
Entwicklung eines Modells zur Berechnung von Kontaktwinkeln auf Zementstein unter Berücksichtigung der relativen Feuchte

vom Fachbereich Bau- und Umweltingenieurwissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
Doktoringenieur
(Dr.-Ing.)

DISSERTATION

von Adrian Zimmermann

Erstgutachter: Prof. Dr.ir. Eduardus A. B. Koenders

Zweitgutachterin: Prof. Dr. Regine von Klitzing

Darmstadt 2023

*Entwicklung eines Modells zur Berechnung von Kontaktwinkeln
auf Zementstein unter Berücksichtigung der relativen Feuchte*

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktoringenieur (Dr.-Ing)
genehmigte Dissertation von Adrian Zimmermann

Fachbereich Bau- und Umweltingenieurwissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

Erstgutachter: Prof. Dr.ir. Eduardus A. B. Koenders
Zweitgutachterin: Prof. Dr. Regine von Klitzing
Prüfer: Prof. Dr. Susanne Lackner, Prof. Dr. Holger Lutze
Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. Uwe Rüppel

Datum der Disputation: 10. November 2023
Jahr der Veröffentlichung auf TUprints: 2024
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-265471

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International
<https://creativecommons.org/licenses/>

Es gibt keine schöne Fläche ohne eine schreckliche Tiefe.

(Friedrich Nietzsche)

Vorwort

Die Zielsetzung dieser Arbeit ergab sich 2018, als Prof. Sanjay Pareek von der Nihon University in Koriyama (Japan) am Institut für Werkstoffe im Bauwesen der TU Darmstadt zu Gast war. Zu dieser Zeit hatte ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter die Gelegenheit, mit Prof. Pareek über die zeitabhängige Eindringung von Hydrophobierungsmitteln in Beton zu diskutieren. Dabei wurden die Hydrophobierungsmittel nicht – wie sonst üblich – auf planare Betonoberflächen aufgetragen, sondern in zylindrische Bohrlöcher injiziert. Aus dieser Diskussion entwickelte sich ein analytisches Modell zur Beschreibung der radialsymmetrischen Eindringung von Flüssigkeiten in Zementstein. Ein relevanter Einflussparameter dieses Modells war – wie auch in klassischen Transportmodellen – der Kontaktwinkel der injizierten Flüssigkeit. Eine Recherche ergab, dass keine validen Literaturwerte für die Kontaktwinkel von Flüssigkeiten auf Zementstein existierten, weder für Hydrophobierungsmittel noch für essenzielle Flüssigkeiten wie Quecksilber oder Wasser. Literaturwerte in diesem Kontext streuten zu stark, um quantitative Eingangswerte für Transportmodelle ableiten zu können und als wesentliche Ursache für diese Streuung konnte die relative Feuchte identifiziert werden, bei welcher der Zementstein vor der Messung gelagert wurde. Aus diesem Grund beschloss ich 2019, das in dieser Dissertation vorgestellte Modell zur Berechnung von Kontaktwinkeln auf Zementstein unter Berücksichtigung der relativen Feuchte zu entwickeln.

An dieser Stelle danke ich meiner lieben Frau Elisabeth und meinem Sohn Jonah, die mich motiviert und mir den Rücken freigehalten haben. Vom Institut für Werkstoffe im Bauwesen danke ich meinem Doktorvater Prof. Eddie Koenders für die Möglichkeit einer freien Themenwahl und dafür, dass seine Tür immer für mich offenstand, auch nachdem ich nicht mehr am Institut für Werkstoffe im Bauwesen beschäftigt war. Meinem ehemaligen Kollegen, Tischnachbarn und Freund Shifan Zhang danke ich für die gegenseitige Unterstützung. Zudem danke ich meinem ehemaligen Kollegen Neven Ukrainczyk für fachliche Diskussionen und Literaturempfehlungen, die sehr hilfreich waren und mir Orientierung gaben. Elisabeth Hagenthau möchte ich danken für die geduldige Unterstützung bei der Präparation der Klimazellen und Zementsteinproben trotz der pandemiebedingten Widrigkeiten und für ihre hervorragende Bachelorarbeit „Bestimmung der freien Oberflächenenergie hochenergetischer, poröser Stoffe mittels kontaktwinkelbasierter Methoden“, die mir wertvolle Impulse gegeben und Eingang in diese Arbeit gefunden hat. In diesem Zuge danke ich auch

Niklas Baumeister für seine Masterarbeit „Analyse und Simulation des Stick-Slip-Effekts von Flüssigkeiten auf porösen Oberflächen“, die in dieser Arbeit Erwähnung findet, und die anspruchsvollen Diskussionen, die wir während einiger Spaziergänge zu diesem Thema führten.

Das experimentelle Programm konnte in wesentlichen Teilen nur dank der Unterstützung durch die Arbeitsgruppe „Weiche Materie an Grenzflächen“ des Fachbereichs Physik der TU Darmstadt umgesetzt werden. Dafür danke ich herzlich der Arbeitsgruppenleiterin Prof. Regine von Klitzing, die gegenüber einer Zusammenarbeit von Beginn an aufgeschlossen war. Ihrem Mitarbeiter Sebastian Stock danke ich für die geduldige Unterstützung am Kontaktwinkelmessgerät und die Gespräche zur Interpretation der gemessenen Kontaktwinkel. Seinem Kollegen Simon Becker möchte ich danken für die kompetente Durchführung der Atomkraftmikroskopie (AFM), die für Zementstein eine Herausforderung darstellt. Darüber hinaus danke ich Amin Rahimzadeh für die Anleitung der Präparation poröser Reinstoffe mittels Freeze-Casting im Zuge der Bachelorarbeit von Elisabeth Hagenthau. Außerdem möchte ich meinem aktuellen Kollegen Marc Fylak von der Schwenk Zement GmbH & Co. KG für die Durchführung der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) an den Zementsteinproben danken. Abschließend danke ich allen, die an dieser Stelle namentlich unerwähnt bleiben, die mir den Weg bereitet, mich motiviert und unterstützt haben.

Adrian Zimmermann

Inhaltsverzeichnis

Vorwort.....	VII
Inhaltsverzeichnis	XI
Abkürzungsverzeichnis.....	XV
Symbolverzeichnis	XVII
Abbildungsverzeichnis.....	XIX
Tabellenverzeichnis	XXV
1 Einführung.....	1
2 Grundlagen	3
2.1 Freie Oberflächenenergie und Filmdruck.....	3
2.2 Freie Grenzflächenenergie und Adhäsionsenergie.....	12
2.3 Kontaktwinkel von Flüssigkeiten auf Feststoffen.....	14
2.4 Komponententheorie der Adhäsionsenergie	20
2.5 Freie Oberflächenenergie von Zementstein	24
2.6 Einfluss der relativen Feuchte auf die Porenmorphologie.....	33
3 Modellbildung.....	39
3.1 Modell zur Berechnung von Oberflächenenergie-Komponenten.....	39
3.2 Modell zur Berechnung von Kontaktwinkeln	42
3.3 Modell zur Berechnung von Adhäsionsenergien	46
4 Versuchsprogramm.....	49
4.1 Probenpräparation.....	49
4.2 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	52
4.3 Digitale Lichtmikroskopie (2D und 3D).....	53

4.4	Atmosphärische Rasterelektronenmikroskopie (A-REM)	53
4.5	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS).....	54
4.6	Atomkraftmikroskopie (AFM).....	55
4.7	Quecksilberdruckporosimetrie (MIP)	56
4.8	Kontaktwinkelmessungen (CAM).....	58
5	Versuchsergebnisse.....	63
5.1	Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).....	63
5.2	Ergebnisse der digitalen Lichtmikroskopie (2D und 3D).....	64
5.3	Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie (A-REM).....	67
5.4	Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDS).....	70
5.5	Ergebnisse der Atomkraftmikroskopie (AFM).....	72
5.6	Ergebnisse der Quecksilberdruckporosimetrie (MIP).....	74
5.7	Nachweis der Karbonatisierung (Indikatorlösungen)	76
5.8	Kapillares Aufsaugen einzelner Wassertropfen	77
5.9	Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen (CAM).....	80
6	Auswertung und Diskussion.....	89
6.1	Oberflächenenergie-Komponenten von Zementstein	89
6.2	Parameterstudien.....	93
6.2.1	Verwendung der Oberflächenenergie-Komponenten von van Oss	93
6.2.2	Verwendung von nur zwei statt drei Testlösungen	94
6.2.3	Einfluss der Oberflächenrauigkeit.....	95
6.2.4	Einfluss der Porenbefüllung	96
6.3	Validierung	99
6.3.1	Validierung der Ergebnisse anhand von Literaturwerten.....	99
6.3.2	Validierung des Modells anhand von Wasser-Kontaktwinkeln.....	103

6.3.3 Validierung des Modells anhand von Quecksilber-Kontaktwinkeln	109
6.3.4 Validierung der Methode anhand von porosierte Reinstoffen	111
6.4 Prognose.....	115
7 Zusammenfassung.....	117
Literaturverzeichnis	XXIX
Anhang.....	XLIII
A1 Herleitung der Young-Dupré-Gleichung.....	XLIII
A2 Kontaktwinkel verschiedener Flüssigkeiten (Messwerte)	XLV
A3 Kontaktwinkel von Wasser (Messwerte)	XLVIII
A4 Kontaktwinkel verschiedener Flüssigkeiten (Prognose).....	XLIX

Abkürzungsverzeichnis

A-REM	<u>A</u> tmosphärische <u>R</u> aster- <u>E</u> lektronenmikroskopie (<i>engl.</i> E-SEM)
AFM	Atomkraftmikroskopie (<u>A</u> tomic <u>F</u> orce <u>M</u> icroscopy)
BE	Rückstreuelektronen (<u>B</u> ack-Scattered <u>E</u> lectrons)
CA	Kontaktwinkel (<u>C</u> ontact <u>A</u> ngle)
CAM	Kontaktwinkelmessung (<u>C</u> ontact <u>A</u> ngle <u>M</u> easurement)
C-S-H	<u>C</u> alcium- <u>S</u> ilikat- <u>H</u> ydration, ein Hydratationsprodukt von Zement
EDS	<u>E</u> nergie <u>d</u> ispersive Röntgenspektroskopie (<i>engl.</i> EDX)
NMR	Kernspinnresonanzspektroskopie (<u>N</u> uclear <u>M</u> agnetic <u>R</u> esonance)
IFE	Feie Grenzflächenenergie (<u>I</u> nterfacial <u>F</u> ree <u>E</u> nergy)
IGC	Inverse Gaschromatographie (<u>I</u> nverse <u>G</u> as <u>C</u> hromatography)
LW	<u>L</u> ifshitz-van-der- <u>W</u> aals-Komponente der SFE
MIP	Quecksilberdruckporosimetrie (<u>M</u> ercury <u>I</u> ntrusion <u>P</u> orosimetry)
OW	Komponententheorie von <u>O</u> wens und <u>W</u> endt (Kapitel 2.4)
RFA	<u>R</u> öntgenfluoreszenzanalyse (<i>engl.</i> XRF)
r. F.	<u>r</u> elative <u>F</u> euchte (<i>engl.</i> r. h.)
SANS	Neutronen-Kleinwinkelstreuung (<u>S</u> mall- <u>A</u> ngle <u>N</u> eutron <u>S</u> cattering)
SAXS	Röntgen-Kleinwinkelstreuung (<u>S</u> mall- <u>A</u> ngle <u>X</u> -Ray <u>S</u> cattering)
SE	Sekundärelektronen (<u>S</u> econdary <u>E</u> lectrons)
SFE	Freie Oberflächenenergie (<u>S</u> urface <u>F</u> ree <u>E</u> nergy)
UHFB	<u>U</u> ltra <u>h</u> och <u>f</u> ester <u>B</u> eton (<i>engl.</i> UHPC)
vOCG	Komponententheorie von <u>v</u> an <u>O</u> ss, <u>C</u> haudhury und <u>G</u> ood (Kapitel 2.4)
w/z	Massenverhältnis von <u>W</u> asser zu <u>Z</u> ement bei der Einwaage

Symbolverzeichnis

Lateinisch

<i>A</i>	Fläche [m ²]
<i>E</i>	freie Energie an der Hüllfläche eines Flüssigkeitsvolumens [J]
<i>f_i</i>	Flächenanteil der Phase <i>i</i> an einer chemisch heterogenen Oberfläche [-]
<i>G</i>	freie Gibbs Energie [J]
<i>N</i>	Stoffmenge [mol]
<i>P</i>	Druck [Pa]
<i>r</i>	Rauigkeit [-]
<i>R</i>	Gaskonstante [J/(mol·K)]
<i>s</i>	Sättigungsgrad [-]
<i>S</i>	Entropie [J/K] bzw. Spreitparameter [J/m ²]
<i>t</i>	statistische Dicke des Adsorbats [Å]
<i>T</i>	Temperatur [K]
<i>V</i>	Volumen [m ³]
<i>W</i>	Adhäsionsenergie [J/m ²]

Griechisch

γ_i^{LW}	Lifshitz-van-der-Waals-Komponente der freien Oberflächenenergie des Stoffes i [J/m ²]
γ_{lv}	freie Oberflächenenergie zwischen flüssig und dampfförmig (liquid-vapor) [J/m ²]
γ_{sl}	freie Grenzflächenenergie zwischen fest und flüssig (solid-liquid) [J/m ²]
γ_{sv}	freie Oberflächenenergie zwischen fest und dampfförmig (solid-vapor) [J/m ²]
γ_i^-	Lewis-Base-Komponente der freien Oberflächenenergie des Stoffes i [J/m ²]
γ_i^+	Lewis-Säure-Komponente der freien Oberflächenenergie des Stoffes i [J/m ²]
Γ_i	volumetrische Oberflächenkonzentration der Phase i [Å]
θ	Kontaktwinkel [rad]
μ_i^{N}	molares chemisches Potenzial der Phase i [J/mol]
π_e	adsorptionsbasierter Filmdruck [J/m ²]
φ	relative Feuchte [-]
ϕ	offene Porosität [-]

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Molekularmodell der freien Oberflächenenergie.	3
Abbildung 2: Statistische Dicke adsorbierter Wassermoleküle auf Zementstein in Abhängigkeit der relativen Feuchte nach unterschiedlichen Quellen (Hagymassy [34], Setzer laut Koenders [26], Badmann [35]); „C“ bezeichnet die BET-Konstante. Die Skaleneinteilung von 3 Å entspricht jeweils ca. einer Schicht adsorbierter Wassermoleküle, d. h. bis ~25 % r. F. findet eine Monolayer-Adsorption und bis ~75 % r. F. eine Sekundärlayer-Adsorption statt.	7
Abbildung 3: Freie Oberflächenenergie von Zementstein in Abhängigkeit der relativen Feuchte, berechnet nach Gleichung (11) mit t -Funktionen aus unterschiedlichen Quellen (Hansen [23], Almudaihem [24], Setzer laut Koenders [26], Badmann [35]).	11
Abbildung 4: Molekularmodell der freien Grenzflächenenergie.	12
Abbildung 5: Definition von Kontaktwinkeln an einer Tripellinie (Young-Zustand) sowie Modelle zur Berücksichtigung der Rauigkeit hochenergetischer Feststoffe (Wenzel-Zustand) und von Lufteinschlüssen an einer Grenzfläche (Cassie-Baxter-Zustand).	14
Abbildung 6: Lichtmikroskopische Bildsequenz eines Wasserfilms (blau eingefärbt) auf einer Mörteloberfläche, der sich sprunghaft über eine offene Luftpore (rot umrandet) bewegt. ...	18
Abbildung 7: Wechselwirkungen an einer fest-flüssig-Grenzfläche nach der vOCG-Theorie.	22
Abbildung 8: Disperse Komponente der freien Oberflächenenergie von Zementstein [mJ/m^2] in Abhängigkeit der Temperatur [$^{\circ}\text{C}$] nach unterschiedlichen Quellen (Oliva et al. [97], Neves et al. [29], Adolphs [25], Benzarti et al. [30], Djouani et al. [99], Carmona-Quigora et al. [98], Dong et al. [103], Ilango et al. [102]); umrandet: Bereiche relativer Feuchte [-].	30
Abbildung 9: Disperse Komponente der freien Oberflächenenergie von Zementstein [mJ/m^2] in Abhängigkeit der relativen Feuchte φ [%] nach unterschiedlichen Quellen (Oliva et al. [97], Adolphs [25], Djouani et al. [99], Ilango et al. [102]). Die Interpolante folgt formal den Sorptionsisothermen von Setzer nach Koenders [26] und Redhead [37] mit der LW-Komponente von Wasser von Della Volpe & Siboni [4].	31
Abbildung 10: Schematisierung eines Flüssigkeitstropfens auf einer chemisch binären, mikroskopisch rauen Zementstein-Epoxidharz-Oberfläche.	39
Abbildung 11: Schalung für die Herstellung zylindrischer Zementsteinproben.	50

- Abbildung 12: *links*: Zementsteinproben nach der Imprägnierung mit Epoxidharz; *rechts*: Halbautomatisches Poliergerät der Serie LaboSystem von Struers am Institut für Werkstoffe im Bauwesen der TU Darmstadt mit einer speziell angefertigten Probenhalterung.51
- Abbildung 13: Polierte Zementstein-Epoxidharz-Scheiben in Kunststoffkapseln; rechts unten befindet sich eine Reihe reiner Epoxidharz-Scheiben für die Referenzmessungen. Die fehlenden Proben befanden sich zum Zeitpunkt der Aufnahme in der AFM-Messung.51
- Abbildung 14: Röntgenfluoreszenz-Spektrometer der Serie MagiX Pro von Malvern PANalytical im F&E-Labor von Schwenk Zement, Karlstadt.....52
- Abbildung 15: *links*: Atmosphärisches Rasterelektronenmikroskop (A-REM) der Serie EVO LS25 von Carl Zeiss am Institut für Werkstoffe im Bauwesen der TU Darmstadt; *rechts*: In das A-REM eingesetzte Zementsteinproben.54
- Abbildung 16: *links*: Das verwendete Atomkraftmikroskop der Serie MFP-3D-Bio von Asylum Research an der Arbeitsgruppe „Weiche Materie an Grenzflächen“ der TU Darmstadt; *rechts*: Probenhalter mit einer Zementsteinprobe und dem darüber positionierten Cantilever.55
- Abbildung 17: *links*: Quecksilberdruckporosimeter am Institut für Werkstoffe im Bauwesen der TU Darmstadt; *rechts*: Zugeschnittene Zementsteinproben mit $w/z = 0,40$57
- Abbildung 18: Klimazellen zur Feuchteconditionierung der Proben vor den Kontaktwinkelmessungen.58
- Abbildung 19: Schematische Darstellung einer Klimazelle für die Kontaktwinkelmessung.....59
- Abbildung 20: Validierung der relativen Feuchten in den Klimazellen mit Hygrometern; hierbei ist davon auszugehen, dass die Literaturwerte präziser sind als die Messwerte.....60
- Abbildung 21: Kontaktwinkelmessgerät der Serie OCA 25 von DataPhysics Instruments an der Arbeitsgruppe „Weiche Materie an Grenzflächen“ der TU Darmstadt.61
- Abbildung 22: Lichtmikroskopische Aufnahmen von mit Epoxidharz befüllten Zementstein-Oberflächen; *oben*: $w/z = 0,40$; *unten*: $w/z = 0,50$65
- Abbildung 23: Lichtmikroskopische Aufnahme und entsprechende Höhenkartierung einer Probenoberfläche im Bereich eines größeren mit Epoxidharz befüllten Mikrorisses.66
- Abbildung 24: A-REM-Aufnahmen im SE-Modus von mit Epoxidharz befüllten Zementstein-Oberflächen; *oben*: $w/z = 0,40$; *unten*: $w/z = 0,50$68

Abbildung 25: A-REM-Aufnahmen im BE-Modus von mit Epoxidharz befüllten Zementstein-Oberflächen; <i>oben</i> : w/z = 0,40; <i>unten</i> : w/z = 0,50.....	69
Abbildung 26: <i>oben</i> : BSE-Aufnahme einer mit Epoxidharz befüllten Zementstein-Oberfläche (w/z = 0,40); <i>unten</i> : EDS-Kohlenstoffkartierung desselben Bereichs.....	71
Abbildung 27: AFM-Aufnahme einer Probe mit w/z = 0,40; <i>oben</i> : Farbkartierung (Draufsicht); <i>unten</i> : Entsprechendes 2D-Höhenprofil (Diagonalschnitt).....	72
Abbildung 28: AFM-Aufnahme einer Probe mit w/z = 0,50; <i>oben</i> : Farbkartierung (Draufsicht); <i>unten</i> : Entsprechendes 2D-Höhenprofil (Diagonalschnitt).....	73
Abbildung 29: Kumulative Porosität in Abhängigkeit des Porendurchmessers.	74
Abbildung 30: Phenolphthaleintest zum Nachweis einer Karbonatisierung; <i>links</i> : Lagerung bei 33 % r. F. – Tropfen mit einem definierten Kontaktkreis; <i>rechts</i> : Lagerung bei 75 % r. F. – Tropfen spreitet sofort nach dem Kontakt mit der Probenoberfläche.	76
Abbildung 31: Zeitabhängige Volumenänderung von Wassertropfen auf Zementstein, jeweils ohne und mit Epoxidharz (w/z = 0,50; 75 % r. F.; T = 22,5 ± 0,5 °C).....	77
Abbildung 32: Zeitabhängige Kontaktwinkeländerung von Wassertropfen auf Zementstein, jeweils ohne und mit Epoxidharz (w/z = 0,50; 75 % r. F.; T = 22,5 ± 0,5 °C).	78
Abbildung 33: Gemessene Kontaktwinkel von Diiodmethan [°] auf mit Epoxidharz befülltem Zementstein (w/z = 0,40) bei variablen relativen Feuchten in Abhängigkeit der Zeit.	80
Abbildung 34: Gemessene Kontaktwinkel von Glycerin [°] auf mit Epoxidharz befülltem Zementstein (w/z = 0,40) bei variablen relativen Feuchten in Abhängigkeit der Zeit.	81
Abbildung 35: Gemessene Kontaktwinkel von Ethylenglycol [°] auf mit Epoxidharz befülltem Zementstein (w/z = 0,40) bei variablen relativen Feuchten in Abhängigkeit der Zeit.	82
Abbildung 36: Einfluss von Kontaktwinkelabweichungen auf den Cosinus des Kontaktwinkels; im Bereich kleiner Kontaktwinkel verhalten sich Adhäsionsenergien und Oberflächenenergie-Komponenten trotz signifikanter Kontaktwinkelstreuungen relativ robust.....	84
Abbildung 37: Gemessene Kontaktwinkel [°] der Testlösungen auf mit Epoxidharz befülltem Zementstein in Abhängigkeit der relativen Feuchte.	85
Abbildung 38: Auf Grundlage der Kontaktwinkel berechnete Adhäsionsenergien [mJ/m ²] zwischen den Testlösungen und mit Epoxidharz befülltem Zementstein.	86

Abbildung 39: Tropfenverformung bei einer Annäherung von Ethylenglycol an eine Zementsteinoberfläche bei 75 % r. F.; <i>links</i> : Der Tropfen befindet sich an der Oberseite der Klimazelle; <i>rechts</i> : Der Tropfen befindet sich knapp über der Probenoberfläche.....	87
Abbildung 40: Experimentell bestimmte Oberflächenenergie-Komponenten von Zementstein in Abhängigkeit der relativen Feuchte und des w/z-Werts.....	91
Abbildung 41: Oberflächenenergie-Komponenten von Zementstein [mJ/m ²].....	98
Abbildung 42: Lifshitz-van-der-Waals-Komponente [mJ/m ²] der freien Oberflächenenergie von Zementstein in Abhängigkeit der relativen Feuchte [%]; Vergleich der Messwerte mit Literaturwerten (Oliva et al. [97], Adolphs [25], Djouani et al. [99], Ilango et al. [102]).	100
Abbildung 43: Base-Komponente [mJ/m ²] der freien Oberflächenenergie von Zementstein in Abhängigkeit der relativen Feuchte [%].....	101
Abbildung 44: Änderung der freien Energie [J/mol] an der Oberfläche eines Zementsteins infolge einer Adsorption polarer Probemoleküle nach Adolphs [25].....	102
Abbildung 45: Versuchsaufbau zur Kontaktwinkelmessung im Zuge der Validierung	104
Abbildung 46: Wassertropfen (demineralisiert) auf der Schnittfläche eines Normmörtels gemäß DIN EN 196-1 mit CEM I 52,5 R nach einer Lagerung bei 17 % r. F. und 20 °C.....	105
Abbildung 47: Kontaktwinkel von Wasser auf einem geschnittenen und manuell polierten Normmörtel (DIN EN 196-1) in Abhängigkeit der Zeit und der relativen Feuchte.	106
Abbildung 48: Kontaktwinkel von Wasser auf Normmörtel, historischem Fahrbahndeckenbeton und ultrahochfestem Beton (UHFB) bei 17, 25 und 33 % r. F.....	107
Abbildung 49: Kontaktwinkel von Wasser auf unterschiedlichen zementbasierten Systemen; gemessene versus mit Gleichung (63) prognostizierte Werte; die Fotografien der Tropfen wurden auf Normmörtel jeweils 15 Sekunden nach dem intialen Kontakt aufgenommen.	108
Abbildung 50: Kontaktwinkel von Quecksilber auf Zementstein in Abhängigkeit der relativen Feuchte; Referenzwerte von Adolphs [145] und berechnete Werte nach Gleichung (66). Gepunktet: Luftpolsterporosität in Abhängigkeit der relativen Feuchte.....	110
Abbildung 51: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probenoberflächen im SE-Modus (aus der Bachelorthesis von Hagenthau [170]); <i>links</i> : TiO ₂ (hell) und Epoxidharz (dunkel); <i>rechts</i> : SiO ₂ (hell) und Epoxidharz (dunkel).....	112

-
- Abbildung 52: Aufsetzen eines Wassertropfens auf eine porosierte TiO₂-Probe (aus der Bachelorthesis von Hagenthau [170]); *oben*: ohne Epoxidharz; *unten*: mit Epoxidharz.....113
- Abbildung 53: Kontaktwinkel verschiedener Testlösungen auf TiO₂-Epoxidharz- und SiO₂-Epoxidharz-Systemen, jeweils berechnet mit der Cassie-Gleichung und direkt gemessen (nach der Bachelorthesis von Hagenthau [170]).114
- Abbildung 54: Mit Gleichung (63) berechnete Kontaktwinkel variabler Flüssigkeiten auf zementbasierten Systemen in Abhängigkeit der relativen Feuchte.....115

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Statistische Dicke des Adsorbats, statistische Anzahl adsorbierter Molekülschichten und befüllte Porentypen von Zementstein in Abhängigkeit der relativen Feuchte.....	8
Tabelle 2: In der Literatur verwendete Versuchsmethoden und variierte Parameter bei der Bestimmung der freien Oberflächenenergie von Zementstein (Wasser-Zement-Wert w/z, Hydratationsdauer t_{hyd} , Temperatur T und relative Feuchte r. F.).	29
Tabelle 3: Konvergieren und anschließendes Divergieren der Haare eines Pinsels während einer Trocknung an Luft als Analogie zur Strukturänderung von C-S-H-Nadeln während eines Desorptionsvorgangs; die Theorie eines Divergierens wird in diesem Kontext erstmals vorgestellt.	35
Tabelle 4: Eigenschaften der verwendeten Testlösungen bei ~ 20 °C nach Herstellerangaben; Oberflächenenergie-Komponenten von Della Volpe & Siboni [4].	62
Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung der hydratisierten Zementsteinproben (RFA).	63
Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung der Probenoberflächen (EDS).	70
Tabelle 7: Offene Porosität und Porendurchmesser.....	75
Tabelle 8: Initiale Kontaktwinkel von Wasser auf Zementstein, jeweils ohne und mit Epoxidharz (w/z = 0,50; 75 %; r. F.; $22,5 \pm 0,5$ °C).	79
Tabelle 9: Kontaktwinkel [°] der Testlösungen auf mit Epoxidharz befülltem Zementstein bzw. reinem Epoxidharz in Abhängigkeit der relativen Feuchte und des w/z-Werts.....	83
Tabelle 10: Auf Grundlage der Kontaktwinkel berechnete Adhäsionsenergien [mJ/m^2] zwischen den Testlösungen und mit Epoxidharz befülltem Zementstein bzw. reinem Epoxidharz.....	83
Tabelle 11: Experimentell bestimmte Oberflächenenergie-Komponenten [mJ/m^2] von Zementstein und Epoxidharz, jeweils in Abhängigkeit der relativen Feuchte und des w/z-Werts. Bei den Werten in eckigen Klammern handelt es sich um Annahmen.	90
Tabelle 12: Oberflächenparameter von Zementstein [$(\text{mJ}/\text{m}^2)^{1/2}$], jeweils berechnet mit den Oberflächenparametern der Testlösungen von Della Volpe & Siboni [4] und van Oss [168]. Bei den Werten in eckigen Klammern handelt es sich um Annahmen.....	93

Tabelle 13: Oberflächenenergie-Komponenten von Zementstein [mJ/m^2], jeweils berechnet auf der Grundlage der Kontaktwinkel dreier bzw. zweier Testlösungen. Bei den Werten in eckigen Klammern handelt es sich um Annahmen.	94
Tabelle 14: Oberflächenenergie-Komponenten von Zementstein [mJ/m^2], jeweils berechnet auf Grundlage der gemessenen Rauigkeit ($r = 1,015$) und einer Vernachlässigung der Rauigkeit ($r = 1$). Bei den Werten in eckigen Klammern handelt es sich um Annahmen.	95
Tabelle 15: Oberflächenenergie-Komponenten von Zementstein [mJ/m^2], jeweils berechnet unter der Annahme unterschiedlicher Porenbefüllungen.	97
Tabelle 16: Oberflächenenergie-Komponenten von Zementstein [mJ/m^2].	98
Tabelle 17: Oberflächenenergie-Komponenten von Zementstein in Abhängigkeit der relativen Feuchte (r. F.) aus dieser Arbeit im Vergleich mit Literaturwerten. Informationen zu den verwendeten Methoden können in Kapitel 2.5 nachgelesen werden.....	99

1 Einführung

Ziel dieser Arbeit ist es, ein Modell zur quantitativen Prognose der Kontaktwinkel variabler Flüssigkeiten auf zementbasierten Systemen zu entwickeln. In diesem Modell werden erstmals relevante Einflussparameter wie insbesondere die relative Feuchte, aber auch die Rauigkeit und die offene Porosität kombiniert berücksichtigt. Kontaktwinkel werden im Kontext zementbasierter Systeme u. a. benötigt, um (i) das Benetzungsverhalten von Beschichtungen, (ii) die zeitabhängige Eindringung von Hydrophobierungs- und Reparaturprodukten, (iii) dauerhaftigkeitsrelevante Transportmechanismen und (iv) kapillardruckbedingte Volumenänderungen analytisch oder numerisch zu modellieren. Methodisch wird zunächst ein analytisches Modell auf der Grundlage klassischer Theorien der Benetzungsforschung hergeleitet. Es folgt ein experimentelles Programm an einem exemplarischen Zementstein (CEM I, $w/z = 0,40$ und $0,50$), um grundlegende Modellparameter mit empirischen Eingangswerten zu belegen. Abschließend wird das Modell diskutiert und anhand von Kontaktwinkelmessungen auf praxisnahen Systemen validiert.

Als theoretische Grundlage dient die Adhäsionstheorie von van Oss, Chaudhury & Good [1] in Kombination mit dem Wenzel-Modell [2] zur Berücksichtigung der Rauigkeit und dem Cassie-Modell [3] zur Berücksichtigung chemischer Heterogenität. Unter Letzterer werden Poren an der Zementsteinoberfläche verstanden, die partiell oder vollständig mit der aufgesetzten Flüssigkeit befüllt sind. Der Porenzwischenraum inklusive der Gelporen wird als Zementstein definiert und nicht weiter in seine mineralischen Phasen differenziert. Das hergeleitete Modell ist darauf ausgelegt, für eine große Bandbreite unterschiedlicher Flüssigkeiten angewendet zu werden. Dazu müssen lediglich der Lifshitz-van-der-Waals-Parameter und der Säureparameter der jeweiligen Flüssigkeit bekannt sein und diese können einschlägiger Literatur entnommen werden [4]. Kommt eine Flüssigkeit mit Zementstein in Kontakt, so treten Wechselwirkungen zwischen dem Lifshitz-van-der-Waals-Parameter der Flüssigkeit und dem Lifshitz-van-der-Waals-Parameter des Zementsteins sowie zwischen dem Säureparameter der Flüssigkeit und dem Baseparameter des Zementsteins auf. Hierdurch werden die Adhäsionsenergie und in der Folge Kontaktwinkel maßgeblich bestimmt. Wechselwirkungen zwischen dem Baseparameter einer Flüssigkeit und dem Säureparameter von Zementstein können vernachlässigt werden, da der Säureparameter von Zementstein annähernd Null ist, wie aus dem experimentellen Teil dieser Arbeit hervorgeht.

Das experimentelle Programm fokussiert eine Bestimmung der Oberflächenparameter eines exemplarischen Zementsteins, die als Eingangsparameter für das entwickelte Modell benötigt werden. Wesentlich sind dabei zeitabhängige Kontaktwinkelmessungen (CAM) mit verschiedenen Testlösungen (Diiodmethan, Glycerin, Ethylenglycol) bei variablen relativen Feuchten. Um ein kapillares Eindringen der Testlösungen in den Zementstein zu verhindern, werden die offenen Porenräume vor dem Polieren mit Epoxidharz befüllt. Bei den betrachteten Substraten handelt es sich somit im Modell um chemisch binäre Zementstein-Epoxidharz-Systeme. Der Einfluss des Epoxidharzes auf die gemessenen Kontaktwinkel und die daraus berechneten Oberflächenparameter wird rechnerisch auf Grundlage des Cassie-Modells [3] exkludiert. Darüber hinaus finden Versuche statt, um die chemische Zusammensetzung der Probenoberflächen, die Befüllung der Poren mit Epoxidharz und die Oberflächenrauigkeit qualitativ und quantitativ zu bewerten. Dazu kommen u. a. die folgenden Methoden zum Einsatz: Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), 2D- und 3D-Lichtmikroskopie, atmosphärische Rasterelektronenmikroskopie (A-REM), energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS), Atomkraftmikroskopie (AFM) und Quecksilberdruckporosimetrie (MIP).

Im Ergebnis wird nicht nur ein valides Modell zur Prognose der Kontaktwinkel variabler Flüssigkeiten auf zementbasierten Systemen vorgestellt, sondern es wird auch gezeigt, dass die relative Feuchte (r. F.) einen signifikanten Einfluss auf die Oberflächenparameter von Zementstein und in der Folge auf Kontaktwinkel hat. Die Funktion der Oberflächenparameter von Zementstein in Abhängigkeit der relativen Feuchte folgt einem liegenden „s“ mit einem Minimum bei $\sim 25\%$ r. F. und einem Maximum zwischen 60 und 80% r. F. und die Funktion der Kontaktwinkel verhält sich invers dazu. So beträgt z. B. der initiale Kontaktwinkel von Glycerin $\sim 55^\circ$ bei 25% r. F. und $\sim 10^\circ$ bei 75% r. F. und derjenige von Wasser $\sim 70^\circ$ bei 25% r. F. und $\sim 25^\circ$ bei 75% r. F. Ursachen für diese signifikante Abhängigkeit der Kontaktwinkel von der relativen Feuchte werden auf Grundlage der adsorptiven Bindung und des Kondensierens von Wasser in Zementstein diskutiert. Eine Validierung der Ergebnisse erfolgt anhand von Kontaktwinkelmessungen an praxisnahen Systemen (Normmörtel, historische Fahrbahndecke, ultrahochfester Beton). Es wird konkludiert, dass Kontaktwinkel auf zementbasierten Systemen stets im Kontext der relativen Feuchte ihrer Umgebung zu betrachten sind. Dies betrifft sowohl Kontaktwinkelmessungen als auch kontaktwinkelbasierte analytische und numerische Modelle. Das in dieser Arbeit entwickelte Modell kann dazu herangezogen werden, Referenzwerte für Kontaktwinkel zu berechnen.

2 Grundlagen

2.1 Freie Oberflächenenergie und Filmdruck

Eine wesentliche Grundlage für die Berechnung von Kontaktwinkeln stellt die freie Oberflächenenergie von Zementstein und Flüssigkeiten dar. Eine Oberfläche bezeichnet den räumlichen Übergang zwischen einer kondensierten Phase und einer Gasphase oder Vakuum. Moleküle im Inneren einer idealisierten kondensierten Phase sind symmetrisch von gleichartigen Molekülen umgeben (Abbildung 1, linkes Molekül). Die auf ein solches Molekül einwirkenden Bindungskräfte kompensieren sich gegenseitig, sodass sich ein mechanischer Gleichgewichtszustand einstellt. Moleküle an einer Oberfläche hingegen grenzen auf der von der kondensierten Phase abgewandten Seite nicht an benachbarte Moleküle an (Abbildung 1, rechtes Molekül). Infolge dieser Asymmetrie bilden die Bindungskräfte zu Nachbarmolekülen eine Kräfte resultierende aus, die senkrecht auf der Oberfläche steht und zum Inneren der kondensierten Phase hin ausgerichtet ist. Moleküle an einer Oberfläche weisen daher eine potenzielle Energie auf. Freie Oberflächenenergie (engl. Surface Free Energy, kurz: SFE) bezeichnet die Größe dieser Energie in Bezug auf eine Einheitsfläche [5–7]. Hieraus ergibt sich ihre Einheit mJ/m^2 (in älteren Publikationen erg/cm^2).

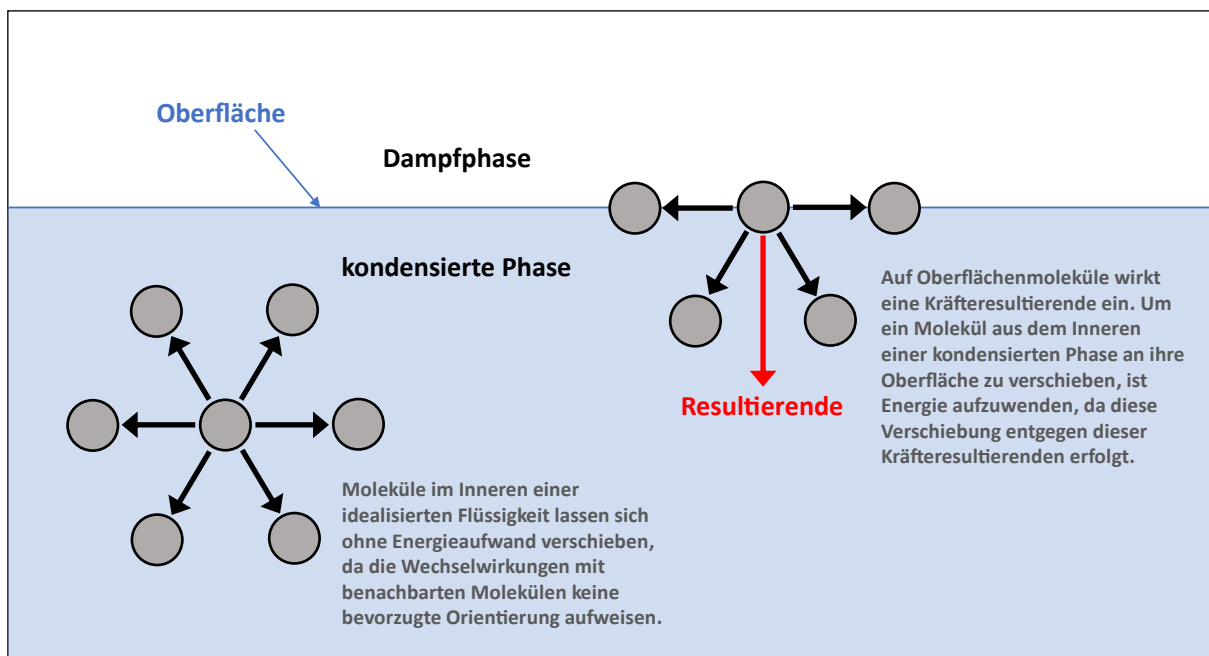


Abbildung 1: Molekularmodell der freien Oberflächenenergie.

Vergrößert man die Oberfläche eines Feststoff- oder Flüssigkeitsvolumens unter isotherm-isobaren Bedingungen (z. B. durch Volumendeformation oder -teilung), d. h. unter der Bedingung, dass die Oberflächenkonzentration der Moleküle konstant bleibt [8, 9], so verlagern sich Moleküle aus dem Inneren dieses Volumens an seine Oberfläche. Dabei verschieben sich diese Moleküle entgegen der zuvor beschriebenen Kräfte resultierenden, werden also auf ein höheres Niveau potenzieller Energie transponiert. Auf dieser Grundlage wird freie Oberflächenenergie auch definiert als Energie, die aufzuwenden ist, um eine Oberfläche unter isotherm-isobaren Bedingungen um eine Einheitsfläche zu vergrößern [5–7]. Da die Vergrößerung einer Oberfläche Energie erfordert, äußert sich freie Oberflächenenergie phänomenologisch als mechanische Zugspannung in einer Oberfläche, ähnlich der Spannung in einer aufgespannten Membran.

Um ihre Oberflächenenergie zu minimieren, streben Flüssigkeiten eine minimale Oberfläche (Minimalfläche) an, was z. B. in Erscheinung tritt durch die sphärische Gestalt kleiner Flüssigkeitstropfen und die Geometrie von Seifenhäuten. Im Falle einer gekrümmten Oberfläche steht die freie Oberflächenenergie mit einem Volumendruck (Laplace-Druck) innerhalb der kondensierten Phase im Gleichgewicht. Gemäß der Laplace-Gleichung [5] ist dieser Volumendruck unter einer konkaven Oberfläche negativ und unter einer konvexen Oberfläche positiv. Auf dieser Grundlage bewirkt z. B. die konkave Krümmung der Meniscke von Wasser in einer Glaskapillare einen Unterdruck im Wasser und in der Folge ein spontanes Aufsteigen des Wassers in der Kapillare. Damit ist freie Oberflächenenergie unmittelbar von Bedeutung für den spontanen Transport von Flüssigkeiten in porösen Stoffen und für kapillardruckbedingte Volumenänderungen.

Vergrößert man unter realen Bedingungen die Oberfläche einer Flüssigkeit, so können Moleküle in die sich öffnenden Zwischenräume an die Oberfläche nachrücken. Im Falle von Feststoffen hingegen ist dies nicht möglich. In der Folge nehmen bei der Vergrößerung einer Feststoffoberfläche die Abstände zwischen den Molekülen zu und hierfür ist eine zusätzliche Energie aufzuwenden [10]. Die Summe aus der freien Oberflächenenergie und dieser zusätzlichen Energie wird als Oberflächenspannung bezeichnet. Während im Falle von Flüssigkeiten die Oberflächenspannung und die freie Oberflächenenergie identische Werte aufweisen [11], kann im Falle von Feststoffen die Oberflächenspannung bis zu dreimal so groß sein wie die freie Oberflächenenergie [12]. Daher sollten diese Begriffe sorgsam voneinander unterschieden werden. Für die Oberflächenspannung wird üblicherweise die Einheit mN/m (in älteren Publikationen dyn/cm) verwendet.

Thermodynamisch entspricht die freie Oberflächenenergie γ_{sv} (solid–vapor) eines mit Adsorbat (z. B. Wasser aus einer angrenzenden Dampfphase) bedeckten Feststoffes mit einer planaren Oberfläche gemäß dem totalen Differenzial der freien Gibbs-Energie [13]

$$\gamma_{sv} = (dA)^{-1}(dG + S dT - V dP - \mu_s^N dN_s - \mu_a^N dN_a), \quad (1)$$

wobei A die Größe der Oberfläche, G die freie Gibbs-Energie, S die Entropie, T die Temperatur, V das Volumen, P den Druck, μ_s^N und μ_a^N jeweils das molare chemische Potential des Feststoffes und des Adsorbats und N_s und N_a jeweils die Stoffmenge des Feststoffes und des Adsorbats bezeichnen. Die extensiven Größen G , S , V , N_s und N_a beziehen sich auf den sogenannten Oberflächenkomplex, der sich aus dem durch Wechselwirkungen mit dem Adsorbat beeinflussten räumlichen Bereich des Feststoffes und dem Adsorbat selbst zusammensetzt [14, 15].

Unter isotherm-isobaren Bedingungen sowie unter Konstanthaltung der Oberflächenkonzentration von Molekülen N_s und N_a ergibt sich die freie Oberflächenenergie als infinitesimale Änderung der freien Gibbs-Energie nach der Fläche

$$\gamma_{sv} = \left. \frac{dG}{dA} \right|_{T,P,N_s,N_a}. \quad (2)$$

Man beachte die Nähe dieser Definition zu der eingangs gegeben Definition der freien Oberflächenenergie auf Grundlage der Vergrößerung einer Oberfläche. Auch dieser Definition wurde zugrunde gelegt, dass die Vergrößerung der Oberfläche unter isotherm-isobaren Bedingungen erfolgt und dass die Konzentration der Moleküle an der Oberfläche konstant bleibt.

Auf hochenergetischen Stoffen¹ werden Wassermoleküle aus einer angrenzenden Dampfphase adsorbiert. Adsorption findet in Abhängigkeit der relativen Feuchte in einer Molekülschicht (Monolayer-Adsorption) oder in mehreren Molekülschichten (Multilayer-Adsorption) statt. Adsorbierte Wassermoleküle treten in Wechselwirkung mit den oberflächennahen Molekülen des Feststoffes und reduzieren dessen freie Oberflächenenergie. Definiert man freie Oberflächenenergie als Energie, die erforderlich ist, um eine Oberfläche um eine Einheitsfläche zu vergrößern, so wird die Ursache hierfür nachvollziehbar: Für den (theoretischen) Transport von Molekülen aus dem Inneren eines Feststoffes an seine Oberfläche ist weniger Energie aufzuwenden, wenn adsorbierte Wassermoleküle eine anziehende Kraft auf die Feststoffmoleküle ausüben.

¹ Hierunter werden vorliegend Stoffe aufgefasst, auf welchen der Kontaktwinkel von Wasser unter Standardbedingungen einen Wert $< 90^\circ$ aufweist; nur auf solchen Stoffen werden Wassermoleküle adsorbiert und sofern es sich um offenporöse Stoffe handelt, saugen diese Wasser spontan auf; ein hochenergetischer Stoff ist demnach z. B. Zementstein.

Die potenzielle Energie der Moleküle an der Oberfläche eines Feststoffes wird also durch adsorbierte Wassermoleküle reduziert. Wassermoleküle werden so lange an einer ebenen Feststoffoberfläche adsorbiert, bis die freie Oberflächenenergie mit dem Dampfdruck der angrenzenden Gasphase im Gleichgewicht steht. Daher entspricht die freie Oberflächenenergie einer hochenergetischen, ebenen Oberfläche bei 100 % r. F. derjenigen von freiem Wasser, wie auch im experimentellen Teil dieser Arbeit hinsichtlich der Lifshitz-van-der-Waals-Komponente der freien Oberflächenenergie von Zementstein nachgewiesen wird (Kapitel 6.3.1). Ist die freie Oberflächenenergie eines Feststoffes hingegen niedriger als diejenige von freiem Wasser, so findet keine Adsorption statt, so z. B. im Falle von Epoxidharz (Kapitel 5.9) und anderen organischen Stoffen.

Den Effekt einer Reduzierung der freien Oberflächenenergie hochenergetischer Feststoffe infolge der Adsorption von Wassermolekülen beschrieben erstmals Bangham & Razouk 1937 auf Grundlage des feuchtebedingten Quellens von Steinkohle [16, 17]. Das Maß, um das die freie Oberflächenenergie reduziert wird, wird von Bangham als Filmdruck [14] und in anderen Publikationen auch als Spreitdruck [18] bezeichnet. Diese Größe dient seit Ende der 1960er Jahre zur Modellierung des Schwindens von Zementstein zwischen 0 und ~25 % r. F., zunächst durch Powers [19], Feldmann & Sereda [20], Wittmann [21], Setzer [22] und Bazant [15], später durch Hansen [23], Almudaihem [24], Adolphs [25], Koenders [26] und weitere. In Anlehnung an die erste Publikation zu dieser Thematik (s. o.) wird diese Form des Schwindens als Gibbs-Bangham-Schwinden bezeichnet. Bei höheren relativen Feuchten kondensiert Wasser in den Gel- und Kapillarporen aus und es werden zunehmend Kapillar- und Spaltdruck als Schwindmechanismen [27] relevant.

Grundlegend für eine formale Beschreibung des Filmdrucks ist die statistische Dicke der adsorbierten Molekülschicht in Abhängigkeit der relativen Feuchte. „Statistisch“ ist diese Größe, da es sich (i) um ein kinetisches System handelt, (ii) der Übergang zwischen dem Adsorbat und der Dampfphase unscharf ist und (iii) die Filmdicke ortsabhängig variiert. Während in C-S-H-Interlayerporen aufgrund geometrischer Begrenzungen nur eine Monolayer-Adsorption möglich ist [28], findet in Gel- und Kapillarporen ab ca. 25 % r. F. eine Multilayer-Adsorption statt (s. ff.). Zudem werden Wassermoleküle von unterschiedlichen mineralischen Phasen des Zementsteins unterschiedlich stark adsorbiert [29–32]. Dieser Effekt beeinflusst die Ergebnisse Inverser Gaschromatographie (IGC), wie ausführlich von Mukhopadhyay & Schreiber [33] diskutiert wird.

Abbildung 2 stellt die statistische Dicke adsorbierter Wassermoleküle auf der inneren Oberfläche, d. h. auf der Porenoberfläche von Zementstein in Abhängigkeit der relativen Feuchte dar [26, 34, 35]. Zur Bestimmung dieser t -Funktionen (hierbei bezeichnet t die statistische Dicke der adsorbierten Schicht) dienen Wasserdampf-Sorptionsisothermen, aus denen der Einfluss der Wasserdampfkondensation auf der Grundlage von Referenzfunktionen exkludiert wurde (s. insb. Badmann [35]). Die dargestellten Funktionen beschreiben somit näherungsweise die statistische Dicke des Adsorbats auf einer ideal ebenen, nicht porösen Zementsteinoberfläche.

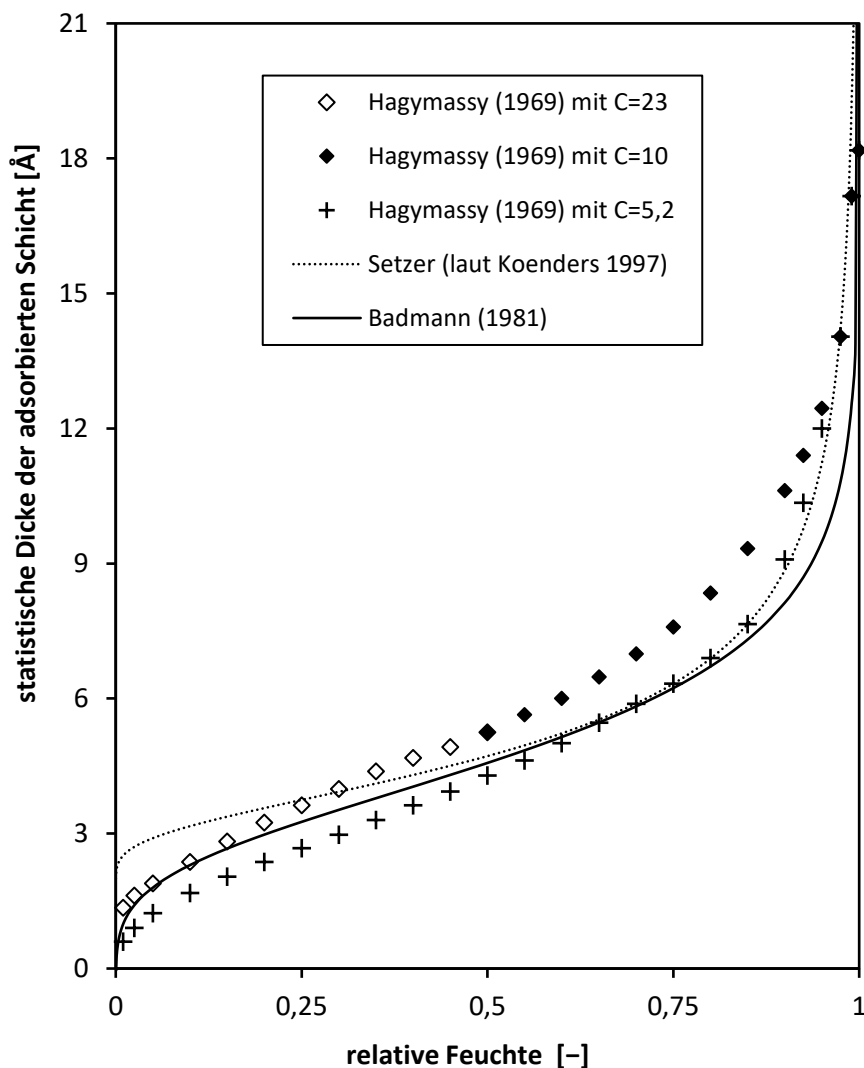


Abbildung 2: Statistische Dicke adsorbierter Wassermoleküle auf Zementstein in Abhängigkeit der relativen Feuchte nach unterschiedlichen Quellen (Hagymassy [34], Setzer laut Koenders [26], Badmann [35]); „C“ bezeichnet die BET-Konstante. Die Skaleneinteilung von 3 Å entspricht jeweils ca. einer Schicht adsorbierter Wassermoleküle, d. h. bis ~25 % r. F. findet eine Monolayer-Adsorption und bis ~75 % r. F. eine Sekundärlayer-Adsorption statt.

Hagymassy [34] bestimmte diskrete t -Funktionen auf Grundlage der BET-Theorie, wobei er unterschiedliche BET-Konstanten verwendete. Badmann [35] und Setzer (laut Koenders [26]) hingegen interpolierten Messwerte durch stetige t -Funktionen:

$$t_{\text{Badmann}} = 3,95 - 1,89 \cdot \ln(-\ln \varphi) \quad [\text{\AA}] \quad (3)$$

$$t_{\text{Setzer}} = 3 \cdot \left(\frac{-2,7}{\ln \varphi} \right)^{1/3} \quad [\text{\AA}]. \quad (4)$$

Diese Funktionen gelten näherungsweise für den Definitionsbereich $0,01 < \varphi < 0,95$, wobei φ die relative Feuchte bezeichnet. Es sei erwähnt, dass die t -Funktion von Setzer formal einer MacMillan-Teller-Isotherme [36, 37] entspricht und somit auch analytisch begründet ist.

Ein Monolayer adsorbierter Wassermoleküle weist eine Stärke von $\sim 3 \text{ \AA}$ auf, wie erstmals 1938 von Morgan & Miller [38] mittels Röntgenanalyse gezeigt wurde. Auf Grundlage dieses Wertes, den unter anderen Harkins [39], Hagymassy [34] und Koenders [26] in ihre Modelle implementierten, resultieren die in Abbildung 2 dargestellten t -Funktionen: Eine Monolayer-Besetzung wird demnach abgeschlossen bei $\sim 25 \%$ r. F und eine Sekundärlayer-Besetzung bei $\sim 75 \%$ r. F. Molekular-Simulationen von Bonnaud et al. [40] sowie ^1H NMR-Messungen von Muller et al. [41] legen nahe, dass nur unterhalb von $\sim 25 \%$ r. F. eine Desorption von Wassermolekülen aus den C-S-H-Interlayerporen stattfindet. Infolge von Wasserdampfkondensation werden oberhalb von $\sim 25 \%$ r. F. Gelporen und oberhalb von $\sim 85 \%$ r. F. Kapillarporen zunehmend mit Porenlösung gesättigt [28]. Ein detaillierter Überblick über den Forschungsstand zur Bindung von Wasser in Zementstein in Abhängigkeit der relativen Feuchte wird in Kapitel 2.6 gegeben.

relative Feuchte φ der Umgebung [%]	statistische Dicke t des Adsorbats [\AA]	statistische Anzahl n der Molekülschichten [-]	gesättigte Poren (auf Grundlage von Adsorption und Wasserdampfkondensation)
~ 25	3	1	C-S-H-Interlayerporen
~ 75	6	2	C-S-H-Interlayerporen, feine Gelporen
~ 90	9	3	C-S-H-Interlayerporen, Gelporen, feine Kapillarporen
~ 100	18	6	C-S-H-Interlayerporen, Gelporen, Kapillarporen

Tabelle 1: Statistische Dicke des Adsorbats, statistische Anzahl adsorbierter Molekülschichten und befüllte Porentypen von Zementstein in Abhängigkeit der relativen Feuchte.

Im Folgenden wird eine formale Beziehung zwischen der statistischen Dicke der auf einem Feststoff adsorbierten Wassermoleküle und dem daraus resultierenden Filmdruck hergeleitet, welcher die freie Oberflächenenergie reduziert. Auf Grundlage dieses Zusammenhangs kann nicht nur das Gibbs-Bangham-Schwinden hochenergetischer offenporöser Stoffe wie Zementstein, sondern auch die Änderung der Adhäsionsenergie zwischen hochenergetischen Feststoffen und Flüssigkeiten im Bereich kleiner relativer Feuchten angenähert werden.

Mit den grundlegenden Zusammenhängen

$$\gamma_{sv}dA = -Ad\gamma_{sv} \quad (5)$$

und

$$dG = \mu_s^N dN_s + N_s d\mu_s^N + \mu_a^N dN_a + N_a d\mu_a^N \quad (6)$$

erhält Gleichung (1) die Form [15]

$$d\gamma_{sv} = A^{-1}(-S dT + VdP - N_s d\mu_s^N - N_a d\mu_a^N). \quad (7)$$

Hieraus resultiert unter isothermen Bedingungen ($dT = 0$) und mit $A^{-1}VdP \approx 0$ [15] die Gibbs-Adsorptionsisotherme für ein Zweiphasensystem

$$d\gamma_{sv} \approx -(\Gamma_s d\mu_s^V + \Gamma_a d\mu_a^V)_T, \quad (8)$$

wobei $\Gamma_s = A^{-1}V_s$ und $\Gamma_a = A^{-1}V_a$ jeweils die volumetrische Oberflächenkonzentration (= statistische Dicke) des Feststoffes und des Adsorbats innerhalb des Oberflächenkomplexes und μ_s^V und μ_a^V jeweils das volumetrische chemische Potential des Feststoffes und des Adsorbats bezeichnet. Da das chemische Potential des Adsorbats auf einer Oberfläche mit demjenigen der angrenzenden Dampfphase im Gleichgewicht steht (vgl. Kelvin-Gleichung), gilt allgemein

$$d\mu_a^V = (RTV_a^{-1} d \ln \varphi)_T, \quad (9)$$

wobei R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, V_a das molare Volumen des Adsorbats und φ die relative Feuchte bezeichnet. Für V_a werden üblicherweise Werte des Adsorbats in einem makroskopischen Zustand eingesetzt, also z. B. Werte für freies Wasser. Der tatsächliche Dichtegradient adsorbierter Wassermoleküle über einer Feststoffoberfläche wird u. a. von Wensink et al. [42] auf der Grundlage von Molekularsimulationen beschrieben.

Einsetzen von Gleichung (9) in (8) und Integration über die relative Feuchte φ liefert

$$\gamma_{sv} = \gamma_{s0} - \pi_e \quad (10)$$

mit

$$\pi_e = \left(RTV_a^{-1} \int_{\varphi_1=0}^{\varphi_2} \Gamma_a d \ln \varphi \right)_{T, \Gamma_s}, \quad (11)$$

wobei π_e den Filmdruck und $\gamma_{s0} = \gamma_{sv}(\varphi = 0)$ die freie Oberflächenenergie des Feststoffes in Vakuum, d. h. ohne Adsorbat bezeichnet. Die statistische Dicke Γ_a des Adsorbats ist eine Funktion der relativen Feuchte, d. h. $\Gamma_a = \Gamma_a(\varphi)$. Für $\Gamma_a(\varphi) \approx t(\varphi)$ können die in den Gleichungen (3) und (4) vorgestellten stetigen t -Funktionen von Badmann [35] und Setzer (laut Koenders [26]) oder eine stetige Interpolante durch die diskret bestimmten Messwerte von Hansen [23] und Almudaihem [24] verwendet werden. Dabei ist zu beachten, dass die Funktionen von Badmann und Setzer auf Wasserdampf- und die Funktionen von Hansen und Almudaihem auf Stickstoff-Sorptionsisothermen basieren. Da Wassermoleküle in C-S-H-Interlayerporen eindringen, Stickstoff hingegen nicht, resultieren für Zementstein signifikant größere BET-Oberflächen bei der Verwendung von Wasserdampf anstelle von Stickstoff.

Gleichung (11) ist nach einer Implementierung der beschriebenen t -Funktionen und einer Integration über den natürlichen Logarithmus der relativen Feuchte an der Stelle $\varphi = 0$ nicht definiert. Daher ist es hilfreich, die Gleichungen (10) und (11) umzuformulieren in

$$\gamma_{sv} = \left(-RTV_a^{-1} \int_{\varphi_1=1}^{\varphi_2} \Gamma_a d \ln \varphi \right)_{T, \Gamma_s} + \gamma_{s1}, \quad (12)$$

wobei $\gamma_{s1} = \gamma_{sv}(\varphi = 1)$ die freie Oberflächenenergie des Feststoffes an der Stelle $\varphi = 1$ bezeichnet. Letztere beträgt im Falle einer wasseradsorbierenden, ebenen Feststoffoberfläche der freien Oberflächenenergie von freiem Wasser und somit bei einer Temperatur von ~ 20 °C etwa $\sim 72,8$ mJ/m². Dieser Annahme liegt zugrunde, dass eine hochenergetische Oberfläche unter Sättigungsdampfdruck so lange Wassermoleküle adsorbiert, bis ihre freie Oberflächenenergie gleich der freien Oberflächenenergie von freiem Wasser ist. Die Funktionen in Abbildung 3 stellen die freie Oberflächenenergie von Zementstein in Abhängigkeit der relativen Feuchte dar, die durch Einsetzen der oben vorgestellten t -Funktionen (Abbildung 2) in Gleichung (12) berechnet wurden.

