Industrielle Gemeinschaftsforschung

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 18910 N/ 1

Thema

Betonstahlkorrosion in Geopolymerbetonen bei Angriff von Kohlenstoffdioxid und Chlorid

Berichtszeitraum

01.11.2015 – 31.05.2019

Forschungsvereinigung

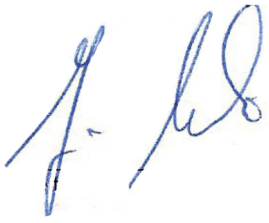
GfKORR - Gesellschaft für Korrosionsschutz e.V.

Forschungseinrichtung(en)

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Berlin, 29.08.2019

Ort, Datum



Dr.-Ing. Jürgen Mietz

Name und Unterschrift aller Projektleiterinnen und Projektleiter der Forschungseinrichtung(en)

Forschungsnetzwerk Mittelstand

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Gefördert durch:

Bundesministerium für Wirtschaft und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Zusammenfassung

Der kritische, Korrosion auslösende Chloridgehalt für die Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit von Betonstahl in Geopolymerbetonen ist von großer Bedeutung für die Dauerhaftigkeitsprognose für bewehrte Elemente aus solchen Materialien. Es sind kaum experimentelle Daten in der Fachliteratur vorhanden und die vorliegenden Werte unterscheiden sich zwischen den Studien erheblich. In diesem Projekt wurde der kritische, Korrosion auslösende Chloridgehalt für Betonstahl (BSt 500) in flugaschebasierten (Ca-armen) Geopolymermörtel für verschiedene Beaufschlagungskombinationen bestimmt: Chloridbeaufschlagung mit 1 M NaCl-Lösung; Auslaugen in entionisiertem Wasser und anschließende Chloridbeaufschlagung im 1 M NaCl-Lösung; Auslaugen in entionisiertem Wasser, Carbonatisierung in Luft bei 20 °C und natürlicher CO_2 Konzentration und anschließende Chloridbeaufschlagung mit 1 M NaCl-Lösung. Für Referenz-Zwecke wurde zusätzlich der Korrosion auslösende Chloridgehalt für eine Portland-Zement Mischung bei Auslagerung in 1 M NaCl-Lösung bestimmt. Die Korrosionsinitiierung ist in dieser Studie definiert als der Zeitpunkt, an dem das freie Korrosionspotential und der Polarisationswiderstand des eingebetteten Stahls plötzlich abnimmt bzw. einen Schwellwert unterschreitet. Der gemessene Korrosion auslösende Chloridgehalt im Geopolymermörtel variierte zwischen 0,35 M.-% und 1,05 M.-% Cl, bezogen auf das Bindemittel (Medianwerte), der insgesamt niedriger liegt als die Werte, die für den Portlandzementmörtel bestimmt wurden (1,21 M.-% Cl, bezogen auf den Zement), jedoch ohne klare Tendenz bezüglich der Beaufschlagungsbedingungen. Die Chloridbindungskapazität von Geopolymermörtel wurde mit 5%–24% identifiziert, was ungefähr einem Drittel des Wertes für portlandzementbasierte Materialien entspricht. Das Verhalten von Bewehrungsstahl im Geopolymermörtel wurde außerdem unter Auslaugungsbedingungen (Auslaugung im entionisierten Wasser für 330 Tage), Carbonatisierung bei Labortemperatur und natürlicher CO_2 Konzentration für 650 Tage und beschleunigte Carbonatisierung bei 100% CO_2 mit anschließender Exposition in 1 M NaCl-Lösung untersucht. Sowohl die Auslaugung als auch die natürliche Carbonatisierung haben keine Korrosion ausgelöst. Die Exposition gegenüber 100% CO_2 Bedingungen verursachte eine Stahldepassivierung innerhalb von ca. zwei Wochen.

Weiterhin wurden Korrosion auslösende Chloridgehalte für fünf verschiedene Geopolymerzusammensetzungen bei reiner Chloridbeaufschlagung bestimmt. Es wurden zwei sog. „*one-part*“ Geopolymerformulierungen (alle Aktivatoren sind im festen Zustand, nur Wasserzugabe) und drei verschiedene alkali-aktivierte Flugasche-Mischungen untersucht. Eine der „*one-part*“ Geopolymere und eine der Flugasche-Mischungen wurden mit Hüttensand gemischt, was die Gruppe Ca-reiche Geopolymere repräsentiert. Hierfür ergaben sich Korrosion auslösende Chloridgehalte zwischen 0,21 M.-% und 1,34 M.-% Cl. Von allen untersuchten Mörteln wurden Porenlösungen ausgepresst, die chemischen Zusammensetzungen bestimmt und diskutiert. Die Ergebnisse zeigen, mit Hinblick auf die dauerhaftigkeitsrelevanten Transportkoeffizienten und das elektrochemische Verhalten der eingebetteten Bewehrungsstäbe, dass Ca-arme Materialien einen geringeren Korrosionsschutz als die portlandzementbasierten Materialien aufweisen, und dass die Unterschiede zwischen den Eigenschaften dieser Materialien einen Einfluss darauf haben können, welche Parameter maßgebend für die Initiierung der Korrosion sind. Möglicherweise sind zusätzliche Maßnahmen erforderlich, um die eingebettete Stahlbewehrung vor Korrosion zu schützen.

Inhalt

1. Einleitung 4
2. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse 6
2.1. AP1: Referenzmischung ... 6
2.2. AP2: Auslaugung, Carbonatisierung und Chlorideintrag (Referenzmischung) ... 8
2.3. AP3: Mikrostrukturelle und mikrochemische Analysen (Referenzmischung) ... 10
2.4. AP4: Extraktion und Analyse der Porenlösungen (Referenzmischung) ... 17
2.5. AP5: Untersuchung des Korrosionsverhaltens (Referenzmischung) ... 19
2.6. AP6: Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse für die Referenzmischung ... 43
2.7. AP7: Einfluss der Geopolymerzusammensetzung: Entwurf und Probekörperherstellung ... 45
2.8. AP8: Chlorideintrag ... 48
2.9. AP9: Extraktion und Analyse der Porenlösungen ... 49
2.10. AP10: Untersuchung des Korrosionsverhaltens ... 50
2.11. AP11: Zusammenführung und Bewertung der Ergebnisse an den variierten Formulierungen; Erarbeitung von Empfehlungen; Projektabschluss ... 74
3. Gegenüberstellung der Ergebnisse zu den Vorgegebenen Zielen 76
4. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft 78
4.1 Durchgeführte spezifische Maßnahmen während der Laufzeit des Vorhabens: ... 78
4.2 Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit: ... 79
5. Einsatz von wissenschaftlichem Personal und Geräten mit einem Beschaffungswert über 2500 € 79
6. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten 79
7. Wirtschaftliche Bedeutung für KMU 80
8. Wissenschaftlicher Nutzen 80
Literaturverzeichnis 81

1. Einleitung

Alkali-aktivierte Materialien (Geopolymere) erhalten große Aufmerksamkeit, da sie sich in bestimmten Anwendungen entweder besser verhalten als herkömmliche Zemente oder kostengünstiger und/oder umweltfreundlicher hergestellt werden können. Es gibt jedoch noch Fragen, die hinsichtlich der Dauerhaftigkeit von Konstruktionen aus Geopolymeren zu verstehen sind, insbesondere in Bezug auf Carbonatisierung, Chlorideintritt oder Auslaugung und damit verbundene Korrosion von eingebetteten Stahlbewehrungsstäben.

Chloridinduzierte Stahlkorrosion im Stahlbetonbau ist einer der wichtigsten Schädigungs-mechanismen von den Stahl-bewehrten Strukturen (Angst, 2018; Bertolini, et al., 2013). Chloridionen, die die Stahl-Beton-Grenzfläche erreichen, verursachen ab einer bestimmten Konzentration Depassivierung und stabile Lochkorrosion (Pitting) des Stahls (Ghods, et al., 2010; Angst, et al., 2011; Angst, et al., 2011b; DorMohammadi, et al., 2019), was schließlich zu einem erheblichen Verlust der Bewehrungsquerschnittsfläche und möglicherweise zu einem Zusammenbruch der Struktur führt. Die Zeit bis zum Beginn der chloridinduzierten Bewehrungskorrosion wird somit durch die Chlorideintrittsrate in den Beton und den kritischen Chloridgehalt (c_{crit}; auch Chloridgrenzwert genannt) des Stahl-Beton-Systems bestimmt.

Trotz umfangreicher Daten über den kritischen Chloridgehalt in Betonen und Mörteln auf Basis von Portlandzement und Mischzementen (Angst, et al., 2009) liegen für Betone oder Mörtel auf Basis von Geopolymerbindemittel wesentlich weniger Daten vor (Mundra, et al., 2017a). Frühere Arbeiten (Bastidas, et al., 2008) zeigten, dass Bewehrungsstahl in Chlorid-freien alkali-aktivierten Flugaschemörteln einen passiven Zustand erreichen kann und zeigten, dass Chloridgehalte bis zu 0,4 M.-% bezogen auf das Bindemittel (baB) keine Bewehrungsstahlkorrosion in diesen Mörteln verursachen. Die Autoren einer anderen Studie (Monticelli, et al., 2016a) kamen zu dem Schluss, dass der kritische Chloridgehalt für die Korrosionsinitiierung in alkali-aktivierten Flugaschemörteln im Bereich von 1-1,7 M.-% (baB) liegt. Die Daten aus der Studie schlagen jedoch ausdrücklich eine obere Grenze des c_{crit} für die getesteten Materialien von 0,5 M.-% (baB) vor, da der Chloridgehalt am Bewehrungsstahl nach 10 Tagen gemessen wurde, die Depassivierung aber offensichtlich zwischen einem und neun Tagen der Chloridexposition erfolgte. Die gleiche Gruppe von Autoren präsentierte Daten (Monticelli, et al., 2016b), die noch niedrigere kritische Chloridgehalte ~ 0,1 M.-% (baB) zum Zeitpunkt der Korrosionsinitiierung für alkali-aktivierte Flugaschemörtel unter Carbonisierung- und Chloridbeaufschlagungs-bedingungen andeuten (laut gemessener Polarisationsbeständigkeiten und Korrosionspotentialen). Vor kurzem wurden für alkali-aktivierte Hüttensand/Flugaschemörtel kritische Chloridgehalte im Bereich von ~0,2-0,7 M. % (baB) berichtet, wobei bei Mörteln mit höheren Flugascheanteilen im Bindemittel im Allgemeinen höhere c_{crit} beobachtet wurden (Babaee & Castel, 2018).

Die in der Literatur angegebenen c_{crit} Werte für flugaschebasierten (oder Flugasche-dominierten) Geopolymermörtel unterscheiden sich also erheblich, und die Interpretation der gegebenen Daten scheint manchmal schwierig und mehrdeutig zu sein. Wichtig ist, dass Experimente mit synthetischen Porenlösungen gezeigt haben, dass c_{crit} in alkaliaktivierten Materialien stark vom pH-Wert der Porenlösung abhängig ist (Mundra, et al., 2017b), was einige der Diskrepanzen der Literaturdaten erklären kann. Ein weiterer Faktor, der die Ergebnisse beeinflusst, ist bei allen Arten von Bindemitteln die Größe der untersuchten Proben (d.h. die freiliegende Stahloberfläche) (Angst & Elsener, 2017). Darüber hinaus haben neuere Arbeiten die

Bedeutung der Redox-Bedingungen, die hauptsächlich durch Sulfide aus Schlacke im Bindemittel kontrolliert werden, in der Porenlösung von alkaliaktivierten Bindemitteln für korrosionsinduzierende Chloridgehalte hervorgehoben (Mundra, et al., 2017a; Criado & Provis, 2018). Die meisten der oben genannten veröffentlichten Studien befassen sich jedoch mit alkalisch aktivierten Materialien auf Flugasche-basis ohne signifikanten Einfluss von Sulfiden.

In dem vorliegenden Projekt wurde der kritische, Korrosion auslösende Chloridgehalt für Betonstahl (BSt 500) in flugaschebasiertem (Ca-armen) Geopolymermörtel für verschiedene Beaufschlagungskombinationen bestimmt: Chloridbeaufschlagung mit 1 M NaCl-Lösung; Auslaugung in entionisiertem Wasser und anschließende Chloridbeaufschlagung in der 1 M NaCl-Lösung; Auslaugung in entionisiertem Wasser, Carbonatisierung in Luft bei 20 °C und natürlicher CO_2 Konzentration und anschließende Chloridbeaufschlagung mit 1 M NaCl-Lösung. Zusätzlich, für Referenz-Zwecke, wurde der Korrosion auslösende Chloridgehalt für eine Portland-Zement Mischung bei Exposition gegenüber 1 M NaCl bestimmt. Korrosionsinitiierung ist in diese Studie definiert als der Zeitpunkt, an dem das Freie Korrosionspotential und der Polarisationswiderstand des eingebetteten Stahls plötzlich abnimmt. Der gemessene Korrosion auslösende Chloridgehalt im Geopolymer-Mörtel variierte zwischen 0,35 M. % und 1,05 M.-% Cl bezogen auf das Bindemittel (Medianwerte), was insgesamt niedriger liegt als die Werte, die für den Portland-Zementmörtel ermittelt wurden (1,21 M.-% Cl bezogen auf den das Zement), jedoch ohne klare Tendenz bezüglich der Expositionsbedingungen. Eine bevorzugte Korrosion wurde für die meisten Geopolymermörtelproben an der Verbindung zwischen der Arbeitselektrode und dem externen Messaufbau beobachtet, dagegen trat dies bei den Portlandzementmörtelproben nicht auf. Die Chloridbindungskapazität von Geopolymermörtel wurde identifiziert als 5%–24%, was ungefähr einem Drittel des Wertes für portlandzementbasierte Materialien entspricht.

Das Verhalten von Bewehrungsstahl im Geopolymermörtel wurde weiter untersucht unter Auslaugungsbedingungen (Auslaugung im entionisierten Wasser für 330 Tage), Carbonatisierung bei Labortemperatur und natürlicher CO_2 Konzentration für 650 Tage und beschleunigte Carbonatisierung bei 100% CO_2 mit anschließender Exposition gegenüber 1 M NaCl-Lösung. Sowohl die Auslaugung als auch die Natürliche Carbonatisierung hat keine Korrosion ausgelöst. Die Exposition gegenüber 100% CO_2 Bedingungen verursachte eine Stahldepassivierung innerhalb von ca. zwei Wochen.

Weiter wurden verschiedene Transportparameter (Chloridmigration und -diffusion, Carbonatisierung und Gaspermeabilität) und Korrosion auslösende Chloridgehalte für fünf verschiedene Geopolymerzusammensetzungen bei reiner Chloridbeaufschlagung bestimmt. Es wurden zwei sog. „*one-part*“ Geopolymerformulierungen (alle Aktivatoren sind im festen Zustand, nur Wasserzugabe) und drei verschiedene alkaliaktivierten Flugaschemischungen untersucht. Eine der „*one-part*“ Geopolymeren und eine der Flugasche-Mischungen wurden mit Hüttensand gemischt, was die Gruppe der Ca-reichen Geopolymeren repräsentiert. Hierfür ergaben sich Korrosion auslösende Chloridgehalte zwischen 0,21 M. % und 1,34 M.-% Cl. Porenlösungen von allen untersuchten Mörteln wurden ausgepresst und die chemische Zusammensetzung bestimmt und diskutiert.

2. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

2.1. AP1: Referenzmischung

Entwurf und Probekörperherstellung

Auf Basis der Erfahrung und Literaturdaten wurde eine flugaschebasierte, wasserglas-aktivierte Geopolymermischung für die Korrosionsexperimente entworfen. Aus Referenz-Gründen wurden die experimentellen Untersuchungen durch eine klassische Portlandzementmischung ergänzt.

Die Rohstoffe der Geopolymer- und Zementmischung, d. h. die Flugasche EFA Füller HP und der Zement CEM I 42,5, wurden hinsichtlich chemisch-mineralogischer Zusammensetzung (Tab. 1) und Korngrößenverteilung (Abb.1) charakterisiert.

Tab. 1: Chemische Zusammensetzung der Flugasche und CEM I 42,5, Angaben in M.-%.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	K_2O	MgO	Na_2O	SO_3	GV*
Flugasche	57,4	17,5	7,0	1,31	7,5	1,0	0,6	0,5	0,8	4,1
CEM I 42,5	19,6	4,6	2,5	0,2	64,3	0,9	2,2	0,2	2,6	2,8

*GV: Glühverlust

Die Korngrößenverteilung wurde mittels Laserdiffraktometrie untersucht. Der mittlere Korndurchmesser (d_{50}) beträgt bei dem CEM I 42,5 9,7 µm und bei der Flugasche 12,8 µm, siehe Abb. 1.

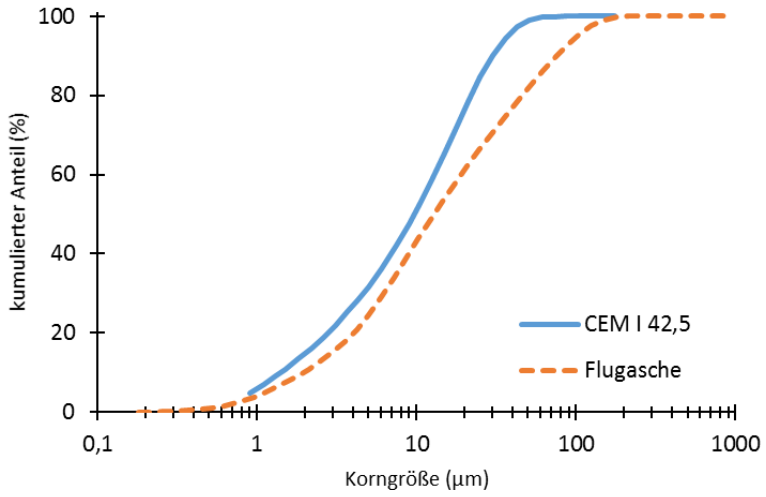


Abb. 1: Korngrößenverteilung der Rohstoffen Flugasche und CEM I 42,5.

Die Mischzusammensetzungen der beiden Mörtel sind in der Tab. 2 wiedergegeben. Die entworfene Geopolymermischung, weiter als FA 5 oder FA gekennzeichnet, besitzt folgende Geopolymerleimkomposition: Si/Al = 3,0; Na/Al = 1,1; Wassergehalt: 22 M.-%. Die Portlandzementmischung, weiter als CEM gekennzeichnet, wurde mit einem Wasserzementwert von w/z = 0,45 hergestellt.

Tab. 2: Mörtelzusammensetzung GK – Gesteinskörnung (0-4 mm), WG – Natriumwasserglas, Angaben in kg/m³

[kg/m³]	GK	CEM I 42,5 R	EFA Füller HP	12 M NaOH	WG	H_2O	Liquid /solid Ratio
FA 5	1333	-	580	98	214	6	0,55
CEM	1304	606	-	-	-	273	0,45

Die Probekörper für die Korrosions-experimente wurden mit einem gerippten Betonstahl BSt 500 (∅ 10 mm, Länge 120 mm) bewehrt. Um einen Bewehrungsstahl-Luft Übergang zu eliminieren und eine elektrische Ankopplung zur Bewehrung zu ermöglichen, wurden zuerst Edelstahldrähte (1,4576) mit einem Durchmesser von 2 mm an die Enden der Bewehrungsstäbe geschweißt. Anschließend wurden diese Stäbe durch Sandstrahlen (Korund Korn) gereinigt und in die Prismen-Formen 40 mm × 40 mm × 160 mm in vorgebohrte Positionierungslöcher eingebaut (s. Abb. 2).

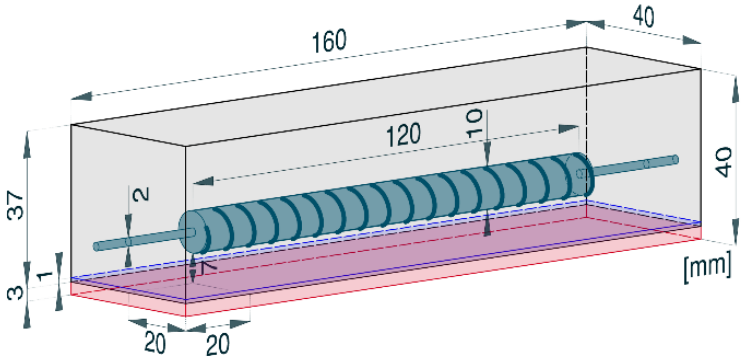


Abb. 2. In den Korrosionsexperimenten verwendete Probengeometrie. Die 3 mm hohe Bodenschicht der Mörtelprobe (transparent Orange) wurde vor dem Test abgeschliffen um die Mörteldeckschicht zu reduzieren. Die 1 mm dicke Schicht darüber (transparentes Blau) repräsentiert das Volumen, das während der Korrosions-Tests in NaCl-Lösung eingetaucht wurde.

Die Mörtel wurden 4 Minuten lang in einem 30-dm³-Rotationsmischer gemischt, anschließend in die Formen mit den vorinstallierten Bewehrungsstäben gegossen und die Formen 30 Sekunden lang vibriert. Zusätzlich wurden unbewehrte Proben zur Festigkeitsprüfung, Porositätsbestimmung, Porenlösungsauspressen und zur Bestimmung der ChloridbBindungskapazität hergestellt. Die Geopolymermörtelproben wurden 24 h bei 80° C und einer relativen Luftfeuchtigkeit (RH) von 80% wärmegehärtet. Die Portland-zementmörtel wurden in abgedeckten Formen 1 Tag lang bei 23° C ausgehärtet, anschließend aus den Formen entnommen und dann 28 Tage lang in einer versiegelten Box über offenem Wasser ausgehärtet. Nach dem Aushärten wurden die Probekörper geschliffen, um eine 3 mm dicke Schicht am Boden zu entfernen (Abb. 1), und die Mörteldeckung der Stahlbewehrung auf eine Dicke von 7 mm zu reduzieren. Anschließend wurden die Prismen in einem Ultraschallwasserbad gereinigt und dann bei 20–23° C / 50–65% relativer Luftfeuchtigkeit weiter gehärtet. Die Druckfestigkeit, Biegezugfestigkeit und Gesamtporosität der ausgehärten Mörtel sind in der Tab. 3 wiedergegeben.

Tab. 3. *Druckfestigkeit (f_c), Biegezugfestigkeit (f_t) und Gesamtporosität (Φ) der Mörtel. Mittelwert aus mindestens drei Messungen und Standardabweichungen.*

	f_c (N/mm^2)	f_t (N/mm^2)	Φ (vol.%)
FA	80.9 ± 2.0	7.8 ± 0.4	21.7 ± 0.2
CEM	70.6 ± 1.9	7.1 ± 0.3	14.3 ± 0.3

2.2. AP2: Auslaugung, Carbonatisierung und Chlorideintrag (Referenzmischung)

Mit den im AP 1 entworfenen Geopolymer- und CEM-Referenzmischungen wurden Proben für Korrosionsuntersuchungen, mikrostrukturelle und mikrochemische Analysen und Porenlösungsauspressen (für AP 3-5) hergestellt. Die sieben folgenden Belastungskombinationen wurden für Korrosionsuntersuchungen verwendet:

Referenz

Die Geopolymerprobekörper wurden im konstanten Klima 21° C und 98% relative Luftfeuchte für 700 Tage gelagert und fortlaufend elektrochemisch untersucht. Diese Belastung führte, erwartungsgemäß zu keiner Korrosionsinitiierung. Das Expositionsschema hat die Bezeichnung „ref“.

Referenzproben, die direkt nach dem Aushärten mittels z.B. TG/DTG oder XRD analysiert wurden (ohne weitere Feuchtlagerung), sind im weiteren Verlauf als „0“ gekennzeichnet.

Auslaugung

Die Geopolymer- und Zementmörtelprismen wurden in voll-entionisiertem (VE) Wasser 330 Tage lang ausgelaugt. Die Proben wurden zuerst 90 Tage bei 21° C und ~ 98% relativer Luftfeuchtigkeit vorkonditioniert und dann in (mit VE Wasser gefüllte) Behälter getaucht (≤ 16 Prismen in ~ 50 dm³ Wasser, ein Behälter für FA Proben, ein zweiter für CEM Proben). Während der ersten 132 Tage der Auslaugung wurde das Wasser in den Behältern wöchentlich manuell ausgetauscht, anschließend wurde das Wasser kontinuierlich über einen Einlass und einen Auslass mit einer Durchflussrate von ~ 15 dm³/h ausgetauscht, um den Auslaugungsprozess zu beschleunigen. In dem Beobachtungszeitraum von 330 Tage wurde keine Bewehrungsstahlkorrosion ausgelöst. Das Expositionsschema hat die Bezeichnung „L“.

Chlorideintrag

Die Beaufschlagung der Probekörper mit Chlorid erfolgte mit einer 1 M NaCl-Lösung. Die Proben wurden zuerst für 6 Tage teilweise in Leitungswasser gesättigt und anschließend in eine 1 M NaCl-Lösung eingetaucht (ca. 1 mm eingetauchte Proben, siehe Abb. 2). Die Chloridbeaufschlagung erfolgte bis eine Depassivierung des Stahls festgestellt wurde (bis zu 370 Tage). Das Expositionsschema hat die Bezeichnung „Cl“.

Auslaugung + Chlorideintrag

Die Proben wurden zuerst 31 Tage in entionisiertem Wasser ausgelaugt. Die Probekörper wurden vollständig in entionisierte Wasser eingetaucht und ein kontinuierliches Wasserdurchfluss mit einer Durchflussrate von ~ 15 dm³/h wurde installiert. Danach erfolgte eine Beaufschlagung mit 1 M NaCl-Lösung, bis eine Depassivierung des

Stahls festgestellt wurde (bis zu 34 Tage). Die Proben wurden wieder teilweise in die 1 M NaCl-Lösung eingetaucht (Abb. 2). Das Expositionsschema hat die Bezeichnung „L-Cl“.

Auslaugung + natürliche Carbonatisierung + Chlorideintrag

Die Auslaugung fand in entionisiertem Wasser für 31 Tage statt. Die Probekörper wurden vollständig in entionisierte Wasser eingetaucht und ein kontinuierlicher Wasserdurchfluss mit einer Durchflussrate von ~ 15 dm³/h wurde installiert. Danach wurden die Proben bei 20° C und 65% relativer Luftfeuchtigkeit für 70 Tage gealtert (natürlich carbonatisiert) und anschließend für 6 Tage mit Leitungswasser (teilweise eingetaucht) gesättigt. Die Chloridbeaufschlagung erfolgte in 1 M NaCl-Lösung (teilweise eingetauchte Proben), bis eine Depassivierung des Stahls festgestellt wurde (bis zu 82 Tage). Das Expositionsschema hat die Bezeichnung „L-A-Cl“.

Natürliche Carbonatisierung

Das Verhalten von bewehrten Geopolymer- und CEM-Referenzmörtelproben unter natürlichen Carbonatisierungsbedingungen wurde an Probekörpern, die in der Klimakammer bei 20° C und 65% relativer Luftfeuchtigkeit für 650 Tage gealtert wurden, untersucht. In dem Beobachtungszeitraum von 650 Tagen konnte eine Depassivierung des Stahls in keinem der beiden Mörtel beobachtet werden. Das Expositionsschema hat die Bezeichnung „NC“.

Carbonatisierung + Chlorideintrag

Die beschleunigte Carbonatisierung fand in einem geschlossenen Behälter bei ~ 100 Vol.-% CO_2, 20° C und durchschnittlich 61% RH für 53 Tage statt. Der Behälter wurde kontinuierlich mit 100% CO_2 mit einer Durchflussrate von 4 dm³/h gespült. Danach wurden die Proben mit Leitungswasser für 5 Tage gesättigt und anschließend mit einer 1 M NaCl-Lösung beaufschlagt. Die Proben wurden dabei partiell in die 1 M NaCl-Lösung eingetaucht (Abb. 2), so dass eine Eintauchtiefe von ca. 1-2 mm gegeben ist. Das Expositionsschema hat die Bezeichnung „AC-Cl“.

Die im Antrag angegebene Belastungsart mit eine direkten Chlorid-Zugabe in die Mörtel-Mischung wurden aufgrund der Irrelevanz für die Praxis nicht durchgeführt.

Nachdem die Korrosionsinitiierung identifiziert wurde (AP 5), wurden die Mörtelprismen entlang einer Ebene durch die Stahlbewehrung, parallel zu der Fläche, die in die 1 M NaCl-Lösung eingetaucht war, geteilt. Die Stahl-Mörtel-Grenzflächen und die Bewehrung wurden fotodokumentiert, und Pulver von der ursprünglichen Stahl-Mörtel-Grenzfläche in dem "unteren" Stück der Mörtelprismen, d. H. in dem Teil, der näher zur NaCl-Lösung war, abgeschliffen. Der Pulver wurde weiter verwendet zur Bestimmung des kritischen, Korrosion auslösenden Gesamtchloridgehalts und für Belastungskombinationen „0“, „Cl“ und „L-A-Cl“ wurden Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) und Thermogravimetrische Analyse (TG/DTG) durchgeführt. Porenlösungszusammensetzungen und Quecksilber-porosimetrie wurden an Proben der Reihe „0“ und „L“ untersucht.

2.3. AP3: Mikrostrukturelle und mikrochemische Analysen (Referenzmischung)

Quecksilberporosimetrie (MIP), Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD), Thermogravimetrie (TG/DTG) und Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS) wurden für die mikrostrukturelle und mikrochemische Analysen verwendet.

Die Porengrößenverteilungen der CEM-Referenz- und Geopolymermörtel wurden an Referenzproben und an ausgelaugten Proben mittels MIP untersucht, siehe Abb. 3. Die MIP wurde an einem Porotec Pascal 140/240-Gerät unter Verwendung von Probenkörnung mit maximalen Partikeldurchmesser von ~ 2 mm durchgeführt. Die Proben wurden bei 105° C getrocknet. Die Umrechnung von Intrusionsdaten in Porendurchmesser (d_P) erfolgte nach der Washburn-Gleichung unter der Annahme zylindrischer Poren. Die Oberflächenspannung wurde mit 0,480 N/m und der Kontaktwinkel mit 140,0° angenommen. Der höchste erreichbare Quecksilberdruck während der Messungen betrug 200 MPa, was einem kleinsten zugänglichen d_P von ~ 7,4 nm entspricht.

Die Messungen an drei ausgelaugten Proben jedes Mörtels zeigen eine gute Wiederholbarkeit der MIP Analyse. Aus den MIP-Kurven ist zu erkennen, dass das Auslaugen beider Mörtel zu einer leichten Vergröberung der Porenstruktur führte. Der Schwellenporendurchmesser stieg leicht (von ~ 0,10 µm auf ~ 0,15 µm für CEM-Referenz- und von ~ 2 µm auf ~ 3 µm für Geopolymermörtel). Zusätzlich traten einige Änderungen für den Mesoporenbereich (d_P < ~ 0,05 µm) der Geopolymermörtel auf. Die Abnahme des bei der MIP eingedrungenen Quecksilbers in das Porenvolumen nach 330 Tagen Auslaugung kann auf eine Verdichtung der Struktur hinweisen. Die zunehmende Steigung bei den kleinsten gemessenen d_P zeigt, dass ein signifikanter Anteil der Mesoporen bei dem Maximaldruck noch nicht mit Quecksilber gefüllt werden konnten. Dies deutet darauf hin, dass die Porosität während der Auslaugung eher konstant geblieben ist. Die Druckfestigkeit von beiden Mörteln stieg während der Auslaugung um ca. 11% (von 70,6 ± 1.9 N/mm^2 auf 78.9 ± 2.6 N/mm^2 für CEM-Referenz- und von 80.9 ± 2.0 N/mm^2 auf 88.7 ± 2.6 N/mm^2 für Geopolymermörtel). Aus den gemessenen Daten ist zu erkennen, dass das Auslaugen von Geopolymermörtel für mehr als 300 Tage keine nennenswerte Zersetzung des Mörtels verursacht hat und dass die Mörtel grundsätzlich einen Korrosionsschutz für den eingebetteten Stahl gewährleisten können.

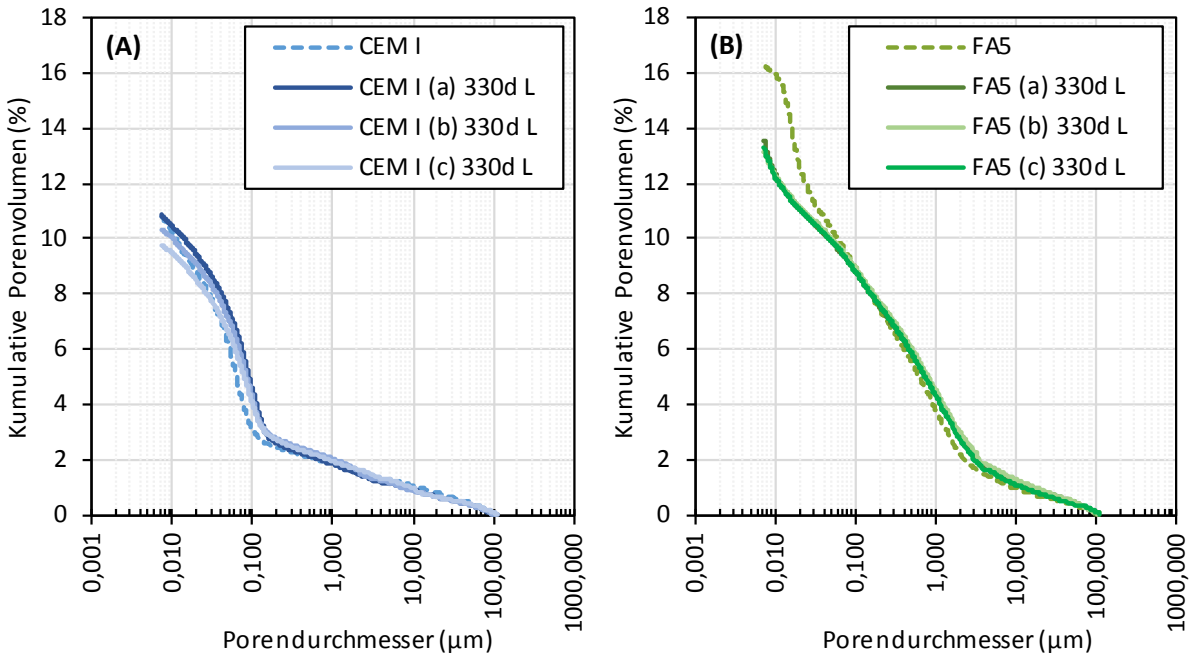


Abb. 3: Durch MIP bestimmte Porengrößenverteilungen der Mörtel CEM (A) und FA (B) vor und nach dem Auslaugen in entionisiertem Wasser für 330 Tage.

Der Phasenbestand mittels XRD wurde für Flugasche und ausgehärtete Geopolymerleim mittels Cu K-alpha Strahlung ermittelt. Die XRD-Kurven sind in Abb. 4 wiedergegeben. Aus den Kurven ist ersichtlich, dass die unreaktiven kristallischen Phasen aus der Flugasche auch in dem Leim enthalten sind, hauptsächlich Quarz, Mullit, Fe-Mg-Spinell, Hämatit, Kalk und Anhydrit. Der Reaktionsfortschritt zwischen Flugasche und Geopolymerleim ist aus der Verschiebung von dem verwischten breiten Peak von ~ 23° für Flugasche auf ~ 28° für ausgehärtetes Geopolymer zu sehen.

