

**Einleitung**

**Inhaltsverzeichnis**

**Zusammenfassung**

**Rosa Maria Espinosa**

**Sorptionisothermen  
von Zementstein  
und Mörtel**

**ISBN 3-89863-194-X**

**GCA-Verlag**  
**[www.gca-verlag.de](http://www.gca-verlag.de)**

Forschen und Wissen - Bauwesen

**Rosa Maria Espinosa**

**Sorptionsisothermen  
von Zementsteinen und Mörtel**

D 830 (Diss. Technische Universität Hamburg Harburg)

**GCA-Verlag  
Herdecke 2005**

**Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek**

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Copyright GCA-Verlag, Herdecke 2005

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISSN 1618-7873

ISBN 3-89863-194-X

GCA-Verlag der GCA mbH, Bahnhofstr. 31, D 58313 Herdecke

Telefon 02330/10520

-

Telefax 02330/2207

Internet: [www.gca-verlag.de](http://www.gca-verlag.de)

-

eMail: [info@gca-verlag.de](mailto:info@gca-verlag.de)

---

<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>Ziele.....</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Literaturübersicht .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1</b>	<b>Sorptionsmechanismen in porösen Materialien .....</b>	<b>3</b>
2.1.1	Adsorption, Absorption, Sorption	3
2.1.2	Kapillarkondensation	4
2.1.3	Füllung der Mikroporen	5
2.1.4	Hygroskopischer Feuchtegehalt. Adsorptions- und Desorptionsisotherme	5
<b>2.2</b>	<b>Thermodynamische Betrachtung der Sorptionsmechanismen .....</b>	<b>7</b>
2.2.1	Klassische Theorie der Adsorption: Gibbs-Adsorptionsisotherme	7
2.2.2	Ergänzung der Gibbs-Adsorptionsisotherme (vom Wasser) durch die Berücksichtigung der Schichtdicke	9
2.2.3	Klassische Theorie der Kapillarkondensation	10
2.2.4	Füllung der Mikroporen: Behinderte Adsorption	13
<b>2.3</b>	<b>Struktur der zementhaltigen Materialien .....</b>	<b>16</b>
2.3.1	Porenraum der zementhaltigen Materialien	16
2.3.2	Strukturmodell vom Zementstein nach Powers und Brownyard	17
2.3.3	Strukturmodell vom Zementstein nach Feldman und Sereda	19
2.3.4	Das Münchner-Modell nach Wittmann und Setzer	21
2.3.5	Tiefere Einblicke in die Zementstein-Struktur	22
2.3.6	Porenstruktur von Mörtel und Beton	25
2.3.7	Porenstrukturveränderung	26
<b>2.4</b>	<b>Modellierung der Sorptionsisothermen von zementhaltigen Materialien .....</b>	<b>27</b>
2.4.1	„Excess surface Work“ und Gibbs-Integral-Methode nach Setzer und Adolphs	29
2.4.2	“Excess Surface Work” und „Disjoining Pressure Isotherm“ (ESW-DPI)	30
2.4.3	Verfahren zur Beschreibung von Scanning-Isotherms	32
<b>3</b>	<b>Experimentelles Versuchsprogramm und Untersuchungsmethoden .....</b>	<b>33</b>
<b>3.1</b>	<b>Material-Rezepturen .....</b>	<b>33</b>
<b>3.2</b>	<b>Herstellung .....</b>	<b>35</b>
<b>3.3</b>	<b>Messung der Sorptionsisothermen nach dem Exsikkator-Verfahren.....</b>	<b>35</b>