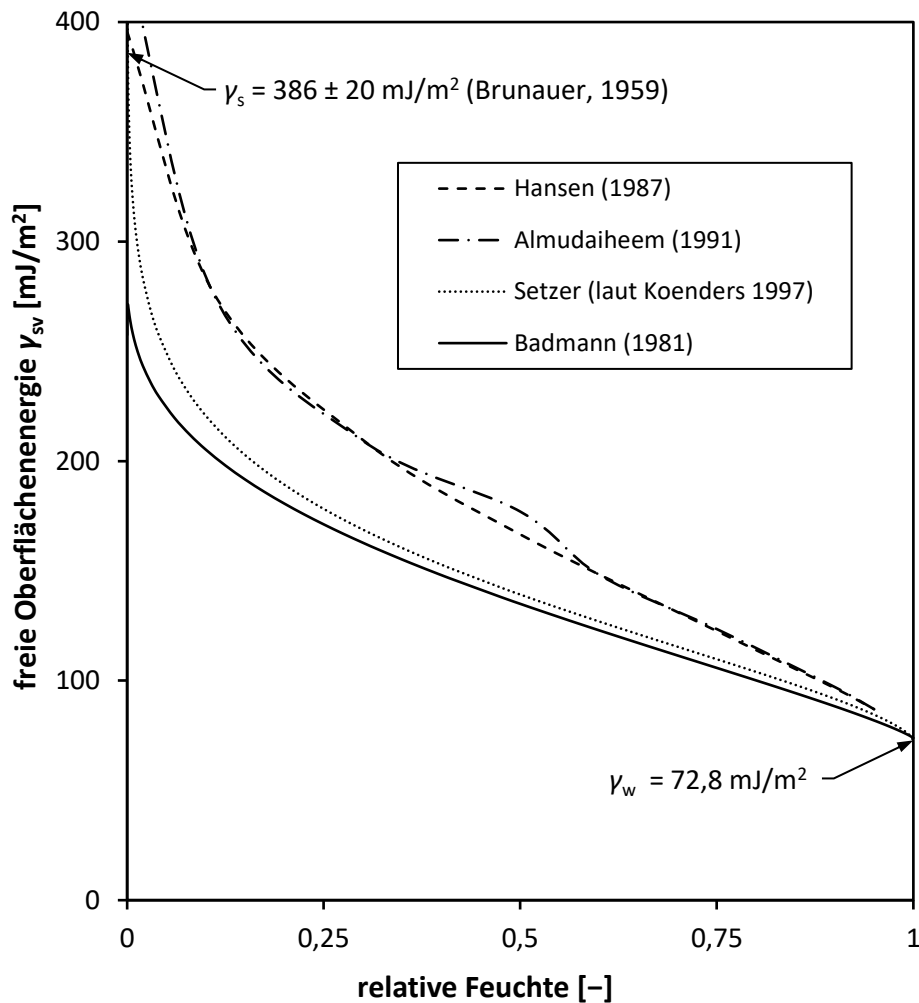


Abbildung 3: Freie Oberflächenenergie von Zementstein in Abhängigkeit der relativen Feuchte, berechnet nach Gleichung (11) mit t -Funktionen aus unterschiedlichen Quellen (Hansen [23], Almudaiheem [24], Setzer laut Koenders [26], Badmann [35]).

Die in Abbildung 3 dargestellten Funktionen werden formal beschrieben durch:

$$\gamma_{\text{Badmann}} \cong 25,9 \cdot \ln(\varphi) \cdot \ln(-0,048 \cdot \ln \varphi) + 72,8 \quad [\text{mJ}/\text{m}^2] \quad (13)$$

$$\gamma_{\text{Setzer}} \cong 84,8 \cdot |\ln \varphi|^{\frac{2}{3}} + 72,8 \quad [\text{mJ}/\text{m}^2]. \quad (14)$$

Im Bereich niedriger relativer Feuchte lässt sich die freie Oberflächenenergie nur unpräzise bestimmen [20], da sie zunehmend sensibel von der relativen Feuchte abhängt. Einen Anhaltspunkt für die Größenordnung der freien Oberflächenenergie von Zementstein bei ~ 0 % r. F. geben Brunauer, Kantro & Weise [43] auf der Grundlage der Lösungsenthalpie eines synthetisierten Tobermorits mit $386 \pm 20 \text{ mJ}/\text{m}^2$. Weitere Messwerte werden in Kapitel 2.5 vorgestellt.

2.2 Freie Grenzflächenenergie und Adhäsionsenergie

Analog zur Definition einer Oberfläche bezeichnet eine Grenzfläche den räumlichen Übergang zwischen zwei verschiedenen, nicht miteinander mischbaren oder reagierenden kondensierten Phasen. Moleküle an einer Grenzfläche unterliegen einerseits kohäsiven Bindungskräften, die von gleichartigen Molekülen der jeweils selben Phase ausgehen, und andererseits adhäsiven Bindungskräften, die von Molekülen der jeweils anderen, angrenzenden Phase ausgehen. Kohäsive und adhäsive Bindungskräfte sind somit räumlich entgegengesetzt ausgerichtet (Abbildung 4). Die durch Kohäsion hervorgerufene potenzielle Energie von Molekülen an einer Grenzfläche (vgl. Definition der freien Oberflächenenergie, Kapitel 2.1) wird durch Adhäsion an den Molekülen der angrenzenden Phase reduziert. Tendenziell ist die Adhäsionsenergie an einer Grenzfläche umso größer, je größer die freien Oberflächenenergien der einzelnen Phasen sind. So wird z. B. Wasser von hochenergetischem Zementstein stärker adhäsiv gebunden als etwa von einer niedrigenergetischen PTFE-Oberfläche. Die Größe eines Kontaktwinkels wird maßgeblich bestimmt durch das Verhältnis der Kohäsion innerhalb einer Flüssigkeit zur Adhäsion zwischen dieser Flüssigkeit und einem Substrat. Je größer dieses Verhältnis ist, desto größer ist der Kontaktwinkel (Kapitel 2.3).

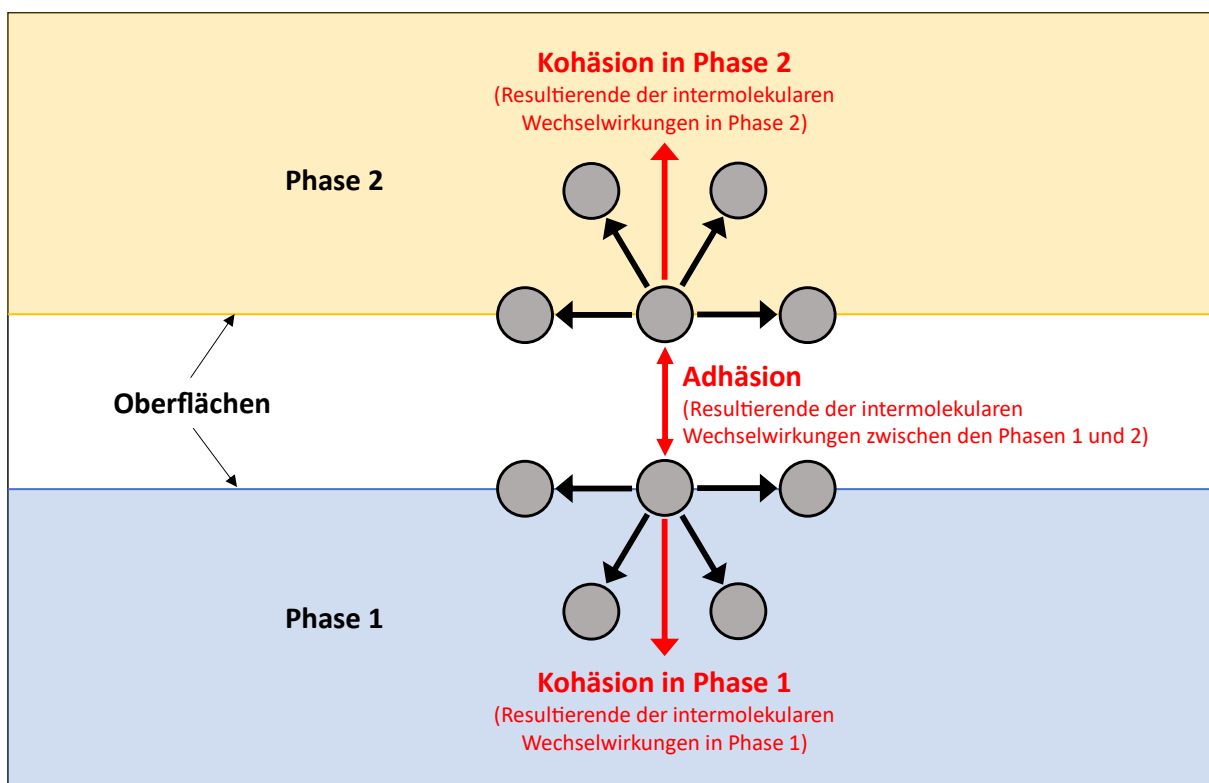


Abbildung 4: Molekularmodell der freien Grenzflächenenergie.

Freie Grenzflächenenergie (engl. Interfacial Free Energy, kurz: IFE) γ_{sl} entspricht im Falle einer fest-flüssig-Grenzfläche der Summe aus den freien Oberflächenenergien des Feststoffes γ_{sv} und der Flüssigkeit γ_{lv} abzüglich der Adhäsionsenergie W_{sl} zwischen beiden Phasen. Durch das negative Vorzeichen der Adhäsionsenergie wird zum Ausdruck gebracht, dass die Adhäsionsenergie der freien Oberflächenenergie räumlich entgegengesetzt ausgerichtet ist. Beschrieben wird dieser Zusammenhang durch die Dupré-Gleichung [44]

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - W_{sl} . \quad (15)$$

Dabei sind γ_{sv} , γ_{lv} und W_{sl} mathematisch positiv definiert. Die Indizes stehen für $s = \text{solid}$, $l = \text{liquid}$ und $v = \text{vapor}$. An dieser Stelle wird davon ausgegangen, dass sowohl der Feststoff als auch die Flüssigkeit potenziell Wassermoleküle aus einer angrenzenden Dampfphase adsorbieren kann und diese Wassermoleküle in der Grenzfläche eingeschlossen werden. Wissenschaftlich korrekt wären daher die Schreibweisen γ_{svl} und W_{svl} . Das „v“ wird in diesem Kontext üblicherweise vernachlässigt. Die Dupré-Gleichung dient in Kapitel 2.3 zur Herstellung eines Zusammenhangs zwischen der Adhäsionsenergie W_{sl} an einer Grenzfläche zwischen einer flüssigen und einer festen Phase und Kontaktwinkeln. Ein solcher Zusammenhang wird später benötigt, um das fokussierte Modell zur Berechnung von Kontaktwinkeln zu entwickeln.

Im Falle eines „Spreitens“ breitet sich eine Flüssigkeit auf einer Feststoffoberfläche spontan aus, bis der Flüssigkeitsfilm im Idealfall die Stärke eines Monolayers erreicht. Eine Flüssigkeit spreitet auf einer ebenen Feststoffoberfläche, wenn die Adhäsionsenergie W_{sl} zwischen der Flüssigkeit und dem Feststoff größer ist als das Zweifache² der freien Oberflächenenergie γ_{lv} . Auf Grundlage dieses Zusammenhangs wird der Spreitparameter S definiert durch

$$S = W_{sl} - 2\gamma_{lv} . \quad (16)$$

Im Fall $S > 1$ spreitet die Flüssigkeit und im Fall $S < 1$ bildet sie ein definiertes Volumen über einer begrenzten Kontaktfläche, z. B. einen Tropfen über einem Kontaktkreis. Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass einige Flüssigkeiten bei einer relativen Umgebungsfeuchte von $\sim 75\%$ auf Zementstein spreiten, sich bei davon abweichenden relativen Feuchten jedoch metastabile Zustände mit messbaren Kontaktwinkeln einstellen (Kapitel 5.9). Ursächlich dafür ist, dass die Oberflächenenergie von Zementstein und in der Folge W_{sl} variiert.

² Faktor „2“, da ein Flüssigkeitsfilm jeweils eine Oberfläche auf seiner Ober- und Unterseite aufweist.

2.3 Kontaktwinkel von Flüssigkeiten auf Feststoffen

Bilden eine feste, eine flüssige und eine gasförmige Phase eine gemeinsame Kontaktlinie (Tripellinie), so stellt sich in einer Normalebene dazu innerhalb der flüssigen Phase ein Kontaktwinkel θ ein (Abbildung 5a). Unter idealisierten Bedingungen lassen sich Kontaktwinkel auf Grundlage der freien Oberflächenenergie einer Flüssigkeit und der Adhäsionsenergie zwischen dieser Flüssigkeit und einem angrenzenden Feststoff berechnen. Um Einflüsse wie eine chemische Heterogenität oder topografische Rauigkeit der Feststoffoberfläche zu berücksichtigen, existieren etablierte analytische Modelle, die im Folgenden vorgestellt werden (Abbildung 5).

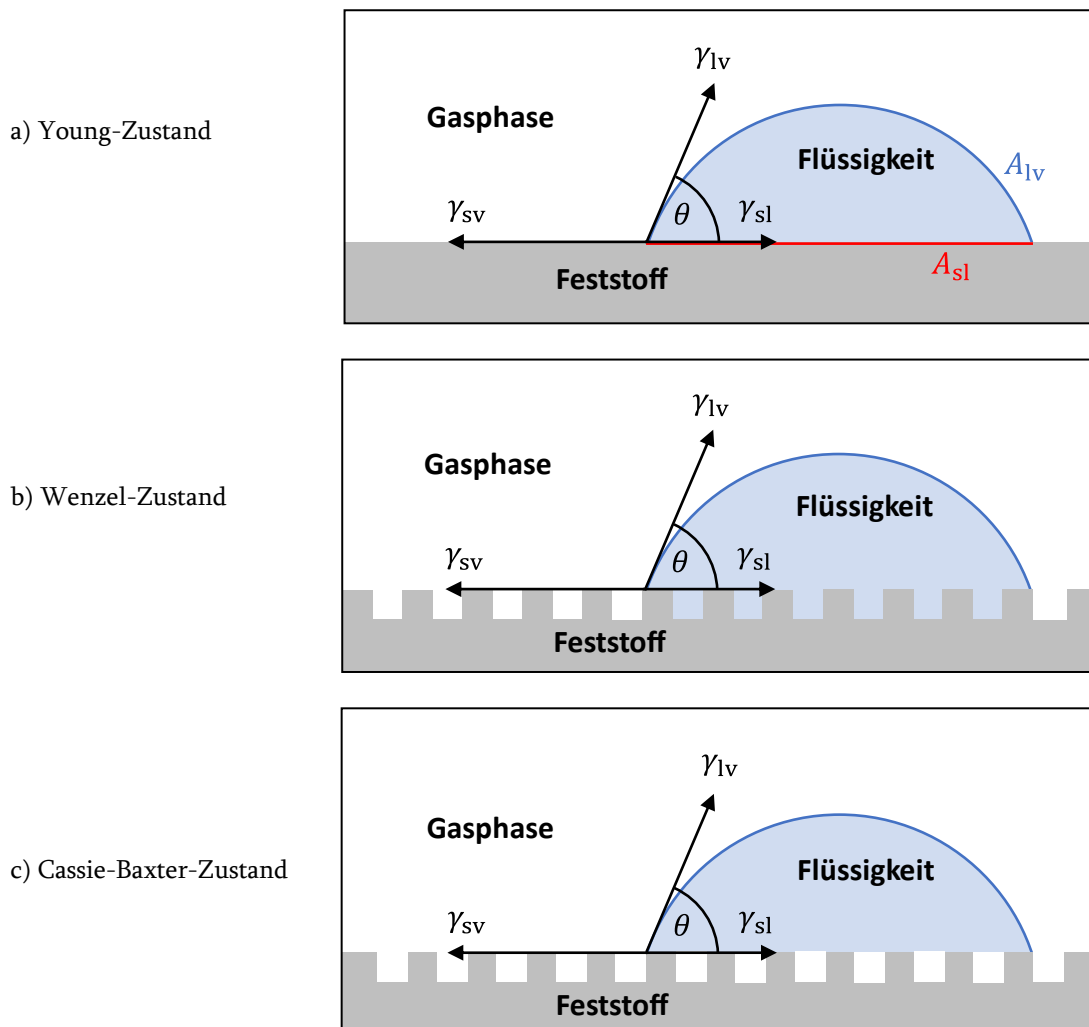


Abbildung 5: Definition von Kontaktwinkeln an einer Tripellinie (Young-Zustand) sowie Modelle zur Berücksichtigung der Rauigkeit hochenergetischer Feststoffe (Wenzel-Zustand) und von Luftein-schlüssen an einer Grenzfläche (Cassie-Baxter-Zustand).

Befindet sich ein Flüssigkeitstropfen innerhalb einer Dampfphase auf einer ebenen und chemisch homogenen Feststoffoberfläche (Abbildung 5a), so wirken zwei entgegengesetzte makro-physikalische Mechanismen: Um seine freie Oberflächenenergie zu minimieren, strebt der Tropfen eine Kugelform mit einem Kontaktwinkel von 180° an. Infolge der Adhäsionsenergie hingegen strebt er eine maximale Kontaktfläche mit dem Feststoff, d. h. einen Kontaktwinkel von 0° an. Stehen diese beiden Mechanismen in einem Gleichgewicht, so stellt sich ein Gleichgewichtskontaktwinkel ein. Eine größere Oberflächenenergie der Flüssigkeit bewirkt eine Vergrößerung und eine größere Adhäsionsenergie eine Verkleinerung des Kontaktwinkels.

Die Größe eines Gleichgewichtskontaktwinkels in einem Zustand global minimaler Energie (Young-Kontaktwinkel) ergibt sich im Allgemeinen aus einer Minimierung der freien Energie an der Hüllfläche eines räumlich begrenzten Flüssigkeitsvolumens (z. B. eines Tropfens). Diese Energie E steigt linear mit der Größe der Hüllfläche des Flüssigkeitsvolumens an und nimmt linear mit der Kontaktfläche zwischen der Flüssigkeit und dem Feststoff ab. Auf einer ebenen und chemisch homogenen Feststoffoberfläche (Abbildung 5a) gilt [45]

$$E = A_{lv}\gamma_{lv} + A_{sl}(\gamma_{sl} - \gamma_{sv}) \quad (17)$$

und mit der Dupré-Gleichung (15) folgt daraus

$$E = A_{lv}\gamma_{lv} + A_{sl}(\gamma_{lv} - W_{sl}), \quad (18)$$

wobei A_{lv} die an die Dampfphase angrenzende Oberfläche der Flüssigkeit, γ_{lv} die freie Oberflächenenergie der Flüssigkeit, A_{sl} die Kontaktfläche zwischen dem Feststoff und der Flüssigkeit und W_{sl} die Adhäsionsenergie zwischen dem Feststoff und der Flüssigkeit bezeichnet. Für ein Flüssigkeitsvolumen definierter Geometrie können A_{lv} und A_{sl} als Funktionen des Kontaktwinkels θ und des Volumens V beschrieben werden, d. h. $E = E(\theta, V)$. Unter isochoren Bedingungen ergibt sich damit der Zustand minimaler Energie zu [6, 45]

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta\theta} E &= 0 \\ \Leftrightarrow \frac{\delta}{\delta\theta} [A_{lv}\gamma_{lv} + A_{sl}(\gamma_{lv} - W_{sl})] &= 0 \\ \Leftrightarrow W_{sl} &= \gamma_{lv} \left[1 + \frac{\left(\frac{\delta}{\delta\theta}\right)A_{lv}}{\left(\frac{\delta}{\delta\theta}\right)A_{sl}} \right]. \end{aligned} \quad (19)$$

Weist das Flüssigkeitsvolumen die Geometrie eines Kugelsegments auf (dies ist eine Annäherung für kleine Flüssigkeitstropfen auf ebenen Feststoffoberflächen unter der Voraussetzung, dass eine Deformation infolge der Schwerkraft vernachlässigt werden kann [46, 47]), so gilt

$$A_{lv} = 2\pi(1 - \cos \theta) \left[\frac{3V}{\pi(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2} \right]^{2/3} \quad (20)$$

und

$$A_{sl} = \pi \sin^2 \theta \left[\frac{3V}{\pi(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2} \right]^{2/3}. \quad (21)$$

Durch Einsetzen in Gleichung (19) und jeweiliges Ableiten der Flächen A_{lv} und A_{sl} nach dem Kontaktwinkel θ resultiert die Young-Dupré-Gleichung [48], bei der es sich um eine Kombination der Gleichungen von Young [49] und Dupré [44] handelt (Herleitung s. Anhang A1):

$$W_{sl} = \gamma_{lv}(1 + \cos \theta). \quad (22)$$

Im Falle einer rauen Feststoffoberfläche, die vollständig mit einer Flüssigkeit in Kontakt steht (Wenzel-Zustand, Abbildung 5b), ist A_{sl} in Gleichung (21) mit der Rauigkeit r zu multiplizieren³ und es resultiert die Wenzel-Dupré-Gleichung, bei der es sich um eine Kombination der Wenzel-Gleichung [2] und der Young-Dupré-Gleichung (22) handelt:

$$W_{sl} = \gamma_{lv}(1 + r^{-1} \cos \theta). \quad (23)$$

Im Falle einer chemisch heterogenen, ebenen Feststoffoberfläche kann die Kontaktfläche A_{sl} in Komponenten $A_i = f_i A_{sl}$ aufgeteilt werden, wobei f_i den Flächenanteil der jeweiligen Komponente i bezeichnet. Der Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel $\bar{\theta}$ auf einer chemisch homogenisierten Oberfläche und den Kontaktwinkeln θ_i auf den einzelnen Komponenten dieser Oberfläche ist gegeben durch die Cassie-Gleichung [3]

$$\cos \bar{\theta} = \sum_i f_i \cos \theta_i \quad (24)$$

bzw. durch die von Israelachvili & Gee [50] korrigierte Form dieser Gleichung⁴

$$(1 + \cos \bar{\theta})^2 = \sum_i f_i (1 + \cos \theta_i)^2. \quad (25)$$

³ Dabei ist r das Verhältnis einer rauen zu einer äquivalenten ebenen (geometrischen) Oberfläche, d. h. $D_f = \{r \in \mathbb{R} \mid r \geq 1\}$.

⁴ Nach Bormashenko [7] ist unter realen Versuchsbedingungen kein Vorteil der Gleichung von Israelachvili & Gee gegenüber der Cassie-Gleichung zu erwarten.

Für den Sonderfall einer porösen, ebenen Feststoffoberfläche mit dem Feststoffanteil f_1 , dem zugehörigen Kontaktwinkel θ_1 sowie dem Porenanteil f_2 und dem zugehörigen Kontaktwinkel $\theta_2 = 180^\circ$ (Abbildung 5c) resultiert die Cassie-Baxter-Gleichung [51]

$$\cos \bar{\theta} = f_1 \cos \theta_1 - f_2. \quad (26)$$

Tröger et al. [45] berücksichtigten zusätzlich, dass die Grenzfläche zwischen einer Flüssigkeit und einer Pore konkav gekrümmt ist und erhielten für kreisförmige Porenöffnungen

$$\cos \bar{\theta} = \cos \theta_s - \frac{4\phi \cos \theta_s + 1}{1 - \phi \cos \theta_s - 1}, \quad (27)$$

wobei ϕ den Anteil der Luftporen an der Feststoffoberfläche und θ_s den Kontaktwinkel auf einer äquivalenten porenfreien Feststoffoberfläche bezeichnet. Im Falle einer chemisch heterogenen, ebenen Feststoffoberfläche können die Young-Dupré-Gleichung (22) und die Cassie-Gleichung (24) kombiniert werden zu

$$\bar{W}_{sl} = \gamma_{lv} (1 + \sum_i f_i \cos \theta_i), \quad (28)$$

wobei sich $\bar{W}_{sl} = \sum_i f_i W_{sl,i}$ auf eine chemisch homogenisierte Oberfläche bezieht.

Im Falle einer chemisch heterogenen, rauen Feststoffoberfläche ist die Rauigkeit r in die Cassie-Gleichung (24) zu implementieren und es resultiert

$$\cos \bar{\theta} = \sum_i r_i f_i \cos \theta_i. \quad (29)$$

Für den Sonderfall einer porösen, rauen Oberfläche mit dem Feststoffanteil f_s und dem zugehörigen Kontaktwinkel θ_s sowie dem Porenanteil $f_v = 1 - f_s$ und dem zugehörigen Kontaktwinkel $\theta_v = 180^\circ$ ergibt sich nach Marmur [52]

$$\cos \theta = r f_s \cos \theta_s - (1 - f_s). \quad (30)$$

Dieser Gleichung liegt die Cassie-Baxter-Gleichung (26) zugrunde, d. h. sie basiert auf der Annahme, dass die Flüssigkeit nicht in die Poren eindringt. Letzteres trifft immer dann zu, wenn der Kontaktwinkel einer Flüssigkeit auf einem ebenen und porenfreien Äquivalent des Feststoffes größer ist als 90° , z. B. im Falle von Wasser auf niedrigerenergetischen organischen Stoffen [53]. Auf Zementstein ist der Kontaktwinkel von Wasser kleiner als 90° . Auch in diesem Fall kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass an einer Kontaktfläche Luft eingeschlossen wird.

Unter realen Bedingungen sind die bisher in dieser Arbeit beschriebenen Kontaktwinkelmodelle Grenzen unterworfen. Diese ergeben sich insbesondere daraus, dass sich Flüssigkeiten auf topographisch rauen und chemisch heterogenen Oberflächen nicht in einem Zustand global minimaler Energie (Young-Zustand), sondern in metastabilen Zuständen befinden [6, 7]. Nimmt das Volumen eines Flüssigkeitstropfens auf einer Feststoffoberfläche zeitabhängig ab, z. B. durch Verdunstung oder da der Tropfen aufgesaugt wird, so zieht sich die Kontaktlinie zurück und der gemessene Kontaktwinkel ist kleiner als der Young-Kontaktwinkel. Nimmt hingegen das Volumen eines Flüssigkeitstropfens zeitabhängig zu, z. B. durch eine Adsorption von Wassermolekülen aus der Dampfphase, so schreitet die Kontaktlinie voran und der gemessene Kontaktwinkel ist größer als der Young-Kontaktwinkel. Die Differenz zwischen voranschreitenden (advancing) und sich zurückziehenden (receding) Kontaktwinkeln wird als Kontaktwinkelhysterese bezeichnet [6, 7].

Wird ein Flüssigkeitstropfen auf eine hochenergetische Feststoffoberfläche gesetzt, so vergrößert sich die Kontaktfläche zunächst, d. h. es werden voranschreitende Kontaktwinkel gemessen. Auf chemisch heterogenen und rauen oder offenporösen Oberflächen werden dabei Energiebarrieren überwunden, die sich durch Pinning- bzw. Stick-Slip-Effekte bemerkbar machen. Die Kontaktlinie folgt zunächst der Kontur der Energiebarriere, z. B. einer Porenkante (pinning, sticking), bis er infolge einer Abweichung von seiner energetisch günstigsten Geometrie einen instabilen Zustand erreicht und über die Barriere hinweg schlüpft (slipping). Abbildung 6 zeigt diesen Vorgang am Beispiel eines voranschreitenden Wasserfilms auf einer Mörteloberfläche im Bereich einer Luftpore. Bei zeitabhängigen Kontaktwinkelmessungen äußern sich Stick-Slip-Effekte in lokal ansteigenden und sprunghaft wieder abfallenden Funktionen (Abbildung 33). Das Überschreiten kreisförmiger Porenöffnungen durch Flüssigkeiten wurde im Zuge einer Masterthesis von Baumeister [53] mit der Software SE-FIT® [54] numerisch simuliert und experimentell validiert.

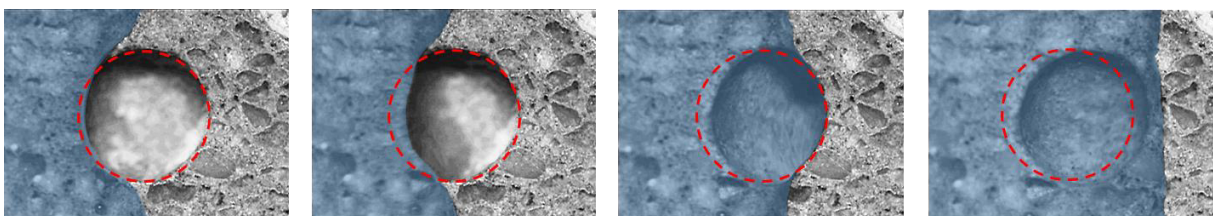


Abbildung 6: Lichtmikroskopische Bildsequenz eines Wasserfilms (blau eingefärbt) auf einer Mörteloberfläche, der sich sprunghaft über eine offene Luftpore (rot umrandet) bewegt.

Der Kontaktwinkel eines Flüssigkeitstropfens auf einer realen Oberfläche beträgt zum Zeitpunkt des initialen Kontakts 180° , nimmt dann stark ab und nähert sich einem metastabilen oder über der Zeit linear fallenden Zustand an (Abbildung 32). Eine Extrapolation des linearen Funktionsabschnitts auf den Zeitpunkt des initialen Kontakts kann bei gut präparierten Feststoffoberflächen im Bereich des Young-Kontaktwinkels liegen. Um Energiebarrieren zu überwinden und Flüssigkeitstropfen in einen Zustand global minimaler Energie zu überführen, werden in der Literatur unterschiedlichste Methoden beschrieben, wie ein leichtes Antippen der Probe mit dem darauf befindlichen Flüssigkeitstropfen vor der jeweiligen Messung [55–57] bis hin zu einer Lagerung der Probe auf einer schwingenden Membran, bei der Frequenz und Amplitude variiert werden [58–62]. Darüber hinaus finden Kontaktwinkelmessungen teilweise in Klimazellen unter erhöhten Dampfdrücken statt, um eine Verdampfung der Testlösungen zu verhindern.

Bei der Positionierung eines Flüssigkeitstropfens auf einer hochenergetischen, offenporigen Oberfläche wie z. B. einem unbehandelten Zementstein werden zunächst die Poren von der Flüssigkeit überdeckt und die darin enthaltene Luft eingeschlossen, d. h. es stellt sich temporär ein Cassie-Baxter-Zustand ein (Abbildung 5c). Erst zeitlich verzögert dringt die Flüssigkeit kapillar in die Poren ein, sodass schließlich ein Wenzel-Zustand erreicht wird (Abbildung 5b). Diese spontane Transformation von einem Cassie-Baxter- zu einem Wenzel-Zustand wird als Benetzungsübergang bezeichnet. Nach Ishino und Okumura [63] dringt ein Flüssigkeitstropfen zunächst mittig unter der Kontaktfläche in das Substrat ein (Pilz-Zustand) und unterwandert die Kontaktfläche von dort aus radial bis zur Kontaktlinie (Pseudo-Wenzel-Zustand) oder hinterwandert die Kontaktlinie (Sunny-Side-Up-Zustand). Damit einhergehend nehmen die Kontaktwinkel zeitabhängig ab.

Eine weitere Grenze klassischer Kontaktwinkelmodelle ergibt sich daraus, dass es sich um „Flächenmodelle“ handelt, d. h. die Adhäsionsenergie über die gesamte Kontaktfläche zwischen einer Flüssigkeit und einem Feststoff integriert wird. Dieser Theorie stehen „Linienmodelle“ entgegen, bei denen lediglich eine Linienspannung in der nahen Umgebung der Kontaktlinie berücksichtigt wird [64–66]. Einen detaillierten Überblick über diese Debatte gibt Erbil [67]. Allgemein ist davon auszugehen, dass beide Theorien vergleichbare Ergebnisse erzielen, sofern die Flächenfraktale einer chemisch heterogenen Oberfläche gleichmäßig verteilt und im Verhältnis zur gesamten Kontaktfläche ausreichend klein sind. In diesem Fall entspricht der Flächenanteil einer chemischen Komponente an der Kontaktfläche näherungsweise ihrem Längenanteil an der Kontaktlinie.

2.4 Komponententheorie der Adhäsionsenergie

Die Adhäsionsenergie W_{s1} zwischen einem Feststoff und einer Flüssigkeit basiert auf Wechselwirkungen zwischen den Molekülen dieser beiden Phasen über die Phasengrenze hinweg. Diese interphasialen Wechselwirkungen können differenziert werden in unterschiedliche, voneinander unabhängige Wechselwirkungsmechanismen wie z. B. disperse und polare Wechselwirkungen oder Lifshitz-van-der-Waals- und Säure-Base-Wechselwirkungen. Aus diesem Grund ist es nicht möglich, die Adhäsionsenergie zwischen zwei Phasen auf Grundlage der jeweiligen kumulativen freien Oberflächenenergien dieser Phasen zu berechnen. Die freien Oberflächenenergien müssen in Komponenten aufgeteilt werden. Diese Vorgehensweise wird als Komponententheorie und Modelle dieser Theorie werden als Komponentenmodelle bezeichnet.

Dispersionswechselwirkungen sind schwache, über kurze Distanzen wirkende intermolekulare Wechselwirkungen, die auf Londonkräften [68, 69] beruhen. Die räumliche Ladungsverteilung (Elektronendichte) in Molekülen fluktuiert zeitabhängig und hierdurch werden temporäre Dipolmomente induziert [70]. Die freie Oberflächenenergie aller festen und flüssigen Stoffe basiert zu einem signifikanten Teil und in einigen Fällen vollständig auf diesem Prinzip. In der vorliegenden Arbeit wird Diiodmethan als Testlösung für die Kontaktwinkelmessung verwendet, deren freie Oberflächenenergie weitgehend auf Dispersionswechselwirkungen basiert und die mit $50,8 \text{ mJ/m}^2$ bei $\sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$ [4] dennoch eine vergleichsweise hohe freie Oberflächenenergie aufweist (Tabelle 4) und in der Folge gut messbare Kontaktwinkel generiert.

Polare Wechselwirkungen sind starke intermolekulare Wechselwirkungen, die durch Dipole hervorgerufen werden, d. h. durch Moleküle, deren Ladungsschwerpunkt innerhalb des jeweiligen Moleküls dauerhaft verschoben ist [70]. Nach Pauling [71] verschiebt sich der negative Ladungsschwerpunkt innerhalb eines Moleküls zu den Atomen mit der höchsten Elektronegativität. Da z. B. Wasserstoff mit 2,2 eine niedrigere Elektronegativität aufweist als Sauerstoff mit 3,4 oder Chlor mit 3,2, liegt der negative Ladungsschwerpunkt in einem Wassermolekül auf der Seite des Sauerstoffs und in einem Chlorwasserstoff-Molekül auf der Seite des Chlors [70]. Die Stärke eines Dipols hängt zudem von der räumlichen Struktur eines Moleküls und dem relativen Abstand seiner Atome ab [72]. Polare Bindungen können differenziert werden in Keesom-Wechselwirkungen zwischen einem permanenten Dipol und einem induzierten Dipol [73–75] und Debye-Wechselwirkungen zwischen zwei permanenten Dipolen [76, 77].

Van-der-Waals-Wechselwirkungen [78] ergeben sich aus der Summe von Dispersions-, Keesom- und Debye-Wechselwirkungen [70, 72]. Lifshitz-van-der-Waals-Wechselwirkungen wiederum bezeichnen die makroskopische Ausprägung von Van-der-Waals-Wechselwirkungen an Grenzflächen kondensierter Materie [79]. Dabei wird nicht nur die Wechselwirkung zwischen je einem Molekül der einen Phase und einem Molekül der anderen Phase – d. h. zwischen Molekülpaaren – betrachtet, sondern es werden benachbarte Moleküle einbezogen. Van Oss, Chaudhury & Good [1] differenzierten bei Wechselwirkungen an makroskopischen Grenzflächen kondensierter Materie zwischen Lifshitz-van-der-Waals-Wechselwirkungen und polaren Elektronen-Akzeptor—Elektronen-Donator-Wechselwirkungen bzw. Säure-Base-Wechselwirkungen. Während in diesem Modell die Lifshitz-van-der-Waals-Wechselwirkungen fast ausschließlich auf Dispersionswechselwirkungen basieren [4], inkludieren Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen alle polaren Wechselwirkungen, so auch Wasserstoffbrückenbindungen. Letztere Theorie eignet sich insbesondere für makroskopische Wechselwirkungen an amphoterer Stoffen.

Fowkes [80] reduzierte die Adhäsionsenergie W_{sl} zwischen kondensierten Phasen auf Dispersionswechselwirkungen zwischen den jeweiligen dispersen, auf Londonkräften basierenden Oberflächenenergie-Komponenten des Feststoffes γ_{sv}^d und der Flüssigkeit γ_{lv}^d :

$$W_{sl} = 2\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d} \quad (\text{Fowkes}). \quad (31)$$

Owens & Wendt (OW) [81] sowie Kälble [82] und Rabel [83] erweiterten diese Theorie um eine polare Wechselwirkungskomponente zwischen den polaren Oberflächenenergie-Komponenten des Feststoffes γ_{sv}^h und der Flüssigkeit γ_{lv}^h , wobei „h“ für Hydrogen steht:

$$W_{sl} = 2\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d} + 2\sqrt{\gamma_{sv}^h \gamma_{lv}^h} \quad (\text{OW}). \quad (32)$$

Van Oss, Chaudhury & Good (vOCG) [1] differenzierten W_{sl} in eine unpolare, d. h. prädominant disperse Lifshitz-van-der-Waals-Wechselwirkung (LW) und eine polare Säure-Base-Wechselwirkung, bei welcher z. B. der Feststoff als Elektronenakzeptor (+) und die Flüssigkeit als Elektronendonator (–) und gleichzeitig – umgekehrt dazu – der Feststoff als Elektronendonator (–) und die Flüssigkeit als Elektronenakzeptor (+) wirken (Abbildung 7):

$$W_{sl} = 2\sqrt{\gamma_{sv}^{LW} \gamma_{lv}^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_{sv}^+ \gamma_{lv}^-} + 2\sqrt{\gamma_{sv}^- \gamma_{lv}^+} \quad (\text{vOCG}). \quad (33)$$

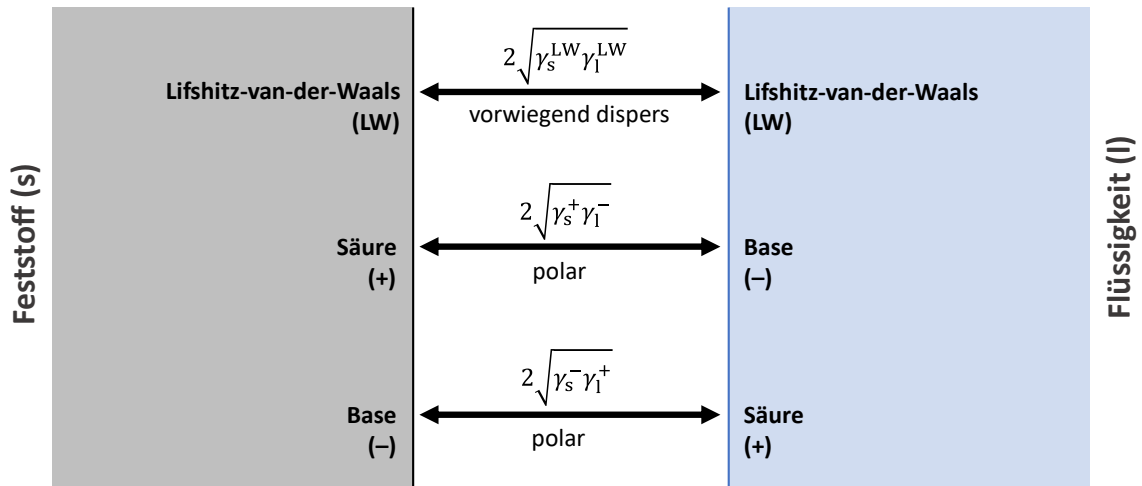


Abbildung 7: Wechselwirkungen an einer fest-flüssig-Grenzfläche nach der vOCG-Theorie.

Die in den Gleichungen (31) bis (33) enthaltene Adhäsionsenergie W_{s1} ist nicht direkt messbar, sondern tritt nur indirekt in Erscheinung, z. B. als Kontaktwinkel einer Flüssigkeit auf einem Feststoff. Aus diesem Grund soll W_{s1} im Folgenden durch empirisch zugängliche Größen wie die freie Oberflächenenergien γ_{1v} und den Kontaktwinkel θ substituiert werden und hierzu dient die in Kapitel 2.3 hergeleitete Young-Dupré-Gleichung (22). Einsetzen der Young-Dupré-Gleichung in die Gleichungen (31) bis (33) liefert jeweils

$$\gamma_{1v}(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d} \quad \text{nach Fowkes [80]}, \quad (34)$$

$$\gamma_{1v}(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d} + 2\sqrt{\gamma_{sv}^h \gamma_{lv}^h} \quad \text{nach OW [81] und} \quad (35)$$

$$\gamma_{1v}(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_{sv}^{LW} \gamma_{lv}^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_{sv}^+ \gamma_{lv}^-} + 2\sqrt{\gamma_{sv}^- \gamma_{lv}^+} \quad \text{nach vOCG [1]}. \quad (36)$$

Unbekannte Größen sind in diesen Gleichungen i. d. R. die Oberflächenenergie-Komponenten des Feststoffes, d. h. γ_{sv}^d in Gleichung (34) bzw. γ_{sv}^d und γ_{sv}^h in Gleichung (35) bzw. γ_{sv}^{LW} , γ_{sv}^+ und γ_{sv}^- in Gleichung (36). Da die Gleichungen (35) und (36) zwei bzw. drei Unbekannte enthalten und folglich nicht direkt lösbar sind, müssen Gleichungssysteme aufgestellt werden. Hierzu bietet es sich an, Kontaktwinkelmessungen mit unterschiedlichen Testlösungen durchzuführen. Je weiterer Testlösung wird eine weitere Gleichung erhalten. Eine Voraussetzung für diese Vorgehensweise ist, dass die Kontaktwinkel reproduzierbar sind und kein Spreiten stattfindet.

Mit der Fowkes-Gleichung (34) kann γ_{sv}^d auf der Grundlage des Kontaktwinkels einer unpolaren Flüssigkeit (z. B. Diiodmethan) berechnet werden. Um die Genauigkeit der Ergebnisse zu erhöhen, ist es üblich, Kontaktwinkelmessungen mit einer homologen Reihe von Alkanen durchzuführen und anschließend γ_{sv}^d über eine Interpolation der Messwerte zu ermitteln. Im Falle hochenergetischer Feststoffe wie z. B. Zementstein ist diese Vorgehensweise nicht umsetzbar, da Alkane aufgrund ihrer niedrigen freien Oberflächenenergie auf Zementstein spreiten.

Mit der OW-Gleichung (35) können γ_{sv}^d und γ_{sv}^h berechnet werden, indem die Kontaktwinkel θ_i zweier Flüssigkeiten gemessen werden, von denen mindestens eine polar ist. Die freie Oberflächenenergie des Feststoffes ergibt sich anschließend als Summe ihrer Komponenten zu

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sv}^d + \gamma_{sv}^h . \quad (37)$$

Mit der vOCG-Gleichung (36) können γ_{sv}^{LW} , γ_{sv}^+ und γ_{sv}^- berechnet werden, indem die Kontaktwinkel θ_i dreier Flüssigkeiten gemessen werden, von denen mindestens zwei Flüssigkeiten Säure-Base-Wechselwirkungen hervorrufen. Optimalerweise sollte eine der Flüssigkeiten eine prädominante Base- und die andere eine prädominante Säure-Charakteristik aufweisen. Geeignet sind z. B. Diiodmethan (unpolar), Glycerin (prädominant sauer) und Ethylenglycol (prädominant basisch). Die freie Oberflächenenergie des Feststoffes ergibt sich nach der vOCG-Theorie zu

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sv}^{LW} + 2\sqrt{\gamma_{sv}^+ \gamma_{sv}^-} . \quad (38)$$

Als weitere Ansätze zur Bestimmung der freien Oberflächenenergie mittels Kontaktwinkelmessungen seien die Theorie von Girifalco & Good [84] sowie deren Ausformulierung zu einer „equation of state“ durch Neumann, Good & Hope [85], Li & Neumann [86, 87] sowie Tavana & Neumann [88] erwähnt. Zudem entwickelten Chibowski & Perea-Carpio [89] sowie Chibowski [90, 91] einen Ansatz zur Berechnung von γ_{sv} auf Grundlage der Kontaktwinkelhysterese einer einzigen Flüssigkeit. Die vorliegende Arbeit stützt sich auf die Theorie von van Oss, Chaudhury & Good (vOCG) [1], da nur diese amphotere Eigenschaften und darunter insbesondere die Basizität einer Feststoffoberfläche berücksichtigt. Kritiker weisen darauf hin, dass die vOCG-Theorie die Base-Komponente überschätzt [4] und negative Wurzeln der Base- und Säure-Komponenten resultieren können [4, 92]. Dies ist allerdings nur dann der Fall, wenn ungeeignete Oberflächenparameter der Testlösungen für die Berechnung verwendet werden, wie in Kapitel 6.2.1 gezeigt wird.

2.5 Freie Oberflächenenergie von Zementstein

Die freie Oberflächenenergie von Zementstein wurde in der Literatur mittels unterschiedlicher empirischer Methoden bestimmt wie der Bestimmung des Verhältnisses der freien Lösungsenthalpie zur BET-Oberfläche [43, 93–95], Inverser Gaschromatographie (IGC) [25, 30, 31, 96–98], der Sessile-Drop-Methode [31, 47, 92, 99–101], der Captive-Bubble-Methode [102] und der Thin-Layer-Wicking-Methode [103]. Bei IGC handelt es sich um eine adsorptionsbasierte Methode, bei der Probemoleküle aus einer Gasphase auf einem Feststoff adsorbiert werden, und bei den übrigen Methoden um adhäsionsbasierte Methoden, bei denen makroskopische Flüssigkeiten mit Zementstein in Kontakt gebracht werden. Während zwischen 2002 und 2011 vorwiegend Inverse Gaschromatographie verwendet wurde, kamen seit 2012 ausschließlich adhäsionsbasierte Methoden zum Einsatz. Im Folgenden werden diese Methoden beschrieben und hinsichtlich ihrer Vor- und Nachteile im Kontext einer Bestimmung der freien Oberflächenenergie von Zementstein diskutiert.

Inverse Gaschromatographie (IGC) ist eine an die klassische Gaschromatographie angelehnte Versuchsmethode. Ein zerkleinerter und in eine Röhre gefüllter Feststoff wird von einem Trägergas (i. d. R. Helium) durchströmt, in das pulsweise Probemoleküle injiziert werden. Über den zeitabhängigen Abfall der Konzentration von Probemolekülen am Strömungsausgang können quantitative Aussagen über die Adhäsionsenergie zwischen dem Feststoff und den Probemolekülen getroffen werden. Für eine quantitative Bewertung der dispersen Komponente der freien Oberflächenenergie werden als Probemoleküle z. B. homologe Alkan-Reihen verwendet. Polare Probemoleküle lassen darüber hinaus qualitative Rückschlüsse auf die spezifische Base- und Säure-Interaktion mit einem Feststoff zu. Für eine detailliertere Beschreibung des Versuchsverfahrens sei auf die Publikation von Mukhopadhyay & Schreiber [33] verwiesen. Darin weisen die Autoren unter anderem darauf hin, dass auf chemisch heterogenen Oberflächen die Probemoleküle primär von höherenergetischen Phasen adsorbiert werden und niedrigerenergetischen Phasen unterrepräsentiert sind. Unter den Publikationen über eine Bestimmung der freien Oberflächenenergie von Zementstein mittels IGC sind diejenigen von Benzarti & Chehimi et al. [30, 31, 96, 97] sowie von Adolphs [25] hervorzuheben. Letztere ist die bisher einzige Publikation, in der Werte der freien Oberflächenenergie von Zementstein in Abhängigkeit der relativen Feuchte bestimmt wurden. Daher werden die Ergebnisse von Adolphs im Zuge der Validierung in Kapitel 6.3.1 eingehend betrachtet.

Unter adhäsionsbasierten Methoden zur Bestimmung der freien Oberflächenenergie von Feststoffen sind solche zu verstehen, bei denen eine makroskopische Flüssigkeit mit einem Feststoff in Kontakt gebracht wird. Messparameter sind dabei die Benetzungswärme, Kontaktwinkel oder – im Falle poröser Stoffe – die Geschwindigkeit der kapillaren Eindringung einer Flüssigkeit. Die am häufigsten verwendete Methode dieses Typus ist die Sessile-Drop-Methode bzw. die „Methode des aufliegenden Tropfens“, die auch in dieser Arbeit zum Einsatz kommt. Dabei wird ein Flüssigkeitstropfen auf eine Feststoffoberfläche gesetzt und der Kontaktwinkel zu einem bestimmten Zeitpunkt oder zeitabhängig gemessen (statische Kontaktwinkelmessung). Eine Modifikation dieser Methode besteht darin, das Volumen des auf der Oberfläche positionierten Tropfens zeitabhängig zu vergrößern und wieder zu verkleinern, um voranschreitende und sich zurückziehende Kontaktwinkel zu messen (dynamische Kontaktwinkelmessung). Für eine Berechnung der freien Oberflächenenergie eines Feststoffes auf der Grundlage statischer Kontaktwinkelmessungen wird i. d. R. vorausgesetzt, dass sich der Tropfen näherungsweise in einem Zustand global minimaler Energie befindet und es sich somit bei dem gemessenen Kontaktwinkel um einen Young-Kontaktwinkel handelt (Kapitel 2.3). Die Sessile-Drop-Methode wurde bereits mehrfach zur Bestimmung der freien Oberflächenenergie von Zementstein eingesetzt [31, 47, 92, 99–101].

Reduziert ein Flüssigkeitstropfen im Zuge der Sessile-Drop-Methode zeitabhängig sein Volumen (z. B. durch Verdampfung oder Aufsaugung), so nimmt sein Kontaktwinkel in der Folge von Pinning-Effekten ab. Ein kleinerer Kontaktwinkel resultiert in einer größeren berechneten freien Oberflächenenergie. Courard [104, 105] bestimmte Kontaktwinkel auf Zementstein jeweils 20 Sekunden und 2 Minuten nach dem Aufbringen der Testlösung. Während dieser Zeit nahm der Kontaktwinkel von Wasser von 58° auf 50° ab. Im Falle von Al-Kheetan et al. [106] nahm der Kontaktwinkel von Wasser auf Zementstein innerhalb der ersten 60 Sekunden von 40° auf 0° ab, was darauf hindeutet, dass es sich um einen stärker saugenden Zementstein handelte. Benzarti et al. [31] weisen darauf hin, dass höherviskose Testlösungen wie Ethylenglycol, Formamid und Glycerin nach einer gewissen Zeit einen Gleichgewichtszustand erzielen. Brand [92] extrapolierte gemessene Kontaktwinkel auf den initialen Zeitpunkt t_0 . In der vorliegenden Arbeit werden die Kapillarporen des Zementsteins mit Epoxidharz befüllt, um ein Aufsaugen der Testlösungen zu verhindern und die Kontaktwinkel werden zu Beginn eines Gleichgewichtszustands gemessen. Die Kontaktwinkel entsprechen dabei näherungsweise auf den Zeitpunkt t_0 extrapolierten Werten.

Eine weitere kontaktwinkelbasierte Methode ist die Captive-Bubble-Methode bzw. die „Methode der gefangenen Blase“, bei der ein Feststoff in eine Flüssigkeit getaucht und anschließend eine gasförmige oder flüssige Phase mit geringerer Dichte von unten auf die Feststoffoberfläche gesetzt wird. Zwischen dem Rand der Blase und der Feststoffoberfläche stellt sich ein messbarer Kontaktwinkel ein. Wird der Feststoff durchbohrt und die Probephase durch die Bohrung injiziert bzw. wieder zurückgezogen, so ist mit dieser Methode auch eine Messung dynamischer Kontaktwinkel möglich. Im Vergleich zur Sessile-Drop-Methode weist die Captive-Bubble-Methode den Vorteil auf, dass auch Messungen auf hochenergetischen Feststoffoberflächen, auf denen klassische Kontaktwinkel sehr klein wären, gemessen werden können. In der vorliegenden Arbeit kommt diese Methode nicht zum Einsatz, da sich die relative Feuchte innerhalb der Blasen nicht steuern lässt. Dong et al. [102] verwendeten die Captive-Bubble-Methode zur Bestimmung der freien Oberflächenenergie von Zementstein, wobei sie die Proben in Wasser tauchten und als Testlösung eine Alkan-Reihe verwendeten. Da sich die Proben vor der Blasenaufgabe unter Wasser befanden, dürfte die relative Feuchte während der Messung $\sim 100\%$ betragen haben.

Adsorptions- und adhäsionsbasierte Methoden weisen jeweils Vorteile im Hinblick auf das Versuchsziel auf: Soll die Adsorption von Molekülen auf Zementstein untersucht werden, so erscheint eine Verwendung der IGC-Methode naheliegend. Soll hingegen – wie in dieser Arbeit angestrebt – die Adhäsionsenergie zwischen einer Flüssigkeit und Zementstein betrachtet werden, so bieten sich kontaktwinkelbasierte Methoden an. In der abschließenden Diskussion wird gezeigt, dass beide Methoden unter der Voraussetzung einer sorgfältigen Probenpräparation und Versuchsdurchführung auch im Zusammenhang mit hochenergetischen, porösen und zudem chemisch heterogenen Substraten wie Zementstein zu vergleichbaren Ergebnissen führen (Kapitel 6.3.1).

Nachfolgend wird ein Überblick über bisherige Studien zur Bestimmung der freien Oberflächenenergie von Zementstein gegeben. Erstes Interesse an der freien Oberflächenenergie von Zementstein setzte Mitte der 1950er Jahre ein. Brunauer, Kantro & Weise identifizierten die freie Oberflächenenergie von Calciumhydroxid [93], amorphem Siliciumdioxid [94] und einem synthetischen Tobermorit ($C_3Si_2O_7 \cdot 2H_2O$) [43] auf der Grundlage freier Lösungsenthalpie mit Salpeter- und Flusssäure, die sie auf die ebenfalls von Brunauer entwickelte BET-Oberfläche bezogen. 1977 publizierte Brunauer [95] weitere Messwerte für ein synthetisches Calciumsilikathydrat (C-S-H), das die bezüglich ihrer Quantität wichtigste Phase in Zementstein darstellt.

Seit Ende der 1960er Jahre wurde der erstmals von Bangham & Razouk [16, 17] beschriebene Filmdruck (Kapitel 2.1) mit der feuchteabhängigen Volumenänderung von Zementstein in Zusammenhang gesetzt, 1968 von Powers [19], Feldmann & Sereda [20] und Wittmann [21] und 1972 von Setzer [22] und Bazant [15]. Hieraus ging u. a. das Münchner Modell hervor. Diese Forschungslinie wurde u. a. fortgesetzt von Hansen [23], Almudaiheem [24], Koenders & van Breugel [107] und Adolphs [25]. Seit den 2000er Jahren wurde die freie Oberflächenenergie von Zementstein zunehmend fokussiert, um das zeitabhängige Eindringen von Hydrophobierungsmitteln in Beton und die Adhäsionsenergie zwischen Zementstein und angrenzenden Phasen zu berechnen. Solche angrenzenden Phasen waren z. B. Schalhäute aus Stahl, Melaminharz, Phenolharz, teilweise ohne und mit Trennmitteln sowie ausgehärtete Reparaturprodukte, z. B. Epoxidharz und PMMA sowie niedrig-energetische Fasern und Partikel, z. B. Polymerfasern, rezyklierte Gesteinskörnung mit Bitumenrückständen und Gummipartikel aus der Altreifenverwertung.

Laut Gerdes [108, 109] folgt die kapillare Eindringung von Silanen in Beton nicht dem Wurzel- t -Gesetz folgt, sondern läuft relativ dazu verzögert ab. Dies führt er darauf zurück, dass in einer Zwischenreaktion Ethanol freigesetzt wird, das die freie Oberflächenenergie des Zementsteins reduziert. Die Dissertationen von Oehmichen [110] und Süßmuth [111] knüpften an diese Arbeit an. Kabir & Garg [47] fokussierten die initiale Sorption von Flüssigkeiten in Zementstein und bestimmten in diesem Kontext die freie Oberflächenenergie von Zementstein mittels der Sessile-Drop-Methode auf Grundlage der OW-Theorie [81]. Carmona-Quiroga et al. [98] bestimmten die freie Oberflächenenergie von Zementstein jeweils vor und nach einer Behandlung mit einer Anti-Graffiti-Beschichtung mittels IGC bei variablen Temperaturen. Barnat-Hunek et al. [112–114] entwickelten hydrophobierte Mörtel und Betone (UHPC, Leichtmörtel, etc.) und bestimmten in diesem Kontext die freie Oberflächenenergie mittels der Sessile-Drop-Methode auf Grundlage unterschiedlicher Wechselwirkungstheorien (Fowkes [80], Owens & Wendt [81], Neumann [85] und Wu [115]). Courard, Michel & Martin [116] betrachteten die Adhäsionsenergie zwischen Zementstein und Schalhäuten und bestimmten dabei die freie Oberflächenenergie verschiedener Porenlösungen, Trennmittel und Multiplexplatten. Für die Analyse der Porenlösungen verwendeten sie die Wilhelmy-Platten-Methode und für die Trennmittel und Multiplexplatten die Sessile-Drop-Methode auf Grundlage der OW-Theorie [81]. Weitere Messwerte für die freie Oberflächenenergie von Schalhäuten publizierten Libessart et al. [117] und Spitz et al. [118, 119].

Benzarti et al. [29–32, 96, 97] betrachteten die Adhäsionsenergie zwischen Zementstein und ausgehärtetem Epoxidharz und setzten dabei erstmals IGC zur Bestimmung der freien Oberflächenenergie von Zementstein sowie Zementsteinkomponenten (Calciumhydroxid, Calciumcarbonat, C-S-H, Ettringit) ein. In [31] bestimmten sie zudem die freie Oberflächenenergie von Zementstein mittels der Sessile-Drop-Methode auf Grundlage der OW-Theorie [81]. Pakravan, Jamshidi & Latifi [99] fokussierten die Adhäsionsenergie zwischen Zementstein und Polypropylen-, Nylon- sowie Akryl-polymerfasern. Dabei bestimmten sie die freie Oberflächenenergie des Zementsteins und der Fasern jeweils mittels der Sessile-Drop- und der Wilhelmy-Platten-Methode auf Grundlage der OW-Theorie [81]. Den w/z-Wert und die Nachbehandlungsdauer variierten sie später in [100]. Brand [92] betrachtete die Adhäsionsenergie zwischen Zementstein und rezyklierter Gesteinskörnung aus Asphalt mit Bitumenrückständen. In diesem Kontext bestimmte er u. a. die freie Oberflächenenergie von Zementstein mittels der Sessile-Drop-Methode auf Grundlage der vOCG-Theorie [1]. Vergleichswerte für Zementstein, die ebenfalls auf der vOCG-Theorie basieren, publizierten Tasci & Yilmaz [103] mit der Thin-Layer-Wicking-Methode sowie Ilango et al. [101] mit der Sessile-Drop-Methode. Letztere befüllten Zementstein vor der Messung mit Epoxidharz und exkludierten diesen Einfluss anschließend mittels der Cassie-Gleichung. In Abgrenzung zu der vorliegenden Arbeit vernachlässigten sie dabei die Rauigkeit und die relative Feuchte.

Um die Adhäsionsenergie zwischen Gummipartikeln aus Altreifen und Zementstein zu bestimmen, wurden Kontaktwinkelmessungen mit Wasser auf unbehandelten und behandelten Gummipartikeln vorgenommen [120–125]. Zimmermann et al. [126] bestimmten die Kontaktwinkel von Luftporen auf Gummipartikeln lichtmikroskopisch im ausgehärteten Zementstein. Zur Bestimmung der freien Oberflächenenergie von Porenlösungen aus Zementstein wurde Porenlösung ausgepresst [127], zentrifugiert [105, 116] oder künstlich hergestellt [128, 129]. Schäffel [127], Sant et al. [128] und Maruyama et al. [129] fokussierten mit diesen Versuchen die Wirkungsmechanismen schwindreduzierender Zusatzmittel und Courard Wechselwirkungen zwischen zementbasierten Reparaturprodukten und Beton [105] sowie zwischen Frischbeton und Schalhäuten [116]. In einer weiterführenden Studie setzten Courard et al. [130] Zusatzstoffe wie einen Hüttensand und Kalksteinmehle ein. Nach dem bisherigen Kenntnisstand entspricht die freie Oberflächenenergie von Porenlösung in Zementstein ohne Zusatzmittel sowie ihre disperse Komponente näherungsweise den Werten von freiem Wasser ($72,8 \text{ N/mm}^2$ bei 20 °C) oder liegt knapp darunter.

Für eine Interpretation von Literaturwerten der freien Oberflächenenergie von Zementstein sind physikalische Einflussgrößen wie die Porosität⁵, die Rauigkeit, die Temperatur und die relative Feuchte zu berücksichtigen. Tabelle 2 gibt einen Überblick darüber, welche dieser Parameter in diesem Kontext bisher variiert wurden. Literaturwerte für den dispersen Anteil der freien Oberflächenenergie (Kapitel 2.4) streuen zwischen 21,0 mJ/m² [100] und 72,2 mJ/m² [25]. Innerhalb dieses Bereichs lassen sich keine Korrelationen zwischen der freien Oberflächenenergie und dem w/z-Wert, der Hydratationsdauer oder der Temperatur identifizieren.

Methode	variierte Parameter				Publikation
	w/z	t _{hyd}	T	r. F.	
IGC			X		Oliva et al., 2002 [96]
IGC	X				Neves et al., 2004 [30]
IGC				X	Adolphs, 2005 [25]
IGC + Sessile-Drop	X				Benzarti et al., 2006 [31]
IGC					Djouani et al., 2011 [97]
IGC			X		Carmona-Quigora et al., 2011 [98]
Sessile-Drop					Pakravan et al., 2012 [99]
Thin-Layer-Wicking					Tasci & Yilmaz, 2013 [103]
Sessile-Drop	X	X			Pakravan, 2014 [100]
Sessile-Drop					Brand, 2015 [92]
Captive-Bubble	X				Dong et al., 2016 [102]
Sessile-Drop		X			Ilango et al., 2021 [101]
Sessile-Drop	X	X			Kabir & Garg, 2023 [47]

Tabelle 2: In der Literatur verwendete Versuchsmethoden und variierte Parameter bei der Bestimmung der freien Oberflächenenergie von Zementstein (Wasser-Zement-Wert w/z, Hydratationsdauer t_{hyd}, Temperatur T und relative Feuchte r. F.).

⁵ Diese wird im Falle von Zementstein maßgeblich durch den Hydratationsgrad bestimmt, der wiederum mit dem w/z-Wert, den Lagerungsbedingungen (Temperatur, Feuchte) und der Hydratationsdauer korreliert.

Zwischen der freien Oberflächenenergie von Zementstein und der Temperatur ist eine negative Korrelation zu erwarten. Abbildung 8 stellt Literaturwerte der dispersen Komponente der freien Oberflächenenergie von Zementstein in Abhängigkeit der Temperatur dar. Laut Carmona-Quigora et al. [98] korreliert diese negativ mit der Temperatur, laut Oliva et al. [96] hingegen positiv. Offenbar wird eine Korrelation mit der Temperatur durch einen weiteren, relevanteren Einflussparameter überlagert und bei letzterem handelt es sich vermutlich um die relative Feuchte. Tendenziell korreliert die freie Oberflächenenergie von Zementstein negativ mit der relativen Feuchte (Abbildung 8). Bei $\sim 0\%$ r. F. liegen Literaturwerte der dispersen Komponente der freien Oberflächenenergie von Zementstein bei $70 \pm 5 \text{ mJ/m}^2$ [25, 96, 97] und bei $\sim 100\%$ r. F. bei $23,4 \text{ mJ/m}^2$ [102] und dazwischen fallen sie monoton. Diese Feststellung stimmt mit der Theorie des Filmdrucks (Kapitel 2.1) überein. Auf Grundlage dieses Kenntnis wird im experimentellen Teil dieser Arbeit die Temperatur konstant gehalten und nur die relative Feuchte variiert.