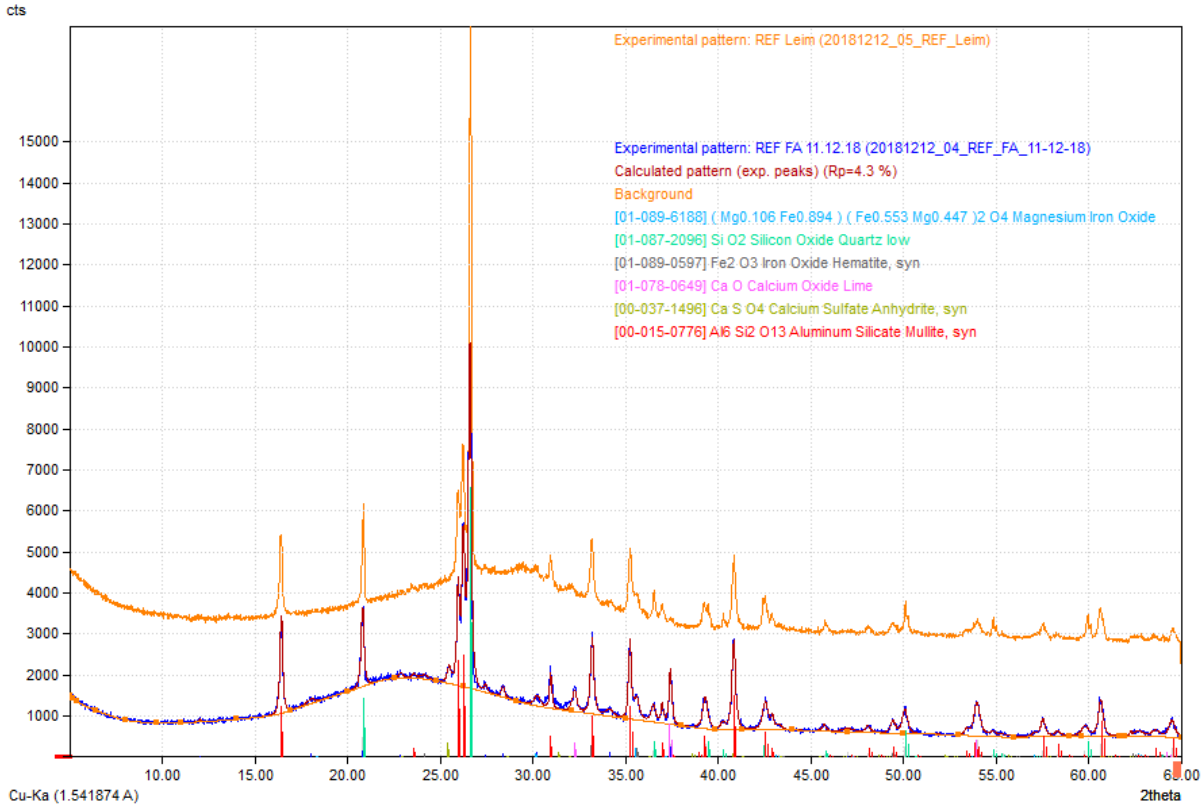


Abb. 4. XRD-Kurven von nicht reagierter Flugasche (blau) und FA Geopolymerleim (gelb) Probe. Intensität vs. 2θ.

Weiter wurden XRD-Kurvenfür Mörtelproben gemessen. Nach verschiedenen Beaufschlagungen wurde das Mörtelpulver von der Stahlbewehrungsabdruckfläche abgeschliffen und analysiert. Für die Referenzprobe wurde das Mörtelpulver aus unbewehrten ausgehärteten Mörtelprismen gemahlen und analysiert. Die Belastungs-kombinationen „Chloridbeaufschlagung“ und „Auslaugung + natürliche Carbonatisierung + Chloridbeaufschlagung“ wurden untersucht, um neugebildete kristalline Phasen während der verschiedenen Beaufschlagungskombinationen zu identifizieren. Die Kurven sind in Abb. 5 dargestellt. Die dominierenden erkennbaren kristallinen Phasen im Mörtel sind Quarz, und Sanidin (K-Feldspat), die aus dem Sand, der für die Mörtelmischung benutzt war, stammen. Die weiteren erkennbaren Phasen Mullit und Fe-Mg-Spinell kommen als unreaktive Phasen aus der Flugasche. Der breite verwischte Peak für amorphes Geopolymer Gel ist wieder bei ~ 28° zu erkennen.

Aus dem Vergleich der XRD-Kurven nach verschiedenen Belastungskombinationen und der unbewehrter Referenzmörtelprobe kann festgestellt werden, dass sich keine neuen erkennbaren kristallinen Phasen gebildet haben, außer einem neuauftretenden Peak bei 44,8°, der dem metallischen Eisen (aus der Stahlbewehrung) entspricht. Dieses zeigt, dass der Chlorideintrag und/oder die natürliche Carbonatisierung einen unerheblichen Einfluss auf den Phasenbestand von Geopolymermörteln haben.

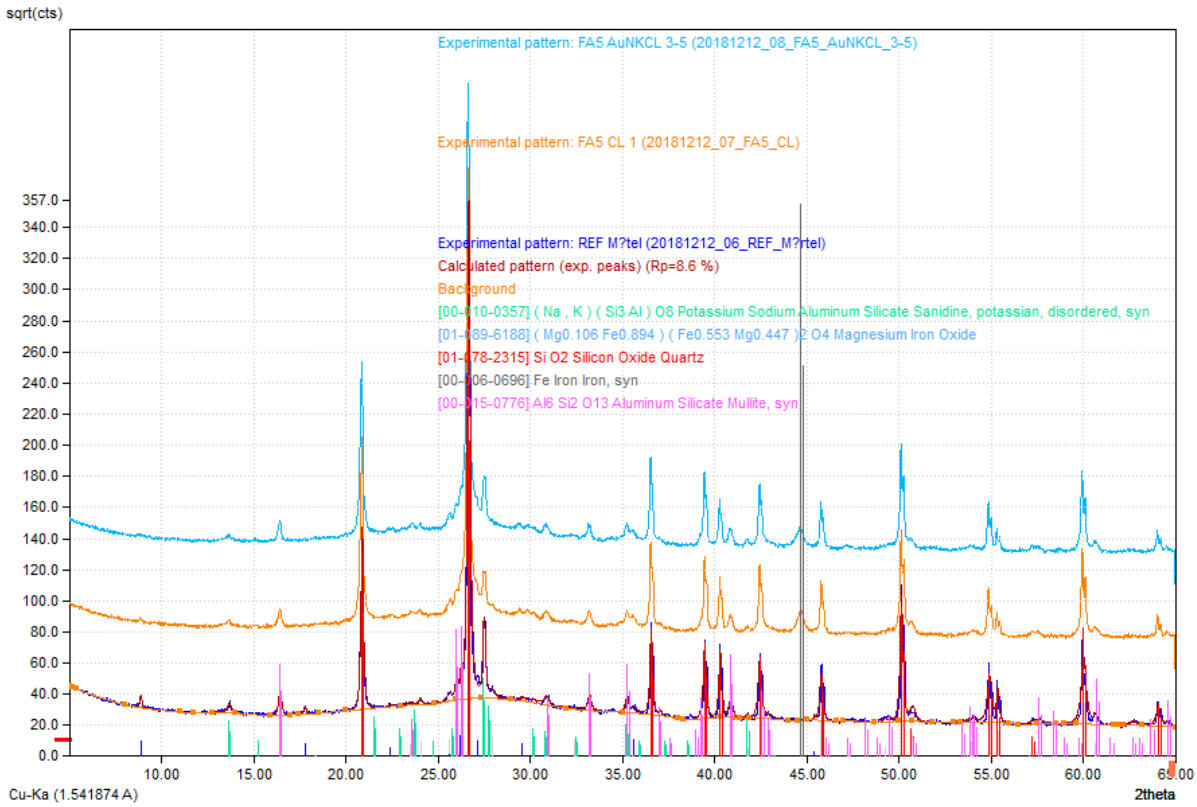


Abb. 5. XRD-Kurven von FA Mörtelprobe nach drei Belastungskombinationen, Referenz (dunkelblau), FA-Cl (gelb), FA-L-A-Cl (hellblau). Neugebildeter Peak bei 44,8° entspricht metallischem Eisen aus der Stahlbewehrung. Wurzel aus Intensität vs. 2θ

Die Thermogravimetrische Analyse wurde an ausgehärteten Mörtelproben für die Belastungskombinationen Referenz, Chloridbeaufschlagung und „Auslaugung + natürliche Carbonatisierung + Chloridbeaufschlagung“ durchgeführt. Das Pulver für die beiden beaufschlagten Mörtel stammt wieder vom Stahlabdruckbereich, das Pulver für die Referenzmörtel wurde aus unbewehrten ausgehärteten Prismen gemahlen. Die TG/DTG Ergebnisse sind in der Abb. 6 wiedergegeben. Der Unterschied in der Masseabgabe während der Erhitzung von ca. 200° C auf ca. 600° C zwischen der Referenzprobe FA-0 und den FA-Cl, bzw. FA-L-A-Cl Proben kann durch den niedrigeren Sättigungsgrad (Wassergehalt) der Referenzprobe nach Trockenlagerung verursacht sein. Die Poren enthalten offensichtlich bei dem FA-0–Probekörper, der nur trocken lag, weniger Wasser als die Poren bei den Probekörpern, die Auslaugung und/oder Chloridbeaufschlagung erfahren haben.

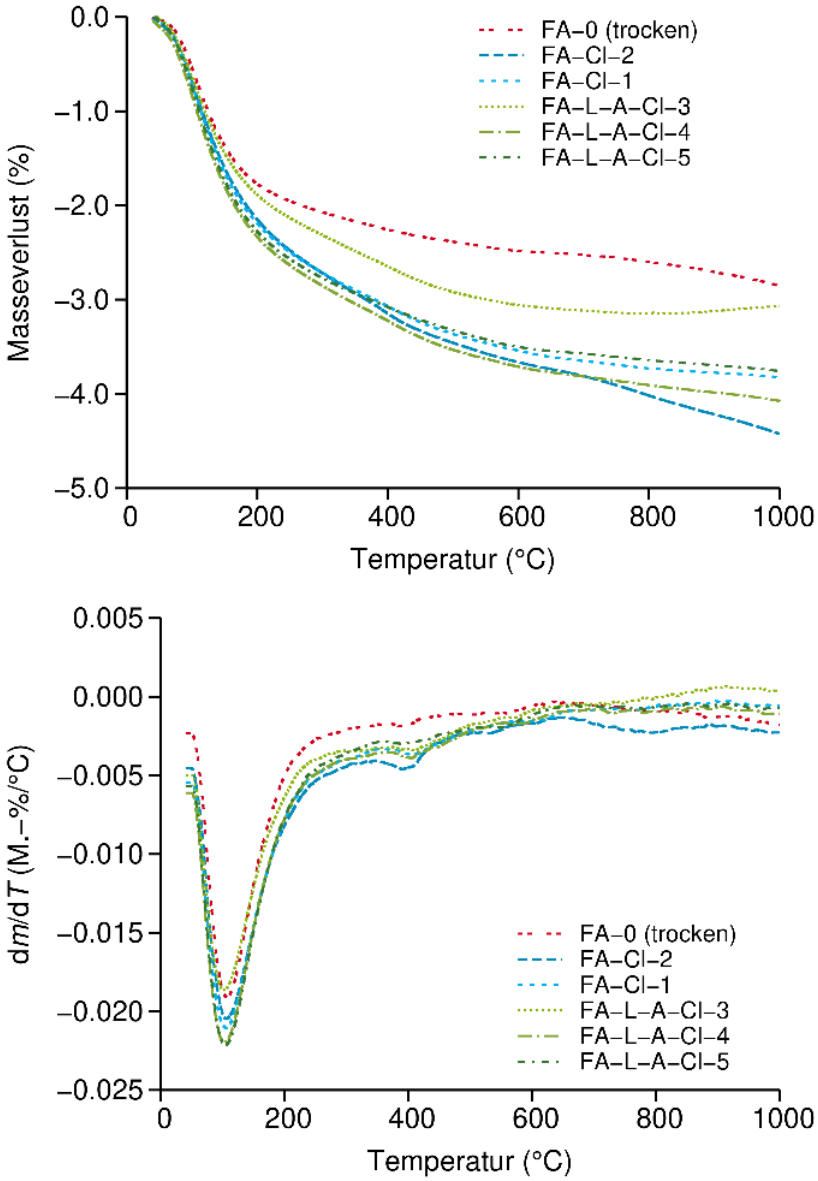


Abb. 6. TG/DTG Kurven von FA 5 Mörtelprobe nach drei Belastungskombinationen, FA-0, FA-Cl, FA-L-A-Cl.

Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (engl. laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS) wurde für die qualitative Bestimmung der Ionenverteilung an Bruch- und Oberflächen benutzt. Der Vorteil der LIBS-Messungen liegt in der zerstörungsarmen und schnellen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung (auch räumlich aufgelöst). Für eine quantitative Analyse mittels LIBS ist eine Kalibrierung der Messmethode für die untersuchten Materialien notwendig. Die Kalibrierung der LIBS-Methode für Geopolymermörtel lag außerhalb der zeitlichen Möglichkeiten dieses Projektes. Ausgewählte Proben wurden nach Auslaugung, Carbonatisierung und Chlorid-beaufschlagung qualitativ mittels LIBS analysiert und die räumliche Verteilung von Natrium, Kohlenstoff oder Chlorid und Eisen bestimmt. Bei den ausgelaugten Proben war die Verteilung des Na-Gehaltes an der Bruchfläche von Interesse, für carbonatisierte Proben wurde an der Bruchfläche der Kohlenstoffgehalt bestimmt. Abb. 7 zeigt repräsentative Beispiele von den LIBS Ergebnissen für ausgelaugte und beschleunigt carbonatisierte

Proben. Proben nach den gleichen Beaufschlagungskonditionen wurden für Referenzzwecke mit Phenolphtalein besprüht. Die Fläche mit niedrigerem pH-Wert als pH ~ 9-10 bleibt nach Besprühen mit Phenolphtalein farblos, bei LIBS weisen sie einen niedrigeren Na-Gehalt nach Auslaugung bzw. einen höheren Kohlenstoffgehalt nach Carbonatisierung auf. Diese qualitativen Aussagen zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen den beiden Methoden, wie in Abb. 7 gezeigt.

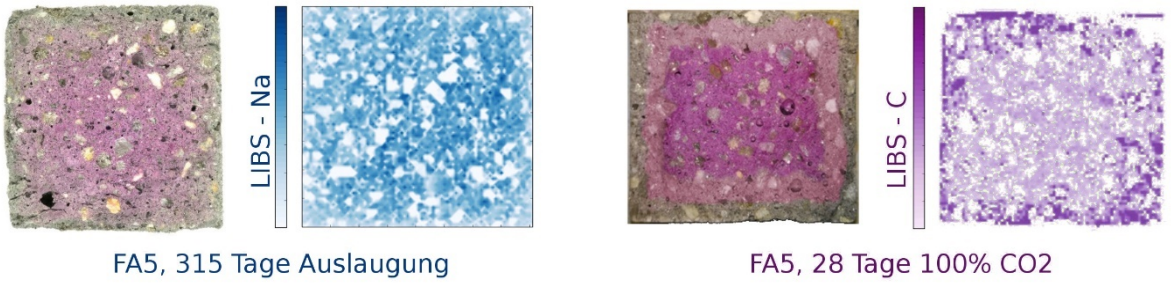


Abb. 7. Ermittlung der Auslaugungsfront und Carbonatisierungsfront mittels LIBS Analyse und Phenolphtalein-Test.

Für die chloridbeaufschlagten Proben wurde die qualitative Verteilung des Chlorids und des Eisens in der Stahlabdruckfläche ermittelt. Eisen lässt sich an den Stellen, an denen Korrosion stattgefunden hat bzw. Korrosionsprodukte gegeben sind nachweisen. Der höchste Chloridgehalt ist ebenfalls in der Umgebung der Korrosionsprodukte zu finden. Dies impliziert, dass der kritische, Korrosion auslösende Chloridgehalt (identifiziert in den nächsten AP5 und AP10), der aus dem Pulver aus der gesamten Stahlabdruckfläche stammt, eine konservative Untergrenze repräsentiert.

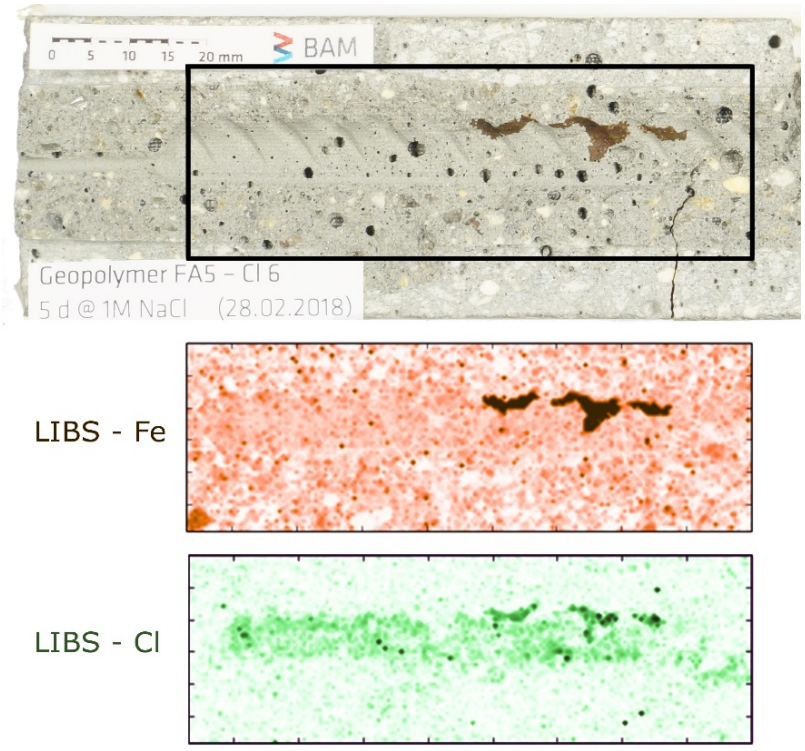


Abb. 8. Qualitative Chlorid- und Eisenverteilung nach Chloridbeaufschlagungsexperiment von bewehrten Probekörpern.

Chloridbindung

Die Chloridbindungskapazität der Geopolymermörtel wurde an ausgehärteten unbewehrten Mörtelproben beurteilt. Scheiben mit den Maßen 40 mm × 40 mm × ~ 5 mm wurden aus unbewehrten Geopolymermörtelprismen geschnitten und in 1 M NaCl-Lösung vollgetaucht (Flüssigkeit/Feststoff Verhältnis ~ 3 dm^3/kg). In vorbestimmten Intervallen wurden immer mindestens drei Scheiben aus der Lösung entfernt, gemahlen und die Pulver wurden auf den Gesamtchloridgehalt und den Gehalt an freiem (wasserlöslichem) Chlorid analysiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 9 gezeigt.

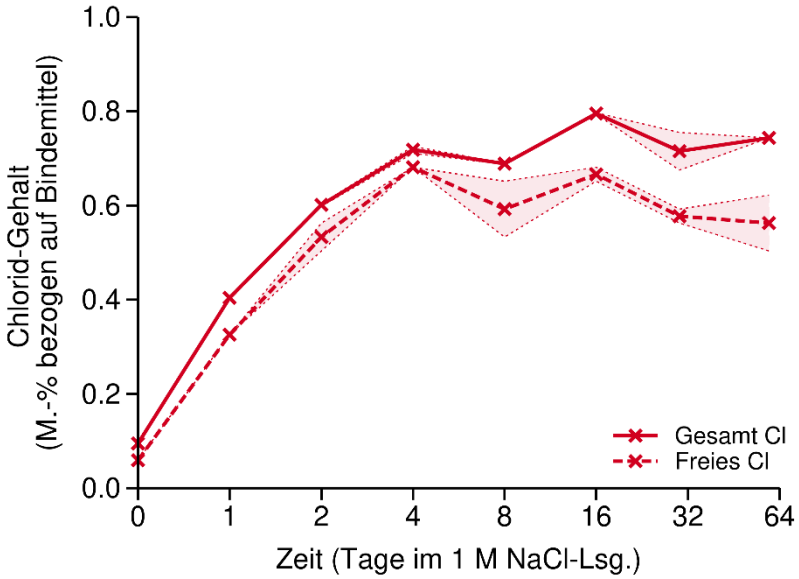


Abb. 9. Gesamt- und Freier-(wasserlöslicher) Chloridgehalt in Geopolymermörtel bei Beaufschlagung in der 1 M NaCl-Lösung.

Die Sättigung wurde offensichtlich nach 4 bis 16 Tagen erreicht, als der Mörtel ~ 0,7–0,8 M.-% Cl, bezogen auf das Bindemittel, enthielt. Der Unterschied zwischen dem gesamten- und freiem (wasserlöslichem) Chloridgehalt stellt die Chloridbindung dar. Der gebundene Chloridgehalt, nimmt nach vier Tage NaCl-Exposition leicht zu. Die identifizierte Chloridbindungskapazität (d.h. das Verhältnis von gebundenem Chloridgehalt zum Gesamtchloridgehalt) liegt zwischen 5% nach 4 Tagen und 24% nach 59 Tagen.

Diese Werte können mit der Chloridbindungskapazität von Portlandzementbetonen und -pasten im Bereich von ~ 30–60% M.-% Cl, bezogen auf das Bindemittel (Noushini, et al., 2019; Trejo, et al., 2018) verglichen werden. Hierbei ist festzustellen, dass die Chloridbindungskapazität der Geopolymermörtel erheblich niedriger ist, als die typischen Werte für portlandzementbasierte Materialien. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Unterschieden zwischen der Zusammensetzung von Mikrostruktur und Materialphasen von Materialien mit niedrigem Ca-Gehalt, wie diese alkaliaktivierte Flugasche–basierte Geopolymermischung, und hydratisierten Portlandzementen. Die Ca-armen Geopolymere weisen im Allgemeinen eine zeolithaltige, aber amorphe Struktur mit einen negativ geladenem Rückgrat auf (Palomo, et al., 2004; Provis, et al., 2005; Greiser, et al., 2018). Diese Struktur kann verschiedene Kationen aufnehmen, jedoch keine negativ geladenen Cl^- Ionen anziehen (Osio-Norgaard & Srubar III, 2019). Im Gegensatz dazu enthalten hydratisierte Portlandzemente und alkaliaktivierte Schlacken üblicherweise erhebliche

Mengen geschichteter Doppelhydroxide (AFm-Phasen und/oder Hydrotalcit ähnliche Phasen), die aus positiv geladenen Schichten bestehen, die Anionen wie Cl^- aufnehmen und austauschen können (Balonis, et al., 2010; Myers, et al., 2015; Ke, et al., 2017).

Die Chloridbindungskapazität des hier untersuchten Geopolymermörtels ist höher als das was Castel et al. (Noushini, et al., 2019) für Betone auf der Basis einer alkaliaktivierten Flugasche/Hüttensandmischung (Chloridbindungskapazität 1 bis 8%) berichtet hat. Die Betone unterschieden sich hinsichtlich der Aushärtungsbedingungen, es bestand jedoch kein offensichtlicher Zusammenhang zwischen den Chloridbindungskapazitäten und den Aushärtungsbedingungen. Die Autoren stellten aber hohe Standardabweichungen ihrer Chloridbindungswerte fest. Die Abweichung zwischen den Chloridbindungskapazitäten, die in diesem Projekt identifiziert und die von Castel et al. berichtet wurden, kann zum Teil durch die höhere Temperatur, die in der Arbeit von Castel et al. für die Ermittlung der wasserlöslichen Chloridgehalte benutzt wurde (60 °C bei Castel et al. gegenüber Raumtemperatur in unserer Studie), erklärt werden. Die Abweichung kann aber auch durch mikrostrukturelle Unterschiede zwischen den untersuchten Materialien verursacht worden sein. Welcher dieser Faktoren den größeren Einfluss hat, ist derzeit nicht klar.

2.4. AP4: Extraktion und Analyse der Porenlösungen (Referenzmischung)

Die Porenlösungen der Geopolymer- und CEM-Referenzmörtel wurden durch Auspressen mit der Stahl-Düsenmethode gewonnen. Hierbei wurde ein maximaler Druck von 650 MPa angewendet. Die Standartmörtelprismen wurden manuell zerbrochen und in das Stahlgesenk gegeben. Für den Ausgangswert (der nicht ausgelaugte Geopolymermörtel, FA-Ref) war es nicht möglich, eine Porenlösung nach dem obigen Verfahren zu erhalten, vermutlich weil die Poren trotz einer Lagerung bei 98% relativer Luftfeuchtigkeit nicht gesättigt waren. Tab. 4 zeigt den Trocknungsverlust (freier Wassergehalt) von den ausgehärteten, nicht ausgelaugten CEM- und Geopolymerproben vor dem Auspressen der Porenlösung und von der nicht ausgelaugten CEM-Mörtelprobe nach dem Auspressen der Porenlösung. Aus den Werten ist zu sehen, dass das Auspressen den Trocknungsverlust um einen Prozentpunkt verringert hat und dass der Trocknungsverlust von der ausgehärtete Geopolymer Probe fast so niedrig wie als der der ausgepressten CEM-Probe war, was die Schwierigkeiten beim Porenlösungsauspressen bei dieser Probe erklärt. Wegen dem niedrigen Porenwassergehalt wurde die Referenz Probe vor weiteren Porenlösungsauspressversuchen zerbröselt und 12 Stunden mit Wasser befeuchtet. Anschließend wurde die Porenlösung erfolgreich ausgepresst und ist neben den weiteren Werten in der Tab. 5 als 0-T PL* gesondert gekennzeichnet. Für die ausgelaugte Geopolymermörtel musste der Druck abgelassen und dann wiederholt auf 650 MPa erhöht werden, um eine ausreichende Menge an Porenlösung auspressen zu können.

Die ausgepressten Porenlösungen wurden in einer Spritze gesammelt, der pH-Wert der Lösung unter Verwendung einer pH-Elektrode (kalibriert gegen Standardpufferlösungen) analysiert und die Lösungen dann 1:50 (v/v) mit Reinstwasser verdünnt. Anschließend wurden die chemischen Zusammensetzungen durch optische Plasmaemissionsspektrometrie (ICP-OES[1]) analysiert. Die Porenlösungszusammensetzungen und pH-Werte des CEM-Referenzmörtels und des FA-Geopolymermörtels nach verschiedenen Auslaugungszeiten sind in Tab. 5 wiedergegeben. Die gemessene Werte repräsentieren einen durchschnittlichen Wert über die gesamte Mörtelmasse, d.h. nicht, dass die Bedingungen an der Stahl-Mörtel Grenzfläche daraus abzuleiten sind. Sie dienen

jedoch dazu, allgemeine Veränderungstrends der Porenlösungen während der Auslaugung aufzuzeigen.

Tab. 4. Trocknungsverlust bei 105° C von CEM-Referenz- und Geopolymermörtel nach dem Aushärten und von CEM-Referenzmörtel nach dem Porenlösungsauspressen.

	CEM-Referenzmörtel,		Geopolymermörtel
	Nach Aushärten bei 100 % r. F.	Nach Porenlösung Auspressen	Nach Aushärten, (luftdicht geschlossen)
Trocknungsverlust	7,51 %	6,51 %	6,88 %

In beiden Mörteln ist das Auslaugen von Alkalien zu beobachten. Nach 330 Tagen Auslaugung sind die Konzentrationen von Na und K in der Größenordnung von nur einigen zehn mM. Das Auslaugen ist mit einem signifikanten Abfall des pH-Werts im Geopolymermörtel verbunden, der pH-Wert der CEM-Referenzmörtel ist nach 330 Tagen nur knapp unter 13. Dies hängt vermutlich mit der Pufferwirkung von Portlandit zusammen, der in CEM, aber nicht in FA vorhanden ist. Nach 330 Tage Auslaugen betrug der pH-Wert der Porenlösung aus Geopolymermörtel dennoch 11,4, was ausreicht, um den eingebetteten Stahl vor einer Depassivierung zu schützen.

Zusätzlich wurde festgestellt, dass in beiden Mörteln eine signifikante Schwefel-auslaugung auftritt. Beim Geopolymermörtel stieg die Al-Konzentration während der Auslaugungsperiode deutlich, was möglicherweise auf eine Erhöhung der Löslichkeit der Bindungsphase (d. H. Natriumaluminosilikatgel) des FA-Mörtels hinweisen kann. Dies muss jedoch in zukünftigen Studien verifiziert werden.

Tab. 5. Stoffmengenkonzentration und pH-Wert der Porenlösungen während der Auslaugungsexperimente. Stoffmengenkonzentration gemessen mittels ICP-OES, pH-Wert bestimmt mit pH-Elektrode.

mmol/ dm^3	FA - Geopolymer				CEM - Referenzmörtel			
	0-T PL*	90-T L	200-T L	330-T L	0-T L	90-T L	200-T L	330-T L
pH	***12,32***	***12,31***	***12,20***	***11,36***	**13,94**	***13,24***	***13,66***	***12,97***
Al_2O_3	0,159	0,410	0,738	0,840	0,128	0,260	0,072	0,132
Fe_2O_3	0,003	0,027	0,046	0,047	0,014	0,040	0,002	0,008
CaO	0,345	0,595	0	0	3,743	2,780	0,095	5,813
MgO	0,014	0,086	0,066	0,139	0,312	0,059	0,000	0,037
Mn_2O_3	0	0	0	0	0,001	0	0	0
Na_2O	225,7	56,45	19,88	11,82	149,6	45	16,94	12,65
K_2O	9,631	2,063	1,493	25,69	163,6	0,005	26,84	22,59
SiO_2	75,60	32,52	30,49	11,24	0,667	4,587	0	0,118
SO_3	58,49	7,441	3,746	2,955	12,84	5,973	1,573	1,166

**Pulver Probe, 12 Stunden vor Auspressen mit Wasser befeuchtet, sonst keine Porenlösung auspressbar.*

2.5. AP5: Untersuchung des Korrosionsverhaltens (Referenzmischung)

Die elektrochemische Korrosionsuntersuchungen an Frischmörtelproben wurden durchgeführt, um die Passivschichtbildung an der Bewehrungsstahloberfläche untersuchen zu können. Weitere elektrochemische Untersuchungen wurden während der Experimente mit verschiedenen Belastungskombinationen aus AP 2 durchgeführt, um die Depassivierung der Bewehrungsstäbe zu identifizieren. Es wurden Messungen des freien Korrosionspotentials (E_{corr}) und galvanostatische Pulsmessungen zur Bestimmung des Polarisationswiderstandes (R_p) und des Elektrolytwiderstandes (R_{el}) durchgeführt. Der Übergang des eingebetteten Stahls vom aktiven in den passiven Zustand wurde durch starke Abnahme von E_{corr} und gleichzeitiger Abnahme von R_p (~ < 40 kΩcm^2) identifiziert.

Die galvanostatischen Pulsmessungen (Newton & and Sykes, 1988; Elsener, et al., 1997) an den Mörtelproben erfolgten in einer Drei-Elektroden-Anordnung mit MMO-Gegenelektrode und Ag/AgCl$_{(sat.)}$ Referenzelektrode. Proben, die während der Auslaugungsexperimente oder LeitungswassersSättigung gemessen wurden, wurden vor den Messungen ~ 24 Stunden lang an der Luft getrocknet. Proben, die während der Carbonatisierung- oder der Chloridexpositionsperiode gemessen wurden, wurden unmittelbar nach Beendigung der Exposition in die Messzelle eingebaut. Die Messungen wurden mit einem Gamry Instruments Potentiostat / Galvanostat / ZRA Interface 1000 durchgeführt. Das Gerät war über die geschweißten Edelstahldrähte mit der Arbeitselektrode (Bewehrungsstahl) verbunden. Die Proben wurden während den Messungen teilweise in Leitungswasser eingetaucht (Abb. 10).

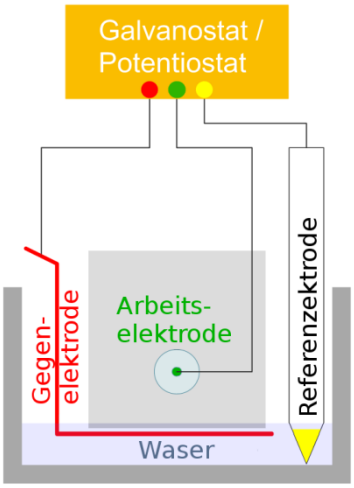


Abb. 10: Schema einer Drei-Elektroden-Anordnung für elektrochemische Pulsmessungen.

Nach Stabilisierung und Aufnahme von E_{corr} wurden die Elektrolyt- und Polarisationswiderstände unter folgenden Bedingungen bestimmt: Δt = 20 s; I = ± (5… 50) µA. Da es immer eine gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen aus anodischen und kathodischen Pulsen gab, werden im weiteren Verlauf nur die Ergebnisse mit anodischen Pulsen gezeigt. Unmittelbar nach den Pulsmessungen in der Dreielektrodenzelle wurden die Proben wieder den entsprechenden Expositions-bedingungen ausgesetzt. Zusätzliche E_{corr} Messungen wurden täglich während der Chloridexposition mit einem Voltmeter und einer Ag/AgCl$_{(sat.)}$ Referenzelektrode, die in die 1 M NaCl-Lösung getaucht wurde, durchgeführt.

Passivschichtbildung während Aushärtung bei Labortemperatur

Ergebnisse von Potentialmessungen und galvanostatischen Pulsmessungen für Frischmörtelproben sind in den Abb. 11–Abb. 13 dargestellt. Die Passivschichtbildung wurde während des Aushärtens bei Laborbedingungen (23° C, 55% RH, bedeckte Proben) für zwei wasserglasaktivierten Geopolymerformulierungen und eine CEM-Referenz Mischung untersucht. Der in Abb. 11 dargestellte Potentialverlauf verdeutlicht, dass die Passivschichtbildung bei den Bewehrungsstäben in den zwei untersuchten Geopolymermörtel (Mischzusammensetzung von FA D ist in der Tab. 7 wiedergegeben) im Vergleich zu den Bewehrungsstählen im Zementmörtel deutlich verzögert abläuft. Dies ist bedingt durch die deutlich langsamere Alkalireaktion der Flugasche in den Geopolymeren bei Labortemperatur im Vergleich zu der relativ schnell fortschreitenden Zementhydratation im CEM-Mörtel.

Trotz der längeren Aushärtungszeiten der Geopolymere zeigen alle Proben nach dem Aushärten freie Korrosionspotentiale (E_{corr}) im Bereich von 0–100 mV und Polarisationswiderstände (R_p) im Bereich von 60–90 kΩ cm^2. Diese Werte stimmen mit Literaturdaten und unseren Erfahrungen überein und weisen darauf hin, dass der Stahl in allen Mörteln, Geopolymer- (FA und D) und Referenzzementmörtel (CEM), während des Aushärtens einen passiven Zustand erreicht hat. Die Elektrolytwiderstände (R_{el}) nach dem Aushärten für die Zementmörtelproben sind deutlich höher als die der Geopolymermörtel. Das ist wahrscheinlich auf die feinere Porenstruktur und möglicherweise auch eine geringere Ionenstärke im Zementmörtel zurückzuführen.

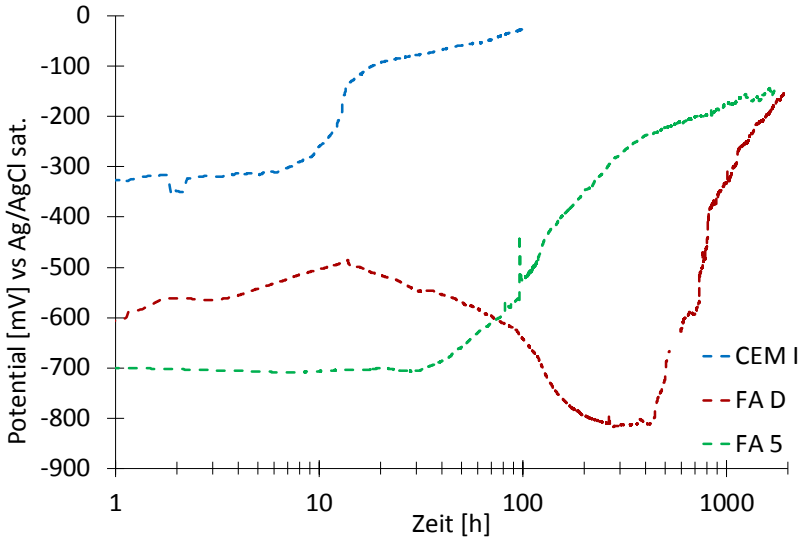


Abb. 11: Freies Korrosionspotential von Betonstahl während des Aushärtens von zwei verschiedenen bewehrten Geopolymermörteln und einem Zementmörtel bei Labortemperatur.

