontaktzeit 10 min). Für den CO_2 -Gehalt wurden verschiedene Vorgehensweisen vorgeschlagen, die zu einer Verringerung von systematischen Fehlern, z. B. bei kalksteinhaltigen Zementen, führen soll. In DIN 52170-2 wird bei CO_2 -Gehalten von $> 0,75$ M.-% von carbonatischer Gesteinskörnung ausgegangen und der gesamte CO_2 -Gehalt als Calcium- und/oder Magnesiumcarbonat der Gesteinskörnung zugerechnet. Da Betone mit kalksteinhaltigen Zementen jedoch höhere CO_2 -Gehalte aufweisen können, führt diese Vorgehensweise bei kalksteinhaltigen Zementen zu einer deutlichen Unterbestimmung des Zementgehaltes. Für die folgenden Analysen wurde die Grenze, ab der von kalksteinhaltiger Gesteinskörnung ausgegangen wird, daher auf 1 M.-% CO_2 erhöht und zusätzlich bei Überschreitung dieses Werte 1 M.-% CO_2 vom gemessenen Wert abgezogen. Auf diese Weise werden systematische Fehler durch kalksteinhaltige Zemente und eine geringfügige CO_2 -Aufnahme während der Probenvorbereitung reduziert. Bei dieser Vorgehensweise handelt es sich jedoch um einen Kompromiss, der bei Betonen mit Kalksteinsplitt zu einem Fehler führt, wenn der verwendete Zement keinen Kalkstein enthält und eine Carbonatisierung vollständig ausgeschlossen werden kann.

Mit dieser optimierten Vorgehensweise wurden neun weitere Betone (B7 bis B15), sowie drei Betone aus dem vorangegangenen Teil (B1, B3, B5) auf ihren Zementgehalt analysiert. Die Ergebnisse zeigen, dass für einige Zement- und Gesteinskörnungsarten gute Resultate mit diesem Verfahren erzielt werden können, dass es jedoch auch weiterhin Einschränkungen gibt. Bei teilweise säurelöslichen Gesteinskörnungen oder puzzolanischen Bestandteilen in Zementen, können große Abweichungen von den tatsächlichen Zementgehalten der Betonrezepturen auftreten. Bei teilweise säurelöslichen Gesteinskörnungen kann ein Verfahren in Anlehnung an DIN 52170-4 erfolgreich eingesetzt werden, sofern die Gesteinskörnung als Rückstellprobe zur Verfügung steht. Bei puzzolanischen Bestandteilen in Zementen führt ein Verfahren in Anlehnung an DIN 52170-4 (Zement vorhanden) jedoch zu deutlichen Fehlbe-

stimmungen, da sich die Säurelöslichkeit des trockenen Zementes signifikant von der Löslichkeit des hydratisierten Zements unterscheidet. Für diese Betone sollten alternative Analyseverfahren, wie z. B. die bildanalytische Zementgehaltsbestimmung, eingesetzt werden.

3.2.2 Abschätzung der Zementart

Die nasschemische Bestimmung der Zementart erfolgte in Anlehnung an CEN/TR 196-4 durch ein selektives Löseverfahren. Ziel dieses Verfahrens war es, den Hüttensandgehalt eines verwendeten Zements an Proben eines Betons zu ermitteln. Die Abschätzung des Hüttensandgehaltes in Anlehnung an CEN/TR 196-4 beruht auf einem selektiven Löseverfahren mit Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) sowie verdünnter Salpetersäure (HNO_3). Bei diesem Verfahren wird ein Beton zum einen mit einer EDTA-Lösung behandelt, die Klinker, Sulfatträger, kalkhaltige Füller und Hydratationsprodukte zu lösen vermag. Der Hüttensand verbleibt idealerweise ungelöst. Eine weitere Probe des Betons wird anschließend mit verdünnter Salpetersäure (HNO_3) gelöst. Hierbei löst sich neben dem Klinker, Sulfatträger, kalkhaltigen Füllern und Hydratationsprodukten auch der Hüttensand, kieselsäurereiche Füller wie z. B. Flugasche oder die Gesteinskörnung bleiben ungelöst. Da der Hüttensand bei dem Löseschritt mit EDTA ungelöst verbleibt und bei dem Schritt mit HNO_3 gelöst wird, ergibt sich der Hüttensandgehalt aus der Differenz zwischen den unlöslichen Rückständen. Dies bedeutet, dass bei Anwendung des Verfahrens auf Beton der noch nicht in Reaktion getretene Hüttensandgehalt ermittelt werden kann, da der hydratisierte Anteil bereits mit EDTA in Lösung geht. Um den ursprünglich im Zement enthaltenen Hüttensandgehalt zu berechnen, muss daher der Hydratationsgrad des Hüttensandes bekannt sein. Ist der Hydratationsgrad nicht bekannt, ergibt die Annahme von einem mittleren Hydratationsgrad des Hüttensandes von 50% eine gute Näherung. Da die Gesteinskörnung den überwiegenden Anteil des Betons ausmacht, kann das Ergebnis durch das Lösungsverhalten der Gesteinskörnung verfälscht werden. Um dies auszuschließen, muss das Löseverhalten der Gesteinskörnung in EDTA und HNO_3 ebenfalls ermittelt und bei der Bestimmung berücksichtigt werden.