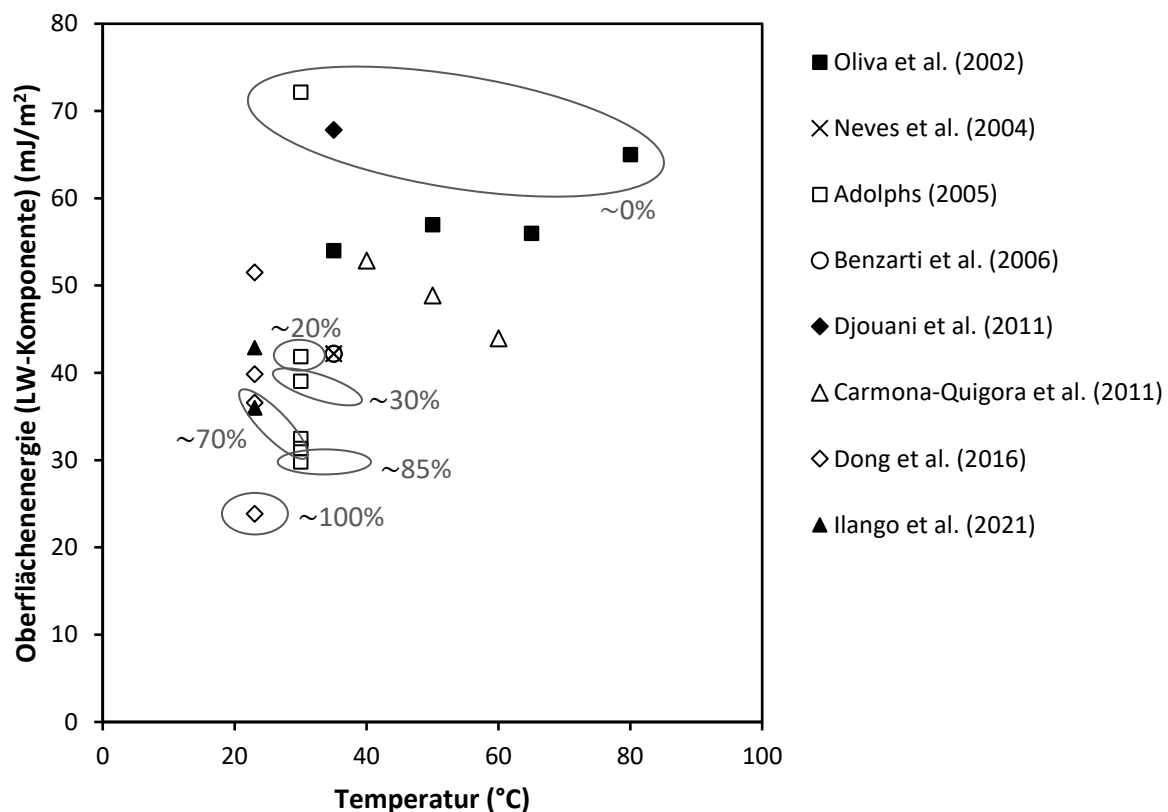


Abbildung 8: Disperse Komponente der freien Oberflächenenergie von Zementstein [mJ/m^2] in Abhängigkeit der Temperatur [$^{\circ}\text{C}$] nach unterschiedlichen Quellen (Oliva et al. [96], Neves et al. [30], Adolphs [25], Benzarti et al. [31], Djouani et al. [97], Carmona-Quigora et al. [98], Dong et al. [102], Ilango et al. [101]); umrandet: Bereiche relativer Feuchte [-].

Abbildung 9 stellt die disperse Komponente der freien Oberflächenenergie von Zementstein in Abhängigkeit der relativen Feuchte dar. Lediglich Adolphs [25], der Inverse Gaschromatographie (IGC) verwendete, variierte die relative Feuchte. Oliva et al. [96] bestimmten die freie Oberflächenenergie mittels IGC, jedoch unter Vernachlässigung der relativen Feuchte. Da ihre Messung bei 80 °C erfolgte, dürfte der Zementstein nur wenig freies Wasser enthalten haben und es wurde eine relative Feuchte $\leq 5\%$ angenommen. Djouani et al. [97] trockneten die Proben mittels eines Lösungsaustauschs mit Methanol über die Dauer eines Monats und eine anschließende Lagerung unter Vakuum bei 40 °C, sodass hier eine relative Feuchte von $\sim 0\%$ angenommen wurde. Ilango et al. [101] geben die relative Feuchte mit $70 \pm 5\%$ an. Dong et al. [102] verwendeten die Captive-Bubble-Methode in demineralisiertem Wasser. Zusätzlich saturierten sie die Proben vor der jeweiligen Messung mit Wasser, sodass eine relative Feuchte von $\sim 100\%$ realistisch erscheint.

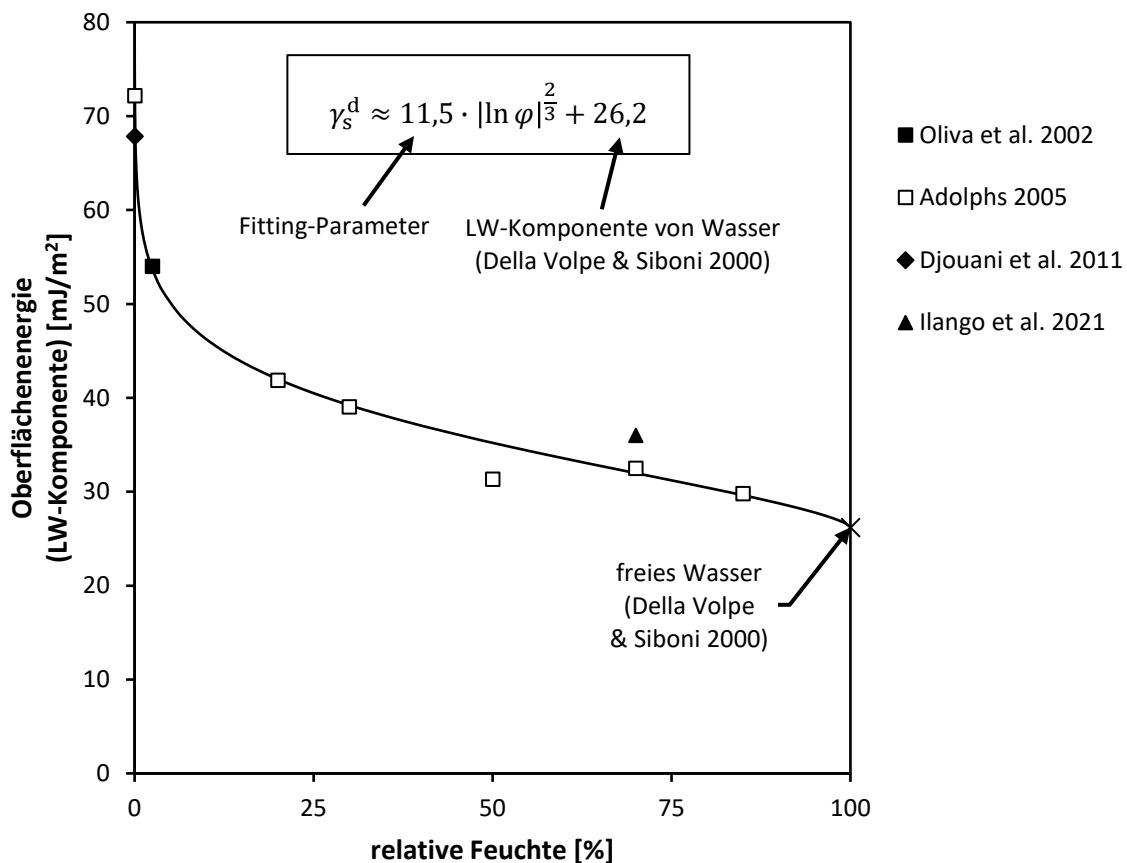


Abbildung 9: Disperse Komponente der freien Oberflächenenergie von Zementstein [mJ/m^2] in Abhängigkeit der relativen Feuchte φ [%] nach unterschiedlichen Quellen (Oliva et al. [96], Adolphs [25], Djouani et al. [97], Ilango et al. [101]). Die Interpolante folgt formal den Sorptionsisothermen von Setzer nach Koenders [26] und Redhead [37] mit der LW-Komponente von Wasser von Della Volpe & Siboni [4].

Djouani et al. [97] merken an, dass die Werte der von ihnen gemessenen freien Oberflächenenergien stark streuen. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die freie Oberflächenenergie im Bereich niedriger relativer Feuchte sensibel auf Änderungen der relativen Feuchte reagiert (Abbildung 9). Bereits eine kleine Änderung der relativen Feuchte hat in diesem durch Monolayer-Sorption geprägten Feuchtebereich einen signifikanten Einfluss auf die freie Oberflächenenergie. Aus diesem Grund wurde die freie Oberflächenenergie in der vorliegenden Arbeit erst ab ~ 11 % r. F. bestimmt. Die in Abbildung 9 dargestellte Interpolante basiert formal auf den Sorptionsisothermen von Setzer [26] und Redhead [37]. Diese wurden in Gleichung (10) für die Oberflächenkonzentration Γ_a adsorbierter Wassermoleküle implementiert und über den Logarithmus der relativen Feuchte integriert. Als Randbedingung für die Integration wurde an der Stelle $\varphi = 1$ der Wert für freies Wasser nach Della-Volpe et al. [61] eingesetzt, d. h. $\gamma_{sv}^d(\varphi = 1) = 26,2 \text{ mJ/m}^2$. Als einziger Anpassungsparameter für die Interpolation verblieb der Vorfaktor, der sich zu 11,5 ergab.

Bezüglich der polaren Oberflächenenergie-Komponente von Zementstein im Sinne der vOCG-Theorie [1] ergaben IGC-Messungen eine prädominante Basizität [25, 30, 31, 96–98] und Kontaktwinkelmessungen eine positive, jedoch kleine und möglicherweise vernachlässigbare Säure-Komponente [92, 101]. Absolutwerte der Base-Komponente [92, 101] streuen in der Literatur zu stark, um sie beziffern zu können. Werte für die Base-Komponente werden in dieser Arbeit erstmals absolut und in Abhängigkeit der relativen Feuchte bestimmt (Kapitel 6.1 f.). Adolphs [25] quantifizierte die Änderung der Adhäsionsenergie zwischen Zementstein und polaren Probenmolekülen in Abhängigkeit der relativen Feuchte mittels IGC. Seine Messwerte zeigen im Falle von Ethylacetat und Triethylamin eine negative Korrelation mit der relativen Feuchte, wie etwa auf Grundlage des Gibbs-Bangham-Modells zu erwarten ist (vgl. Abbildung 3). Chloroform und 1,4-Dioxan hingegen weisen ein Minimum der spezifischen Änderung freier Energie bei ~ 30 % r. F. und ein Maximum bei ~ 50 bis 60 % r. F. auf (Abbildung 44). Abschließend ist anzumerken, dass in bisheriger Literatur noch keine Absolutwerte der Säure- und Base-Komponente der freien Oberflächenenergie von Zementstein in Abhängigkeit der relativen Feuchte bestimmt wurden und dieses Thema in der vorliegenden Arbeit erstmals behandelt wird. Die Base-Komponente der untersuchten Zementsteinproben variiert in Abhängigkeit der relativen Feuchte erheblich, d. h. teilweise um den Faktor vier und darüber hinaus (Kapitel 6.1), und dies hat potenziell auf die Kontaktwinkel polarer Flüssigkeiten einen signifikanten, nicht vernachlässigbaren Einfluss (Kapitel 6.4).

2.6 Einfluss der relativen Feuchte auf die Porenmorphologie

Die Mikromorphologie von Zementstein, insbesondere die Struktur der C-S-H-Phase und damit einhergehend die Porenmorphologie, werden signifikant durch die relative Feuchte beeinflusst. Ursachen hierfür sind [131] der Filmdruck infolge einer Wasserdampfsorption sowie der Kapillar- und Spaltdruck infolge einer Wasserdampfkondensation. Da die Änderung der Mikromorphologie einen Einfluss auf Kontaktwinkel hat, wird im Folgenden ein Überblick über die Zusammenhänge zwischen der relativen Feuchte und der Mikromorphologie von Zementstein gegeben.

Nach Wu et al. [132] fällt die Wasserdampf-Desorptionsisotherme von Zementstein im Bereich von 100 bis 90 % r. F. steil ab. In diesem Feuchtebereich verdunstet das Kapillarkwasser vollständig, wie Müller [133] und Wyrzykowski et al. [134] mittels ^1H NMR nachwies. Bei 90 % r. F. beträgt der Kelvinradius unter der Annahme zylindrischer Poren und einem theoretischem Wasserkontaktwinkel von 0° noch etwa 4 nm [133] und dieser Größenbereich kennzeichnet den Übergang von Kapillar- zu Gelporen. Die statistische Dicke des adsorbierten Wassers umfasst bei dieser relativen Feuchte etwa drei Molekülschichten bzw. 9 Å (s. Kapitel 2.1). Soja et al. [135] identifizierten mittels MIP während einer einstufigen Trocknung eines Zementsteins von 95 auf 70 % r. F. unter CO_2 -Ausschluss über die Dauer von zwölf Monaten eine stetige Zunahme des kritischen Porendurchmessers⁶, während sich die Gesamtporosität nur unwesentlich veränderte. Als Ursache hierfür sehen die Autoren ein Konvergieren der C-S-H-Nadeln infolge von Kapillarkräften. Dabei verschließen sich Interhydratporen zwischen den C-S-H-Nadeln, und in der Folge nehmen die Durchmesser der Kapillarporen zu. Diese These verifizierten sie anhand von A-REM-Aufnahmen, in denen teilweise konvergierte und durch einen Feststofffilm miteinander verklebte C-S-H-Nadeln zu erkennen sind. Nach einer A-REM-Studie von Zhang et al. [136] bildet sich ein solcher Film nur bei einer schonenden Trocknung durch Lösungsaustausch oder Gefriertrocknung, wohingegen bei einer Ofentrocknung die C-S-H-Nadeln kollabieren und sich auf die Klinkerphasen legen. Auch in einer REM-Aufnahme von Stark & Wicht [137] ist ein Feststofffilm zwischen teilweise konvergierten C-S-H-Nadeln dargestellt. Laut den Autoren handelt es sich dabei um eine Ausfällung von Alkalien aus der Porenlösung. Hong & Glasser [138] zeigten zuvor, dass sich bei einem Anstieg der Hydroxylionen-Konzentration in der Porenlösung infolge einer Selbstaustrocknung durch eine fortschreitende Hydratation Alkalien reversibel auf C-S-H-Phasen anlagern.

⁶ Hierbei handelt es sich um das globale Maximum der differentiellen Porengrößenverteilung.

Auch die von Adolphs [139] mittels SANS identifizierte signifikante Abnahme der spezifische Oberfläche bei einer Wasserdampf-Desorption von 100 bis 70 % r. F. ließe sich durch ein Konvergieren der C-S-H-Nadeln erklären. IGC Messungen desselben Autors [140] lassen bei ~70 % r. F. auf ein globales Minimum der spezifischen Oberfläche schließen und dies wird bestätigt durch SAXS-Messungen von Völkl et al. [141] und Bier [142]. Erwähnenswert erscheint weiterhin, dass nach Wang et al. [143] der Temperatureausdehnungskoeffizient bei ~72 % r. F. ein globales Maximum aufweist. Die Ursache hierfür sehen die Autoren in einer maximalen Mobilität von Wassermolekülen zwischen C-S-H-Interlayerporen und Gelporen. Tatsächlich identifizierten Wyrzykowski et al. [134] mittels ^1H NMR ein Maximum des wärmeinduzierten Wassertransports aus C-S-H-Interlayerporen in Gelporen bei 75 % r. F. Nach Wang et al. [143] und Wyrzykowski et al. [134] handelt es sich dabei um einen quasi- Augenblicklichen und vollständig reversiblen Prozess, der unabhängig vom w/z -Wert stattfindet. Die statistische Dicke des adsorbierten Wasserfilms umfasst bei dieser relativen Feuchte etwa zwei Molekülschichten bzw. 6 Å (s. Kapitel 2.1), wobei die Mobilität der Wassermoleküle vermutlich in der zweiten Adsorbatschicht zu verorten ist.

Während einer Wasserdampfdesorption von 75 bis 54 % r. F. identifizierten Adolphs et al. [144] mittels MIP eine Verschiebung des kritischen Porendurchmessers in Richtung größerer Poren und bei einem Fortsetzen bis 23 % r. F. wieder in Richtung feinerer Poren und diesen Verlauf bestätigte Adolphs später mittels SAXS [140]. Damit korrelierend nimmt der Wasserdampfdiffusionswiderstand von 60 bis 54 % r. F. ab und bis 23 % r. F. wieder zu [145, 146]. Die spezifische Oberfläche nimmt nach SANS-Messungen [146, 147] von 70 bis ~50 % r. F. ab und bis ~25 % r. F. wieder zu mit einem signifikanten Anstieg unterhalb von 30 % r. F., während sie nach IGC-Messungen mit den Probemolekülen Hexan, Heptan und Oktan von 60 bis 20 % r. F. stetig zunimmt [140]. Eine mögliche Erklärung für diesen mehrfach nachgewiesenen feuchteabhängigen Umkehrmechanismus ist, dass zunächst C-S-H-Nadeln infolge von Kapillarkräften konvergieren und bei fortschreitender Desorption wieder divergieren. Letzteres erscheint plausibel, da sich Kapillarbrücken mit fortschreitender Desorption in immer feinere Zwickelbereiche der C-S-H-Nadeln zurückziehen und in der Folge die Länge der Hebelarme, über welche die C-S-H-Nadeln konvergiert werden, abnimmt. Wird ein kritisches Moment unterschritten, so divergieren die C-S-H-Nadeln wieder. Zur Veranschaulichung dieses Prinzips wurde ein Pinsel während eines Trocknungsvorgangs fotografiert (Tabelle 3). Die Pinselhaare stehen dabei analog zu C-S-H-Nadeln.



1) Vollständige Wassersättigung

Der Pinsel befindet sich unter Wasser; die Pinselhaare sind maximal divergiert, da keine Kapillarbrücken gebildet werden können; dieser Zustand ist vergleichbar mit einer C-S-H-Matrix in einem vollständig mit Porenlösung gesättigten Zementstein, z. B. in einer Mörtelprobe unmittelbar nach einer Unterwasserlagerung.



2) Trocknung der Kapillarporen

Der Pinsel wird aus dem Wasser entnommen; Kapillarkräfte bewirken ein initiales Konvergieren der Pinselhaare; dieser Zustand ist vergleichbar mit einem C-S-H-Gefüge bei ~90 bis 100 % r. F., bei der die Kapillarporen bereits getrocknet und die Gelporen noch vollständig mit Porenlösung gesättigt sind.



3) Partielle Trocknung der Gelporen

Der Pinsel trocknet an der Luft; eine Zunahme der Kapillarkräfte bewirkt ein weiteres Konvergieren der Pinselhaare, bis ein minimaler Durchmesser erreicht wird; dieser Zustand ist vergleichbar mit einem C-S-H-Gefüge bei ~50 % r. F., bei der die Interhydratporen noch partiell mit auskondensierter Porenlösung befüllt sind.



4) Vollständige Trocknung der Gelporen

Der Pinsel trocknet weiter; infolge eines Zurückziehens der Kapillarbrücken divergieren die Pinselhaare wieder; dieser Zustand ist vergleichbar mit einer C-S-H-Matrix bei ~25 r. F., bei dem Wasser lediglich noch als Adsorbat in einer Monolayer-Konzentration vorliegt.



5) Resaturierung

Der Pinsel wird wieder in Wasser getaucht; die Pinselhaare divergieren vollständig reversibel (vgl. Zustand vor der Entnahme aus dem Wasser); dieser Zustand ist vergleichbar mit einer bis ~25 r. F. getrockneten und anschließend mit Wasser resaturierten C-S-H-Matrix.

Tabelle 3: Konvergieren und anschließendes Divergieren der Haare eines Pinsels während einer Trocknung an Luft als Analogie zur Strukturänderung von C-S-H-Nadeln während eines Desorptionsvorgangs; die Theorie eines Divergierens wird in diesem Kontext erstmals vorgestellt.

Nach Muller [133] entleeren sich bei 25 % r. F. die 2,5 nm Gelporen bis zu einer statistischen Monolayer-Konzentration von Wassermolekülen mit einer Dicke von $\sim 3 \text{ \AA}$ (s. Kapitel 2.1). Da Monolayerwasser stark strukturiert vorliegt und mittels $^1\text{H NMR}$ nicht von $D = 0,85 \text{ nm}$ C-S-H-Interlayerwasser unterschieden werden kann, weist die Menge des von Muller erfassten Interlayerwassers bei ~ 25 % r. F. ein Maximum auf. Auch die spezifische Oberfläche erreicht in diesem Feuchtebereich ein Maximum, wie Adolphs mittels IGC [140] zeigte. Nach Adolphs [145] ist die Karbonatisierungsgeschwindigkeit bei ~ 25 % r. F. maximal. Unterhalb dieser relativen Feuchte findet eine Monolayer-Desorption und damit einhergehend eine signifikante Zunahme der freien Oberflächenenergie des Zementsteins statt (s. Kapitel 2.1). Gleichzeitig wird erstmals Wasser aus C-S-H-Interlayerporen desorbiert, wie Muller [133] mittels $^1\text{H NMR}$ und Bonnaud et al. [40] mittels Molekularsimulationen zeigten. Dabei nähern sich nach Jennings et al. [28] die C-S-H-Blätter irreversibel aneinander an. In der Folge dieser beiden Effekte kontrahiert das C-S-H-Gel und die Durchmesser der Kapillarporen nehmen zu. Bei einer Wasserdampfdesorption von 23 bis ~ 0 % r. F. dokumentiert Adolphs mittels MIP [140] und SAXS [140] einen Anstieg des kritischen Porendurchmessers und eine Abnahme des Wasserdampfdiffusionswiderstands [145]. Bei ~ 0 % r. F. liegen schließlich laut Muller [133] nur noch chemisch gebundene Hydroxylgruppen vor.

Während einer Wasserdampf-Absorptionsisotherme nimmt das Volumen des C-S-H-Gels zu, wie Hall et al. [148] in einer A-REM-Studie dokumentierten. Yang et al. [149] beobachteten mittels AFM von ~ 3 bis 20 % r. F. eine Veränderung der Oberflächenmorphologie von Zementstein von grob- nach feinkörnig und bei einer weiteren Erhöhung der relativen Feuchte auf 34 und schließlich 48 % r. F. keine weitere Veränderung mehr. Dies deutet auf eine Volumenexpansion des zuvor während der Trocknung kontrahierten C-S-H-Gels bis ~ 20 % r. F. hin, die auf eine Abnahme der freien Oberflächenenergie des Zementsteins infolge einer Monolayer-Adsorption von Wassermolekülen zurückzuführen ist. Infolge einer Expansion des C-S-H-Gels wäre eine Einengung der Kapillarporen und damit eine Verschiebung des kritischen Porendurchmessers in Richtung feinerer Poren zu erwarten. Dahingegen nimmt der kritische Porendurchmesser laut einer MIP-Studie von Adolphs [144] bis ~ 12 % r. F. zu und erst bei einem Fortsetzen der Absorption bis ~ 25 % r. F. wieder ab, wo er ein lokales Minimum erreicht. Eine mögliche Erklärung für die initiale Zunahme des kritischen Porendurchmessers ist, dass zunächst Wasser auf der Oberfläche der Kapillarporen adsorbiert wird und hierdurch die Kapillarporen relaxieren. Erst verzögert dringt Wasserdampf in die Gel- und Interlayerporen ein und bewirkt eine Expansion des C-S-H-Gels und damit die erwartete Einengung der Kapillarporen. Zudem können versuchsbedingte Einflüsse wie z. B. eine Bildung von

Mikrorissen während der Trocknung oder einer eventuellen zwischenzeitlichen Trockenlagerung der Proben nicht ausgeschlossen werden, die sich ebenfalls durch eine Verschiebung des kritischen Porendurchmessers in Richtung größerer Poren äußern würde.

Analog zur Morphologieänderung während einer Wasserdampfdesorption nimmt laut einer MIP-Studie von Adolphs [144] der kritische Porendurchmesser während einer WasserdampfabSORPTION von 23 bis 54 % r. F. zu und anschließend wieder ab. Mögliche Ursachen hierfür wie ein Konvergieren und Divergieren der C-S-H-Nadeln wurden bereits zuvor diskutiert. Bis 87 % r. F. nimmt der kritische Porendurchmesser laut Adolphs stetig weiter ab. Messwerte bei höheren relativen Feuchten sind wegen eines Auskondensierens von Porenlösung in einer für MIP messbaren Größenordnung infrage zu stellen. Der Beginn des Auskondensierens von Porenlösung hängt vom Wasser-Zement-Verhältnis (w/z) ab. Nach Zhang et al. [150] nimmt der Wasserdampfdiffusionswiderstand bei $w/z = 0,35$ bereits ab 75 % r. F. und bei $w/z = 0,45$ erst ab 85 % r. F. zu. ^1H NMR-Studien von Wyrzykowski et al. [134] deuten darauf hin, dass sich in einem Bereich über 85 % r. F. vereinzelt C-S-Blätter von den C-S-H-Phasen ablösen und in Gelporen klappen, die hierdurch in kleinere Poren unterteilt werden. Bei Erreichen von 100 % r. F. beträgt die disperse Komponente der freien Oberflächenenergie von Zementstein laut einer IGC-Studie von Adolphs [25] $28,2 \text{ mJ/m}^2$ bei 30°C und dieser Wert liegt laut dem Autor nahe am Wert für freies Wasser, der von Goss & Schwarzenbach [151] mit $22,09 \text{ mJ/m}^2$ bei 15°C und von Della Volpe & Siboni [4] mit $26,2 \text{ mJ/m}^2$ bei Raumtemperatur angegeben wird.

Die Reversibilität der Mikrostruktur hängt von der Desorptionsmethode ab. Kollabieren C-S-H-Nadeln infolge einer schnellen Trocknung [136], so wird die Mikromorphologie irreversibel geschädigt, während sie bei einer schonenden Trocknung vollständig reversibel ist. Nach Wu et al. [132] sind Wasserdampfsorptionsisothermen von Zementstein während zweier aufeinander folgender Desorptions-Absorptions-Zyklen in wesentlichen Bereichen identisch, sofern die Proben am Ende des Absorptionszweigs resaturiert werden. Daraus folgern die Autoren, dass entweder keine mikrostrukturellen Veränderungen stattfinden – was bereits ausgeschlossen wurde – oder dass die Porenstruktur von Zementstein vollständig reversibel ist. Letztere These wird laut den Autoren gestützt durch SAXS-Messungen von Winslow & Diamond [152] und Pearson & Allen [153] sowie durch Versuche von Baroghel-Bouny [154]. Adolphs et al. [147] zeigten darüber hinaus mittels MIP, Heliumpyknometrie und Messungen der Längenänderung von Probekörpern, dass auch die Änderung der Gesamtporosität von Zementstein vollständig reversibel ist.

3 Modellbildung

3.1 Modell zur Berechnung von Oberflächenenergie-Komponenten

In diesem Kapitel wird ein Analysemodell hergeleitet, das dazu dient, die freie Oberflächenenergie von Zementstein sowie ihre Komponenten $\gamma_{\text{cem}}^{\text{LW}}$, γ_{cem}^+ und γ_{cem}^- im Sinne der vOCG-Theorie (Kapitel 2.4) quantitativ auf Grundlage gemessener Kontaktwinkel zu berechnen. Da Testlösungen von Zementstein aufgesaugt werden, werden die Kapillarporen in dieser Arbeit mit Epoxidharz befüllt. Die Kontaktwinkelmessungen erfolgen anschließend sowohl auf den chemisch binären Zementstein-Epoxidharz-Oberflächen als auch auf reinem Epoxidharz. Der Einfluss des Epoxidharzes auf die Oberflächenenergie-Komponenten wird rechnerisch exkludiert.

Gegenstand der Betrachtungen ist somit eine chemisch binäre Zementstein-Epoxidharz-Oberfläche, bei der auf der Zementstein-Komponente Wassermoleküle aus der angrenzenden Dampfphase adsorbiert werden (Abbildung 10). Auf der Epoxidharz-Komponente hingegen werden keine Wassermoleküle adsorbiert, da es sich um eine niedrigerenergetische Oberfläche handelt. Diese Annahme wird in Kapitel 2.1 begründet und in Kapitel 5.9 experimentell verifiziert. Zementstein bezeichnet im Modell den Porenzwischenraum inklusive der Gel- und C-S-H-Interlayerporen. Zwischen unterschiedlichen mineralischen Phasen des Zementsteins wird nicht differenziert.

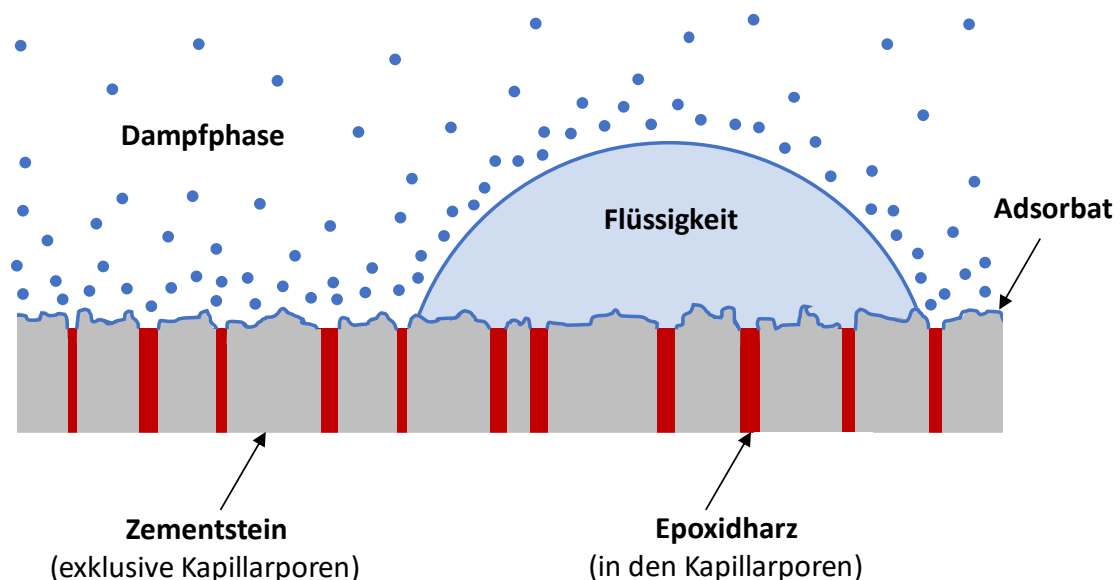


Abbildung 10: Schematisierung eines Flüssigkeitstropfens auf einer chemisch binären, mikroskopisch rauen Zementstein-Epoxidharz-Oberfläche.

Das Analysemodell impliziert die Rauigkeit der Probenoberfläche. Im experimentellen Teil dieser Arbeit erreichen die Abweichungen der Höhenprofile laut AFM-Messungen bis zu ± 400 nm (s. Kapitel 5.5), während ein Großteil der mit Epoxidharz befüllten Kapillarporen laut Quecksilberdruckporosimetrie einen hydraulischen Durchmesser < 30 nm aufweist (Kapitel 5.6). Daher wird die Annahme getroffen, dass die Rauigkeit der Epoxidharzkomponente im Vergleich zur Rauigkeit der chemisch binären Gesamtlösung vernachlässigbar ist (vgl. Abbildung 10).

Die Adhäsionsenergie \bar{W}_{sl} (Kapitel 2.2) zwischen einer chemisch binären, aus Zementstein (cem) und Epoxidharz (epo) zusammengesetzten Probenoberfläche und einer für die Kontaktwinkelmessung verwendeten Testlösung (l) beträgt

$$\bar{W}_{sl} = f_{cem}W_{cem,l} + f_{epo}W_{epo,l}, \quad (39)$$

wobei f_{cem} und f_{epo} jeweils die Anteile des Zementsteins und des Epoxidharzes an der gesamten Kontaktfläche und $W_{cem,l}$ und $W_{epo,l}$ jeweils die Adhäsionsenergien zwischen Zementstein und Testlösung bzw. zwischen Epoxidharz und Testlösung bezeichnen.

Zur Implementierung der Kontaktwinkel $\bar{\theta}$ auf der Zementstein-Epoxidharz-Oberfläche bzw. θ_{epo} auf der Oberfläche des reinen Epoxidharzes und der Oberflächenrauigkeit r der Zementstein-Epoxidharz-Oberfläche bzw. r_{epo} auf der Oberfläche des reinen Epoxidharzes, wird jeweils die Wenzel-Dupré-Gleichung (23) verwendet in der Form

$$\bar{W}_{sl} = \gamma_l(1 + r^{-1} \cos \bar{\theta}) \quad (40)$$

und

$$W_{epo,l} = \gamma_l(1 + r_{epo}^{-1} \cos \theta_{epo}). \quad (41)$$

Durch Einsetzen von (40) und (41) in (39) folgt

$$\gamma_l(1 + r^{-1} \cos \bar{\theta}) = f_{cem}W_{cem,l} + f_{epo}\gamma_l(1 + r_{epo}^{-1} \cos \theta_{epo}). \quad (42)$$

Unter der Annahme, dass die offenen Poren des Zementsteins vollständig mit Epoxidharz befüllt sind, resultieren die Flächenanteile f_{cem} und f_{epo} mit der offenen Porosität ϕ zu

$$f_{cem} = 1 - \phi \quad (43)$$

und

$$f_{epo} \approx \phi. \quad (44)$$

Weiterhin gilt unter der zuvor getroffenen Annahme, dass die Rauigkeit des Epoxidharzes im Vergleich zur Rauigkeit der gesamten Probenoberfläche vernachlässigbar ist

$$r_{\text{epo}} \approx 1. \quad (45)$$

Einsetzen der Gleichungen (43) bis (45) in (42) liefert die Adhäsionsenergie zwischen der Zementsteinkomponente exklusive des Epoxidharzanteils, und einer Flüssigkeit zu

$$W_{\text{cem},l} = \gamma_1 \cdot \frac{(1+r^{-1} \cos \bar{\theta}) - \phi(1+\cos \theta_{\text{epo}})}{1-\phi}. \quad (46)$$

Nun kann für $W_{\text{cem},l}$ eine der in Kapitel 2.4 vorgestellten Komponententheorien der Adhäsionsenergie implementiert werden. Da Zementstein prädominante basische Charakteristika erwarten lässt, ist in diesem Kontext die vOCG-Gleichung (33) zu bevorzugen. Damit folgt

$$\sqrt{\gamma_{\text{cem}}^{\text{LW}} \gamma_1^{\text{LW}}} + \sqrt{\gamma_{\text{cem}}^+ \gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_{\text{cem}}^- \gamma_1^+} = \frac{\gamma_{\text{lv}}}{2} \cdot \frac{(1+r^{-1} \cos \bar{\theta}) - \phi(1+\cos \theta_{\text{epo}})}{1-\phi}. \quad (47)$$

Um die gesuchten Oberflächenenergie-Komponenten $\gamma_{\text{cem}}^{\text{LW}}$, γ_{cem}^+ und γ_{cem}^- von Zementstein zu bestimmen, sind Kontaktwinkelmessungen mit mindestens drei verschiedenen Testlösungen l_1 , l_2 und l_3 erforderlich. Anschließend ist das folgende Gleichungssystem zu lösen:

$$\begin{pmatrix} \sqrt{\gamma_{l_1}^{\text{LW}}} & \sqrt{\gamma_{l_1}^-} & \sqrt{\gamma_{l_1}^+} \\ \sqrt{\gamma_{l_2}^{\text{LW}}} & \sqrt{\gamma_{l_2}^-} & \sqrt{\gamma_{l_2}^+} \\ \sqrt{\gamma_{l_3}^{\text{LW}}} & \sqrt{\gamma_{l_3}^-} & \sqrt{\gamma_{l_3}^+} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{\gamma_{\text{cem}}^{\text{LW}}} \\ \sqrt{\gamma_{\text{cem}}^+} \\ \sqrt{\gamma_{\text{cem}}^-} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \quad (48)$$

mit

$$a_i = \frac{\gamma_{li}}{2} \cdot \frac{(1+r^{-1} \cos \bar{\theta}_{li}) - \phi(1+\cos \theta_{\text{epo},li})}{1-\phi}. \quad (49)$$

Dabei fasst die 3×3-Matrix die Oberflächenenergie-Komponenten der Testlösungen zusammen, die z. B. Della Volpe et al. [4] entnommen werden können. Der mittlere Vektor enthält die gesuchten Oberflächenenergie-Komponenten des Zementsteins exklusive Epoxidharz und der Vektor rechtsseitig des Gleichheitszeichens impliziert gemäß Gleichung (49) die freie Oberflächenenergie γ_{li} der i -ten Testlösung, den Kontaktwinkel $\bar{\theta}_{li}$ der i -ten Testlösung auf der Zementstein-Epoxidharz-Oberfläche, den Kontaktwinkel $\theta_{\text{epo},li}$ der i -ten Testlösung auf reinem Epoxidharz, die Rauigkeit r der Zementstein-Epoxidharz-Oberfläche und die Porosität ϕ des Zementsteins, die näherungsweise dem Anteil des Epoxidharzes an der Probenoberfläche entspricht.

Aus dem experimentellen Teil dieser Arbeit (Kapitel 6.1) geht hervor, dass die Säure-Komponente γ_{cem}^+ von Zementstein $\leq 0,6 \text{ mJ/m}^2$ ist und daher vernachlässigt werden darf. Mit $\gamma_{\text{sv}}^+ \approx 0$ reduziert sich das Gleichungssystem (48) auf

$$\begin{pmatrix} \sqrt{\gamma_{i1}^{\text{LW}}} & \sqrt{\gamma_{i1}^+} \\ \sqrt{\gamma_{i2}^{\text{LW}}} & \sqrt{\gamma_{i2}^+} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{\gamma_{\text{cem}}^{\text{LW}}} \\ \sqrt{\gamma_{\text{cem}}^-} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \quad (50)$$

bzw. nach Auflösung auf

$$\gamma_{\text{cem}}^{\text{LW}} = \left(\frac{a_1 \sqrt{\gamma_{i2}^+} - a_2 \sqrt{\gamma_{i1}^+}}{\sqrt{\gamma_{i1}^{\text{LW}} \gamma_{i2}^+} - \sqrt{\gamma_{i1}^+ \gamma_{i2}^{\text{LW}}}} \right)^2 \quad (51)$$

und

$$\gamma_{\text{cem}}^- = \left(\frac{a_1 \sqrt{\gamma_{i2}^{\text{LW}}} - a_2 \sqrt{\gamma_{i1}^{\text{LW}}}}{\sqrt{\gamma_{i1}^+ \gamma_{i2}^{\text{LW}}} - \sqrt{\gamma_{i1}^{\text{LW}} \gamma_{i2}^+}} \right)^2 \quad (52)$$

mit den Parametern a_1 und a_2 gemäß Gleichung (49). Hiermit können die Oberflächenenergie-Komponenten $\gamma_{\text{cem}}^{\text{LW}}$ und γ_{cem}^- von Zementstein und anderen hochenergetischen Stoffen berechnet werden. Als geeignete Testlösungen erweisen sich für Zementstein z. B. Diiodmethan und Glycerin mit den von Della Volpe & Siboni [4] publizierten Oberflächenenergie-Komponenten $\gamma_{\text{Diiio}}/\gamma_{\text{Diiio}}^{\text{LW}}/\gamma_{\text{Diiio}}^+ = 47,5/50,8/0,0 \text{ mJ/m}^2$ und $\gamma_{\text{Glyc}}/\gamma_{\text{Glyc}}^{\text{LW}}/\gamma_{\text{Glyc}}^+ = 64,4/35,0/27,8 \text{ mJ/m}^2$. Eine experimentelle Validierung dieses Modells folgt in Kapitel 4 ff.

3.2 Modell zur Berechnung von Kontaktwinkeln

Auf Grundlage der Oberflächenenergie-Komponenten $\gamma_{\text{cem}}^{\text{LW}}$, γ_{cem}^+ und γ_{cem}^- (Kapitel 2.4) eines Zementsteins in Abhängigkeit der relativen Feuchte und der Oberflächenenergie-Komponenten γ_1^{LW} , γ_1^+ und γ_1^- einer angrenzenden Flüssigkeit⁷ können Gleichgewichtskontaktwinkel bzw. Young-Kontaktwinkel (s. Kapitel 2.3) berechnet werden. Nachfolgend werden für diesen Zweck Prognosemodelle hergeleitet, jeweils eines für Flüssigkeiten mit Kontaktwinkeln $< 90^\circ$ wie z. B. Wasser und eines für Flüssigkeiten mit Kontaktwinkeln $> 90^\circ$ wie z. B. Quecksilber.

⁷ Diese sind für zahlreiche Flüssigkeiten in der Literatur verfügbar, z. B. in Della Volpe & Siboni [4].

Die Adhäsionsenergie zwischen einer chemisch ternären Probenoberfläche, zusammengesetzt aus dem Feststoffanteil des Zementsteins (cem), der gemäß dem Wenzel-Modell (Abbildung 5b) in die Poren eingedrungenen Flüssigkeit (liq) und der gemäß dem Cassie-Baxter-Modell an der Kontaktfläche eingeschlossenen Luft (air) sowie einer angrenzenden Flüssigkeit (l) beträgt

$$\bar{W}_{sl} = f_{cem}W_{cem,l} + f_{liq}W_{liq,l} + f_{air}W_{air,l} , \quad (53)$$

wobei f_{cem} , f_{liq} und f_{air} jeweils die Anteile des Zementsteins, der Flüssigkeit und der Luft an der gesamten Kontaktfläche und $W_{cem,l}$, $W_{liq,l}$ und $W_{air,l}$ jeweils die Adhäsionsenergien zwischen dem Zementstein, der Porenflüssigkeit, der Porenluft und der Flüssigkeit bezeichnen.

Zur Implementierung der Kontaktwinkel $\bar{\theta}$ auf der chemisch ternären Probenoberfläche und der Oberflächenrauigkeit r wird die Wenzel-Dupré-Gleichung (23) verwendet in der Form

$$\bar{W}_{sl} = \gamma_l(1 + r^{-1} \cos \bar{\theta}) . \quad (54)$$

Weiterhin gelten die Zusammenhänge

$$W_{liq,l} = 2\gamma_l \quad (55)$$

und

$$W_{air,l} = 0 . \quad (56)$$

Einsetzen der Gleichungen (54) bis (56) in Gleichung (53) liefert

$$\cos \bar{\theta} = rf_{cem} \cdot \frac{W_{cem,l}}{\gamma_l} - r(1 - 2f_{liq}) . \quad (57)$$

Zwischen den Flächenanteilen f_{cem} und f_{liq} , der offenen Porosität ϕ und dem Sättigungsgrad s der Poren⁸ mit der aufgesetzten Flüssigkeit bestehen die Zusammenhänge

$$f_{cem} = 1 - \phi \quad (58)$$

und

$$f_{liq} = s\phi . \quad (59)$$

Einsetzen der Gleichungen (58) und (59) in (57) liefert

$$\cos \bar{\theta} = r(1 - \phi) \cdot \frac{W_{cem,l}}{\gamma_l} - r(1 - 2s\phi) . \quad (60)$$

⁸ Dieser beschreibt das Verhältnis des in den Poren enthaltenen Flüssigkeitsvolumens zum Gesamtvolumen der Poren.

Nun kann für $W_{\text{cem},l}$ eine der in Kapitel 2.4 vorgestellten Komponententheorien implementiert werden. Da Zementstein prädominante basische Charakteristika erwarten lässt, sollte wie zuvor die vOCG-Gleichung (33) bevorzugt werden. Damit folgt

$$\cos \bar{\theta} = r(1 - \phi) \cdot \frac{2}{r_1} \cdot \left(\sqrt{\gamma_{\text{cem}}^{\text{LW}} \gamma_1^{\text{LW}}} + \sqrt{\gamma_{\text{cem}}^+ \gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_{\text{cem}}^- \gamma_1^+} \right) - r(1 - 2s\phi). \quad (61)$$

Mit $\gamma_{\text{sv}}^+ \approx 0 \text{ mJ/m}^2$ (s. Kapitel 6.1) vereinfacht sich diese Gleichung zu

$$\cos \bar{\theta} = r(1 - \phi) \cdot \frac{2}{r_1} \cdot \left(\sqrt{\gamma_{\text{cem}}^{\text{LW}} \gamma_1^{\text{LW}}} + \sqrt{\gamma_{\text{cem}}^- \gamma_1^+} \right) - r(1 - 2s\phi). \quad (62)$$

Die meisten Flüssigkeiten – mit Ausnahme sehr hochenergetischer Flüssigkeiten – dringen zeitabhängig in die Kapillarporen ein und in der Folge nähert sich der Sättigungsgrad s an der Kontaktfläche dem Wert 1 an. Damit vereinfacht sich Gleichung (62) weiter zu

$$\cos \bar{\theta} = r(1 - \phi) \cdot \frac{2}{r_1} \cdot \left(\sqrt{\gamma_{\text{cem}}^{\text{LW}} \gamma_1^{\text{LW}}} + \sqrt{\gamma_{\text{cem}}^- \gamma_1^+} \right) - r(1 - 2\phi). \quad (63)$$

Mit Gleichung (63) lassen sich die Gleichgewichtskontaktwinkel zahlreicher Flüssigkeiten auf Zementstein und zementbasierten Systemen berechnen. Solche Flüssigkeiten sind z. B. Wasser, Salzwasser, Farben, Hydrophobierungsmittel, Flüssigharze etc. Eine Grenze der Anwendung wird dann erreicht, wenn sich offene Luftporen an der Oberfläche dieser Systeme befinden. In diesem Fall wird die darin befindliche Luft während des Aufsetzens der Flüssigkeit eingeschlossen, sodass die Annahme $s \approx 1$ nicht mehr gültig ist und allenfalls eine Näherung darstellt. Ein Wert für den Sättigungsgrad $s \neq 1$ ließe sich in diesem Fall theoretisch mittels Quecksilberdruckporosimetrie aus der Intrusions-Extrusions-Hysterese bestimmen. Während der Extrusion des Quecksilbers werden die Kapillarporen größtenteils entleert, während die Luftporen weiterhin mit Quecksilber befüllt bleiben. Daher entspricht das Volumen des im System verbleibenden Quecksilbers näherungsweise dem Luftporenvolumen. Alternativ kann der Anteil von Luftporen an der Probenoberfläche lichtmikroskopisch bestimmt werden. Dazu bietet es sich an, die Oberfläche mit schwarzer Tinte einzufärben und die Luftporen mit weißer Zinkoxidpaste zu befüllen. Anschließend kann der Anteil von Luftporen aus den Bilddateien mittels einer geeigneten Analysesoftware ausgelesen werden. Für diesen Zweck kann z. B. die Open-Source-Software ImageJ [155] zum Einsatz kommen. Im experimentellen Teil dieser Arbeit wurden die Proben sorgfältig entlüftet, sodass sie nahezu frei von Luftporen waren und auf die beschriebenen Maßnahmen verzichtet werden konnte.

Eine besondere Bedeutung kommt dem Kontaktwinkel von Quecksilber auf der inneren Oberfläche, d. h. auf der Porenoberfläche von Zementstein zu. Dieser Kontaktwinkel wird benötigt, um im Zuge der Quecksilberdruckporosimetrie (Kapitel 4.7) Porengrößenverteilungen zu bestimmen. Da Quecksilber aufgrund seiner hohen Oberflächenenergie von $\sim 480 \text{ mJ/m}^2$ die Poren nicht spontan befüllt, ist in diesem speziellen Fall das Wenzel-Modell nicht anwendbar. Im Folgenden wird Gleichung (63) modifiziert, um den Gleichgewichtskontaktwinkel von Quecksilber auf der inneren Oberfläche von Zementstein berechnen zu können.

In Anlehnung an klassische Modelle der Quecksilberdruckporosimetrie werden Kapillarporen schematisiert als zylindrische Kanäle, von denen feinere zylindrische Kanäle abzweigen. Quecksilber dringt unter Druck zunächst in die größeren Kanäle ein und überdeckt dabei die abzweigenden feineren Kanäle. Somit stellt sich ein Cassie-Baxter-Zustand ein (Abbildung 5c) und der Sättigungsgrad beträgt $s = 0$. Darüber hinaus ist das Wenzel-Modell nicht mehr anwendbar, da Vertiefungen nicht mit Quecksilber befüllt, sondern überdeckt werden. Aus diesem Grund wird vereinfacht $r = 1$ angenommen. Durch Einsetzen von $s = 0$, $r = 1$ und $\gamma_1^+ = 0$ für Quecksilber in Gleichung (62) folgt der Kontaktwinkel von Quecksilber auf Zementstein zu

$$\cos \bar{\theta}_{\text{Hg}} = (1 - \phi) \cdot \frac{2}{\gamma_1} \cdot \sqrt{\gamma_{\text{cem}}^{\text{LW}} \gamma_1^{\text{LW}}} - 1. \quad (64)$$

Je mehr Quecksilber in das Porensystem intrudiert wird, d. h. je weiter der Sättigungsgrad mit Quecksilber ansteigt, desto geringer ist die verbleibende offene Porosität. Die offene Porosität ϕ stellt somit eine Funktion des Sättigungsgrads s dar. Bezeichnet ϕ_0 die offene Porosität vor dem Eindringen des Quecksilbers, so gilt näherungsweise der Zusammenhang

$$\phi = \phi_0(1 - s). \quad (65)$$

Einsetzen in Gleichung (64) liefert schließlich

$$\cos \bar{\theta}_{\text{Hg}} = [1 - \phi_0(1 - s)] \cdot \frac{2}{\gamma_1} \cdot \sqrt{\gamma_{\text{cem}}^{\text{LW}} \gamma_1^{\text{LW}}} - 1. \quad (66)$$

Der Zusammenhang zwischen dem Sättigungsgrad s und dem auf das Quecksilber ausgeübten Druck p ist aus quecksilberdruckporosimetrischen Messdaten direkt verfügbar. Implementiert man in Gleichung (66) eine entsprechende Funktion $s = s(p)$, so kann für jeden Druck p ein zugehöriger Gleichgewichtskontaktwinkel $\bar{\theta}_{\text{Hg}}$ berechnet werden. Auf diese Weise ließen sich klassisch bestimmte Porengrößenverteilungen korrigieren.

3.3 Modell zur Berechnung von Adhäsionsenergien

Auf Grundlage der Oberflächenenergie-Komponenten $\gamma_{\text{cem}}^{\text{LW}}$, γ_{cem}^+ und γ_{cem}^- (Kapitel 2.4) von Zementstein und denjenigen einer angrenzenden kondensierten Phase kann die Adhäsionsenergie zwischen Zementstein und dieser Phase berechnet werden. Somit lässt sich vorhersagen, wie stark z. B. Beschichtungen, Fasern und Partikel adhäsiv an Zementstein gebunden werden oder wie stark Beton an Schalhäuten anhaftet. Nachfolgend werden zu diesem Zweck Prognosemodelle hergeleitet, jeweils eines für an Zementstein angrenzende Flüssigkeiten und Feststoffe.

Wie bereits in Kapitel 3.2 wird auch hier angenommen, dass die Flüssigkeit zeitabhängig in die Kapillarporen eindringt und sich in der Folge der Sättigungsgrad s an der Kontaktfläche dem Wert 1 annähert. In diesem Fall ergibt sich die Adhäsionsenergie durch eine Kombination der Gleichung für die Berechnung von Kontaktwinkeln auf der Oberfläche von Zementstein (63) und der Young-Dupré-Gleichung (22) zu

$$\bar{W}_{\text{cem,l}} = 2r(1 - \phi) \cdot \left(\sqrt{\gamma_{\text{cem}}^{\text{LW}} \gamma_1^{\text{LW}}} + \sqrt{\gamma_{\text{cem}}^- \gamma_1^+} \right) - r(1 - 2\phi)\gamma_1 + \gamma_1. \quad (67)$$

Mit dieser Gleichung lässt sich die Adhäsionsenergie zwischen Zementstein und zahlreichen Flüssigkeiten berechnen. Voraussetzungen sind, dass (i) die Flüssigkeit spontan in die Kapillarporen eindringt, dass (ii) sich das System in einem thermodynamischen Zustand global minimaler Energie befindet (Young-Zustand) und dass (iii) keine signifikante chemische Reaktion stattfindet.

Im Falle einer Adhäsion zwischen Zementstein und Feststoffen ist kein Eindringen in die Kapillarporen zu erwarten. Die Adhäsionsenergie zwischen einer chemisch ternären Probenoberfläche, zusammengesetzt aus dem Feststoffanteil des Zementsteins (cem), der mit dem Anmachwasser oder durch Kondensation in das System eingedrungenen Porenlösung (liq) und der an der Grenzfläche eingeschlossenen Luft (air) sowie einer angrenzenden Feststoffphase (s) beträgt

$$\bar{W}_{\text{cem,s}} = f_{\text{cem}} W_{\text{cem,s}} + f_{\text{liq}} W_{\text{liq,s}} + f_{\text{air}} W_{\text{air,s}}, \quad (68)$$

wobei f_{cem} , f_{liq} und f_{air} jeweils die Anteile des Zementsteins, der Porenlösung und der Luft an der gesamten Kontaktfläche und $W_{\text{cem,s}}$, $W_{\text{liq,s}}$ und $W_{\text{air,s}}$ jeweils die Adhäsionsenergien zwischen dem Zementstein, der Porenlösung, der Porenluft und der Feststoffphase bezeichnen.

Wie zuvor erfolgt eine Einteilung der freien Oberflächenenergie des Zementsteins und der angrenzenden Phase in Komponenten gemäß der Theorie nach van Oss, Chaudhury und Good [1]. Durch Einsetzen der auf der vOCG-Gleichung (33) basierenden Gleichungen

$$W_{\text{cem},s} = 2\sqrt{\gamma_{\text{cem}}^{\text{LW}}\gamma_s^{\text{LW}}} + 2\sqrt{\gamma_{\text{cem}}^{\text{LW}}\gamma_s^{\text{LW}}} + 2\sqrt{\gamma_{\text{cem}}^{\text{LW}}\gamma_s^{\text{LW}}} \quad (69)$$

und

$$W_{\text{liq},s} = 2\sqrt{\gamma_{\text{liq}}^{\text{LW}}\gamma_s^{\text{LW}}} + 2\sqrt{\gamma_{\text{liq}}^{\text{LW}}\gamma_s^{\text{LW}}} + 2\sqrt{\gamma_{\text{liq}}^{\text{LW}}\gamma_s^{\text{LW}}} \quad (70)$$

sowie

$$W_{\text{air},s} = 0 \quad (71)$$

in Gleichung (68) erhält man

$$\bar{W}_s = 2f_{\text{cem}}\left(\sqrt{\gamma_{\text{cem}}^{\text{LW}}\gamma_s^{\text{LW}}} + \sqrt{\gamma_{\text{cem}}^{\text{LW}}\gamma_s^{\text{LW}}}\right) + 2f_{\text{liq}}\left(\sqrt{\gamma_{\text{liq}}^{\text{LW}}\gamma_s^{\text{LW}}} + \sqrt{\gamma_{\text{liq}}^{\text{LW}}\gamma_s^{\text{LW}}} + \sqrt{\gamma_{\text{liq}}^{\text{LW}}\gamma_s^{\text{LW}}}\right). \quad (72)$$

Zwischen den Flächenanteilen f_{cem} und f_{liq} , der offenen Porosität ϕ und dem Sättigungsgrad s der Poren mit Porenlösung bestehen die Zusammenhänge

$$f_{\text{cem}} = 1 - \phi \quad (73)$$

und

$$f_{\text{liq}} = s\phi. \quad (74)$$

Einsetzen der Gleichungen (73) und (74) in (72) liefert

$$\bar{W}_s = 2(1 - \phi)\left(\sqrt{\gamma_{\text{cem}}^{\text{LW}}\gamma_s^{\text{LW}}} + \sqrt{\gamma_{\text{cem}}^{\text{LW}}\gamma_s^{\text{LW}}}\right) + 2s\phi\left(\sqrt{\gamma_{\text{liq}}^{\text{LW}}\gamma_s^{\text{LW}}} + \sqrt{\gamma_{\text{liq}}^{\text{LW}}\gamma_s^{\text{LW}}} + \sqrt{\gamma_{\text{liq}}^{\text{LW}}\gamma_s^{\text{LW}}}\right). \quad (75)$$

Wird für den Sättigungsgrad s der Wert 0 eingesetzt⁹, vereinfacht sich die Gleichung zu

$$\bar{W}_s = 2(1 - \phi)\left(\sqrt{\gamma_{\text{cem}}^{\text{LW}}\gamma_s^{\text{LW}}} + \sqrt{\gamma_{\text{cem}}^{\text{LW}}\gamma_s^{\text{LW}}}\right). \quad (76)$$

Mit dieser Gleichung kann die Adhäsionsenergie zwischen trockenem Zementstein und angrenzenden Feststoffen berechnet werden. Dieses Modell berücksichtigt dabei nur die thermodynamische Adhäsionsenergie und nicht etwa den geometrischen Verbund (Mikroverzahnung, Formverbund), der eine weitaus relevantere Größenordnung aufweisen kann.

⁹ Diese Annahme stellt eine Näherung für reale, luftgetrocknete Systeme dar.

4 Versuchsprogramm

Das Versuchsprogramm orientiert sich an den in Gleichung (49) enthaltenen Parametern zur Berechnung der Oberflächenenergie-Komponenten von Zementstein und umfasst die Probenpräparation und eine Analyse der Proben mittels Röntgenfluoreszenz (RFA), digitaler Lichtmikroskopie (2D und 3D), atmosphärischer Rasterelektronenmikroskopie (A-REM), energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDS), Atomkraftmikroskopie (AFM), Quecksilberdruckporosimetrie (MIP) und zeitabhängigen Kontaktwinkelmessungen (CAM).

4.1 Probenpräparation

Die Zementsteinproben basieren auf einem CEM I 42,5 R (Heidelberg Cement, Göllheim) gemäß DIN EN 197-1 und demineralisiertem Wasser. Zement (z) und Wasser (w) wurden auf 20 ± 1 °C temperiert und in den Verhältnissen $w/z = 0,40$ und $0,50$ gemischt. Das Mischen erfolgte mit einem Kolloidalmischer der Serie SC-5-K von Bauer MAT gemäß dem folgenden Protokoll:

- (1) Einfüllen des Wassers in den Mischer
- (2) 30 Sekunden Mischen bei 15 Hz + gleichmäßige Zementzugabe
- (3) 30 Sekunden Mischen bei 15 Hz
- (4) 30 Sekunden Mischen bei 45 Hz
- (5) 90 Sekunden Pause + Lösen des am Mischer anhaftenden Zementleims
- (6) 60 Sekunden Mischen bei 60 Hz

Der Zementleim wurde in speziell für diesen Zweck hergestellte, beidseitig verschraubbare zylindrische PTFE-Röhrchen mit einem Innendurchmesser von $14,5 \pm 0,1$ mm und einer Innenlänge $80 \pm 0,5$ mm gefüllt (Abbildung 11). Zum Entlüften des noch frischen Leims wurden zwei Methoden verglichen: Vibration unter Vakuum und Stochern mit einem Draht. Längsschnitte durch die ausgehärteten Proben zeigten, dass letztere Methode zu besseren Ergebnissen führte. Auf dieser Grundlage wurden sämtliche Proben durch Stochern verdichtet. Das Ausschalen erfolgte nach $24 \pm 0,5$ Stunden. Anschließend wurden die Proben bei ~ 20 °C über die Dauer von sechs Monaten in gesättigter Calciumhydroxidlösung gelagert.

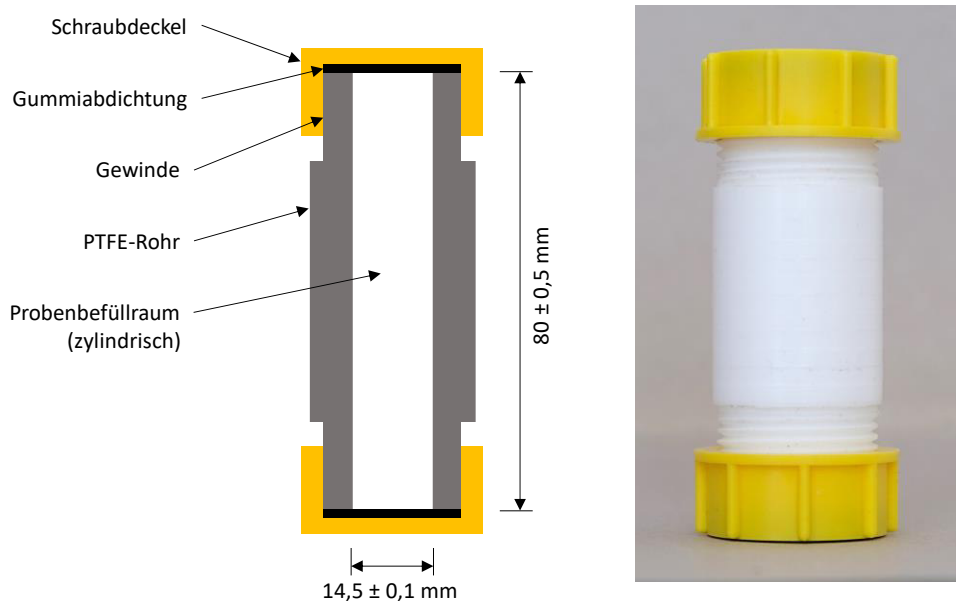


Abbildung 11: Schalung für die Herstellung zylindrischer Zementsteinproben.

Die sechs Monate alten Proben wurden $24 \pm 0,5$ Stunden in Isopropanol gelagert, $24 \pm 0,5$ Stunden bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ofengetrocknet und bei $\sim 0,1$ bar Unterdruck in Epoxidharz gebettet. Das Epoxidharz basierte auf einem Harz (EpoFix resin, Struers) und Härter (EpoFix Hardener, Struers), die im Verhältnis 25 : 3 gemischt wurden. Nach $24 \pm 0,5$ Stunden wurden die Proben mit einem halbautomatischen Poliergerät der Serie LaboSystem von Struers poliert: Zunächst mit einer Diamant-Schleiffläche (MD-Piano, Struers) und anschließend auf einer kunstharzbeschichteten Schleiffläche (MD-Largo, Struers) mit Diamant-Suspensionen der Partikelgrößen 9, 3 und $1 \text{ }\mu\text{m}$ bei einem Anpressdruck von 10 N. Der erste Arbeitsgang erfolgte so lange, bis das überstehende Epoxidharz entfernt war, die darauffolgenden Arbeitsgänge jeweils fünf Minuten. Nach jedem Arbeitsgang wurden die Proben einer Sichtprüfung (Glanz gegen Tageslicht) unterzogen und ggf. weitere zwei Minuten poliert. Die Oberflächen wurden in $1,5 \pm 0,1$ mm dicken Scheiben mit einem Präzisionstrennschleifer der Serie IsoMet Low Speed von Buehler von den Proben abgetrennt, zwei Minuten in einem Isopropanol-Ultraschallbad gereinigt, erneut $24 \pm 0,5$ Stunden bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ofengetrocknet und abschließend bis zum jeweiligen Versuchstermin in Kunststoffkapseln gelagert (Abbildung 13). Die Präparation der Vergleichsproben aus reinem Epoxidharz erfolgte identisch.