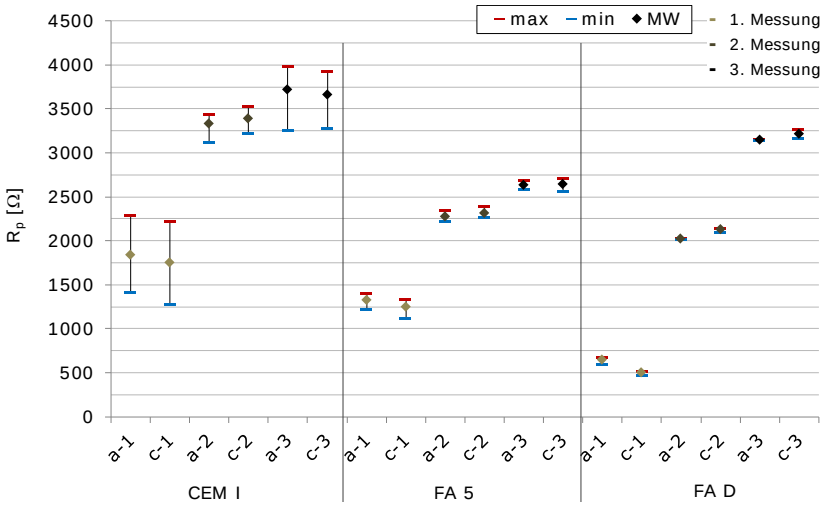


Abb. 12: Polarisationswiderstand von Betonstahl während des Aushärtens von zwei verschiedenen bewehrten Geopolymermörteln und einem Zementmörtel bei Labortemperatur.

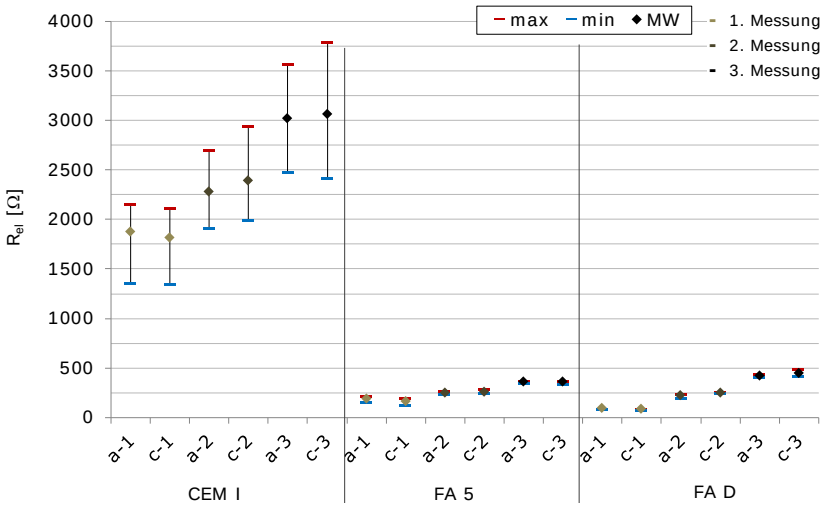


Abb. 13: Elektrolyt Widerstand von Betonstahl während des Aushärtens von zwei verschiedenen bewehrten Geopolymermörteln und einem Zementmörtel bei Labortemperatur.

Referenz

Die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen an Referenzproben (Konstantklimalagerung bei 21° C und 98% RH für 700 Tagen) sind in den Abb. 14–Abb. 16 dargestellt. E_{corr}, R_p und R_{el} nahmen während des Beobachtungszeitraums stetig zu. E_{corr} stieg von ~ 50 mV auf ~ 150 mV (Abb. 12), R_p stieg von ~ 60 kΩ cm^2 auf ~ 75 kΩ cm^2 (Abb. 13) und R_{el} stieg von ~ 100 Ω auf ~ 150-200 Ω (Abb. 14). Die Ergebnisse zeigen eindeutig

einen passiven und stabilen Zustand des Bewehrungsstahles und keine Anzeichen von Korrosion. Der langsame Anstieg von R_{el} zeigt eine fortschreitende Reaktion im Mörtel an.

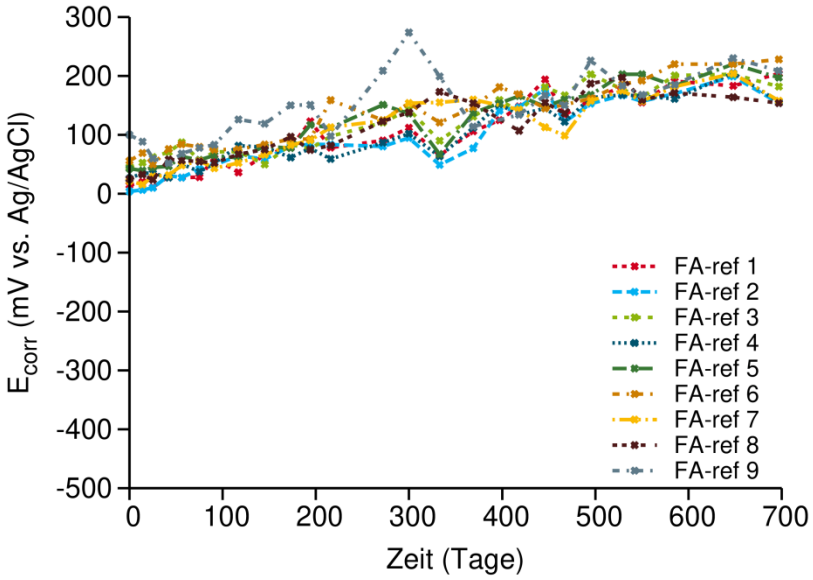


Abb. 14: Freies Korrosionspotential von Betonstahl im bewehrten Geopolymermörteln während Konstantklimalagerung für 700 Tage.

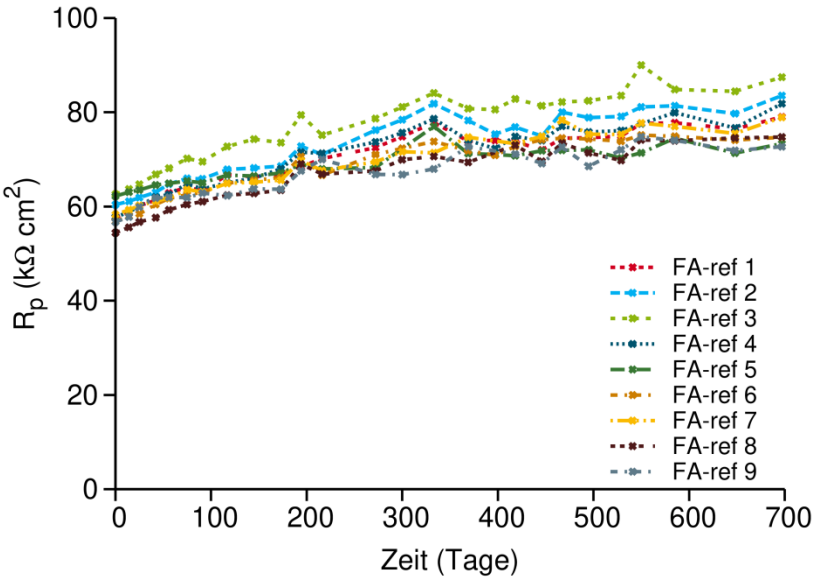


Abb. 15: Polarisationswiderstand von Betonstahl im bewehrten Geopolymermörteln während Konstantklimalagerung für 700 Tage.

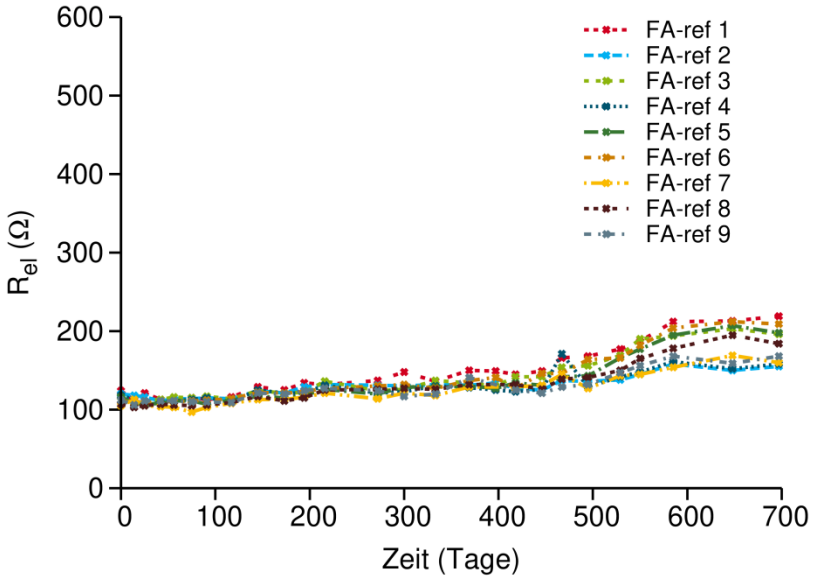


Abb. 16: Elektrolytwiderstand von bewehrten Geopolymermörteln während Konstantklimalagerung für 700 Tage.

Auslaugung

Die Abb. 17 bis Abb. 22 zeigen die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen während der Auslaugungsexperimente. Für den CEM-Mörtel blieb E_{corr} weitestgehend konstant (mit einigen Schwankungen im Bereich von ~ 10-130 mV), für den FA-Geopolymermörtel ist ein langsamer Anstieg von ~ 35 mV auf ~ 220 mV zu beobachten, Abb. 17. Der Elektrolytwiderstand des FA-Mörtels (Abb. 17) und der Polarisationswiderstand des Stahls im FA-Mörtel (Abb. 19) nahmen während der Auslaugung stetig zu, obwohl der R_{el} von FA (Abb. 21) immer niedriger als der R_{el} von CEM (Abb. 22) war. Der Grund für den starken Anstieg des R_{el} Wertes von CEM-Mörtel zu Beginn der Auslaugung und der Rückgang bei Änderung der Auslaugungsbedingungen vom wöchentlichen VE-Wasseraustausch zum kontinuierlichem VE-Wasserdurchfluss ist nicht klar. Der Befund kann zum Teil erklärt werden mit einer Art Deckschicht, die sich an der Probenoberfläche während der Auslaugung unter wöchentlichem Wasserwechsel gebildet hat und vor der Probenumlagerung in den Behälter mit der Durchflussanlage entfernt wurde. R_p von Stahl in beiden Mörteln blieb im Wesentlichen ähnlich (annähernd konstantbei 60–70 kΩ cm^2 für CEM; angestiegen von ~ 60 bis ~ 100 kΩ cm^2 für FA), was zusammen mit den gemessenen E_{corr} Werten auf einen stabilen passiven Zustand des Bewehrungsstahls in beiden Mörteln hinweist.

Die Messergebnisse zeigen, dass das Auslaugen für 330 Tage in entionisiertem Wasser keinen korrosionsinduzierenden pH-Wert-Abfall in keinem der beiden Mörtel verursachte. Diese Schlussfolgerung wurde durch Sichtprüfung der Bewehrungsstäbe nach der Auslaugung bestätigt (Abb. 23). Die Stähle in beiden Mörteln weisen keine Anzeichen von Korrosion auf. Dies bedeutet, dass die Geopolymermörtel die eingebetteten Bewehrungsstäbe während des Beobachtungszeitraums von 330 Tagen unter starken Auslaugungsbedingungen schützen konnte.

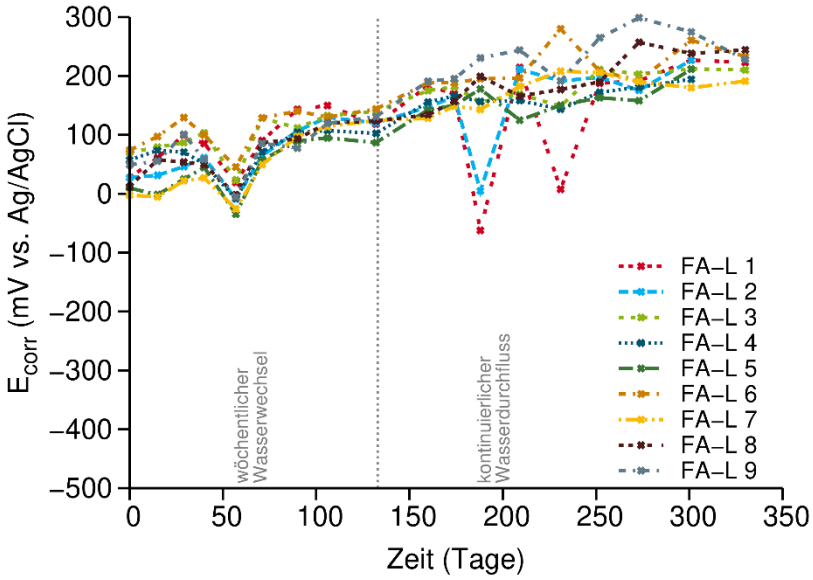


Abb. 17: Freies Korrosionspotential von Betonstahl während der Auslaugung von bewehrten Geopolymermörtelproben im entionisierten Wasser.

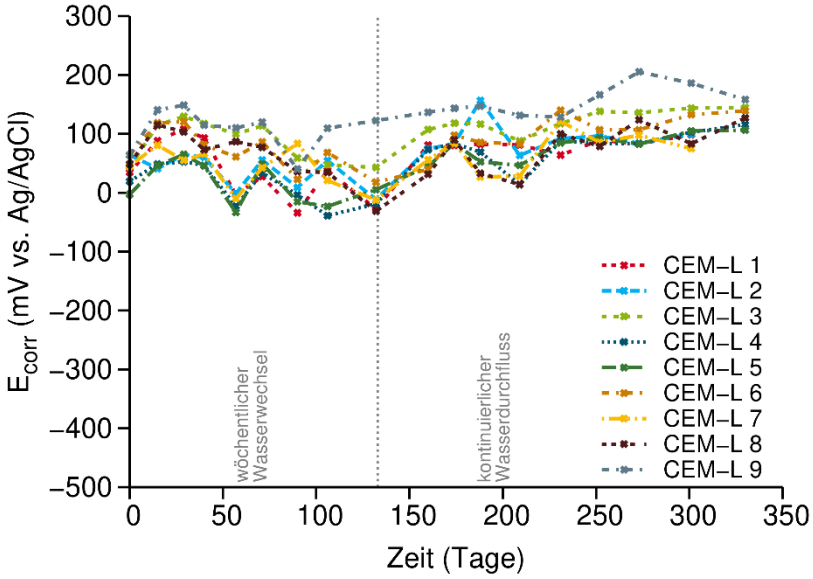


Abb. 18: Freies Korrosionspotential von Betonstahl während der Auslaugung von bewehrten Zementmörtelproben im entionisierten Wasser.

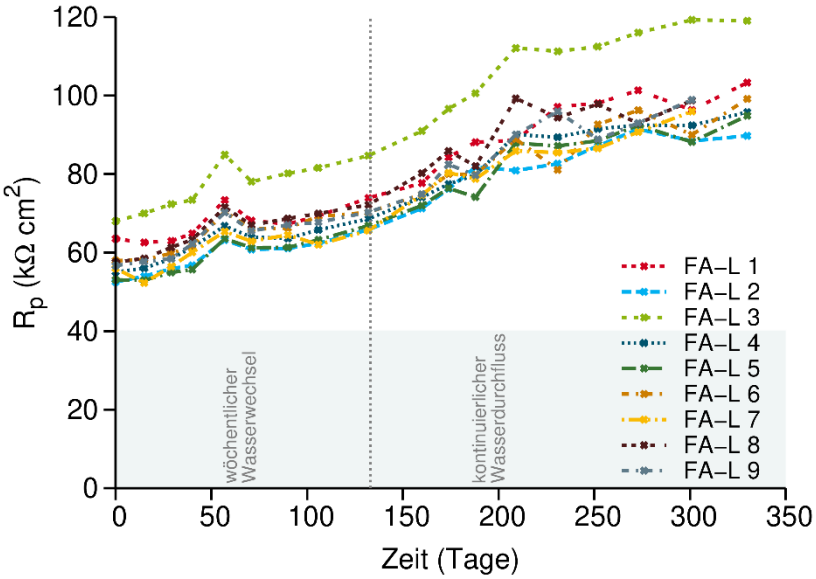


Abb. 19: Polarisationswiderstand von Betonstahl während der Auslaugung von bewehrten Geopolymermörtelproben im entionisierten Wasser.

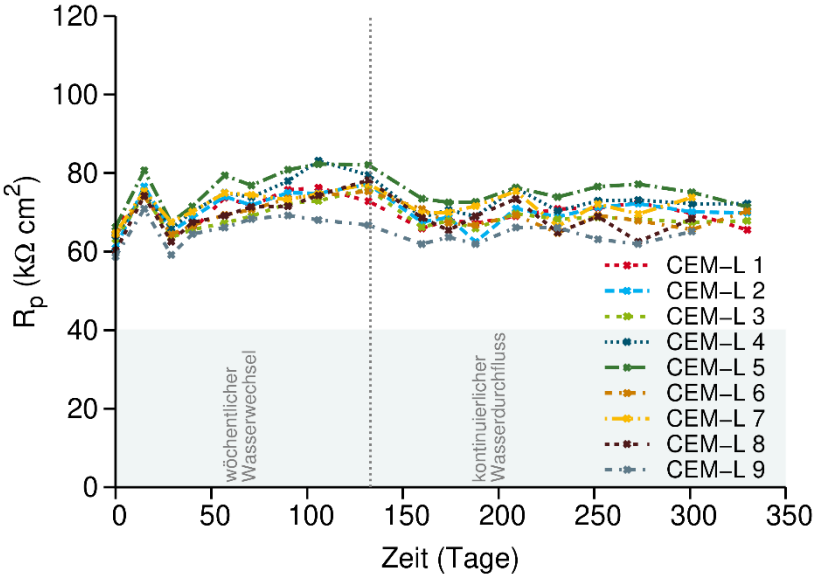


Abb. 20: Polarisationswiderstand von Betonstahl während der Auslaugung von bewehrten Zementmörtelproben im entionisierten Wasser.

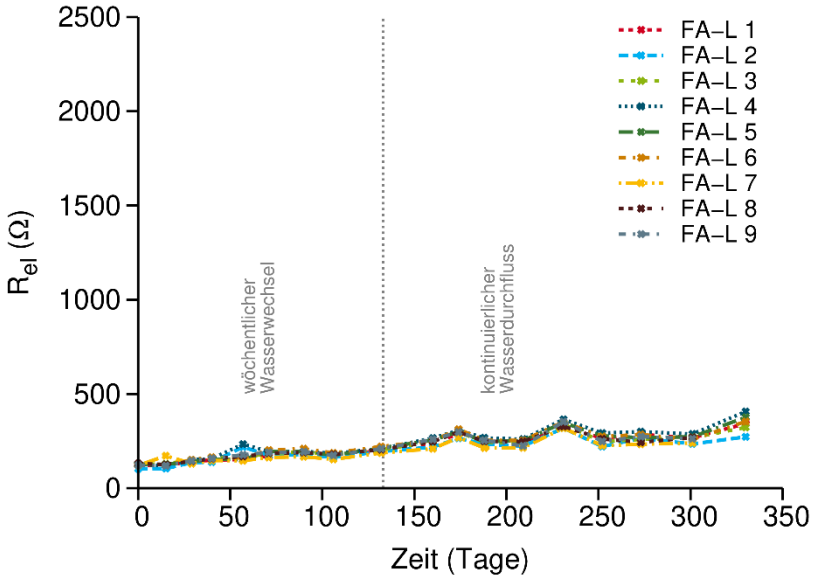


Abb. 21: Elektrolytwiderstand von bewehrten Geopolymermörtelproben während der Auslaugung im entionisierten Wasser.

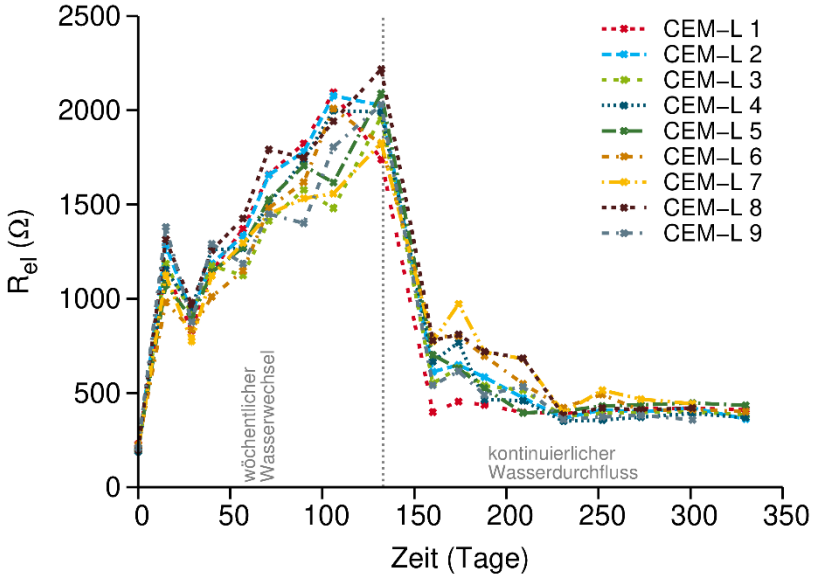


Abb. 22: Elektrolytwiderstand von bewehrten Zementmörtelproben während der Auslaugung im entionisierten Wasser.

Abb. 23: Repräsentative Proben nach 330 Tagen Auslaugung in voll-entionisiertem Wasser. CEM-Referenzmörtel (oben) und Geopolymermörtel (unten).

Chlorideintrag

Vor der Chloridbeaufschlagung wurden die Proben 7 Tage mit Leitungswasser gesättigt. Die Sättigung und der anschließende Chlorideintrag, d.h. das teilweise Eintauchen in die 1 M NaCl-Lösung, verursachte eine Abnahme von E_{corr} um ~ 100–200 mV bei Geopolymermörtel (Abb. 24) und bis zu 300 mV bei CEM-Referenzmörtel (Abb. 25) und eine Abnahme von R_p um ~ 20–40 kΩcm^2 (Abb. 26 und Abb. 27). Die Aufnahme von Wasser während der Sättigung hat eine Abnahme des Elektrolytwiderstands R_{el} um ~ 300 Ω verursacht (Abb. 28 und Abb. 29). Die Chloridbeaufschlagung hat bei den Geopolymerproben keine weitere Abnahme von E_{corr} verursacht, außer für zwei Proben, die innerhalb von wenigen Tagen nach Chloridbeaufschlagung depassiviert waren (wahrscheinlich wegen einer Inhomogenität in der Porenstruktur, die einen direkten Weg für Chloride bis zur Stahloberfläche ermöglicht hat). Der E_{corr} bei den anderen Geopolymerproben ist bis zur plötzliche Depassivierung eher konstant geblieben. Bei den CEM-Referenzproben ist E_{corr} nach Chlorideintrag weiter um ca. -100 mV gesunken und dann bis zur Stahldepassivierung etwa konstant geblieben. Die Zunahme des R_{el} zeigt eine fortschreitende Hydratation der CEM-Referenzproben an. Die Unstetigkeiten von E_{corr} bei der Probe CEM-Cl 1 treten immer nach der galvanostatischen Pulsmessung auf und sind wahrscheinlich durch die Umlagerung zwischen Messzelle und Expositionsbedingungen in Kombination mit Potentialstörungen einer geschwächten Probe durch die Pulsmessung verursacht.

Die Stahldepassivierung bei dem reinen Chlorideintrag an Geopolymermörtel dauerte bis zu 370 Tage und bis zu 241 Tage bei dem CEM-Referenzmörtel (beide mit Mörteldeckung von 7 mm). Bei allen Probekörpern, die depassiviert waren, wurde durch Sichtprüfung an den geteilten Mörtelprismen und den eingebetteten Stahlbewehrungsstäben Korrosionsprodukte gefunden, die bestätigen, dass Korrosion initiiert wurde. In den meisten Geopolymermörtelproben wurden die Korrosionsprodukte neben den Schweißverbindungen zwischen dem Bewehrungsstahl und den Edelstahldrähten gefunden, eine Diskussion hierzu erfolgt nachfolgend.

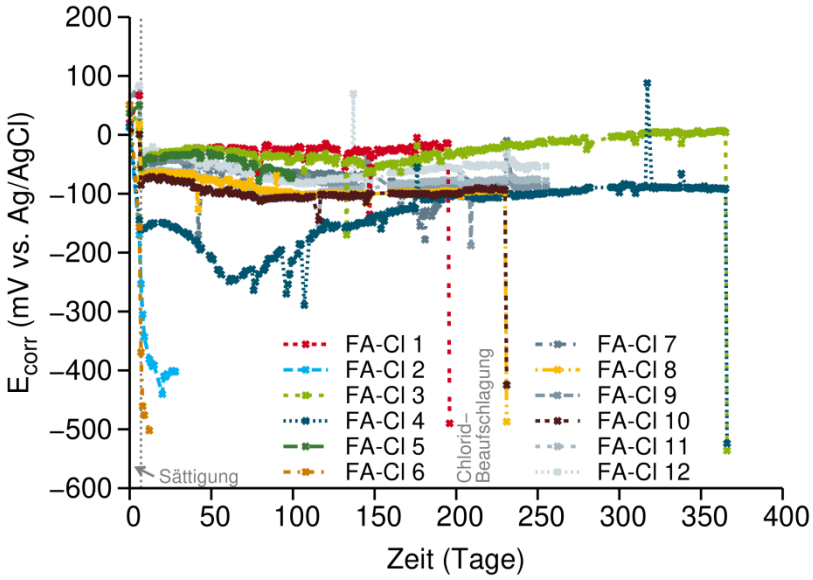


Abb. 24: Freies Korrosionspotential von Betonstahl in Geopolymermörtel während Chloridbeaufschlagung in 1 M NaCl-Lösung.

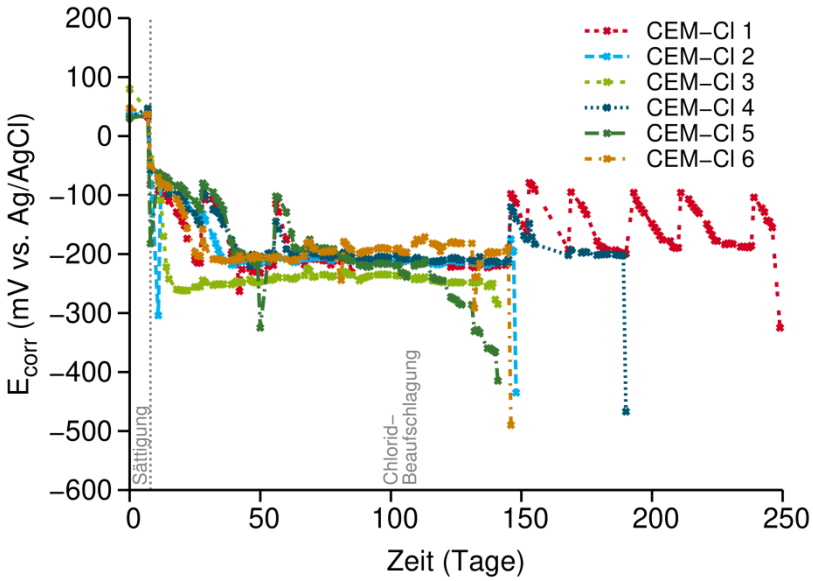


Abb. 25: Freies Korrosionspotential von Betonstahl in CEM-Referenzmörtel während Chloridbeaufschlagung in 1 M NaCl-Lösung.

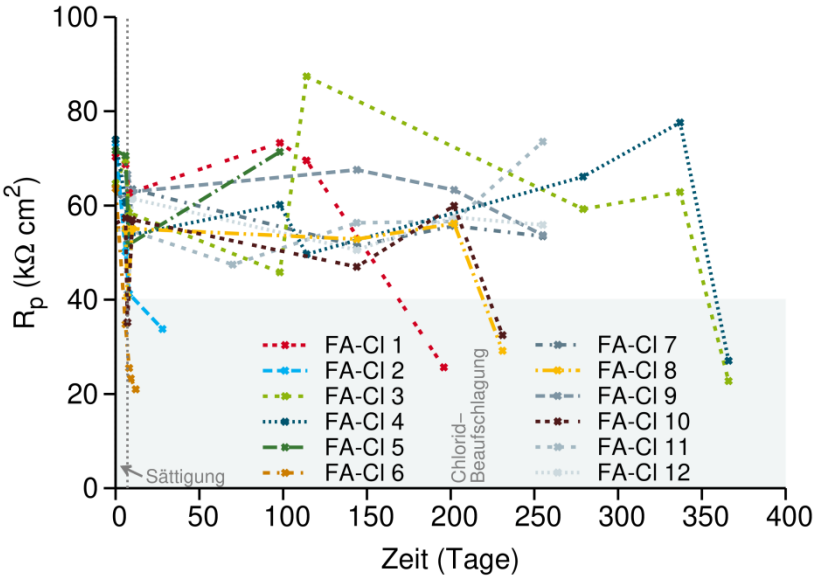


Abb. 26: Polarisationswiderstand von Betonstahl in Geopolymermörtel während Chloridbeaufschlagung in 1 M NaCl-Lösung.

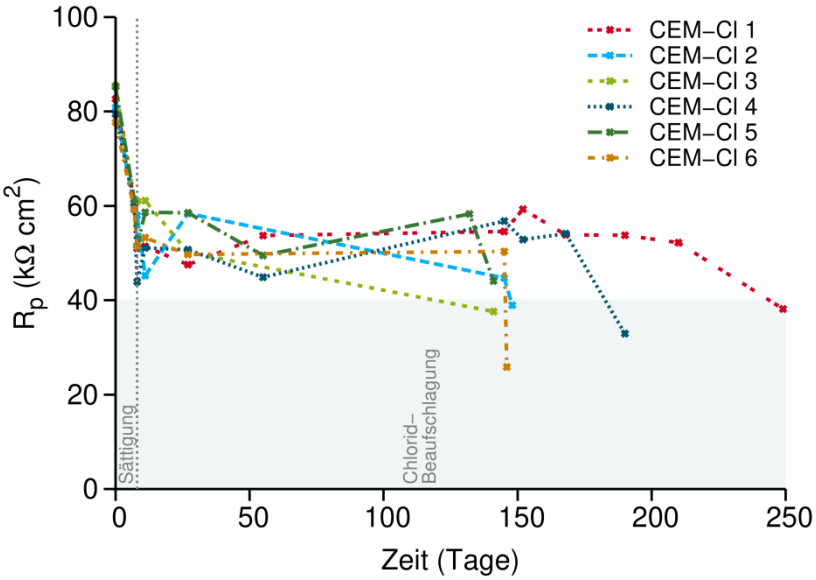


Abb. 27: Polarisationswiderstand von Betonstahl in CEM-Referenzmörtel während Chloridbeaufschlagung in 1 M NaCl-Lösung.

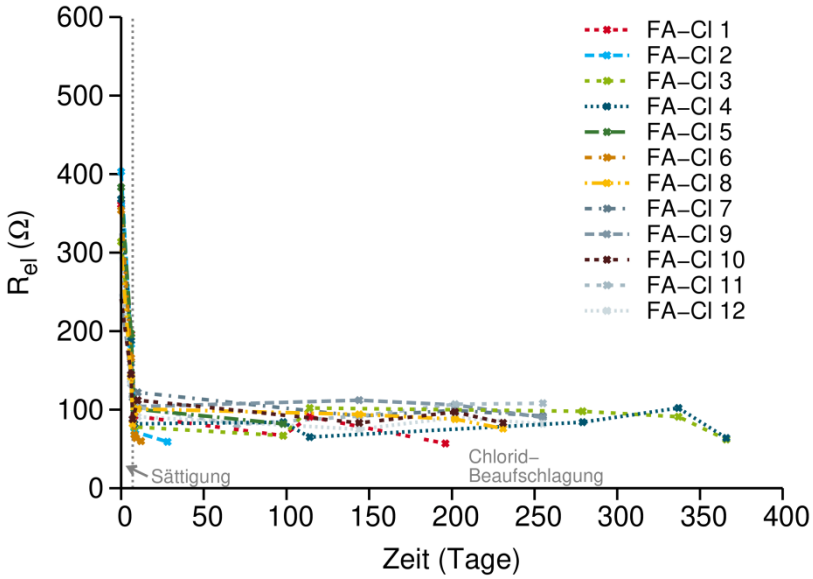


Abb. 28: Elektrolytwiderstand von Geopolymermörtel während Chloridbeaufschlagung in 1 M NaCl-Lösung.

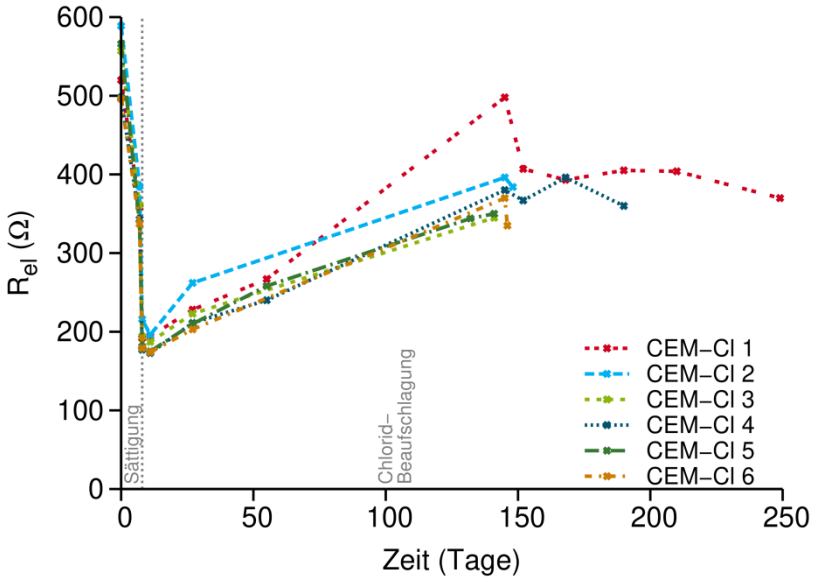


Abb. 29: Elektrolytwiderstand von CEM-Referenzmörtel während Chloridbeaufschlagung in der 1 M NaCl-Lösung.

Auslaugung + Chlorideintrag

Die Auslaugung verursachte einen Anstieg von E_{corr} um ca. 100 mV, was durch den Verlust von Natriumionen aus dem Geopolymermörtel und einem abnehmenden pH-Wert erklärt werden kann (Abb. 30). Während der Auslaugungsperiode zeigte R_p einige Schwankungen, änderte sich jedoch nicht systematisch, was darauf hinweist, dass das Auslaugen keine

signifikanten Änderungen des Zustands der Stahloberfläche induzierte (Abb. 31). Wie erwartet führte das Auslaugen zu einer signifikanten Reduktion von R_{el} um ~ 250 Ω, was auf eine Wassersättigung der Probe hinweist und eine bessere Leitfähigkeit impliziert (Abb. 32). Bei fortgesetzter Chloridexposition sank der E_{corr} auf Werte um -50 mV und R_{el} ist weiter auf Werte um 100 Ω abgefallen. Die Bewehrunsstahldepassivierung in der 1 M NaCl-Lösung dauerte bis zu 34 Tagen.

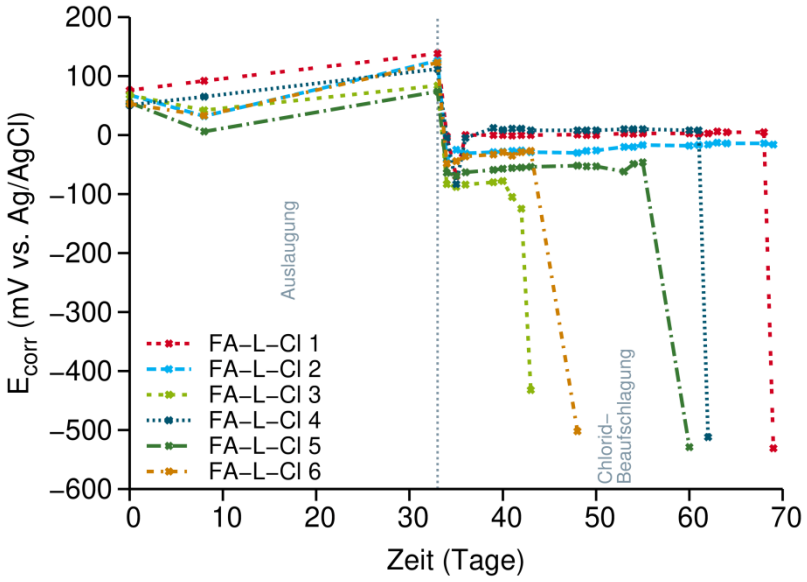


Abb. 30: Freies Korrosionspotential von Betonstahl in Geopolymermörtel während Auslaugung für 33 Tage und anschließende Chloridbeaufschlagung in der 1 M NaCl-Lösung.