Die Ergebnisse belegen, dass eine gute Abschätzung des Hüttensandgehaltes in den meisten Fällen möglich ist, wenn eine Rückstellprobe der Gesteinskörnung vorliegt. Teilweise werden scheinbare Hüttensandgehalte von bis zu rd. 10 M.-% bei Betonen nachgewiesen, die gar keinen Hüttensand enthielten (B10, B13, B15). Bei den Betonen B10 und B15 könnte die Ursache für diesen Befund das Lösungsverhalten des getemperten Tons und des Trasses in den Zementen sein. Um eine fälschliche Angabe von Hüttensand in einem Beton zu vermeiden, sollte der Beton bzw. Zementstein in jedem Fall qualitativ auf Hüttensandkörner untersucht werden. Hierzu bietet sich eine Überprüfung eines Anschliffes am Licht- oder Rasterelektronenmikroskop an. Ohne eine Rückstellprobe der Gesteinskörnung kann der Hüttensandgehalt jedoch nicht verlässlich abgeschätzt werden. Da in der Praxis häufig keine Rückstellproben der Gesteinskörnung vorliegen, wäre die Entwicklung eines Verfahrens sinnvoll, das die Gewinnung der Gesteinskörnung aus dem Beton erlaubt.

3.3 Bildanalytische Verfahren

3.3.1 Bestimmung des Zementgehaltes

Als alternatives Verfahren zur Bestimmung des Zementgehaltes wurde ein bildanalytisches Verfahren eingesetzt. Für die Bildgebung wurde eine μ -RFA eingesetzt, mit der Elementverteilungsbilder aufgenommen wurden. Die Punktgröße betrug im Fokus rd. 25 μm . Diese Bilder wurden ausgewertet, um die Betonbestandteile (Bindemittelmatrix, Gesteinskörnung) anhand der elementaren Zusammensetzung zu unterscheiden. Die Ergebnisse zeigen, dass grundsätzlich eine gute Abschätzung des Bindemittelanteils (Summe aus Zement + Flugasche) aus der Bildanalyse möglich ist. Bei Betonen ohne Flugasche als Zusatzstoff war der Zementgehalt zugänglich. Bei der Optimierung des Verfahrens wurde der Einfluss verschiedener Parameter untersucht. Als Kompromiss zwischen möglichst hoher Auflösung und möglichst kurzer Messzeit hat sich eine Schrittweite von 50 μm und eine Messzeit von 5 ms pro Pixel als geeignet erwiesen. Pro Beton wurden mindestens drei Teilflächen von 10 x 10 cm^2 analysiert. Diese Anzahl war für die verwendeten Betone (Gesteinskörnung A/B 16) mindestens notwendig, da die Betone teilweise relativ inhomogen waren und dadurch deutliche Unterschiede zwischen Ergebnissen von zwei Einzelflächen resultierten. Im ersten Analysenanatz wurde der Bindemittelanteil systematisch überschätzt, da Luftporen teilweise nicht vollständig von der Bindemittelmatrix unterschieden werden konnten. Dieser Fehler konnte verringert werden, indem die Luftporen mit Bariumsulfatpulver gefüllt wurden. Auf diese Weise konnten für die meisten Betone relative Fehler für den Bindemittelgehalt von $< \pm 10\%$ erreicht werden. Das Verfahren weist jedoch auch noch Einschränkungen auf. Die Füllung der Poren mit Bariumsulfatpulver ist noch nicht optimal, da ein Bariumsulfatfilm auf den Probenoberflächen (außerhalb von Poren) nicht immer vermieden werden konnte. Dieser Film verringerte die Qualität des Mappings und erschwerte die Auswertung. Für eine weitergehende Optimierung sind zusätzliche Untersuchungen notwendig, die im Rahmen dieses Projektes aus finanziellen und zeitlichen Gründen nicht durchgeführt werden konnten. Zudem müssen für die Umrechnung der Volumenanteile der Bindemittelmatrix oder der Gesteinskörnung bislang Dichten oder Dichteverhältnisse angenommen werden. Weicht eine Betonzusammensetzung deutlich von den Annahmen ab, so ist mit einem systematischen Fehler zu rechnen. Um einen solchen Fehler auszuschließen, müssten die Dichten oder Dichteverhältnisse der einzelnen Betonbestandteile experimentell ermittelt werden. Da diese Bestandteile zum Zeitpunkt der Betonanalyse meist nicht mehr zur Verfügung stehen, müssten diese Ausgangsstoffe aus der erhärteten Betonprobe gewonnen werden. Hierzu wären weiterführende Untersuchungen notwendig. Theoretisch wäre auch eine Verrechnung der bildanalytisch gewonnenen Bindemittelgehalte mit den nasschemischen Zementgehalten denkbar, um den Anteil an Flugasche im Beton abzuschätzen. Die auf diese Weise ermittelten Flugaschegehalte sind jedoch mit einer großen relativen Unsicherheit versehen, da sich die Fehler der einzelnen Verfahren fortpflanzen.