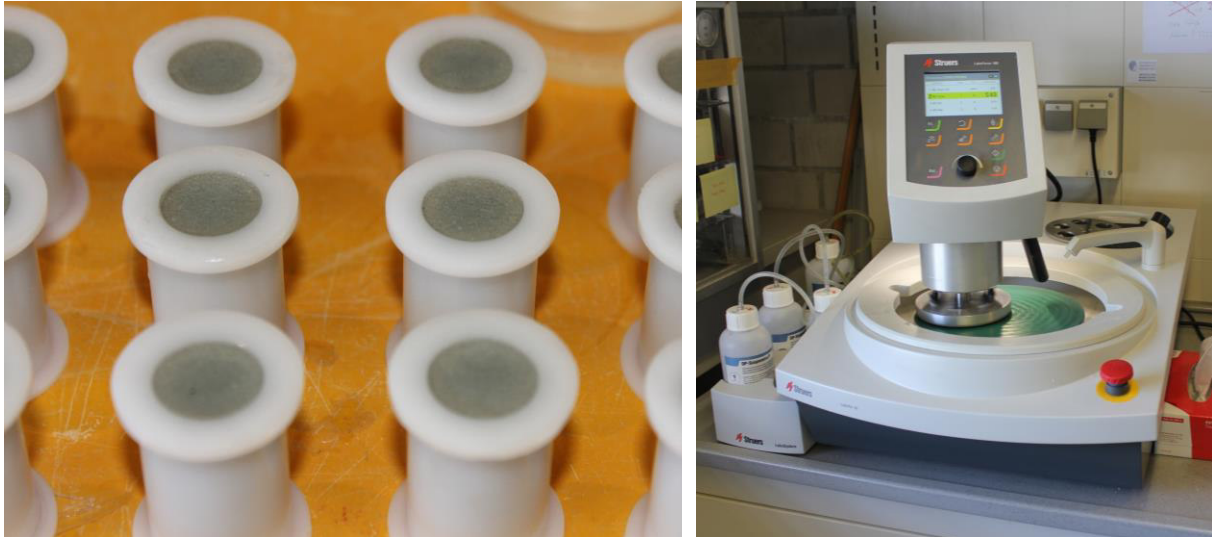


Abbildung 12: *links*: Zementsteinproben nach der Imprägnierung mit Epoxidharz; *rechts*: Halbautomatisches Poliergerät der Serie LaboSystem von Struers am Institut für Werkstoffe im Bauwesen der TU Darmstadt mit einer speziell angefertigten Probenhalterung.

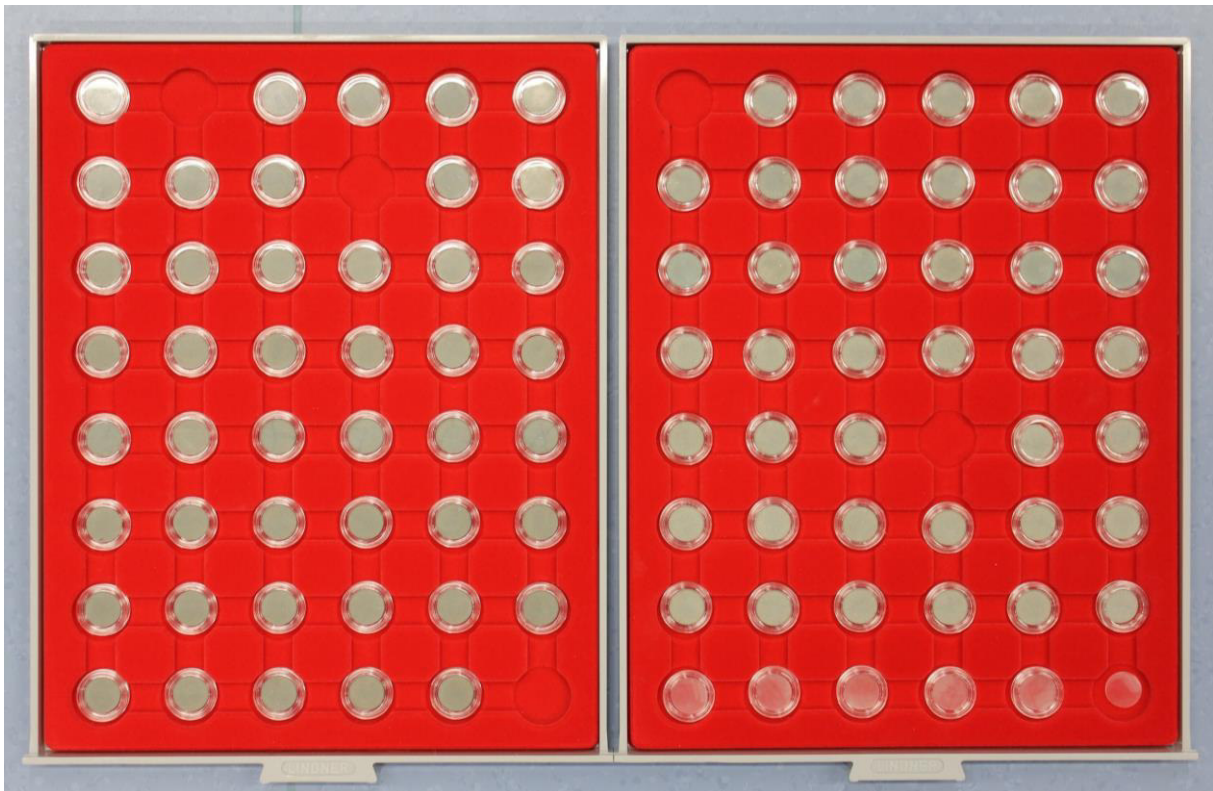


Abbildung 13: Polierte Zementstein-Epoxidharz-Scheiben in Kunststoffkapseln; rechts unten befindet sich eine Reihe reiner Epoxidharz-Scheiben für die Referenzmessungen. Die fehlenden Proben befanden sich zum Zeitpunkt der Aufnahme in der AFM-Messung.

4.2 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Eine Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) dient zur Bestimmung der Elementarzusammensetzung von Stoffen. Mittels polychromatischer Röntgenstrahlung werden Elektronen aus den inneren Orbitalen der Atome herausgeschlagen. In der Folge fallen Elektronen aus einem äußeren Orbital zurück und es wird Energie in Form eines Röntgenquants freigesetzt. Die detektierten Röntgenlinien sind charakteristisch für chemische Elemente. Auf diese Weise kann die chemische Zusammensetzung quantitativ bestimmt werden. RFA-Analysen sind automatisiert durchführbar und Bestandteil der Qualitätssicherung in der Zementindustrie. Die Messung in dieser Arbeit erfolgte mit einem Spektrometer der Serie MagiX Pro von Malvern PANalytical. Aus den sechs Monate hydratisierten Zementsteinproben wurden mit einem Aufschlussgerät der Serie K1 Prime von Katanax Schmelztabletten hergestellt. Dazu wurde je 1 g der zuvor gemahlene und bei 950 °C geglühten Proben mit 11 g Aufschlussmittel versetzt und bei 1050 °C geschmolzen. Als Aufschlussmittel diente SPEXFusionFlux Lithium Borates von SPEX, das zusammengesetzt ist aus 49,75 % Lithium-Tetraborat, 49,75 % Lithium-Metaborat und 0,5 % Lithium-Iodid.



Abbildung 14: Röntgenfluoreszenz-Spektrometer der Serie MagiX Pro von Malvern PANalytical im F&E-Labor von Schwenk Zement, Karlstadt.

4.3 Digitale Lichtmikroskopie (2D und 3D)

2D- und 3D-Lichtmikroskopie diente einer qualitativen Bewertung der chemischen Homogenität und topografischen Ebenheit der Probenoberflächen während und nach dem Polieren. Mit einem digitalen Lichtmikroskop der Serie VHX-600 von Keyence wurden Übersichtsbilder bei 500-facher Vergrößerung sowie 2D- und 3D-Höhenprofile bei 2000-facher Vergrößerung angefertigt. Durch eine Kombination von Auf- und Seitenlicht konnten Unebenheiten wie Politurriefen, Luft einschüsse und größere Mikrorisse hervorgehoben werden. Ein automatischer Trieb ermöglichte die Erstellung von 3D-Profilen mittels der Überlagerung von jeweils 40 Fokusebenen (Stacking). Diese Methode eignete sich dazu, eine Befüllung größerer Schwindrisse und Luftporen mit Epoxidharz zu verifizieren. Eine Verifikation der Befüllung von Kapillarporen mit Epoxidharz war mit dieser Methode allerdings nicht möglich, da Kapillarporen in Zementstein i. d. R. kleiner sind als 100 nm und die maximale Auflösung mit lichtoptischen Systemen etwa bei 1 μm liegt.

4.4 Atmosphärische Rasterelektronenmikroskopie (A-REM)

Auch Rasterelektronenmikroskopie diente einer qualitativen Bewertung der chemischen Homogenität und topografischen Ebenheit der Probenoberflächen. Zum Einsatz kam ein atmosphärisches Rasterelektronenmikroskop (A-REM) der Serie EVO LS25 von Carl Zeiss (Abbildung 15). Messungen wurden an zwei Proben je Wasserzementwert bei 0,1 mbar Unterdruck und 250- sowie 500-facher Vergrößerung jeweils im SE- und BSE-Modus durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung (EHT) betrug 15 kV und der Arbeitsabstand (WD) variierte zwischen 7,5 und 8,5 mm. Bei SE (secondary electrons) handelt es sich um niedrigenergetische Elektronen, die durch den Beschuss mit Primärelektronen dicht an der Oberfläche des Objekts emittiert werden. Mit dieser Methode gewonnene Darstellungen wirken räumlich, sodass z. B. Politurriefen und aus der Matrix hervorstehende unhydratisierte Phasen identifiziert werden können. Bei BSE (back scattered electrons) handelt es sich um Elektronen aus dem Primärstrahl, die an Atomkernen einige 10 nm unterhalb der Objektoberfläche gestreut werden. Mit dieser Methode gewonnene Darstellungen entsprechen einem zweidimensionalen Querschnitt knapp unter der Probenoberfläche und bilden die unterschiedlichen mineralischen Phasen und Porenräume deutlich ab. Auch eine Befüllung größerer Kapillarporen mit Epoxidharz kann nachgewiesen werden, da sich der Grauton von demjenigen des umgebenden Zementsteins unterscheidet.

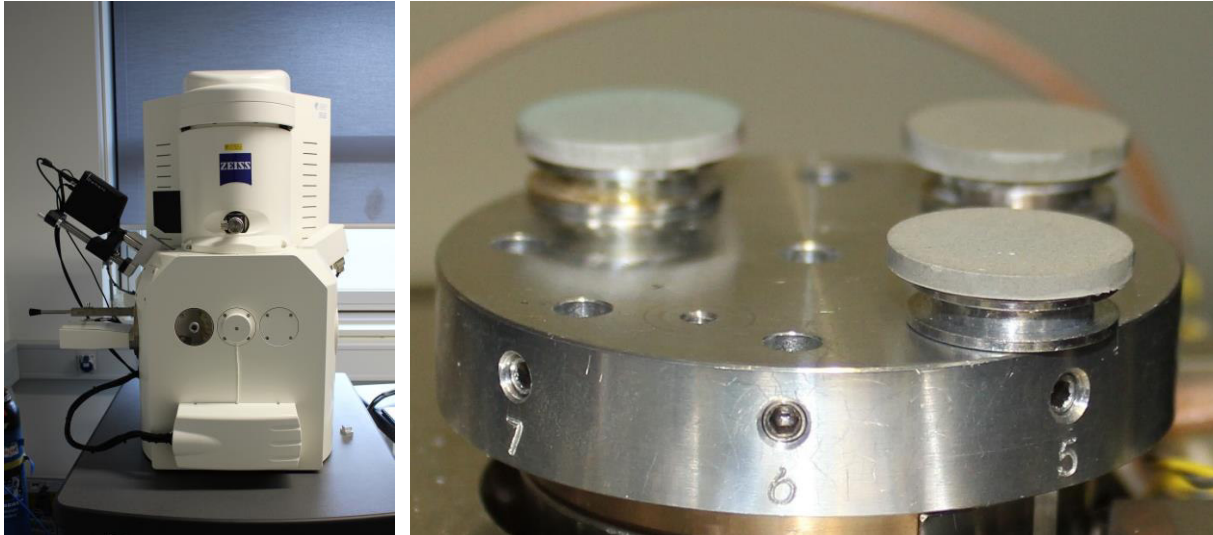


Abbildung 15: *links*: Atmosphärisches Rasterelektronenmikroskop (A-REM) der Serie EVO LS25 von Carl Zeiss am Institut für Werkstoffe im Bauwesen der TU Darmstadt; *rechts*: In das A-REM eingesetzte Zementsteinproben.

4.5 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS)

Für einen qualitativen Nachweis einer Porenbefüllung mit Epoxidharz kam energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) zum Einsatz. Ähnlich wie bei der Röntgenfluoreszenzanalyse werden mittels eines Elektronenstrahls Elektronen aus den inneren Orbitalen der Atome herausgeschlagen. In der Folge fallen Elektronen aus einem äußeren Orbital zurück und es wird Energie in Form eines Röntgenquants freigesetzt. Die detektierten Röntgenlinien sind charakteristisch für chemische Elemente. Auf diese Weise kann die Elementarzusammensetzung der Proben semi-quantitativ und über die Fläche aufgelöst erfasst werden. Hierbei ist auch eine Rasterung größerer Bildbereiche möglich. Das Ergebnis ist eine eingefärbte BSE-Aufnahme, bei der jeder Farbe ein chemisches Element zugeordnet ist. Vorliegend wurde bei 15.000-facher Vergrößerung¹⁰ das Element Kohlenstoff detektiert, um eine Befüllung der Kapillarporen mit Epoxidharz zu verifizieren. Es fanden drei EDS-Rasterungen je Probe über eine Fläche von jeweils $30,0 \times 22,5 \mu\text{m}^2$ statt. Auch eine semi-quantitative Auswertung des spezifischen Kohlenstoffanteils an der Oberfläche wurde vorgenommen. Ein relevanter Kohlenstoffeintrag infolge von Karbonatisierung konnte durch pH-Wert-Analysen mit Phenolphthalein und Nilblau sowie auf Grundlage der Historie der Probenpräparation und -lagerung weitgehend ausgeschlossen werden (Kapitel 5.7).

¹⁰ Es sei darauf hingewiesen, dass die Bildschärfe begrenzt war, da Bodenverdichtungsarbeiten in unmittelbarer Nähe zum Mikrolabor des Instituts für Werkstoffe im Bauwesen durchgeführt wurden, die zum Zeitpunkt der Messung Erschütterungen verursachten.

4.6 Atomkraftmikroskopie (AFM)

Um die Rauigkeit der Probenoberflächen zu bestimmen, kam ein hochauflösendes Atomkraftmikroskop (AFM) der Serie MFP-3D-Bio von Asylum Research zum Einsatz. Bei dieser Methode werden Probenoberflächen mittels einer Messsonde an einem biegsamen Hebelarm (Cantilever) gerastert. Infolge atomarer Wechselwirkungen zwischen der Probenoberfläche und der Messsonde treten Biegungen des Hebelarms auf. Diese werden mittels eines Laserstrahls erfasst und hieraus wird die Oberflächentopografie berechnet. In dieser Arbeit kamen Cantilever der Serie OMCL-AC160TS von Olympus mit einer Federkonstante $k \sim 26 \text{ N/m}$ und einer Resonanzfrequenz $f \sim 270 \text{ Hz}$ zum Einsatz. Auf je einer Probe der beiden w/z-Werte wurden drei Bereiche mit den Maßen $90 \times 90 \mu\text{m}^2$ im Abstand von je 1 mm gerastert. Um Piezo-Verschiebungen zu entfernen, wurden die Aufnahmen geglättet. Es wurden zweidimensionale Höhenprofile durch die Bilddiagonalen erstellt und die Maximalabweichungen ausgelesen. Eine näherungsweise Berechnung der Rauigkeit, d. h. des Verhältnisses der gemessenen zu einer ebenen Oberfläche, erfolgte auf Grundlage des dreidimensionalen Oberflächenprofils mit der zugehörigen Software.

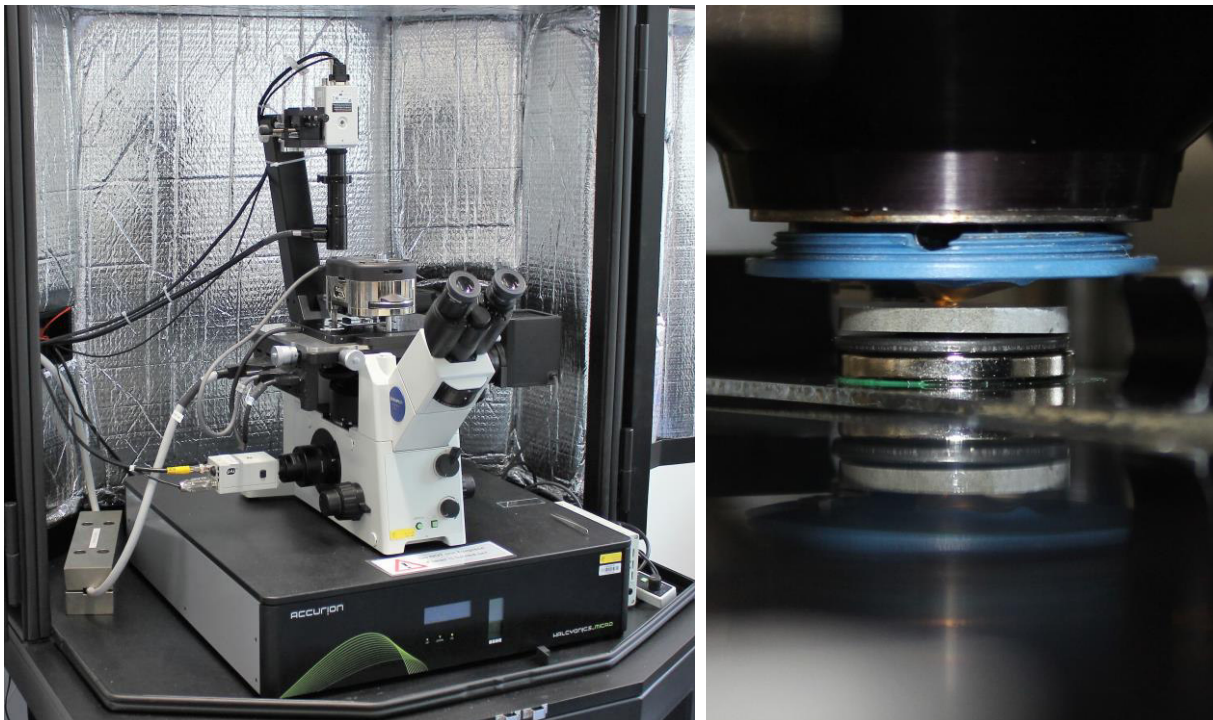


Abbildung 16: *links*: Das verwendete Atomkraftmikroskop der Serie MFP-3D-Bio von Asylum Research an der Arbeitsgruppe „Weiche Materie an Grenzflächen“ der TU Darmstadt; *rechts*: Probenhalter mit einer Zementsteinprobe und dem darüber positionierten Cantilever.

4.7 Quecksilberdruckporosimetrie (MIP)

Der Flächenanteil von Epoxidharz an den Probenoberflächen entspricht näherungsweise der offenen Porosität des Zementsteins und findet als solche Eingang in Gleichung (49). Eine direkte Bestimmung des Epoxidharzanteils aus dem Dichteunterschied zwischen einer unbefüllten und einer mit Epoxidharz befüllten Probe ist nicht möglich, da der Sättigungsgrad der Poren mit Epoxidharz einen Gradienten vom Probenrand zum Probeninneren aufweist.

Um die offene Porosität der Proben zu bestimmen, kamen Quecksilberdruckporosimeter (MIP) der Serien Pascal 140 (Niederdruck) und Pascal 440 (Hochdruck) von Thermo Fisher Scientific zum Einsatz. Im Zuge der Quecksilberdruckporosimetrie wird stufenweise Quecksilber in einen porösen Stoff intrudiert. Aus dem Zusammenhang zwischen dem aufbrachten Druck und dem eingedrungenen Quecksilbervolumen kann neben der offenen Porosität und der Skelettdichte auch die Porengrößenverteilung berechnet werden. Hierzu dient die Young-Laplace-Gleichung¹¹

$$\Delta p = \frac{\gamma_1 \cos \theta}{r_{\text{hyd}}}.$$

Dabei bezeichnet Δp den Druck, γ_1 die freie Oberflächenenergie von Quecksilber ($\sim 480 \text{ mJ/m}^2$ bei 20°C), θ den Kontaktwinkel von Quecksilber auf Zementstein (üblicherweise 140°) und r_{hyd} den hydraulischen Radius, der dem Verhältnis der Porenquerschnittsfläche A zum Porenumfang P entspricht und nicht mit einem realen Porenradius verwechselt werden sollte. Für zylindrische Poren mit dem Durchmesser d_o gilt $r_{\text{hyd}} = d_o/4$ und für Spalt-poren mit dem Wandabstand d_{\parallel} gilt $r_{\text{hyd}} = d_{\parallel}/2$. In der vorliegenden Arbeit werden die Porengrößenverteilungen auf Grundlage zylindrischer Poren berechnet. Die tatsächliche Porengeometrie von Zementstein ist komplex und stark von der jeweiligen Größenskala abhängig. Im Bereich von Porendurchmessern $>100 \text{ nm}$ ist sie von spaltförmigen Mikrorissen geprägt, die sphärische Luftporen verbinden. Im Bereich $<100 \text{ nm}$ basiert sie auf den Zwischenräumen der Hydratationsprodukte, die sich im Falle von C-S-H und Ettringit nadel-förmig und im Falle von Portlandit hexagonal-plattenförmig darstellen. Zudem existieren unhydratisierte Bereiche, die teilweise von Mikrorissen durchzogen und im Kern ausgehöhlt sind. In diesem Kontext sei die Arbeit von Holzer et al. [156] empfohlen, in der die Porenmorphologie von Zementstein mit hochauflösender 3D-Mikroskopie analysiert wird.

¹¹ Diese ist nicht mit der Washburn-Gleichung zu verwechseln. Letztere impliziert die dynamische Viskosität und somit die Geschwindigkeit, mit der eine Flüssigkeit in einen porösen Stoff eindringt. Bei der Quecksilberdruckporosimetrie hingegen handelt es sich um einen schrittweisen und somit statischen Prozess.

Weiterhin ist bei der Interpretation von Ergebnissen der Quecksilberdruckporosimetrie zu beachten, dass lediglich die Engstellen („Flaschenhalse“) des Porensystems gemessen werden. Den dahinterliegenden Porenbereichen mit größerem Durchmesser wird der jeweilige Flaschenhals- oder Eingangsdurchmesser zugeschrieben. Durch ein vergleichsweise aufwendiges Verfahren, bei dem Quecksilber schrittweise intrudiert und wieder extrudiert wird (PDC-MIP) können auch die Porenbereiche hinter solchen Engstellen erfasst werden [157–159]. In der vorliegenden Arbeit jedoch wurde lediglich eine Intrusionskurve betrachtet.

Zur Probenpräparation wurden von den zylindrischen Proben mit einer Diamanttrennscheibe $5 \pm 0,5$ mm dicke Scheiben abgetrennt, zehn Minuten unter Isopropanol in einem Ultraschallbad gereinigt, 24 Stunden in Isopropanol gelagert und bei 60 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Ein Lösungsaustausch durch Isopropanol wird allgemein als schonende Trocknungsmethode empfohlen, mit der Schäden an der Mikrostruktur weitgehend vermieden werden [160]. Zudem erfolgte auch die Probenpräparation vor einer Befüllung der Proben mit Epoxidharz auf diese Weise. Es wurden drei Porosimetriemessungen je w/z-Wert durchgeführt.



Abbildung 17: *links*: Quecksilberdruckporosimeter am Institut für Werkstoffe im Bauwesen der TU Darmstadt; *rechts*: Zugeschnittene Zementsteinproben mit $w/z = 0,40$.

4.8 Kontaktwinkelmessungen (CAM)

Für die Feuchteconditionierung der Zementstein- und Epoxidharzproben über eine Dauer von 28 Tagen wurden spezielle Klimazellen hergestellt (Abbildung 18). Die Klimakonditionierung erfolgte bei $22,5 \pm 0,5$ °C und relativen Feuchten von jeweils 11, 33, 53, 75 und ~100 %.

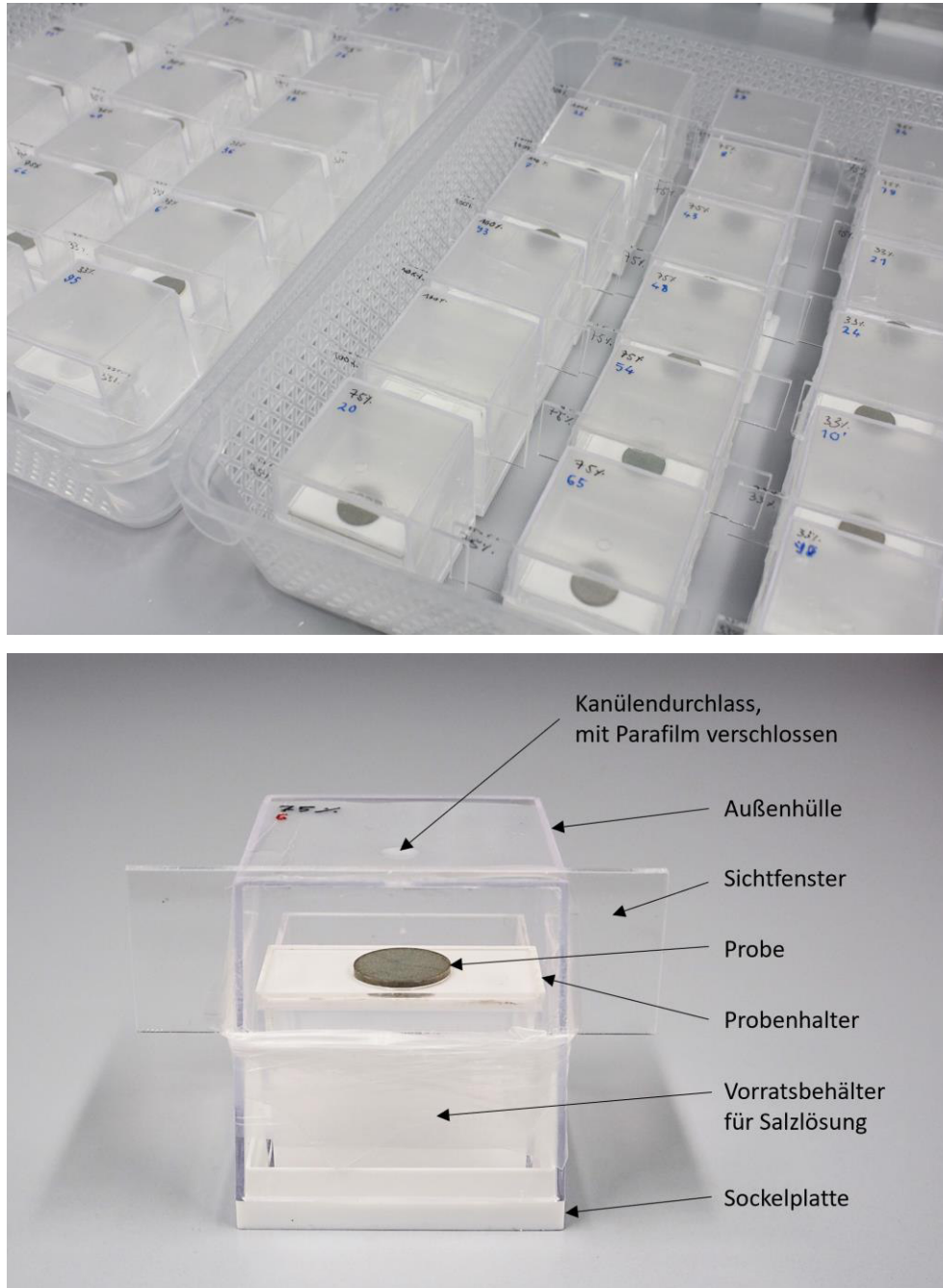


Abbildung 18: Klimazellen zur Feuchteconditionierung der Proben vor den Kontaktwinkelmessungen.

Die äußere Hülle der Klimazellen bildeten Polystyrolboxen, die kommerziell als Klarsichtdosen für Ausstellungszwecke erhältlich sind, mit den Außenmaßen $50 \times 50 \times 56$ mm (Abbildung 19). In die Vorderseite wurden Mikroskopie-Objektträger senkrecht eingesetzt und luftdicht verklebt, um während der Kontaktwinkelmessungen eine streu- und brechungsfreie Sicht auf die Proben zu ermöglichen. In die Oberseite der Zellen wurde jeweils ein Loch mit dem Durchmesser 3 mm gebohrt und mit einem Parafilm überzogen. Diese Löcher dienten während der Kontaktwinkelmessungen als Durchlass für die Aufgabe der Flüssigkeitstropfen mittels einer Spritzenkanüle. In die Klimazellen wurde jeweils eine kleinere, ebenfalls kommerziell erhältliche Polystyrolbox kopfüber eingesetzt, die mit einer übersättigten Salzlösung zur Steuerung der relativen Feuchte mittels Deliquescenz befüllt wurde (Abbildung 19). Darauf wurde jeweils ein Probenhalter aufgesteckt, der die Probe präzise unter dem Kanüledurchlass positionierte. Unterhalb der Proben wurden die Probenhalter perforiert, um einen klimatischen Austausch mit der Umgebung zu ermöglichen. Klimazellen dieser Bauart könnten zukünftig auch für andere Proben als Zementstein eingesetzt werden. Neben der Klimatisierung der Proben ergibt sich der Vorteil, dass gesundheitlich bedenkliche Testlösungen wie z. B. in dieser Arbeit Diiodmethan innerhalb der Zellen auf die Proben aufgegeben werden und somit von der Raumluft abgeschlossen sind.

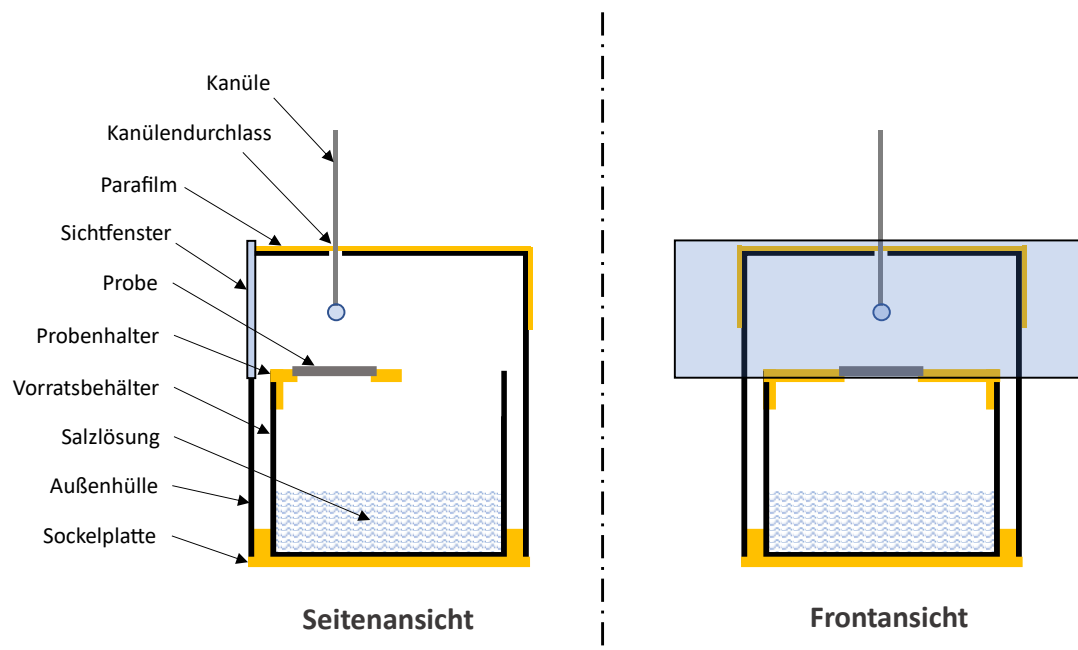


Abbildung 19: Schematische Darstellung einer Klimazelle für die Kontaktwinkelmessung.

Die Einstellung der relativen Feuchte basierte auf dem Prinzip der Deliquescenz. Die übersättigte wässrige Lösung eines Salzes nimmt solange Wassermoleküle aus einer angrenzenden Dampfphase auf, bis sich eine Gleichgewichtsfeuchte einstellt. Diese einfache und präzise Methode wird unter anderem für die Kalibrierung von Hygrometern verwendet. Als Salze kamen in dieser Arbeit Lithiumchlorid (11 % r. F), Magnesiumchlorid (33 % r. F), Magnesiumnitrat (53% r. F) und Natriumchlorid (75 % r. F)¹² zum Einsatz. Für eine relative Feuchte von ~100 % wurde demineralisiertes Wasser ohne Salze verwendet. Zur Validierung der relativen Feuchten wurden Referenz-Klimazellen mit Hygrometern ausgestattet. Die Messwerte der Hygrometer unterschieden sich um maximal ± 2 % r. F. von Literaturwerten (Abbildung 20) und es ist davon auszugehen, dass diese Abweichung innerhalb der Messtoleranz der verwendeten Hygrometer lag. Die tatsächlichen relativen Feuchten dürften den Literaturwerten entsprechen.






	Lithiumchlorid (LiCl) Literatur: 11 % gemessen: 11 %
	Magnesiumchlorid (MgCl₂) Literatur: 33 % gemessen: 34 %
	Magnesiumnitrat (Mg(NO₃)₂) Literatur: 53 % gemessen: 51 %
	Natriumchlorid (NaCl) Literatur: 75 % gemessen: 76 %
	Wasser, destilliert (H₂O) Literatur: 100 % gemessen: 99 %

Abbildung 20: Validierung der relativen Feuchten in den Klimazellen mit Hygrometern; hierbei ist davon auszugehen, dass die Literaturwerte präziser sind als die Messwerte.

¹² Die hier angegebenen Werte beziehen sich auf eine Temperatur von 22,5 °C.

Für die Kontaktwinkelmessungen kam ein digital-optisches System der Serie OCA 25 von DataPhysics Instruments zum Einsatz. Dabei befand sich die Klimazelle auf einem Hubtisch. Der Parafilm am oberen Rand der Klimazelle wurde aufgestochen und die Kanüle mit der Testlösung eingeführt (Abbildung 21). Anschließend wurde ein definiertes Tropfenvolumen am Kanülenausgang erzeugt. Der Hubtisch wurde angehoben, und der Tropfen auf die Probenoberfläche gesetzt. Danach wurde der Hubtisch abgesenkt und der Tropfen blieb auf der Probenoberfläche haften. Dieser Vorgang wurde von einer Hochgeschwindigkeits-Digitalkamera im Gegenlicht vor einer Streulichtquelle erfasst. Die Kontaktwinkel beidseitig des Tropfens wurden während der Messung mittels einer automatisierten Konturanalyse gemessen und die Mittelwerte berechnet. Im Anschluss wurden die Videoaufzeichnungen präziser ausgewertet, indem manuell eine horizontale Basislinie zwischen den beiden Tripelpunkten gezogen und auf dieser Grundlage eine erneute Konturanalyse durchgeführt wurde. Nur die Werte letzterer Messungen wurden in dieser Arbeit verwendet. Sämtliche Messungen fanden bei einer Umgebungstemperatur von $22,5 \pm 0,5 \text{ °C}$ statt.

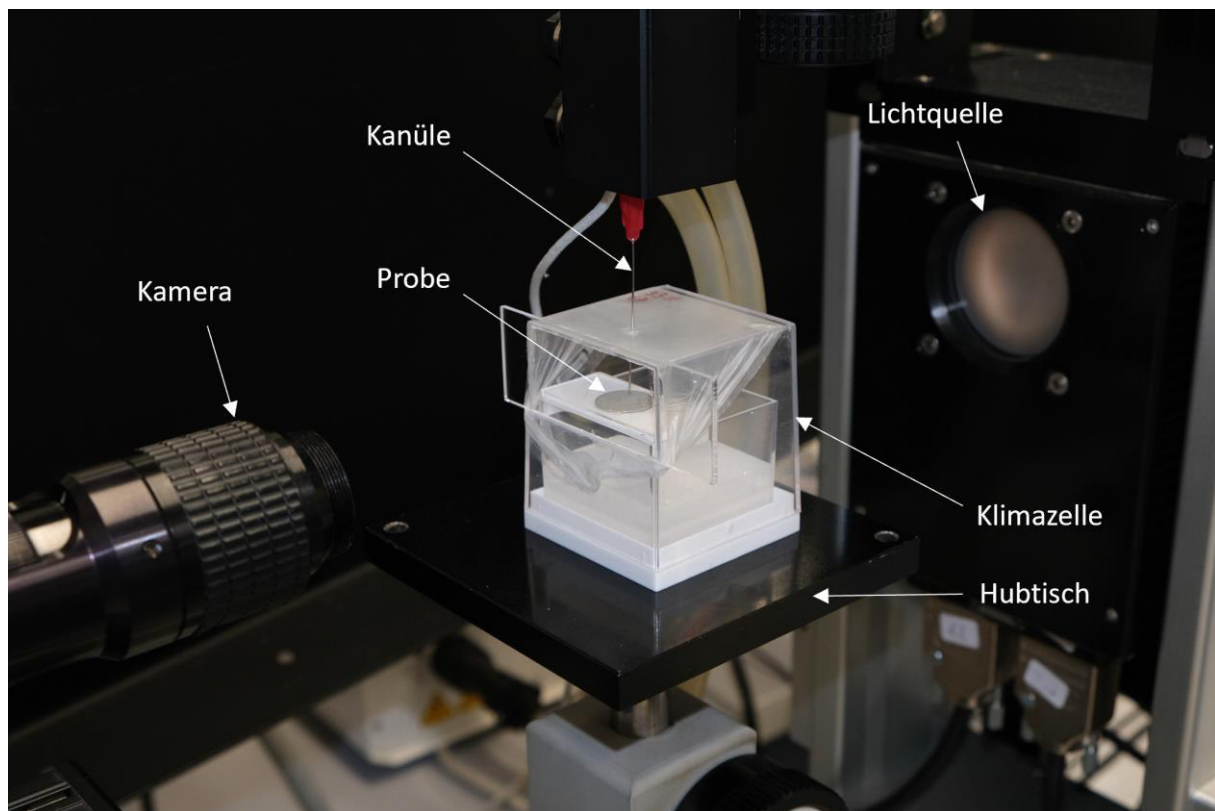


Abbildung 21: Kontaktwinkelmessgerät der Serie OCA 25 von DataPhysics Instruments an der Arbeitsgruppe „Weiche Materie an Grenzflächen“ der TU Darmstadt.

Als Testlösungen kamen Diiodmethan, Ethylenglycol und Glycerin zum Einsatz (Tabelle 4). Auswahlkriterien für diese Testlösungen waren: (i) Möglichst große freie Oberflächenenergien, um ein Spreiten zu verhindern und gut messbare Kontaktwinkel zu erzielen sowie (ii) möglichst unterschiedliche Oberflächenenergie-Komponenten, um jeweils prädominante Lifshitz-van-der-Waals, Säure-Base- und Base-Säure-Wechselwirkungen hervorzurufen.

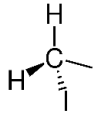
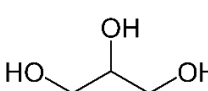
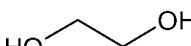
	Diiodmethan  CH ₂ I ₂	Glycerin  C ₃ H ₈ O ₃	Ethylenglycol  C ₂ H ₆ O ₂
Hersteller	Merck	Merck	Merck
Reinheit [%]	99,0	99,5	99,8
freie Oberflächenenergie γ_l [mJ/m ²]	50,8	63,5	48,0
LW-Komponente γ^{LW} [mJ/m ²]	50,8	35,0	33,9
Säure-Komponente γ^+ [mJ/m ²]	0	27,8	0,966
Base-Komponente γ^- [mJ/m ²]	0	7,33	51,6
Viskosität η [mPa·s]	2,80	1480	20,81
Dichte [g/cm ³]	3,32	1,26	1,11

Tabelle 4: Eigenschaften der verwendeten Testlösungen bei ~20 °C nach Herstellerangaben; Oberflächenenergie-Komponenten von Della Volpe & Siboni [4].

Als Zielgröße für die Tropfenvolumina wurde für Glycerin und Ethylenglycol 3 μ l und für Diiodmethan 1,5 μ l gewählt. Bei diesen Volumina konnte eine Verformung der Tropfenkontur durch die Schwerkraft vernachlässigt werden, während gleichzeitig die Kontaktfläche groß genug war, um repräsentative Ergebnisse zu erzielen [46, 47]. Eine Reduzierung des Tropfenvolumens im Falle von Diiodmethan auf 1,5 μ l wurde auf Grund seiner vergleichsweise hohen spezifischen Dichte erforderlich. Diese bewirkte bei größeren Dosierungen ein vorzeitiges Abtropfen von der Spritzenkanüle. Die Handhabung der Testlösungen wies unterschiedliche Herausforderungen auf: Diiodmethan ist stark toxisch, Glycerin hochviskos, und Ethylenglycol hygroskopisch.

5 Versuchsergebnisse

5.1 Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Eine Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), die als Referenzmethode für die quantitative chemische Analyse mineralischer Bindemittel gilt, lieferte die in Tabelle 5 aufgeführten Ergebnisse. Die Messung erfolgte an den sechs Monate alten hydratisierten Zementsteinproben, die gemahlen und aufgeschlossen wurden. Zum Vergleich enthält die Tabelle Referenzwerte für einen CEM I 42,5 N von Schwenk Zement (Karlstadt). Die Ergebnisse erscheinen für einen CEM I-Zement plausibel. Lediglich der Alkaligehalt ist im Zement dieser Arbeit etwas niedriger als in der Referenz. Das molare C/S-Verhältnis beträgt in dieser Arbeit 3,5 und in der Referenz 3,3. Beide Werte liegen in einem üblichen Bereich und belegen, dass während der Lagerung in gesättigter Calciumhydroxidlösung keine relevante zusätzliche Calciummenge in die Proben eingetragen wurde.

	Massenanteil [%]	
	diese Arbeit	Referenz
CaO	64,5	62,8
SiO ₂	19,6	20,2
Al ₂ O ₃	5,3	5,8
Fe ₂ O ₃	3,5	3,0
SO ₃	3,9	3,0
MgO	1,8	2,4
TiO ₂	0,3	0,2
P ₂ O ₅	0,2	0,5
K ₂ O	0,1	1,1
Cl-	0,1	0,1
weitere	0,7	0,9

Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung der hydratisierten Zementsteinproben (RFA).

5.2 Ergebnisse der digitalen Lichtmikroskopie (2D und 3D)

Die lichtmikroskopische Analyse der Probenoberflächen bei 500facher Vergrößerung bestätigt qualitativ, dass mit steigendem w/z-Wert der Anteil von Hydratphasen zu und der Anteil unhydratisierter Klinkerphasen abnimmt (Abbildung 22). Dabei treten Hydratphasen (C-S-H, Portlandit, etc.) als dichte, weiße Grundmasse mit hohem Helligkeitswert in Erscheinung, während unhydratisierte Klinkerphasen als Einschlüsse zu erkennen sind, von farblos-transparent (C_2S , C_3S) über grau (C_3A) bis hin zu braun-gelb ($C_2(A,F)$). Die räumliche Verteilung der unhydratisierten Klinkerphasen wirkt homogen. Eine bildoptische Bestimmung ihres Flächenanteils war auf Grundlage der lichtmikroskopischen Aufnahmen nicht möglich, da die Farb- und Helligkeitskontraste zu schwach und die Übergangsbereiche zwischen den unterschiedlichen Phasen zu unscharf waren. Hierzu wurden stattdessen die REM-Aufnahmen im BE-Modus verwendet (Kapitel 5.3).

Mittels 3D-Lichtmikroskopie war es möglich, eine Befüllung größerer Mikrorisse mit Epoxidharz nachzuweisen (Abbildung 23). Nur vereinzelte Proben wiesen Mikrorisse in der dargestellten Größenordnung auf und es ist zu vermuten, dass diese durch die mechanische Einwirkung während des Ausschalens entstanden. Proben mit Mikrorissen in dieser Größenordnung wurden aussortiert und nicht für die Kontaktwinkelmessungen verwendet. Gut zu erkennen ist, dass die Risse vollständig mit Epoxidharz befüllt wurden. Besonders deutlich wird dies durch weiße Partikel, die auf der Epoxidharzoberfläche anhaften (Abbildung 23, oben). Bei diesen Partikeln handelt es sich vermutlich um Abrieb, der während des Polierens entstanden ist, oder um Partikel der Diamantsuspension, die als Poliermedium zum Einsatz kam.

Zusätzlich wurden Höhenkartierungen aufgenommen (Abbildung 23, unten). Die Höhenkartierungen bestätigen eine Befüllung des Risses mit Epoxidharz. Gleichzeitig zeigen sie vereinzelte Vertiefungen in der Zementsteinoberfläche, die nicht mit Epoxidharz befüllt sind. Eine solche Vertiefung ist z. B. jeweils unten rechts in den beiden Bildern in Abbildung 23 zu erkennen. Die bräunliche Färbung an dieser Stelle deutet darauf hin, dass sich ein unhydratisiertes $C_2(A,F)$ -Partikel an dieser Stelle befand, das während des Polierens aus der Grundmasse herausbrach. Das Höhenprofil der 3D-Messung lässt auf maximale Höhenunterschiede von $\pm 0,7 \mu\text{m}$ schließen, wobei diese Angabe mit Unsicherheiten behaftet ist, da sie sich im Grenzbereich des Messsystems bewegt. Höher aufgelöste Höhenprofile lieferte die Atomkraftmikroskopie (Kapitel 5.5).

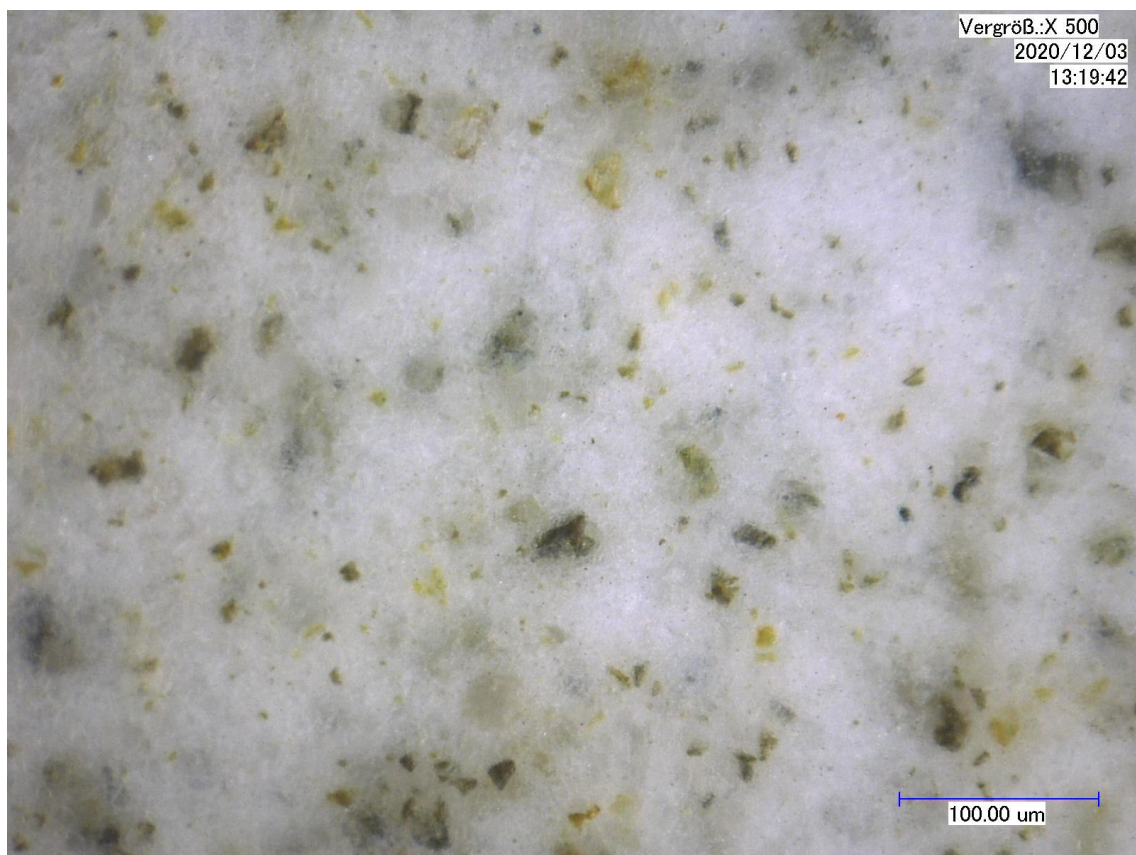
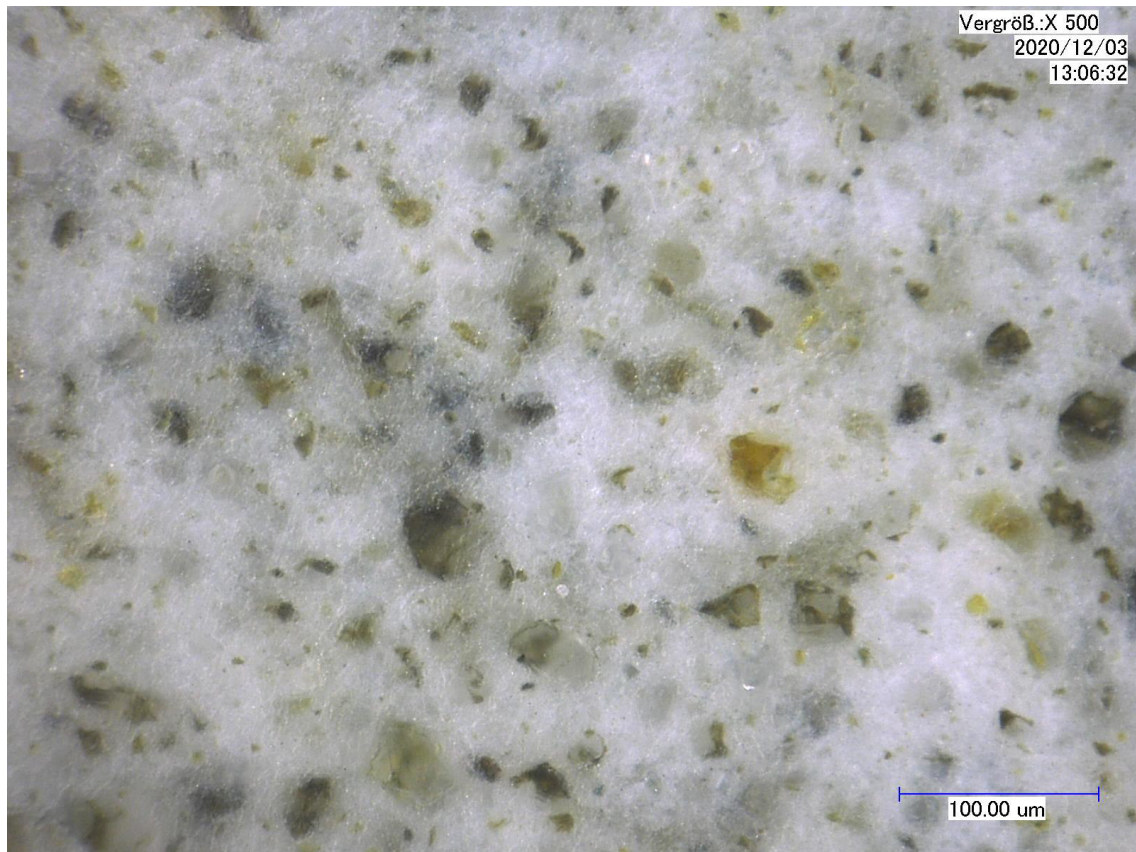


Abbildung 22: Lichtmikroskopische Aufnahmen von mit Epoxidharz befüllten Zementstein-Oberflächen; *oben*: $w/z = 0,40$; *unten*: $w/z = 0,50$.

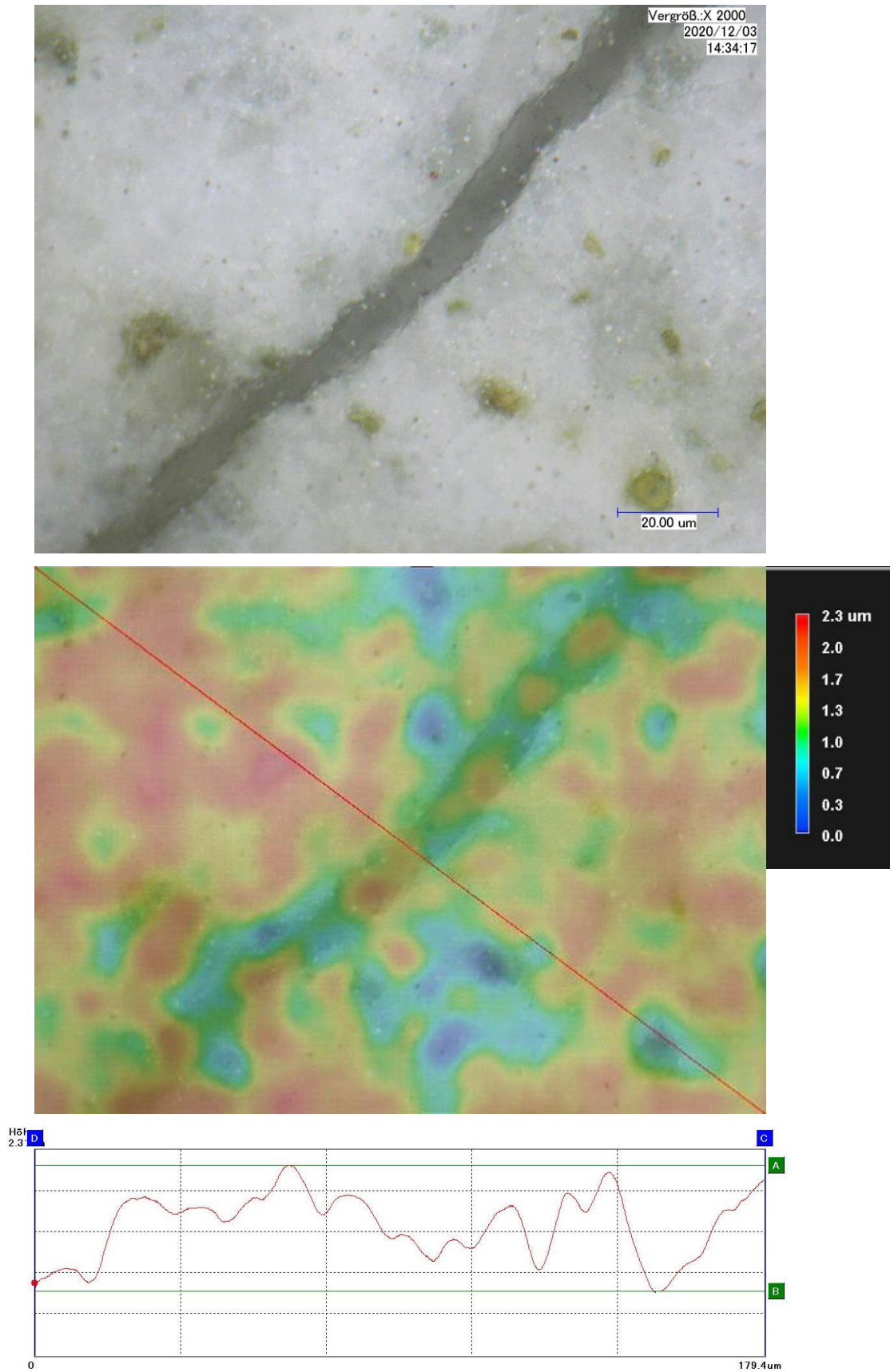


Abbildung 23: Lichtmikroskopische Aufnahme und entsprechende Höhenkartierung einer Probenoberfläche im Bereich eines größeren mit Epoxidharz befüllten Mikrorisses.

5.3 Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie (A-REM)

Die A-REM-Aufnahmen im SE-Modus zeigen vereinzelte Politurriefen mit einer Breite $< 10 \mu\text{m}$ (Abbildung 24). Diese Riefen sind auf einen Verschleiß der Polierscheibe zurückzuführen. Dabei handelt es sich um eine Kunststoffscheibe mit hervorstehenden hexagonalen Elementen, zwischen denen Abriebmaterial abgeleitet wird. Die Kanten dieser Elemente wurden während des Polierens teilweise sichtbar von den Kanten der zylindrischen Probekörper beschädigt. Um diesen Verschleißeffekt zu reduzieren, wurden die Proben möglichst planparallel über der Polierscheibe fixiert. Hierzu diente eine speziell angefertigte Probenhalterung mit einem Spiel zwischen den Proben und der Halterung von maximal 0,1 mm. Darüber hinaus zeigen die SE-Aufnahmen, dass die unhydratisierten Klinkerphasen räumlich aus der hydratisierten Grundmasse hervorstehen. Letzteres basiert auf der höheren Abriebfestigkeit der unhydratisierten Klinkerphasen.

Innerhalb der hydratisierten Grundmasse sind Krater mit einem Durchmesser $< 5 \mu\text{m}$ zu erkennen, bei den Proben des w/z-Werts 0,50 mehr als bei solchen des w/z-Werts 0,40. Dabei handelt es sich möglicherweise um (i) während des Polierens herausgebrochene Klinkereinschlüsse (vgl. Kapitel 5.2) und (ii) geschlossene Porenräume, die nicht mit Epoxidharz befüllt werden konnten und durch das Polieren freigelegt wurden. Holzer et al. [156] zeigten mittels FIB-Nanotomographie, dass bei einem w/z-Wert von 0,35 nach 28 Tagen Porenräume dieser Größenordnung auftreten können. Insbesondere „Phaenograins“ bzw. „Hadlay Grains“ grenzen sich vom kapillaren-Netzwerk ab, da sie von hochdichten (HD) C-S-H-Phasen umgeben sind. Auf die Kontaktwinkelmessungen haben geschlossene Porenräume keinen Einfluss, da sie die Testlösungen nicht kapillar aufnehmen. Letzteres wurde im Rahmen weiterführender Versuche verifiziert (Kapitel 5.8).

Die A-REM-Aufnahmen im BE-Modus zeigen – wie bereits die lichtmikroskopischen Aufnahmen (Kapitel 5.2) – eine deutliche Abnahme des Anteils unhydratisierter Klinkerphasen bei einer Erhöhung des w/z-Werts von 0,40 auf 0,50 (Abbildung 25). Der Anteil unhydratisierter Klinkerphasen an der Gesamtfläche wurde mittels der Bildanalyse-Software ImageJ [155] an jeweils drei Bereichen der Probenoberflächen bestimmt und beträgt $6,6 \pm 0,3 \%$ bei $w/z = 0,40$ und $2,3 \pm 0,3 \%$ bei $w/z = 0,50$. Unter der Annahme einer Reindichte der unhydratisierten Klinkerphasen von $3,1 \text{ g/cm}^3$ ergibt sich jeweils ein Hydratationsgrad von $85,2 \pm 0,7 \%$ und $94,8 \pm 0,7 \%$. Diese relativ hohen Werte werden aufgrund der sechsmonatigen Lagerung in Calciumhydroxidlösung erzielt und korrelieren mit einem dichten Porengefüge (vgl. Kapitel 5.6).

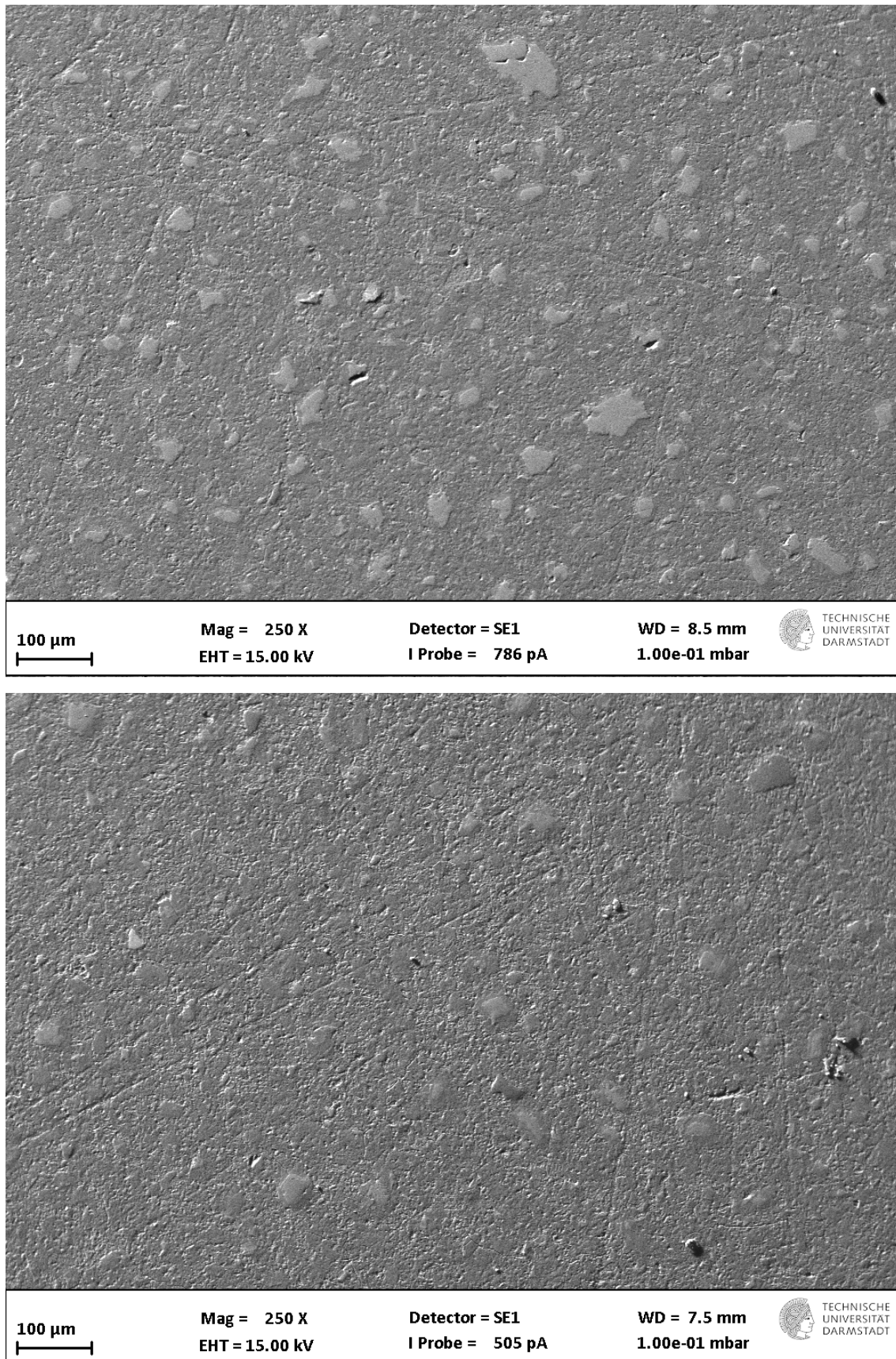


Abbildung 24: A-REM-Aufnahmen im SE-Modus von mit Epoxidharz befüllten Zementstein-Oberflächen; *oben*: $w/z = 0,40$; *unten*: $w/z = 0,50$.