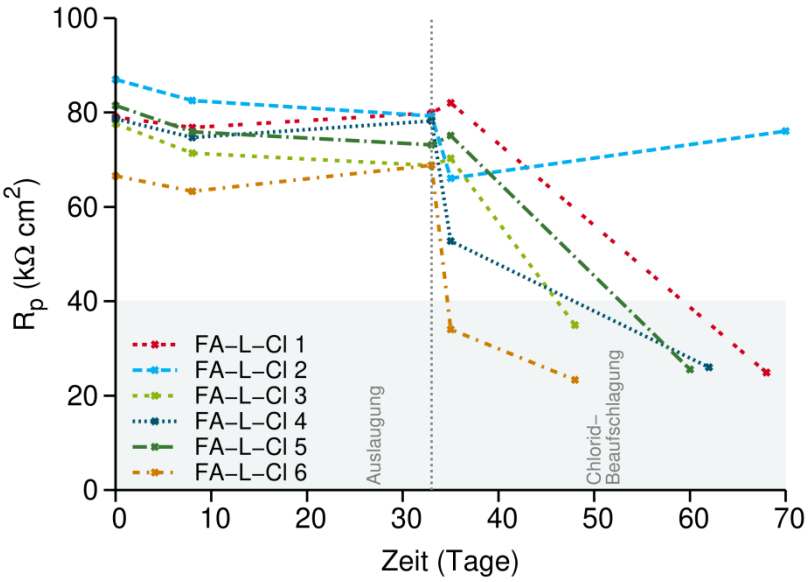


Abb. 31: Polarisationswiderstand von Betonstahl in Geopolymermörtel während Auslaugung für 33 Tage und anschließende Chloridbeaufschlagung in der 1 M NaCl-Lösung.

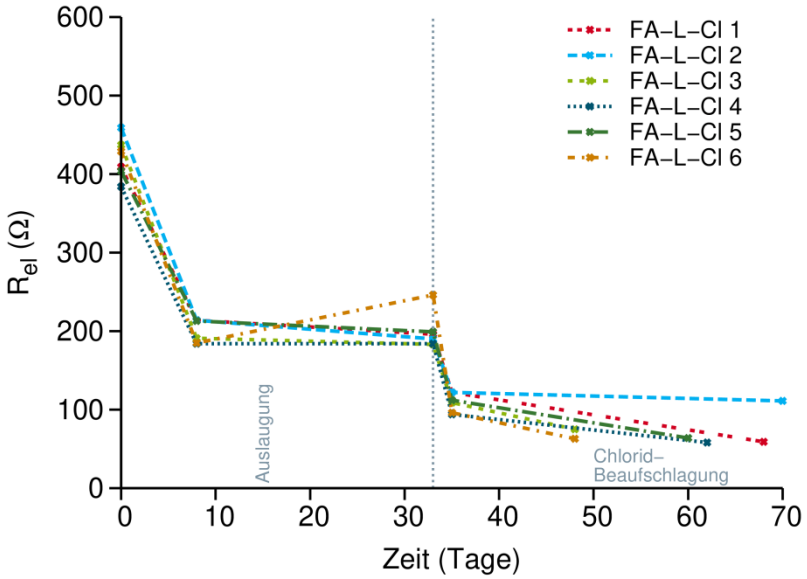


Abb. 32: Elektrolytwiderstand von Geopolymermörtel während Auslaugung für 33 Tage und anschließende Chloridbeaufschlagung in der 1 M NaCl-Lösung.

Auslaugung + natürliche Carbonatisierung + Chlorideintrag

Die natürliche Carbonatisierung bei 65% relativer Luftfeuchte bei der Probenreihe FA-L-Cl bewirkte einen erheblichen Anstieg von R_{el}, der mit dem Verlust von Wasser aus dem Mörtel während Carbonatisierung zusammenhängt (Abb. 35). Parallel dazu stieg E_{corr} moderat um ~ 100 mV (Abb. 33) und R_p um ~ 20 kΩ cm^2 (Abb. 34).

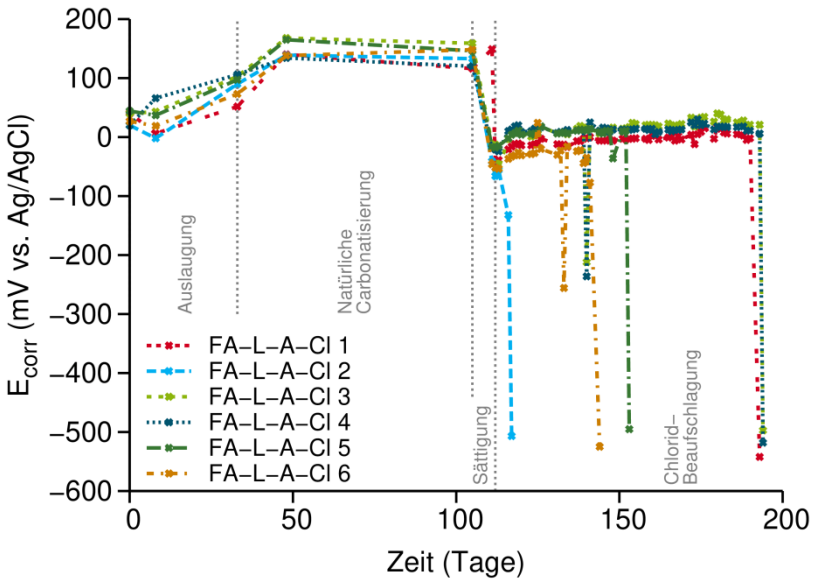


Abb. 33: Freies Korrosionspotential von Betonstahl in Geopolymermörtel während Auslaugung für 33 Tage, anschließende natürliche Carbonatisierung für 72 Tage und Chloridbeaufschlagung in der 1 M NaCl-Lösung.

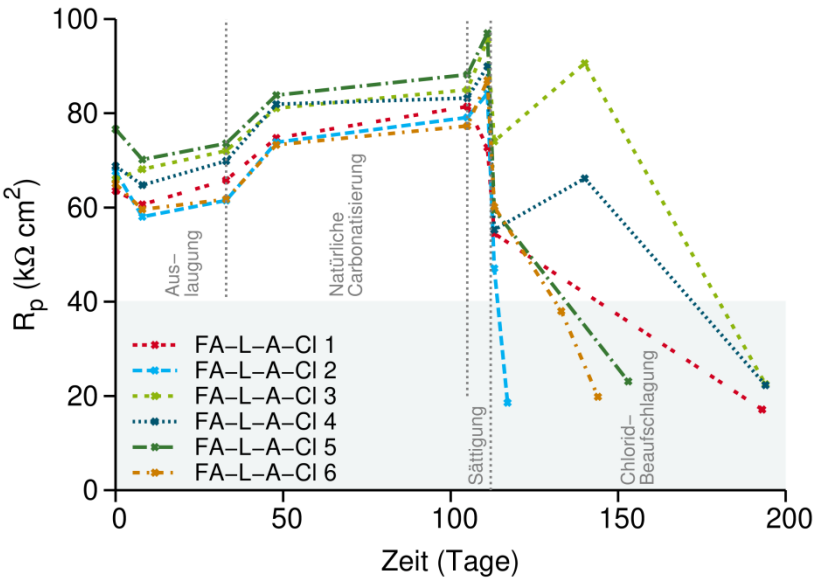


Abb. 34: Polarisationswiderstand von Betonstahl in Geopolymermörtel während Auslaugung für 33 Tage, anschließende natürliche Carbonatisierung für 72 Tage und Chloridbeaufschlagung in der 1 M NaCl-Lösung.

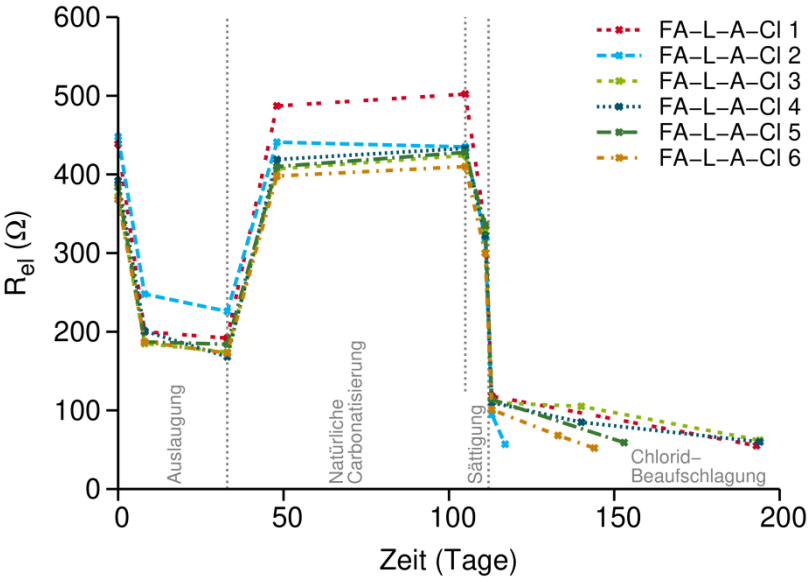


Abb. 35: Elektrolytwiderstand von Geopolymermörtel während Auslaugung für 33 Tage, anschließende natürliche Carbonatisierung für 72 Tage und Chloridbeaufschlagung in der 1 M NaCl-Lösung.

Natürliche Carbonatisierung

Die Abb. 36 bis Abb. 41 zeigen die Entwicklung von E_{corr}, R_p und R_{el} in Geopolymer- und CEM-Referenzmörtel der Probenreihe NC während der natürlichen Carbonatisierung. Für den Zeitraum 0–217 Tage sind keine elektrochemischen Messdaten vorhanden. Die Werte nach Aushärtung, bevor die Exposition gegenüber den natürlichen

Carbonatisierungsbedingungen begann, sind als Mittelwerte mit Standartabweichungen wiedergegeben. Diese Ausgangswerte wurden an Probekörpern der Versuchsreihe AC-Cl gemessen, die die gleiche Mischungs- und Aushärtungsbedingungen wie die Proben der Reihe NC hatten. Der gemessene E_{corr} (Abb. 36) von Geopolymermörtelproben nimmt leicht zu von ca. -250 mV auf -150 mV über den Carbonatisierungszeitraum von 300–650 Tagen, was aber kein Anzeichen für eine Bewehrungsstahldepassivierung darstellt. Der R_p Wert für Geopolymermörtel (Abb. 38) bleibt über den gesamten Beobachtungszeitraum über ca. 40 kΩ cm^2 und zeigt ab 400 Tagen Carbonatisierung einen steigenden Trend, was aber kein Anzeichen für Depassivierung ist. Der R_{el} zeigt keinen klaren Trend (Abb. 40), in den ersten ca. 360 Tagen nimmt er leicht ab und danach leicht zu. Der E_{corr} von CEM-Referenzproben (Abb. 37) beginnt nach ca. 300–400 Tagen abzunehmen, was ein Zeichen dafür ist, dass die Carbonatisierungsfront die Bewehrung erreicht hat und der *pH*-Wert im Zementmörtel abnimmt. Dementsprechend ändert sich auch der R_p Wert (Abb. 39), in dem Zeitraum 300–650 Tagen nimmt er von ~ 90 kΩ cm^2 auf ~ 60 kΩ cm^2 ab. Der R_{el} (Abb. 41) steigt ständig über den Beobachtungszeitraum, was ein Anzeichen einer Verdichtung der Porenstruktur darstellt. Die Verdichtung der Porenstruktur wird sowohl durch fortschreitende Zementhydratation als auch durch Bildung von Carbonatisierungsprodukten verursacht. Die gemessenen Werte zeigen, dass die natürliche Carbonatisierungs-bedingungen im Zeitraum von fast zwei Jahren keine Korrosion bei den Geopolymermörtelproben ausgelöst haben und auch, im Gegensatz zu den CEM-Referenz Proben, keinen direkten Trend zur Korrosionsinitiierung zeigen, was mit Literaturdaten übereinstimmt (Babaee, et al., 2018). Ungeklärt bleibt, warum bei manchen Geopolymerproben das freie Korrosionspotential bei relativ niedrigen Werten beginnt und auch dort bleibt. Ein Grund hierfür könnte in der Ausfällung von Silikagel aus dem Wasserglas liegen. Sowohl die Aktivatorlösung als auch die Porenlösung können dann eine leicht andere Zusammensetzung und pH-Wert haben und zu einer Abweichung des Bewehrungsstahlpotentials im Mörtel führen. Zur Erklärung dieses Phänomens bedarf es jedoch weiterer Studien.

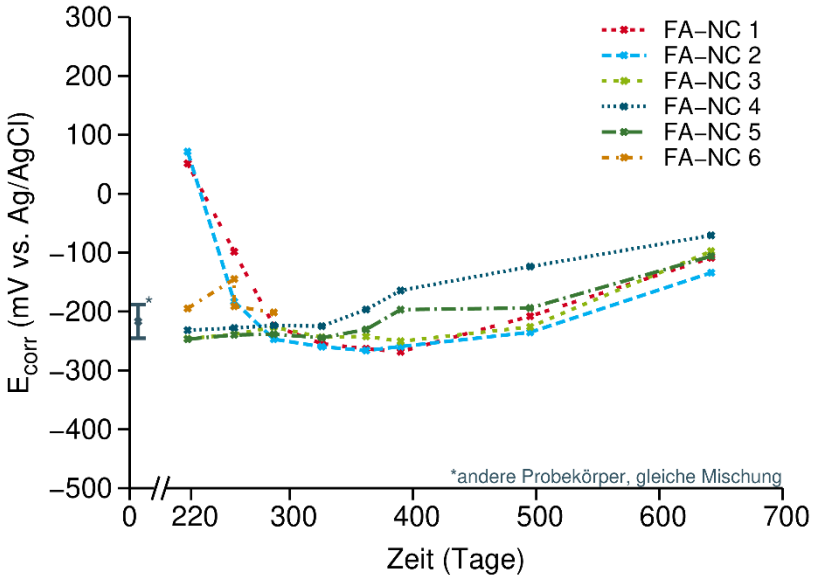


Abb. 36: Freies Korrosionspotential von Betonstahl im Geopolymermörtel während natürlicher Carbonatisierung für 650 Tage. Wert nach Aushärtung gegeben als Mittelwert

mit Standartabweichung, gemessen an anderen sechs Probekörpern aus der gleichen Mischung wie die FA-NC Proben.

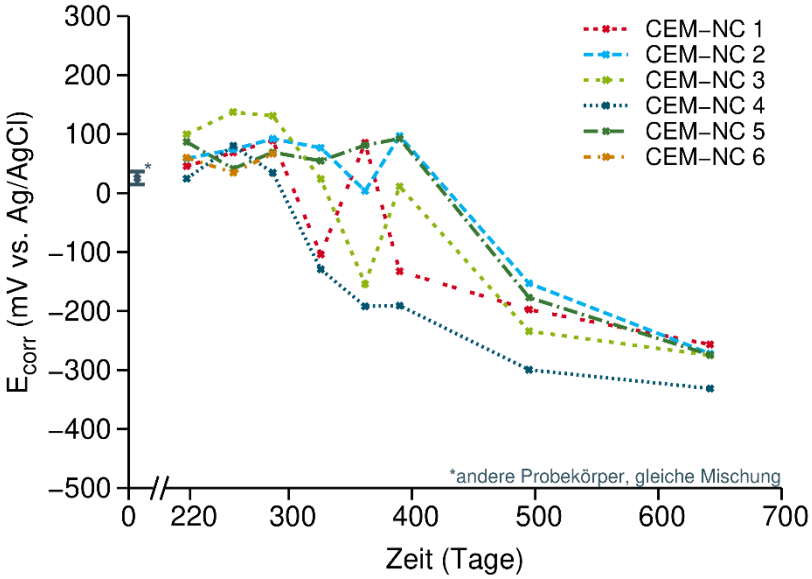


Abb. 37: Freies Korrosionspotential von Betonstahl im CEM-Referenzmörtel während natürlicher Carbonatisierung für 650 Tage. Wert nach Aushärtung gegeben als Mittelwert mit Standartabweichung, gemessen an anderen sechs Probekörpern aus der gleichen Mischung wie die CEM-NC Proben.

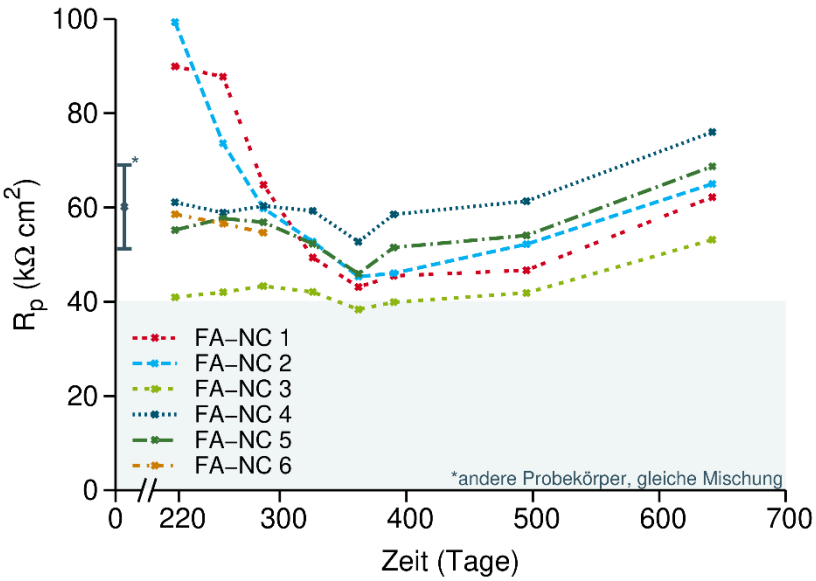


Abb. 38: Polarisationswiderstand von Betonstahl im Geopolymermörtel während natürlicher Carbonatisierung für 650 Tage. Wert nach Aushärtung gegeben als Mittelwert mit Standartabweichung, gemessen an anderen sechs Probekörpern aus der gleichen Mischung wie die FA-NC Proben.

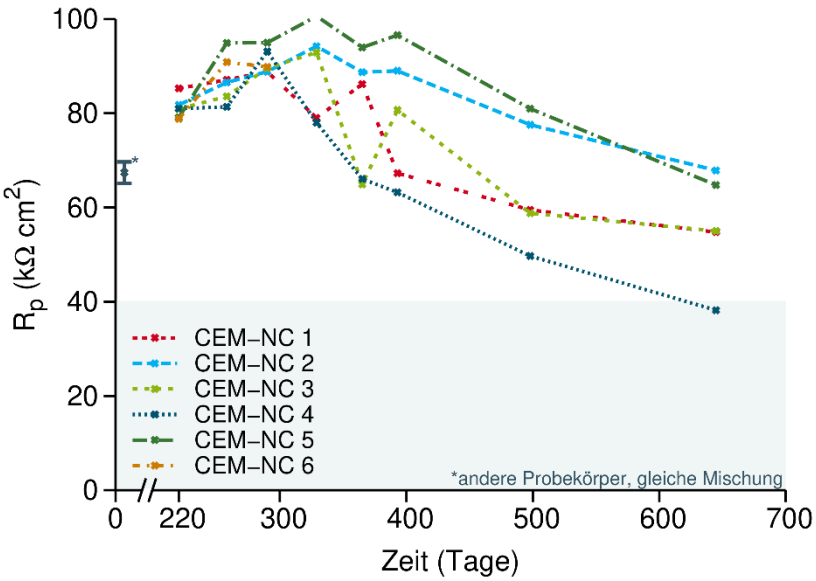


Abb. 39: Polarisationswiderstand von Betonstahl im CEM-Referenzmörtel während natürlicher Carbonatisierung für 650 Tage. Wert nach Aushärtung gegeben als Mittelwert mit Standartabweichung, gemessen an sechs anderen Probekörpern aus der gleichen Mischung wie die CEM-NC Proben.

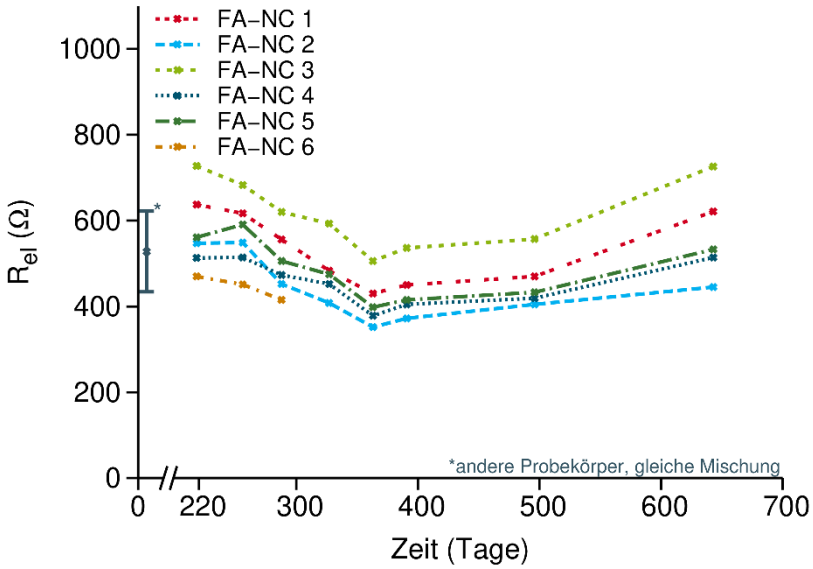


Abb. 40: Elektrolytwiderstand von Geopolymermörtel während natürlicher Carbonatisierung für 650 Tage. Wert nach Aushärtung gegeben als Mittelwert mit Standartabweichung, gemessen an anderen sechs Probekörpern aus der gleichen Mischung wie die FA-NC Proben.

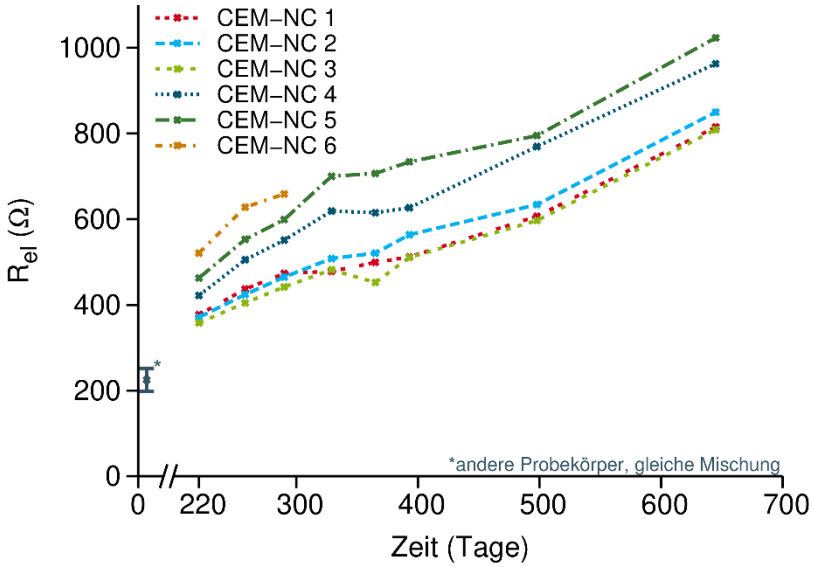


Abb. 41: Elektrolytwiderstand von CEM-Referenzmörtel während natürlicher Carbonatisierung für 650 Tage. Wert nach Aushärtung gegeben als Mittelwert mit Standartabweichung, gemessen an anderen sechs Probekörpern aus der gleichen Mischung wie die CEM-NC Proben.

Carbonatisierung + Chlorideintrag

Die Abb. 42 bis Abb. 47 zeigen die Entwicklung von E_{corr}, R_p und R_{el} in Geopolymer- und CEM-Referenzmörtel der Reihe AC-Cl während der beschleunigten Carbonatisierungsbedingungen (100% CO_2) für 53 Tage und der anschließenden Chloridbeaufschlagung in 1 M NaCl-Lösung. Bereits nach 16 Tagen beschleunigter Carbonatisierung war der R_p Wert sowohl für Geopolymer- als auch für CEM-Referenzmörtel signifikant abgefallen, was auf eine Carbonatisierung des Mörtels und eine Depassivierung der eingebetteten Stahlstäbe hinweist. Trotzdem nahm der E_{corr} nicht signifikant ab und blieb bei Werten um –200 mV, die nicht notwendigerweise eine Depassivierung bedeuten. Der R_{el} Wert für Geopolymermörtel weist einen abnehmenden Trend zu Beginn der Carbonatisierung auf, was auf mikrostrukturelle Veränderungen hinweist, die zu einer Vergröberung der Porenstruktur geführt haben könnten oder auch mit dem Wassersättigungsgrad zusammenhängen können. Nach Umlagerung ins Wasser ist der weitere Abfall von R_{el} durch Sättigung der Mörtelporen mit Wasser verursacht. Der R_{el} Wert für den CEM-Referenzmörtel liegt zu Beginn bei deutlich niedrigeren Werten als der der Geopolymermörtel, was mit der Leitfähigkeit der beiden Mörtel zusammenhängt und wieder auch mit der Probenfeuchte in Verbindung stehen kann. Während der Carbonatisierung nimmt der R_{el} ständig zu, was auf eine fortschreitende Verdichtung der Porenstruktur hinweist. Diese Verdichtung ist wieder sowohl durch die Zementhydratation als auch durch die Bildung von Carbonatisierungsprodukten verursacht. Nach Chloridbeaufschlagung ist der E_{corr} der beiden Mörtel innerhalb von wenigen Tagen abgefallen. Die beschleunigten Carbonatisierungsbedingungen wurden als Probenzerstörend eingestuft und sind in den weiteren Beaufschlagungskombinationen nicht untersucht worden, vgl. (Bernal, et al., 2012). Der kritische, Korrosion auslösende Chloridgehalt wurde für diese Expositionskombination nicht ermittelt, da die Bewehrungsstäbe unrealistisch vorgeschädigt waren.

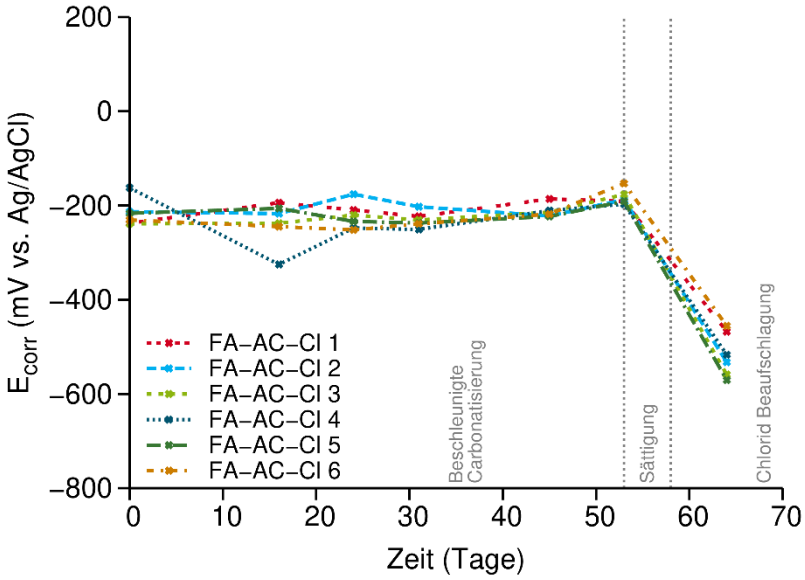


Abb. 42: Freies Korrosionspotential von Betonstahl im Geopolymermörtel während der beschleunigten Carbonatisierung für 53 Tage und anschließender Chloridbeaufschlagung in der 1 M NaCl-Lösung.

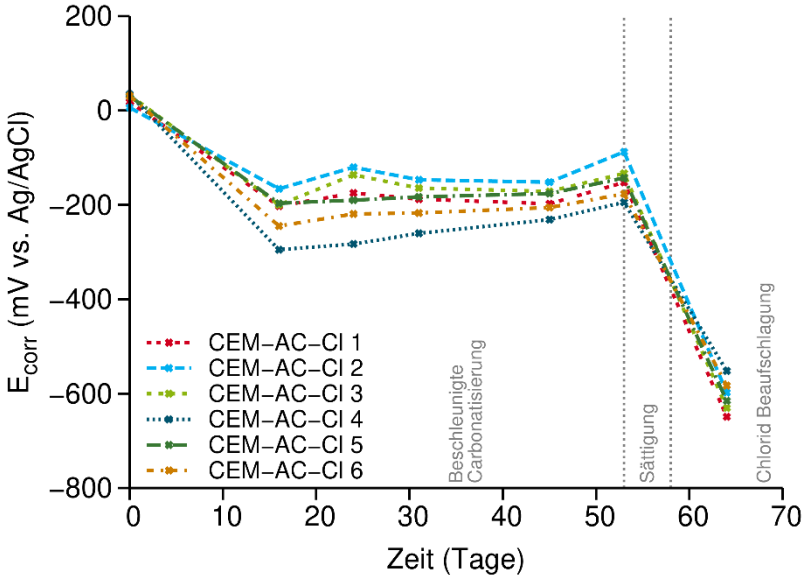


Abb. 43: Freies Korrosionspotential von Betonstahl im CEM-Referenzmörtel während der beschleunigten Carbonatisierung für 53 Tage und anschließender Chloridbeaufschlagung in der 1 M NaCl-Lösung.

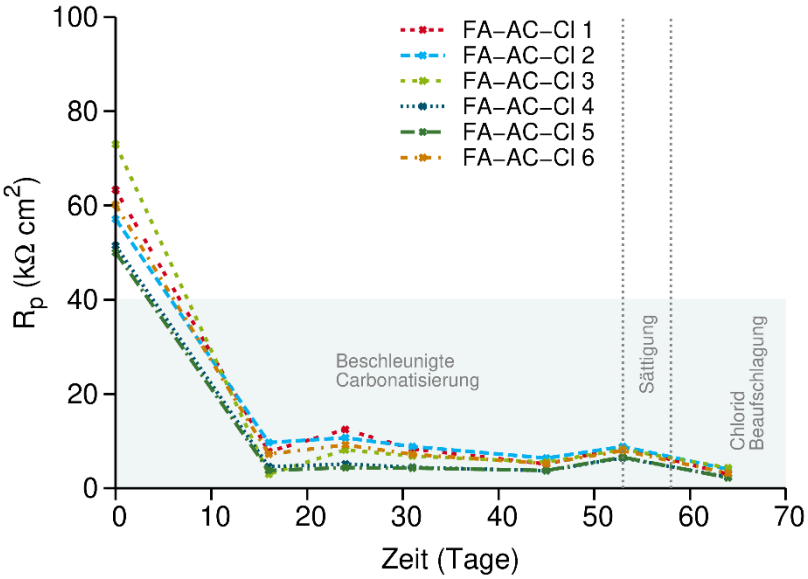


Abb. 44: Polarisationswiderstand von Betonstahl im Geopolymermörtel während der beschleunigten Carbonatisierung für 53 Tage und anschließender Chloridbeaufschlagung in der 1 M NaCl-Lösung.

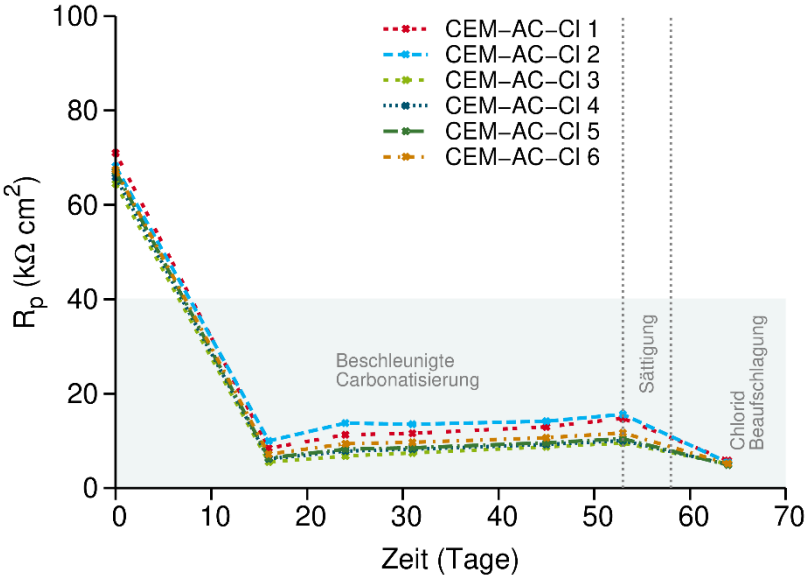


Abb. 45: Polarisationswiderstand von Betonstahl im CEM-Referenzmörtel während der beschleunigten Carbonatisierung für 53 Tage und anschließender Chloridbeaufschlagung in der 1 M NaCl-Lösung.

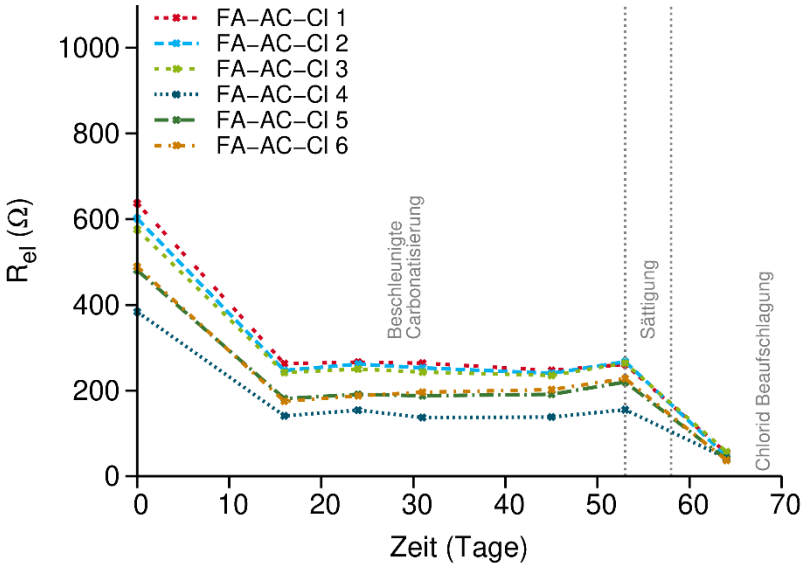


Abb. 46: Elektrolytwiderstand von bewehrtem Geopolymermörtel während der beschleunigten Carbonatisierung für 53 Tage und anschließender Chloridbeaufschlagung in der 1 M NaCl-Lösung.

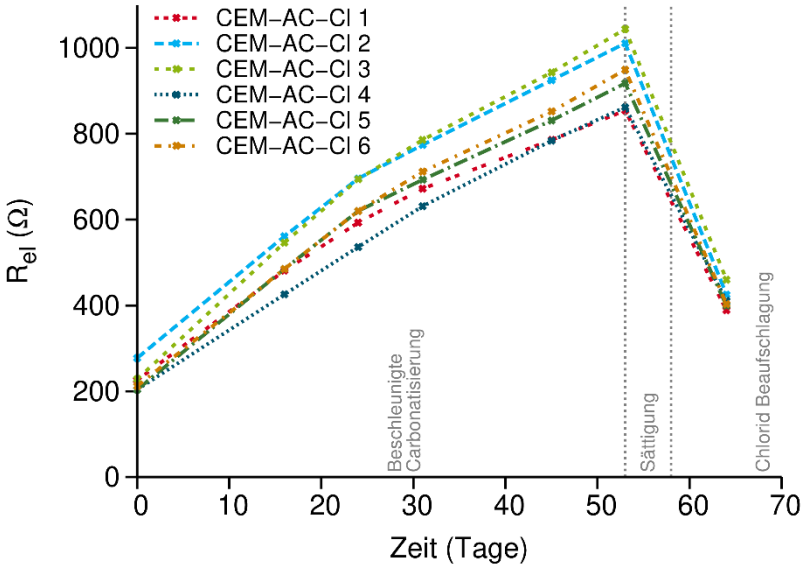


Abb. 47: Elektrolytwiderstand von bewehrtem CEM-Referenzmörtel während der beschleunigten Carbonatisierung für 53 Tage und anschließender Chloridbeaufschlagung in der 1 M NaCl-Lösung.

Korrosion auslösende Chloridgehalte

Die kritischen, Korrosion auslösenden Chloridgehalte wurden an den Probenreihen FA-Cl, FA-L-Cl, FA-L-A-Cl und CEM-Cl ermittelt. Alle gemessenen Werte wurden von der Cl-Masse bezogen auf die Gesamtmörtelmasse (die eigentlichen Werte, die mittels potentiometrischer Titration an den abgeschliffenen Mörtelpulvern gemessen wurden) auf die Cl-Masse bezogen auf den Bindemittelanteil umgerechnet und sind nachstehend als M.-% Cl in Bezug auf das Bindemittel (baB) angegeben. Das Bindemittel enthält die

Flugasche und die Feststoffe (Na_2O und SiO_2) aus dem Aktivator für den Geopolymermörtel und entspricht dem Zementgehalt für den Portlandzementmörtel. Der Umrechnungsfaktor stammt aus der Mörtelzusammensetzung (Tab. 2) und dem Trocknungsverlust (Tab. 4). Der Faktor lautet 2,96 für Geopolymermörtel und 3,33 für CEM-Referenzmörtel. Es muss erwähnt werden, dass die Stahl-Mörtel Grenzfläche einen geänderten Bindemittelanteil als die restliche Mörtelmasse enthalten kann. Diese mögliche Materialinhomogenität wurde im Zusammenhang mit anderen Unsicherheiten (wie z.B. die inhomogene Verteilung der Chloride über die Stahlabdruckfläche) nicht betrachtet.