3.3.2 Abschätzung der Zementart

Die bildanalytische Abschätzung der Zementart erfolgte an Anschliffen, die an einem Rasterelektronenmikroskop mit EDX analysiert wurden. An mindestens acht Flächen wurden in 500-facher Vergrößerung Elementverteilungsbilder aufgenommen und analysiert. Verschiedene Auswertungen zur Bestimmung des Anteils an Kalkstein, Hüttensand, getempertem

Ton und Trass als Zementhauptbestandteile sowie Flugasche als Betonzusatzstoff wurden getestet und optimiert. Die Ergebnisse zeigen, dass die Anteile verschiedener Zementhauptbestandteile grundsätzlich bildanalytisch abgeschätzt werden können. Bei hohen Anteilen an weiteren Zementhauptbestandteilen traten jedoch absolute Fehler von bis zu 10 % auf. Für eine genauere und statistisch sicherere Analyse, muss eine größere Anzahl an Flächen analysiert werden. Aufgrund der teilweise relativ großen Fehler, sollte dieses Verfahren im aktuellen Stadium als ein halbquantitatives Verfahren betrachtet werden.

3.4 Bestimmung des Zugabewassergehaltes

Die Zugabewassergehalte der Betone wurden mit einem Trocknungs-/Sättigungsverfahren in Anlehnung an das Verfahren nach Dorner ermittelt. Die Fehler bei dieser Bestimmung waren meist $< 10 \text{ kg/m}^3$ und die relativen Fehler damit kleiner rd. 7 %. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass eine zuverlässige Bestimmung des w/z-Wertes mit Hilfe ermittelter Zugabewasser- und Zementgehalte noch nicht möglich ist. Da die Fehler bei der Zement- und Zugabewassergehaltsbestimmung teilweise in unterschiedliche Richtungen gehen (z. B. Unterbestimmung beim Zementgehalt und Überbestimmung beim Zugabewassergehalt) ergaben sich im Quotienten teilweise gravierende Fehler von bis zu 30 % bezogen auf den w/z-Wert. Eine Optimierung des Verfahrens zur Bestimmung des Zugabewassergehaltes war nicht Bestandteil des Forschungsvorhabens.

4 Zusammenfassung

Das vorliegende Forschungsvorhaben hatte das Ziel, bestehende Methoden zur Bestimmung des Zementgehalts in Festbeton auf ihre Leistungsfähigkeit zu prüfen und zu optimieren sowie neue Methoden zu erarbeiten. Darüber hinaus sollten Verfahren zur Abschätzung der Zementart im Beton entwickelt und deren Anwendbarkeit geprüft werden.

Das Verfahren zur Bestimmung des Zementgehaltes nach DIN 52170 zeigte bei einigen Betonen signifikante Fehler auf, die größer waren als die in DIN 52170 angegebenen Unsicherheiten. Durch die Optimierung eines Verfahrens in Anlehnung an DIN 52170-2 konnten geringere Fehler erzielt werden. Das nasschemische Verfahren hat jedoch weiterhin Einschränkungen, da teilweise säurelösliche Gesteinskörnungen und teilweise säureunlösliche Zemente zu starken Verfälschungen führen. Liegen die Ausgangsstoffe zum Zeitpunkt der Betonanalyse vor, so kann im Falle der säurelöslichen Gesteinskörnung ein Verfahren in Anlehnung an DIN 52170-4 eingesetzt werden. Bei teilweise säureunlöslichen Zementen, meist bei Anwesenheit von Puzzolanen, darf ein Verfahren in Anlehnung an DIN 52170-4 jedoch nicht eingesetzt werden, da große Fehler resultieren. Im letzten Fall oder wenn die Ausgangsstoffe nicht mehr vorliegen, muss ein alternatives Analysenverfahren eingesetzt werden, z. B. die Bildanalyse. In diesem Vorhaben wurde bei diesem alternativen Verfahren für die Bildgebung eine μ -RFA eingesetzt, mit der Elementverteilungsbilder aufgenommen wurden. Die Ergebnisse zeigen, dass mit diesem Verfahren der Bindemittelgehalt (Summe aus Zement und Betonzusatzstoff) ermittelt werden kann. Vorteil dieses Verfahrens ist, dass es unabhängig von der Säurelöslichkeit des Zements oder der Gesteinskörnung ist. Um dieses Verfahren einsetzen zu können, besteht jedoch noch weiterer Forschungsbedarf. Eine robuste Auswertemethode auf Grundlage der Röntgenfluoreszenzspektren anstelle von Bildern und eine experimentelle Ermittlung der Dichteverhältnisse der Betonbestandteile müs-