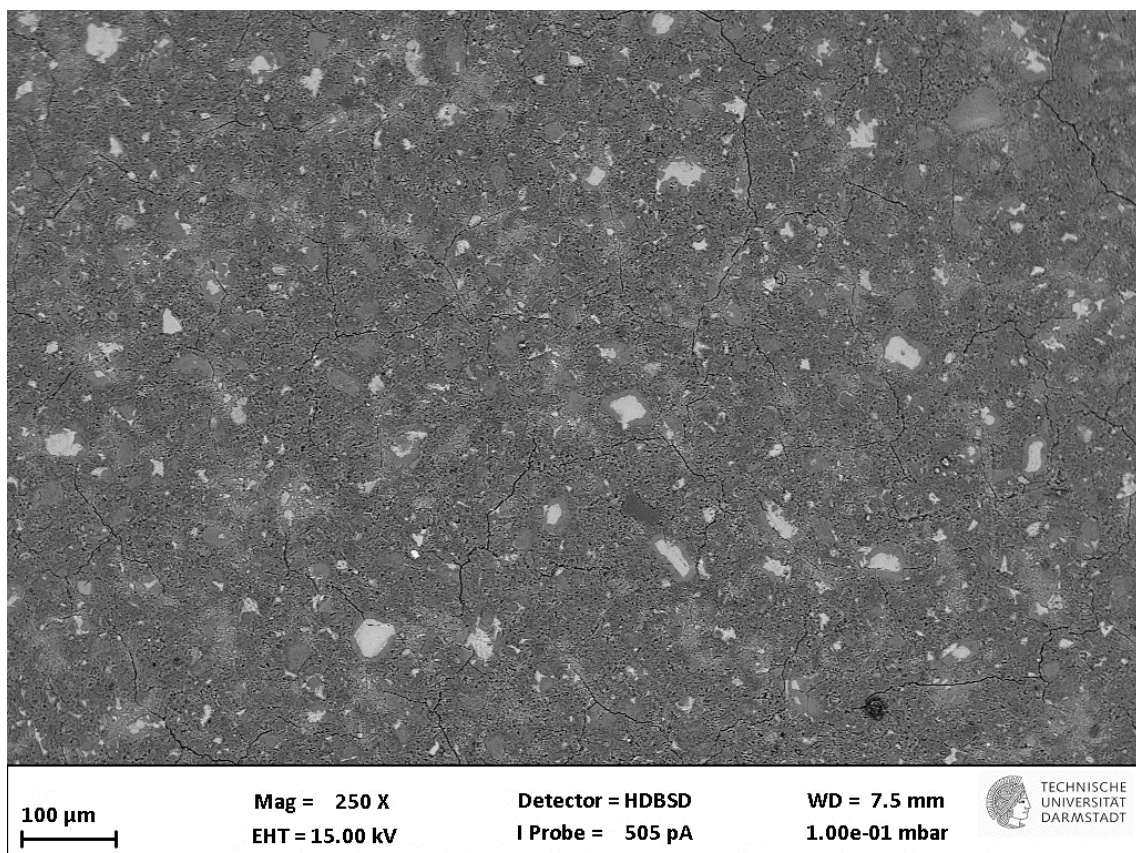
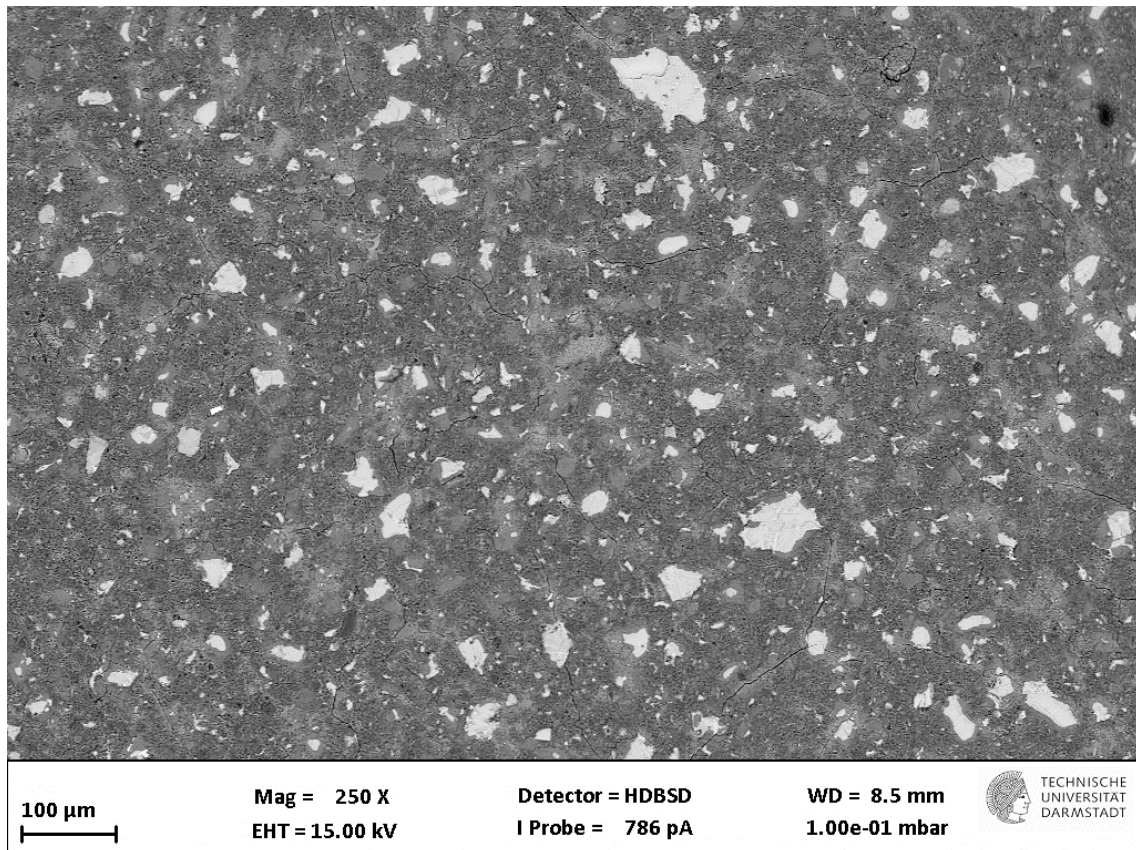


Abbildung 25: A-REM-Aufnahmen im BE-Modus von mit Epoxidharz befüllten Zementstein-Oberflächen; *oben*: $w/z = 0,40$; *unten*: $w/z = 0,50$.

5.4 Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDS)

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS), die als semiquantitatives Verfahren für die chemische Analyse von Zementstein eingesetzt wird, lieferte die in Tabelle 6 gezeigten Ergebnisse. Jeweils eine Probe des w/z-Werts 0,40 und 0,50 wurde bei 500-facher Vergrößerung an drei verschiedenen Positionen analysiert und der Mittelwert gebildet. Der w/z-Wert hat keinen relevanten Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der Probenoberflächen. Ein hoher Si-Gehalt deutet auf Rückstände der für die Politur verwendeten Diamantsuspension hin. Die Werte für Kohlenstoff C sind mit Unsicherheiten behaftet, da mittels EDS nur Elemente ab der Ordnungszahl 7 semiquantitativ erfasst werden können und Kohlenstoff die Ordnungszahl 6 aufweist.

	Massenanteil [%]	
	w/z = 0,40	w/z = 0,50
Ca	38,3	39,7
O	24,8	25,0
Si	17,5	16,7
C	5,3	5,0
Al	5,0	5,0
S	4,0	3,0
Mg	2,7	2,7
K	1,3	1,0
Fe	1,0	1,0
Summe	99,7	99,0

Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung der Probenoberflächen (EDS).

EDS dient in dieser Arbeit einer Verifikation der Befüllung des Zementsteins mit Epoxidharz. Abbildung 26 zeigt die BSE-Aufnahme einer Probenoberfläche und darunter die entsprechende EDS-Kohlenstoffkartierung desselben Bildbereichs. Die Messungen belegen, dass es sich in der BSE-Aufnahme bei den dunkelgrauen Einschlüssen um mit Epoxidharz befüllte Poren handelt. In der BSE-Aufnahme sind zudem schwarze, nicht mit Epoxidharz befüllte Poren erkennbar. Hierbei handelt es sich um Poren, die erst durch das Polieren geöffnet wurden (vgl. Kapitel 5.3). Die feinverteilte Kohlenstoff-Hintergrundstreuung in der EDS-Aufnahme basiert möglicherweise auf Epoxidharz in feinen Kapillarporen mit einem Durchmesser $< 100 \mu\text{m}$.

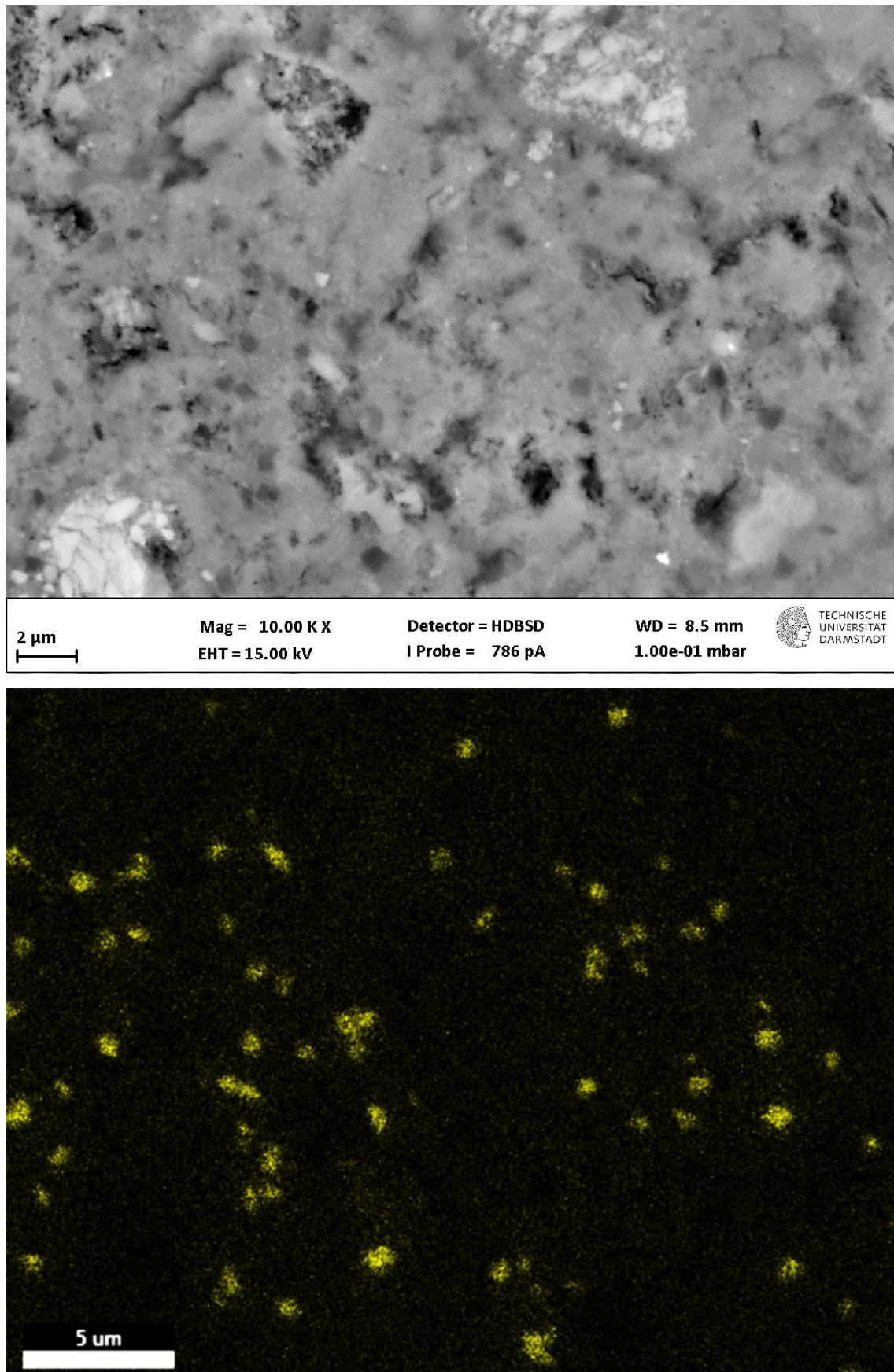


Abbildung 26: *oben*: BSE-Aufnahme einer mit Epoxidharz befüllten Zementstein-Oberfläche ($w/z = 0,40$); *unten*: EDS-Kohlenstoffkartierung desselben Bereichs.

5.5 Ergebnisse der Atomkraftmikroskopie (AFM)

Die AFM-Messungen an den Proben mit $w/z = 0,40$ lassen auf eine maximale Höhendifferenz < 600 nm schließen. Im Vergleich zu sehr ebenen monophasigen Oberflächen wie z. B. Siliciumwavern erscheint diese Größenordnung signifikant. Für Zementstein, bei dem es sich um ein chemisch heterogenes und mechanisch sprödes System handelt, ist eine höhere Ebenheit in der Literatur jedoch kaum vorzufinden [92]. Die Rauigkeit, bei der es sich um das Verhältnis der gemessenen zu einer ebenen Oberfläche handelt und die in die Berechnung der Oberflächenenergie nach Gleichung (49) eingeht, beträgt $r = 1,015 \pm 0,001$. Diesem Wert liegen drei Bereiche der Probenoberfläche zugrunde (s. Kapitel 4.6). Einzelne Ausschläge in der Messkurve (Abbildung 27) wurden als Partikel der Diamantsuspension interpretiert und aus der Berechnung exkludiert.

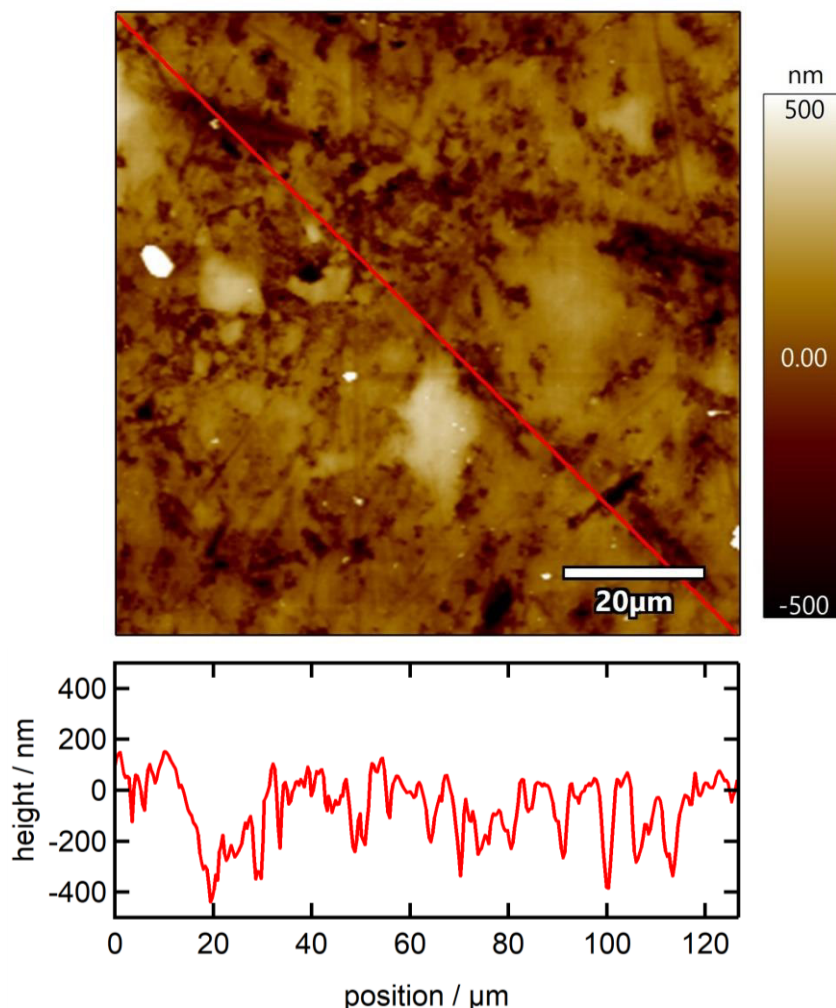


Abbildung 27: AFM-Aufnahme einer Probe mit $w/z = 0,40$; *oben*: Farbkartierung (Draufsicht); *unten*: Entsprechendes 2D-Höhenprofil (Diagonalschnitt).

Die AFM-Messungen an den Proben mit $w/z = 0,50$ lassen auf eine maximale Höhendifferenz < 900 nm schließen. Diese Größenordnung liegt im Bereich der feinsten für die Politur verwendeten Diamantsuspension ($D \approx 1 \mu\text{m}$). Größere Höhendifferenzen als bei der Probe mit $w/z = 0,40$ erscheinen aufgrund einer höheren Porosität plausibel. Ob es sich bei den Vertiefungen um Ausbruchstellen unhydratisierter Klinkerphasen oder Porenräume handelt, die während des Polierens geöffnet wurden, geht aus den AFM-Aufnahmen nicht hervor. Dass es sich nicht um offene Poren handelt, die Flüssigkeiten aufsaugen, konnte mittels kapillarer Saugversuche nachgewiesen werden (Kapitel 5.8). Die Rauigkeit der Probenoberfläche mit $w/z = 0,50$ beträgt $r = 1,035 \pm 0,004$ und ist somit nur unwesentlich größer als im Falle der Proben mit $w/z = 0,40$. Auch diesem Wert liegen drei Bereiche der Probenoberfläche zugrunde (Kapitel 4.6).

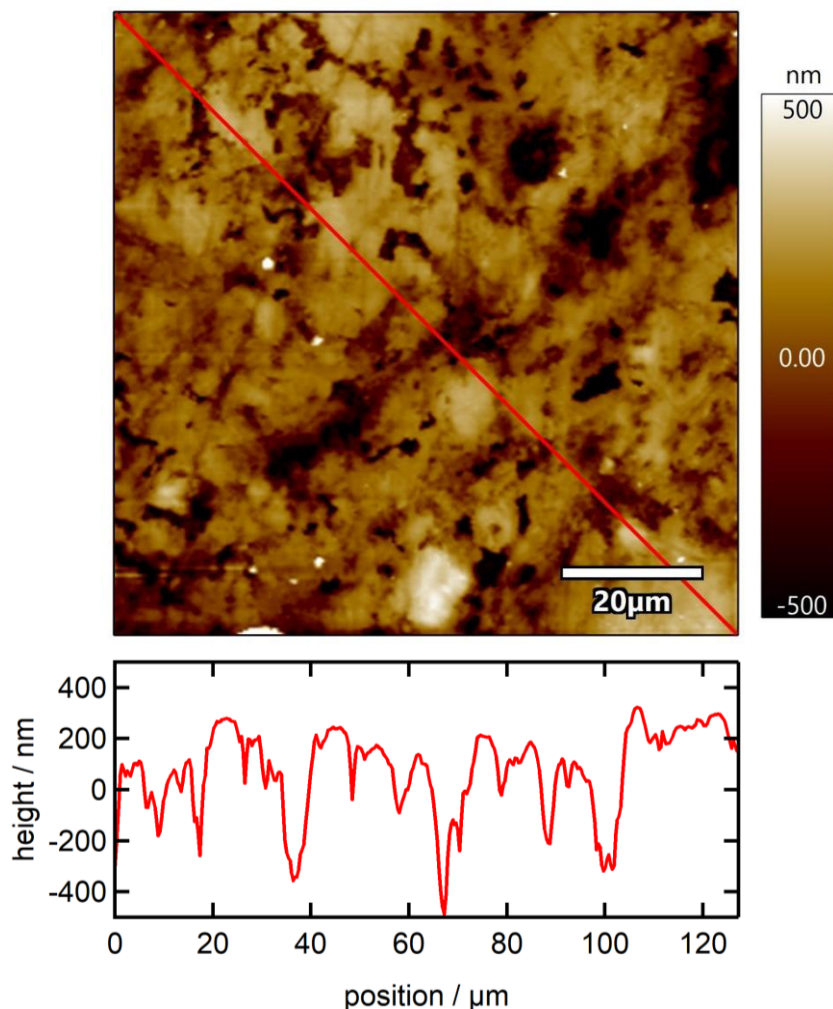


Abbildung 28: AFM-Aufnahme einer Probe mit $w/z = 0,50$; *oben*: Farbkartierung (Draufsicht); *unten*: Entsprechendes 2D-Höhenprofil (Diagonalschnitt).

5.6 Ergebnisse der Quecksilberdruckporosimetrie (MIP)

Die Quecksilberdruckporosimetrie wurde an Zementsteinproben ohne Epoxidharz durchgeführt. Hierdurch konnten Informationen gewonnen werden über den Volumenanteil und die Größenverteilung offener Poren, d. h. über Mikrorisse, Kapillarporen und Gelporen bis zu äquivalenten Porendurchmessern von $\sim 1,4$ nm unter der üblichen Annahme einer zylindrischen Porengeometrie bzw. ~ 7 Å unter der Annahme von Spalt-poren. Die Summe dieser offenen Poren wurde in den Vergleichsproben potenziell mit Epoxidharz befüllt. Abbildung 29 stellt die kumulative Porosität über dem Porendurchmesser dar. Die nahezu konstanten Funktionsabschnitte rechts kennzeichnen Grobporen wie z. B. Mikrorisse und randnahe Luftporen, die Funktionsabschnitte mit maximaler Steigung links daneben Kapillarporen und die linken, wieder etwas flacheren Funktionsabschnitte Gelporen. Der Volumenanteil von Grobporen beträgt in allen Messungen nur $1,0 \pm 0,1$ % und deutet somit auf einen relativ geringen Anteil von Luftporen und Mikrorissen hin.

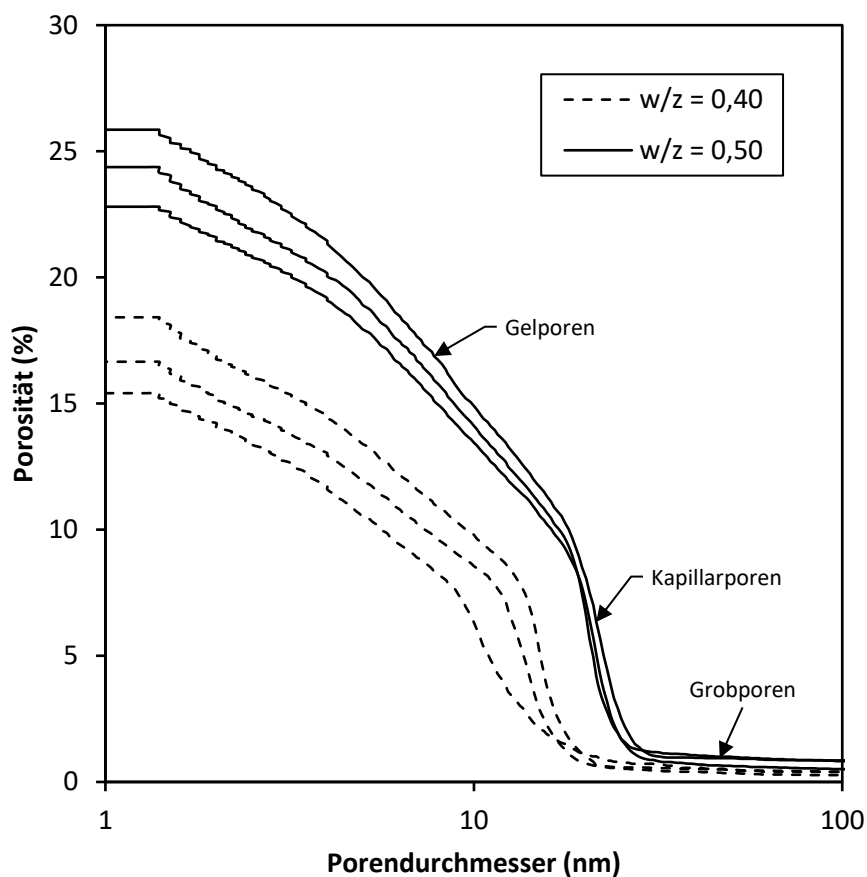


Abbildung 29: Kummulative Porosität in Abhängigkeit des Porendurchmessers.

Tabelle 7 fasst Kennwerte der gemessenen Porositäten und Porengrößenverteilungen zusammen. Diese Werte wurden aus den kumulativen Porengrößenverteilungen ermittelt (Abbildung 29). Hierzu wurden an relevante Funktionsabschnitte Tangenten angelegt und deren Schnittpunkte abgelesen (vgl. [160]). Die Gesamtporosität der Proben beträgt $16,8 \pm 1,5$ Vol.-% bei $w/z = 0,40$ und $24,3 \pm 1,5$ Vol.-% bei $w/z = 0,50$. Der Threshold- [160, 161] bzw. Breakthrough-Durchmesser [156], unterhalb dem Quecksilber in das Porensystem eindringt, beträgt $18,5 \pm 1,5$ nm bei $w/z = 0,40$ und $27,0 \pm 1,5$ nm bei $w/z = 0,50$. Sowohl die Porositäten als auch die Threshold-Durchmesser erscheinen im Vergleich zu Literaturwerten klein, was vermutlich auf die sechsmonatige Lagerung in gesättigter Calciumhydroxidlösung und den daraus resultierenden hohen Hydratationsgrad zurückzuführen ist (vgl. Kapitel 5.3). Zudem wurde ein schonendes Trocknungsverfahren gewählt (s. Kapitel 4.7), sodass eine Bildung von Mikrorissen reduziert wurde.

w/z	offene Porosität [Vol.-%]				Porendurchmesser [nm]	
	Grobporen	Kapillarporen	Gelporen	gesamt	Kapillarporen	Gelporen
0,40	$1,0 \pm 0,1$	$6,0 \pm 0,2$	$9,8 \pm 1,5$	$16,8 \pm 1,5$	$< 18,5 \pm 1,5$	$< 10,0 \pm 3,0$
0,50	$1,0 \pm 0,1$	$9,0 \pm 0,3$	$14,3 \pm 1,5$	$24,3 \pm 1,5$	$< 27,0 \pm 1,5$	$< 19,0 \pm 1,0$

Tabelle 7: Offene Porosität und Porendurchmesser.

Den Berechnungen der Oberflächenenergie-Komponenten (Kapitel 6) wird zugrunde gelegt, dass der gesamte offene Porenraum mit Epoxidharz befüllt werden konnte und daher die gemessene offene Gesamtporosität (dreidimensional) näherungsweise dem Anteil von Epoxidharz an der Probenoberfläche (zweidimensional) entsprach. Diese Annahme stellt eine Vereinfachung dar, da mittels der A-REM- und EDS-Aufnahmen (Kapitel 5.3 f.) nicht abschließend geklärt werden konnte, ob Epoxidharz bis in den Gelporenbereich vorgedrungen ist. Als gesichert kann angesehen werden, dass Epoxidharz aufgrund seiner Moleküldimensionen nicht in C-S-H-Interlayerporen immigriert. Um den Einfluss potenziell nicht vollständig befüllter Poren auf die Ergebnisse dieser Arbeit abzuschätzen, wird in Kapitel 6.2.4 eine Parameterstudie für unterschiedliche Porenbefüllungen durchgeführt (Epoxidharz, Luft versus, Testlösung). Die daraus resultierende Streuung der Berechnungsergebnisse wird in der finalen Auswertung berücksichtigt.

5.7 Nachweis der Karbonatisierung (Indikatorlösungen)

Unter Anwesenheit von Kohlenstoffdioxid und Wasser karbonatisiert Zementstein. Dabei wird Portlandit in Calciumcarbonat und C-S-H in Calciumcarbonat und röntgenamorphes Siliciumdioxid umgewandelt. Der pH-Wert der Porenlösung nimmt ab und folglich ist zu erwarten, dass auch die Base-Komponente der freien Oberflächenenergie reduziert wird. Zudem lassen IGC-Messungen von Perruchot et al. [32] auf eine Zunahme der Lifshitz-van-der-Waals-Komponente der freien Oberflächenenergie schließen. Um die Karbonatisierung der Probenoberflächen zu bewerten, werden im Zeitraum der Kontaktwinkelmessungen jeweils drei Proben des w/z-Werts 0,40 mit Phenolphthalein ($C_{20}H_{14}O_4$) und Nilblau ($C_{20}H_{20}N_3O^+$) benetzt. Phenolphthalein weist bei $pH > 8,2$ einen Farbumschlag von farblos zu violett und Nilblau bei $pH > 11$ von blau zu rot auf. Im Falle beider Indikatorlösungen werden entsprechende Farbumschläge festgestellt und auf dieser Grundlage kann eine relevante Karbonatisierung der Probenoberflächen ausgeschlossen werden. Letzteres entspricht der Erwartung, da die Proben während der Präparation und Lagerung keinen signifikanten Kohlenstoffdioxid-Mengen über längere Zeit ausgesetzt waren.

Während des Pipettierens der Indikatorlösungen auf die Probenoberflächen wurde ein von der relativen Feuchte abhängiges Benetzungsverhalten beobachtet. Bei 33 % r. F. bildete der Tropfen einen definierten Kontaktkreis aus, bei 75 % r. F. hingegen spreitete er (Abbildung 30). Diese Feuchteabhängigkeit der Benetzung ist systematisch und wird im Zuge der Kontaktwinkelmessungen mit weiteren Testlösungen bestätigt (Kapitel 5.9).

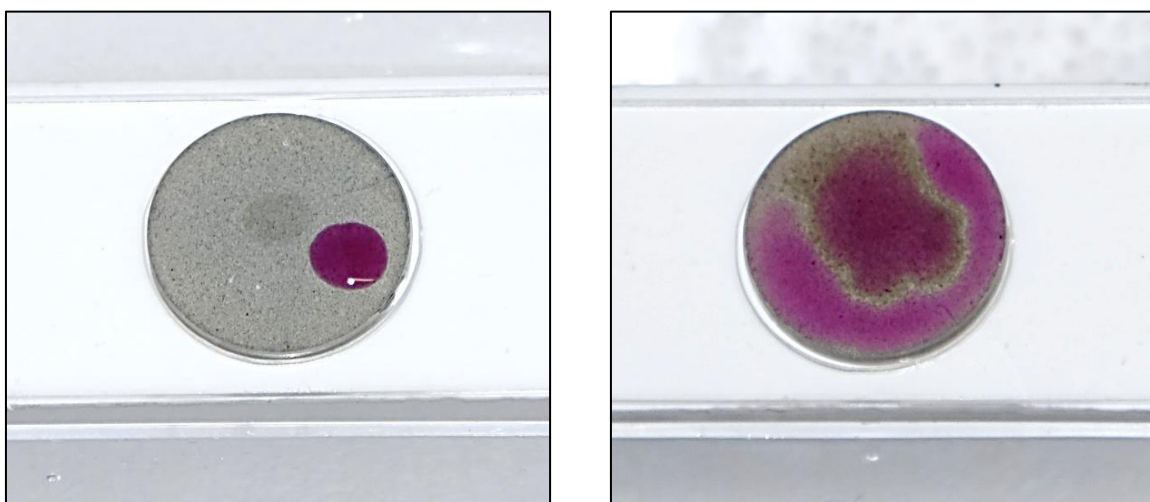


Abbildung 30: Phenolphthaleintest zum Nachweis einer Karbonatisierung; *links*: Lagerung bei 33 % r. F. – Tropfen mit einem definierten Kontaktkreis; *rechts*: Lagerung bei 75 % r. F. – Tropfen spreitet sofort nach dem Kontakt mit der Probenoberfläche.

5.8 Kapillares Aufsaugen einzelner Wassertropfen

Zur weiteren Kontrolle einer Befüllung der Kapillarporen mit Epoxidharz wurde ein Wassertropfen ($V_{\text{soll}} = 3 \mu\text{l}$) jeweils auf eine unbefüllte und mit Epoxidharz befüllte Zementsteinprobe gesetzt und seine Volumen- und Kontaktwinkeländerung mit dem Kontaktwinkelmessgerät (Kapitel 4.8) zeitabhängig erfasst. Diese Versuche erfolgten mit $w/z = 0,50$ bei 75 % r. F. und $22,5 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Abbildung 31 zeigt die Tropfenvolumina in Abhängigkeit der Zeit. Auf beiden Probenoberflächen nimmt das Tropfenvolumen ab, auf der Oberfläche mit Epoxidharz um den Faktor $\sim 2,0$ langsamer als auf derjenigen ohne Epoxidharz. Es ist davon auszugehen, dass das Tropfenvolumen auf der Oberfläche mit Epoxidharz größtenteils durch Verdampfung abnimmt, während der Tropfen auf der Oberfläche ohne Epoxidharz zusätzlich kapillar aufgesaugt wird. Die Kapillarporen sind zu einem relevanten Anteil durch Epoxidharz verschlossen. Aus einer linearen Interpolation resultiert eine Verdunstungsrate von $\sim 7,34 \cdot 10^{-9} \text{ l/s}$ und eine kapillare Aufsaugrate der Probe ohne Epoxidharz von $\sim 7,38 \cdot 10^{-9} \text{ l/s}$. Eine lineare Extrapolation auf den initialen Zeitpunkt t_0 liefert mit jeweils 2,91 und 2,85 μl Tropfenvolumina nahe am Sollwert von 3 μl (Abbildung 31).

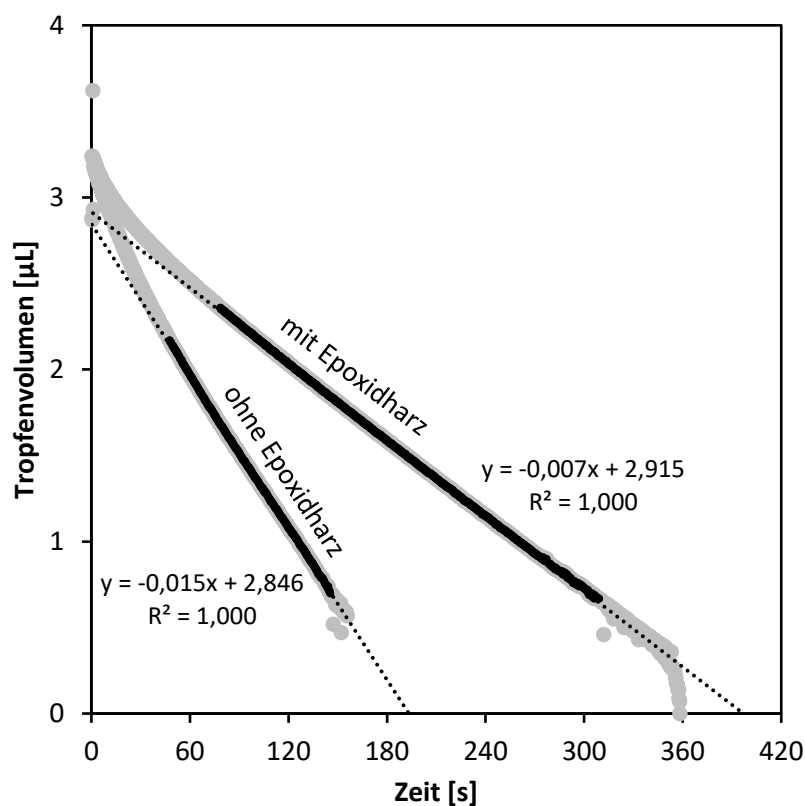


Abbildung 31: Zeitabhängige Volumenänderung von Wassertropfen auf Zementstein, jeweils ohne und mit Epoxidharz ($w/z = 0,50$; 75 % r. F.; $T = 22,5 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$).

Abbildung 32 zeigt die entsprechenden Kontaktwinkel in Abhängigkeit der Zeit. Durch eine Befüllung des Zementsteins mit Epoxidharz kann die Abnahme des Kontaktwinkels verlangsamt werden. Auf der Oberfläche mit Epoxidharz nimmt der Kontaktwinkel um den Faktor $\sim 2,3$ langsamer ab als auf derjenigen ohne Epoxidharz. Ursächlich dafür sind Pinning-Effekte. Nimmt das Tropfenvolumen ab, während die Kontaktlinie auf der Probenoberfläche fixiert ist (vgl. Kapitel 2.3), so wird der Kontaktwinkel kleiner. Feine Ausschläge in den Messfunktionen deuten darauf hin, dass die Kontaktlinie nicht vollständig fixiert ist, sondern immer wieder kleinere Energiebarrieren überwindet. Ein zweiter Effekt, der eine Abnahme des Kontaktwinkels zur Folge hat, könnte der von Ishino & Okumura [63] beschriebene Benetzungsübergang sein. Die Kapillarporen unterhalb des Tropfens sind zunächst mit Luft befüllt (Cassie-Baxter-Zustand) und werden zeitverzögert mit Wasser befüllt (Cassie-Zustand). Da die Adhäsionsenergie zwischen dem Tropfen und der darunter in den Poren eingeschlossenen Luft kleiner ist als zwischen dem Tropfen und dem in die Poren eingedrungenen Wasser, nimmt der Kontaktwinkel zeitabhängig ab (s. Kapitel 2.3). Dieser Effekt wird in Gleichung (62) durch den Sättigungsgrad s berücksichtigt.

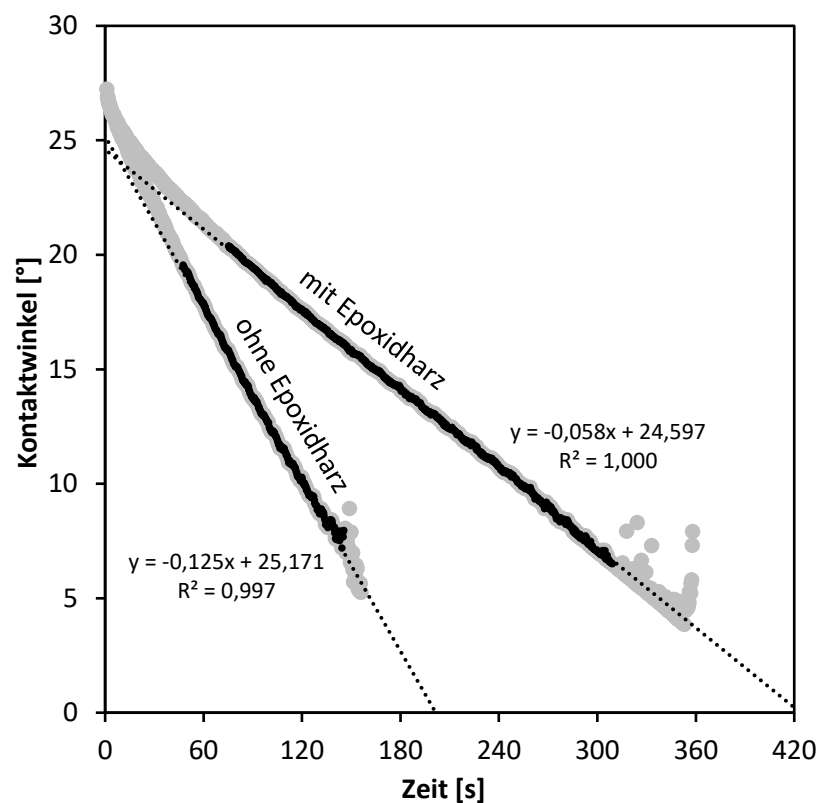


Abbildung 32: Zeitabhängige Kontaktwinkeländerung von Wassertropfen auf Zementstein, jeweils ohne und mit Epoxidharz ($w/z = 0,50$; 75 % r. F.; $T = 22,5 \pm 0,5$ °C).

Abbildung 32 legt nahe, dass eine lineare Extrapolation auf den initialen Zeitpunkt t_0 , d. h. auf den Beginn der Messung, bei dem der Tropfen das Substrat erstmals berührt, geeignet ist, um Gleichgewichtskontaktwinkel (s. Kapitel 2.3) anzunähern. Diese Methode liefert mit jeweils $25,2^\circ$ ohne Epoxidharz und $24,6^\circ$ mit Epoxidharz Kontaktwinkel im Bereich von Literaturwerten. So betragen z. B. die Kontaktwinkel von Wasser auf Zementstein nach Tian [162] $24,6^\circ$ (Thin-Layer-Wicking-Methode) und nach Brand [92] $25 \pm 1,4^\circ$ (Sessile-Drop-Methode). Auch Brand extrapolierte die Kontaktwinkel auf den initialen Zeitpunkt t_0 . Alternativ können Kontaktwinkel direkt abgelesen werden, nachdem eine anfängliche instabile Phase überwunden wurde, d. h. vorliegend etwa 15 Sekunden nach dem initialen Kontakt. Die Kontaktwinkel betragen zu diesem Zeitpunkt $24,3^\circ$ ohne Epoxidharz und $24,9^\circ$ mit Epoxidharz. Die Abweichungen von jeweils $0,9^\circ$ und $0,3^\circ$ von den durch Extrapolation erhaltenen Werten erscheinen in Anbetracht üblicher Messwertstreuungen vernachlässigbar. Eine Zusammenfassung der Messwerte zeigt Tabelle 8. Dass der initiale Kontaktwinkel auf der Probe ohne Epoxidharz größer ist als auf derjenigen mit Epoxidharz ist darauf zurückzuführen, dass initial Luft in den offenen Poren eingeschlossen wird (Kapitel 6.2.4).

	lin. extrapoliert auf den initialen Zeitpunkt t_0	abgelesen nach 15 Sekunden	Literatur
ohne Epoxidharz	$25,2^\circ$	$24,3^\circ$	$24,3^\circ$ [162]
mit Epoxidharz	$24,6^\circ$	$24,9^\circ$	$25 \pm 1,4^\circ$ [92]

Tabelle 8: Initiale Kontaktwinkel von Wasser auf Zementstein, jeweils ohne und mit Epoxidharz (w/z = 0,50; 75 %; r. F.; $22,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$).

Die Möglichkeit, Gleichgewichtskontaktwinkel mit einer einzigen Messung zu einem festgelegten Zeitpunkt nach dem initialen Tropfenkontakt zu bestimmen, ist aus versuchspraktischer Sicht attraktiv, da (i) kürzere Messzeiten als für eine lineare Extrapolation erforderlich sind und (ii) Gleichgewichtskontaktwinkel mit einfachsten Mitteln wie z. B. einer Digitalkamera mit Makroobjektiv bestimmt werden können, ohne zeitabhängige Bildserien anfertigen und auswerten zu müssen. In dieser Arbeit wurden die Kontaktwinkel zeitabhängig bestimmt, jedoch für jede Testlösung zu einer definierten Zeit nach dem initialen Tropfenkontakt abgelesen (Diiodmethan nach 14 s, Ethylenglycol nach 8 s, Glycerin nach 10 s). Die Festlegung dieser Zeitpunkte erfolgte auf Grundlage der jeweiligen zeitabhängigen Kontaktwinkelverläufe (Kapitel 5.9).

5.9 Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen (CAM)

Die Kontaktwinkel von Diiodmethan sind in den ersten Sekunden von Stick-Slip-Effekten geprägt (Abbildung 33). Anschließend erreichen sie einen stabilen, annähernd konstanten Zustand. Auffällig ist, dass eine Messung bei ~100 % r. F. Ausschläge über die gesamte Messdauer aufweist. Als Ursache hierfür wurden auskondensierte Wassertropfen auf der Probenoberfläche identifiziert. Die Absolutwerte dieser Messung liegen in der Größenordnung einer Vergleichsmessung, in der keine Wassertropfen auf der Probenoberfläche sichtbar waren. Es wurde festgestellt, dass sich Diiodmethantropfen im Unterschied zu solchen aus Glycerin oder Ethylenglycol nicht mit Wassertropfen vermischen, sondern neue Grenzflächen zu den Wassertropfen bilden. Die Ablesung der Kontaktwinkel erfolgte jeweils 14 Sekunden nach dem initialen Tropfenkontakt. Eine Ausnahme ergab sich bei einer Messung bei 33 % r. F. Da die Kontaktlinie in diesem Fall auf eine Energiebarriere stieß, wurde der Kontaktwinkel dort bereits nach 4 Sekunden abgelesen.

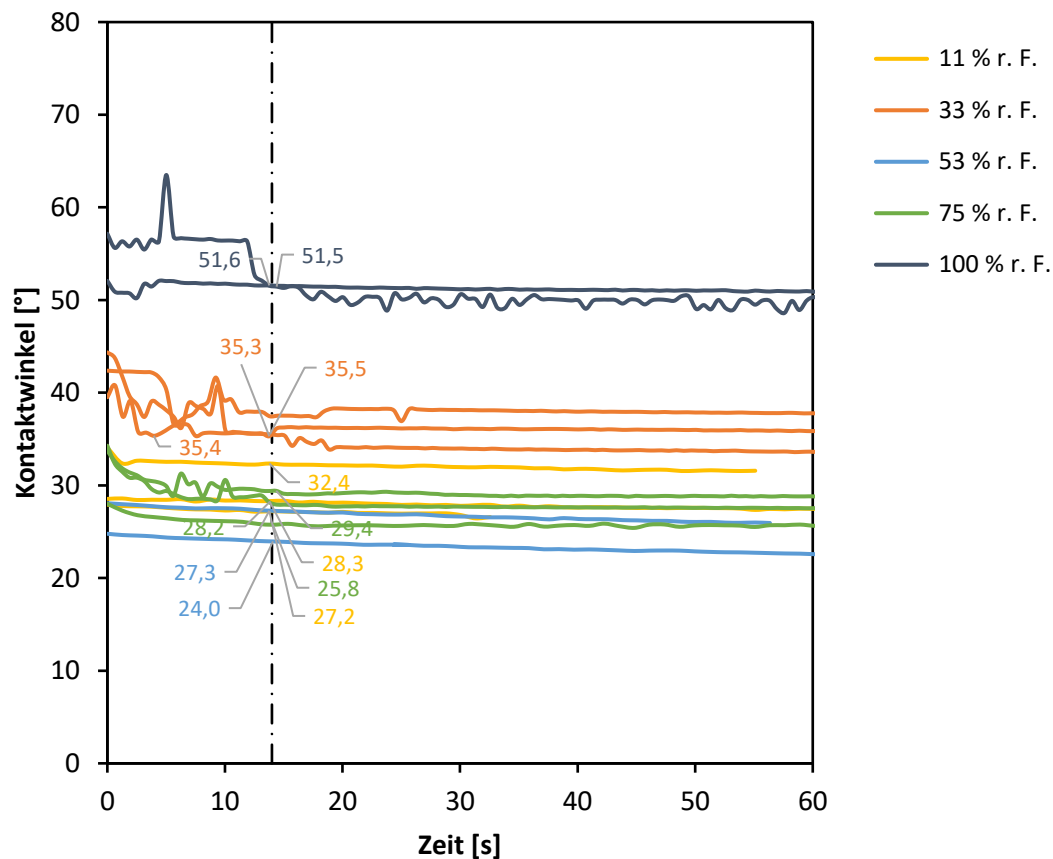


Abbildung 33: Gemessene Kontaktwinkel von Diiodmethan [°] auf mit Epoxidharz befülltem Zementstein ($w/z = 0,40$) bei variablen relativen Feuchten in Abhängigkeit der Zeit.

Die Kontaktwinkel von Glycerin variieren signifikant in Abhängigkeit der relativen Feuchte und lassen sich gut reproduzieren (Abbildung 34). Bei 75 % r. F. nehmen sie innerhalb der ersten 10 bis 30 Sekunden stark ab. Offenbar tendieren sie bei dieser relativen Feuchte zu sehr kleinen Werten oder einem verzögerten Spreiten. Die Ursache für diese Verzögerung ist in der hohen dynamischen Viskosität von Glycerin zu sehen (s. Tabelle 4), die bewirkt, dass Energiebarrieren nur langsam überwunden werden. Es sei darauf hingewiesen, dass berechnete Oberflächenenergie-Komponenten robust auf Messwertstreuungen in einem Bereich kleiner Kontaktwinkel reagieren, wie später in diesem Kapitel gezeigt wird. Daher ist es unwesentlich, ob für 75 % r. F. die im Diagramm angegebenen Werte oder pauschal der Winkel einer spreitenden Flüssigkeit von 0° in die Berechnung nach Gleichung (49) implementiert werden. Die Ablesung der Kontaktwinkel erfolgte jeweils 8 Sekunden nach dem initialen Tropfenkontakt. Ausnahmen ergaben sich jeweils bei einer Messung bei 75 und 100 % r. F., da Energiebarrieren verzögert überwunden wurden.

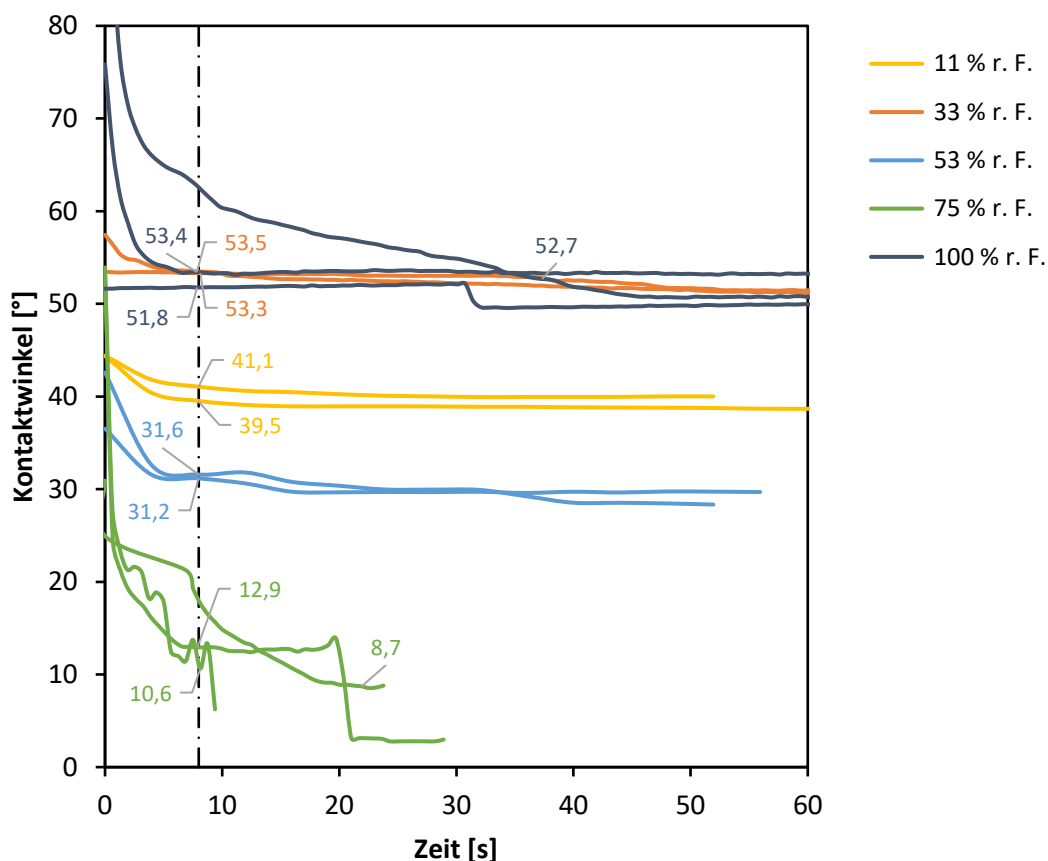


Abbildung 34: Gemessene Kontaktwinkel von Glycerin [°] auf mit Epoxidharz befülltem Zementstein ($w/z = 0,40$) bei variablen relativen Feuchten in Abhängigkeit der Zeit.

Die Kontaktwinkel von Ethylenglycol wurden lediglich für 33, 75 und ~100 % r. F. bestimmt (Abbildung 35). Auf weitere Versuche mit dieser Testlösung wurde verzichtet, da bereits früh absehbar war, dass die Säure-Komponente der freien Oberflächenenergie von Zementstein vernachlässigt werden konnte und in der Folge zwei Testlösungen ausreichten, um die übrigen beiden Oberflächenenergie-Komponenten zu berechnen (Kapitel 6.2.2). Zudem lieferten Diiodmethan und Glycerin qualitativ hochwertigere Messergebnisse mit geringeren Streuungen als Ethylenglycol. Möglicherweise ist dies durch eine ausgeprägte Hygroskopizität von Ethylenglycol begründet, die sich teilweise in einer zeitabhängigen Zunahme der Kontaktwinkel niederschlug. Insbesondere bei ~100 % r. F. wurde daher eine zügige Tropfendosierung und -aufnahme erforderlich. Die Ablesung der Kontaktwinkel erfolgte jeweils 10 Sekunden nach dem initialen Tropfenkontakt. Eine Ausnahme ergab sich bei zwei Messungen bei 75 % r. F. Die für Ethylenglycol gemessenen Werte wurden aufgrund ihrer starken Streuung lediglich zur Kontrolle der Ergebnisse herangezogen.

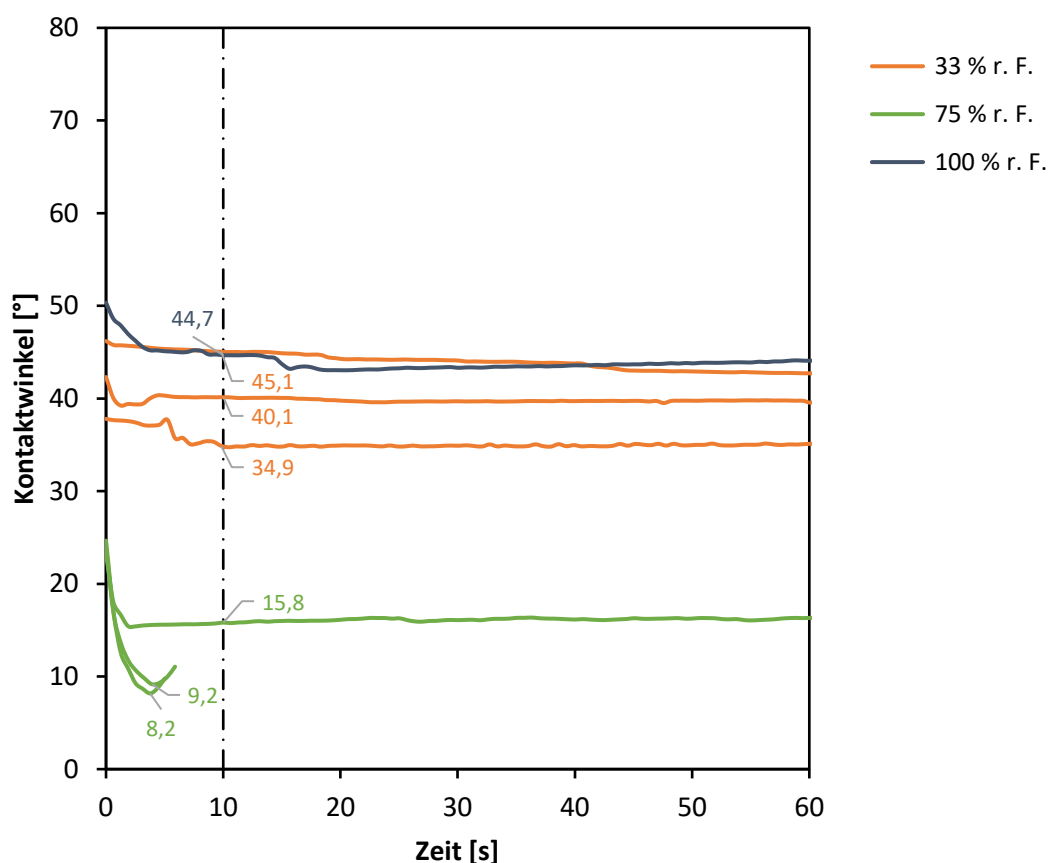


Abbildung 35: Gemessene Kontaktwinkel von Ethylenglycol [°] auf mit Epoxidharz befülltem Zementstein ($w/z = 0,40$) bei variablen relativen Feuchten in Abhängigkeit der Zeit.

Die maßgeblichen, für die Berechnung verwendeten Kontaktwinkel sind in Tabelle 9 zusammengestellt, alle übrigen Kontaktwinkel sind in Anhang A2 gelistet. Es wurden drei Messungen je Testlösung und relativer Feuchte durchgeführt. Auf Grundlage der Kontaktwinkel wurden mit Gleichung (22) Adhäsionsenergien berechnet (Tabelle 10). Anschließend wurden diejenigen Kontaktwinkel gestrichen, d. h. von einer weiteren Auswertung exkludiert, deren Adhäsionsenergien um mehr als 2 % vom jeweiligen Mittelwert einer Messreihe abwichen.

11 % r. F. w/z = 0,40	33 % r. F.		53 % r. F. w/z = 0,40	75% % r. F.		100 % r. F.	
	w/z = 0,40	Epoxid		w/z = 0,40	w/z = 0,50	w/z = 0,40	Epoxid
Diiodmethan							
32,4	35,4		32,7	25,8	35,8	51,6	
27,2	35,3	44,9	24,0	28,2	35,1	51,6	45,1
28,3	35,5		27,3	29,4	36,8	64,5	
Glycerin							
50,0	47,6		31,6	12,9	11,2	51,8	
39,5	53,3	77,2	31,2	10,6	10,3	52,7	79,6
41,1	53,5		46,1	8,7	9,9	53,4	
Ethylenglycol							
	40,1			15,8	0,0	44,7	
[-]	34,9	51,5	[-]	9,2	0,0	35,8	54,0
	45,1			8,2	0,0	35,7	

Tabelle 9: Kontaktwinkel [°] der Testlösungen auf mit Epoxidharz befülltem Zementstein bzw. reinem Epoxidharz in Abhängigkeit der relativen Feuchte und des w/z-Werts.

11 % r. F. w/z = 0,40	33 % r. F.		53 % r. F. w/z = 0,40	75 % r. F.		100 % r. F.	
	w/z = 0,40	Epoxid		w/z = 0,40	w/z = 0,50	w/z = 0,40	Epoxid
Diiodmethan							
93,7	92,2		93,5	96,5	92,0	82,4	
96,0	92,3	86,8	97,2	95,6	92,4	82,4	86,7
95,5	92,2		95,9	95,1	91,5	72,7	
Glycerin							
104,3	106,3		117,6	125,4	125,8	102,8	
112,5	101,4	77,6	117,8	125,9	126,0	102,0	75,0
111,4	101,3		124,5	126,3	126,1	101,4	
Ethylenglycol							
	84,7			94,2	96,0	82,1	
[-]	87,4	77,9	[-]	95,4	96,0	86,9	76,2
	81,9			95,5	96,0	87,0	

Tabelle 10: Auf Grundlage der Kontaktwinkel berechnete Adhäsionsenergien [mJ/m²] zwischen den Testlösungen und mit Epoxidharz befülltem Zementstein bzw. reinem Epoxidharz.

Wie aus Tabelle 9 f. hervorgeht, reagiert die berechnete Adhäsionsenergie im Bereich kleiner Kontaktwinkel robust auf Kontaktwinkelstreuungen. So resultieren z. B. aus den stark streuenden Kontaktwinkeln bei der Verwendung von Ethylenglycol bei 75 % r. F. und $w/z = 0,40$ ($15,8^\circ$, $9,2^\circ$, $8,2^\circ$) wesentlich schwächer streuende Adhäsionsenergien ($94,2 \text{ mJ/m}^2$, $95,4 \text{ mJ/m}^2$, $95,5 \text{ mJ/m}^2$). Sollen Adhäsionsenergien auf der Grundlage von Kontaktwinkeln berechnet werden, so sind Streuungen der Kontaktwinkel in einem Bereich $< 20^\circ$ vernachlässigbar, da die Kontaktwinkel bei der Berechnung nach Gleichung (22) in eine Cosinusfunktion eingehen und diese im Bereich kleiner Kontaktwinkel eine geringe Steigung aufweist (Abbildung 36). Im Umkehrschluss unterliegen die Kontaktwinkel in diesem Bereich auch bei sorgfältiger Probenpräparation und Versuchsdurchführung einer stärkeren Streuung. Bei einem auf Zementstein gemessenen Kontaktwinkel von $< 10^\circ$ z. B. ist nicht auszuschließen, dass der Young-Kontaktwinkel eigentlich 0° beträgt und der Tropfen lediglich durch Pinning-Effekte an einem Spreiten gehindert wurde.

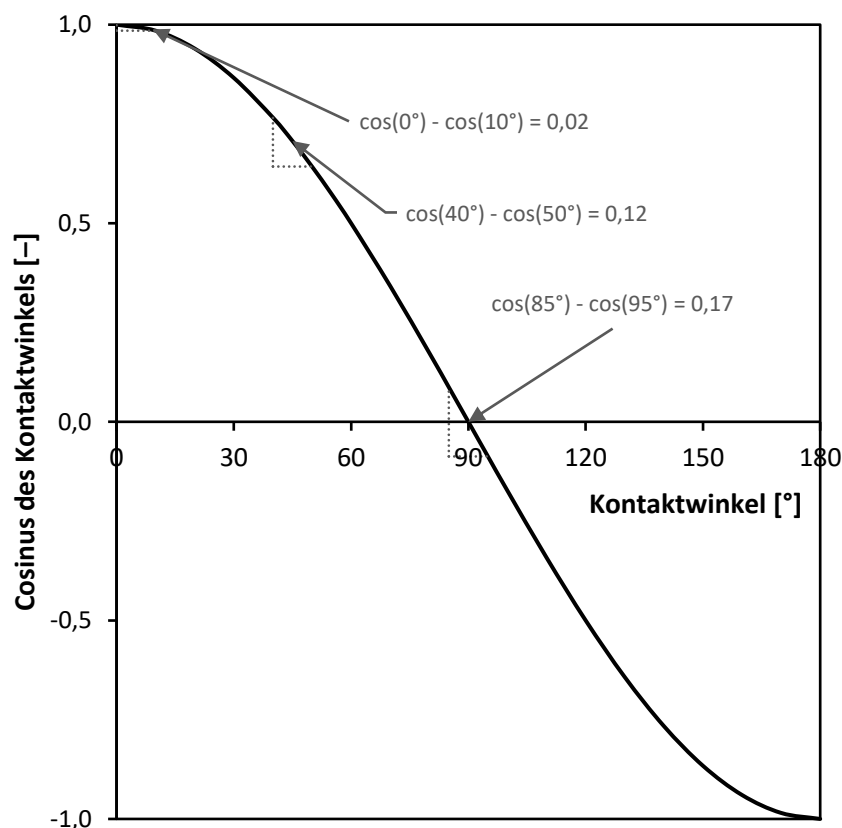


Abbildung 36: Einfluss von Kontaktwinkelabweichungen auf den Cosinus des Kontaktwinkels; im Bereich kleiner Kontaktwinkel verhalten sich Adhäsionsenergien und Oberflächenenergie-Komponenten trotz signifikanter Kontaktwinkelstreuungen relativ robust.