Die Korrosionsprodukte befinden sich in den meisten Geopolymermörtelproben, bei denen eine Korrosionsinitiierung auftrat, am Ende der Proben (Abb. 48). Die visuelle Untersuchung von Portlandzementmörtel ergab dagegen, dass die Korrosion über die Stahloberfläche zufällig verteilt war (Abb. 49).

Abb. 48: Repräsentative Geopolymerprobe nach Bewehrungsstahldepassivierung.

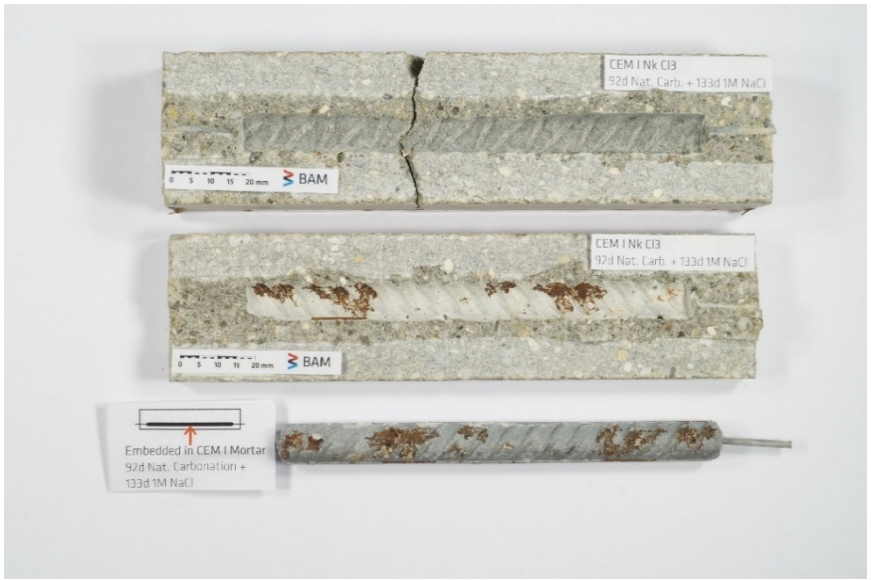


Abb. 49: Repräsentative CEM-Referenzprobe nach Bewehrungsstahldepassivierung.

Eine Erklärung für die Erscheinung der bevorzugt auftretender Korrosion in der Nähe der Schweißnähte ist die Bildung von korrosionsfördernden Defekten, wie Luftporen (Angst, et al., 2017), an diesen Stellen in den Geopolymermörtelproben, jedoch nicht beim Portlandzementmörtel. Dies kann durch das Zusammenspiel der Exzentrizitäten der Edelstahldrähte und der Porengrößen verursacht sein. Die gröbere Porenstruktur beim Geopolymermörtel im Vergleich zu Portlandzementmörtel ist bedingt durch viskoseren, weniger bearbeitbaren und weniger verdichtbaren rheologischen Eigenschaften der frischen Geopolymermörtel (Criado, et al., 2009; Favier, et al., 2014).

Die ermittelten kritischen, Korrosion auslösenden Chloridgehalte sind in der Abb. 50 und der Tab. 6 aufgeführt. Die Abb. 51 zeigt die kumulative Wahrscheinlichkeit des Korrosionsauslösens für gegebene Chloridkonzentrationen. Die Medianwerte der kritischen Chloridgehalte für Geopolymermörtel variieren zwischen 1,05 M.-% Cl (baB) und 0,35 M.-% Cl (baB), für CEM-Referenzmörtel wurde 1,21 M.-% (baB) ermittelt.

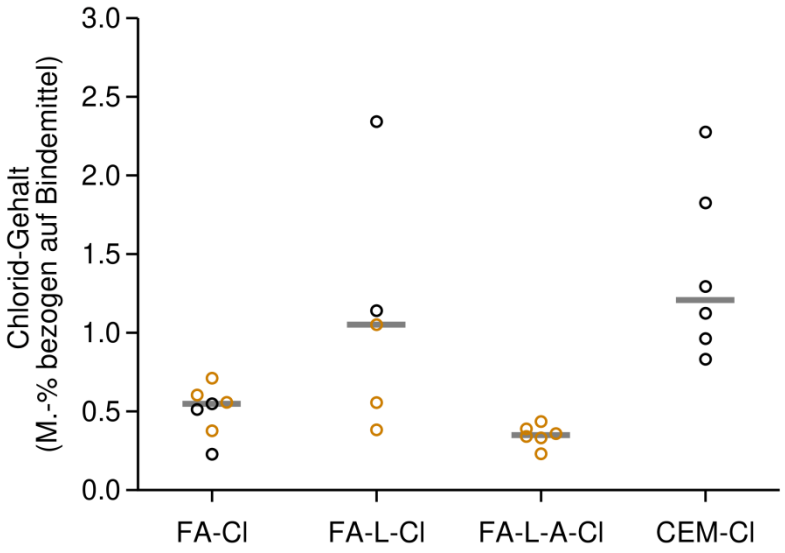


Abb. 50: Kritische, Korrosion auslösende Chloridgehalte für Geopolymer und CEM-Referenzmörtel (Cl – Chloridbeaufschlagung, L-Cl – Auslaugung in entionisiertem Wasser für 33 Tage und Chloridbeaufschlagung, L-A-Cl – Auslaugung in entionisiertem Wasser für 33 Tage, natürliche Carbonatisierung für 72 Tage und Chloridbeaufschlagung). Gelb markierte Werte weisen eine bevorzugte Korrosion am Ende der Proben auf.

Tab. 6: Kritische, Korrosion auslösende Chloridgehalte für Geopolymer und CEM-Referenzmörtel (Cl – Chloridbeaufschlagung, L-Cl – Auslaugung in entionisiertem Wasser für 33 Tage und Chloridbeaufschlagung, L-A-Cl – Auslaugung in entionisiertem Wasser für 33 Tage, natürliche Carbonatisierung für 72 Tage und Chloridbeaufschlagung). Grau markierte Werte weisen eine bevorzugte Korrosion am Ende der Proben auf.

	Beaufschlagungskombination			
	FA-Cl	FA-L-Cl	FA-L-A-Cl	CEM-Cl
Probe 1	0,376	0,555	0,435	2,275
Probe 2	0,557		0,231	1,293
Probe 3	0,711	1,140	0,388	1,124
Probe 4	0,604	1,051	0,358	1,826

Probe 5		0,382	0,341	0,831
Probe 6	0,228	2,342	0,332	0,963
Probe 7	0,548			
Probe 8	0,512			
Median	0,548	1,051	0,349	1,208

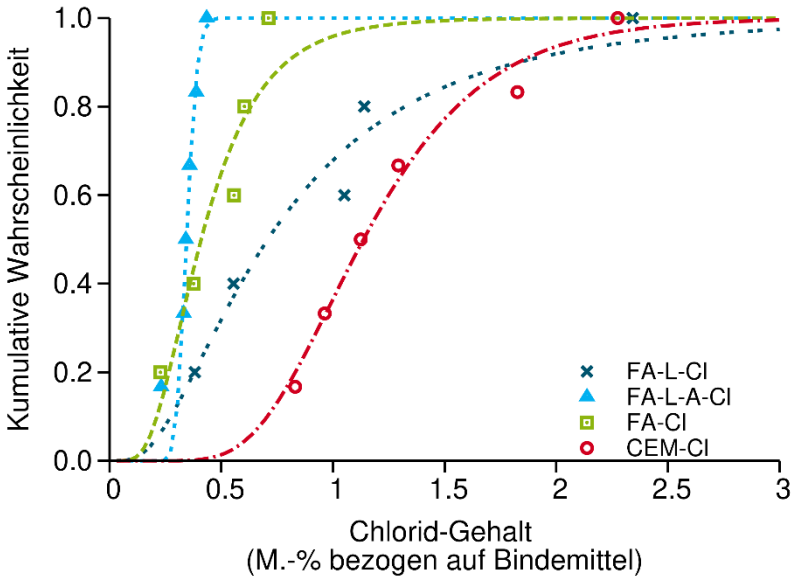


Abb. 51: Kumulative Wahrscheinlichkeit der Korrosion für Geopolymer und CEM-Referenzmörtel (Cl – Chloridbeaufschlagung, L-Cl – Auslaugung in entionisiertem Wasser für 33 Tage und Chloridbeaufschlagung, L-A-Cl – Auslaugung in entionisiertem Wasser für 33 Tage, natürliche Carbonatisierung für 72 Tage und Chloridbeaufschlagung).

2.6. AP6: Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse für die Referenzmischung

Es wurde gezeigt, dass sich eine stabile Passivschicht an der Bewehrungsstahloberfläche in den untersuchten Geopolymermörteln beim Aushärten sowohl bei Labortemperatur als auch bei der Wärmebehandlung bildet. Bei 80° C Wärmebehandlung weisen die untersuchten Geopolymermörtel eine Endfestigkeit von 80 N/mm^2 nach 24 Stunden auf. Die Aushärtung und Passivschichtbildung bei Labortemperatur erfolgte bei den Geopolymermörteln innerhalb von wenigen Wochen, was eine Wärmebehandlung in der Praxis notwendig macht. Die wärmebehandelten bewehrten Geopolymerproben weisen keine Anzeichen von Korrosion im untersuchten Zeitraum von 700 Tagen bei Nasslagerung auf, was ein deutliches Zeichen einer stabilen Passivschicht darstellt.

Die kritischen, Korrosion auslösenden Chloridgehalte, die für den Geopolymermörtel bestimmt wurden, haben die gleiche Größenordnung, sind aber stets niedriger als der kritische, Korrosion auslösende Chloridgehalt, der für Portlandzementmörtel ermittelt wurde. Da die meisten Geopolymerproben eine bevorzugte Korrosion am Ende der Proben aufweisen, stellt der erhaltene Medianwert für Geopolymermörtel (0,35–1.05 M.-% bezogen auf Bindemittel) eine konservative Schätzung für den kritischen Chloridgehalt dar. Es wird erwartet, dass das Auslaugen und die Carbonatisierung den pH-Wert der Porenlösung des

Mörtels durch den Verlust der Alkalihydroxidkonzentration (Hlaváček, et al., 2019) bzw. durch Carbonatisierung (Babaee & Castel, 2018) verringert. Da der kritische Chloridgehalt in alkaliaktivierten Materialien mit abnehmendem pH-Wert stark abnimmt (Mundra, et al., 2017b) ist zu erwarten, dass Auslaugung und/oder Carbonatisierung zu einem geringeren Korrosion auslösenden Chloridgehalt bei dem Geopolymermörtel führt. Dies konnte aufgrund der konservativen Ermittlung des Chloridgehaltes nicht bestätigt werden.

Die ermittelte Chloridbindungskapazität im Geopolymermörtel von 5–24% ist deutlich niedriger, als die Werte, die in der Literatur für portlandzementbasierte Materialien (~ 30–60%) angegeben werden. Das Ergebnis entspricht den Erwartungen und ist durch die Unterschiede in Mikrostruktur/Phasenzusammensetzung zwischen Ca-armen Geopolymermörtel und hydratisierten Portlandzement bedingt.

Die beschleunigte Carbonisierung in einer 100% CO_2-Atmosphäre führte innerhalb von zwei Wochen zur Depassivierung des Bewehrungsstahls im Geopolymer- sowie im CEM-Referenzmörtel. Darüber hinaus nahm R_{el} des alkaliaktivierten Mörtels in diesem Zeitraum signifikant ab, was auf mikrostrukturelle Veränderungen hinweist, die zu einer Vergröberung der Porenstruktur geführt haben könnten. Daraus folgt, dass die beschleunigte Carbonatisierung in 100% CO_2 keine für die Praxis relevante Bedingung darstellt und nicht geeignet ist, um definierte Vorschädigungen von Geopolymeren zu induzieren (Gluth, et al., 2018). Auf der anderen Seite hat die Carbonatisierung bei Labortemperatur, natürlicher CO_2 Konzentration und einer Betondeckung von 7 mm über den Beobachtungszeitraum vom 650 Tagen keine Korrosion ausgelöst. Im Geopolymermörtel konnte im Gegensatz zum CEM-Referenzmörtel, über die Zeit der Carbonatisierung, ein Anstieg von E_{corr} und R_p Werten beobachtet werden. Dies weist auf einen stabilen passiven Zustand des Bewehrungsstahls im Geopolymermörtel hin.

Die Auslaugung der bewehrten Geopolymermörtel über die Dauer von 330 Tagen in deionisiertem Wasser führte zu keiner Depassivierung der eingebetteten Bewehrungsstäbe. Stattdessen nahmen das freie Korrosionspotential und der Polarisationswiderstand sowie der Elektrolytwiderstand über die Auslaugungsperiode kontinuierlich zu. Das freie Korrosionspotential und der Polarisationswiderstand lagen nach 330 Tagen Auslaugung bei ~ 220 mV vs. $Ag/AgCl_{(sat.)}$ bzw. ~ 100 $k\Omega cm^2$. Der alkaliaktivierte Mörtel hat sich während der Auslaugungszeit nicht signifikant verschlechtert; d.h. Druck- und Biegefestigkeit nahmen leicht zu, und bei der Quecksilberintrusionsporosimetrie wurde nur eine geringe Vergröberung der Porenstruktur beobachtet. Das Auslaugen führte zu einer erheblichen Abnahme der Na-Konzentration und einer damit verbundenen Abnahme des pH-Wertes der Porenlösung des Mörtels (zu pH = 11,4). Wie die elektrochemischen Daten zeigen, blieb der pH-Wert jedoch hoch genug, um den eingebetteten Stahl vor Depassivierung zu schützen. Da das hier angewandte Auslaugungsverfahren einen recht schweren Angriff darstellt, deuten die vorliegenden Ergebnisse darauf hin, dass die Auslaugung kein kritischer Faktor für den Schutz der Stahlbewehrung unter praxisrelevanten Bedingungen für den Geopolymermörtel oder Betone darstellt (Hlaváček, et al., 2019).

2.7. AP7: Einfluss der Geopolymerzusammensetzung: Entwurf und Probekörperherstellung

Sechs verschiedene Geopolymerformulierungen wurden untersucht. Zwei verschiedene Flugaschen (EFA Füller S-B/F und EFA Füller HP) wurden verwendet. Die Alkaliionen-Konzentration der Aktivatorlösung variierte durch Verwendung von zwei verschiedenen Aktivatoren, Natriumhydroxid (NaOH) und Natrium-Wasserglas (WG). Eine flugaschenbasierte Mischung wurde mit Kalkträger in der Form von Hüttensand (HÜS) gemischt und mit NaOH aktiviert. Zwei „*one-part*"-Geopolymer Mischungen wurden untersucht, eine davon mit Hüttensand gemischt. Die Zusammensetzungen der Mischungen sind in Tab. 7 wiedergegeben. Die Geopolymermischung, die in den AP 1-6 verwendet wurde, ist in der Tab. 7 und in den Abb. 52 bis Abb. 56 als FA 5 angegeben.

Tab. 7: Zusammensetzung der verschiedenen Geopolymermischungen, GK – Gesteinskörnung, HÜS – Hüttensand, µS – Mikrosilika, NA – Natriumaluminat, WG – Natriumwasserglas, Angaben in kg/m³

[kg/m³]	GK	EFA Füller S-B/F	EFA Füller HP	HÜS	µS	NA	NaOH	WG	H_2O	Liquid /solid Ratio
FA B	1333	612,0	-	-	-	-	275,4	-	-	0,45
FA D	1333	582,7	-	-	-	-	163,6	95,5	32,3	0,50
FA HÜS	1333	-	288,3	288,3	-	-	53,8	97,3	137	0,50
MS	1333	-	-	-	352,2	154,7	-	-	253,4	0,50
MS HÜS	1333	-	-	136,4	335,8	147,5	-	-	216,9	0,35
FA 5	1333	-	579,7	-	-	-	98,2	214,2	6,2	0,55

Für die verschiedenen Geopolymermischungen aus der Tab. 7 wurden die mechanischen Eigenschaften (Abb. 52), die offene und Gesamtporosität (Abb. 53), der Chloriddiffusionskoeffizient (Abb. 54), die Luftpermeabilität (Abb. 55) und die Carbonatisierungstiefen (Abb. 56) ermittelt.

Die wasserglasaktivierten Mischungen zeigen allgemein höhere Festigkeiten als die NaOH-aktivierten. Die „*one-part*" Geopolymer Mischung MS hat von den untersuchten Geopolymeren die niedrigste Festigkeit. Die beiden hüttensandhaltigen Geopolymermischungen weisen dagegen eine hohe Festigkeit auf. Der Geopolymermörtel FA 5, der in den AP 1-6 verwendet wurde, ist hinsichtlich der Festigkeiten optimiert und weist die höchsten Werte aller Zusammensetzungen auf (Abb. 52).

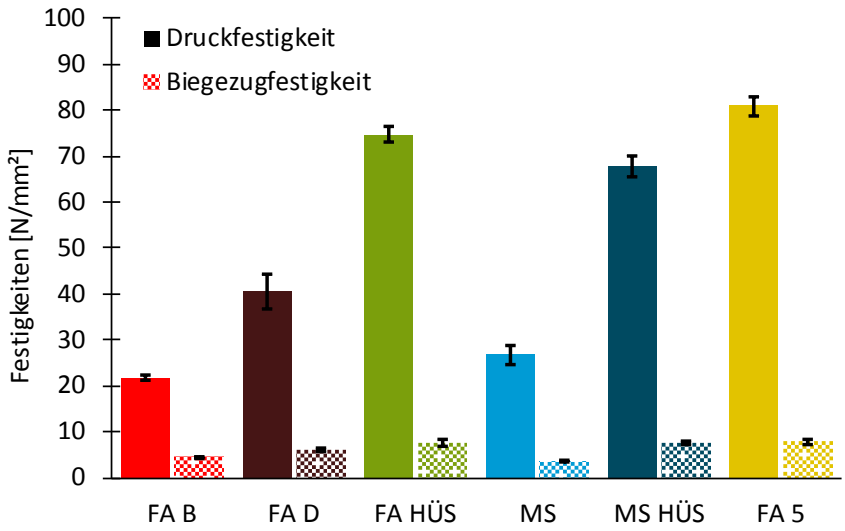


Abb. 52: Druck- und Biegezugfestigkeiten der verschiedenen Geopolymermörtel.

Die Gesamtporosität wurde aus der Trockenrohdichte und der Reindichte berechnet. Die offene Porosität ist hier definiert als das Volumen, das nach 3 Stunden unter atmosphärischem Luftdruck und anschließender Vakuumbehandlung bei 40 mbar und weiteren 22 Stunden unter atmosphärischem Luftdruck mit 1 M NaOH-Lösung gefüllt wird.

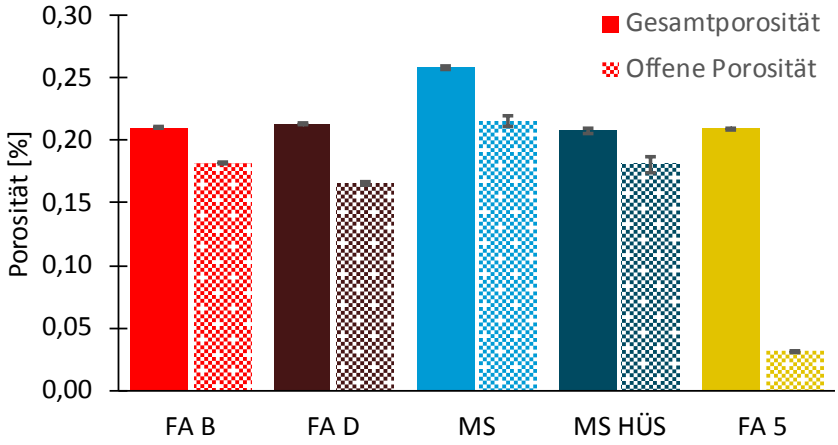


Abb. 53: Offene- und Gesamtporosität der verschiedenen Geopolymermörteln.

Die FA 5 weist einen deutlich niedrigeren Anteil an offener Porosität auf, was sich positiv auf den Widerstand gegen Chlorideindringen, die Luftpermeabilität und den Carbonatisierungswiderstand auswirkt. Diese Mischung hat auch den niedrigsten Chloriddiffusionskoeffizienten ($2{,}4\times10^{-11}$ m²/s) von allen untersuchten Geopolymermörteln, der knapp oberhalb des von L. Tang angegebenen Wertes für einen mäßigen Chloridwiderstand liegt (Tang, 1996). Der Chloriddiffusionskoeffizient wurde mittels RCM (rapid chloride migration, NT Build 492 Method) und einer beschleunigten Chloriddiffusion in der 164 g/l NaCl-Lösung (nach NT Build 443 Method) bestimmt.

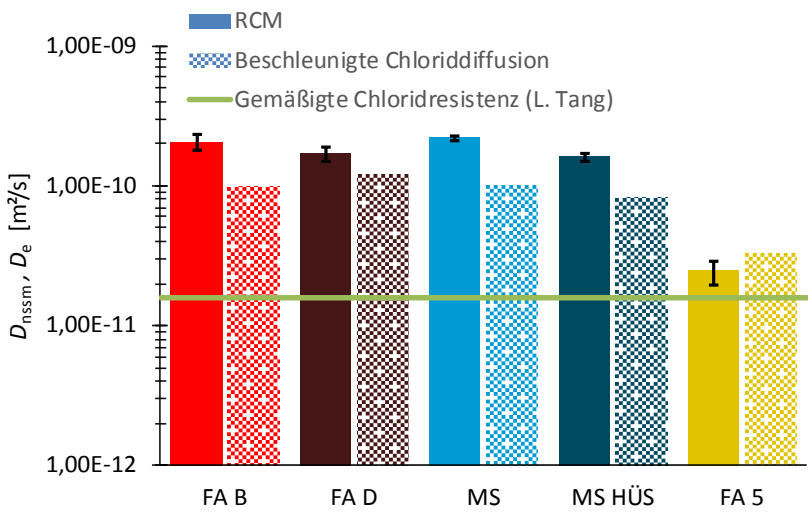


Abb. 54: Chloriddiffusionskoeffizienten der Geopolymermörtel, RCM – Rapid Chloride Migration Test (30V AC, ~ 2 Stunden), Beschleunigte Diffusion (~ 20 Tagen in der 164 g/l NaCl-Lösung).

Die Luftpermeabilität (Abb. 55) wurde an getrockneten Proben gemessen. Die Trocknung erfolgte über 7 Tage bei 40° C. Die Luftpermeabilität von FA 5 ist im Vergleich zu den Werten der anderen flugaschebasierten Geopolymeren um ein bis zwei Größenordnungen kleiner. Dieser Befund passt sehr gut zu den in der Abb. 53 gezeigten Porositätsergebnissen - offene Porosität bei FA B und FA D Mörteln vs. geschlossene Porosität bei FA 5 Mörtel. Die Luftpermeabilität bei MS HÜS Mörtel ist um eine Größenordnung kleiner als die von MS Mörtel, was zusammen mit den vergleichsbaren Porositätsergebnissen auf eine dichtere Porenstruktur bei den hüttensandhaltigen Mörteln hinweist.

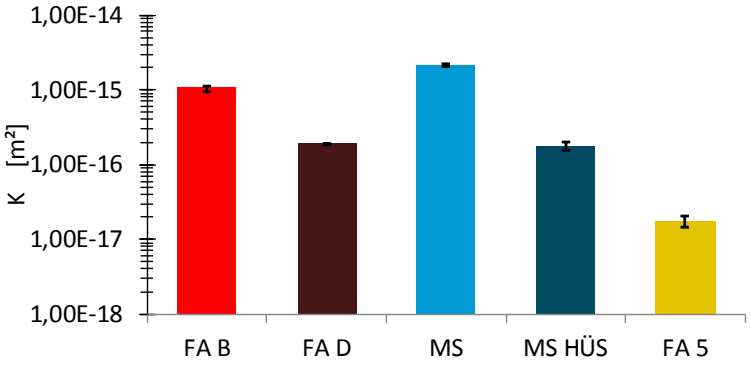


Abb. 55: Luftpermeabilität nach RILEM-Test für die verschiedenen Geopolymermörtel.

Die Carbonatisierungstiefen sind in der Abb. 56 wiedergegeben. Der beste Carbonatisierungswiderstand wurde bei dem HÜS-haltigen Geopolymer MS-HÜS erreicht. Die Ca-reichen Materialien haben allgemein eine bessere Kohlenstoffbindungskapazität und weisen deswegen eine verbesserte Resistivität gegen Carbonatisierung auf.

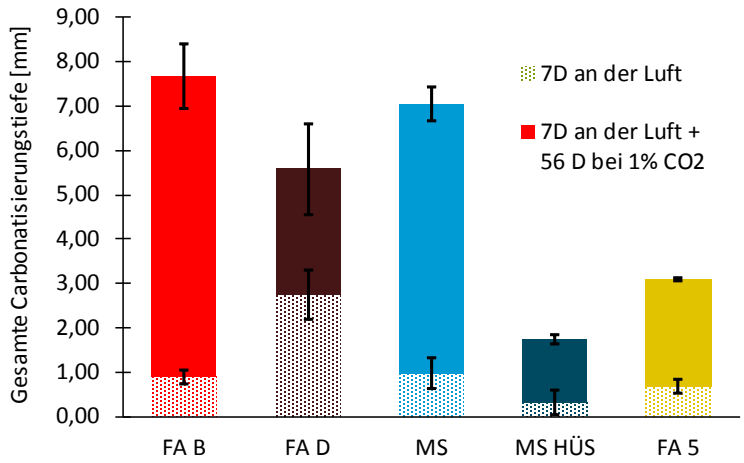


Abb. 56: Carbonatisierungstiefen der verschiedenen Geopolymermörtel nach 7 Tagen natürlicher Carbonatisierung und 56 Tage beschleunigter Carbonatisierung.

2.8. AP8: Chlorideintrag

Es wurden bewehrte Mörtelproben mit Abmessungen 150 x 150 x 100 mm^3 hergestellt und mit einer ca. 150 mm breiten Neoprenmanschette von vier Seiten versiegelt, so dass die Ober- und Unterseite der Blöcke frei blieb und durch den Überstand an der Oberseite der Probenoberfläche die 1 M NaCl-Lösung gefüllt werden konnte (Abb. 57). Die Proben wurden 8 Tage mit Wasser gesättigt und anschließend mit 1 M NaCl-Lösung beaufschlagt. Die 1 M NaCl-Lösung wurde in regelmäßigen Abständen von 14 Tagen durch eine frischen NaCl-Lösung ersetzt.

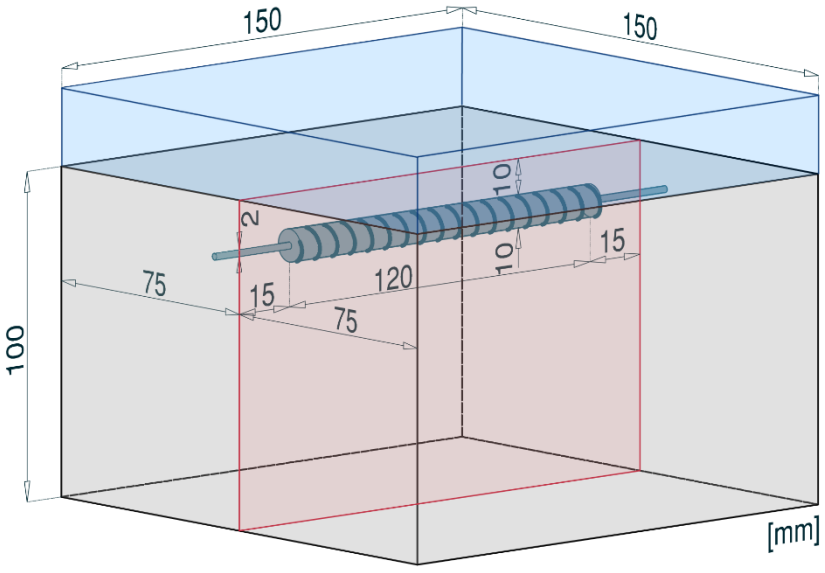


Abb. 57: Probengeometrie mit Bewehrungsstahlposition für die Korrosionsuntersuchungen und die Ermittlung der kritischen, Korrosion auslösenden Chloridgehalte der verschiedenen Geopolymermörtel. Transparent rot – Ebene zur Probenspaltung, transparent blau – 1 M NaCl-Lösung.

Die reine Chloridbeaufschlagung nach AP2 wurde als praxisnahe Beaufschlagungsbedingung ausgewählt. Die LIBS Messungen wurden wegen fehlender Kalibrierungsdaten für die verschiedene Mörtelrezepturen nur qualitativ durchgeführt. Der Korrosion auslösende Chloridgehalt wurde an Pulverproben mittels potentiometrischer Titration bestimmt. Die Proben wurden nach der Depassivierung des Bewehrungsstahls (entlang einer vertikalen Ebene, die durch den Bewehrungsstab verläuft) gespalten. Die beiden Probenhälften wurden fotografisch dokumentiert und das Pulver für die Chloridanalyse von den Stahlabdruckflächen abgeschliffen, wobei Pulver von beiden Probenhälften für die Chloridanalyse benutzt wurde. Der Chlorideintrag bis zur Korrosionsinitiierung dauerte zwischen 1 und >190 Tage für die verschiedenen Geopolymerzusammensetzungen.

2.9. AP9: Extraktion und Analyse der Porenlösungen

Die Porenlösungen der verschiedenen Geopolymermörtel wurden durch Auspressen mit der Stahl-Düsenmethode gewonnen. Ein maximaler Druck von 650 MPa wurde angewendet. Die Standartmörtelprismen wurden manuell zerbrochen und in das Stahlgesenk gegeben. Die Mörtelproben wurden in dem Stahlgesenk mit einem Teflon-ring luftdicht verschlossen und der gesamte Aufbau wurde mittels eines Stahlkolbens durchgepresst. Der luftdicht verschlossene Aufbau wies die notwendige Effektivität auf, um Porenlösung von ausgehärteten, nicht mit Wasser beaufschlagten Geopolymerproben auspressen zu können.

Die Porenlösungszusammensetzungen sind in der Tab. 8 dargestellt. Die pH-Werte von allen untersuchten Porenlösungen liegen bei etwa 14, die höchste Konzentration von Alkalien wurde bei FA B gemessen, was auch dem höchsten gemessenen pH-Wert und dem verwendeten Alkaliaktivator (NaOH-Lösung) entspricht.

Tab. 8: Stoffmengenkonzentration und pH-Wert der Porenlösungen verschiedener Geopolymerformulierungen. Stoffmengenkonzentration gemessen mittels ICP-OES, pH-Wert bestimmt mit pH-Elektrode.

mmol/dm³	FA B	FA D	FA HÜS	MS	MS HÜS
pH	***14,09***	***13,86***	***13,83***	***14,03***	***13,87***
Al_2O_3	0,959	0,474	1,829	2,031	1,040
Fe_2O_3	0,047	0,007	0	0	0
CaO	0,043	0	0,018	0,126	0,160
MgO	0,063	0,013	0	0,083	0,009
Mn_2O_3	0	0	0	0	0
Na_2O	219,9	160,2	119,3	140,2	102,05
K_2O	8,359	9,576	9,360	3,040	1,844
SiO_2	44,91	29,26	73,57	184,9	108,0
SO_3	160,9	136,8	96,38	15,70	17,60

Die Porenlösung des FA HÜS Mörtels enthält eine geringe Menge an Kalzium, trotz einem Hüttensandgehalt von 50% in der Mischung. Dieses zeigt, dass sich in diesem Material während der Aushärtung mit hoher Wahrscheinlichkeit ein stabiles, festes C-S-H Gel gebildet hat. Das entspricht auch den gemessenen hohen Festigkeiten an diese Mörtel. Eine andere Erklärung wäre, dass sich der Hüttensand nicht in der Mischung aufgelöst hat, was sich aber nicht mit den hohen mechanischen Eigenschaften deckt. Bei der MS HÜS Probe ist nur eine kleine Menge von Kalzium in der Porenlösung übriggeblieben, was auch auf eine gute Gelbildung hinweist.

Der Sulfidgehalt, der nach einer aktuellen Arbeit von S. Mundra (Mundra, 2018) maßgebend für die Korrosionsinitiierung in alkalisch aktivierten Schlacken ist, konnte wegen seiner Instabilität an Luft trotzt luftdichtverschlossenem Aufbau beim Porenlösungsauspressen und sorgfältigem Umgang mit den ausgepressten Porenlösungen nicht bestimmt werden.

2.10. AP10: Untersuchung des Korrosionsverhaltens

Die elektrochemischen Korrosionsuntersuchungen an Frischmörtelproben wurden ähnlich wie bei AP 5 durchgeführt, um die Passivschichtbildung an der Bewehrungsstahloberfläche zu ermitteln. Es wurden kontinuierliche (mit einem Dattenlogger aufgezeichnet) Messungen des freien Korrosionspotentials (E_{corr}) vorgenommen. Galvanostatische Pulsmessungen zur Bestimmung des Polarisationswiderstandes (R_p) und des Elektrolytwiderstandes (R_{el}) wurden am Anfang der Wassersättigung und Chloridbeaufschlagung und nach Anzeige der Stahldepassivierug (durch E_{corr} Abnahme) durchgeführt. Der Übergang des eingebetteten Stahls vom passiven in den aktiven Zustand wurde dann durch die rapide Abnahme von E_{corr} und einem gemessenen R_p Wert < 40 kΩcm^2 identifiziert.

Für die galvanostatischen Pulsmessungen wurden eine Titanmischoxid-Gegenelektrode und eine Ag/AgCl$_{(sat.)}$ Referenzelektrode in die 1 M NaCl Lösung, die auf den Proben vorhanden war, eingesetzt und die Drei-Elektroden-Anordnung mit der bereits vorhandenen Referenzelektrode (die sonst zur E_{corr} Messung diente), der Gegenelektrode und der Arbeitselektrode (Bewehrungsstahl, angekoppelt über die geschweißten Edelstahldrähte) angeschlossen. Die Proben wurden für die Messung nicht bewegt oder getrocknet. Die Messungen erfolgten mit einem Gerät von Gamry Instruments Potentiostat/Galvanostat / ZRA Interface 1000 durchgeführt.