sen erarbeitet sowie der Einfluss von Luftporenbildnern und Gesteinsmehlen auf das Ergebnis untersucht werden. Diese Untersuchungen sind in einem folgenden Projekt geplant.

Der Einfluss einzelner Aspekte der Probenaufbereitung auf die Bestimmung des Zementgehaltes und die Bestimmung der Zementart wurden untersucht. Hierbei wurde insbesondere der Einfluss der Zementsteinanreicherung zur Bestimmung der Zementart betrachtet. Die Ergebnisse zeigen, dass die verwendete Anreicherungsmethode (Absiebung einer Feinfraktion nach dem Brechen des Betons) nicht zu signifikant besseren Ergebnissen führte. Ursächlich hierfür war, dass die angereicherte Fraktion maximal nur rd. 30% Zementstein enthielt und teilweise einzelne Zementbestandteile oder die Flugasche als Zusatzstoff nicht gleichmäßig angereichert wurden. Eine Verbesserung des Verfahrens wäre ggf. mit einem Anreicherungsverfahren möglich, das den Zementstein stärker und repräsentativ anreichert.

Zur Abschätzung der Zementart wurden ein nasschemisches Verfahren in Anlehnung an CEN/TR 196-4 und ein bildanalytisches Verfahren eingesetzt. Ziel des nasschemischen Verfahrens war es, den Hüttensandgehalt eines verwendeten Zements an Proben eines Betons zu ermitteln. Die Ergebnisse belegen, dass eine Abschätzung des Hüttensandgehaltes in den meisten Fällen möglich ist, wenn eine Rückstellprobe der Gesteinskörnung vorliegt. Um eine fälschliche Angabe von Hüttensand in einem Beton zu vermeiden, sollte der Beton bzw. Zementstein in jedem Fall qualitativ auf Hüttensandkörner untersucht werden. Die bildanalytische Abschätzung der Zementart erfolgte an Anschliffen, die an einem Rasterelektronenmikroskop mit EDX analysiert wurden. Verschiedene Auswertungen zur Bestimmung des Anteils an Kalkstein, Hüttensand, getempertem Ton und Trass als Zementhauptbestandteile sowie Flugasche als Betonzusatzstoff wurden getestet und optimiert. Die Ergebnisse zeigen, dass die Anteile verschiedener Zementhauptbestandteile grundsätzlich bildanalytisch abgeschätzt werden können. Aufgrund der teilweise relativ großen Fehler, sollte dieses Verfahren im aktuellen Stadium als ein halbquantitatives Verfahren betrachtet werden.

Die Zugabewassergehalte der Betone wurden mit einem Trocknungs-/Sättigungsverfahren in Anlehnung an das Verfahren nach Dorner ermittelt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Zugabewassergehalte relativ gut ermittelt werden können. Eine zuverlässige Bestimmung des w/z-Wertes mit Hilfe ermittelter Zugabewasser- und Zementgehalte ist jedoch noch nicht möglich, da die Fehler bei der Zement- und Zugabewassergehaltsbestimmung teilweise in unterschiedliche Richtungen gehen und dadurch im Quotienten teilweise gravierende Fehler von bis zu 30 % bezogen auf den w/z-Wert resultieren. Eine Optimierung des Verfahrens zur Bestimmung des Zugabewassergehaltes war nicht Bestandteil des Forschungsvorhabens.

Die erzielten Ergebnisse wurden verwendet, um ein Analysenkonzept zu erstellen, das die Quantifizierung von Zement, seinen Hauptbestandteilen und Betonzusatzstoffen beschreibt. Das Konzept enthält Hinweise zur

- Probenvorbereitung,
- qualitativen Betonanalyse,
- Auswahl des Analysenverfahrens,
- Bestimmung der Trockenrohddichte,
- Bestimmung des Zementgehaltes,
- Abschätzung der Zementart und des Zusatzstoffgehaltes.

5 Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben 17829 N der Forschungsvereinigung VDZ gGmbH wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.