Abbildung 37 stellt die Kontaktwinkel der drei Testlösungen jeweils in Abhängigkeit der relativen Feuchte dar. Eine Interpolation der Messpunkte erfolgte vereinfacht durch Polynome vierten Grades. Alle Testlösungen liefern doppelt gekrümmte Funktionen mit einem Maximum bei $\sim 25\%$ r. F. und einem Minimum zwischen 60 und 80% r. F. In der Literatur wurde dieser signifikante Einfluss der relativen Feuchte auf Kontaktwinkel bisher nicht beschrieben. Dass die relative Feuchte in diesem Kontext bisher keine Beachtung fand, erklärt möglicherweise die starken Streuungen von Kontaktwinkeln in der Literatur (s. Kapitel 2.5). Der größere Kontaktwinkel von Diiodmethan bei $w/z = 0,50$ im Vergleich zu $w/z = 0,40$ (s. Abbildung 37) lässt sich durch einen höheren Anteil von mit Epoxidharz befüllten Poren an der Probenoberfläche erklären. Der kleinere Kontaktwinkel von Ethylenglycol bei $w/z = 0,50$ im Vergleich zu $w/z = 0,40$ hat auf die berechnete Adhäsionsenergie keinen relevanten Einfluss, da die Berechnung im Bereich kleiner Kontaktwinkel robust ist, wie bereits erläutert wurde (Abbildung 36) und wie die auf dieser Grundlage berechneten Adhäsionsenergien (Abbildung 38) bestätigen. Umgekehrt ist in diesem Kontaktwinkelbereich auch bei einer sorgfältigen Probenpräparation eine größere Messwertstreuung zu erwarten.

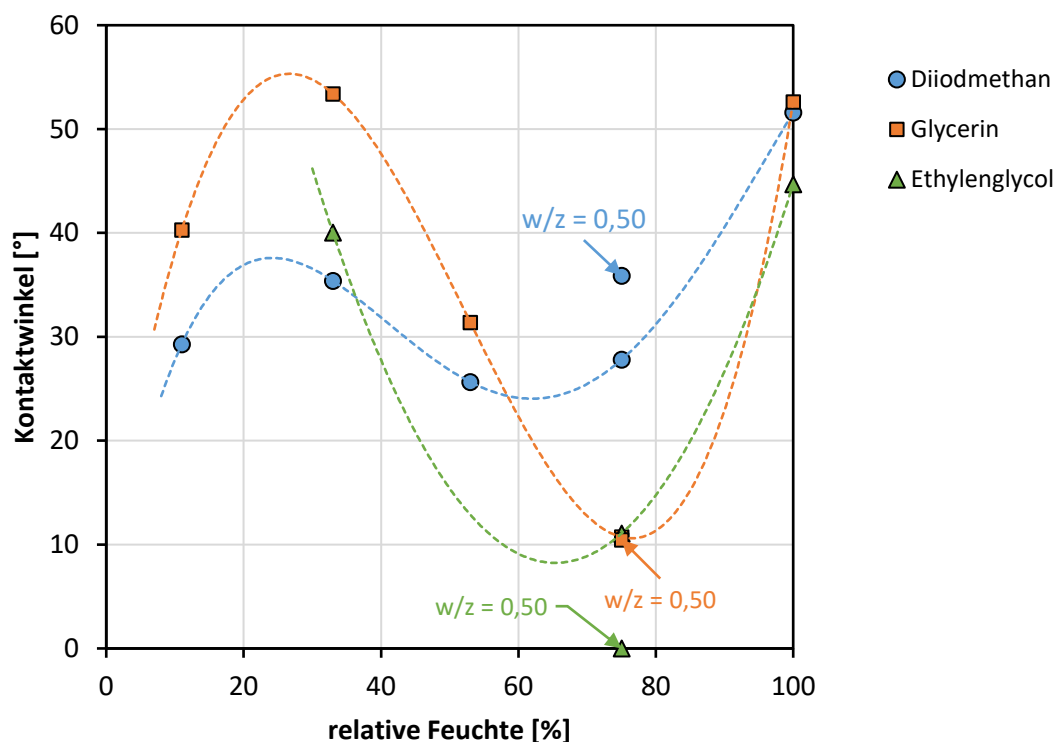


Abbildung 37: Gemessene Kontaktwinkel [°] der Testlösungen auf mit Epoxidharz befülltem Zementstein in Abhängigkeit der relativen Feuchte.

Abbildung 38 stellt die Adhäsionsenergien zwischen den drei Testlösungen und dem mit Epoxidharz befüllten Zementstein jeweils in Abhängigkeit der relativen Feuchte dar. Die Berechnung der Adhäsionsenergie erfolgte auf Grundlage der Kontaktwinkel aus Tabelle 9 mit Gleichung (22). Auch hier wurden die Werte durch Polynome vierten Grades interpoliert. Wie zu erwarten, verhalten sich die Funktionen umgekehrt zu den Kontaktwinkeln (vgl. Abbildung 37). Bei 25 % r. F. weisen sie Minima und zwischen 60 und 80 % r. F. Maxima auf. Ein w/z-Wert von 0,50 anstelle von 0,40 reduziert die Adhäsionsenergie im Falle des Diiodmethans. Im Falle von Glycerin und Ethylenglycol hingegen ist kein Einfluss des w/z-Werts auf die Adhäsionsenergie feststellbar. Allgemein fällt auf, dass Glycerin unter den verwendeten Testlösungen die stärksten Adhäsionsenergien erzielt. Gleichzeitig stellt Glycerin den stärksten Elektronenakzeptor dar (s. Tabelle 4), sodass hieraus auf eine prädominante Base-Komponente der Zementsteinoberfläche geschlossen werden kann. Letzteres wurde in der Literatur bereits auf der Grundlage von IGC-Messungen beschrieben (Kapitel 2.5) und ist in Anbetracht eines pH-Werts von $\sim 13,1$ der Porenlösung zu erwarten. Nicht beschrieben – mit Ausnahme der IGC-Untersuchungen von Adolphs [25] – wurde in der Literatur bisher der signifikante Einfluss der relativen Feuchte auf die Säure-Base-Interaktion.

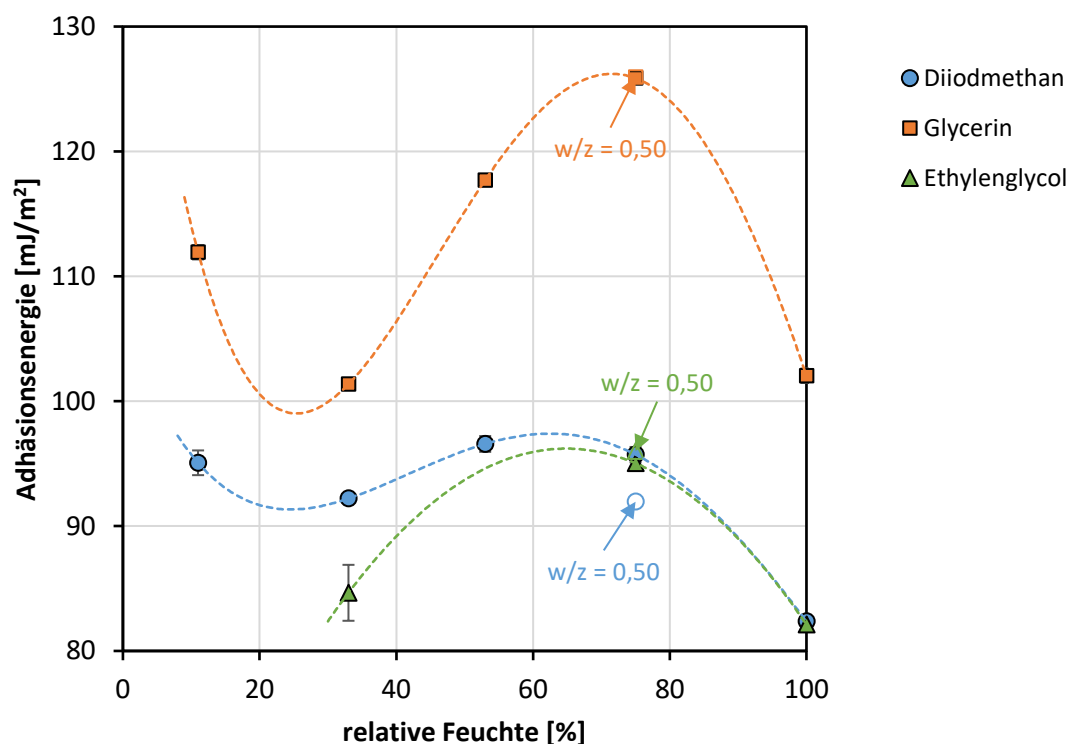


Abbildung 38: Auf Grundlage der Kontaktwinkel berechnete Adhäsionsenergien [mJ/m²] zwischen den Testlösungen und mit Epoxidharz befülltem Zementstein.

Abbildung 39 zeigt die Aufnahme eines Ethylenglycol-Tropfens am Kanülenausgang des Kontaktwinkelmessgerätes. Im linken Bild befindet sich der Tropfen am oberen Rand der Klimazelle, im rechten Bild knapp über der Probenoberfläche. Es ist erkennbar, dass sich der Tropfen bei einer Annäherung an die Probenoberfläche vertikal streckt. Bei einer anschließenden Vergrößerung des Abstands zur Probenoberfläche nimmt er seine ursprüngliche Geometrie wieder ein, d. h. es existiert eine Wechselwirkung elektrostatischer Natur, die über makroskopische Entfernungen hinweg wirkt. Besonders deutlich ist dieser Effekt bei der Verwendung von Ethylenglycol ausgeprägt, da diese Testlösung die kleinste freie Oberflächenenergie unter den verwendeten Testlösungen aufweist und sich daher die Tropfenkontur mit dem geringsten Energieaufwand modifizieren lässt. Bei anderen relativen Feuchten ist der Effekt der Tropfenverformung schwächer ausgeprägt oder nicht sichtbar. Dies steht in Konsens mit der Beobachtung, dass Phenolphthalein bei 75 % r. F. auf den Probenoberflächen spreitet, nicht jedoch bei 33 % r. F. (Abbildung 30). Hiermit können möglicherweise baupraktische Phänomene erklärt werden, z. B. dass sich Schimmel auf Beton erst ab 70 bis 80 % r. F. bildet. Die Ergebnisse dieser Arbeit deuten darauf hin, dass in diesem Feuchtebereich verstärkt Sporen, Aerosole und Staubpartikel aus der Luft von Betonoberflächen angezogen und darauf adsorbiert werden und somit ein Nährsubstrat bereitstellen.

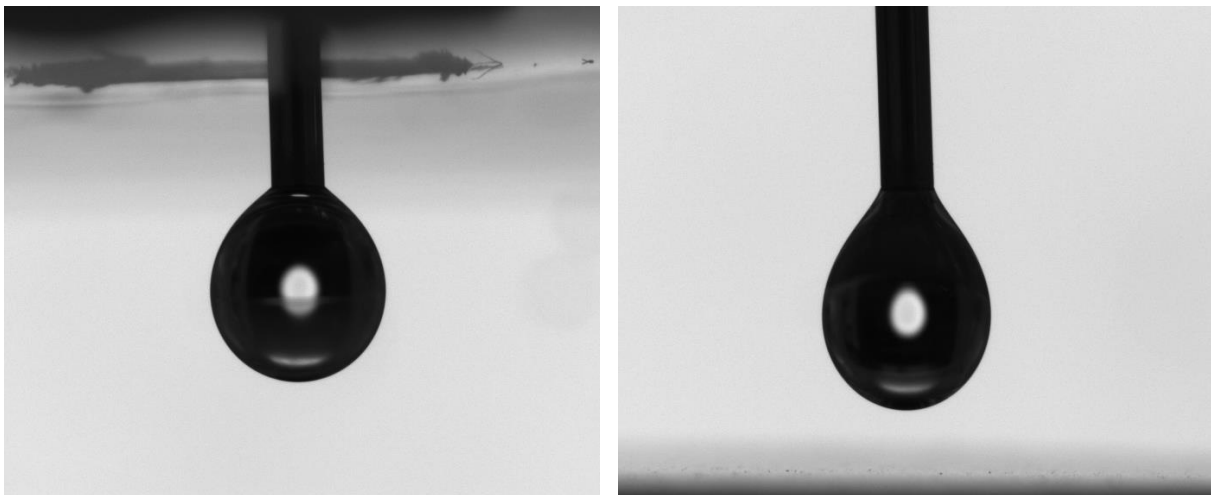


Abbildung 39: Tropfenverformung bei einer Annäherung von Ethylenglycol an eine Zementsteinoberfläche bei 75 % r. F.; *links*: Der Tropfen befindet sich an der Oberseite der Klimazelle; *rechts*: Der Tropfen befindet sich knapp über der Probenoberfläche.

6 Auswertung und Diskussion

6.1 Oberflächenenergie-Komponenten von Zementstein

Eine Kenntnis der Oberflächenenergie-Komponenten von Zementstein im Sinne der vOCG-Theorie (Kapitel 2.4) wird benötigt, um die Adhäsionsenergie zwischen Zementstein und variablen Flüssigkeiten sowie daraus resultierende Gleichgewichts-Kontaktwinkel mit den Gleichungen (48) und (49) berechnen zu können. Diese Gleichungen wurden in dieser Arbeit auf Grundlage der Komponententheorie von van Oss, Chaudhury und Good [1] unter Einbezug des Wenzel-Modells [2] und des Cassie-Modells [3] hergeleitet (Kapitel 3.1). Eingangswerte für die Berechnung sind die Mittelwerte der feuchteabhängig gemessenen Kontaktwinkel (Tabelle 9) sowie die mittels Atomkraftmikroskopie bestimmte Rauigkeit der Probenoberflächen (Kapitel 5.5) und der aus den Ergebnissen der Quecksilberdruckporosimetrie abgeleitete Anteil von Epoxidharz an den Probenoberflächen (Tabelle 7). Oberflächenenergie-Komponenten, die auf dieser Grundlage bestimmt werden, beziehen sich jeweils auf die Zementstein-Komponente der Oberfläche inklusive der darin enthaltenen Gelporen und exklusive des Epoxidharz-Anteils.

Die Kontaktwinkelmessungen erfolgten zunächst bei 33, 75 und ~ 100 % r. F. mit drei Testlösungen (Diiodmethan, Glycerin, Ethylenglycol) und später ergänzend bei 11 und 53 % r. F. mit zwei Testlösungen (Diiodmethan, Glycerin). Daher basieren die berechneten Oberflächenenergie-Komponenten abhängig von der relativen Feuchte auf den Kontaktwinkeln jeweils dreier oder zweier Testlösungen. In Kapitel 6.2.2 wird gezeigt, dass die Wahl von zwei anstelle von drei Testlösungen keinen relevanten Einfluss auf die berechneten Oberflächenenergie-Komponenten hat. Bei der Verwendung nur zweier Testlösungen ist Gleichung (48) im Allgemeinen nicht lösbar, da diese Gleichung drei Unbekannte enthält. In dieser Arbeit wird vor dem Hintergrund, dass die Säure-Komponente von Zementstein vernachlässigbar klein ist, für den Parameter γ_{cem}^+ der Wert Null eingesetzt und man erhält die vereinfachte Gleichung (50) mit nur noch zwei Unbekannten bzw. nach deren Auflösung die Gleichungen (51) und (52). Dass die Säure-Komponente von Zementstein vernachlässigbar klein ist, resultiert aus den vorangegangenen Messungen mit drei Testlösungen, wie nachfolgend gezeigt und durch Literaturwerte bestätigt wird [92, 101, 103].

Tabelle 11 fasst die Oberflächenenergie-Komponenten von Zementstein und Epoxidharz in Abhängigkeit der relativen Feuchte zusammen. Epoxidharz weist jeweils bei 33 und 100 % r. F. nahezu identische Werte auf. Dies bestätigt, dass es sich um eine niedrigerenergetische Oberfläche handelt, auf der kein Wasser aus der Dampfphase adsorbiert wird und folglich kein Filmdruck auftritt. Die Lifshitz-van-der-Waals-Komponente beträgt $\sim 37,0$ mJ/m² und die Säure- und Base-Komponente sind mit jeweils $< 0,2$ mJ/m² vernachlässigbar. Literaturwerte für die Lifshitz-van-der-Waals-Komponente von Epoxidharz betragen bei Raumtemperatur 32,6 mJ/m² nach Wu [163], 42,6 mJ/m² nach Berger [164], 32,6 mJ/m² nach Occhiello et al. [165], 37,2 mJ/m² nach Comyn [166] und 36,7 mJ/m² nach Ilango et al. [101]. Literaturwerte der Säure- und -Base-Komponente streuen stark. Lediglich nach Berger beträgt die polare Komponente 0 mJ/m². Eine potenzielle Ursache für die Streuung der Literaturwerte ist, dass unterschiedliche Epoxidharze betrachtet wurden.

Die freie Oberflächenenergie von Zementstein ist durch eine prädominante Lifshitz-van-der-Waals-Komponente in Kombination mit einer ausgeprägten Base-Komponente charakterisiert. Beide Größen variieren signifikant in Abhängigkeit der relativen Feuchte. Die Säure-Komponente weist bei allen Messungen in dieser Arbeit Werte $< 0,2$ mJ/m² auf. Literaturwerte, die auf Kontaktwinkelmessungen basieren, bestätigen dieses Ergebnis, so z. B. 0,003 mJ/m² nach Brand [92] und 0,18 mJ/m² nach Ilango et al. [101]. Zusätzlich wird die Qualität der Messwerte in dieser Arbeit dadurch bestätigt, dass die Säure-Komponente unabhängig von der relativen Feuchte vernachlässigbar klein ist. Auch für die Base-Komponente stellt dies eine Kontrolle dar, da die Säure- und die Base-Komponente in Gleichung (48) rechnerisch miteinander verknüpft sind.

11 % r. F. w/z = 0,40	33 % r. F. w/z = 0,40		53 % r. F. w/z = 0,40	75 % r. F. w/z = 0,40 w/z = 0,50		~100 % r. F. w/z = 0,40	
		Epoxid					Epoxid
Lifshitz-van-der-Waals-Komponente γ_{cem}^{LW}							
45,4	42,2	37,1	47,0	46,1	41,5	32,2	37,0
Base-Komponente γ_{cem}^-							
13,4	6,6	0,1	17,4	23,3	29,8	11,5	0,0
Säure-Komponente γ_{cem}^+							
[0]	0,1	0,2	[0]	0,4	1,0	0,5	0,1

Tabelle 11: Experimentell bestimmte Oberflächenenergie-Komponenten [mJ/m²] von Zementstein und Epoxidharz, jeweils in Abhängigkeit der relativen Feuchte und des w/z-Werts. Bei den Werten in eckigen Klammern handelt es sich um Annahmen.

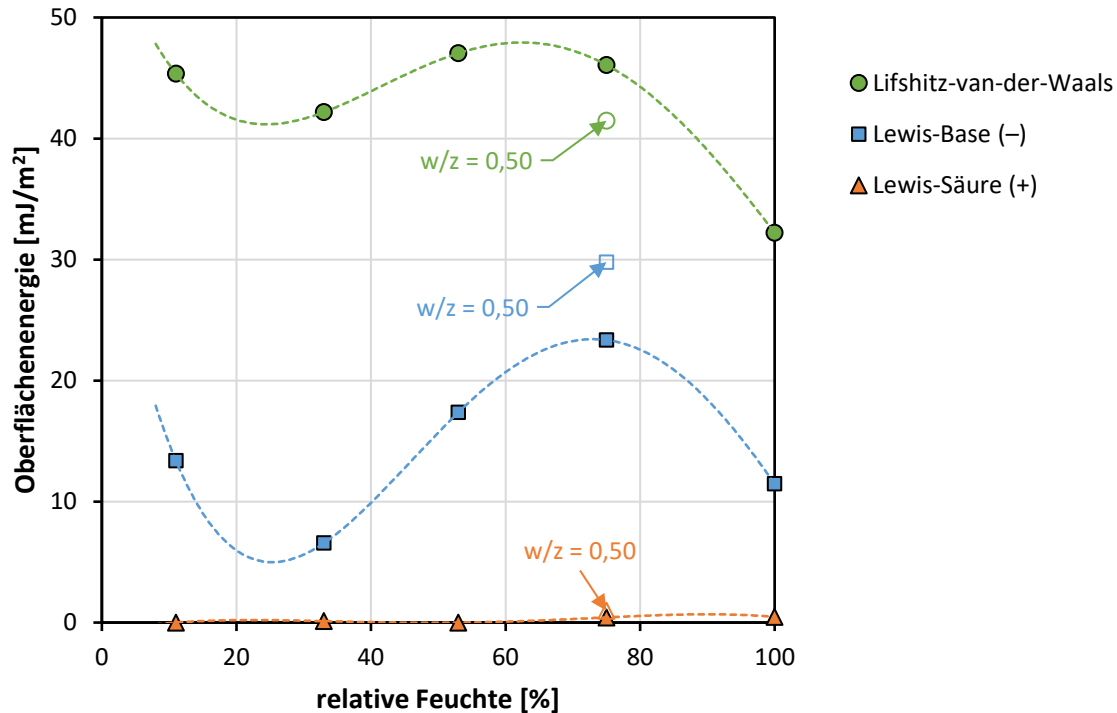


Abbildung 40: Experimentell bestimmte Oberflächenenergie-Komponenten von Zementstein in Abhängigkeit der relativen Feuchte und des w/z -Werts.

Die Abnahme der freien Oberflächenenergie während einer Wasserdampfsorption zwischen 0 und ~25 % r. F. basiert primär auf einer Monolayer-Adsorption von Wassermolekülen und einer damit einhergehenden Zunahme des Filmdrucks (vgl. Kapitel 2.1). Dass die Monolayer-Adsorption bei ~25 % r. F. abgeschlossen ist und die C-S-H-Interlayerporen bei dieser Feuchte gerade vollständig mit Wasser gesättigt sind, wird u. a. durch ^1H NMR-Messungen von Muller [133] bestätigt. Zusätzlich kommen in diesem Feuchtebereich morphologische Aspekte zum Tragen. Infolge des ansteigenden Filmdrucks expandiert das C-S-H-Gel und hierdurch verändert sich die Probenoberfläche von grob- zu feinkörnig, wie Yang et al. [149] mittels AFM identifizierten. Eine Abnahme der Probenoberfläche wiederum korreliert entsprechend der Wenzel-Gleichung (23) mit einem zunehmenden Kontaktwinkel und in der Folge mit einer Reduzierung der gemessenen freien Oberflächenenergie. In diesem Kontext sei darauf hingewiesen, dass der Begriff der freien Oberflächenenergie hier nicht als reiner Materialparameter aufzufassen ist, sondern die Oberflächenmorphologie inkludiert. Eine freie Oberflächenenergie im Sinne eines reinen Materialparameters wäre im Falle von Zementstein weder messbar noch physikalisch sinnvoll, da es sich auf mikroskopischer Größenebene um eine poröse und morphologisch komplexe Struktur handelt.

Zwischen ~25 und 60 bis 80 % r. F. steigt die freie Oberflächenenergie an (Abbildung 40). In diesem Feuchtebereich setzt eine Sekundärlayer-Adsorption von Wassermolekülen ein, die statistisch bei ~75 % r. F. abgeschlossen ist (Kapitel 2.1). Nach den ^1H NMR-Messungen von Muller [133] nimmt die Menge des Wassers in C-S-H-Gelporen ab ~25 % r. F. stark zu, schwächt sich dann allmählich ab und kommt bei 60 bis 80 % r. F. zum Erliegen. Damit einhergehend nimmt die Mobilität der Wassermoleküle zwischen den C-S-H-Interlayerporen und Gelporen zu [134, 143], was sich unter anderem durch ein Maximum des Temperaturexpansionskoeffizienten bei ~72 % r. F. [143] äußert. Korrelierend mit einer zunehmenden Mobilität der Wassermoleküle schreitet die Lösung von Alkalien voran, die während der vorausgegangenen Trocknungsperiode reversibel an C-S-H-Phase angelagert wurden [135–138]. Hierdurch ist der Anstieg der Base-Komponente der freien Oberflächenenergie zu erklären. Eine Erhöhung des w/z-Werts von 0,40 auf 0,50 vergrößert die Gelporosität der Proben in dieser Arbeit von ~9,8 auf 14,3 % (Kapitel 5.6), sodass potenziell mehr Wasser adsorbiert werden kann. In der Folge werden mehr Alkalien gelöst und die Base-Komponente der freien Oberflächenenergie nimmt zu (Abbildung 40). Auch Dong et al. [102] stellten bei einer Erhöhung des w/z-Werts von 0,40 über 0,50 auf 0,60 eine Zunahme der polaren und eine Abnahme der dispersen Komponente der freien Oberflächenenergie fest.

Bei einer Erhöhung der relativen Feuchte über 75 % hinaus setzt eine Multilayer-Adsorption von Wassermolekülen ein (Kapitel 2.1) und Porenlösung kondensiert aus, zunächst in Gelporen und ab etwa 87 bis 90 % r. F. in Kapillarporen [133, 134] (Kapitel 2.6). Damit einhergehend nimmt nach Zhang et al. [150] zwischen 75 und 85 % r. F. der Wasserdampfdiffusionswiderstand des Porengefüges zu und dies hat zur Folge, dass Flüssigkeitstropfen, die während der Kontaktwinkelmessung auf die Probenoberfläche gesetzt werden, nicht mehr in Kapillarporen eindringen. Hieraus folgt entsprechend der Cassie-Baxter-Gleichung (26) eine Zunahme des Kontaktwinkels und eine Abnahme der auf dieser Grundlage berechneten freien Oberflächenenergie. Im Rahmen des experimentellen Teils dieser Arbeit waren die Probenoberflächen bei 100 % r. F. mit einem auskondensierten Wasserfilm bedeckt. Daher standen die für die Kontaktwinkelmessungen verwendeten Testlösungen nicht direkt mit Zementstein, sondern mit Porenlösung in Kontakt und folglich entsprach die gemessene Lifshitz-van-der-Waals-Komponente der freien Oberflächenenergie näherungsweise derjenigen von freiem Wasser. Diese Beobachtung korreliert nicht nur mit Literaturwerten (Kapitel 6.3.1), sondern stimmt auch mit der Theorie überein (Kapitel 2.1).

6.2 Parameterstudien

6.2.1 Verwendung der Oberflächenenergie-Komponenten von van Oss

Für die Berechnung der Oberflächenenergie-Komponenten eines Feststoffes nach Gleichung (48) sind die Oberflächenparameter¹³ der Testlösungen erforderlich. In diesem Kontext wurden die Werte von Della Volpe & Siboni [61] und van Oss [167] verglichen. Tabelle 12 zeigt die mit den entsprechenden Eingangswerten berechneten Oberflächenparameter von Zementstein.

r. F.	$\sqrt{\gamma_{\text{cem}}^{\text{LW}}} / \sqrt{\gamma_{\text{cem}}^+} / \sqrt{\gamma_{\text{cem}}^-}$ berechnet mit den Eingangswerten von...	
	Della Volpe & Siboni [4]	van Oss [167]
11 %	6,7 / [0] / 3,7	6,7 / [0] / 10,0
33 %	6,5 / 0,4 / 2,6	6,5 / 4,6 / -10,1
53 %	6,9 / [0] / 4,2	6,9 / [0] / 11,4
75 %	6,8 / 0,7 / 4,8	6,8 / 10,5 / -25,5
100 %	5,7 / 0,7 / 3,4	5,7 / 6,1 / -13,1

Tabelle 12: Oberflächenparameter von Zementstein $[(\text{mJ}/\text{m}^2)^{1/2}]$, jeweils berechnet mit den Oberflächenparametern der Testlösungen von Della Volpe & Siboni [4] und van Oss [167]. Bei den Werten in eckigen Klammern handelt es sich um Annahmen.

Mit den Eingangswerten von van Oss resultieren signifikant positive Werte für die Wurzeln der Säure-Komponente (Säureparameter) und signifikant negative Werte für die Wurzeln der Base-Komponente (Baseparameter). Zu erwarten wären für Zementstein hingegen Säure-Parameter von annähernd Null und positive Baseparameter. Negative Oberflächenparameter sind physikalisch nicht sinnvoll [4, 92], da sie bedeuteten, dass innerhalb des Zementsteins stärkere abstoßende als anziehende Kräfte wirkten. Die Eingangswerte von Della Volpe & Siboni hingegen liefern – wie für Zementstein zu erwarten ist – für die Säure-Komponente Werte von nahezu Null und für die Base-Komponente signifikant positive Werte. Auf die berechneten Lifshitz-van-der-Waals-Komponenten hat die Wahl der Eingangswerte (Della Volpe & Siboni oder van Oss) keinen Einfluss, da diese nur auf den Kontaktwinkeln des Diiodmethans basieren und sich für diese Testlösung die Oberflächenenergie-Komponenten von Della Volpe & Siboni und van Oss nicht unterscheiden. Es bleibt zu konstatieren, dass die Oberflächenenergie-Komponenten von van Oss im Kontext hochenergetischer, wasserabsorbierender Oberflächen einer Überprüfung bedürfen.

¹³ Dabei handelt es sich um die Wurzeln der entsprechenden Oberflächenenergie-Komponenten.

6.2.2 Verwendung von nur zwei statt drei Testlösungen

Der Aufwand der Probenpräparation kann um ein Drittel reduziert werden, wenn anstelle von drei nur zwei Testlösungen verwendet werden. Hierzu ist es erforderlich, in Gleichung (48) die Säure-Komponente der freien Oberflächenenergie γ^+ gleich Null zu setzen (s. Kapitel 6.1).

Tabelle 13 zeigt die Oberflächenenergie-Komponenten von Zementstein jeweils auf Grundlage der Kontaktwinkel dreier Testlösungen, berechnet mit Gleichung (48) und zweier Testlösungen, berechnet mit Gleichung (50). Eingangswerte für die Berechnung sind die Mittelwerte der feuchteabhängig gemessenen Kontaktwinkel (Tabelle 9) sowie die Rauigkeit der Probenoberflächen (Kapitel 5.5) und Anteil von Epoxidharz an den Probenoberflächen (Tabelle 7). Als Testlösungen dienten im ersten Fall Diiodmethan, Glycerin und Ethylenglycol und im zweiten Fall Diiodmethan und Glycerin. Werte für 11 und 53 % r. F. sind nicht aufgeführt, da die Kontaktwinkelmessungen bei diesen relativen Feuchten nur mit zwei Testlösungen erfolgten.

r. F.	$\gamma_{\text{cem}}^{\text{LW}} / \gamma_{\text{cem}}^+ / \gamma_{\text{cem}}^-$ berechnet auf Grundlage...	
	dreier Testlösungen	zweier Testlösungen
33 %	42,2 / 0,1 / 6,6	42,2 / [0] / 7,5
75 %	46,1 / 0,4 / 23,3	46,1 / [0] / 26,7
100 %	32,2 / 0,5 / 11,5	32,2 / [0] / 14,0

Tabelle 13: Oberflächenenergie-Komponenten von Zementstein [mJ/m^2], jeweils berechnet auf der Grundlage der Kontaktwinkel dreier bzw. zweier Testlösungen. Bei den Werten in eckigen Klammern handelt es sich um Annahmen.

Die Lifshitz-van-der-Waals-Komponenten werden ausschließlich durch die Kontaktwinkel des Diiodmethans bestimmt, da dieses keine amphoteren Charakteristika aufweist [4]. Daher hat die Wahl von zwei anstelle von drei Testlösungen vorliegend keinen Einfluss auf die Lifshitz-van-der-Waals-Komponente der freien Oberflächenenergie des Zementsteins. Die Säure-Komponenten bei der Bestimmung mit drei Testlösungen sind nach Tabelle 13 $\leq 0,5 \text{ mJ}/\text{m}^2$, sodass eine Substitution durch Null adäquat erscheint. Die Base-Komponenten variieren am stärksten in Abhängigkeit der verwendeten Testlösungen. Insgesamt erscheint die Verwendung nur zweier Testlösungen ausreichend, wobei weitere Testlösungen eine Kontrollmöglichkeit bieten. So kann z. B. überprüft werden, ob die Base-Komponente annähernd Null beträgt.

6.2.3 Einfluss der Oberflächenrauigkeit

Kontaktwinkel werden durch die Rauigkeit der Substratoberfläche beeinflusst (Kapitel 2.3), wie z. B. von Bormashenko [7] und Israelachvili [6] diskutiert wird. Ursächlich hierfür sind einerseits Energiebarrieren, die ein Voranschreiten der Kontaktlinie behindern (Pinning-Effekte, Kapitel 2.3) und andererseits die Größe der Kontaktfläche. In diesem Kontext wurden zwei Modelle vorgestellt, das Cassie-Modell, nach dem die Kontaktfläche durch die Rauigkeit reduziert wird, und das Wenzel-Modell, nach dem die Kontaktfläche durch die Rauigkeit vergrößert wird (Kapitel 2.3). In der vorliegenden Arbeit wurde die Rauigkeit mittels Atomkraftmikroskopie bestimmt (Kapitel 4.6) und fand Eingang in die Berechnung der Oberflächenenergie-Komponenten von Zementstein in Gleichung (48), die u. a. auf dem Wenzel-Modell basiert.

Tabelle 14 zeigt die Oberflächenenergie-Komponenten von Zementstein, die jeweils auf Grundlage der gemessenen Rauigkeit ($r = 1,015$) sowie auf Grundlage der theoretischen Annahme einer perfekt ebenen Oberfläche ($r = 1$) berechnet wurden.

r. F.	$\gamma_{\text{cem}}^{\text{LW}} / \gamma_{\text{cem}}^+ / \gamma_{\text{cem}}^-$ berechnet mit ...	
	$r = 1,015$	$r = 1$
11 %	45,4 / [0] / 13,4	46,1 / [0] / 13,5
33 %	42,2 / 0,1 / 6,6	42,9 / 0,1 / 6,6
53 %	47,0 / [0] / 17,4	47,8 / [0] / 17,6
75 %	46,1 / 0,4 / 23,3	46,8 / 0,4 / 23,7
100 %	32,2 / 0,5 / 11,5	32,7 / 0,5 / 11,6

Tabelle 14: Oberflächenenergie-Komponenten von Zementstein [mJ/m^2], jeweils berechnet auf Grundlage der gemessenen Rauigkeit ($r = 1,015$) und einer Vernachlässigung der Rauigkeit ($r = 1$). Bei den Werten in eckigen Klammern handelt es sich um Annahmen.

Aus einem Vergleich der Oberflächenenergie-Komponenten in Tabelle 14 geht hervor, dass die Rauigkeit in dieser Arbeit von sekundärer Bedeutung war und bei einer Politur der Probenoberfläche bis auf Höhenunterschiede von ± 500 nm (vgl. Kapitel 5.5) vernachlässigt werden darf. Ergänzende Kontaktwinkelmessungen auf praxisnahen Mörteln (Kapitel 6.3.2) deuten darauf hin, dass bereits eine manuelle Politur mit Schleifpapier bis 800 Mesh oder der Schnitt mit einem Diamant-Trennblatt die Annahme einer perfekt ebenen Probenoberfläche legitimiert.

6.2.4 Einfluss der Porenbefüllung

Im Modell für die Berechnung der Oberflächenenergie-Komponenten von Zementstein (Kapitel 3.1) wurde angenommen, dass der offene Porenraum vollständig mit Epoxidharz befüllt ist. In realen Systemen hingegen kann der Porenraum nicht vollständig mit Epoxidharz befüllt werden. Epoxidharz dringt abhängig vom erzeugten Unterdruck während der Befüllung nur bis in eine bestimmte Porengröße ein. So ist davon auszugehen, dass C-S-H-Interlayerporen und feine Gelporen unbefüllt bleiben. Weiterhin können geschlossene Poren, die nicht mit anderen Poren verbunden sind, nicht mit Epoxidharz befüllt werden. Solche mit Luft befüllten Poren werden während des Polierens freigelegt. Bringt man eine Testlösung mit einer unvollständig mit Epoxidharz befüllten Oberfläche in Kontakt, so laufen die nachfolgend beschriebenen Schritte ab.

Zwischen der aufgetragenen Testlösung und den nicht mit Epoxidharz befüllten Porenräumen wird initial Luft eingeschlossen. Dabei wirkt ein Überdruck innerhalb der eingeschlossenen Luft dem Eindringen der Testlösung in die Poren entgegen. Gleichzeitig können sich Luftblasen über den Epoxidharz-Komponenten der Oberfläche einlagern. Es gilt temporär das Cassie-Baxter-Modell (Abbildung 5c). Bei der Berechnung der Oberflächenenergie-Komponenten ist folglich in Gleichung (49) für die Kontaktwinkel auf Epoxidharz $\theta_{\text{epo,li}}$ der Wert 180° einzusetzen, d. h. das Epoxidharz wird rechnerisch als Luft aufgefasst. Die auf dieser Grundlage berechneten Oberflächenenergie-Komponenten von Zementstein sind in Tabelle 15 der Spalte „Luft“ zu entnehmen. Als Eingangswerte sollten in diesem Fall weiterhin die initial gemessenen Kontaktwinkel implementiert werden. Vorliegend wurden die Gleichgewichtskontaktwinkel aus Tabelle 9 verwendet, sodass die Oberflächenenergie-Komponenten tendenziell überschätzt werden.

Im nächsten Schritt kommt es zu einem Benetzungsübergang (Kapitel 2.3). Die in offenen Poren und über dem Epoxidharz eingeschlossene Luft wird teilweise oder vollständig verdrängt, sodass ein allmählicher Übergang zu einem Wenzel-Zustand (Abbildung 5b) stattfindet. Sackporen, die lediglich an der Probenoberfläche geöffnet sind, und aus denen die eingeschlossene Luft nicht entweichen kann, bleiben weiterhin mit Luft befüllt. In den Kontaktwinkelmessungen macht sich der Benetzungsübergang durch eine starke Abnahme der Kontaktwinkel innerhalb der ersten Sekunden nach dem Kontakt der Testlösung mit der Probenoberfläche bemerkbar (Abbildung 33 ff.). Besonders deutlich ist dieser Übergang im Falle von Glycerin.

Final stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, bei dem die Testlösung jeweils partiell mit Zementstein, Epoxidharz, flüssigkeitsgesättigten und luftbefüllten Poren in Kontakt steht. Tabelle 15 zeigt die Systemgrenzen auf, zwischen denen dieser reale Zustand einzuordnen ist. In der Spalte „Epoxidharz“ wurde eine vollständige Befüllung der Poren mit Epoxidharz angenommen. Der Berechnung der Oberflächenenergie-Komponenten nach Gleichung (48) liegen die Kontaktwinkel aus Tabelle 9 zugrunde. In der Spalte „Testlösung“ wurde eine vollständige Befüllung der Poren mit der jeweiligen Testlösung angenommen. Hierzu wurde in der Berechnung der Oberflächenenergie-Komponenten in Gleichung (49) für die Kontaktwinkel auf Epoxidharz $\theta_{\text{epo,li}} = 0^\circ$ eingesetzt, d. h. das Epoxidharz wurde rechnerisch als Testlösung aufgefasst. In der Spalte „Zementstein“ wurde angenommen, dass die Poren unabhängig vom Zustand ihrer Befüllung vernachlässigt werden können. In diesem Fall wurde in der Berechnung der Oberflächenenergie-Komponenten nach Gleichung (49) für die Porosität des Zementsteins $\phi = 0$ eingesetzt.

r. F.	$\gamma_{\text{cem}}^{\text{LW}} / \gamma_{\text{cem}}^+ / \gamma_{\text{cem}}^-$			
	Annahme einer vollständigen Befüllung der offenen Poren mit...			
	Luft	Epoxidharz	Testlösung	Zementstein
11 %	63,4 / [0] / 14,0	45,4 / [0] / 13,4	42,6 / [0] / 8,5	43,9 / [0] / 9,7
33 %	59,6 / 0,2 / 6,8	42,2 / 0,1 / 6,6	39,5 / 0,1 / 3,3	41,3 / 0,1 / 4,7
53 %	65,4 / [0] / 18,1	47,0 / [0] / 17,4	44,2 / [0] / 11,8	45,2 / [0] / 12,5
75 %	64,3 / 0,5 / 23,7	46,1 / 0,4 / 23,3	43,3 / 0,4 / 16,8	44,4 / 0,4 / 16,4
100 %	47,7 / 0,6 / 11,7	32,2 / 0,5 / 11,5	29,9 / 0,5 / 7,0	33,0 / 0,4 / 8,1

Tabelle 15: Oberflächenenergie-Komponenten von Zementstein [mJ/m^2], jeweils berechnet unter der Annahme unterschiedlicher Porenbefüllungen.

Tabelle 15 zeigt, dass die Lifshitz-van-der-Waals-Komponente $\gamma_{\text{cem}}^{\text{LW}}$ im Falle luftbefüllter Poren besonders ausgeprägt ist, während sie zwischen den übrigen Fällen nur geringfügig variiert. Dass die Werte unter der Annahme einer Porenbefüllung mit Luft abweichen, ist zu erwarten, da der Berechnung in diesem Fall initiale Kontaktwinkel anstelle von Gleichgewichtskontaktwinkeln zugrunde gelegt werden müssten. In Kapitel 5.8 wurden initiale Kontaktwinkel am Beispiel von Wassertropfen auf Zementstein bestimmt. Es ist davon auszugehen, dass eine Befüllung mit Epoxidharz hierbei keinen relevanten Einfluss hatte, da initial sowohl zwischen unbefüllten Porenräumen und Wasser als auch zwischen Epoxidharz und Wasser Luft eingeschlossen wurde. Die Adhäsionsenergie zwischen der Probenoberfläche und der Testlösung war somit in beiden Fällen identisch.

Die Säure-Komponente γ_{cem}^+ ist nach Tabelle 15 in allen Fällen $\leq 0,6$ und kann daher durch Null substituiert werden. Die Base-Komponente γ_{cem}^- weist im Falle einer Porenbefüllung mit Luft oder Epoxidharz signifikant größere Werte auf als im Falle einer Porenbefüllung mit Testlösung oder Zementstein. Ursächlich hierfür ist, dass Luft und Epoxidharz keine amphoteren Charakteristika aufweisen und daher die gesamte Base-Säure-Wechselwirkung dem Zementsteinanteil der Probenoberflächen zugewiesen wird. In den realen Proben liegen sowohl mit Luft oder Epoxidharz als auch mit Testlösung befüllte Poren vor, sodass die Base-Komponenten zwischen den Werten in Tabelle 15 einzuordnen sein dürften. Daher ist anzunehmen, dass Zementstein die in Tabelle 16 und Abbildung 41 dargestellten Oberflächenenergie-Komponenten aufweist.

r. F.	$\gamma_{\text{cem}}^{\text{LW}} / \gamma_{\text{cem}}^+ / \gamma_{\text{cem}}^-$ Mittelwerte \pm Abweichungen
11%	$44,0 \pm 1,4 / 0 / 11,0 \pm 2,5$
33 %	$40,9 \pm 1,4 / 0 / 5,0 \pm 1,7$
53 %	$45,6 \pm 1,4 / 0 / 14,6 \pm 2,8$
75 %	$44,6 \pm 1,4 / 0 / 20,1 \pm 3,3$
100 %	$31,1 \pm 1,2 / 0 / 9,8 \pm 1,8$

Tabelle 16: Oberflächenenergie-Komponenten von Zementstein [mJ/m^2].

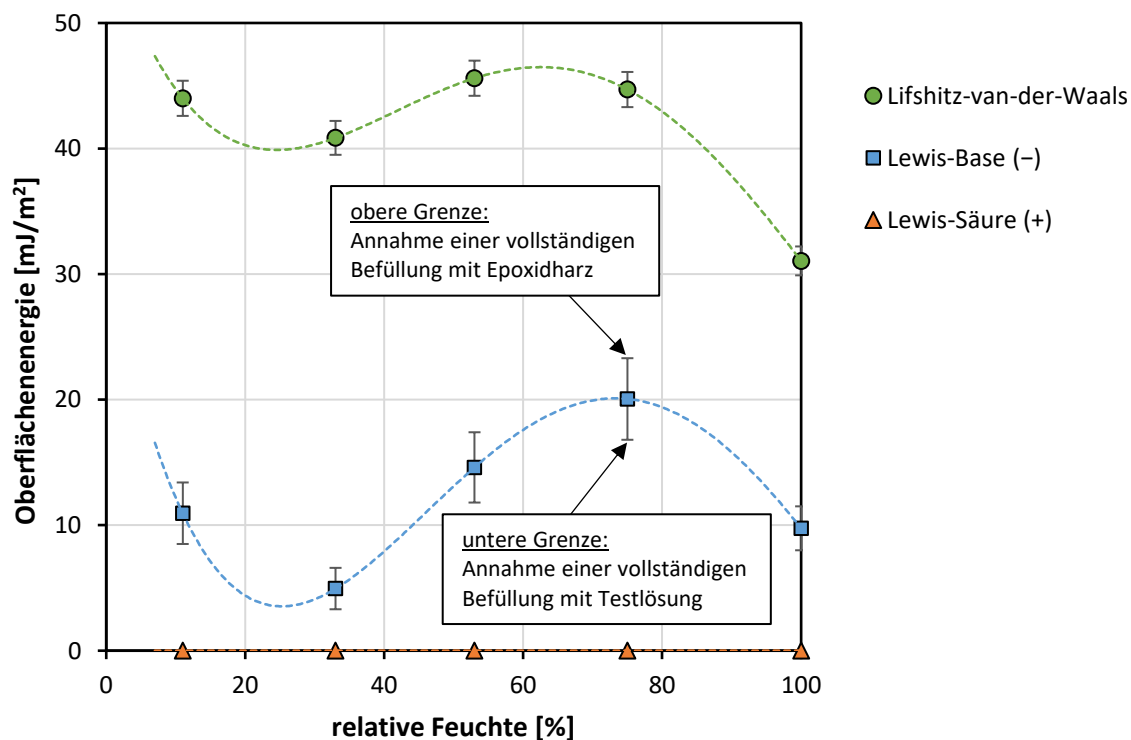


Abbildung 41: Oberflächenenergie-Komponenten von Zementstein [mJ/m^2].

6.3 Validierung

6.3.1 Validierung der Ergebnisse anhand von Literaturwerten

Ein Vergleich der in dieser Arbeit bestimmten Oberflächenenergie-Komponenten von Zementstein mit Literaturwerten ist nur begrenzt möglich, da in der Literatur der Einfluss der relativen Feuchte in der Regel vernachlässigt wurde. Tabelle 17 gibt einen Überblick über bisher publizierte Absolutwerte der Oberflächenenergie-Komponenten von Zementstein in Abhängigkeit der relativen Feuchte, wobei die Werte der relativen Feuchte teilweise auf Annahmen basieren, die auf Grundlage der beschriebenen Probenpräparationen getroffen wurden.

	diese Arbeit		Literatur			
	r. F. [%]	Wert [mJ/m ²]	r. F. [%]	Wert [mJ/m ²]	Methode	Quelle
$\gamma_{\text{cem}}^{\text{LW}}$	11	44,0 ± 1,4	~0	72,2	IGC	[25]
	33	40,9 ± 1,4	~0	67,9	IGC	[97]
	53	45,6 ± 1,4	< 5	54,0	IGC	[96]
	75	44,6 ± 1,4	20	41,9	IGC	[25]
	100	31,1 ± 1,2	30	39,1	IGC	[25]
			50	31,4	IGC	[25]
			70 ± 5	36,0	sessile drop	[101]
			70	32,5	IGC	[25]
			85	29,8	IGC	[25]
			100	32,1	thin layer wicking	[103]
			?	42,2	IGC	[30]
		?	52,9	IGC	[98]	
γ_{cem}^+	11...100	~0	70 ± 5	0,18	sessile drop	[101]
			?	0,003	sessile drop	[92]
			?	2,4	thin layer wicking	[103]
γ_{cem}^-	11	11,0 ± 2,5	70 ± 5	42,3 ¹⁴	sessile drop	[101]
	33	5,0 ± 1,7	100	6,3	thin layer wicking	[103]
	53	14,6 ± 2,8	?	12,3	sessile drop	[92]
	75	20,1 ± 3,3				
	100	9,8 ± 1,8				

Tabelle 17: Oberflächenenergie-Komponenten von Zementstein in Abhängigkeit der relativen Feuchte (r. F.) aus dieser Arbeit im Vergleich mit Literaturwerten. Informationen zu den verwendeten Methoden können in Kapitel 2.5 nachgelesen werden.

¹⁴ Diesem Wert von Ilango et al. [101] liegen die im Kontext von Zementstein fragwürdigen Oberflächenenergie-Komponenten der Testlösungen von van Oss [167] zugrunde (s. Kapitel 6.2.1).

Abbildung 42 zeigt die Funktion der Lifshitz-van-der-Waals-Komponente der freien Oberflächenenergie von Zementstein in Abhängigkeit der relativen Feuchte. Wie bereits in Kapitel 2.5 dargelegt wurde, ist die Interpolante der Literaturwerte monoton fallend und korreliert mit dem Filmdruck. Die in dieser Arbeit gemessenen Werte hingegen fallen nur bis $\sim 25\%$ r. F. ab und steigen anschließend wieder an. Dieser Anstieg wurde in Kapitel 6.1 auf die Adsorption einer sekundären Wassermolekülschicht, einhergehend mit einer zunehmenden Mobilität der Wassermoleküle zurückgeführt, die schließlich zwischen 60 und 80 % r. F. ihr Maximum erreicht. Für die Abweichung zwischen den Werten von Adolphs [25] und den Werten dieser Arbeit existieren zwei Erklärungsansätze: (i) Die Dauer der Klimalagerung während der IGC-Messungen war möglicherweise nicht ausreichend, um einen Gleichgewichtszustand zu erzielen und (ii) die langkettigen Alkane (Hexan bis Decan) konnten während der IGC-Messungen aufgrund ihrer räumlichen Dimensionen nicht in feine Gel- und C-S-H-Interlayerporen eindringen.

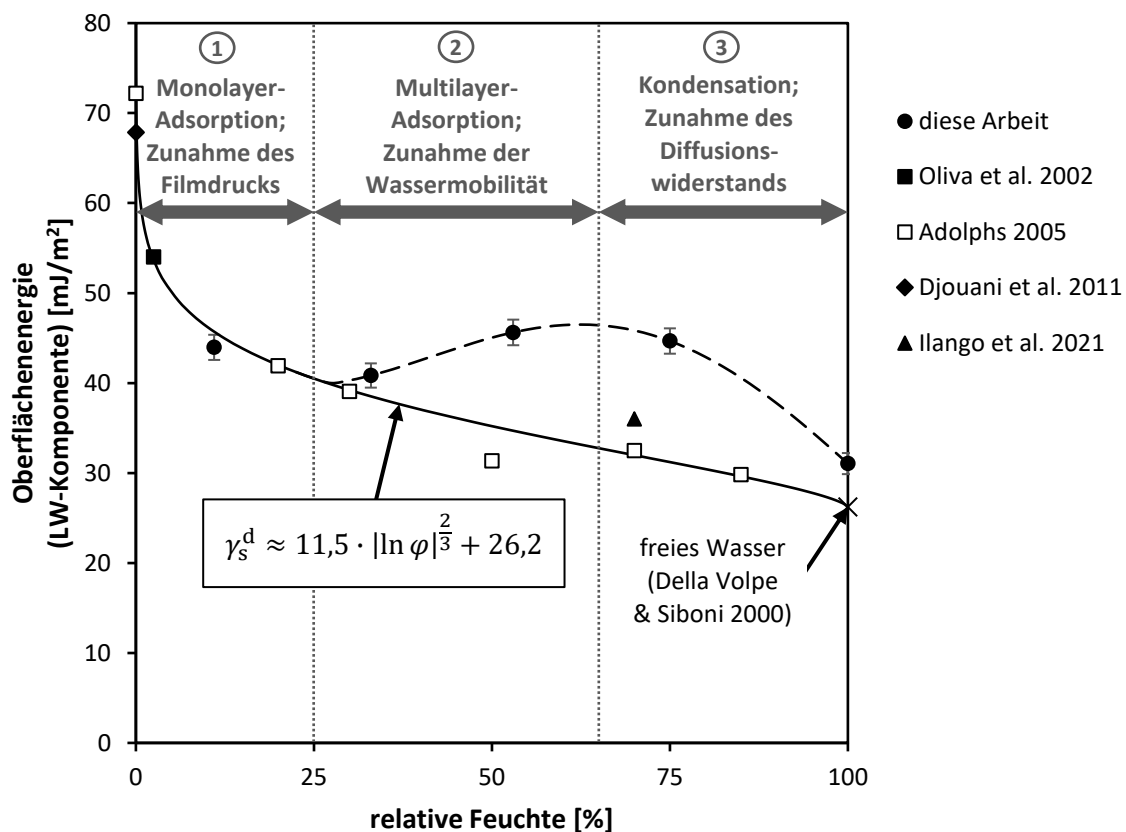


Abbildung 42: Lifshitz-van-der-Waals-Komponente [mJ/m^2] der freien Oberflächenenergie von Zementstein in Abhängigkeit der relativen Feuchte [%]; Vergleich der Messwerte mit Literaturwerten (Oliva et al. [96], Adolphs [25], Djouani et al. [97], Ilango et al. [101]).

Die Säure-Komponente der freien Oberflächenenergie von Zementstein weist in allen Messungen dieser Arbeit unter der Annahme unterschiedlicher Randbedingungen (relative Feuchte, Rauigkeit, Porenbefüllung) Werte $\leq 0,6 \text{ mJ/m}^2$ auf. Ein Wert von annähernd Null deckt sich in diesem Kontext nicht nur mit den theoretischen Erwartungen, sondern wurde auch in verschiedenen Publikationen nachgewiesen, so z. B. von Brand [92] und Ilango et al. [101] mit der Sessile-Drop-Methode sowie von Tasci & Yilmaz [103] mit der Thin-Layer-Wicking-Methode.

Die Funktion der Base-Komponente der freien Oberflächenenergie von Zementstein in Abhängigkeit der relativen Feuchte (Abbildung 43) weist die Funktion eines liegenden „s“ auf und ähnelt somit qualitativ demjenigen der Lifshitz-van-der-Waals-Komponente. Tasci & Yilmaz [103] und Brand [92] geben keine relative Feuchte an, sodass ihre Werte nicht zur Validierung herangezogen werden können. Ilango et al. [101] geben die relative Feuchte mit $70 \pm 5 \%$ an, jedoch basiert ihr Wert auf den Oberflächenparametern der Testlösungen von van Oss, mit denen der Baseparameter von Zementstein tendenziell überschätzt wird (s. Kapitel 6.2.1). Bei 100 % r. F. beträgt die in dieser Arbeit gemessene Base-Komponente $9,8 \pm 1,8 \text{ mJ/m}^2$ und liegt somit nahe am Wert für freies Wasser, der von Della Volpe & Siboni [4] mit $11,2 \text{ mJ/m}^2$ angegeben wird.

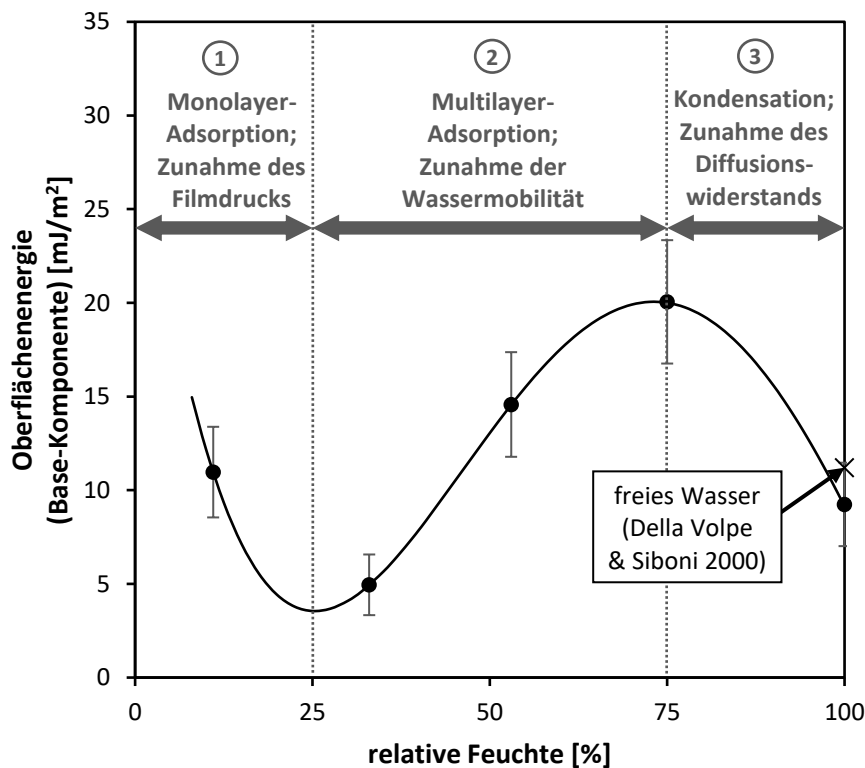


Abbildung 43: Base-Komponente [mJ/m²] der freien Oberflächenenergie von Zementstein in Abhängigkeit der relativen Feuchte [%].

Besonderes Augenmerk soll auf die Literaturwerte von Adolphs gelegt werden. Adolphs verwendete für seine IGC-Messungen (Kapitel 2.5) nicht nur Alkane, sondern auch polare Probemoleküle und berechnete auf dieser Grundlage die jeweilige molare Änderung der freien Energie eines Zementsteins in Abhängigkeit der relativen Feuchte (Abbildung 44). Auffällig sind eine Zunahme der Energieänderung ab ~30 % r. F. und ein lokales Maximum zwischen 50 und 60 % r. F. im Falle von 1.4 Dioxan und Chloroform. Diese Funktionen korrelieren qualitativ mit den in dieser Arbeit bestimmten Funktionen (Abbildung 42 f.). Im Falle von Ethylacetat und Triethylamin hingegen sind die Funktionen monoton fallend und entsprechen den Erwartungen aus der Theorie des Filmdrucks (Kapitel 2.1). Eine Ursache für diese zwei Funktionstypen könnte in den räumlichen Dimensionen der Probemoleküle liegen. Nur kleine Moleküle können potenziell in feine Gel- und C-S-H-Interlayerporen und eindringen. Um diese Hypothese zu verifizieren, sind weitere Versuche erforderlich wie z. B. Kontaktwinkelmessungen mit ausgewählten Testlösungen.

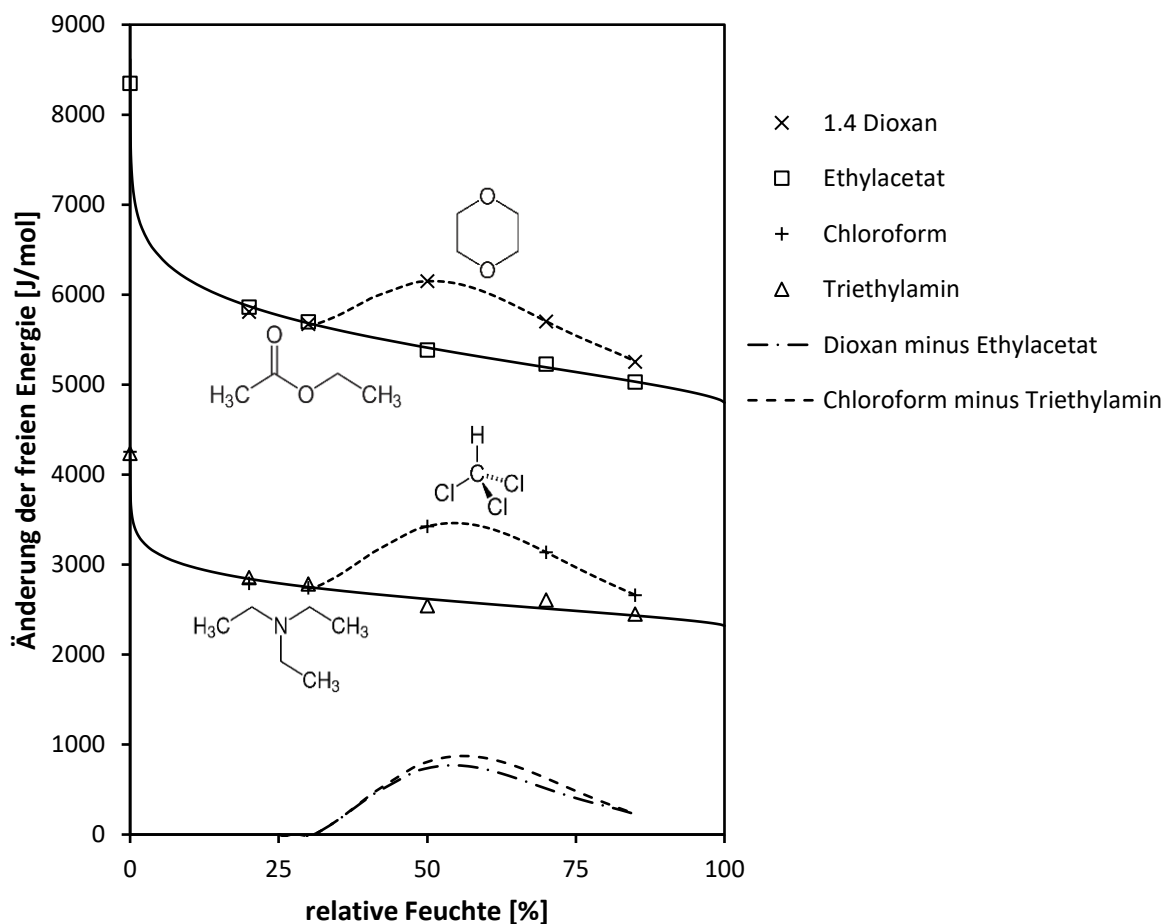


Abbildung 44: Änderung der freien Energie [J/mol] an der Oberfläche eines Zementsteins infolge einer Adsorption polarer Probemoleküle nach Adolphs [25].

6.3.2 Validierung des Modells anhand von Wasser-Kontaktwinkeln

Zur Berechnung der Kontaktwinkel von Wasser auf Zementstein wird das in Kapitel 3.2 vorgestellte Prognosemodell verwendet. Darin ist Gleichung (63) für die Prognose der Kontaktwinkel niedrig-energetischer Flüssigkeiten wie Wasser vorgesehen. Für die Validierung der berechneten Wasser-Kontaktwinkel auf Zementstein können keine Literaturwerte herangezogen werden, da diese unter Vernachlässigung der relativen Feuchte bestimmt wurden und in der Folge zu stark streuen. Literaturwerte für Kontaktwinkel von Wasser auf Zementstein sind z. B. $20^\circ \pm 5^\circ$ [168], $24,3^\circ$ [162], $25^\circ \pm 1,4^\circ$ [92], 40° nach 0 s, 11° nach 30 s und 0° nach 60 s [106] sowie 58° nach 20 s und 50° nach 2 min [104, 105]. Um Referenzwerte zu generieren, wurden in dieser Arbeit Kontaktwinkelmessungen mit Wasser auf unterschiedlichen praxisnahen Systemen durchgeführt.