<u>Geopolymermörtel FA HÜS</u>

Bei dem Geopolymermörtel FA HÜS (Na-Wasserglas aktivierte Flugasche-Hüttensandmischung) handelt sich um einen Ca-reichen Mörtel, bei dem sich während des Aushärtens auch C-S-H Gel bildet. Wie bereits gezeigt und diskutiert wurde, haben die Ca-reichen Materialien eine höhere Chloridbindungskapazität als die Ca-armen Geopolymere und weisen deswegen in allgemeinen eine niedrigere Chloriddiffusivität auf (Lloyd, et al., 2010). Diese Voraussetzungen sind bei dem FA HÜS Mörtel erfüllt, da die Bewehrungsstahl-depassivierung bei zwei Proben aus diesem Mörtel über 190 Tage gedauert hat (bei weitem am längsten von allen untersuchten Geopolymerzusammensetzungen in diesem Teil des Projektes) und eine der beiden Proben wurde während des Beobachtungszeitraums von mehr als 200 Tagen nicht

depassiviert. Auf der anderen Seite wurde bei einer Probe aus dieser Mischung die Korrosion bereits nach 2 Tagen nach Beginn der Chloridbeaufschlagung ausgelöst. Dies könnte durch eine Inhomogenität im Mörtel (Poren, Riss) verursacht sein, wodurch die NaCl-Lösung einen vereinfachten Weg direkt zur Bewehrungsstahl hatte, E_{corr}, R_p und R_{el} sind in den Abb. 58 bis Abb. 60 wiedergegeben. Das E_{corr} nimmt während des Beobachtungszeitraums langsam ab, was kleine Änderungen in der Porenlösungszusammensetzung andeuten kann. R_p bleibt aber bis zur Zeit der Depassivierung konstant, was auf eine stabile Passivschicht an der Bewehrungsstahloberfläche hinweist. R_{el} nimmt über den Beobachtungszeitraum leicht zu, was eine fortschreitende Reaktion andeuten kann. Fotos von gespaltenen Proben mit Bewehrungsstahlzustand nach Depassivierung zeigen die Abb. 61 und Abb. 62

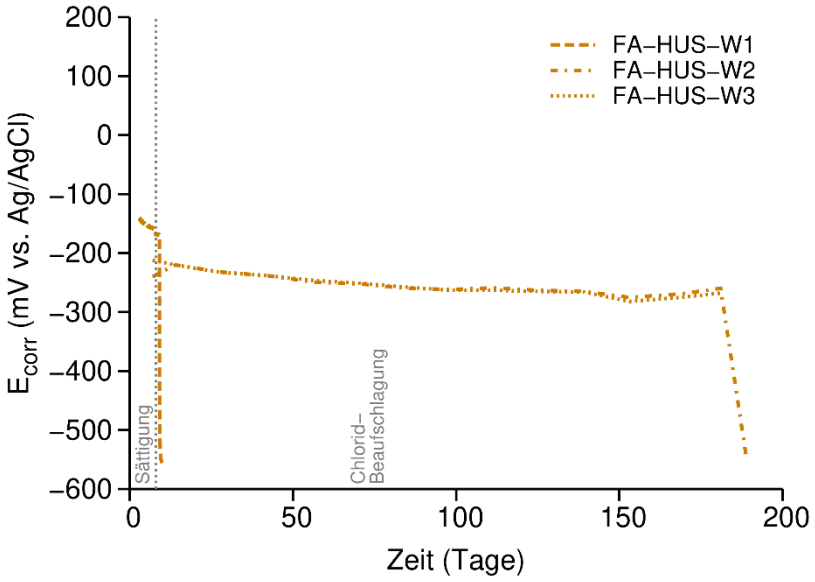


Abb. 58: Freies Korrosionspotential von Betonstahl im bewehrten FA HÜS - Geopolymermörtel während Chloridbeaufschlagung in der 1 M NaCl-Lösung.

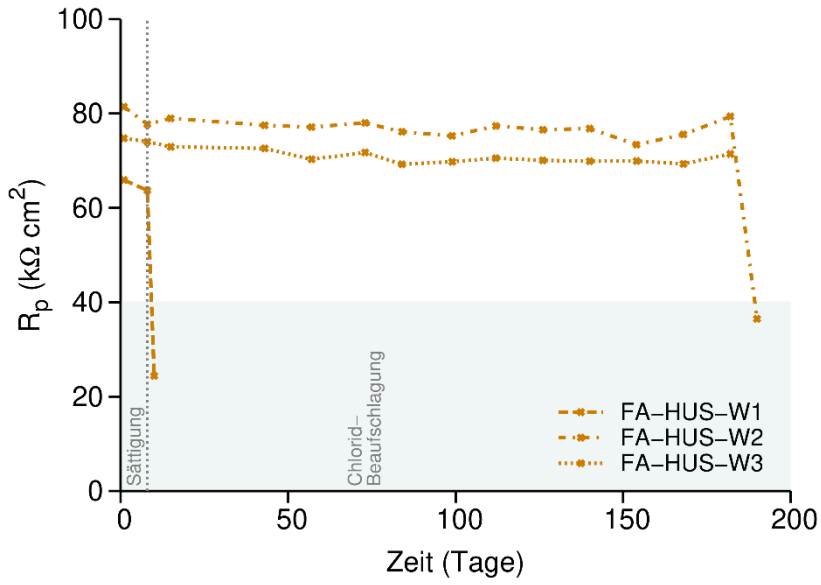


Abb. 59: Polarisationswiderstand von Betonstahl im bewehrten FA HÜS -Geopolymermörtel während Chloridbeaufschlagung in der 1 M NaCl-Lösung.

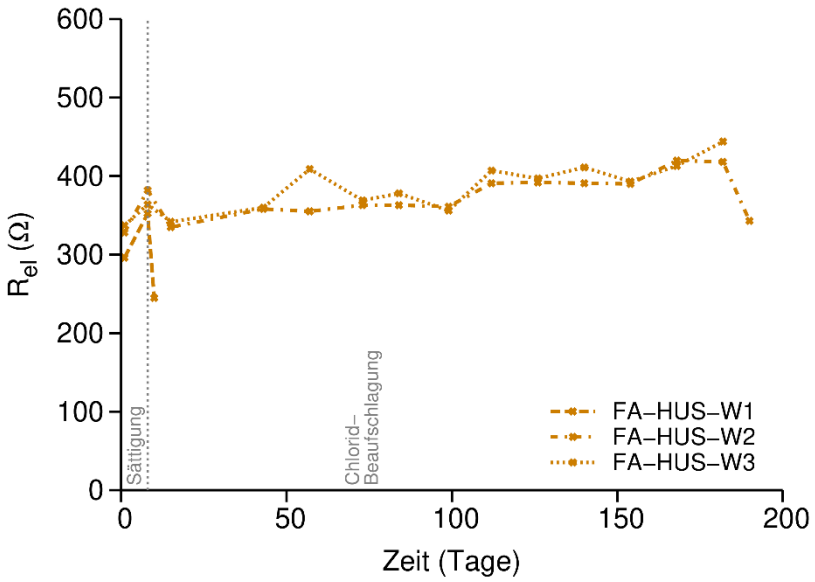


Abb. 60: Elektrolytwiderstand von FA HÜS-Geopolymermörtel während Chloridbeaufschlagung in der 1 M NaCl-Lösung.

Abb. 61: Foto von gespaltener FA D WS 2 Probe nach Depassivierung von Bewehrungsstahl mit Bewehrungsstahlzustand.

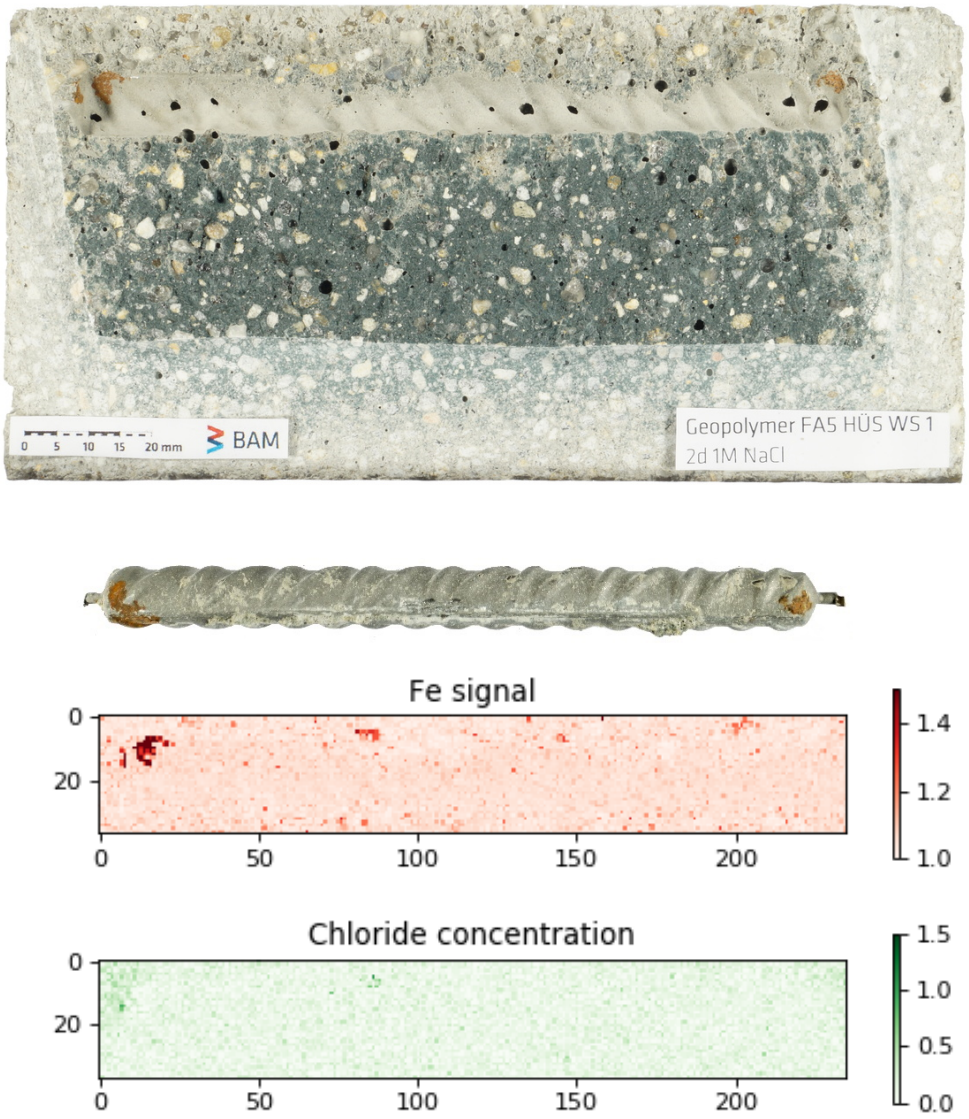


Abb. 62: Foto von gespaltener FA HÜS WS 1 Probe nach Depassivierung von Bewehrungsstahl mit Bewehrungsstahlzustand und die mittels LIBS identifizierte qualitative räumliche Verteilung von Fe und Cl im Stahlabdruckbereich.

Geopolymermörtel FA B

Bei dem Geopolymermörtel FA B (NaOH-aktivierte Flugasche Mischung) fand die Bewehrungsstahldepassivierung bei allen drei Proben innerhalb von 7 Tagen nach Chloridbeaufschlagung statt, was auf den hohen gemessenen Chlorid-diffusionskoeffizienten, und die offene Porosität bei diesem Mörtel zurückzuführen ist. E_{corr}, R_p und R_{el} während der Wassersättigung und der Chloridbeaufschlagung sind in den Abb. 63 bis Abb. 65 wiedergegeben. Abb. 66 bis Abb. 68 zeigen die gespaltene Probe nach Korrosionsinitiierung, Bewehrungsstahlzustand und mittels LIBS identifizierte räumliche Verteilung von Fe und Cl an der Stahlabdruckfläche. Die Eisenspur sowie die höhere Konzentration von Cl in der Nähe der Korrosionsflächen sind sehr gut zu sehen.

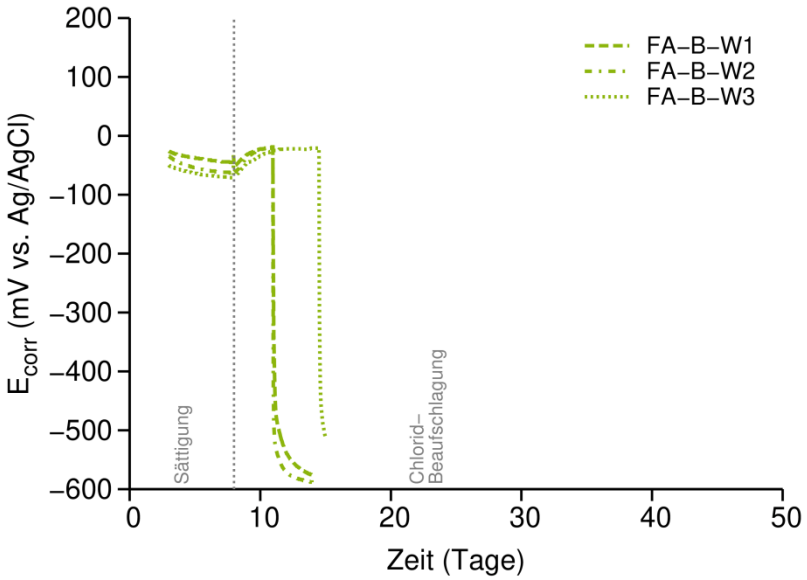


Abb. 63: Freies Korrosionspotential von Betonstahl im bewehrten FA B-Geopolymermörtel während Chloridbeaufschlagung in der 1 M NaCl-Lösung.

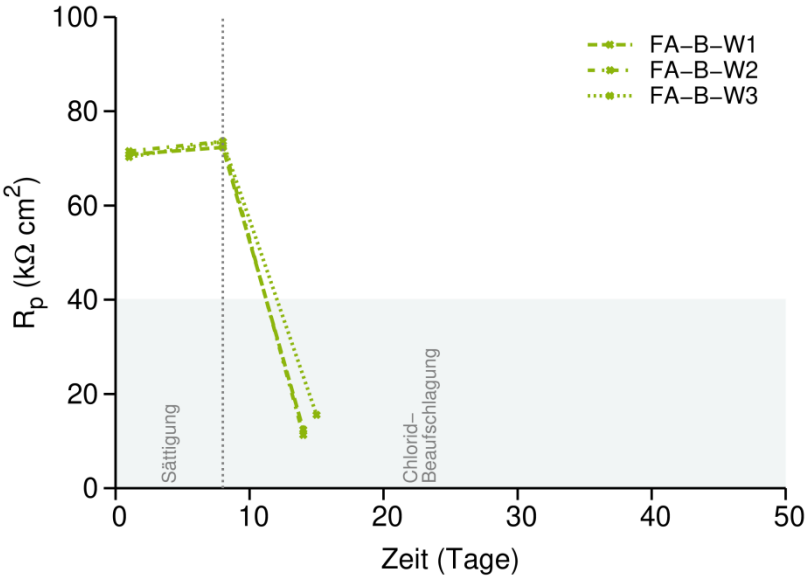


Abb. 64: Polarisationswiderstand von Betonstahl im bewehrten FA B-Geopolymermörtel während Chloridbeaufschlagung in der 1 M NaCl-Lösung.

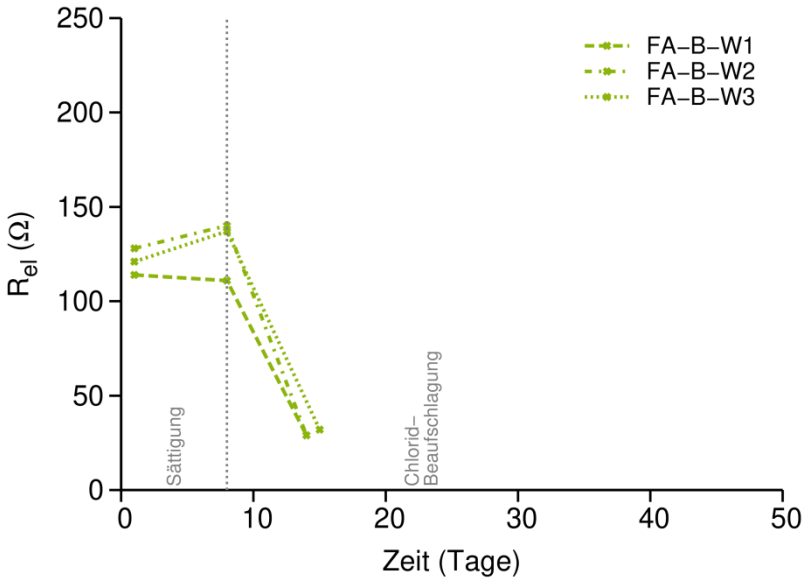


Abb. 65: Elektrolytwiderstand von FA B-Geopolymermörtel während Chloridbeaufschlagung in der 1 M NaCl-Lösung.

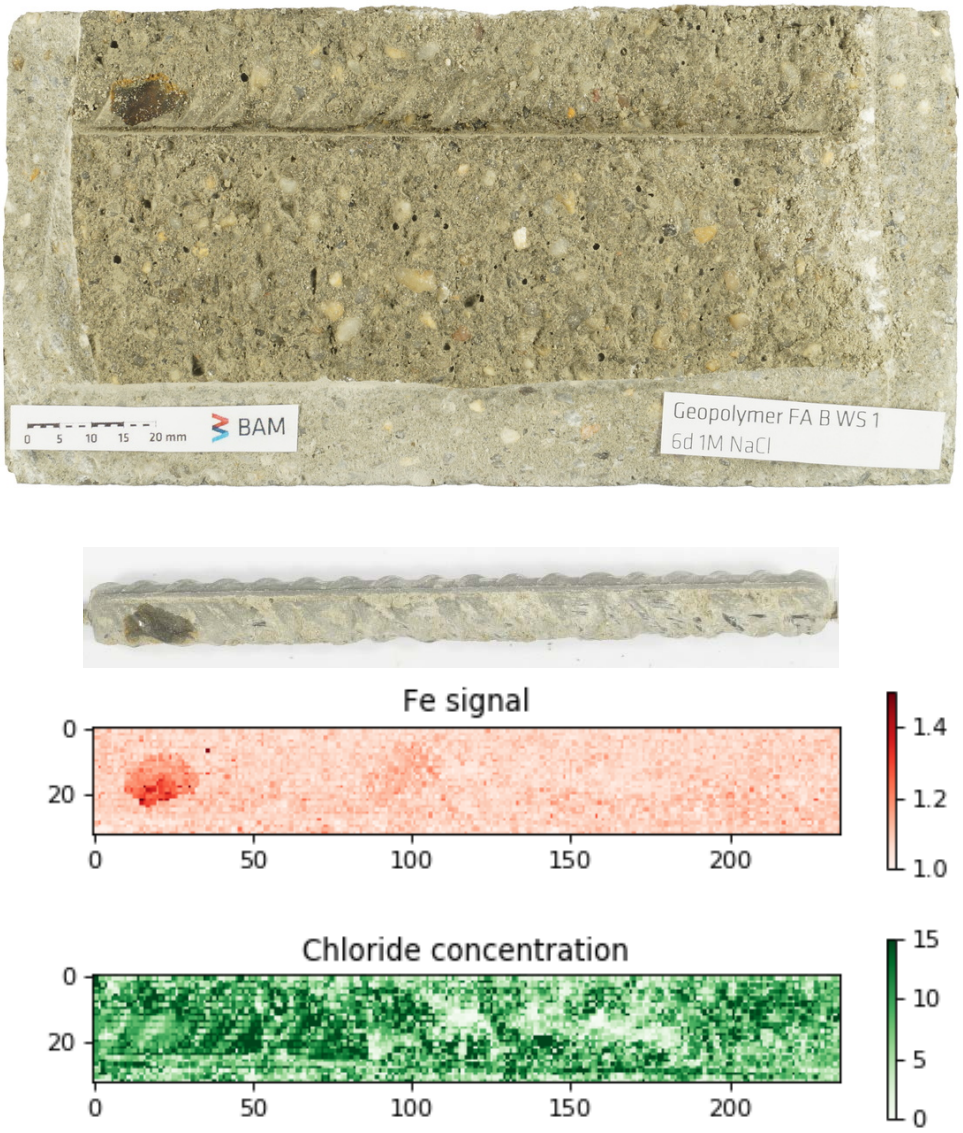


Abb. 66: Foto von gespaltener FA B WS 1 Probe nach Depassivierung von Bewehrungsstahl mit Bewehrungsstahlzustand und die mittels LIBS identifizierte qualitative räumliche Verteilung von Fe und Cl im Stahlabdruckbereich.

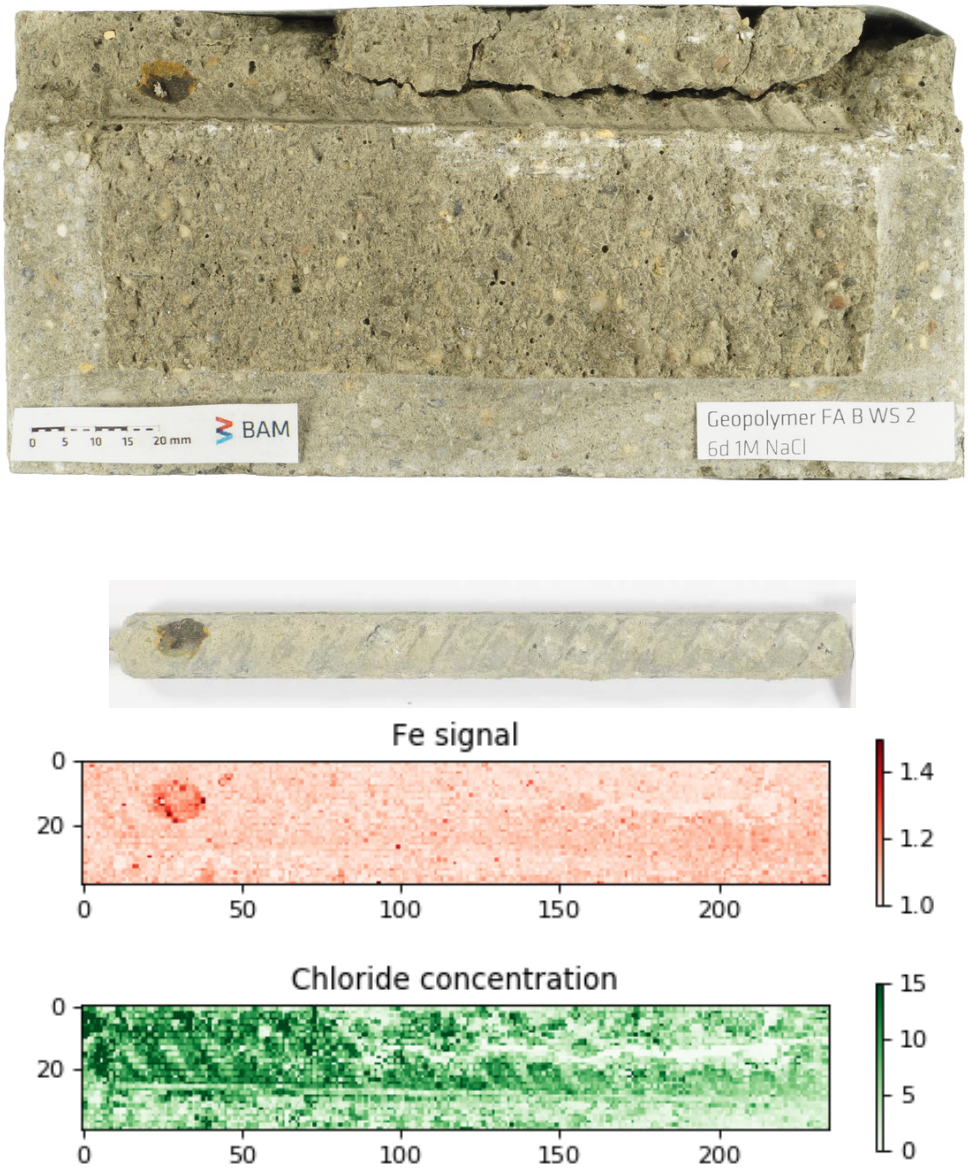


Abb. 67: Foto von gespaltener FA B WS 2 Probe nach Depassivierung von Bewehrungsstahl mit Bewehrungsstahlzustand und die mittels LIBS identifizierte qualitative räumliche Verteilung von Fe und Cl im Stahlabdruckbereich.

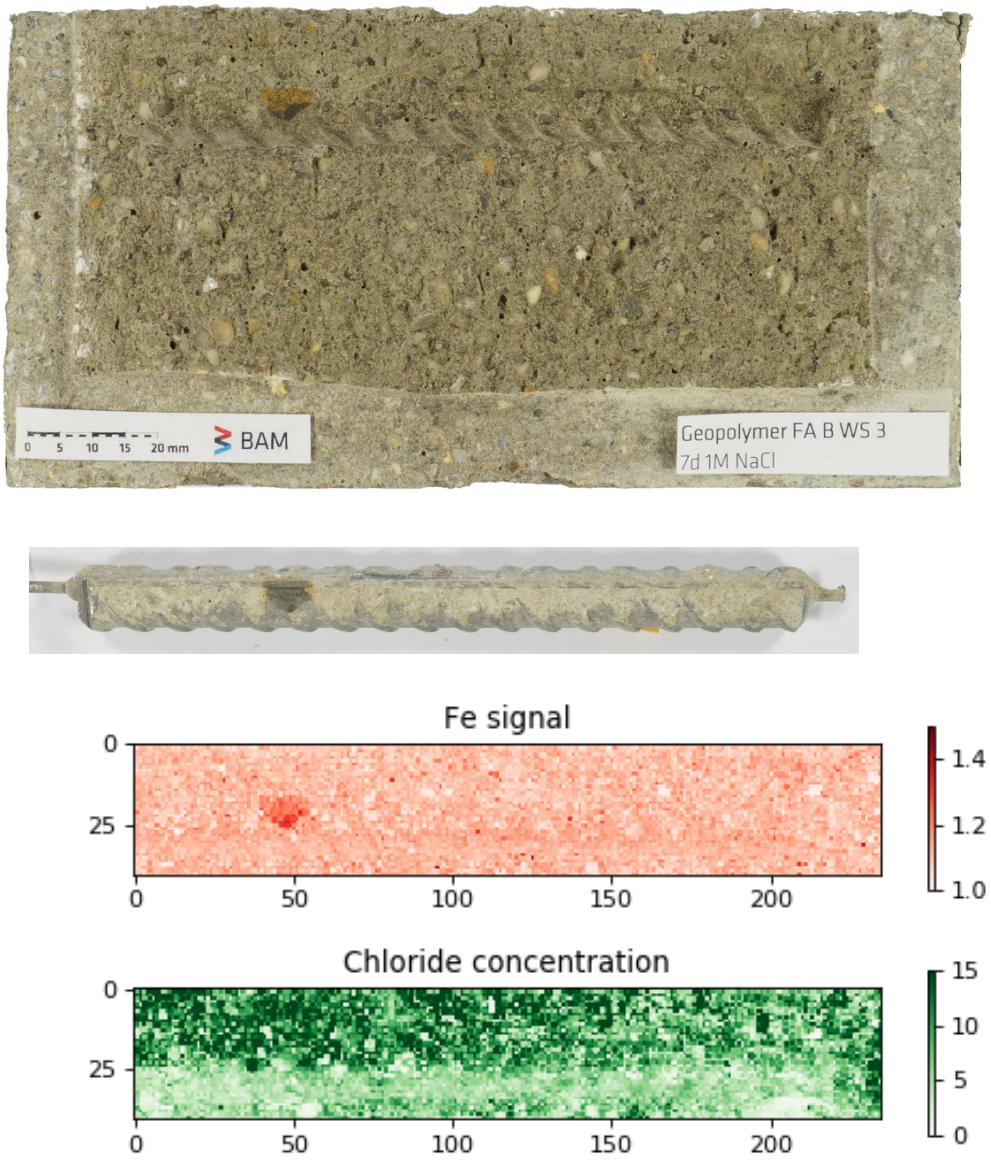


Abb. 68: Foto von gespaltener FA B WS 3 Probe nach Depassivierung von Bewehrungsstahl mit Bewehrungsstahlzustand und die mittels LIBS identifizierte qualitative räumliche Verteilung von Fe und Cl im Stahlabdruckbereich.

Geopolymermörtel FA D

Bei dem Geopolymermörtel FA D (Wasserglassaktivierte Flugasche Mischung) fand die Bewehrungsstahldepassivierung innerhalb von 9–41 Tagen nach Chloridbeaufschlagung statt. Bei den Proben FA-D-W1 und FA-D-W2 fand die Korrosion auf der freien Fläche zwischen den beiden Stabenden statt. Die entsprechenden Chloridexpositionszeiten lauten 28 und 41 Tagen. An der Probe FA-D-W3 hat sich Korrosion in der Nähe des Bewehrungsstabendes schon nach 9 Tagen gezeigt. E_{corr}, R_p und R_{el} sind in dern Abb. 69 bis Abb. 71 wiedergegeben. E_{corr} und R_p bleiben bis Korrosionsinitiierung stabil, R_{el} ist zu Beginn der Chloridbeaufschlagung gesunken, was auf die Änderung der Leitfähigkeit infolge des Chlorideindringens in die Mörtel gegeben ist. Fotos der gespaltenen Proben und der Bewehrungsstahlzustand sind in den Abb. 72 bis Abb. 74 gezeigt.

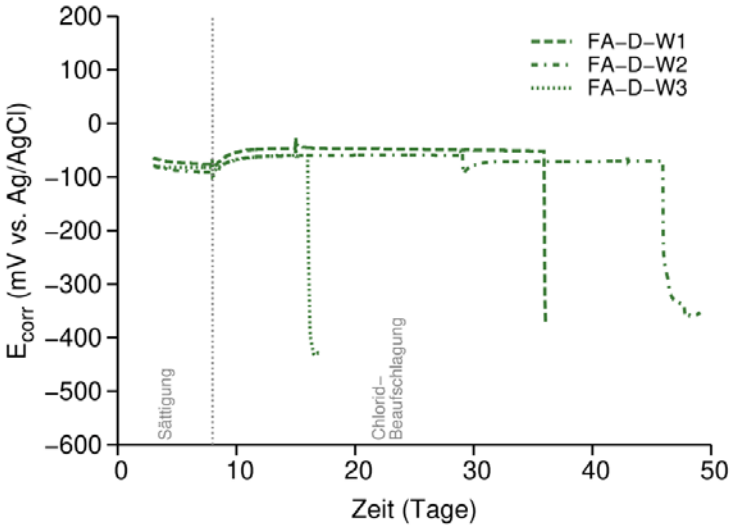


Abb. 69: Freies Korrosionspotential von Betonstahl im bewehrten FA D-Geopolymermörtel während Chloridbeaufschlagung in der 1 M NaCl-Lösung.

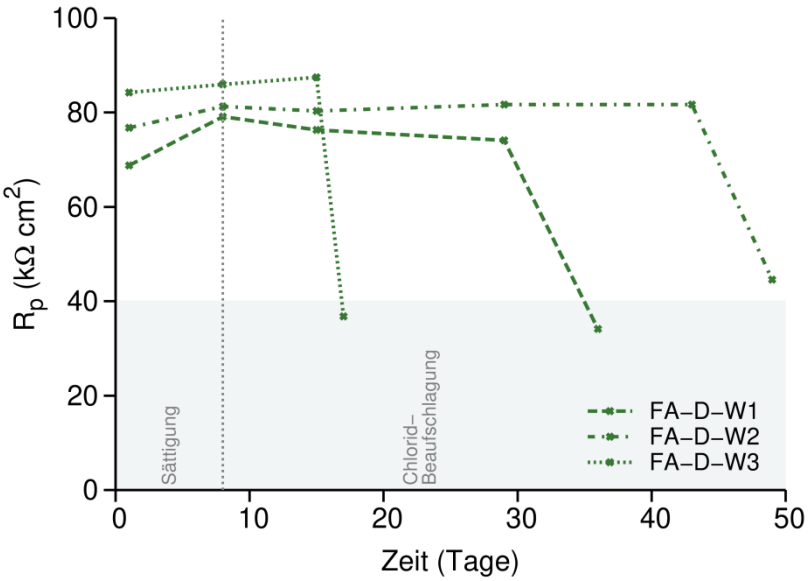


Abb. 70: Polarisationswiderstand von Betonstahl im bewehrten FA D-Geopolymermörtel während Chloridbeaufschlagung in der 1 M NaCl-Lösung.

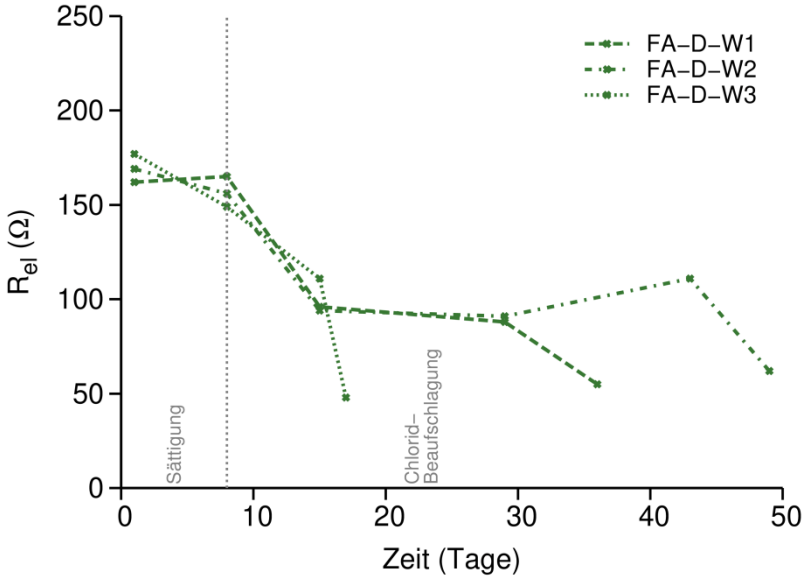


Abb. 71: Elektrolytwiderstand von FA D-Geopolymermörtel während Chloridbeaufschlagung in der 1 M NaCl-Lösung.

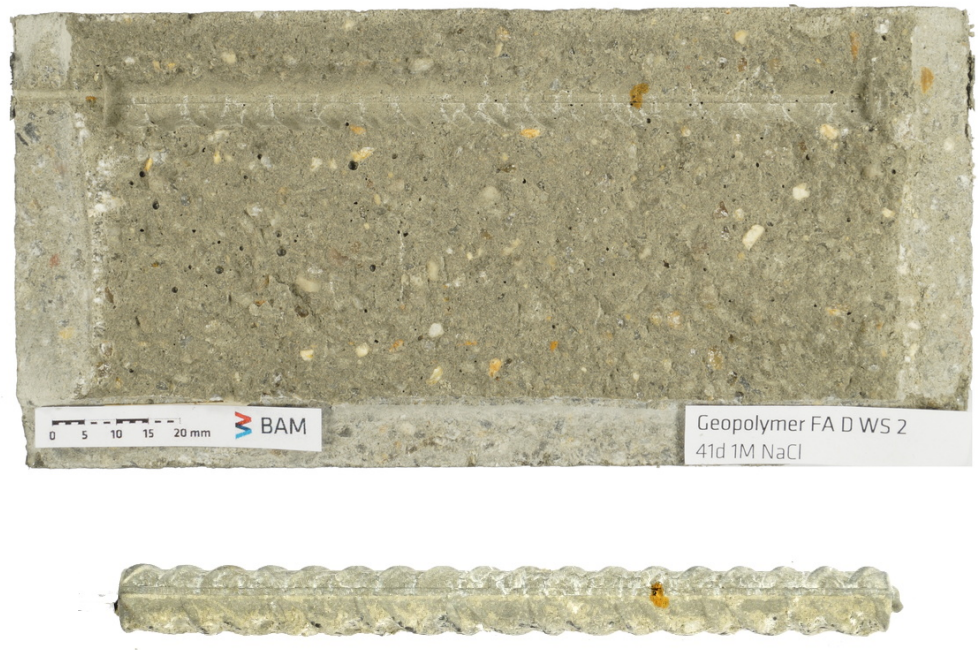


Abb. 72: Foto von gespaltener FA D WS 2 Probe und Bewehrungsstahlzustand nach Depassivierung.