3.3.1	Beschreibung der gemessenen Sorptionsisothermen	36
3.3.2	Trocknungsverfahren	40
<b>3.4</b>	<b>Untersuchung der Porenstruktur mittels der Quecksilberdruckporosimetrie und der Stickstoffadsorption .....</b>	<b>41</b>
<b>3.5</b>	<b>Bestimmung des Hydratationsgrades .....</b>	<b>42</b>
<b>4</b>	<b>Messergebnisse und Interpretation .....</b>	<b>45</b>
<b>4.1</b>	<b>Porenstruktur und Sorptionsverhalten.....</b>	<b>45</b>
4.1.1	Anwendung des Powers-Hansen-Modells zur Beschreibung der zeitlichen Entwicklung der Porosität	48
<b>4.2</b>	<b>Charakterisierung der Porengrößenverteilung vom Zementstein .....</b>	<b>52</b>
4.2.1	Grenzen und Kriterien	52
4.2.2	Einfluss des Alters, des W/Z-Wertes und der Zementsorte auf die Porenstruktur	53
<b>4.3</b>	<b>Hydratationsgrad .....</b>	<b>57</b>
4.3.1	Einfluss der Gefriertrocknung auf den Hydratationsgrad	58
4.3.2	Veränderung des Hydratationsgrades während der Luftfeuchte-Lagerung	59
<b>4.4</b>	<b>Basis-Desorption und Primäre Adsorption von Portland-Zementstein.....</b>	<b>61</b>
4.4.1	Einfluss der Trocknungsart	62
4.4.2	Primäre Adsorption und Primäre sukzessive Adsorption	65
4.4.3	Einfluss der Karbonatisierung	66
4.4.4	Einfluss des Alters des Zementsteins	69
4.4.5	Einfluss des W/Z-Wertes	75
4.4.6	Sensibilität gegenüber der verwendeten Portland-Zemente	77
<b>4.5</b>	<b>Porenstrukturveränderung und Einfluss auf die Sorption .....</b>	<b>79</b>
<b>4.6</b>	<b>Sekundäre Desorption von Portland-Zementstein.....</b>	<b>84</b>
4.6.1	Sekundäre Desorption bei Gefriertrocknung	84
4.6.2	Sekundäre Desorption bei schwacher Trocknung	85
4.6.3	Einfluss der Hydratation auf die Berechnung des Feuchtegehaltes	87
4.6.4	Sekundäre und Tertiäre Desorption	89
<b>4.7</b>	<b>Scanning-Isotherms von Portland-Zementstein .....</b>	<b>90</b>
<b>4.8</b>	<b>Sorptionsisothermen von Mörtel .....</b>	<b>92</b>
4.8.1	Zementhydratation in Mörtel	92
4.8.2	Primäre Adsorption von Mörtel	93

---

4.8.3	Vergleich der Primären Adsorption von Mörtel und reinem Zementstein	94
4.8.4	Scanning-Isotherms von Mörtel	99
<b>5</b>	<b>Strukturmodell für Zementstein .....</b>	<b>102</b>
<b>5.1</b>	<b>Interaktionskräfte zwischen Wasser und Zementsteinmatrix .....</b>	<b>102</b>
<b>5.2</b>	<b>Ursachen für die Hysterese der Sorptionsisothermen .....</b>	<b>103</b>
5.2.1	Hysterese zwischen Kapillarkondensation und Kapillardesorption	103
5.2.2	Feuchteabhängige Verformung des Porensystems infolge innerer Spannungszustände	108
5.2.3	Chemische Wasserbindung während der Sorption	108
5.2.4	Irreversible Porenstrukturveränderung durch intensive Trocknung	109
5.2.5	Irreversible Veränderung des Systems durch die chemische Alterung und durch die Karbonatisierung	110
<b>6</b>	<b>Entwicklung des IBP-Verfahrens zur Bestimmung von Sorptionsisothermen und Scanning-Isotherms.....</b>	<b>111</b>
<b>6.1</b>	<b>Praxisrelevante Sorptionsvorgänge und Kenngröße des Sorptionsverhaltens.....</b>	<b>111</b>
6.1.1	Abschätzung der Sorptionskinetik	111
6.1.2	Praxisrelevante Sorptionsvorgänge	112
6.1.3	Kenngröße für die Beschreibung des Sorptionsverhaltens	114
<b>6.2</b>	<b>Entwicklung des IBP-Verfahrens zur Berechnung von Basis-Desorption und Primärer Adsorption .....</b>	<b>116</b>
6.2.1	Beschreibung des Berechnungsverfahrens	116
6.2.2	Gibbs-Integral-Methode zur Abschätzung des Startpotenzials und der Porenoberfläche	120
6.2.3	Abschätzung der Verformung der Poren während der Sorption	123
6.2.4	Modellierung der Flaschenhalssporen	124
6.2.5	Validierung des Berechnungsverfahrens	129
<b>6.3</b>	<b>Bestimmung der Basis-Desorption und der Primären Adsorption durch betontechnologische Kennwerte .....</b>	<b>133</b>
6.3.1	Hydratationsgrad	133
6.3.2	W/Z-Wert	133
6.3.3	Zement-Gesteinkörnungs-Verhältnis	134
6.3.4	Korrektur des Trockengewichtes bei Fortsetzung der Hydratation	135
<b>6.4</b>	<b>Entwicklung des IBP-Verfahrens zur Berechnung der Scanning-Isotherms.....</b>	<b>135</b>