Diese Systeme waren: (i) Ein Normmörtel gemäß DIN EN 196-1, der mit einem CEM I 52,5 R hergestellt wurde. Im Alter von 28 Tagen wurden den Mörtelprismen ~ 3 mm dicke Scheiben entnommen, mit Schleifpapier bis 800 Mesh poliert, einen Tag in Isopropanol gelagert und anschließend sieben Tage in einem Exsikkator getrocknet. (ii) Ein ultrahochfester Feinbeton auf der Grundlage eines CEM I 52,5 R mit 6 % Silicastaub, einem äquivalenten w/z-Wert von 0,27 und einem PCE-basierten Fließmittel. Dieser Beton wurde an einer Schnittfläche mittels eines halbautomatischen Poliergeräts bis $\pm 0,5 \mu\text{m}$ poliert und anschließend über etwa sechs Jahre bei Raumtemperatur an Luft gelagert. (iii) Ein historischer Fahrbahndeckenbeton, der zwischen 1917 und 1919 hergestellt wurde und etwa 100 Jahre der freien Witterung ausgesetzt war. Als Zement diente ein aus heutiger Sicht grobkörniger Portlandzement, der mit einem w/z-Wert von $\sim 0,37$ umgesetzt wurde. Aus diesem Beton wurde eine Probe mittels eines Diamant-Trennschleifers entnommen und über etwa fünf Jahre an Luft bei Raumtemperatur gelagert.

Die Klimatisierung der Proben vor den Kontaktwinkelmessungen erfolgte in einer Klimakammer (Remmers HPP110eco) bei 20°C und variablen relativen Feuchten (17 %, 25 %, 33 %, 43 %, 54 %, 65 %, 75 % und 85 %) jeweils über sieben Tage. Nach der Entnahme aus der Klimakammer begannen die Kontaktwinkelmessungen innerhalb von zwei Minuten. Für die Kontaktwinkelmessungen wurde ein für die Praxis leicht zugänglicher Versuchsaufbau gewählt (Abbildung 45). Dieser bestand im Wesentlichen aus einer Digitalkamera (Fujifilm X-T30) mit einem Makroobjektiv (Fujinon Aspherical Lens Super EBC, 80 mm), einer Spritze (B. Braun, 1 ml, stumpfe Nadel) und einer LED-Leuchte hinter einem Diffusor sowie einem Hubtisch.

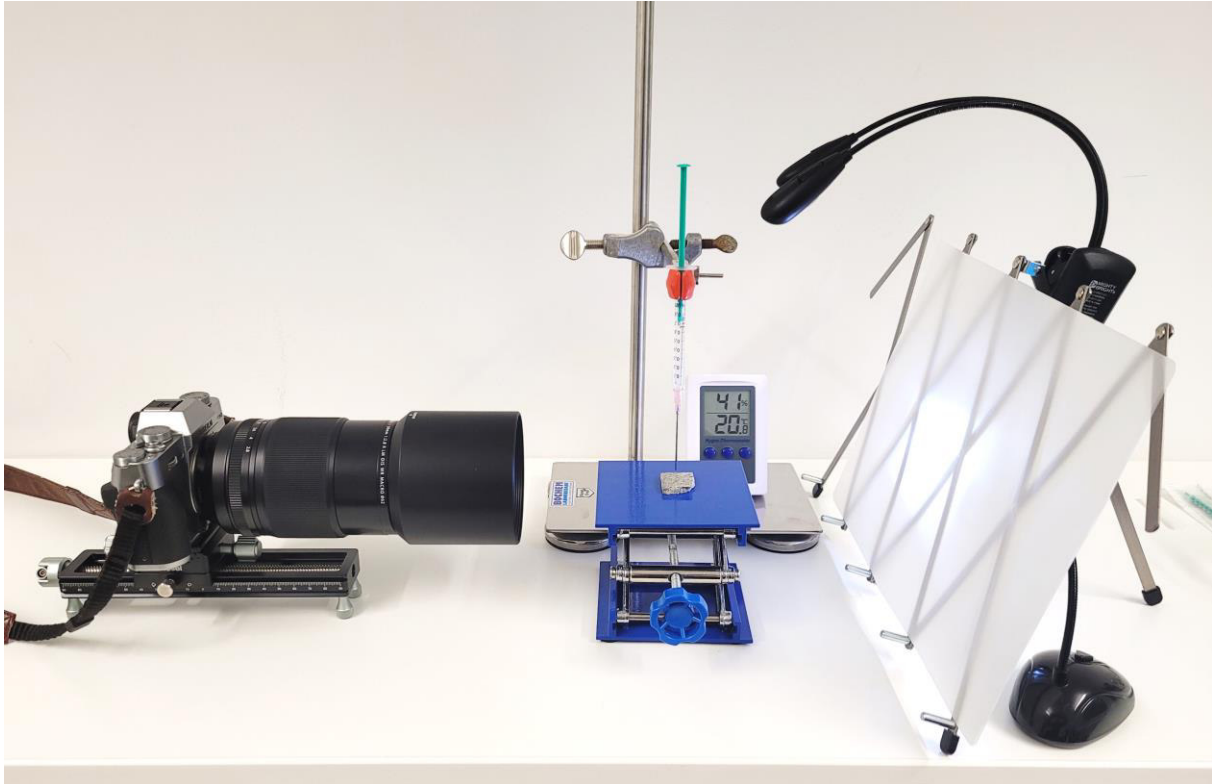


Abbildung 45: Versuchsaufbau zur Kontaktwinkelmessung im Zuge der Validierung.

Fotografien wurden jeweils 5, 15, 30, 60, 120, 180, 240 und 300 Sekunden nach dem initialen Kontakt der Tropfen mit der Zementsteinoberfläche aufgenommen (Abbildung 46). Zum Auslesen der Kontaktwinkel wurden die Bilder im JPG-Format in Microsoft PowerPoint importiert und wie folgt ausgewertet: (i) Es wurde ein Kreis an die Tropfenkontur angenähert. (ii) Von der Mitte des Kreises ausgehend wurde jeweils eine Linie zu den beiden Tripelpunkten gezogen. (iii) Direkt aus der Software können die jeweiligen Breiten b_1 und b_2 sowie Höhen h_1 und h_2 der beiden Linien ausgelesen werden. Auf dieser Grundlage ergibt sich der mittlere Kontaktwinkel zu

$$\theta = 90^\circ - \frac{\left[\tan^{-1}\left(\frac{h_1}{b_1}\right) + \tan^{-1}\left(\frac{h_2}{b_2}\right) \right]}{2} . \quad (77)$$

Diese Methode ist mit einem größeren Zeitaufwand verbunden als die Nutzung eines kommerziellen Kontaktwinkelmessgeräts, liefert jedoch mit leicht zugänglichen technischen Mitteln reproduzierbare Messwerte. Im Zuge der Auswertung wurden die Kontaktwinkel zwischen 60 und 300 Sekunden linear auf den Zeitpunkt des initialen Tropfenkontakts extrapoliert. Auf diese Weise konnten systematische Effekte infolge von Verdampfung und Aufsaugung exkludiert werden. Der Fehler infolge des Auslesens der Kontaktwinkel aus den Bilddateien lag im Bereich $\pm 1^\circ$.

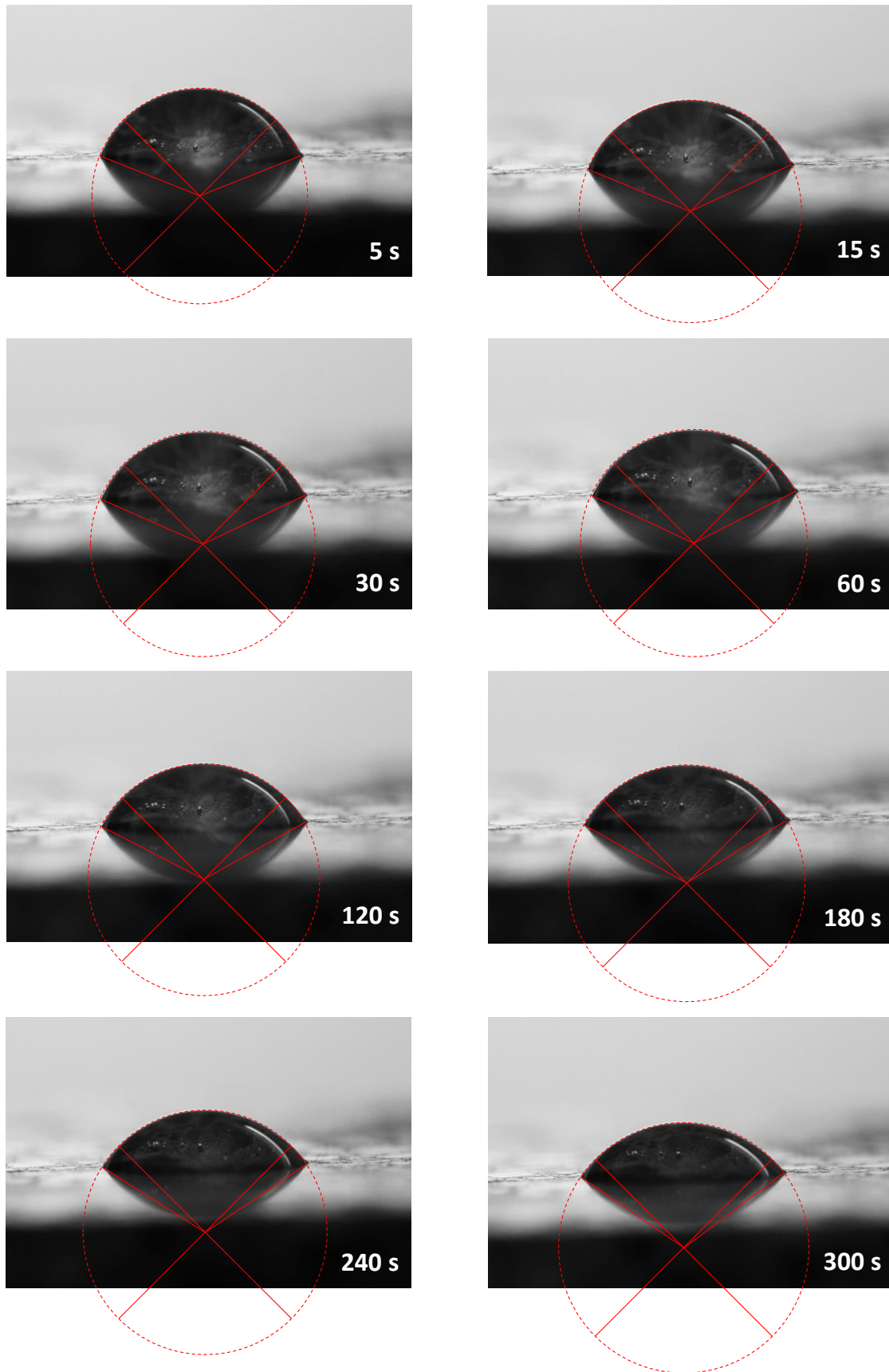


Abbildung 46: Wassertropfen (demineralisiert) auf der Schnittfläche eines Normmörtels gemäß DIN EN 196-1 mit CEM I 52,5 R nach einer Lagerung bei 17 % r. F. und 20 °C.

Abbildung 47 zeigt die Kontaktwinkel der Wassertropfen auf Normmörtel in Abhängigkeit der Zeit für variable relative Feuchten. Die zugehörigen Einzelwerte sind in Tabelle A3-1 aufgeführt. Da die manuelle Auswertung mit einem relativ großen Zeitaufwand verbunden war, wurde nur ein Tropfen je relativer Feuchte betrachtet. Für die Auswertung wurden nur solche Tropfen herangezogen, deren Kontaktlinien augenscheinlich kreisförmig waren, anderenfalls wurde der Versuch wiederholt. Letzteres kam insbesondere im Bereich $> 54\%$ r. F. vor, in dem die Kontaktwinkel relativ klein waren. Innerhalb der ersten 30 bis 60 Sekunden fallen die Funktionen steil ab. Während dieser Zeit schreitet die Kontaktlinie voran und es finden Stick-Slip-Effekte (Kapitel 2.3) über die im Mörtel eingeschlossene Gesteinskörnung statt. Im weiteren Verlauf bewirken eine Kombination aus Verdunstung und Aufsaugung der Wassertropfen eine annähernd lineare Abnahme der Kontaktwinkel. Die relative Feuchte hat einen signifikanten Einfluss auf die Kontaktwinkel, obwohl der Anteil von Gesteinskörnung an den Probenoberflächen etwa $\sim 60\%$ betrug.

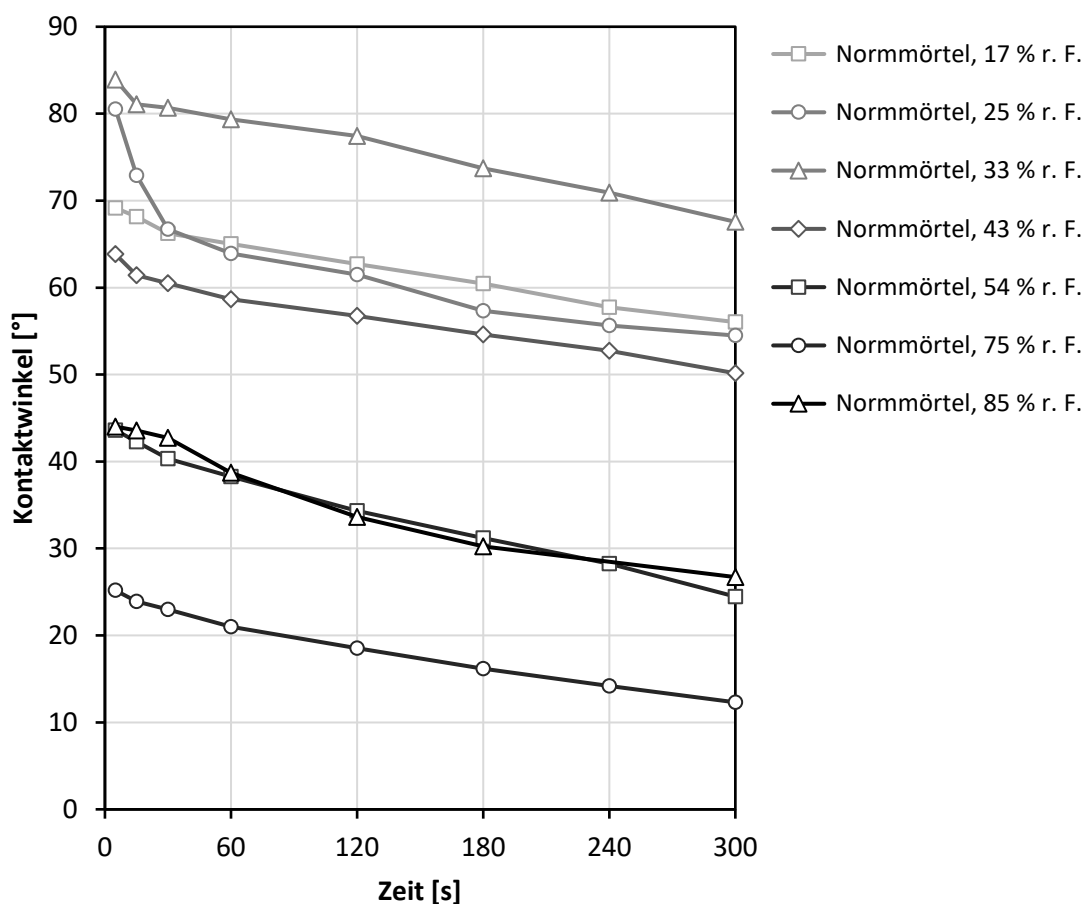


Abbildung 47: Kontaktwinkel von Wasser auf einem geschnittenen und manuell polierten Normmörtel (DIN EN 196-1) in Abhängigkeit der Zeit und der relativen Feuchte.

Abbildung 48 zeigt die Kontaktwinkel der Wassertropfen auf den betrachteten Mörteln und Betonen in Abhängigkeit der Zeit jeweils für 17, 25 und 33 % r. F. Die zugehörigen Einzelwerte sind in Tabelle A3-1 f. aufgeführt. Die auf den Zeitpunkt des initialen Tropfenkontakts extrapolierten Kontaktwinkel bei diesen relativen Feuchten betragen zwischen 60 und 70° und sind somit deutlich größer als die zu Kapitelbeginn vorgestellten Literaturwerte. Dies bestätigt, dass auch für Wasser als Testlösung die relative Feuchte im Kontext von Kontaktwinkelmessungen nicht vernachlässigt werden darf. Die gemessenen Kontaktwinkel weisen eine untereinander vergleichbare Größenordnung auf, obwohl sie auf Oberflächen mit unterschiedlichen Rauigkeiten gemessen wurden. Daher kann angenommen werden, dass für die Größe der Kontaktwinkel das in allen Proben enthaltene C-S-H wesentlich ist. Dass die unterschiedlichen Rauigkeiten der Probenoberflächen keinen relevanten Einfluss auf die initialen Kontaktwinkel hatten, deutet darauf hin, dass die Oberflächenrauigkeit unterhalb eines bestimmten Grenzwerts vernachlässigt werden darf.

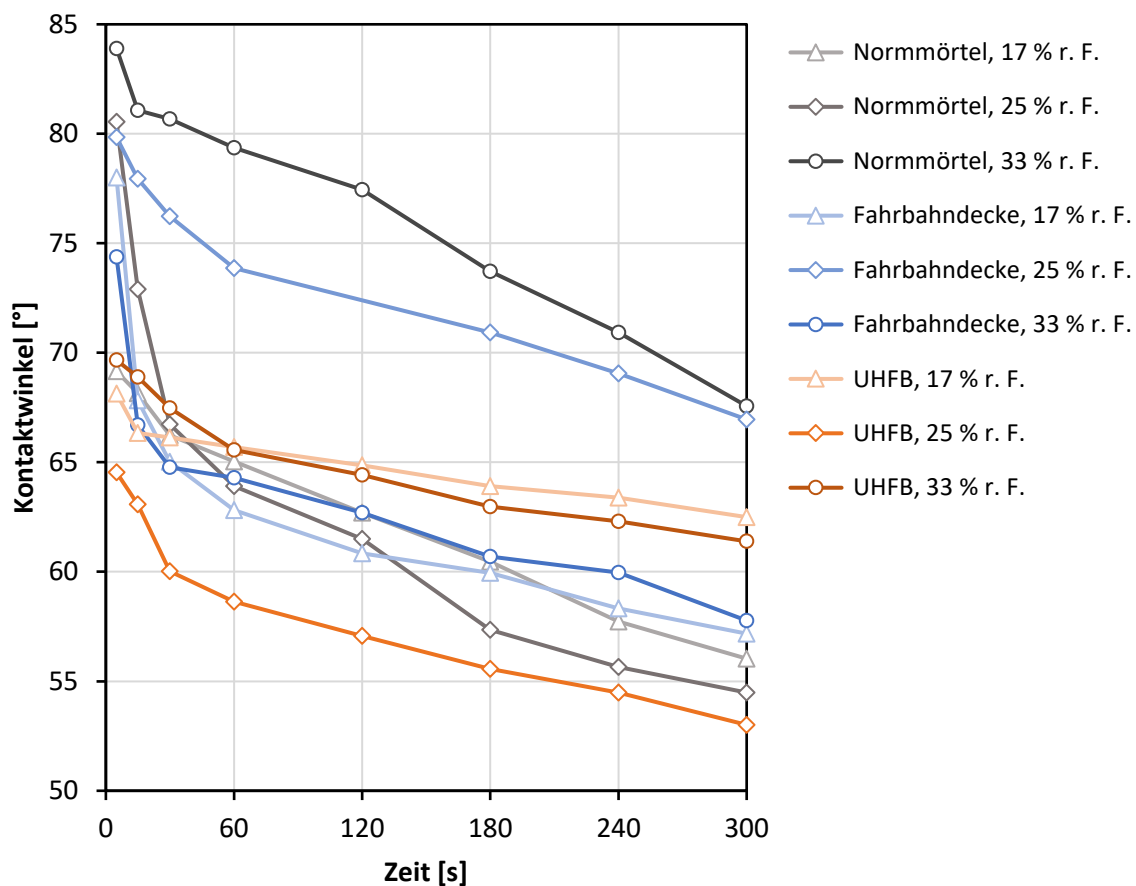


Abbildung 48: Kontaktwinkel von Wasser auf Normmörtel, historischem Fahrbahndeckenbeton und ultrahochfestem Beton (UHFB) bei 17, 25 und 33 % r. F.

Die in dieser Arbeit gemessenen und die mit Gleichung (63) berechneten Kontaktwinkel von Wasser auf verschiedenen zementbasierten Systemen sind in Abbildung 49 dargestellt. Bei den gemessenen Kontaktwinkeln handelt es sich um die auf den Zeitpunkt des initialen Tropfenkontakts extrapolierten Werte. Als Eingangswerte für die Lösung von Gleichung (63) dienten die Oberflächenparameter von Wasser nach Della Volpe & Siboni [4] sowie die Oberflächenenergie-Komponenten von Zementstein aus Tabelle 16. Die Rauigkeit und Porosität wurden, um die praktische Anwendbarkeit des Modells zu demonstrieren, vernachlässigt, d. h. $r = 1$ und $\phi = 0$. Die gemessenen und prognostizierten Funktionen weisen vergleichbare Verläufe auf. Der Kontaktwinkel bei $\sim 0\%$ r. F. ist 0° (der Tropfen spreitet). Zwischen 20 und 30 % r. F. wird ein lokales Maximum erreicht, und zwischen 60 und 80 % r. F. ein lokales Minimum. Auch die Absolutwerte liegen in einer vergleichbaren Größenordnung. Damit kann das Prognosemodell für Kontaktwinkel von Wasser auf den betrachteten praxisnahen Systemen als verifiziert angesehen werden.

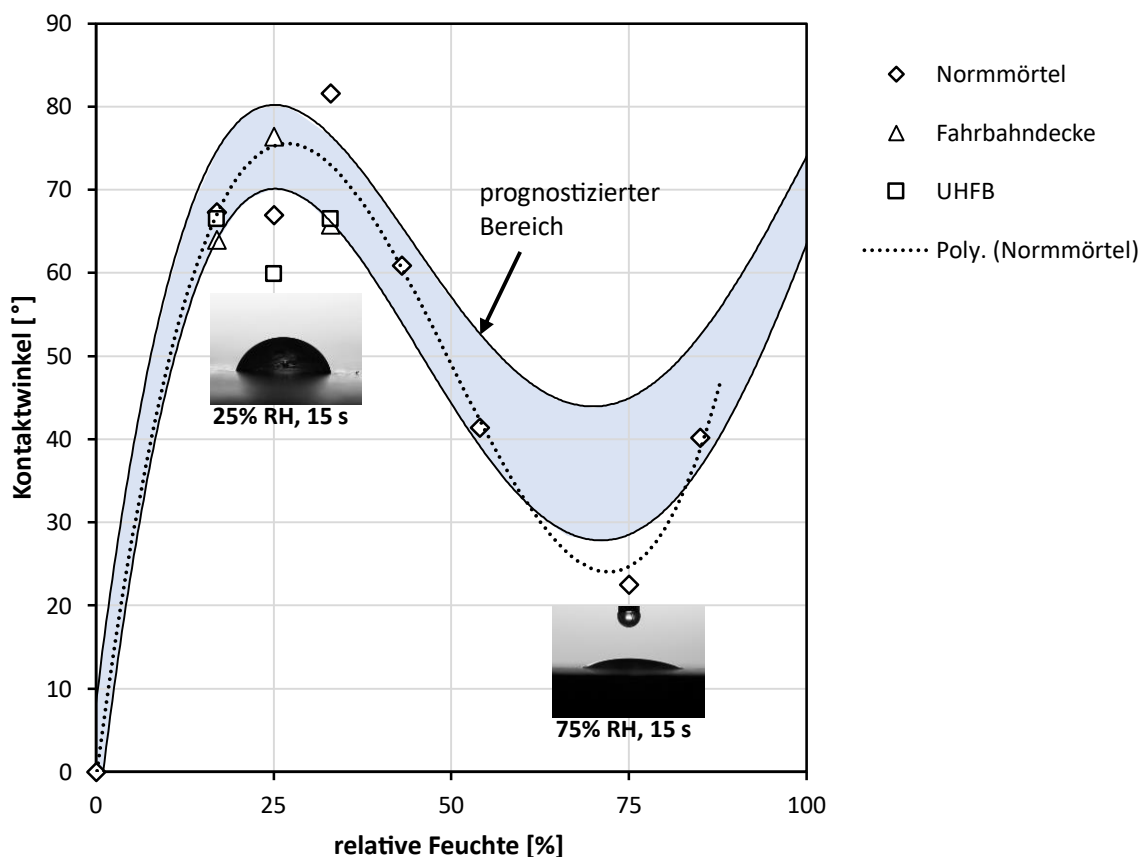


Abbildung 49: Kontaktwinkel von Wasser auf unterschiedlichen zementbasierten Systemen; gemessene versus mit Gleichung (63) prognostizierte Werte; die Fotografien der Tropfen wurden auf Normmörtel jeweils 15 Sekunden nach dem initialen Kontakt aufgenommen.

Die Größenordnung der Literaturwerte für Wasser-Kontaktwinkel auf Zementstein (s. Kapitelbeginn) deutet darauf hin, dass die Messungen in der Literatur bei $> 50\%$ r. F. stattfanden. Zudem deutet die Geschwindigkeit, mit der die Tropfen in der Arbeit von Al-Kheetan & Rahman [106] aufgesaugt wurden, darauf hin, dass entweder die Oberflächenrauigkeit oder die offene Porosität des Substrats relativ hoch waren. Um reproduzierbare Werte zu erhalten, wird empfohlen, Kontaktwinkelmessungen an Schnittflächen durch Mörtel- oder Betonbauteile durchzuführen. Die Randzone solcher Bauteile weist meist Oberflächendefekte und eine erhöhte Porosität auf, die ein beschleunigtes Aufsaugen der Testlösung zur Folge haben kann. Soll dennoch die Randzone betrachtet werden, so kann es hilfreich sein, die Poren wie in dieser Arbeit mit Epoxidharz zu befüllen. In jedem Fall sollte die Rauigkeit reduziert werden, wozu ein manuelles Polieren mit einem Schleifpapier bis 800 Mesh ausreichend erscheint.

6.3.3 Validierung des Modells anhand von Quecksilber-Kontaktwinkeln

Zur Berechnung der Kontaktwinkel von Quecksilber auf Zementstein wird das in Kapitel 3.2 vorgestellte Prognosemodell verwendet. Darin ist Gleichung (66) für die Prognose der Kontaktwinkel hochenergetischer Flüssigkeiten wie z. B. Quecksilber vorgesehen. Als Referenz für die Validierung der berechneten Quecksilber-Kontaktwinkel auf Zementstein können die Werte von Adolphs [144] dienen. Dieser bestimmte die Kontaktwinkel von Quecksilber auf polierten Zementsteinoberflächen ($w/z = 0,40$) bei variablen relativen Feuchten.

Als Eingangswerte für die Lösung der Gleichung dienen der Sättigungsgrad $s = 0$, da die Poren initial kein Quecksilber enthalten, und die Oberflächenenergien $\gamma_1 = 484 \text{ mJ/m}^2$ und $\gamma_1^{\text{LW}} = 200 \text{ mJ/m}^2$ von Quecksilber nach Fowkes [80] sowie für die Lifshitz-van-der-Waals-Komponente des Zementsteins $\gamma_{\text{cem}}^{\text{LW}}$ die Werte aus Tabelle 16. Es ist davon auszugehen, dass sich Luftpolster an der Kontaktfläche zwischen dem Quecksilber und dem Zementstein einlagern. Die Größe der daraus resultierenden Luftpolsterporosität sollte vollständig der Oberflächenporosität ϕ_0 zugerechnet werden. Da die Größe der Luftpolsterporosität vorweg nicht abgeschätzt werden kann, wird ϕ_0 zunächst als Variable belassen. In diesem Kontext sei darauf hingewiesen, dass im Zuge der Herleitung von Gleichung (66) auch die Träger-Gleichung (27) anstelle der Cassie-Gleichung (24) verwendet werden könnte, um zusätzlich die Krümmung des Quecksilbers über den Luftpolstern zu berücksichtigen. Gleichung (66) stellt somit eine Näherung dar.

Abbildung 50 stellt die von Adolphs gemessenen und die mit Gleichung (66) prognostizierten Kontaktwinkel von Quecksilber auf Zementstein gegenüber. In der Berechnung wurde die Luftpolsterporosität ϕ_0 angepasst, um die Messwerte von Adolphs zu approximieren. Hieraus resultierten bei 11 und 33 % r. F. jeweils Luftpolsterporositäten von ~ 70 und 63 %. In diesem Feuchtebereich wurde von Yang et. al [149] eine signifikante Zunahme der Rauigkeit einer Zementsteinoberfläche mittels AFM festgestellt. Dabei veränderte sich die Oberflächenmorphologie infolge einer Expansion des C-S-H-Gels von grob- nach feinkörnig (s. Kapitel 2.6). Bei einer weiteren Erhöhung der relativen Feuchte findet nach Yang et al. keine relevante Änderung der Rauigkeit mehr statt und dies deckt sich mit einer nahezu konstant bleibenden Luftpolsterporosität. Erst zwischen 75 und 100 % r. F., d. h. bei Einsetzen der Wasserdampfkondensation nimmt die Luftpolsterporosität erneut ab. Offenbar kann das in Kapitel 3.2 vorgestellte Modell zur Vorhersage der Kontaktwinkel hochenergetischer Flüssigkeiten auf Zementstein nur in Kombination mit einer Funktion für die Luftpolsterporosität in Abhängigkeit der relativen Feuchte verwendet werden. Zu Bestimmung solcher Funktionen sind weitere Versuche erforderlich.

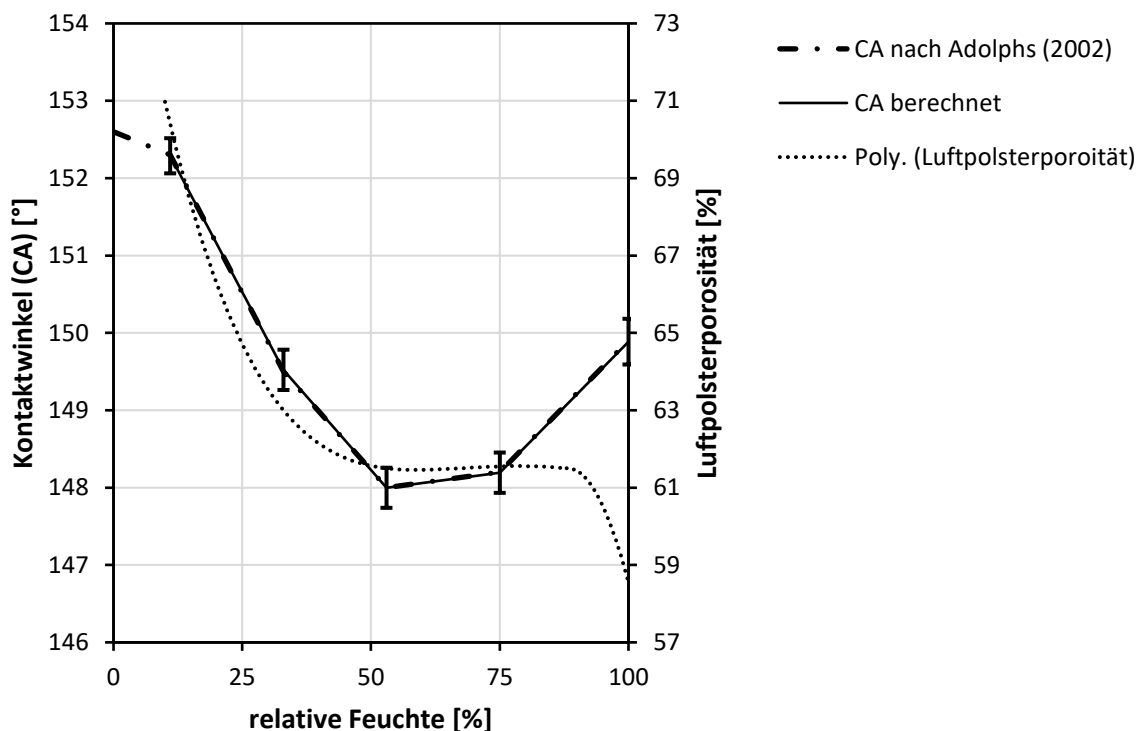


Abbildung 50: Kontaktwinkel von Quecksilber auf Zementstein in Abhängigkeit der relativen Feuchte; Referenzwerte von Adolphs [144] und berechnete Werte nach Gleichung (66). Gepunktet: Luftpolsterporosität in Abhängigkeit der relativen Feuchte.

6.3.4 Validierung der Methode anhand von porosierten Reinstoffen

Eine wesentliche Grundlage für die Modellbildung (Kapitel 3.1) stellt die Cassie-Gleichung (24) dar, die einen Zusammenhang zwischen den Kontaktwinkeln auf chemisch heterogenen Oberflächen und den Kontaktwinkeln auf den jeweiligen chemisch homogenen Komponenten dieser Oberflächen herstellt (s. Kapitel 2.3). Gao et al. [65] argumentierten, dass die Cassie-Gleichung nicht korrekt sei, da Kontaktwinkel nicht auf Flächenanteilen an einer Kontaktfläche (Flächenmodell), sondern auf dem Verhalten einer Flüssigkeit an einer Kontaktlinie (Linienmodell) basiere und lösten damit eine Debatte aus (s. Kapitel 2.3). Vorliegend wird davon ausgegangen, dass Flächen- und Linienmodelle vergleichbare Ergebnisse erzielen, sofern die Flächenfraktale deutlich kleiner sind als die Kontaktfläche. In diesem Fall entspricht z. B. der Flächenanteil des Epoxidharzes an der Kontaktfläche näherungsweise dem Längenanteil des Epoxidharzes an der Kontaktlinie. Um diese Theorie zu verifizieren, wurde im Rahmen der Bachelorthesis von Hagenthau [169] die Gültigkeit der Cassie-Gleichung an chemisch binären Oberflächen geprüft. Hierzu wurden Kontaktwinkelmessungen mit Ethylenglycol, Glycerin und Wasser jeweils auf porosierten und anschließend mit Epoxidharz befüllten und polierten Stoffsystemen (TiO_2 + Epoxidharz, SiO_2 + Epoxidharz) sowie auf äquivalenten Reinstoffen (TiO_2 -Waver, SiO_2 -Waver, Epoxidharz) durchgeführt.

Zur Herstellung poröser Proben wurde die 1954 von der NASA entwickelte Technik des Freeze-Castings (Gefrierguss) verwendet [170]. Kolloidales Titandioxid und Siliciumdioxid von Sigma-Aldrich wurden jeweils mit variablen Feststoffgehalten in Reinstwasser (Milli-Q-Wasser) dispergiert und in zylindrische PTFE-Schalungen gefüllt. Anschließend wurden die Schalungen auf einem Thermobecher positioniert, der mit flüssigem Stickstoff befüllt war. Senkrecht vom Boden beginnend wuchsen Eisdendriten durch die Dispersion und verdrängten die Partikel, die sich dabei in lamellaren Schichten anordneten. Nachdem die Probenvolumina vollständig von Eisdendriten durchdrungen waren, wurden die Proben in einen Gefriertrockner umgelagert. Bei -56 °C und 1 mbar Unterdruck entwich durch Sublimation das Eis und zurück blieben Spaltsporen zwischen den verdichteten Partikelschichten [171]. Die so erhaltenen Grünkörper wurden durch Sinterung bei 950 °C stabilisiert. Die finale Befüllung mit Epoxidharz und die Politur erfolgten mit einem halbautomatischen Poliergerät (vgl. Kapitel 4.1). Als Referenz (Reinstoffe) dienten TiO_2 -Waver von Crystal (Berlin, Deutschland) mit einer Rauigkeit $< 0,5\text{ nm}$ und SiO_2 -Waver von SK Siltron mit einer Rauigkeit von wenigen Nanometern.

Die Mikrostrukturen der chemisch binären Probenoberflächen wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) im SE- und BE-Modus analysiert (Abbildung 51). Deutlich erkennbar sind die lamellaren TiO_2 bzw. SiO_2 -Schichten (hell) mit dem dazwischen eingelagerten Epoxidharz (dunkel). Im Falle von SiO_2 (Abbildung 51, oben rechts) sind zudem unbefüllte Poren sichtbar, die während der Befüllung mit Epoxidharz verschlossen waren und erst während des Polierens freigelegt wurden. Die Flächenanteile der jeweiligen chemischen Komponente, die als Eingangsgrößen für die Cassie-Baxter-Gleichung benötigt werden, wurden mittels der Bildanalyse-Software ImageJ [155] für jede Probe separat ermittelt. Die Epoxidharzanteile betragen im Falle der TiO_2 -Proben $65 \pm 5 \%$ und im Falle der SiO_2 -Proben $63 \pm 4 \%$. Die Fläche unbefüllter Poren betrug im Falle der TiO_2 -Proben unter $1,0 \%$ und im Falle der SiO_2 -Proben unter $2,9 \%$ sowie in einer statistisch auffälligen und daher exkludierten Einzelmessung an einer SiO_2 -Probe ca. $4,3 \%$.

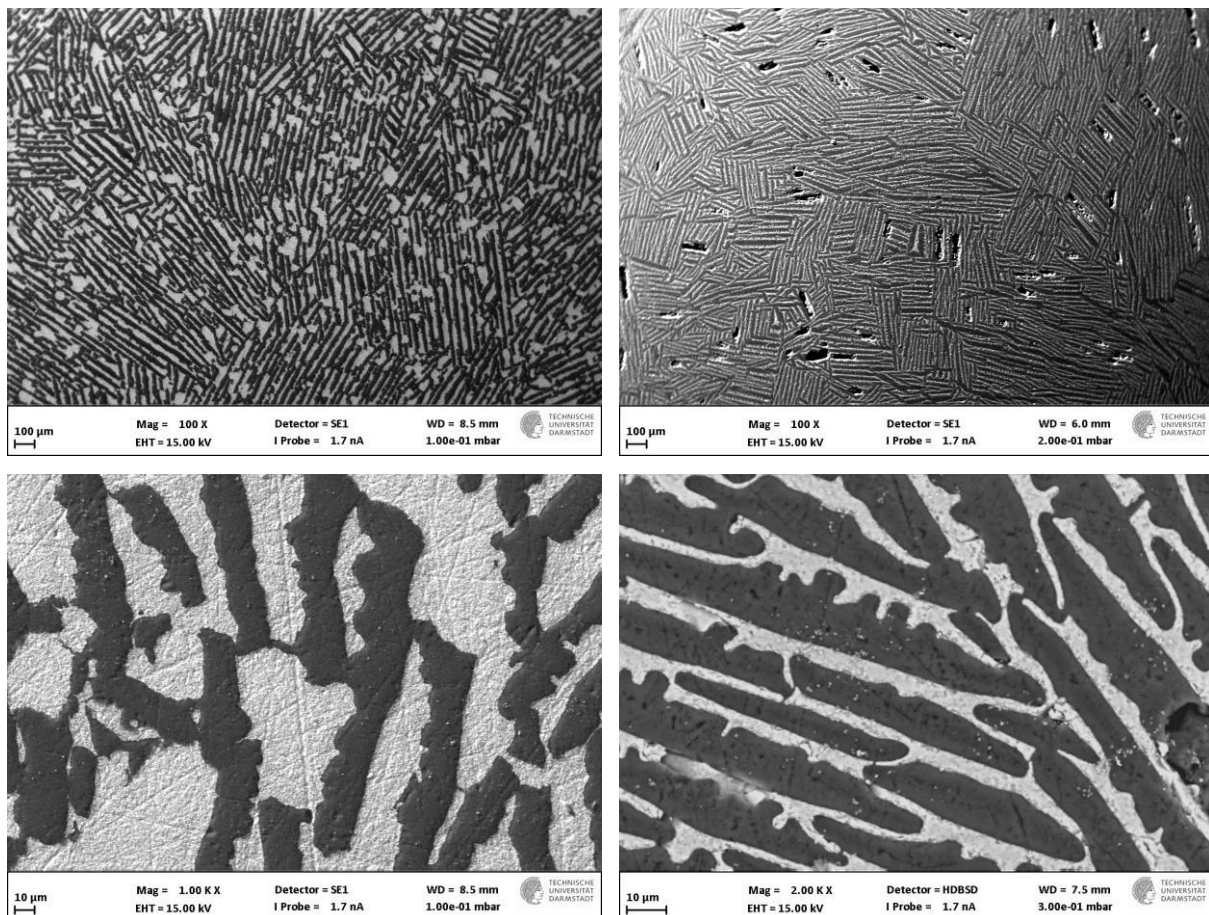


Abbildung 51: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probenoberflächen im SE-Modus (aus der Bachelorthesis von Hagenthau [169]); *links*: TiO_2 (hell) und Epoxidharz (dunkel); *rechts*: SiO_2 (hell) und Epoxidharz (dunkel).

In der vorliegenden Arbeit wurden die Poren von Zementstein mit Epoxidharz befüllt, um ein Aufsaugen der Testlösungen während der Kontaktwinkelmessungen zu verhindern. Ebenso konnte im Falle der TiO_2 - und SiO_2 -Proben ein Aufsaugen der Testlösungen durch die Befüllung mit Epoxidharz verhindert werden. Abbildung 52 zeigt serielle Aufnahmen des Aufsetzens eines Wassertropfens auf eine porosierte TiO_2 -Probe, jeweils vor und nach einer Befüllung mit Epoxidharz. Vor einer Befüllung mit Epoxidharz wird der Tropfen mit hoher Geschwindigkeit aufgesaugt (obere Bildserie). TiO_2 -Partikel, die nicht ausreichend durch Sinterung an die Matrix angebunden waren, wurden durch die komprimierte Luft verdrängt und schossen sichtbar aus der Oberfläche empor (obere Bildserie, zweites Bild von rechts). Kontaktwinkel waren in diesem Fall nicht messbar. Nach einer Befüllung mit Epoxidharz wurde der Tropfen nicht mehr oder deutlich langsamer aufgesaugt und Kontaktwinkel waren gut messbar (untere Bildserie). Die zeitabhängige Abnahme der Tropfenvolumina war in diesem Fall primär auf eine Verdunstung zurückzuführen, die bei $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ und $44 \pm 5 \text{ } \%$ r. F. stattfand. Eine Kontaktwinkelmessung erfolgte jeweils 10 ± 5 Sekunden und ~ 90 Sekunden nach dem initialen Kontakt. Im Falle von Glycerin und Wasser war über dieses Zeitintervall eine signifikante Abnahme der Kontaktwinkel zu beobachten, im Falle von Ethylenglycol hingegen blieben die Kontaktwinkel nahezu konstant. Als maßgeblich für die Berechnung wurden die nach 10 ± 5 Sekunden gemessenen Kontaktwinkel erachtet, da diese noch kaum durch Verdampfung und in der Folge durch Pinning-Effekte (Kapitel 2.3) beeinflusst wurden.

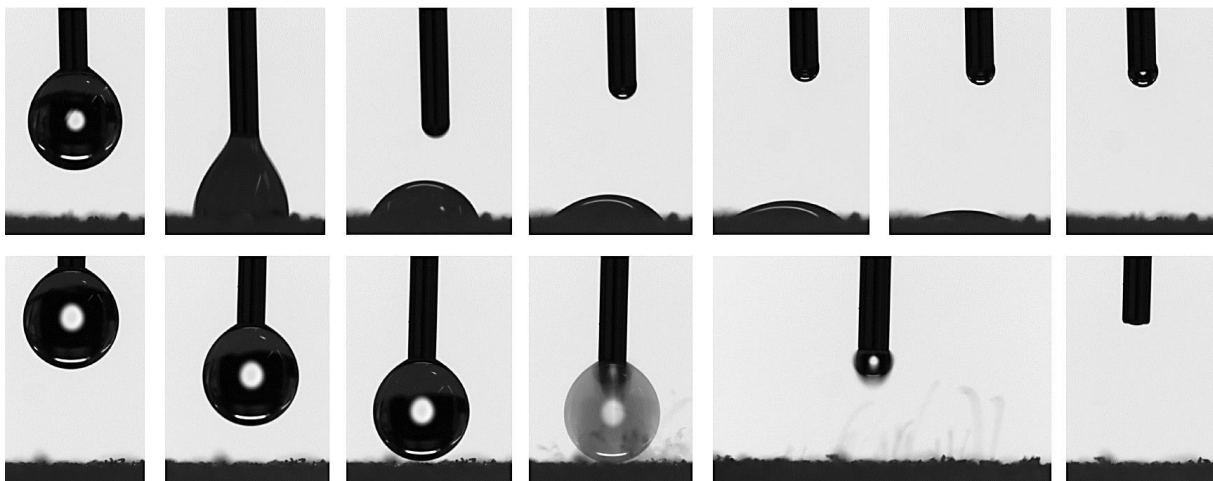


Abbildung 52: Aufsetzen eines Wassertropfens auf eine porosierte TiO_2 -Probe (aus der Bachelorthesis von Hagenthau [169]); *oben*: ohne Epoxidharz; *unten*: mit Epoxidharz.

Abbildung 53 stellt die auf Grundlage der Cassie-Gleichung (24) für die chemisch binären Oberflächen (TiO_2 + Epoxidharz, SiO_2 + Epoxidharz) berechneten und die auf den entsprechenden Oberflächen gemessenen Kontaktwinkel gegenüber. Die Berechnung basiert auf den Kontaktwinkeln, die jeweils auf äquivalenten Reinstoffen (TiO_2 -Waver, SiO_2 -Waver, Epoxidharz) gemessen wurden, und auf den Anteilen dieser Komponenten an den zusammengesetzten Oberflächen. In allen Fällen ließen sich die gemessenen Kontaktwinkel durch die Berechnung prognostizieren. Somit konnte die Gültigkeit der Cassie-Gleichung für die betrachteten Stoffsysteme verifiziert werden und es ist anzunehmen, dass sie auch für mit Epoxidharz imprägnierten Zementstein verwendet werden darf. Umgekehrt ist davon auszugehen, dass die Kontaktwinkel auf den betrachteten Reinstoffen mittels der Cassie-Gleichung zurückgerechnet werden können. Somit konnte die Anwendbarkeit von Flächenmodellen für die vorliegenden Systeme nachgewiesen werden.

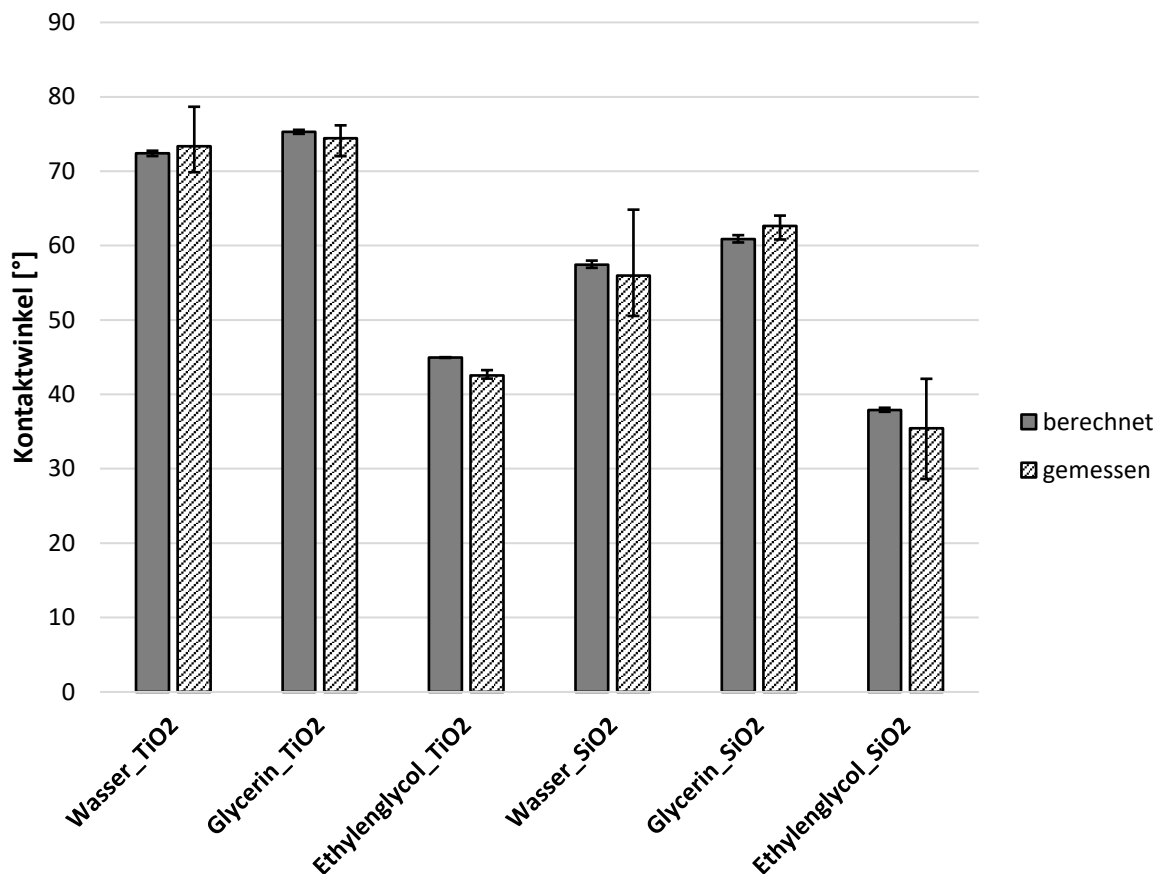


Abbildung 53: Kontaktwinkel verschiedener Testlösungen auf TiO_2 -Epoxidharz- und SiO_2 -Epoxidharz-Systemen, jeweils berechnet mit der Cassie-Gleichung und direkt gemessen (nach der Bachelorthesis von Hagenthau [169]).

6.4 Prognose

Mit Gleichung (63) lassen sich die Kontaktwinkel variabler Flüssigkeiten auf Zementstein in Abhängigkeit der relativen Feuchte berechnen. Als Eingangswerte für die Lösung der Gleichung können die Oberflächenparameter von Flüssigkeiten nach Della Volpe & Siboni [4] sowie die Oberflächenparameter von Zementstein aus Tabelle 16 verwendet werden. Die Rauigkeit und die Porosität dürfen auf Grundlage der entsprechenden Parameterstudie (Kapitel 6.2.3 f.) und der Validierungsversuche (Kapitel 6.3.2) in einem ersten Ansatz vernachlässigt werden, d. h. $r = 1$ und $\phi = 0$. Die berechneten Kontaktwinkel sind in Abbildung 54 dargestellt und die zugehörigen Einzelwerte befinden sich in Tabelle A4-1. Damit ist es möglich, Kontaktwinkel auf zementbasierten Systemen zwischen etwa 10 und 30 °C abzuschätzen. Zusätzlich zu den aufgeführten Flüssigkeiten wurden Bromoform und Pyrrol betrachtet, mit dem Ergebnis, dass beide Flüssigkeiten bei jeder relativen Feuchte spreiten. Im Falle von Bromnaphthalin ist es aufgrund der Molekülgröße nicht auszuschließen, dass Interaktionen mit der orenlösung der Gel- und C-S-H-Interlayerporen nur eingeschränkt stattfinden und die Funktion im Bereich > 25 % r. F. nicht fällt, sondern steigt (vgl. Kapitel 6.3.1). In diesem Kontext wären ergänzende Validierungsmessungen sinnvoll.

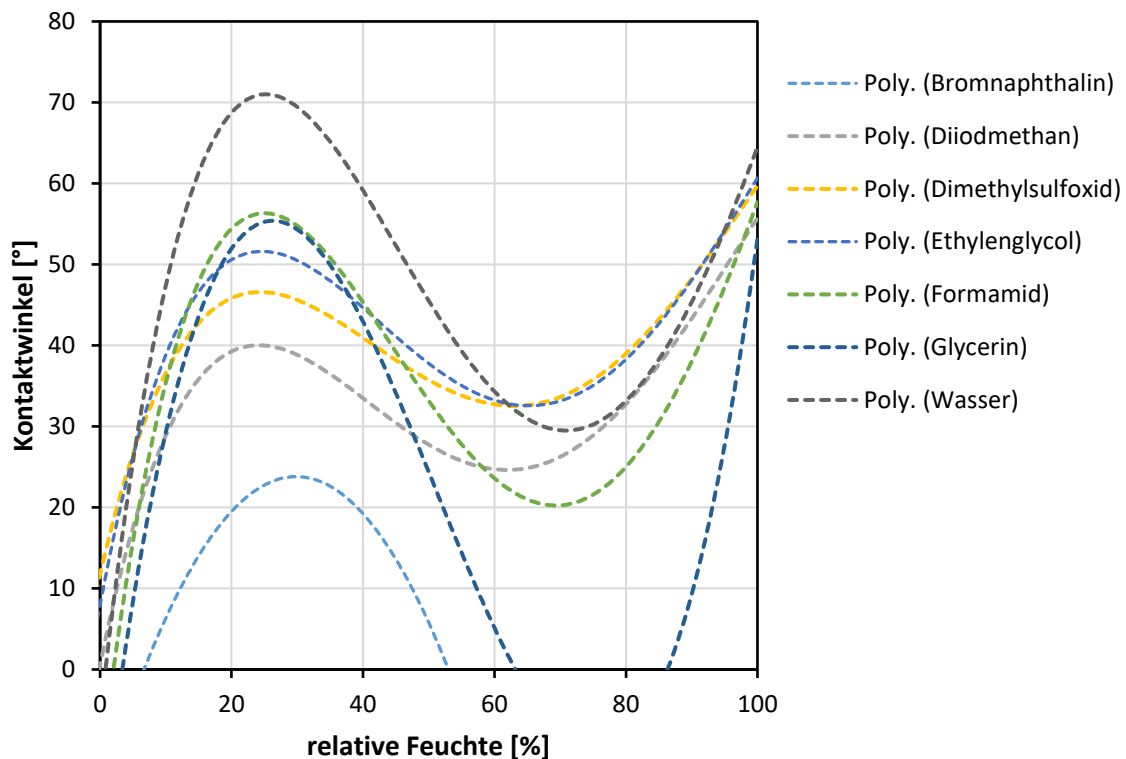


Abbildung 54: Mit Gleichung (63) berechnete Kontaktwinkel variabler Flüssigkeiten auf zementbasierten Systemen in Abhängigkeit der relativen Feuchte.

7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Modelle entwickelt und validiert, mit denen die Kontaktwinkel variabler Flüssigkeiten auf zementbasierten Systemen in Abhängigkeit der relativen Feuchte, der Oberflächenrauigkeit und der offenen Porosität prognostiziert werden können. Dabei konnte gezeigt werden, dass die relative Feuchte einen signifikanten Einfluss auf die freie Oberflächenenergie von Zementstein und in der Folge auf Kontaktwinkel hat. Die Funktion der freien Oberflächenenergie von Zementstein in Abhängigkeit der relativen Feuchte folgt dem Verlauf eines liegenden „s“ mit einem Minimum bei $\sim 25\%$ r. F. und einem Maximum zwischen 60 und 80% r. F. Sowohl die Lifshitz-van-der-Waals- als auch die Base-Komponente der freien Oberflächenenergie¹⁵ folgen diesem Verlauf, während die Säure-Komponente vernachlässigbar oder gleich Null ist, d. h. es handelt sich bei Zementstein um einen monopolaren Stoff mit prädominanter Base-Charakteristik. Die Abhängigkeit der freien Oberflächenenergie von der relativen Feuchte hat einen signifikanten Einfluss auf Kontaktwinkel, insbesondere auf die Kontaktwinkel polarer Flüssigkeiten. So variiert z. B. der Kontaktwinkel von Glycerin zwischen $\sim 55^\circ$ bei 25% r. F. und $\sim 10^\circ$ bei 75% r. F. und derjenige von Wasser zwischen $\sim 70^\circ$ bei 25% r. F. und $\sim 20^\circ$ bei 75% r. F. In einschlägiger Literatur wird – mit wenigen Ausnahmen [101, 144] – die relative Feuchte im Kontext von Kontaktwinkeln vernachlässigt und in der Folge streuen Literaturwerte stark. Dennoch wurden solche Werte in der Vergangenheit in analytische und numerische Modelle implementiert.

Das hier entwickelte Modell liefert erstmals Referenzwerte für Kontaktwinkel auf zementbasierten Systemen in Abhängigkeit der relativen Feuchte und hat somit das Potential, frühere Berechnungsmodelle zu korrigieren und zukünftige Berechnungsmodelle mit Eingangswerten zu bedienen. So ist es nun z. B. möglich, durch eine Korrektur von Kelvin-Laplace-Funktionen das Verständnis über Sorptionsisothermen und kapillardruckbedingte Volumenänderungen zu erweitern. Zudem kann die kapillare Eindringgeschwindigkeit von Hydrophobierungs- und Reparaturprodukten in Beton feuchteabhängig modelliert werden. Auch auf die Adhäsion von Beschichtungen für Beton hat die relative Feuchte einen Einfluss, der auf Grundlage dieser Arbeit abgeschätzt werden kann. So kann nun z. B. vorhergesagt werden, bei welcher relativen Feuchte eine Beschichtung auf einer Betonoberfläche in Luftporen eindringt, diese überdeckt oder umschließt.

¹⁵ Im Sinne der Theorie von van Oss, Chaudhury und Good [1].

Um die Modelle dieser Arbeit mit empirischen Werten zu hinterlegen, wurde eine neue kontaktwinkelbasierte Versuchsmethode entwickelt, mit der es möglich ist, die Oberflächenenergie-Komponenten zementbasierter Systeme im Sinne der vOCG-Theorie zu bestimmen. Nach dieser Methode wird der offene Porenraum des Zementsteins mit Epoxidharz befüllt, um ein kapillares Aufsaugen von Flüssigkeitstropfen während der Kontaktwinkelmessungen zu verhindern. Der Einfluss des Epoxidharzes auf die berechneten Oberflächenenergie-Komponenten wird im Anschluss auf Grundlage der Cassie-Gleichung rechnerisch exkludiert. Einen vergleichbaren Ansatz publizierten Ilango et al. [101] während der laufenden Bearbeitung dieser Dissertation. In Abgrenzung zu Ilango et al. inkludiert das in dieser Arbeit vorgestellte Modell zusätzliche Parameter wie die Oberflächenrauigkeit und die relative Feuchte. Die vorgestellte Versuchsmethode beschränkt sich nicht auf zementbasierte Systeme, sondern kann allgemeiner für hochenergetische, offenporöse Stoffe Anwendung finden. Als einzige alternative Versuchsmethode zur Bestimmung der Oberflächenenergie solcher Stoffe kam bisher Inverse Gaschromatographie (IGC) in Betracht. Diese erfordert ein spezielles Technikum, während Kontaktwinkelmessungen mit einfachsten technischen Mitteln durchgeführt werden können, wie im Zuge der Validierungsversuche gezeigt wurde.

Das innovative Moment dieser Arbeit ergibt sich aus einer Kombination zweier etablierter Forschungsfelder, die bisher weitgehend separat behandelt wurden, namentlich der Baustoffforschung und der Benetzungsforschung. Innerhalb dieses interdisziplinären Spannungsfelds versteht sie sich als Grundlagenarbeit, auf der weitere, auch praxisorientierte Studien aufbauen können. Nächste Schritte wären z. B. eine Validierung des Modells für verschiedene Flüssigkeiten und Bindemittelsysteme. Bezüglich der Flüssigkeiten wären z. B. Hydrophobierungsmittel, Trennmittel und Salzlösungen von Interesse. Bezüglich der Bindemittelsysteme sollten neben dem in dieser Arbeit exemplarisch verwendeten CEM I zukunftsrelevante klinkerreduzierte Zemente und alternative Bindemittel in Betracht gezogen werden. Zudem sind die Erkenntnisse dieser Arbeit prädestiniert, um in analytische und numerische Modelle implementiert zu werden.

Vielleicht gibt es – um sich abschließend erneut der Worte Nietzsches zu bedienen (s. Eingangszitat) – „[...] keine schöne Oberfläche ohne eine schreckliche Tiefe“, aber zugleich hat doch jede Tiefe etwas auf Interaktion Bestrebtes, das seinen Schrecken verliert, wenn man es zu verstehen, zu modellieren und für einen praktischen Nutzen zugänglich zu machen vermag.

Literaturverzeichnis

- [1] van Oss, C. J.; Chaudhury, M. K.; Good, R. J. (1988): Interfacial Lifshitz–van der Waals and polar interactions in macroscopic systems. *Chem. Rev.*, 88:6, 927–941, doi: 10.1021/cr00088a006.
- [2] Wenzel, R. N. (1936): Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Ind. Eng. Chem.*, 28:8, 988–994, doi: 10.1021/ie50320a024.
- [3] Cassie, A. B. D. (1948): Contact angles. *Trans. Faraday. Soc.*, 3, 11–16.
- [4] Della Volpe, C.; Siboni, S. (2000): Acid–base surface free energies of solids and the definition of scales in the Good–van Oss–Chaudhury theory. *Adh. Sci. Tech.*, 14:2, 235–272, doi: 10.1163/156856100742546.
- [5] Gennes, P.-G. de; Brochard-Wyart, F.; Quéré, D. (2004): Capillary and wetting phenomena. Drops, bubbles, pearls, waves. Springer, doi: 10.1007/978-0-387-21656-0.
- [6] Israelachvili, J. N. (2011): Intermolecular and surface forces. Elsevier, doi: 10.1016/C2009-0-21560-1.
- [7] Bormashenko, E. Y. (2019): Wetting of real surfaces. De Gruyter, Berlin Boston.
- [8] Cammarata, R. C. (2008): Generalized surface thermodynamics with application to nucleation. *Philosophical Magazine*, 88:6, 927–948, doi: 10.1080/14786430802014654.
- [9] Meier, G. H. (2014): Thermodynamics of surfaces and interfaces: Concepts in inorganic materials. Cambridge University Press, doi: 10.1017/CBO9781139047029.
- [10] Gibbs, J. W. (1928): The Collected Works. Longmans, Green & Co.
- [11] Hui, C.-Y.; Jagota, A. (2013): Surface tension, surface energy, and chemical potential due to their difference. *Langmuir*, 29:36, 11310–11316, doi: 10.1021/la400937r.
- [12] Shuttleworth, R. (1950): The surface tension of solids. *Proc. Phys. Soc. A*, 63, 444–457, doi: 10.1088/0370-1298/63/5/302.
- [13] Butt, H.-J.; Graf, K.; Michael, K. (2003): Physics and chemistry of interfaces. Wiley-VCH, Weinheim, doi: 10.1002/3527602313.
- [14] Bangham, D. H. (1944): Thermodynamics of sorption isotherms: The hysteresis loop in capillary condensation. *Nature*, 154, 837–838, doi: 10.1038/154837a0.
- [15] Bazant, Z. P. (1972): Thermodynamics of interacting continua with surfaces and creep analysis of concrete structures. *Nucl. Eng. Design*, 20:2, 477–505, doi: 10.1016/0029-5493(72)90124-0.