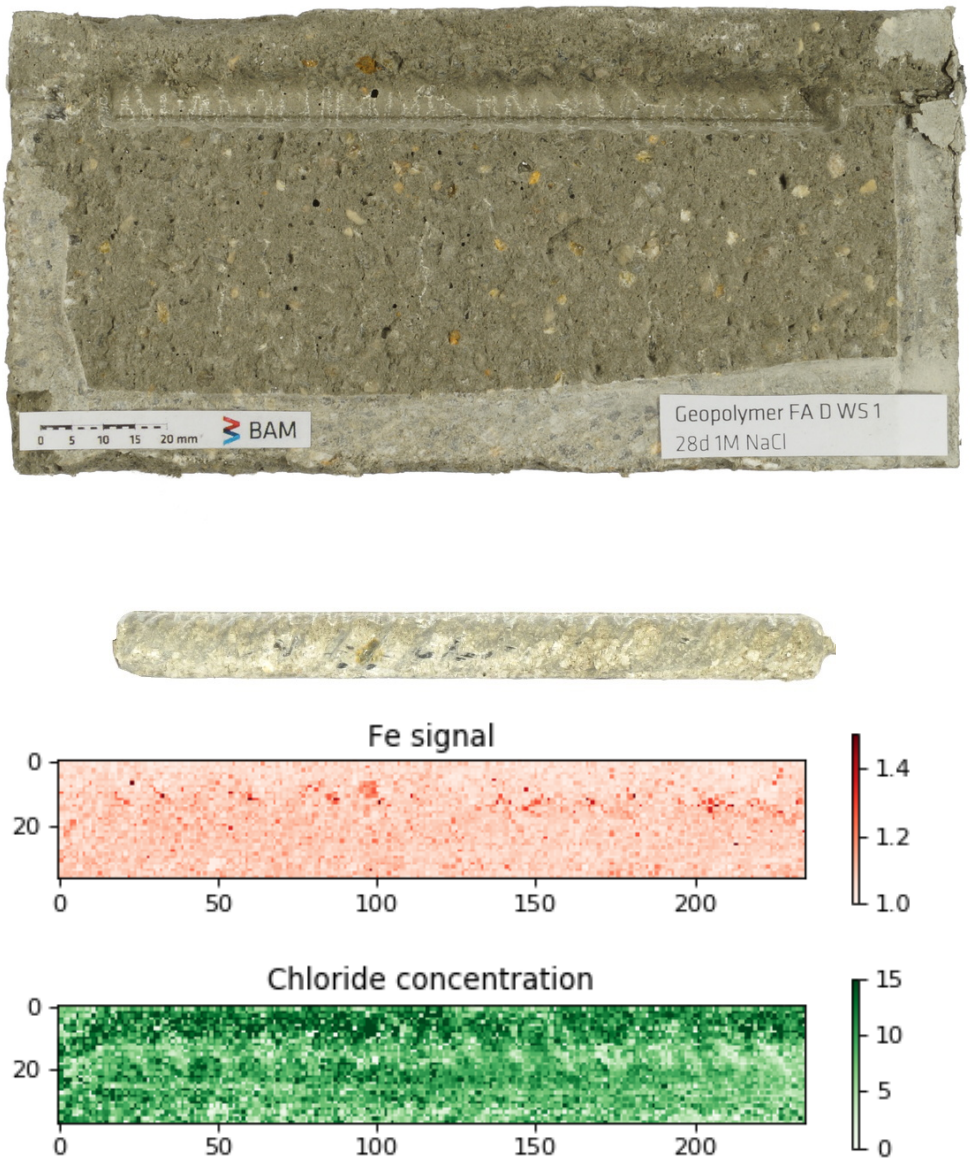


Abb. 73: Foto von gespaltener FA D WS 1 Probe nach Depassivierung von Bewehrungsstahl mit Bewehrungsstahlzustand und die mittels LIBS identifizierte qualitative räumliche Verteilung von Fe und Cl im Stahlabdruckbereich.

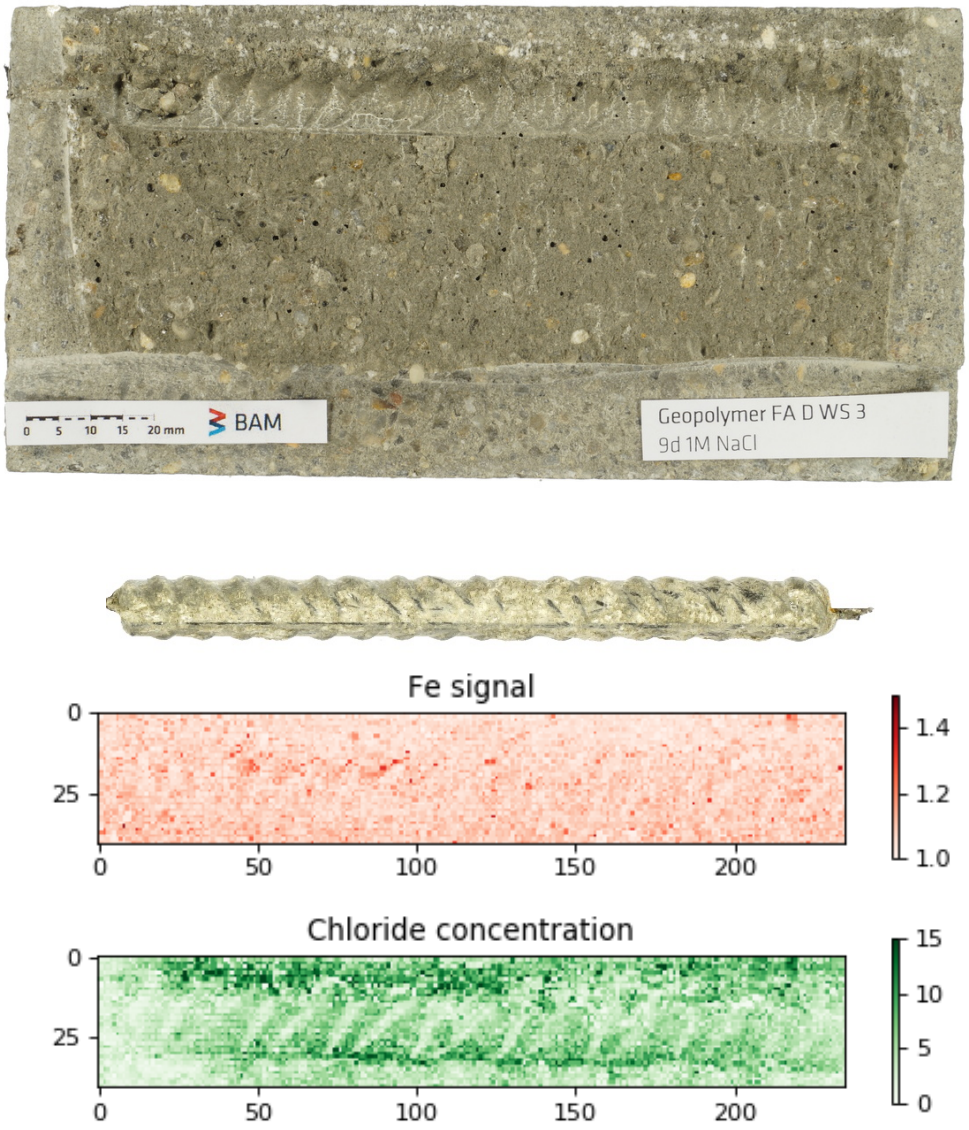


Abb. 74: Foto von gespaltener FA D WS 3 Probe nach Depassivierung von Bewehrungsstahl mit Bewehrungsstahlzustand und die mittels LIBS identifizierte qualitative räumliche Verteilung von Fe und Cl im Stahlabdruckbereich. Korrosion am Schweißverbindung rechts.

Geopolymermörtel MS

Geopolymermörtel MS (Natriumaluminat aktivierte Mikrosilika Mischung) repräsentiert eine der so genannten *„one-part“* Geopolymer Formulierungen, bei welchen alle Aktivatoren im festen Zustand sind. Wasser ist die einzelne Flüssigkeit, die in die Mischung zugegeben wird. Die Bewehrungsstahldepassivierung fand bei allen drei Proben zwischen 8 und 20 Tagen nach Beginn der Chloridbeaufschlagung statt, was den gemessenen Chloriddiffusionskoeffizienten entspricht. E_{corr}, R_p und R_{el} sind in den Abb. 75 bis Abb. 77 wiedergegeben. E_{corr} ist bei zwei der untersuchten Proben (MS-W2 und MS-W3) über der Beobachtungszeitraum, bis die Korrosion ausgelöst wurde, eher konstant geblieben wobei E_{corr} bei der dritten Probe (MS-W1) während der Chloridbeaufschlagung langsam abgenommen hat, was zusammen mit der Abnahme des R_p Wertes bei dieser Probe auf eine Schwächung der Passivschicht an der Bewehrungsstahloberfläche hinweist. Trotzdem ist der Bewehrungsstahl die längste Zeit (20 Tage) von den drei untersuchten Proben (aus der MS Mörtelmischung) in einem passiven Zustand geblieben.

Fotos von gespaltenen Proben, Bewehrungsstahlzustand und mittels LIBS identifizierte Fe und Cl Verteilung sind in den Abb. 78 bis Abb. 80 dargestellt. Die Proben MS-W1 und MS-W2 weisen eine bevorzugte Korrosion am Ende der Proben, der Stahl in der Probe MS-W3 ist auf der freien Länge direkt unter einer großen Poren (wie in Abb. 80 zu sehen) korrodiert, wodurch der Chlorideintrag zur Stahloberfläche deutlich vereinfacht war.

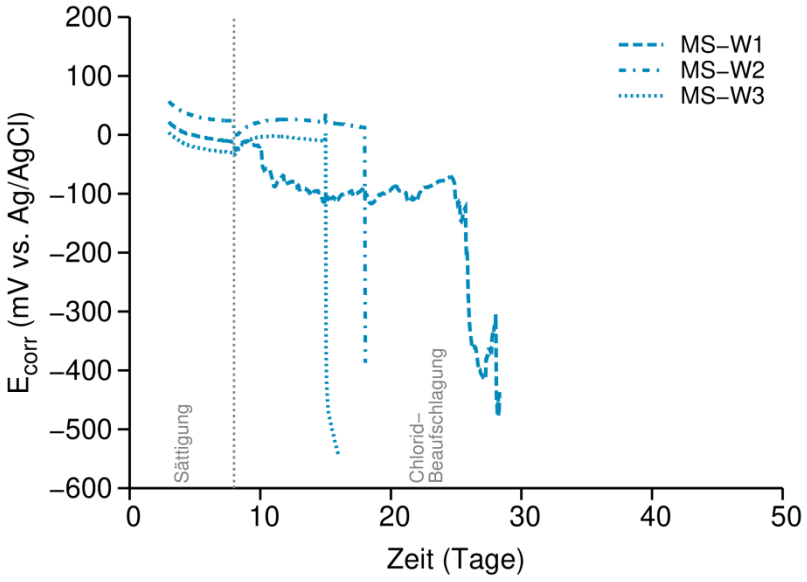


Abb. 75: Freies Korrosionspotential von Betonstahl im bewehrten MS-Geopolymermörtel während Chloridbeaufschlagung in der 1 M NaCl-Lösung.

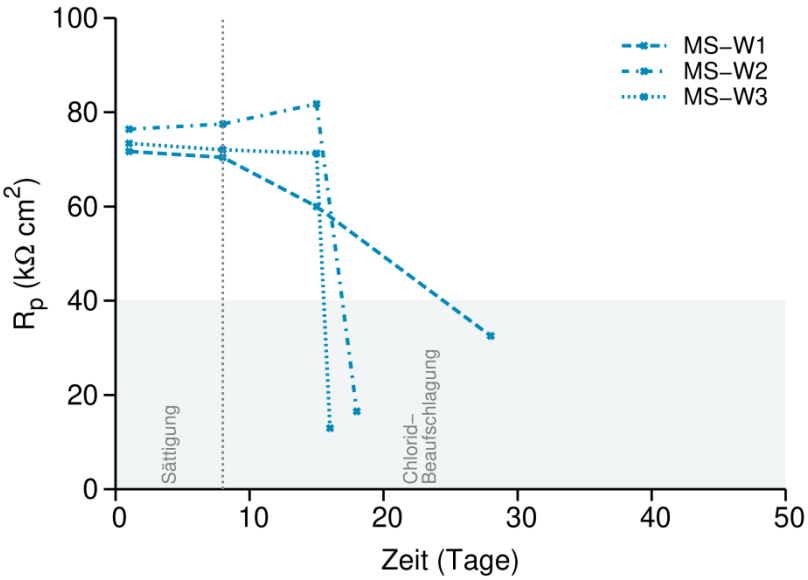


Abb. 76: Polarisationswiderstand von Betonstahl im bewehrten MS-Geopolymermörtel während Chloridbeaufschlagung in der 1 M NaCl-Lösung.

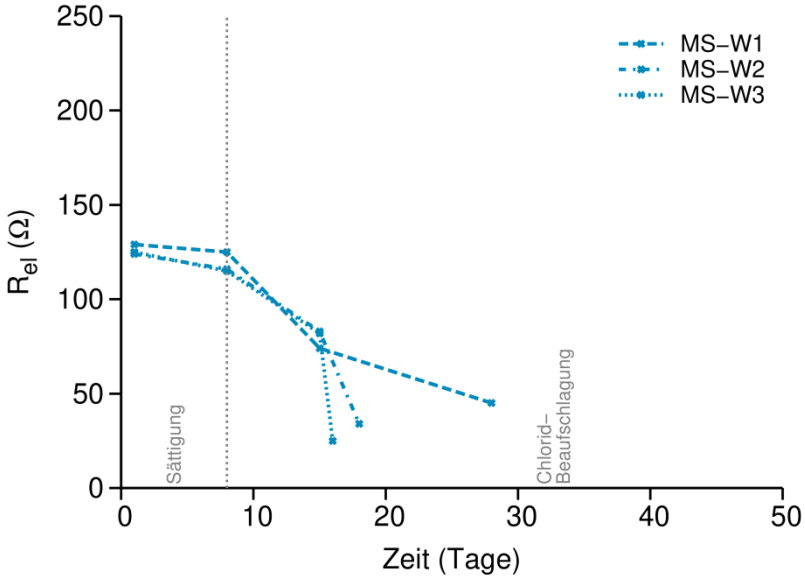


Abb. 77: Elektrolytwiderstand von MS-Geopolymermörtel während Chloridbeaufschlagung in der 1 M NaCl-Lösung.

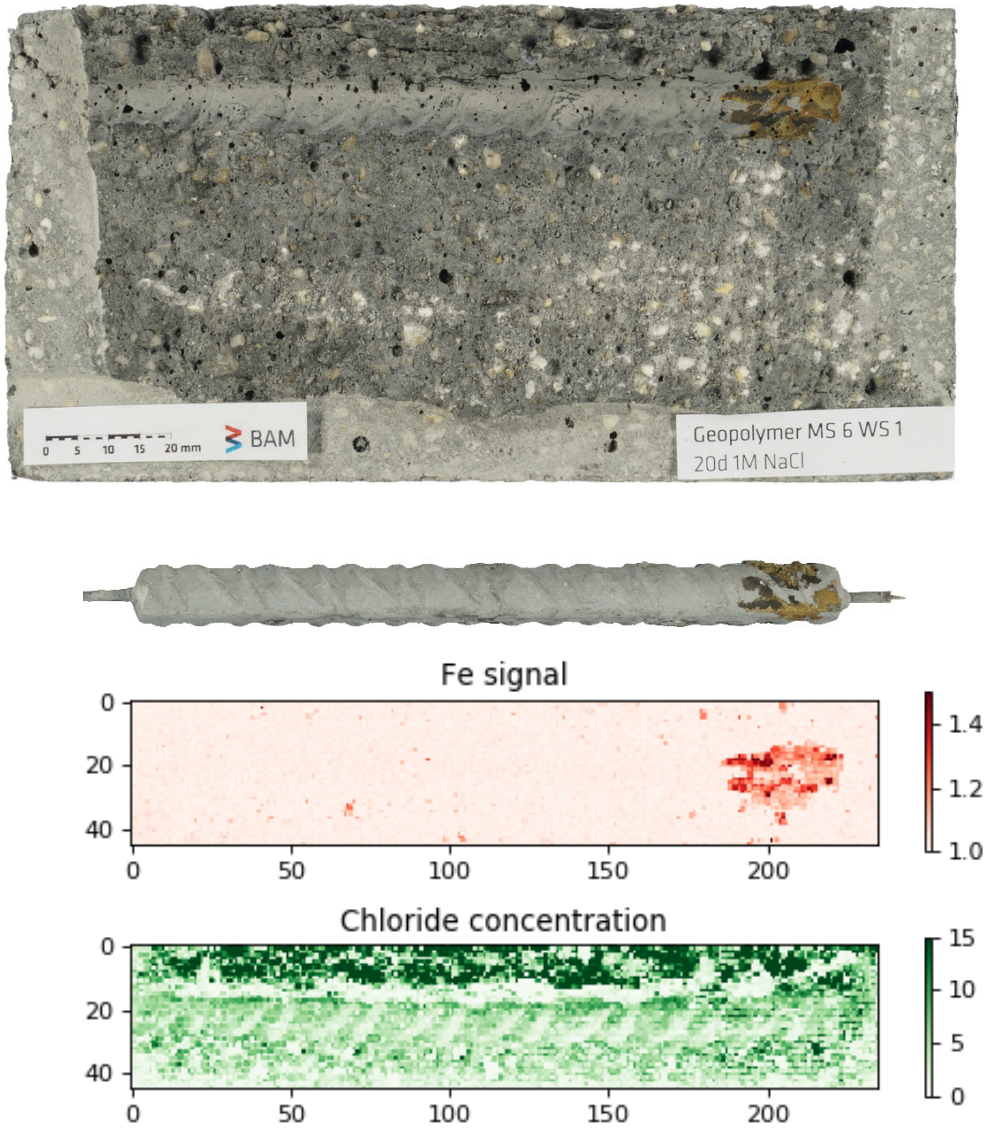


Abb. 78: Foto von gespaltener MS WS 1 Probe nach Depassivierung von Bewehrungsstahl mit Bewehrungsstahlzustand und die mittels LIBS identifizierte qualitative räumliche Verteilung von Fe und Cl im Stahlabdruckbereich.

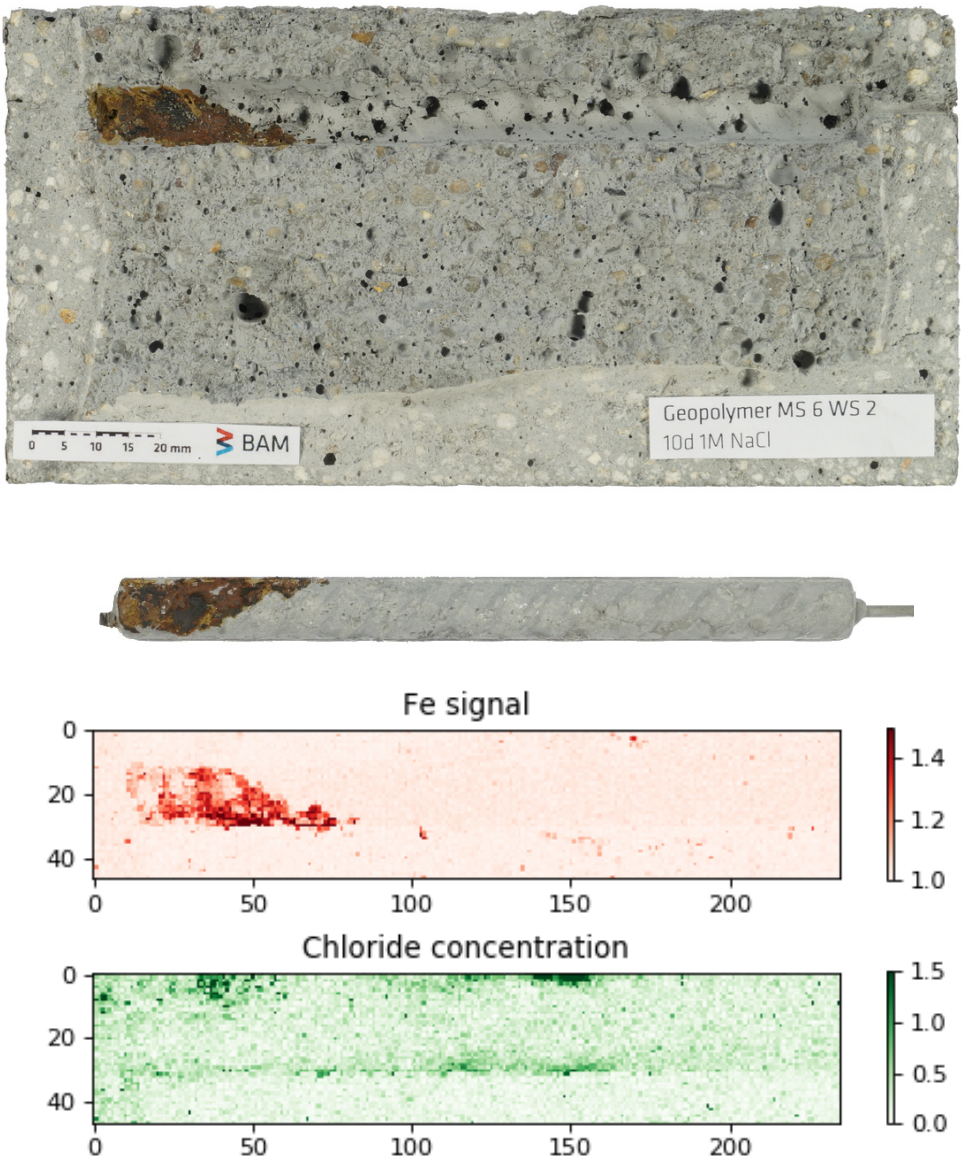


Abb. 79: Foto von gespaltener MS WS 2 Probe nach Depassivierung von Bewehrungsstahl mit Bewehrungsstahlzustand und die mittels LIBS identifizierte qualitative räumliche Verteilung von Fe und Cl im Stahlabdruckbereich.

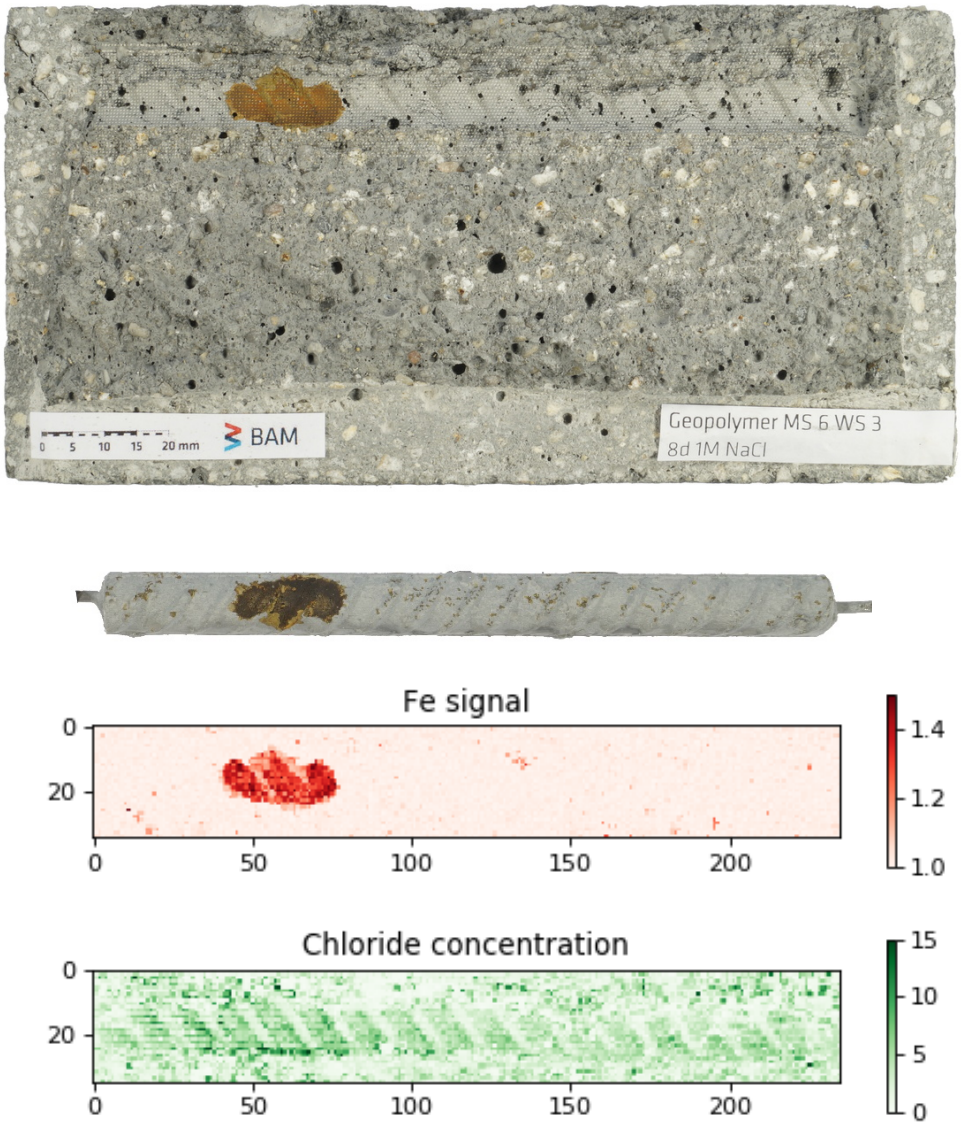


Abb. 80: Foto von gespaltener MS WS 3 Probe nach Depassivierung von Bewehrungsstahl mit Bewehrungsstahlzustand und die mittels LIBS identifizierte qualitative räumliche Verteilung von Fe und Cl im Stahlabdruckbereich.

Geopolymermörtel MS HÜS

Geopolymermörtel MS HÜS ist ein Beispiel für eine Ca-reiche *„one-part“* Geopolymer Formulierung (Natriumaluminat aktivierte Mikrosilika-Hüttensand Mischung). Die Bewehrungsstahldepassivierung fand bei einer der untersuchten Proben (MS-HÜS-W1) direkt nach Chloridbeaufschlagung statt. Wie Abb. 84 zeigt, ist dieser Befund auf eine große geöffnete Pore (die von die Probenoberfläche bis zu der Bewehrungsstahloberfläche reicht) zurückzuführen. Die beiden anderen Proben (MS-HÜS-W2 und MS-HÜS-W3) wurden nach 8-9 Tagen depassiviert, was den gemessenen Diffusivitätskoeffizienten entspricht. E_{corr}, R_p und R_{el} sind in den Abb. 81 bis Abb. 83 wiedergegeben. R_{el} weist eine stabile Abnahme während des Beobachtungszeitraums auf, was durch die Änderung von Sättigungsgrad und Chlorideindringen in den Mörtel verursacht ist. Fotos von gespaltenen Proben, Bewehrungsstahlzustand und mittels LIBS identifizierte Fe und Cl Verteilung sind in den Abb. 84 bis Abb. 86 gezeigt.

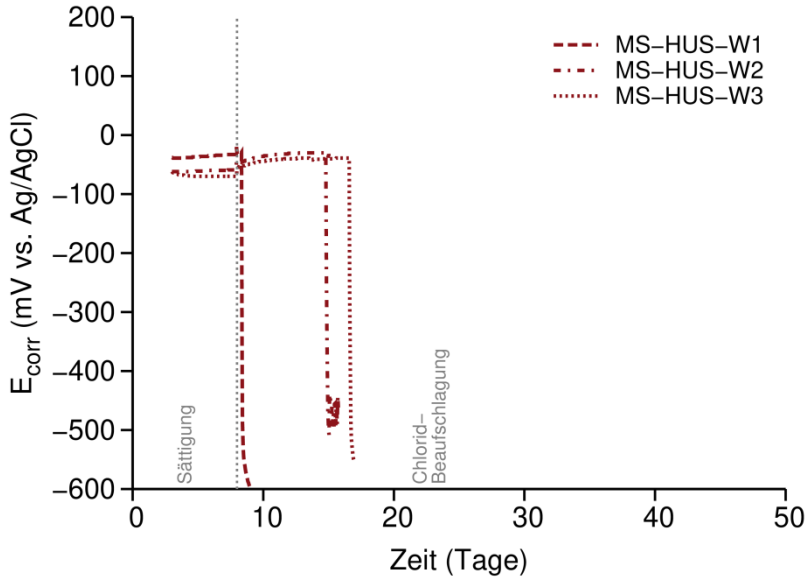


Abb. 81: Freies Korrosionspotential von Betonstahl während Chloridbeaufschlagung in 1 M NaCl-Lösung im bewehrten MS HÜS-Geopolymermörtel.

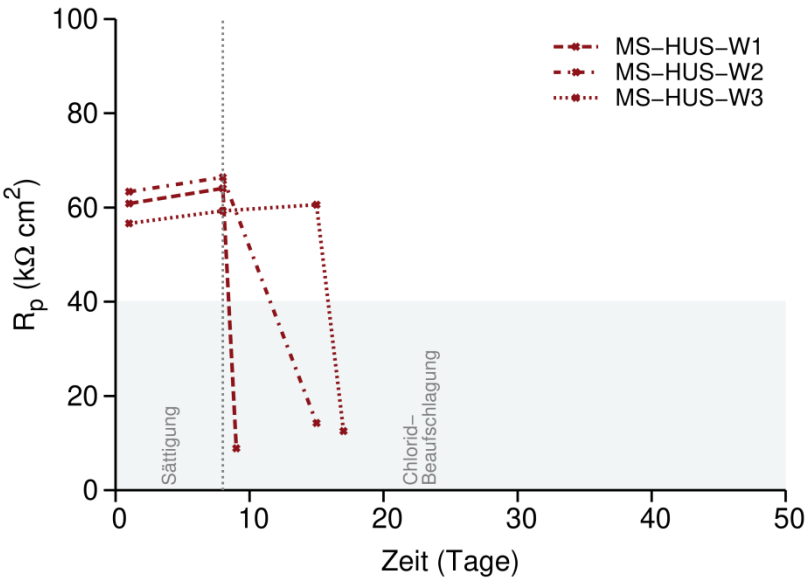


Abb. 82: Polarisationswiderstand von Betonstahl während Chloridbeaufschlagung in 1 M NaCl-Lösung im bewehrten MS HÜS-Geopolymermörtel.

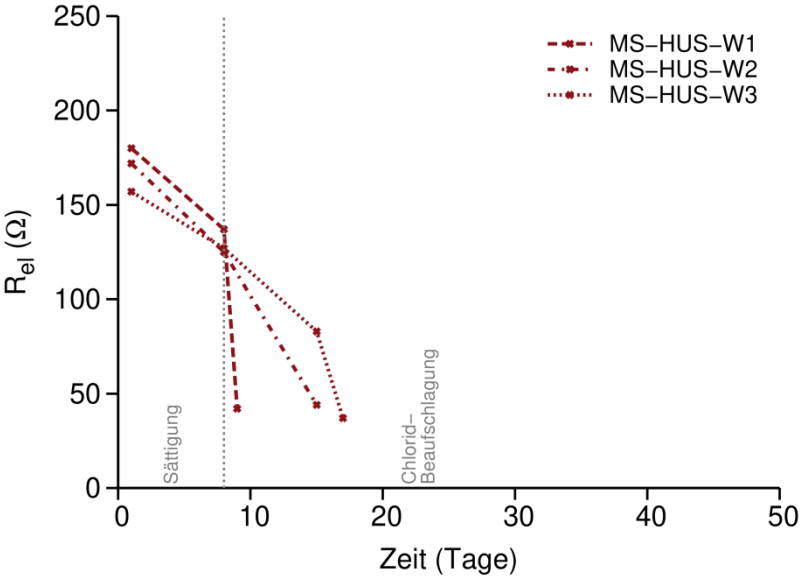


Abb. 83: Elektrolytwiderstand von MS HÜS-Geopolymermörtel während Chloridbeaufschlagung in 1 M NaCl-Lösung.

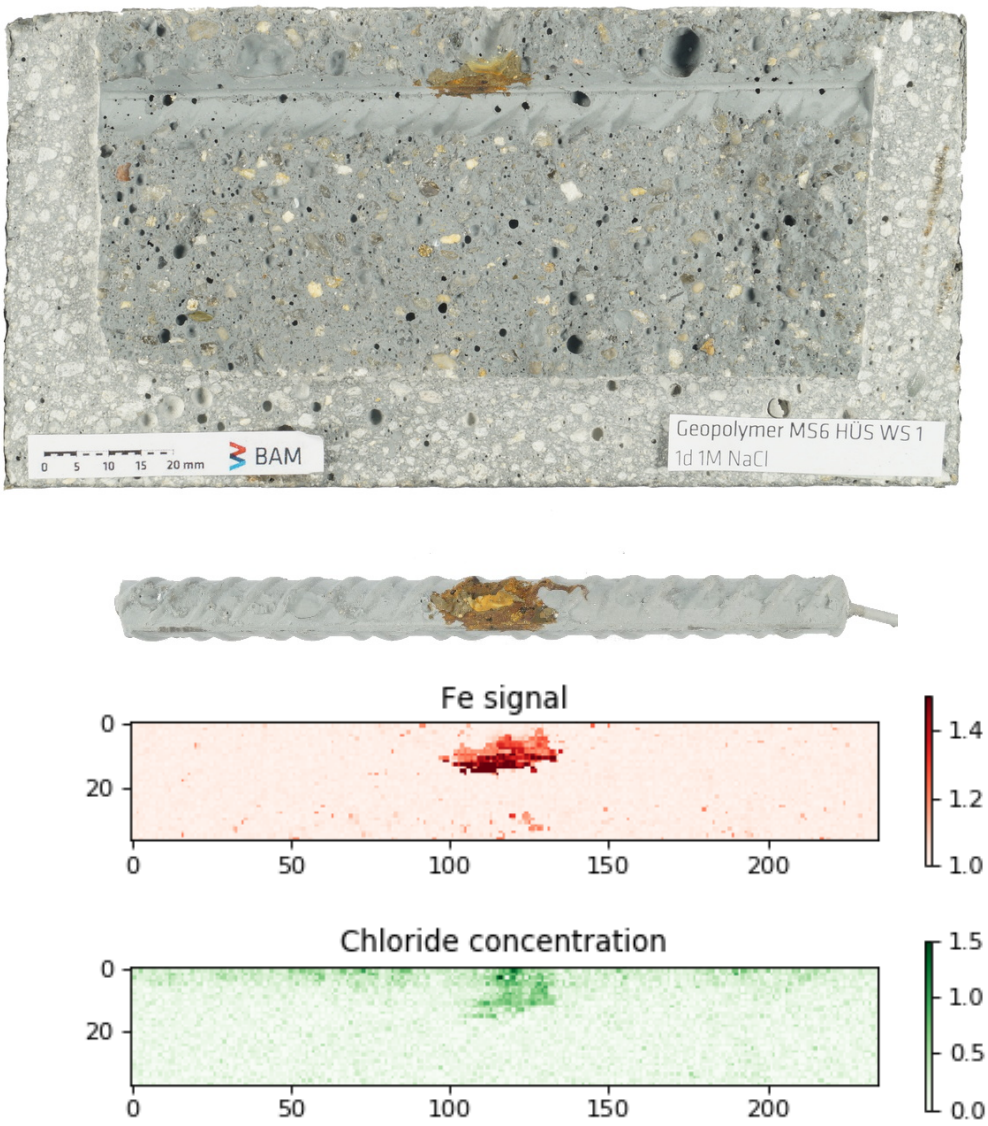


Abb. 84: Foto von gespaltener MS HÜS WS 1 Probe nach Depassivierung von Bewehrungsstahl mit Bewehrungsstahlzustand und die mittels LIBS identifizierte qualitative räumliche Verteilung von Fe und Cl im Stahlabdruckbereich.

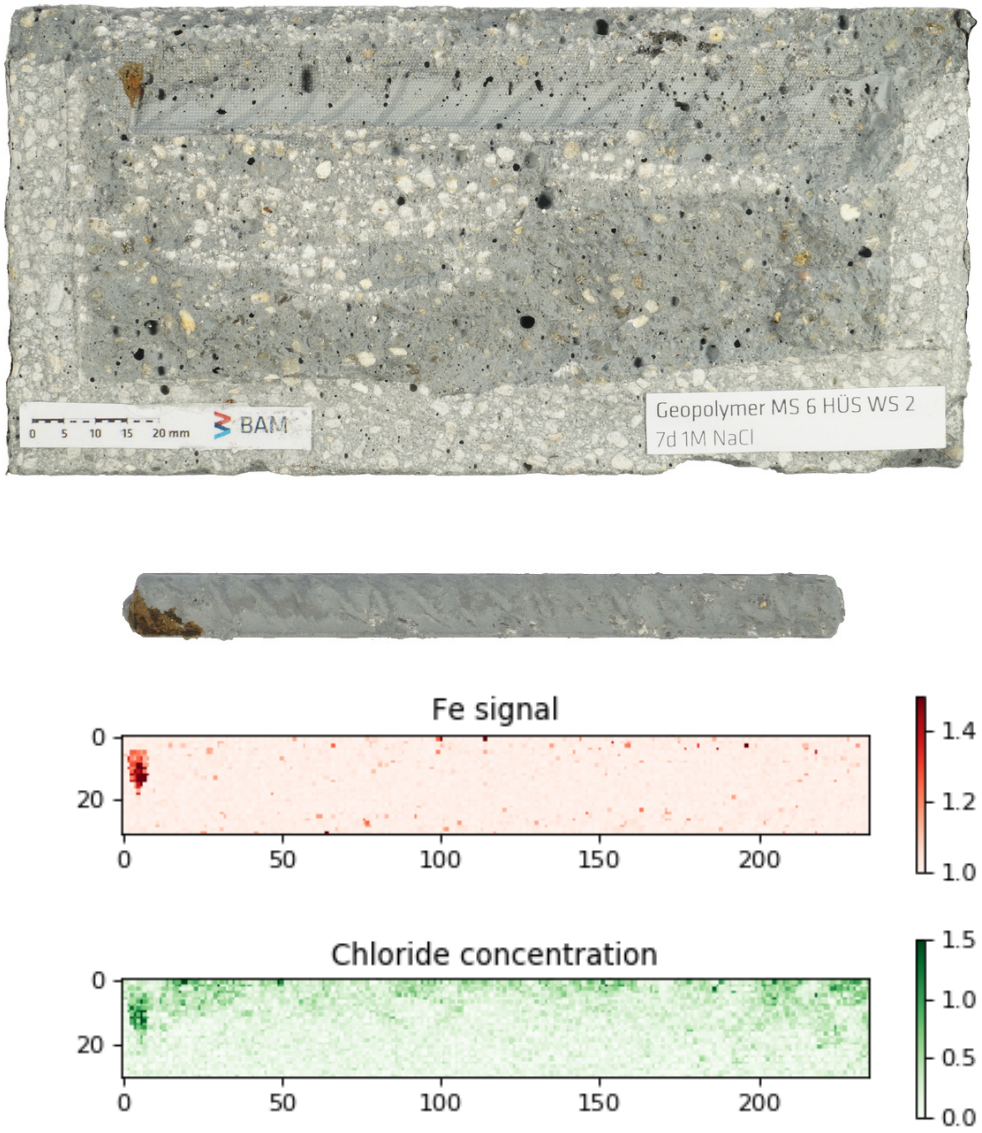


Abb. 85: Foto von gespaltener MS HÜS WS 2 Probe nach Depassivierung von Bewehrungsstahl mit Bewehrungsstahlzustand und die mittels LIBS identifizierte qualitative räumliche Verteilung von Fe und Cl im Stahlabdruckbereich.