6.4.1	Herleitung der Gleichungen zur Berechnung der Scanning-Isotherms	136
6.4.2	Validierung des neuen Berechnungsverfahrens	140
<b>7</b>	<b>Numerische Simulation des Wärme- und Feuchtetransportes in zementhaltigen Materialien unter Einbeziehung des entwickelten IBP-Verfahrens .....</b>	<b>145</b>
<b>7.1</b>	<b>Gekoppelte Energie- und Feuchtebilanzgleichung.....</b>	<b>145</b>
7.1.1	Energiegleichung	145
7.1.2	Feuchtebilanzgleichung	146
7.1.3	Feuchtespeicherfunktion	149
7.1.4	Auflösungsverfahren des Differentialgleichungssystems	150
<b>7.2</b>	<b>Implementierung des IBP-Verfahrens in das Simulationsprogramm .....</b>	<b>151</b>
<b>7.3</b>	<b>Anwendungsbeispiel 1 .....</b>	<b>153</b>
<b>7.4</b>	<b>Anwendungsbeispiel 2 .....</b>	<b>155</b>
<b>7.5</b>	<b>Anwendungsbeispiel 3 .....</b>	<b>156</b>
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>158</b>
<b>9</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>161</b>
<b>10</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>A-1</b>

## 1 Einleitung

In der Praxis werden Außenbauteile durch wechselnde Klimabedingungen beansprucht. Durch die Befeuchtungs- und Trocknungsvorgänge verändert sich der Feuchtegehalt in den Poren mineralischer Baustoffe.

Heutzutage ist es möglich, den gekoppelten Wärme- und Feuchtetransport in Bauteilen unter Berücksichtigung der klimatischen Bedingungen anhand von Berechnungsprogrammen zu simulieren. Damit kann man Tendenzen hinsichtlich der Temperatur und des Feuchtegehaltes an "gefährdeten" Stellen einer Baukonstruktion quantitativ abschätzen.

Die Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation ist mit Ausnahme von Bauteilen aus Beton und anderen zementgebundenen Materialien zufriedenstellend. Der Grund für die Abweichung liegt in der Porenstruktur und in der komplexen Zementchemie des Materials.

Die numerische Simulation des gekoppelten Wärme- und Feuchtetransportes in Bauteilen erfordert die Kenntnis der thermischen und hygri-schen Eigenschaften poröser Bauwerkstoffe. Für den Wärmetransport müssen u.a. die Dichte, die Wärmeleitfähigkeit und die spezifische Wärmekapazität des Materials bekannt sein. Zudem sind in Abwesenheit von Salzen oder anderen in der Porenflüssigkeit gelösten Stoffen die Transportkoeffizienten für Wasserdampf und Flüssigwasser sowie die Feuchtespeicherfunktion des porösen Materials zu bestimmen.

Durch die **Feuchtespeicherfunktion** wird die **Gleichgewichtsfeuchte** in den Materialporen zu jeder Luftfeuchte in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen angegeben. Im hygro-skopischen Bereich wird die Feuchtespeicherfunktion über die **Sorptionsisotherme** und im überhygro-skopischen Bereich über die Saugspannungskurve beschrieben. Bei zementhaltigen Materialien ist in guter Näherung die Feuchtespeicherfunktion durch die Sorptionsisotherme und den Sättigungsgehalt beschrieben. Die Bestimmung der Saugspannungskurve ist daher nicht erforderlich.

Die Untersuchung der Sorptionsmechanismen und der Zementsteinstruktur ist seit Anfang des 20. Jahrhunderts Gegenstand internationaler Forschung. Darauf bezugnehmend werden in dieser Arbeit Modelle betrachtet, die auf der Thermodynamik der Sorption in Kapillar- und Gelporen zementhaltiger Materialien basieren.

Das Sorptionsverhalten von zementhaltigen Materialien weist eine ausgeprägte Hysterese auf. Für eine zuverlässige Vorhersage des hygro-skopischen Feuchtegehaltes bei wechselnden Klimabedingungen müssen daher die zugehörigen Adsorptionsisotherme und Desorptionsisotherme bekannt sein. Zudem sind die (nicht trivialen) Pfade zwischen den Sorptionsisothermen, häufig als „Scanning-Isotherms“ bezeichnet, zu bestimmen. Über die heute verfügbaren Verfahren würde allerdings die Bestimmung aller notwendigen Sorptionsisothermen über Jahre andauern.