-
- [16] Bangham, D. H.; Razouk, R. I. (1937): The wetting of charcoal and the nature of the adsorbed phase formed from saturated vapours. *Trans. Faraday Soc.*, 33, 1463–1472, doi: 10.1039/TF9373301463.
- [17] Bangham, D. H.; Razouk, R. I. (1937): Adsorption and the wettability of solid surfaces. *Trans. Faraday Soc.*, 33, 1459–1463, doi: 10.1039/TF9373301459.
- [18] Boer, J. H. (1968): The dynamical character of adsorption. Oxford University Press.
- [19] Powers, T. C. (1968): The thermodynamics of volume change and creep. *Mater. Constr.*, 1, 487–507, doi: 10.1007/BF02473638.
- [20] Feldman, R. F.; Sereda, P. J. (1968): A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties. *Mater. Constr.*, 1, 509–520, doi: 10.1007/BF02473639.
- [21] Wittmann, F. H. (1968): Surface tension shrinkage and strength of hardened cement paste. *Mater. Constr.*, 547–552.
- [22] Setzer, M. J. (1972): Oberflächenenergie und mechanische Eigenschaften des Zementsteins. Dissertation. Technische Universität München.
- [23] Hansen, W. (1987): Drying shrinkage mechanism in Portland Cement Paste. *J. Am. Chem. Soc.*, 70:5, 323–328, doi: 10.1111/j.1151-2916.1987.tb05002.x.
- [24] Almudaiheem, J. A. (1991): Prediction of drying shrinkage of Portland Cement Paste: Influence of shrinkage mechanisms. *King Saud. Univ.*, 3:1, 69–87, doi: 10.1016/S1018-3639(18)30538-5.
- [25] Adolphs, J. (2005): Surface energies of hardened cement paste depending on relative humidity. *Mater. Struct.*, 38, 443–448, doi: 10.1007/BF02482140.
- [26] Koenders, E. A. B. (1997): Simulation of volume changes in hardening cement-based materials. Dissertation. Delft University Press.
- [27] Ye, H.; Radlinska, A. (2016): A review and comparative study of existing shrinkage prediction models for portland and non-portland cementitious materials. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 4, 1–13, doi: 10.1155/2016/2418219.
- [28] Jennings, H. M.; Kumar, A.; Sant, G. (2015): Quantitative discrimination of the nano-pore-structure of cement paste during drying: New insights from water sorption isotherms. *Cem. Conc. Res.*, 76, 27–36, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.05.006.
- [29] Djouani, F.; Chehimi, M. M.; Benzarti, K. (2013): Interactions of fully formulated epoxy with model cement hydrates. *Adh. Sci. Tech.*, 27, 469–489, doi: 10.1080/01694243.2012.687548.

- [30] Neves, I. B.; Chabut, M.; Perruchot, C.; Chehimi, M. M.; Benzarti, K. (2004): Interfacial interactions of structural adhesive components with cement pastes. Studies by inverse gas chromatography (IGC). *Appl. Surf. Sci.*, 238, 523–529, doi: 10.1016/j.apsusc.2004.05.245.
- [31] Benzarti, K.; Perruchot, C.; Chehimi, M. M. (2006): Surface energetics of cementitious materials and their wettability by an epoxy adhesive. *Coll. Surf. A*, 286, 78–91, doi: 10.1016/j.colsurfa.2006.03.007.
- [32] Perruchot, C.; Chehimi, M. M.; Vaulay, M.-J.; Benzarti, K. (2006): Characterisation of the surface thermodynamic properties of cement components by inverse gas chromatography at infinite dilution. *Cem. Conc. Res.*, 36:2, 305–319, doi: 10.1016/j.cemconres.2005.02.005.
- [33] Mukhopadhyay, P.; Schreiber, H. P. (1995): Aspects of acid-base interactions and use of inverse gas chromatography. *Coll. Surf. A*, 100, 47–71, doi: 10.1016/0927-7757(95)03137-3.
- [34] Hagymassy, J.; Brunauer, S.; Mikhail, R. S. (1969): Pore structure analysis by water vapor adsorption: I. t-Curves for water vapor. *J. Coll. Int. Sci.*, 29:3, 485–491, doi: 10.1016/0021-9797(69)90132-5.
- [35] Badmann, R.; Stockhausen, N.; Setzer, M. J. (1981): The statistical thickness and the chemical potential of adsorbed water films. *Coll. Int. Sci.*, 82:2, 534–542, doi: 10.1016/0021-9797(81)90395-7.
- [36] MacMillan, W. G.; Teller, E. (1951): The role of surface tension in multilayer gas adsorption. *J. Chem. Phys.*, 19:1, 25–32, doi: 10.1063/1.1747984.
- [37] Redhead, P. A. (1996): An empirical isotherm for multilayer physisorption. *Langmuir*, 12:3, 763–767, doi: 10.1021/la950625o.
- [38] Morgan, J.; Warren, B. E. (1938): X-Ray analysis of the structure of water. *J. Chem. Phys.*, 6:11, 666–673, doi: 10.1063/1.1750148.
- [39] Harkins, W. D.; Jura, G. (1944): Extension of the attractive energy of a solid into an adjacent liquid or film, the decrease of energy with distance, and the thickness of films. *J. Am. Chem. Soc.*, 66:6, 919–927, doi: 10.1021/ja01234a024.
- [40] Bonnaud, P. A.; Coasne, B.; Pellenq, R. J.-M. (2010): Molecular simulation of water confined in nanoporous silica. *Phys. Cond. Mater.*, 22:28, doi: 10.1088/0953-8984/22/28/284110.
- [41] Muller, A. C. A.; Scrivener, K. L.; Gajewicz, A. M.; McDonald, P. J. (2012): Densification of C–S–H measured by ¹H NMR relaxometry. *Phys. Condens. Mater.*, 117:1, 403–412, doi: 10.1021/jp3102964.
- [42] Wensink, E. J. W.; Hoffmann, A. C.; Apol, M. E. F.; Berendsen, H. J. C. (2000): Properties of adsorbed water layers and the effect of adsorbed layers on interparticle forces by liquid bridging. *Langmuir*, 16:19, 7392–7400, doi: 10.1021/la000009e.

- [43] Brunauer, S.; Kantro, D. L.; Weise, C. H. (1959): The surface energy of tobermorite. *Can. J. Chem.*, 37:4, 714–724, doi: 10.1139/v59-097.
- [44] Dupré, A. (1869): *Théorie Mécanique de la Chaleur*. Gauthier-Villars, Paris.
- [45] Tröger, J.; Lunkwitz, L.; Bürger, W. (1997): Determination of the surface tension of microporous membranes using contact angle measurements. *J. Coll. Int. Sci.*, 194, 281–286, doi: 10.1006/jcis.1997.5087.
- [46] Semprebbon, C.; Brinkmann, M. (2014): On the onset of motion of sliding drops. *Soft Matter*, 10, 3325–3334, doi: 10.1039/C3SM51959G.
- [47] Kabir, H.; Garg, N. (2023): Rapid prediction of cementitious initial sorptivity via surface wettability. *npj Materials Degradation*, 7:52, doi: 10.1038/s41529-023-00371-4.
- [48] Schrader, M. E. (1995): Young–Dupre revisited. *Langmuir*, 11:9, 3585–3589, doi: 10.1021/la00009a049.
- [49] Young, T. (1805): III. An essay on the cohesion of fluids. *Trans. Royal Soc.*, 95, 65–87, doi: 10.1098/rstl.1805.0005.
- [50] Israelachvili, J. N.; Gee, M. L. (1989): Contact angles on chemically heterogeneous surfaces. *Langmuir*, 5:1, 288–289, doi: 10.1021/la00085a059.
- [51] Cassie, A. B. D.; Baxter, S. (1944): Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday. Soc.*, 40, 546–551, doi: 10.1039/TF444000546.
- [52] Marmur, A. (2003): Wetting on hydrophobic rough surfaces: To be heterogeneous or not to be? *Langmuir*, 19:20, 8343–8348, doi: 10.1021/la0344682.
- [53] Baumeister, N. (2020): Analyse und Simulation des Stick-Slip-Effekts von Flüssigkeiten auf porösen Oberflächen. Masterthesis an der Technischen Universität Darmstadt, Institut für Werkstoffe im Bauwesen.
- [54] Brakke, K. A.: Surface Evolver – Fluid Interface Tool (SE-FIT®). Capillary Fluidics Lab at Portland State University.
- [55] Del Giudice, G. R. M. (1936): The bubble machine for flotation testing. *Eng. and Min. J.*, 137, 291–294.
- [56] Fowkes, F. M.; Harkins, W. D. (1940): The state of monolayers adsorbed at the interface solid–aqueous solution. *J. Am. Ceram. Soc.*, 62:12, 3377–3386, doi: 10.1021/ja01869a029.
- [57] Phillipoff, W.; Cooke, S. R. B.; Caldwell, D. E. (1952): Contact Angles and Surface Coverage. *J. Min. Eng.*, 4, 283–286.
- [58] Smith, T.; Lindberg, G. (1978): Effect of acoustic energy on contact angle measurements. *J. Coll. Int. Sci.*, 66:2, 363–366, doi: 10.1016/0021-9797(78)90318-1.

- [59] Andrieu, C.; Sykes, C.; Brochard, F. (1994): Average spreading parameter on heterogeneous surfaces. *Langmuir*, 10:7, 2077–2080, doi: 10.1021/la00019a010.
- [60] Decker, E. L.; Garoff, S. (1996): Using vibrational noise to probe energy barriers producing contact angle hysteresis. *Langmuir*, 12:8, 2100–2110, doi: 10.1021/la951021n.
- [61] Della Volpe, C.; Maniglio, D.; Morra, M.; Siboni, S. (2002): The determination of a ‘stable-equilibrium’ contact angle on heterogeneous and rough surfaces. *Coll. Surf. A*, 206:1–3, 47–67, doi: 10.1016/S0927-7757(02)00072-9.
- [62] Meiron, T. S.; Marmur, A.; Saguy, I. S. (2004): Contact angle measurement on rough surfaces. *J. Coll. Int. Sci.*, 274:2, 637–644, doi: 10.1016/j.jcis.2004.02.036.
- [63] Ishino, C.; Okumura, K. (2008): Wetting transitions on textured hydrophilic surfaces. *The Eur. Phys. J. E*, 25, 415–424, doi: 10.1140/epje/i2007-10308-y.
- [64] Extrand, C. W. (2003): Contact angles and hysteresis on surfaces with chemically heterogeneous islands. *Langmuir*, 19:9, 3793–3796, doi: 10.1021/la0268350.
- [65] Gao, L.; McCarthy, T. J. (2007): How Wenzel and Cassie were wrong. *Langmuir*, 23:7, 3762–3765, doi: 10.1021/la062634a.
- [66] McHale, G. (2007): Cassie and Wenzel: Were they really so wrong? *Langmuir*, 23:15, 8200–8205, doi: 10.1021/la7011167.
- [67] Erbil, H. Y. (2014): The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: A review. *Surf. Sci. Rep.*, 69:4, 325–365, doi: 10.1016/j.surfrep.2014.09.001.
- [68] London, F. (1930): Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte. *Z. Physik*, 63, 245–279, doi: 10.1007/BF01421741.
- [69] London, F. (1937): The general theory of molecular forces. *Trans. Faraday Soc.*, 33, 8–26, doi: 10.1039/TF937330008B.
- [70] Binnewies, M.; Finze, M.; Jäckel, M.; Schmidt, P.; Willner, H.; Rayner-Canham, G. (2016): *Allgemeine und Anorganische Chemie*. Springer Spektrum, Berlin.
- [71] Pauling, L. (1932): The nature of the chemical bond. IV. The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. *J. Am. Chem. Soc.*, 54:9, 3570–3582, doi: 10.1021/ja01348a011.
- [72] Atkins, P.; Paula, J. de; Keeler, J. (2022): *Atkins' physical chemistry*. Oxford Univ. Press.
- [73] Keesom, W. H. (1915): The second virial coefficient for rigid spherical molecules, whose mutual attraction is equivalent to that of a quadruplet placed at their center. *Proc. R. Acad. Sci. Amsterdam*, 18, 636–646.

- [74] Keesom, W. H. (1920): The quadrupole moments of the oxygen and nitrogen molecules. *Proc. R. Acad. Sci. Amsterdam*, 23, 939–942.
- [75] Keesom, W. H. (1921): Van der Waals attractive force. *Phys. Z.*, 22, 643–644.
- [76] Debye, P. (1920): Van der Waals cohesion forces. *Phys. Z.*, 21, 178–187.
- [77] Debye, P. (1921): Molecular forces and their electrical interpretation. *Phys. Z.*, 22, 302–308.
- [78] van der Waals, J. D. (1873): Over de continuïteit van den gas- en vloeistofoestand. (*On the Continuity of the Gas and Liquid State*)Dissertation. Universität Leiden.
- [79] Lifshitz, E. M. (1956): The theory of molecular attractive forces between solids. *Sov. Phys. JETP*, 2:1, 73–83.
- [80] Fowkes, F. M. (1964): Attractive forces and interfaces. *Ind. Eng. Chem.*, 56:12, 40–52, doi: 10.1021/ie50660a008.
- [81] Owens, D. K.; Wendt, R. C. (1969): Estimation of the surface free energy of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 1741–1747, doi: 10.1002/app.1969.070130815.
- [82] K lble, D. H.; Uy, K. C. (1970): A reinterpretation of organic liquid-polytetrafluoroethylene surface interactions. *J. Adh.*, 2:1, 50–60, doi: 10.1080/0021846708544579.
- [83] Rabel, W. (1971): Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberfl cheneigenschaften von Polymeren. *Farbe und Lack*, 77:10, 997–1005.
- [84] Girifalco, L. A.; Good, R. J. (1957): A theory for the estimation of surface and interfacial energies. I. Derivation and application to interfacial tension. *J. Phys. Chem.*, 61:7, 904–909, doi: 10.1021/j150553a013.
- [85] Neumann, A. W.; Good, R. J.; Hope, C. (1974): An equation-of-state-approach to determine surface tensions of low-energy solids from contact angles. *J. Coll. Int. Sci.*, 49:2, 291–304, doi: 10.1016/0021-9797(74)90365-8.
- [86] Li, D.; Neumann, A. W. (1990): A reformulation of the equation of state for interfacial tensions. *J. Coll. Int. Sci.*, 137:1, 304–307, doi: 10.1016/0021-9797(90)90067-X.
- [87] Li, D.; Neumann, A. W. (1992): Equation of state for interfacial tensions of solid-liquid systems. *Adv. Coll. Int. Sci.*, 39, 299–345, doi: 10.1016/0001-8686(92)80064-5.
- [88] Tavana, H.; Neumann, A. W. (2007): Recent progress in the determination of solid surface tensions from contact angles. *Adv. Coll. Int. Sci.*, 132:1, 1–32, doi: 10.1016/j.cis.2006.11.024.
- [89] Chibowski, E.; Perea-Carpio, R. (2002): Problems of contact angle and solid surface free energy determinatino. *Adv. Coll. Int. Sci.*, 98:2, 245–264.

- [90] Chibowski, E. (2003): Surface free energy of a solid from contact angle hysteresis. *Adv. Coll. Int. Sci.*, 103:2, 149–172, doi: 10.1016/S0001-8686(02)00093-3.
- [91] Chibowski, E. (2007): On some relations between advancing, receding and Young's contact angles. *Adv. Coll. Int. Sci.*, 133:1, 51–59, doi: 10.1016/j.cis.2007.03.002.
- [92] Brand, A. S. (2015): Interfacial transition zone composition and bonding in cementitious materials with asphalt-coated particles. Dissertation. University of Illinois at Urbana-Champaign.
- [93] Brunauer, S.; Kantro, D. L.; Weise, C. H. (1956): The surface energies of calcium oxide and calcium hydroxide. *Can. J. Chem.*, 34:6, 729–742, doi: 10.1139/v56-096.
- [94] Brunauer, S.; Kantro, D. L.; Weise, C. H. (1956): The surface energy of amorphous silica and hydrous amorphous silica. *Can. J. Chem.*, 34:10, 1483–1496, doi: 10.1139/v56-190.
- [95] Brunauer, S. (1977): Surface energy of calcium silicate hydrate. *J. Coll. Int. Sci.*, 59:3, 433–437, doi: 10.1016/0021-9797(77)90037-6.
- [96] Oliva, V.; Mrabet, B.; Neves, M. I. B.; Chehimi, M. M.; Benzarti, K. (2002): Characterisation of cement pastes by inverse gas chromatography. *J. Chromatography A*, 969, 261–272, doi: 10.1016/S0021-9673(02)00895-6.
- [97] Djouani, F.; Connan, C.; Delamar, M.; Chehimi, M. M.; Benzarti, K. (2011): Cement paste–epoxy adhesive interactions. *Constr. Build. Mater.*, 25:2, 411–423, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2010.02.035.
- [98] Carmona-Quiroga, P. M.; Rubio, J.; Sánchez, M. J.; Martínez-Ramírez, S.; Blanco-Varela, M. T. (2011): Surface dispersive energy determined with IGC-ID in anti-graffiti-coating building materials. *Prog. Org. Coat.*, 71:3, 207–212, doi: 10.1016/j.porgcoat.2011.02.014.
- [99] Pakravan, H. R.; Jamshidi, M.; Latifi, M. (2012): Adhesion of polypropylene fiber to cement matrix. *J. Adh. Sci. Tech.*, 26, 1383–1393, doi: 10.1163/156856111X618263.
- [100] Pakravan, H. R.; Jamshidi, M.; Latifi, M. (2014): Relationship between the surface free energy of hardened cement paste and chemical phase composition. *J. Ind. Eng. Chem.*, 20, 1737–1740, doi: 10.1016/j.jiec.2013.08.025.
- [101] Ilango, N. K.; Gujar, P.; Nagesh, A. K.; Alex, A.; Ghosh, P. (2021): Interfacial adhesion mechanism between organic polymer coating and hydrating cement paste. *Cem. Conc. Comp.*, 115, 1–16, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103856.
- [102] Dong, B.; Yang, L.; Yuan, Q.; Liu, Y.; Zhang, J.; Fang, G.; Wang, Y.; Yan, Y.; Xing, F. (2016): Characterization and evaluation of the surface free energy for cementitious materials. *Constr. Build. Mater.*, 110, 163–168, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.12.143.

- [103] Tasci, E.; Yilmaz, B. (2014): Charge and surface energy interface among particles in cement and pozzolan suspensions. *Adv. Cem. Res.*, 26:4, 213–221, doi: 10.1680/adcr.13.00025.
- [104] Courard, L.: How to analyze thermodynamic properties of solids and liquids in relation with adhesion? *Second International RILEM Symposium on Adhesion between Polymers and Concrete, 1999*.
- [105] Courard, L. (2002): Evaluation of thermodynamic properties of concrete substrates and cement slurries modified with admixtures. *Mater. Struct.*, 35, 149–155, doi: 10.1007/BF02533583.
- [106] Al-Kheetan, M.; Rahman, M.; Chamberlain, D. A. (2020): Moisture evaluation of concrete pavement treated with hydrophobic surface impregnants. *Int. J. Pavement Eng.*, 21:14, 1746–1754, doi: 10.1080/10298436.2019.1567917.
- [107] Koenders, E.; van Breugel, K. (1997): Numerical modelling of autogenous shrinkage of hardening cement paste. *Cem. Conc. Res.*, 27:10, 1489–1499, doi: 10.1016/S0008-8846(97)00170-1.
- [108] Gerdes, A. H. (2002): Transport und chemische Reaktionen siliciumorganischer Verbindungen in der Betonrandzone. Dissertation. ETH Zürich, doi: 10.3929/ethz-a-004223172.
- [109] Gerdes, A. H.; Wittmann, F. H. (2003): Hydrophobieren von Stahlbeton. Teil 1: Transport und chemische Reaktionen siliciumorganischer Verbindungen in der Betonrandzone. *Int. J. Rest. Build. Mon.*, 9:1, 41–64, doi: 10.1515/rbm-2003-5729.
- [110] Oehmichen, D. S. (2008): Mechanismen der Hydrophobierung zementgebundener Werkstoffe mit siliciumorganischen Verbindungen. Dissertation. Universität Karlsruhe (TH).
- [111] Süßmuth, J. (2012): Entwicklung eines Modells der Verteilung und Größe von Siloxan-Oligomeren auf mineralischen Oberflächen – Experimentelle und computerchemische Untersuchungen. Dissertation. Karlsruher Institut für Technologie (KIT).
- [112] Barnat-Hunek, D.; Smarzewski, P. (2016): Influence of hydrophobisation on surface free energy of hybrid fiber reinforced ultra-high performance concrete. *Constr. Build. Mater.*, 102:1, 367–377, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.11.008.
- [113] Barnat-Hunek, D.; Siddique, R.; Lagód, G. (2017): Properties of hydrophobised lightweight mortars with expanded cork. *Constr. Build. Mater.*, 155, 15–25, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.08.052.
- [114] Barnat-Hunek, D.; Lagód, G.; Fic, S.; Jarosz-Hadam, M. (2018): Effect of polysiloxanes on roughness and durability of basalt fibres–reinforced cement mortar. *Polymers*, 10:4, 420, doi: 10.3390/polym10040420.

- [115] Wu, S. (1971): Calculation of interfacial tension in polymer system. *J. Polym. Sci. C*, 34, 19–30, doi: 10.1002/polc.5070340105.
- [116] Courard, L.; Michel, F.; Martin, M. (2011): The evaluation of the surface free energy of liquids and solids in concrete technology. *Constr. Build. Mater.*, 25:1, 260–266, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2010.06.030.
- [117] Libessart, L.; Caro, P. de; Djelal, C.; Dubois, I. (2015): Correlation between adhesion energy of release agents on the formwork and demoulding performances. *Constr. Build. Mater.*, 76:1, 130–139, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.11.061.
- [118] Spitz, N.; Coniglio, N.; El Mansori, M.; Montagne, A.; Mezghani, S. (2018): On functional signatures of bare and coated formwork skin surfaces. *Constr. Build. Mater.*, 189, 560–567, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.09.042.
- [119] Spitz, N.; Coniglio, N.; El Mansori, M.; Mezghani, S. (2018): Quantitative and representative adherence assessment of coated and uncoated concrete-formwork. *Surf. Coat. Tech.*, 352, 247–256, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.07.098.
- [120] Segre, N.; Monteiro, P. J. M.; Sposito, G. (2002): Surface characterization of recycled tire rubber to be used in cement aste matrix. *J. Coll. Int. Sci.*, 248:2, 521–523, doi: 10.1006/jcis.2002.8217.
- [121] Chou, L. H.; Lu, C. L.; Chang, J.; Lee, M. T. (2007): Use of waste rubber as concrete additive. *Waste Manage. Res.*, 25:1, 68–76, doi: 10.1177/0734242X07067448.
- [122] Zhang, H.; Gou, M.; Liu, X.; Guan, X. (2014): Effect of rubber particle modification on properties of rubberized concrete. *J. Wuhan Univ. Tech. Mater. Sci. Edit.*, 29, 763–768, doi: 10.1007/s11595-014-0993-5.
- [123] He, L.; Ma, Y.; Liu, Q.; Mu, Y. (2016): Surface modification of crumb rubber and its influence on the mechanical properties of rubber-cement concrete. *Constr. Build. Mater.*, 120, 403–407, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.05.025.
- [124] Kashani, A.; Ngo, T. D.; Hemachandra, P.; Hajimohammadi, A. (2018): Effects of surface treatments of recycled tyre crumb on cement-rubber bonding in concrete composite foam. *Constr. Build. Mater.*, 171, 467–473, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.03.163.
- [125] Chen, C.-Y.; Lee, M.-T. (2019): Application of crumb rubber in cement-matrix composite. *Materials*, 12:3, 529, doi: 10.3390/ma12030529.
- [126] Zimmermann, A.; Roeser, F.; Koenders, E. A. B.: Formation of air pores in concrete due to the addition of tire crumb rubber. *Int. Conf. on Concrete Sustainability (ICCS16), Madrid, 13-15 Juni 2016*.

- [127] Schäffel, P. (2009): Zum Einfluss schwindreduzierender Zusatzmittel und Wirkstoffe auf das autogene Schwinden und weitere Eigenschaften von Zementstein. Dissertation. Bauhaus Universität Weimar.
- [128] Sant, G.; Eberhardt, B. A.; Bentz, D. P.; Weiss, W. J. (2010): Influence of shrinkage-reducing admixtures on moisture absorption in cementitious materials at early ages. *J. Mater. in Civil Eng.*, 22:3, 277–286, doi: 10.1061/(ASCE)0899-1561(2010)22:3(277).
- [129] Maruyama, I.; Beppu, K.; Kurihara, R.; Furuta, A. (2016): Action mechanisms of shrinkage reducing admixture in hardened cement paste. *J. Adv. Conc. Tech.*, 14:6, 311–323, doi: 10.3151/jact.14.311.
- [130] Courard, L.; Michel, F.; Perkowicz, S.; Garbacz, A. (2014): Effects of limestone fillers on surface free energy and electrical conductivity of the interstitial solution of cement mixes. *Cem. Conc. Comp.*, 45, 111–116, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2013.09.014.
- [131] Ferraris, C. F.; Wittmann, F. H. (1987): Shrinkage mechanisms of hardened cement paste. *Cem. Conc. Res.*, 17:3, 453–464, doi: 10.1016/0008-8846(87)90009-3.
- [132] Wu, M.; Johannesson, B.; Geiker, M. (2014): A study of the water vapor sorption isotherms of hardened cement pastes: Possible pore structure changes at low relative humidity and the impact of temperature on isotherms. *Cem. Conc. Res.*, 56, 97–105, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.11.008.
- [133] Muller, A. C. A. (2014): Characterization of porosity & C-S-H in cement pastes by ¹H NMR. Dissertation. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, doi: 10.5075/epfl-thesis-6339.
- [134] Wyrzykowski, M.; McDonald, P. J.; Scrivener, K. L.; Lura, P. (2017): Water redistribution within the microstructure of cementitious materials due to temperature changes studies by ¹H NMR. *J. Phys. Chem. C*, 121:50, 27950–27962, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b08141.
- [135] Soja, W.; Georget, F.; Maraghechi, H.; Scrivener, K. (2020): Evolution of microstructural changes in cement paste during environmental drying. *Cem. Conc. Res.*, 134, 106093, doi: 10.1016/j.cemconres.2020.106093.
- [136] Zhang, Z.; Scherer, G. W.; Bauer, A. (2018): Morphology of cementitious material during early hydration. *Cem. Conc. Res.*, 107, 85–100, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.02.004.
- [137] Stark, J.; Wicht, B. (2013): Dauerhaftigkeit von Beton. Abb. 2.50. Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, doi: 10.1007/978-3-642-35278-2.
- [138] Hong, S. Y.; Glasser, F. P. (1999): Alkali binding in cement pastes: Part I. The C-S-H phase. *Cem. Conc. Res.*, 29:12, 1893–1903, doi: 10.1016/S0008-8846(99)00187-8.
- [139] DFG Report Ad144/1.

- [140] Adolphs, J. (2006): Moisture Dependence of Pore Size and Specific Surface Area of Hardened Cement Paste determined with SAXS and Inverse Gas Chromatography. *Proc. Int. Symp. "Brittle Matrix Composites 8", Warschau, Oktober 23-25.*
- [141] Völkl, J. J.; Beddoe, R. E.; and Setzer, M. J. (1987): The specific surface of hardened cement paste by small-angle X-ray scattering. Effect of moisture content and chlorides. *Cem. Conc. Res.*, 17:1, 81–88, doi: 10.1016/0008-8846(87)90062-7.
- [142] Bier, T. (1988): Karbonatisierung und Realkalisierung von Zementstein und Beton. Dissertation. Karlsruher Institut für Technologie (KIT).
- [143] Wang, H.; Hellmich, C.; Yuan, Y.; Mang, H.; Pichler, B. (2018): May reversible water uptake/release by hydrates explain the thermal expansion of cement paste? — Arguments from an inverse multiscale analysis. *Cem. Conc. Res.*, 113, 13–26, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.05.008.
- [144] Adolphs, J.; Setzer, M. J.; Heine, P. (2002): Changes in pore structure and mercury contact angle of hardened cement paste depending on relative humidity. *Mater. Struct.*, 35, 477–486, doi: 10.1007/BF02483135.
- [145] Adolphs, J. (2006): Karbonatisierung in den CSH-Gelporen bei niedrigen Luftfeuchten? *I-BAUSIL, Weimar, September 20-23, 2006.*
- [146] Adolphs, J. (2009): Einfluss der Luftfeuchte auf die Nanostruktur des Zementsteins. *Zement + Beton*, 5, 16–17.
- [147] Adolphs, J. (2002): SANS Measurement on HCP. *DFG Report Ad144/1.*
- [148] Hall, C.; Hoff, W. D.; Taylor, S. C.; Wilson, M. A.; Yoon, B.-G.; Reinhardt, H.-W.; Soroso, M.; Meredith, P.; Donald, A. M. (1995): Water anomaly in capillary liquid absorption by cement-based materials. *J. Mater. Sci. Letters*, 14:17, 1178–1181, doi: 10.1007/BF00291799.
- [149] Yang, T.; Keller, B.; Magyari, E. (2002): AFM investigation of cement paste in humid air at different relative humidities. *J. Phys. D*, 35:8, 25–28, doi: 10.1088/0022-3727/35/8/101.
- [150] Zhang, Z.; Thiery, M.; Baroghel-Bouny, V. (2016): Investigation of moisture transport properties of cementitious materials. *Cem. Conc. Res.*, 89, 257–268.
- [151] Goss, K. U.; Schwarzenbach, R. P. (2002): Adsorption of a diverse set of organic vapors on quartz, CaCO₃, and alpha-Al₂O₃ at different relative humidities. *J. Coll. Int. Sci.*, 252:1, 31–41, doi: 10.1006/jcis.2002.8447.
- [152] Winslow, D. N.; Diamond, S. (1974): Specific surface of hardened Portland Cement Paste as determined by Small-Angle X-Ray Scattering. *J. Am. Ceram. Soc.*, 57:5, 193–197, doi: 10.1111/j.1151-2916.1974.tb10856.x.

- [153] Pearson, D.; Allen, A. J. (1985): A study of ultrafine porosity in hydrated cements using small angle neutron scattering. *J. Mater. Sci.*, 20:1, 303–315, doi: 10.1007/BF00555924.
- [154] Baroghel-Bouny, V. (2007): Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials: Part I: Essential tool for analysis of hygral behaviour and its relation to pore structure. *Cem. Conc. Res.*, 37:3, 414–437, doi: 10.1016/j.cemconres.2006.11.019.
- [155] Rasband, W.: ImageJ. Open Source Software für die Bildbearbeitung und Analyse in Java, von www.imagej.net/ij/, zuletzt geprüft am 12.03.2023.
- [156] Holzer, M.; Muench, B.; Leemann, A.; Gasser, P. (2006): Quantification of capillary porosity in cement paste using high resolution 3D-microscopy: Potential and limitations of FIB-nanotomography. *2nd International RILEM Symposium on Advances in Concrete through Science and Engineering, Quebec, Kanada*, doi: 10.1617/2351580028.024.
- [157] Yoshida, R.; Kishi, T. (2008): Proposal of a new approach for determination of pore continuity and suitable intrusion pressure based on step-by-step mercury intrusion porosimetry test. *1st International Conference on Microstructure Related Durability of Cementitious Composites, Nanjing, 13-15 Oktober*.
- [158] Zhou, J.; Ye, G.; Breugel, K. v. (2010): Characterization of pore structure in cement-based materials using pressurization–depressurization cycling mercury intrusion porosimetry (PDC-MIP). *Cem. Conc. Res.*, 40:7, 1120–1128, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.02.011.
- [159] Zhang, Y.; Yang, B.; Yang, Z.; Ye, G. (2019): Ink-bottle effect and pore size distribution of cementitious materials identified by Pressurization–Depressurization Cycling Mercury Intrusion Porosimetry. *Materials*, 12:9, 1454–1469, doi: 10.3390/ma12091454.
- [160] Scrivener, K.; Snellings, R.; Lothenbach, B. (2016): A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials. CRC Press, Boca Raton, FL, doi: 10.1201/b19074.
- [161] Diamond, S. (2000): Mercury porosimetry – An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cem. Conc. Res.*, 30:10, 1517–1525, doi: 10.1016/S0008-8846(00)00370-7.
- [162] Tian, Q.; Zhang, H.; Wang, Y.; Guo, F.; Yao, T.; Liu, J. (2013): Determining the contact angle of hardened cement paste using thin layer wicking method. *Key. Eng. Mater.*, 539, 184–188, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.539.184.
- [163] Brandrup, J., Immergut, E. H. (eds.) (1989): Polymer Handbook. Wiley-Interscience, New York.
- [164] Mittal, K. L. (ed.) (1991): Acid-Base Interactions: Relevance to Adhesion Science and Technology. VSP, Utrecht.

-
- [165] Occhiello, E.; Morra, M.; Morini, G.; Garbassi, F.; Johnson, D. (1991): On oxygen plasma-treated polypropylene interfaces with air, water, and epoxy resins. II. Epoxy resins. *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 2045–2052, doi: 10.1002/app.1991.070420228.
- [166] Cognard, P. (ed.) (2006): Adhesives and Sealants – General knowledge, application techniques, new curing techniques. Chapter 1 - Theories of Adhesion. Elsevier.
- [167] van Oss, C. J. (2006): Interfacial forces in aqueous media. CRC Press, doi: 10.1201/9781420015768.
- [168] She, W.; Wang, X.; Miao, C.; Zhang, Q.; Zhang, Y.; Yan, J.; Hong, J. (2018): Biomimetic superhydrophobic surface of concrete: Topographic and chemical modification assembly by direct spray. *Constr. Build. Mater.*, 181, 347–357, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.063.
- [169] Hagenthau, E. (2021): Bestimmung der freien Oberflächenenergie hochenergetischer, poröser Stoffe mittels kontaktwinkelbasierter Methoden. Bachelorthesis an der Technischen Universität Darmstadt, Institut für Werkstoffe im Bauwesen & Arbeitsgruppe Weiche Materie an Grenzflächen.
- [170] Maxwell, W. A.; Gurnick, R. S.; Francisco, A. C. (1954): Preliminary investigation of the "freeze casting" method for forming refractory powders. *NACA RM E53L21*, 1–20.
- [171] Deville, S. (2008): Freeze-Casting of porous ceramics: A review of current achievements and issues. *Adv. Eng. Mater.*, 10:3, 155–196, doi: 10.1002/adem.200700270.

Anhang

A1 Herleitung der Young-Dupré-Gleichung

In Kapitel 2.3 wird die Herleitung der Young-Dupré-Gleichung zusammengefasst, die den Zusammenhang zwischen der Adhäsionsenergie zwischen einer Flüssigkeit und einem Feststoff W_{sl} sowie der freien Oberflächenenergie der Flüssigkeit γ_{lv} und dem Kontaktwinkel θ beschreibt. Eine detaillierte Herleitung dieser Gleichung wird im Folgenden gegeben.

Einsetzen der Gleichungen (20) und (21) in (19) liefert

$$W_{sl} = \gamma_{lv} \left\{ 1 + \frac{\frac{\delta}{\delta\theta} \left[2\pi(1-\cos\theta) \left(\frac{3V}{\pi(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2} \right)^{\frac{2}{3}} \right]}{\frac{\delta}{\delta\theta} \left[\pi \sin^2 \theta \left(\frac{3V}{\pi(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2} \right)^{\frac{2}{3}} \right]} \right\}.$$

Aus einer Anwendung der Produktregel folgt

$$W_{sl} = \gamma_{lv} \left\{ 1 + \frac{2\pi(1-\cos\theta) \cdot \frac{\delta}{\delta\theta} \left[\left(\frac{3V}{\pi(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2} \right)^{\frac{2}{3}} \right] + \left(\frac{3V}{\pi(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{\delta}{\delta\theta} [2\pi(1-\cos\theta)]}{\pi \sin^2 \theta \cdot \frac{\delta}{\delta\theta} \left[\left(\frac{3V}{\pi(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2} \right)^{\frac{2}{3}} \right] + \left(\frac{3V}{\pi(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{\delta}{\delta\theta} [\pi \sin^2 \theta]} \right\}.$$

Die Ableitung des ersten Teilterms ist

$$\begin{aligned} & \frac{\delta}{\delta\theta} 2\pi(1-\cos\theta) \\ &= 2\pi \cdot \frac{\delta}{\delta\theta} (1) - 2\pi \cdot \frac{\delta}{\delta\theta} (\cos\theta) \\ &= 0 - 2\pi \cdot (-\sin\theta) \\ &= 2\pi \sin\theta. \end{aligned}$$

Die Ableitung des zweiten Teilterms ist

$$\begin{aligned} & \frac{\delta}{\delta\theta} \pi \sin^2 \theta \\ &= \pi \cdot \frac{\delta}{\delta\theta} \sin^2 \theta \quad \left| \text{Kettenregel} \right. \\ &= \pi \cdot 2 \sin \theta \cdot \frac{\delta}{\delta\theta} (\sin \theta) \\ &= \pi \cdot 2 \sin \theta \cos \theta \\ &= 2\pi \sin \theta \cos \theta. \end{aligned}$$

Die Ableitung des dritten Teilterms ist

$$\begin{aligned}
 & \frac{\delta}{\delta\theta} \left[\frac{3V}{\pi(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2} \right]^{\frac{2}{3}} \\
 &= \left(\frac{3V}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{\delta}{\delta\theta} \left[\frac{1}{(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2} \right]^{\frac{2}{3}} \\
 &= \left(\frac{3V}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{\delta}{\delta\theta} \left[\frac{1}{(2+\cos\theta)^{\frac{2}{3}}(1-\cos\theta)^{\frac{4}{3}}} \right] \quad \left| \text{Reziprokenregel} \right. \\
 &= - \left(\frac{3V}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{\frac{\delta}{\delta\theta} \left[(2+\cos\theta)^{\frac{2}{3}}(1-\cos\theta)^{\frac{4}{3}} \right]}{(2+\cos\theta)^{\frac{4}{3}}(1-\cos\theta)^{\frac{8}{3}}} \quad \left| \text{Produktregel} \right. \\
 &= - \left(\frac{3V}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{(1-\cos\theta)^{\frac{4}{3}} \cdot \frac{\delta}{\delta\theta} \left[(2+\cos\theta)^{\frac{2}{3}} \right] + (2+\cos\theta)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{\delta}{\delta\theta} \left[(1-\cos\theta)^{\frac{4}{3}} \right]}{(2+\cos\theta)^{\frac{4}{3}}(1-\cos\theta)^{\frac{8}{3}}} \quad \left| \text{Kettenregel} \right. \\
 &= - \left(\frac{3V}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{(1-\cos\theta)^{\frac{4}{3}} \cdot \frac{2}{3} (2+\cos\theta)^{-\frac{1}{3}} \cdot \frac{\delta}{\delta\theta} [2+\cos\theta] + (2+\cos\theta)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{4}{3} (1-\cos\theta)^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{\delta}{\delta\theta} [1-\cos\theta]}{(2+\cos\theta)^{\frac{4}{3}}(1-\cos\theta)^{\frac{8}{3}}} \\
 &= - \left(\frac{3V}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{(1-\cos\theta)^{\frac{4}{3}} \cdot \frac{2}{3} (2+\cos\theta)^{-\frac{1}{3}} \cdot (0-\sin\theta) + (2+\cos\theta)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{4}{3} (1-\cos\theta)^{\frac{1}{3}} (0+\sin\theta)}{(2+\cos\theta)^{\frac{4}{3}}(1-\cos\theta)^{\frac{8}{3}}} \\
 &= -2 \left(\frac{3V}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{(1+\cos\theta) \cdot \sin\theta}{(2+\cos\theta)^{\frac{5}{3}}(1-\cos\theta)^{\frac{7}{3}}}.
 \end{aligned}$$

Einsetzen der Ableitungen der drei Teilterme in die Ausgangsgleichung liefert

$$\begin{aligned}
 W_{sl} &= \gamma_{lv} \left\{ 1 + \frac{2\pi(1-\cos\theta) \cdot \left[-2 \left(\frac{3V}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{(1+\cos\theta) \cdot \sin\theta}{(2+\cos\theta)^{\frac{5}{3}}(1-\cos\theta)^{\frac{7}{3}}} \right] + \left(\frac{3V}{\pi(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot 2\pi \sin\theta}{\pi \sin^2\theta \cdot \left[-2 \left(\frac{3V}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{(1+\cos\theta) \cdot \sin\theta}{(2+\cos\theta)^{\frac{5}{3}}(1-\cos\theta)^{\frac{7}{3}}} \right] + \left(\frac{3V}{\pi(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot 2\pi \sin\theta \cos\theta} \right\} \\
 &= \gamma_{lv} \left[1 + \frac{2(1-\cos\theta)(1+\cos\theta) - (1-\cos\theta)^{-\frac{4}{3}}(1-\cos\theta)^{\frac{7}{3}}(2+\cos\theta)^{-\frac{2}{3}}(2+\cos\theta)^{\frac{5}{3}}}{(1+\cos\theta) \cdot \sin^2\theta - (1-\cos\theta)^{-\frac{4}{3}}(1-\cos\theta)^{\frac{7}{3}}(2+\cos\theta)^{-\frac{2}{3}}(2+\cos\theta)^{\frac{5}{3}} \cdot \cos\theta} \right].
 \end{aligned}$$

Nach einigen Schritten der Vereinfachung, u. a. mit dem Theorem $\sin^2\theta = 1 - \cos^2\theta$, resultiert die gesuchte Young-Dupré-Gleichung

$$W_{sl} = \gamma_{lv}(1 + \cos\theta).$$

A2 Kontaktwinkel verschiedener Flüssigkeiten (Messwerte)

Tabelle A2-1: Gemessene Kontaktwinkel [°] von Diiodmethan auf mit Epoxidharz befülltem Zementstein
(w/z = 0,40) in Abhängigkeit der Zeit (t) und der relativen Feuchte (r. F.).

t [s]	θ [°]														
	11 % r. F.			33 % r. F.			53 % r. F.			75 % r. F.			100 % r. F.		
0,0	34,1	27,9	28,5	39,5	42,4	44,4	33,7	24,8	28,1	28,0	34,3	33,7	57,2	52,1	66,8
1,3	32,4	27,8	28,6	37,4	42,3	41,8	33,5	24,6	28,0	27,3	31,5	31,9	56,3	50,8	54,1
2,5	32,7	27,7	28,4	35,7	42,3	38,7	33,4	24,6	27,9	26,8	30,8	31,1	56,5	50,2	64,7
3,8	32,6	27,7	28,5	35,4	42,2	39,1	33,3	24,5	27,8	26,6	29,6	30,5	56,5	51,5	64,5
5,0	32,5	27,6	28,4	36,2	40,3	38,1	33,2	24,4	27,6	26,4	29,4	29,9	63,5	52,1	64,5
6,3	32,6	27,5	28,5	37,1	36,6	36,2	33,1	24,3	27,6	26,3	28,7	31,3	56,7	51,9	64,6
7,5	32,5	27,4	28,3	37,7	35,3	38,6	33,0	24,3	27,5	26,2	28,6	30,3	56,6	51,8	64,5
8,8	32,4	27,4	28,5	39,0	35,7	37,7	32,9	24,2	27,5	26,2	28,5	30,2	56,6	51,8	64,6
10,0	32,4	27,3	28,4	39,2	35,6	35,9	32,9	24,2	27,5	26,1	30,6	29,5	56,4	51,8	64,5
11,3	32,3	27,3	28,4	37,9	35,7	35,7	32,9	24,1	27,5	26,1	28,7	29,6	56,3	51,7	64,6
12,5	32,2	27,2	28,3	37,9	35,6	35,6	32,7	24,0	27,4	25,8	28,9	29,6	52,7	51,6	64,6
13,8	32,4	27,2	28,3	37,5	35,3	35,5	32,7	24,0	27,3	25,8	28,2	29,4	51,6	51,6	64,5
15,0	32,2	27,2	28,3	37,5	36,3	35,4	32,6	23,9	27,2	25,9	27,9	29,1	51,3	51,5	64,2
16,3	32,2	27,1	28,2	37,5	36,2	35,1	32,6	23,8	27,2	25,7	27,9	29,1	51,3	51,5	64,0
17,5	32,2	27,1	28,2	37,4	36,2	34,5	32,5	23,8	27,1	25,6	27,9	29,0	50,1	51,5	63,7
18,8	32,2	27,1	28,1	38,2	36,2	33,9	32,4	23,7	27,1	25,7	27,8	29,1	50,4	51,4	63,1
20,0	32,2	27,1	28,1	38,3	36,2	34,1	32,4	23,7	27,1	25,7	27,7	29,2	50,3	51,4	62,9
21,3	32,1	27,0	28,1	38,2	36,2	34,1	32,3	23,6	26,9	25,7	27,8	29,3	49,7	51,4	62,6
22,5	32,1	27,0	28,0	38,2	36,2	34,1	32,3	23,6	26,9	25,7	27,8	29,2	50,4	51,3	62,2
23,8	32,1	27,0	28,0	38,3	36,2	34,1	32,2	23,6	26,9	25,6	27,8	29,3	48,9	51,3	62,5
25,0	32,0	27,0	27,9	36,9	36,1	34,1	32,2	23,6	26,9	25,7	27,7	29,2	50,1	51,3	63,2
26,3	32,1	27,0	27,9	38,2	36,2	34,0	32,2	23,5	26,9	25,7	27,7	29,2	50,7	51,2	63,4
27,6	32,1	27,0	27,9	38,1	36,1	34,0	32,1	23,5	26,8	25,7	27,7	29,1	50,2	51,3	63,4
28,8	32,0	27,0	27,9	38,1	36,1	34,0	32,1	23,4	26,7	25,7	27,7	29,0	49,3	51,2	63,4
30,1	32,0	26,8	27,8	38,1	36,1	34,0	31,9	23,3	26,6	25,6	27,7	29,0	50,6	51,2	63,4
31,3	32,0	26,4	27,9	38,1	36,1	33,9	32,0	23,3	26,6	25,8	27,7	28,9	50,1	51,1	63,3
32,6	32,0	26,6	27,9	38,1	36,1	34,0	31,9	23,3	26,6	25,8	27,7	28,9	50,6	51,2	63,3
33,8	32,0		27,7	38,1	36,1	33,9	31,8	23,3	26,6	25,6	27,7	28,8	49,1	51,2	63,3
35,1	31,9		27,8	38,0	36,1	33,9	31,8	23,3	26,5	25,5	27,7	28,8	49,5	51,1	63,3
36,3	31,8		27,7	38,0	36,1	33,9	31,8	23,2	26,4	25,8	27,6	28,9	50,5	51,1	63,3
37,6	31,9		27,8	38,0	36,1	33,9	31,7	23,1	26,3	25,6	27,6	28,9	50,1	51,2	63,3
38,8	31,7		27,6	38,0	36,1	33,8	31,7	23,1	26,5	25,7	27,6	28,9	50,0	51,1	63,3
40,1	31,8		27,6	38,0	36,0	33,8	31,7	23,1	26,4	25,7	27,6	28,9	50,0	51,1	63,3
41,3	31,8		27,7	38,0	36,1	33,8	31,6	23,1	26,4	25,6	27,6	28,8	49,9	51,1	63,2
42,6	31,7		27,6	38,0	36,1	33,8	31,7	23,0	26,3	25,9	27,6	28,9	50,0	51,1	63,2
43,8	31,6		27,6	37,9	36,0	33,8	31,6	23,0	26,3	25,6	27,6	28,9	49,6	51,0	63,2
45,1	31,7		27,6	37,9	36,0	33,8	31,5	22,9	26,2	25,4	27,6	28,9	50,0	51,1	63,2
46,3	31,7		27,6	37,9	36,0	33,8	31,5	23,0	26,2	25,8	27,6	28,8	50,0	51,1	63,2
47,6	31,7		27,5	37,9	36,0	33,7	31,4	23,0	26,2	25,8	27,6	28,9	50,0	51,1	63,2
48,8	31,6		27,6	37,9	36,0	33,7	31,4	23,0	26,1	25,5	27,6	28,8	50,4	51,1	63,2
50,1	31,6		27,6	37,9	36,0	33,7	31,4	22,9	26,1	25,7	27,6	28,9	49,0	51,0	63,2
51,3	31,6		27,6	37,8	35,9	33,7	31,3	22,8	26,1	25,7	27,6	28,8	49,0	51,0	63,2
52,6	31,6		27,5	37,8	35,9	33,7	31,3	22,8	26,0	25,7	27,6	28,8	49,1	51,1	63,2
53,9	31,6		27,5	37,9	36,0	33,7	31,3	22,8	26,0	25,7	27,6	28,8	50,0	50,9	63,2
55,1	31,6		27,4	37,8	35,9	33,7	31,3	22,7	26,0	25,5	27,6	28,8	49,5	51,0	63,2
56,4	31,6		27,5	37,8	35,9	33,6	31,2	22,7	25,9	25,7	27,6	28,8	49,9	50,9	63,1
57,6	31,5		27,4	37,8	35,9	33,7	31,2	22,7	25,9	25,7	27,6	28,9	48,6	51,0	63,1
58,9	31,5		27,5	37,8	35,9	33,6	31,2	22,6	25,9	25,8	27,6	28,8	48,9	50,9	63,1
60,1	31,5		27,5	37,8	35,9	33,6	31,1	22,6	25,9	25,6	27,5	28,8	50,3	50,9	63,1

Tabelle A2-2: Gemessene Kontaktwinkel [°] von Glycerin auf mit Epoxidharz befülltem Zementstein
(w/z = 0,40) in Abhängigkeit der Zeit (t) und der relativen Feuchte (r. F.).

t [s]	θ [°]														
	11 % r. F.			33 % r. F.			53 % r. F.			75 % r. F.			100 % r. F.		
0,0	57,2	44,4	44,4	67,0	53,5	57,4	42,6	36,5	36,7	53,9	53,6	30,9	51,6	97,7	75,9
1,3	54,6	42,5	43,2	53,6	53,4	55,3	37,6	34,0	25,7	21,2	23,5	21,3	51,7	76,2	61,5
2,5	52,7	41,2	42,4	51,0	53,4	54,7	34,5	32,5	25,1	18,2	21,6	17,7	51,7	68,9	56,4
3,8	51,3	40,4	41,8	49,8	53,4	54,1	32,6	31,5	21,5	16,1	18,2	15,7	51,7	66,1	54,6
5,0	50,6	40,0	41,5	48,9	53,4	53,6	32,2	31,3	20,7	14,3	17,9	14,4	51,7	65,4	54,0
6,3	50,3	39,7	41,3	48,2	53,4	53,6	31,9	31,3	20,1	13,0	12,0	13,4	51,8	64,4	53,4
7,5	50,0	39,5	41,1	47,6	53,3	53,5	31,6	31,2	20,2	12,9	10,6	12,6	51,8	62,7	53,4
8,8	49,9	39,4	40,9	47,2	53,3	53,4	31,6	31,1	19,2	12,9	13,3	11,8	51,8	61,9	53,4
10,0	49,7	39,3	40,8	46,6	53,3	53,3	31,6	30,9	19,0	12,8	6,2	10,9	51,8	60,5	53,3
11,3	49,6	39,2	40,7	46,5	53,2	53,0	31,8	30,8	18,4	12,5		10,1	51,8	60,0	53,1
12,5	49,5	39,1	40,6	46,3	53,3	52,9	31,8	30,6	18,2	12,4		9,3	51,8	59,3	53,2
13,8	49,3	39,0	40,6	46,3	53,2	52,8	31,2	30,1	17,8	12,7		9,1	51,9	58,9	53,4
15,0	49,2	39,0	40,5	46,2	53,2	52,7	30,9	29,9	17,7	12,8		8,9	51,9	58,5	53,4
16,3	48,9	38,9	40,5	46,1	53,2	52,6	30,8	29,7	17,6	12,5		8,7	51,9	58,1	53,4
17,5	48,7	38,9	40,4	46,0	53,2	52,6	30,6	29,7	17,4	12,7		8,6	52,0	57,6	53,5
18,8	48,4	38,9	40,3	45,9	53,2	52,6	30,5	29,7	17,4	13,2		9,0	51,9	57,3	53,5
20,0	48,1	38,9	40,3	45,8	53,2	52,5	30,4	29,7	24,8	13,9		9,6	52,0	57,1	53,5
21,3	47,9	38,9	40,2	45,8	53,1	52,5	30,2	29,7	25,9	3,1			52,0	56,8	53,5
22,5	47,8	38,9	40,1	45,7	53,0	52,5	30,0	29,7	22,8	3,1			52,0	56,6	53,5
23,8	47,8	38,9	40,1	45,6	53,0	52,4	30,0	29,7	17,6	3,1			52,0	56,3	53,6
25,0	47,8	38,9	40,1	45,6	53,0	52,4	30,0	29,7	16,7	2,8			52,0	56,0	53,6
26,3	47,7	38,9	40,0	45,6	53,0	52,4	30,0	29,7	16,3	2,8			52,1	55,7	53,6
27,6	47,7	38,9	40,0	45,5	53,0	52,3	30,0	29,7	16,0	2,8			52,1	55,3	53,6
28,8	47,7	38,9	40,0	45,4	53,0	52,3	30,0	29,7	16,1	3,0			52,1	55,1	53,6
30,1	47,7	38,9	40,0	45,3	53,0	52,2	29,9	29,7	16,1				52,1	54,9	53,4
31,3	47,6	38,9	39,9	45,3	53,0	52,2	29,9	29,7	16,1				50,3	54,5	53,5
32,6	47,6	38,9	39,9	45,3	53,1	52,1	29,9	29,7	16,1				49,6	54,1	53,4
33,8	47,6	38,9	39,9	45,2	53,0	52,1	29,8	29,7	16,1				49,6	53,5	53,3
35,1	47,6	38,9	39,9	45,2	52,9	52,1	29,6	29,7	16,1				49,6	53,1	53,3
36,3	47,5	38,9	40,0	45,2	52,9	52,0	29,2	29,6	16,2				49,6	52,9	53,3
37,6	47,5	38,9	40,0	45,1	52,7	52,0	28,9	29,6	16,1				49,6	52,7	53,3
38,8	47,4	38,9	40,0	45,1	52,5	51,9	28,7	29,6	16,1				49,7	52,4	53,3
40,1	47,3	38,8	40,0	45,1	52,5	51,8	28,5	29,7	16,1				49,6	51,8	53,3
41,3	47,3	38,8	40,0	45,1	52,4	51,8	28,5	29,7	16,1				49,7	51,6	53,3
42,6	47,3	38,8	40,0	45,1	52,4	51,8	28,5	29,7	16,1				49,7	51,4	53,3
43,8	47,2	38,8	40,0	45,0	52,3	51,7	28,5	29,6	16,1				49,7	51,0	53,3
45,1	47,2	38,8	40,0	45,0	52,2	51,7	28,5	29,7	16,1				49,7	50,8	53,3
46,3	47,2	38,8	40,0	45,0	52,0	51,6	28,5	29,7	16,1				49,8	50,8	53,3
47,6	47,2	38,8	40,0	45,0	51,8	51,6	28,5	29,8	16,1				49,8	50,7	53,2
48,8	47,2	38,7	40,0	45,0	51,7	51,5	28,4	29,8	16,1				49,8	50,7	53,2
50,1	47,2	38,7	40,0	44,9	51,7	51,4	28,4	29,8	16,1				49,8	50,8	53,2
51,3	47,1	38,7	40,0	44,9	51,6	51,4	28,3	29,7	16,1				49,9	50,7	53,2
52,6	47,0	38,7		44,9	51,5	51,3		29,7	16,1				49,8	50,7	53,1
53,9	46,8	38,7		44,8	51,5	51,3		29,7	16,1				49,9	50,8	53,3
55,1	46,7	38,7		44,8	51,5	51,3		29,7	16,1				49,9	50,7	53,2
56,4	46,7	38,7		44,8	51,5	51,3			16,1				49,9	50,8	53,2
57,6	46,6	38,7		44,8	51,4	51,2			16,1				49,9	50,8	53,2
58,9	46,6	38,7		44,8	51,5	51,3			16,1				49,9	50,8	53,2
60,1	46,5	38,7		44,7	51,5	51,2			16,1				50,0	50,7	53,3

Tabelle A2-3: Gemessene Kontaktwinkel [°] von Ethylenglycol auf mit Epoxidharz befülltem Zementstein (w/z = 0,40) in Abhängigkeit der Zeit (t) und der relativen Feuchte (r. F.).

t [s]	θ [°]								
	33 % r. F.			75 % r. F.			100 % r. F.		
0,0	42,3	37,8	46,2	23,2	24,1	24,7	50,3	35,9	51,1
1,3	39,2	37,6	45,7	16,7	13,5	12,5	47,9	35,7	43,0
2,5	39,4	37,4	45,6	15,4	10,6	9,3	46,2	35,7	38,3
3,8	40,0	37,1	45,5	15,6	9,2	8,2	45,2	35,7	35,8
5,0	40,3	37,7	45,3	15,6	10,0	9,8	45,1	35,7	
6,3	40,2	35,8	45,3	15,6			45,0	35,7	
7,5	40,1	35,1	45,3	15,6			45,2	35,7	
8,8	40,1	35,4	45,1	15,7			44,8	35,7	
10,0	40,1	34,9	45,1	15,8			44,7	35,8	
11,3	40,1	34,8	45,0	15,8			44,7	35,8	
12,5	40,1	35,0	45,0	15,9			44,7	35,9	
13,8	40,1	35,0	45,0	15,9			44,5	36,0	
15,0	40,1	34,8	44,9	16,0			43,7	36,0	
16,3	40,0	34,8	44,8	16,0			43,4	36,1	
17,5	39,9	34,9	44,7	16,0			43,4	36,1	
18,8	39,8	34,9	44,4	16,0			43,1	36,2	
20,0	39,8	34,9	44,2	16,1			43,1	36,2	
21,3	39,7	34,9	44,3	16,2			43,1	36,3	
22,5	39,6	34,9	44,2	16,3			43,1	36,3	
23,8	39,6	34,8	44,2	16,3			43,2	36,4	
25,0	39,7	34,8	44,2	16,3			43,3	36,4	
26,3	39,7	34,9	44,2	16,0			43,3	36,4	
27,6	39,7	34,8	44,2	16,0			43,3	36,5	
28,8	39,7	34,9	44,1	16,1			43,4	36,6	
30,1	39,7	34,9	44,1	16,1			43,3	36,7	
31,3	39,7	34,9	44,0	16,1			43,4	36,7	
32,6	39,7	35,0	44,0	16,2			43,4	36,9	
33,8	39,7	34,9	44,0	16,2			43,4	36,9	
35,1	39,7	34,8	43,9	16,3			43,5	36,9	
36,3	39,7	34,9	43,9	16,4			43,5	36,7	
37,6	39,7	34,8	43,9	16,3			43,5	36,8	
38,8	39,8	35,1	43,8	16,2			43,5	36,8	
40,1	39,7	35,0	43,8	16,2			43,6	36,8	
41,3	39,7	34,9	43,6	16,1			43,6	36,9	
42,6	39,7	34,8	43,4	16,1			43,6	37,0	
43,8	39,7	35,1	43,1	16,2			43,7	37,0	
45,1	39,8	35,1	43,0	16,3			43,7	37,0	
46,3	39,7	35,0	43,0	16,2			43,8	37,0	
47,6	39,5	34,9	43,0	16,3			43,8	37,0	
48,8	39,8	35,0	43,0	16,3			43,8	37,0	
50,1	39,8	35,0	42,9	16,3			43,8	37,0	
51,3	39,8	35,0	42,9	16,3			43,9	37,1	
52,6	39,8	35,0	42,9	16,2			43,9	37,1	
53,9	39,8	34,9	42,8	16,2			43,9	37,2	
55,1	39,8	35,0	42,8	16,1			43,9	37,2	
56,4	39,8	35,1	42,8	16,1			43,9	37,3	
57,6	39,8	35,0	42,8	16,3			44,0	37,3	
58,9	39,8	35,0	42,7	16,3			44,1	37,4	
60,1	39,6	35,1	42,7	16,3			44,1	37,4	

A3 Kontaktwinkel von Wasser (Messwerte)

Tabelle A3-1: Gemessene Kontaktwinkel von Wasser auf Normmörtel.

t [s]	θ [°]						
	17 % r. F.	25 % r. F.	33 % r. F.	43 % r. F.	54 % r. F.	75 % r. F.	85 % r. F.
5	69,2	80,5	83,9	63,8	43,6	25,2	44,0
15	68,2	72,9	81,1	61,4	42,3	23,9	43,6
30	66,2	66,7	80,7	60,5	40,3	23,0	42,7
60	65,0	63,9	79,4	58,6	38,3	21,0	38,7
120	62,7	61,5	77,4	56,8	34,3	18,5	33,6
180	60,5	57,3	73,7	54,6	31,2	16,2	30,2
240	57,7	55,6	70,9	52,7	28,2	14,2	–
300	56,0	54,5	67,6	50,2	24,5	12,3	26,7

Tabelle A3-2: Gemessene Kontaktwinkel von Wasser auf einem historischen Fahrbahndeckenbeton.

t [s]	θ [°]		
	17 % r. F.	25 % r. F.	33 % r. F.
5	78,0	79,8	74,4
15	67,8	78,0	66,7
30	65,0	76,2	64,8
60	62,8	73,9	64,3
120	60,8	–	62,7
180	59,9	70,9	60,7
240	58,3	69,1	60,0
300	57,2	67,0	57,8

Tabelle A3-3: Gemessene Kontaktwinkel von Wasser auf ultrahochfestem Beton (UHFB).

t [s]	θ [°]		
	17 % r. F.	25 % r. F.	33 % r. F.
5	68,1	64,5	69,7
15	66,3	63,1	68,9
30	66,1	60,0	67,5
60	65,7	58,6	65,6
120	64,9	57,1	64,4
180	63,9	55,6	63,0
240	63,4	54,5	62,3
300	62,5	53,0	61,4

A4 Kontaktwinkel verschiedener Flüssigkeiten (Prognose)

Die in Kapitel 6.4 prognostizierten Gleichgewichts-Kontaktwinkel verschiedener Flüssigkeiten auf Zementstein werden in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle A4-1: Prognostizierte Gleichgewichts-Kontaktwinkel [°] für verschiedene Flüssigkeiten.

	r. F. = 11%	r. F. = 33 %	r. F. = 53 %	r. F. = 75 %	r. F. = 100 %
Bromnaphthalin	8,1	23,4	0	0	47,8
Bromoform	0	0	0	0	0
Diiodmethan	30,6	37,5	26,4	28,9	55,7
Dimethylsulfoxid	38,1	44,5	34,5	35,8	59,7
Ethylenglycol	40,7	49,1	36,0	35,1	60,7
Formamid	38,4	52,6	29,8	21,6	57,7
Glycerin	32,7	52,0	18,4	0	53,2
Pyrrrol	0	0	0	0	0
Wasser	50,8	67,1	41,7	30,2	64,5

Die Berechnung dieser Werte basiert auf den Oberflächenenergie-Komponenten verschiedener Flüssigkeiten gegenüber Wasser von Della Volpe & Siboni [4].

Tabelle A4-2: Oberflächenenergie-Komponenten [mJ/m²] nach Della Volpe & Siboni [4].

	γ_{tot}	γ^{LW}	γ^+	γ^-
Bromnaphthalin	44,4	44,4	0	0
Bromoform	41,5	28,1	19,9	2,24
Diiodmethan	50,8	50,8	0	0
Dimethylsulfoxid	43,0	32,3	0,0373	763
Ethylenglycol	48,0	33,9	0,966	51,6
Formamid	58,1	35,5	11,3	11,3
Glycerin	63,5	35	27,8	7,33
Pyrrrol	36,6	25,9	10,8	2,66
Wasser	72,8	26,2	48,5	11,2