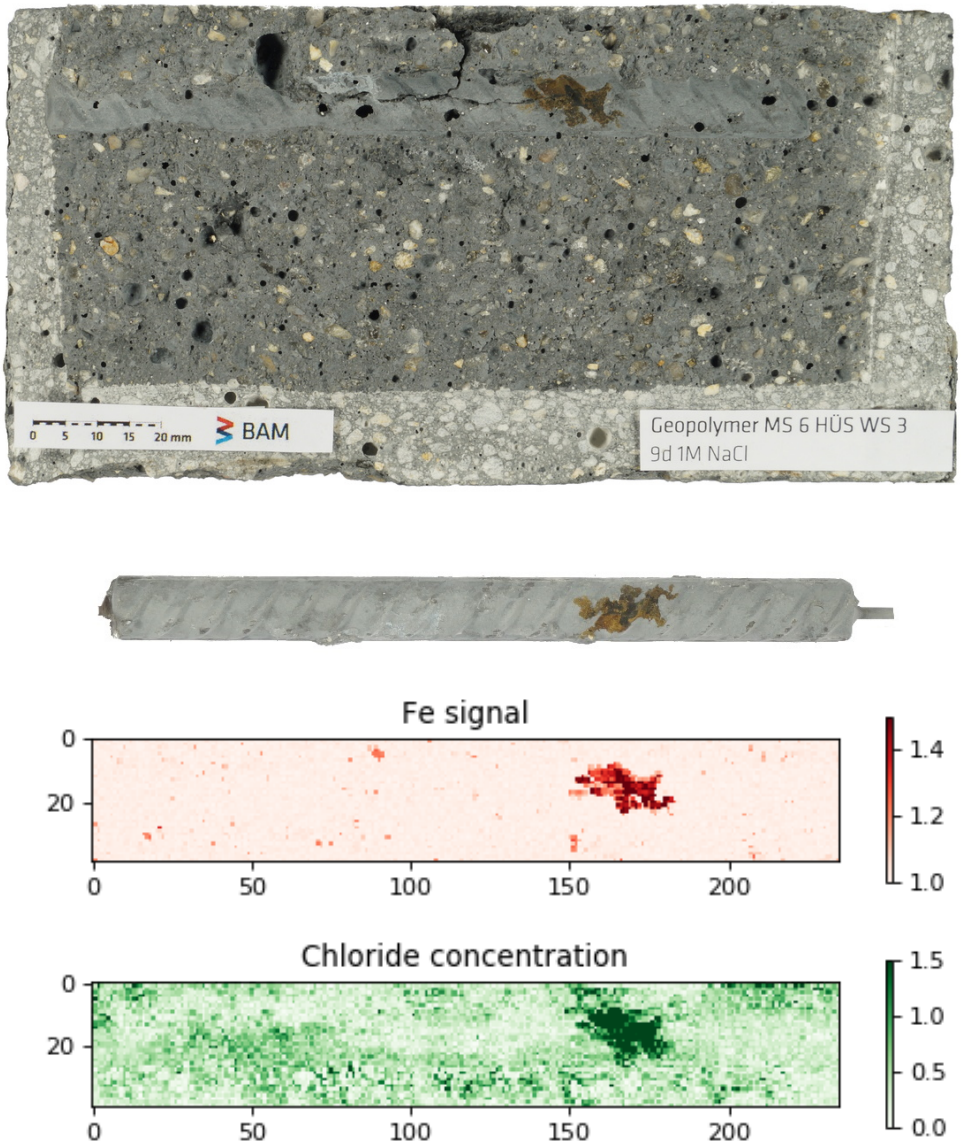


Abb. 86: Foto von gespaltener MS HÜS WS 3 Probe nach Depassivierung von Bewehrungsstahl mit Bewehrungsstahlzustand und die mittels LIBS identifizierte qualitative räumliche Verteilung von Fe und Cl im Stahlabdruckbereich.

Korrosion auslösende Chloridgehalte

Die kritischen, Korrosion auslösenden Chloridgehalte wurden an allen Proben der Mischungszusammensetzungen FA B, FA D, FA HÜS, MS und MS HÜS, die während der Beobachtungszeitraum depassiviert wurden, bestimmt und sind in der Abb. 87 und der Tab. 10 wiedergegeben. Pulver von der Stahlbewehrungsabdruckfläche wurde nach Probenspalten und anschließender Fotodokumentation abgeschliffen. Der Gesamtchloridgehalt der einzelnen Pulver wurde mittels Potentiometrische Titration bestimmt. Alle gemessene Werte sind aus der gemessenen Cl-Masse bezogen auf Mörtelgehalt umgerechnet und nachstehend als M.-% Cl in Bezug auf das Bindemittelanteil (baB) angegeben. Das Bindemittel enthält alle Feststoffe, die in der gegebenen Mischung

auftreten (einschließlich Feststoffe aus den jeweiligen Aktivatoren). Die Umrechnungsfaktoren stammen aus den Mörtelzusammensetzungen (Tab. 7) und einer Annahme von 100% Wasserverlust bei 105° C Trocknung. Diese Annahme ist nur annähernd erfüllt, da immer zumindest eine kleine Menge Wasser in den Proben nach 105° C Trocknung verbleibt (bei Ca-reichen Materialien zumindest gebunden in der C-S-H Phase). Trotzdem wurde diese Annahme als der beste Schätzwert genommen. Außerdem ist die Sensibilität des berechnetes Umrechnungsfaktors (Mörtel-Bindemittel) gegenüber dem Wert des Wasserverlustes gering, wie aus der Tab. 9 zu sehen ist. Die Tab. 9 zeigt die theoretischen Extremwerte für die Umrechnungsfaktoren der jeweiligen Mörtel. Die Werte unter Annahme von 100% Wasserverlust bei 105° C Trocknung wurden für die Umrechnung des Cl-Gehaltes (Cl-M.-% bezogen auf die Mörtelmasse zum Cl-M.-% bezogen auf den Bindemittelanteil) verwendet.

Tab. 9: Faktoren für die Umrechnung des Cl-Gehalts bezogen auf die Mörtelmasse zum Cl-Gehalt bezogen auf den Bindemittelgehalt.

	0% Wasserverlust bei 105° C Trocknung	100% Wasserverlust bei 105° C Trocknung
FA B	2,50	2,94
FA D	2,52	2,99
FA HÜS	2,54	3,11
MS	2,75	3,63
MS HÜS	2,59	3,15

Tab. 10: Kritische, Korrosion auslösende Chloridgehalte für verschiedene Geopolymerformulierungen. Grau markierte Werte wurden an Proben gemessen, die eine bevorzugte Korrosion an den Enden der Bewehrungsstäbe aufweisen, oder eine Materialinhomogenität in der Mörteldeckschicht haben, wodurch Chloride direkt bis zur Stahlbewehrungsoberfläche kommen können.

	Geopolymerformulierung				
	FA B	FA D	FA HÜS	MS	MS HÜS
WS 1a	0,644	0,837	0,236	1,434	0,198
WS 2a	0,976	0,876	1,393	1,060	0,214
WS 3a	0,782	0,580	-	1,245	0,233
WS 1b	0,794	0,876	0,087	1,594	-
WS 2b	0,638	1,014	1,179	2,142	-
WS 3b	0,635	0,428	-	0,726	-
Median	0,713	0,857	0,708	1,339	0,214

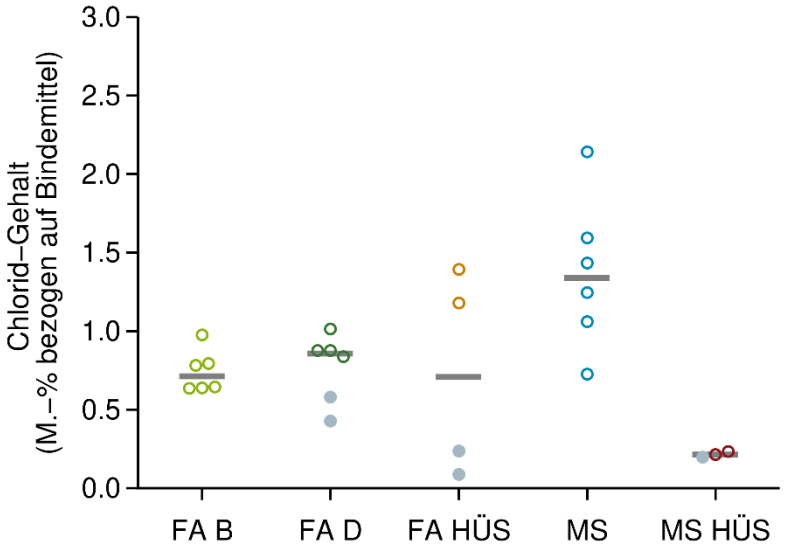


Abb. 87: Korrosion auslösende Chloridgehalte für verschiedene Geopolymerformulierungen. Grau markierte Punkte stammen aus Proben, die eine bevorzugte Korrosion an den Enden der Bewehrungsstäbe aufweisen, oder eine Beschädigte Mörteldeckschicht hatten.

Die Korrosion auslösenden Chloridgehalte, die für FA D- und FA B-Mörtel gemessen wurden, bestätigen die Ergebnisse, die früher an FA 5 Mischung im AP 5 festgestellt wurden. Die Werte für MS-Mörtel befinden sich ungefähr in der gleichen Größenordnung wie die gemessene Werte für alkaliaktivierte Flugasche. Eine mögliche Erklärung für den erhöhten Widerstand der MS-Mörtel könnte die höhere Konzentration an gelöstem SiO_2 in der Porenlösung sein, die als Korrosionsinhibitor wirkt (Monticelli, et al., 2016a).

Die Gesamtsulfurgehalte, die in den Porenlösungen der Hüttensandhaltigen Geopolymere gefunden wurden (Tab. 8), beinhalten auch Sulfide. Der Sulfid-Gehalt ist laut einer aktuellen Arbeit von S. Mundra maßgebend für die Korrosionsinitiierung in alkaliaktivierten Hüttensandmischungen Der dort erwähnte Schwellwert liegt zwischen 0 und 0,1 HS^-/OH^- d.h. genau in dem Bereich, wo sich die Sulfidkonzentration der untersuchtem MS HÜS und FA HÜS Mörteln befinden.

2.11. AP11: Zusammenführung und Bewertung der Ergebnisse an den variierten Formulierungen; Erarbeitung von Empfehlungen; Projektabschluss

Kritische, Korrosion auslösende Chloridgehalte für Betonstahl (BSt 500) in flugaschebasierten (Ca-armen) Geopolymermörteln wurden für verschiedene Beaufschlagungskombinationen bestimmt (Chloridbeaufschlagung mit 1 M NaCl-Lösung; Auslaugung in entionisiertem Wasser und anschließende Chloridbeaufschlagung in 1 M NaCl-Lösung; Auslaugung in entionisiertem Wasser, Carbonatisierung in Luft bei 20 °C und natürlicher CO_2 Konzentration und anschließende Chloridbeaufschlagung mit 1 M NaCl-Lösung), , Für Referenzzwecke wurde zusätzlich der Korrosion auslösende Chloridgehalt für eine Portlandzementmischung bei Exposition gegenüber 1 M NaCl bestimmt. Weiterhin wurden Korrosion auslösende Chloridgehalte für fünf verschiedene Geopolymerzusammensetzungen bei reiner Chloridbeaufschlagung ermittelt. Es wurden

zwei sog. „*one-part*“ Geopolymerformulierungen (alle Aktivatoren sind im festen Zustand, nur Wasserzugabe) und drei verschiedene alkaliaktivierten Flugaschemischungen untersucht. Eine der „*one-part*“ Geopolymere und eine der Flugaschemischungen wurden mit Hüttensand gemischt, was die Gruppe der Ca-reichen Geopolymeren repräsentiert. In der Abb. 88 sind alle gemessenen Korrosion auslösende Chloridgehalte zusammengefasst. Korrosionsinitiierung ist in dieser Studie definiert als der Zeitpunkt, zu dem das freie Korrosionspotential und der Polarisationswiderstand des eingebetteten Stahls plötzlich abnimmt.

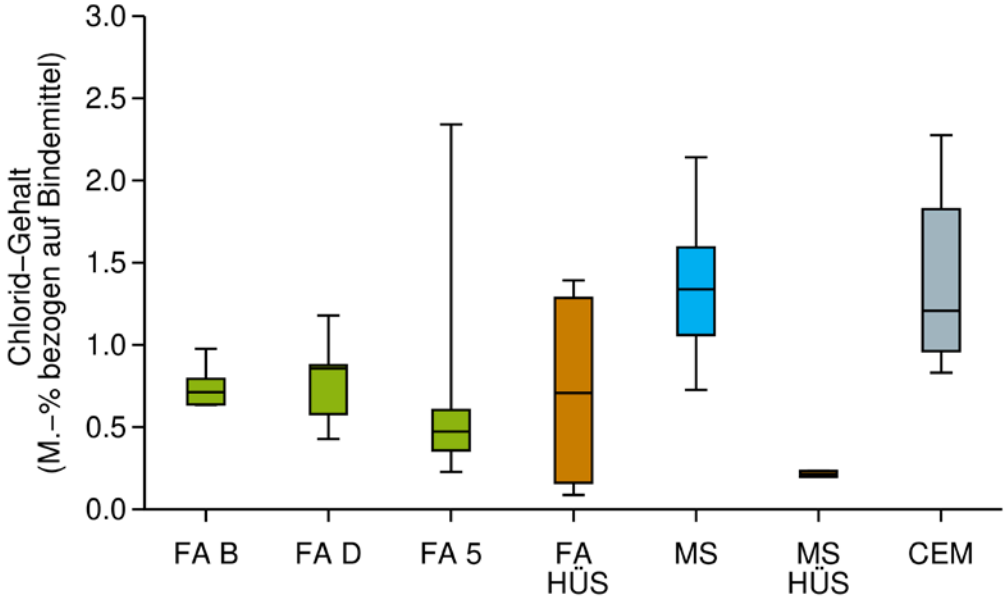


Abb. 88: Korrosion auslösende Chloridgehalte für alle analysierte Mörteln. Box-Plot (75-50-25% Quantil und Max-Min Werte).

Die Chloridbindungskapazität von flugaschebasierten Geopolymermörtel wurde identifiziert als 5%–24%, was ungefähr einem Drittel des Wertes für portlandzementbasierte Materialien entspricht. Die kritische, Korrosion auslösenden Chloridgehalte, die an alkali-aktivierten Flugaschen (FA B, FA D, FA 5) gemessen wurden, unterscheiden sich minimal und stellen eine der Schlussfolgerungen dieses Projektes dar. Der kritische, Korrosion auslösende Chloridgehalt von alkaliaktiviertem flugaschebasiertem Geopolymer ist im Allgemeinen kleiner als der Wert, der für portlandzementbasierte Materialen bestimmt wurde. Dieses zeigt zusammen mit der niedrigeren Chloridbindungskapazität und den relativ hohen Chloriddiffusionskoeffizienten solcher Geopolymere, dass möglicherweise zusätzliche Maßnahmen erforderlich sind, um die eingebettete Stahlbewehrung vor Korrosion zu schützen. Das Auslaugen von Alkali Ionen und die damit einhergehende Abnahme des pH-Wertes würde den c_{crit} weiter senken und damit das Korrosionsrisiko bei einer Chloridexposition erhöhen.

Die Ergebnisse für *„one-part“* Geopolymere weisen keinen klaren Trend auf. Die Natriumaluminat aktivierte Mikrosilika zeigt einen Korrosion auslösenden Chloridgehalt, der mit einem von Portlandzement vergleichbar ist. Dagegen weist eine Natriumaluminat aktivierte Mikrosilika-Hüttensand Mischung die niedrigsten gemessenen c_{crit} Werte der untersuchten Materialien auf. Nach Literaturdaten (Mundra, 2018) ist die Korrosions-auslösung in Hüttensandhaltigen Geopolymeren stark vom Sulfidgehalt in der Porenlösung

beeinflusst, mit einem pessimistischen Wert zwischen 0 und 0,1 HS^-/OH^-, wo die untersuchten hüttensandhaltigen Geopolymerformulierungen liegen können. Hieraus ergibt sich ein Bedarf für ein vorsichtiges Mischungsdesign von hüttensandhaltigen Geopolymeren.

Das Verhalten von Bewehrungsstahl im Geopolymermörtel wurde weiterhin unter Auslaugung im entionisierten Wasser für 330 Tage untersucht. Die Bewehrungsstäbe weisen nach dieser Zeit keine Anzeichen von Korrosion auf. Das bedeutet, dass die Geopolymermörtel die eingebetteten Bewehrungsstäbe während des Beobachtungszeitraums von 330 Tagen unter schweren Auslaugungsbedingungen schützen konnten, woraus sich ein akzeptables Verhalten unter realen Bedingungen ableiten lässt.

Carbonatisierung bei Labortemperatur und natürlicher CO_2 Konzentration für 650 Tage führte nicht zur Stahldepassivierung. Eine beschleunigte Carbonatisierung bei 100% CO_2 verursachte dagegen eine Stahldepassivierung innerhalb von ca. zwei Wochen. Daraus folgt, dass die beschleunigte Carbonatisierung in 100% CO_2 keine praxisrelevante Bedingungen darstellt und nicht geeignet ist, um genau definierte realistische Schädigung von Geopolymeren zu induzieren.

Die gemessenen kritischen Chloridgehalte zeigen, mit dem Hinblick auf die dauerhaftigkeitsrelevanten Transportkoeffizienten und das elektrochemische Verhalten der eingebetteten Bewehrungsstäben, dass die Ca-armen Materialien einen geringeren Korrosionsschutz als die portlandzementbasierte Materialien bieten, und dass die Unterschiede zwischen den Eigenschaften dieser Materialien einen Einfluss darauf haben können, welche Parameter maßgebend für die Initiierung der Stahlkorrosion sind.

3. Gegenüberstellung der Ergebnisse zu den Vorgegebenen Zielen

Das Ziel, die Schutzwirkung von Geopolymerbetonen bei Angriff von Kohlenstoffdioxid und Chlorid sowie in variierenden Kombinationen unter Berücksichtigung von Auslaugungseffekten zu untersuchen und einen kritischen, Korrosion auslösenden Chloridgehalt zu ermitteln, wurde erreicht. Die Vorauswahl einer dafür geeigneten Geopolymerbetonformulierung (Referenzmischung) konnte zielgerichtet erfolgen und daran die notwendigen Parameter für die Korrosionsuntersuchungen, unter Verwendung des neuartigen Probekörperdesigns, ermittelt werden. Ebenso konnten die Mikrostrukturellen Analysen als auch die Porenlösungszusammensetzung untersucht werden. Weiterhin sind Korrosion auslösende Chloridgehalte für fünf verschiedene Geopolymerzusammensetzungen, darunter 2 one-part-Geopolymere, bei reiner Chloridbeaufschlagung bestimmt worden. Die Ergebnisse wurden für den projektbegleitenden Ausschuss aufbereitet und etwa halbjährlich innerhalb von 6 Sitzungen vorgestellt. Der Wissenstransfer zu den Zielgruppen, insbesondere zu den Anwendern, erfolgte maßgeblich durch die Teilnahem dieser an den Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses. Weiterhin wurden diese im Rahmen von Veröffentlichungen und Vorträgen informiert. Die Veröffentlichungen und Vorträge sind nachfolgend explizit aufgeführt:

Veröffentlichungen:

1) Mundra, S., Bernal, S. A., Criado, M., Hlaváček, P., Ebell, G., Reinemann, S., Gluth, G. J. and Provis, J. (2017) “Steel corrosion in reinforced alkali-activated materials”, *RILEM Technical Letters*, 20, pp. 33-39. doi: 10.21809/rilemtechlett.2017.39.

Vorträge:

1) Petr Hlavacek, M. Rünger, Gregor Gluth, Hans-Carsten Kühne:
   Alkali activated fly ash mortars: Identification of chloride transport coefficient for various mixture compositions, EuroCoalAsh, Brno, 2017

2) Petr Hlavacek, Gregor Gluth, Steffi Reinemann, Gino Ebell, Hans-Carsten Kühne, Jürgen Mietz:
   Corrosion of steel reinforcement in geopolymer Mortars, EFC-WP 11 Task Group: Steel Corrosion in Alkali-Activated Concrete, Berlin, 2017

3) Gregor Gluth, Petr Hlavacek, Steffi Reinemann, Gino Ebell, Hans-Carsten Kühne, Jürgen Mietz:
   Corrosion of steel reinforcement in geopolymer mortars - Carbonation resistance, chloride migration, and preliminary corrosion potential data, EUROCORR 2017, Prague, 2017

4) Gino Ebell, Steffi Reinemann, Petr Hlaváček, Jürgen Mietz, Gregor Gluth:
   Investigation of carbon steel reinforcement in fresh geopolymer mortars and geopolymer specimen, EFC-WP 11 Task Group “Steel Corrosion in Alkali-Activated Concrete”, Berlin, 2017

5) Gino Ebell, Steffi Reinemann, Petr Hlavacek, Gregor Gluth, Jürgen Mietz, Hans-Carsten Kühne:
   Corrosion of steel reinforcement in geopolymer mortars - leaching and carbonation processes investigated by galvanostatic pulse and potential measurements, Eurocorr 2018, Cracow, 2018

6) Gregor Gluth, Petr Hlavacek, Steffi Reinemann, Gino Ebell, Jürgen Mietz:
   Leaching, carbonation and chloride ingress in reinforced alkali-activated fly ash mortars, International Conference on Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting (ICCRRR 2018), Cape Town, 2018

7) Petr Hlavacek, Steffi Reinemann, Gregor Gluth, Gino Ebell, Jürgen Mietz:
   Behaviour of reinforced alkali-activated fly ash mortars under leaching conditions, International Conference on Sustainable Materials, Systems and Structures (SMSS 2019), Rovinj, 2019

4. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

4.1 Durchgeführte spezifische Maßnahmen während der Laufzeit des Vorhabens:

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Datum/Zeitraum
Projektbegleitender Ausschuss (PA)	Fortlaufende Diskussion der Ergebnisse im PA; ggf. Anpassung des weiteren Vorgehens	Vorstellung des Vorhabens und Diskussion der geplanten Arbeiten Vorstellung der erzielten Ergebnisse und Diskussion des weiteren Vorgehens Abschlusspräsentation und Diskussion aller erzielten Ergebnisse	1. PA: 14.01.2016 2. PA: 29.09.2016 3. PA: 11.05.2017 4. PA: 29.11.2017 5. PA: 18.04.2018 6. PA: 16.05.2019
Tagungspräsentation	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Vortrag auf EuroCoalAsh 2017 in Brno EFC-WP 11 Task Group: Steel Corrosion in Alkali-Activated Concrete in Berlin Vortrag auf II European Geopolymer Network in Madrid Poster und Vortrag auf European Corrosion Congress in Prag EFC-WP 11 Task Group: Steel Corrosion in Alkali-Activated Concrete in Berlin Vortrag Eurocorr 2018 in Krakau Vortrag und Tagungsbandbeitrag auf der ICCRRR EFC-WP 11 Task Group: Steel Corrosion in Alkali-Activated Concrete in Rovinj, Kroatien	6.-8.02.2017 28./29.03.2017 14.7.2017 3.-7.09.2017 13.11.2017 10.-14.09.2018 18.-21.11.2018 18.03.2019
Veröffentlichung	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	RILEM technical letter	Dez 2017
RILEM Technical Committee 247-DTA	Diskussion mit externen Fachleuten; ggf. Beitrag zu technischen Regelwerken/ Empfehlungen	Vorstellung der im Vorhaben erzielten Ergebnisse und Diskussion der möglichen Schlussfolgerungen für Regelwerke/Empfehlungen der RILEM	2.Quartal 2018

4.2 Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit:

Veröffentlichung	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Beitrag in *Materials and Corrosion* Beitrag in Materials and Corrosion	Apr 2020 Nov-Dez 2020
Tagungspräsentation	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Vortrag auf der Eurocorr 2019 in Sevilla	09.-13.09.2019

Durch die Mitarbeit der Antragsteller in verschiedenen nationalen und internationalen Gremien wurden und werden die erzielten Ergebnisse in den Fachgruppen dieser Gremien den betreffenden Unternehmen (im wesentlichen KMUs) zur Verfügung gestellt. Außerdem wurde und wird der wissenschaftliche Output des Forschungsvorhabens der Fachwelt auf einschlägigen Tagungen und über wissenschaftliche Publikationen in Fachzeitschriften vorgestellt. Damit ist sichergestellt, dass die Fachwelt auch über die gewonnenen Erkenntnisse in entsprechender Weise informiert wird.

5. Einsatz von wissenschaftlichem Personal und Geräten mit einem Beschaffungswert über 2500 €

Die eingesetzten Wissenschaftler der Forschungsstelle waren für die Auswahl und Koordination der durchzuführenden Untersuchungen, die Festlegung der Prüfparameter, die Anleitung der weiteren Projektmitarbeiter, sowie für die Aus- und Bewertung der erzielten Ergebnisse verantwortlich. Bewertung und Interpretation der Ergebnisse erfolgten im Zusammenhang mit dem aktuellen Wissen über das Korrosionsverhalten von Betonstählen in Geopolymermörteln. Der Zeitumfang in Höhe von 35,25 PM war unter Berücksichtigung der umfangreichen Probenmatrix und der Bearbeitung komplexer Fragestellungen angemessen. Im Berichtszeitraum wurden an der Forschungsstelle keine Beschaffungen mit einem Investitionsvolumen größer 2500 € getätigt.

6. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten

Erst die systematischen elektrochemischen Untersuchungen im Labormaßstab ermöglichten den Erkenntnisgewinn dieses Vorhabens. Die konkrete Auswahl der Parameter erfolgte unter besonderer Berücksichtigung praxisorientierter Anwendungen und Expositionen sowie in Abstimmung mit dem projektbegleitenden Ausschuss. Die durchgeführten Untersuchungen waren zur Beantwortung der im Vorhaben zu behandelnden Fragestellungen angemessen und konnten diese größtenteils beantworten.

7. Wirtschaftliche Bedeutung für KMU

Die Wirtschaftliche Bedeutung für kleine und mittelständische Unternehmen liegt maßgeblich in den aufgezeigten kritischen, Korrosion auslösenden Chloridgehalten sowie in den Ergebnissen aus den Auslaugungsversuchen, die eine Anwendung von Geopolymermörteln als sinnvoll erscheinen lassen. In Summe liefern diese gewonnenen Erkenntnisse eine Verbesserung der Planungssicherheit für Planer und ausführende Unternehmen.

Weiterhin konnte in den elektrochemischen Untersuchungen beobachtet werden, dass die Geopolymerzusammensetzung einen signifikanten Einfluss auf den kritischen, Korrosion auslösenden Chloridgehalt hat. Daraus geht hervor, dass nicht jede Formulierung in Expositionen mit Chloridbelastung anwendbar ist.

8. Wissenschaftlicher Nutzen

Ähnlich den in Kapitel 5 aufgeführten Punkten basiert der wissenschaftliche Nutzen auf der Kombination aus elektrochemischen Ergebnissen und den kritischen, Korrosion auslösenden Chloridgehalten dieses Forschungsvorhabens. Die Ergebnisse aus den elektrochemischen Polarisationsmessungen und der Potentialmessungen lassen Anhand der Kombination aus Polarisationswidersand und Potential eine eindeutige Aussage über den Zeitpunkt der Depassivierung zu. Die entwickelte Probengeometrie brachte den erwünschten Erfolg bei den elektrochemischen Untersuchungen.

Förderhinweis und Danksagung

Das IGF-Vorhaben 18910 N/1 der Forschungsvereinigung GfKORR - Gesellschaft für Korrosionsschutz e.V. wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und –entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Wir bedanken uns bei allen Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses für die aktive Mitarbeit und für die finanzielle sowie materielle Unterstützung des Vorhabens.

Literaturverzeichnis

Angst, U., Elsener, B., Larsen, C. K. & Vennesland, Ø., 2009. Critical chloride content in reinforced concrete_a review. *Cement and concrete research,* Band 39, pp. 1122-1138.

Angst, U., Elsener, B., Larsen, C. K. & Vennesland, Ø., 2011b. Chloride induced reinforcement corrosion: rate limiting step of early pitting corrosion. *Electrochimica Acta*, 56,, p. 5877–5889.

Angst, U. M., 2018. Challenges and opportunities in corrosion of steel in concrete. *Materials and Structures*, 51:4,.

Angst, U. M. & Elsener, B., 2017. The size effect in corrosion greatly influences the predicted life span of concrete infrastructures. *Science advances,* Band 3, p. e1700751.

Angst, U. M., Elsener, B., Larsen, C. K. & Vennesland, Ø., 2011. Chloride induced reinforcement corrosion: electrochemical monitoring of initiation stage and chloride threshold values. *Corrosion Science* , 53,, p. 1451–1464.

Angst, U. M. et al., 2017. The steel-concrete interface. *Materials and Structures,* 27 2, Band 50, p. 143.

Babaee, M. & Castel, A., 2018. Chloride diffusivity, chloride threshold, and corrosion initiation in reinforced alkali-activated mortars: role of calcium, alkali, and silicate content. *Cement and Concrete Research*, 111,, pp. 56-71.

Babaee, M., Khan, M. S. H. & Castel, A., 2018. Passivity of embedded reinforcement in carbonated low-calcium fly ash-based geopolymer concrete. *Cement and Concrete Composites*, 85,, pp. 32-43.

Balonis, M., Lothenbach, B., Le Saout, G. & Glasser, F. P., 2010. Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems. *Cement and Concrete Research*, 40,, pp. 1009-1022.

Bastidas, D. M., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. & González, J. A., 2008. A study on the passive state stability of steel embedded in activated fly ash mortars. *Corrosion Science*, 50,, p. 1058–1065.

Bernal, S. et al., 2012. Accelerated carbonation testing of alkali-activated binders significantly underestimates service life: the role of pore solution chemistry. *Cement and Concrete Research*, 42,, pp. 1317-1326.

Bertolini, L. et al., 2013. *Corrosion of Steel in Concrete.* Weinheim: 2nd Edn, Wiley-VCH.

Criado, M., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A. & Banfill, P. F. G., 2009. Alkali activated fly ash: effect of admixtures on paste rheology. *Rheologica Acta*, 48,, p. 447–455.

Criado, M. & Provis, J. L., 2018. Alkali activated slag mortars provide high resistance to chloride-induced corrosion of steel. *Frontiers in Materials*, 5:34,.

Davis, J. R., 2006. *Basic understanding of weld corrosion.* s.l., ed. Davis, J. R. (Materials Park, OH: ASM International), pp. 1-10.

DorMohammadi, H. et al., 2019. Investigation of chloride-induced depassivation of iron in alkaline media by reactive force field molecular dynamics. *npj Materials Degradation*, 3:19.

Elsener, B. et al., 1997. *Assessment of reinforcement corrosion by means of galvanostatic pulse technique.* 28–30 May, Svolvær, Norway, ed. Blankvoll, A. (Oslo: Norwegian Public Roads Administration), p. 391–400.

Favier, A. et al., 2014. Flow properties of MK-based geopolymer pastes. A comparative study with standard Portland cement pastes. *Soft Matter*, 10,, p. 1134–1141.

Ghods, P., Isgor, O. B., McRae, G. A. & Gu, G. P., 2010. Electrochemical investigation of chloride-induced depassivation of black steel rebar under simulated service conditions. *Corrosion Science*, 52,, p. 1649–1659.

Gluth, G. J. G. et al., 2018. Leaching, carbonation and chloride ingress in reinforced alkali-activated fly ash mortars. *MATEC Web Conf.*, 199:02025,.

Greiser, S., Gluth, G. J. G., Sturm, P. & Jäger, C., 2018. 29Si{27Al}, 27Al{29Si} and 27Al{1H} double-resonance NMR spectroscopy study of cementitious sodium aluminosilicate gels (geopolymers) and gel–zeolite composites. *RSC Advances*, 8,.

Hlaváček, P. et al., 2019. *Behaviour of reinforced alkali-activated fly ash mortars under leaching conditions.* 20–22 March 2019, Rovinj, Croatia, vol. 1, eds. Serdar, M., Štirmer, N., and Provis, J. L. (Paris: RILEM Publications), pp. 118-124.

Ke, X., Bernal, S. A. & Provis, J. L., 2017. Uptake of chloride and carbonate by Mg-Al and Ca-Al layered double hydroxides in simulated pore solutions of alkali-activated slag cement. *Cement and Concrete Research*, 100,, pp. 1-13.

Lloyd, R. R., Provis, J. L. & van Deventer, J. S. J., 2010. Pore solution composition and alkali diffusion in inorganic polymer cement. *Cement and Concrete Research*, 40,, pp. 1386-1392.

Monticelli, C. et al., 2016a. Corrosion behavior of steel in alkali-activated fly ash mortars in the light of their microstructural, mechanical and chemical characterization. *Cement and Concrete Research*, 80,, pp. 60-68.

Monticelli, C. et al., 2016b. A study on the corrosion of reinforcing bars in alkali-activated fly ash mortars under wet and dry exposures to chloride solutions. *Cement and Concrete Research*, 87,, pp. 53-63.

Mundra, S., 2018. *Corrosion of Steel in Alkali-Activated Materials,* s.l.: s.n.

Mundra, S. et al., 2017a. Steel corrosion in reinforced alkali-activated materials. *RILEM Technical Letters*, 2,, pp. 33-39.

Mundra, S., Criado, M., Bernal, S. A. & Provis, J. L., 2017b. Chloride-induced corrosion of steel rebars in simulated pore solutions of alkali-activated concretes. *Cement and Concrete Research*, 100,, p. 385–397.

Myers, R. J., Lothenbach, B., Bernal, S. A. & Provis, J. L., 2015. Thermodynamic modelling of alkali-activated slag cements. *Applied Geochemistry*, 61,, pp. 233-247.

Newton, C. J. & and Sykes, J. M., 1988. A galvanostatic pulse technique for investigation of steel corrosion in concrete. *Corrosion Science*, 28,, p. 1051–1074.

Noushini, A., Castel, A., Aldred, J. & Rawal, A., 2019. Chloride diffusion resistance and chloride binding capacity of fly ash-based geopolymer concrete. *Cement and Concrete Composites*, in press.

Osio-Norgaard, J. & Srubar III, W. V., 2019. Zeolite adsorption of chloride from a synthetic alkali-activated cement pore solution. *Materials*, 12,.

Palomo, A. et al., 2004. Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products. *Journal of the American Ceramic Society*, 87,, p. 1141–1145.

Provis, J. L., Lukey, G. C. & van Deventer, J. S. J., 2005. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results. *Chemistry of Materials*, 17,, p. 3075–3085.

Provis, J. L. et al., 2012. X-ray microtomography shows pore structure and tortuosity in alkali-activated binders. *Cement and Concrete Research*, 42,, p. 855–864.

Tang, L., 1996. *Chloride transport in concrete-measurement and prediction,* s.l.: s.n.

Trejo, D., Shakouri, M., Vaddey, N. P. & Isgor, O. B., 2018. Development of empirical models for chloride binding in cementitious systems containing admixed chlorides. *Construction and Building Materials*, 189,, pp. 157-169.