## 8 Zusammenfassung

Die Berechnung des Feuchtegehaltes in mehrschichtigen Bauteilen bei Klimabewitterung wird heutzutage anhand von Simulationsprogrammen für den Wärme- und Feuchtetransport durchgeführt. Für die Bestimmung der Gleichgewichtsfeuchte ist die Kenntnis der Sorptionsisothermen der vorhandenen Baustoffe erforderlich. Da die Messung der Sorptionsisothermen zementgebundener Materialien über Jahre andauern würde, besteht der Bedarf eines alternativen Verfahrens.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit war also die **Entwicklung eines praktikablen Verfahrens zur zuverlässigen Vorhersage des hygroskopischen Feuchtegehaltes** von Zementstein und Zementmörteln bei wechselnden Klimabedingungen. Gemäß diesem Verfahren werden die Sorptionsisothermen einschließlich der Scanning-Isotherms bestimmt.

Zudem wurde ein Simulationsprogramm für den instationären zweidimensionalen Wärme- und Feuchtetransport in mehrschichtigen Bauteilen entwickelt. Die für die Simulation erforderliche Gleichgewichtsfeuchte zementgebundener Materialien soll anhand des entwickelten Verfahrens beschrieben werden.

### Experimentelle Untersuchungen

Das zu entwickelnde Verfahren sollte auf der Thermodynamik der Sorption und der Porenstruktur zementhaltiger Materialien basieren. Um ausreichende Information dafür zu gewinnen, wurde ein umfangreiches Versuchsprogramm durchgeführt.

Innerhalb des Versuchsprogramms wurden die Basis-Desorption, die Primäre Adsorption, die Sekundäre Desorption und mehrere Scanning-Isotherms von Zementstein und Mörtel mit variierendem W/Z-Wert und Alter über einen Zeitraum von 4 Jahren experimentell ermittelt. Für die Untersuchung der Porenstruktur wurden die Quecksilberdruckporosimetrie und die Stickstoffadsorption herangezogen. Dabei wurde Portland-Zement und bei Mörtel ein Zement-Gesteinkörnungs-Verhältnis von 1:3 verwendet.

Mit den gewonnenen Messergebnissen wurden Sensibilitätsanalysen durchgeführt. Damit war es möglich, den Einfluss von Trocknungsart, W/Z-Wert, Hydratationsgrad, Gesteinkörnung und chemische Alterung auf das Sorptionsverhalten zu beschreiben.

Folgende Erkenntnisse wurden aus den Versuchen hergeleitet:

- Eine **starke Trocknung** verändert die Zementsteinstruktur und hat damit eine ausgeprägte Wirkung auf das Sorptionsverhalten.
- Die **Gefrietrocknung** führt zu einer irreversiblen Verdichtung des Zementgels. Dabei nimmt das Volumen der Mikrogelporen stark ab und Flaschenhalsporen bilden sich im Zementgel. Solche starke Trocknungsbedingungen kommen jedoch bei einer Klimabewitterung nie vor. Demzufolge ist eine mildere Trocknung für die Beschreibung der praxisnahen Gleichgewichtsfeuchte einzusetzen. Die Standard-Trocknung (3% r.L. und 23 °C) ist dafür geeignet.
- Oberhalb eines **Hydratationsgrades** von 0,70 verursacht die weitere Hydratation eine Zunahme der Mikrogelporosität. Da diese Poren nach einer praxisnahen Trocknung im-

mer noch wassergesättigt sind, nehmen sie an der Sorption nicht teil. Daraus folgt eine geringfügige Sensibilität der Adsorption gegenüber des Hydratationsgrades.

- Die Zementhydratation verursacht neben der Veränderung der Gel- und Kapillarporosität auch eine Zunahme des Trockengewichtes, die nicht vernachlässigbar ist.
- Die für den Mörtel verwendete **Gesteinkörnung** war nicht hygroskopisch. Der Feuchtegehalt des Mörtels entspricht in guter Näherung dem Feuchtegehalt des Zementsteins gleichen Hydratationsgrades und W/Z-Wertes. Damit ist die Übertragung der Sorptionsisothermen vom Zementstein auf Mörtel möglich, wenn der Massenanteil der Gesteinskörnung sowie die Dichte von Mörtel und Gesteinkörnung bekannt sind.
- Eine starke Trocknung beschleunigt die **chemische Alterung** des Zementgels. Die Folge der chemischen Alterung ist eine Verdichtung des Zementgels und Bildung von Flaschenhalsporen. Die chemische Alterung wurde sowohl nach einer Gefriertrocknung, wie nach einer Standard-Trocknung festgestellt und ist daher auch unter normalen Klimabedingungen zu erwarten. Allerdings findet die Bildung von Flaschenhalsporen bei Klimabewitterung im geringeren Maß als bei der Gefriertrocknung statt.

Für die Interpretation der Sorptionsisothermen und insbesondere der Hysterese zwischen der Adsorption und der Desorption wurde ein Strukturmodell für den Zementstein erarbeitet. Gemäß diesem Modell wird das Sorptionsverhalten über die Gelporosität und die Existenz von Flaschenhalsporen in Abhängigkeit von Hydratationsgrad und chemischer Alterung des Zementsteins beschrieben.

Das Porenstruktur-Modell besteht aus Gelporen mit einem Radius  $R \leq 25$  nm und aus Kapillarporen mit Radius  $R > 25$  nm. Das Kapillarporenvolumen kann mittels der Quecksilberdruckporosimetrie gemessen werden. Das Porensystem wird über Modell-Flaschenhalsporen vereinfacht beschrieben. Das Verhältnis vom Flaschen- zum Halsporenradius (der Formfaktor  $f$ ) gibt den Wirkungsgrad der Flaschenhalsporen auf das Sorptionsverhalten wieder.

### Das IBP-Verfahren („Ink Bottle Pores“)

Auf Basis des entwickelten Strukturmodells und der Thermodynamik der Sorptionsmechanismen entstand das neue Verfahren zur Bestimmung der Sorptionsisothermen, einschließlich der Scanning-Isotherms. Gemäß dem entwickelten Strukturmodell wird das Sorptionsverhalten über die **Gelporosität** und die Existenz von **Flaschenhalsporen** bestimmt, in Abhängigkeit von Hydratationsgrad, Trocknungsart und chemischer Alterung des Zementsteins.

Das Verfahren bietet zwei Möglichkeiten zur Bestimmung der **Basis-Desorption** und der **Primären Adsorption**, ohne jahrelange Messungen durchführen zu müssen.

Eine Methode (vgl. Kapitel 6.3) verwendet Literaturdaten oder die in dieser Arbeit experimentell ermittelten Sorptionsisothermen. Für die Übertragung der Sorptionsdaten auf andere Materialien wurden physikalisch begründete Zusammenhänge hergeleitet. Darüber wird der Einfluss von Hydratation, Gesteinkörnung und W/Z-Wert auf die Sorption beschrieben.

Alternativ dazu kann die neuentwickelte Methode (vgl. Kapitel 6.2), die auf dem ESW-DPI-Verfahren basiert, herangezogen werden. Die Parameter dafür sind der Sättigungsgehalt und die Porengrößenverteilung unter der Annahme eines Flaschenhalsporenmodells.

Mit dem Formfaktor ( $f^*$ ) wird die Trocknung der Kapillarporen über die engen Gelporen bei der Basis-Desorption beschrieben. Die Größenordnung des Formfaktors  $f^*$  wurde anhand von Berechnungsbeispielen gezeigt.

Für die Berechnung **der Scanning-Isotherms und der Sekundären (Tertiären usw.) Desorption bzw. Adsorption** wiederum, wurde ein weiteres Verfahren entwickelt. Dieses basiert auf der Annahme, dass die Feuchteverteilung von den vorherigen Sorptionsvorgängen stark beeinflusst wird. Für die Berechnung werden die Basis-Desorption, die Primäre Adsorption und der Formfaktor für die Flaschenhalsporen ( $f^{sc}$ ) benötigt. Dieser Formfaktor ist abhängig von der Trocknungsintensität und der chemischen Alterung.

**Das entwickelte IBP-Verfahren ist ein leistungsfähiges Werkzeug für die zuverlässige Vorhersage des hygroskopischen Feuchtegehaltes zementhaltiger Materialien.** Die erforderlichen Parameter sind jetzt schnell und einfach ermittelbar. Außerdem gibt die vorliegende Arbeit zusätzliche Einblicke in strukturelle Zusammenhänge des Materials.

Darüber hinaus wurde nachgewiesen, dass durch die Implementierung der entwickelten Verfahren in das Simulationsprogramm für Wärme- und Feuchtetransport die Ergebnisse nachhaltig verbessert werden.

Die Erweiterung des Verfahrens auf weitere Zemente soll Ziel von künftigen Arbeiten sein.