

ENDBERICHT

Projektnummer oder Projekttitel: FO999891293; Hochauflösende, bildgebende Messanalytik für mineralische Baustoffe

Richtwert für den Umfang: 10 bis 20 Seiten

1 ZIELE UND ERGEBNISSE

- Vergleichen Sie die erreichten Ergebnisse mit den Zielen, die dem Förderungsvertrag zugrunde liegen. Wurden die Ziele erreicht?
- Beschreiben Sie „Highlights“ und aufgetretene Probleme bei der Zielerreichung. Das übergeordnete Ziel des Projekts ist die Entwicklung und Anwendung neuer analytischer Methoden zur Erfassung von Korrosion in mineralischen Baustoffen und die Entwicklung neuer, nachhaltiger Baustoffe.

Für die Messanalytik werden neue optische Sensormaterialien für pH und Chlorid-Messung an Betonproben untersucht. Hierzu wurden mehrere neue Indikatorfarbstoffe für die Sensormaterialien erfolgreich synthetisiert. pH-Messungen sind derzeit in einem pH-Bereich bis pH 13.3 möglich. Mit Hilfe eines neuen pH-Indikators soll im 3. Projektjahr der Messbereich der Sensoren erweitert werden um einen Messbereich von pH 8 bis 14 zu ermöglichen

Für die Realisierung einer Chloridmessung mittels eines Sensors wurden zunächst Betonproben analysiert, um zu erfassen in welchen Konzentrationsbereich Chlorid-Ionen zu bestimmen sind. In weiterer Folge wurde eine Reihe neuer Farbstoffe für die Chlorid-Messung erfolgreich synthetisiert, wobei noch weitere Verbesserungen an den chemischen Strukturen für eine Realisierung als Chloridsensor nötig sind. Auf Basis des Farbstoffes Lucigenin wurde ein Chloridsensor entwickelt, der einen geeigneten Konzentrationsbereich für die Bestimmung von freiem Chlorid aufweist. Dieser Sensor wird im 3. Projektjahr für das Proof-of-Concept der Bestimmung von Chlorid in Bohrmehl verwendet.

Die neuen bildgebenden Messmethoden wurden erfolgreich zur Untersuchung der Karbonatisierung von Betonproben im Labor in einem internationalen Ringversuch angewendet und mit herkömmlichen Methoden verglichen. Die Karbonatisierungstiefen konnten hierbei mittels quantitativen pH Verteilungsbildern und weiterführenden pH-Profilen erfasst werden. In Kombination mit mineralogischer und mikrostruktureller Analytik konnten die gemessenen internen pH-Veränderungen mit fortschreitendem Karbonisierungsgrad mit der (Ca-)Lösung der einzelnen Hydratphasen (Portlandite und C-S-H Lösung; Kalzit Bildung) verknüpft werden. Insbesondere wurde gezeigt, dass die bildgebende Messmethode präzisere Ergebnisse liefert als die etablierte Phenolphthalein Methode. Weiters konnte mit den neuen pH-Sonden die Charakterisierung mineralogischer Phasenentwicklung während früher Hydratation erfasst werden. Das neue Messsetup erlaubt die *in situ* pH Messung während der frühen Hydratation von Zement-basierten Baustoffen im Zeitraum bis zu fünf Tagen.

Von besonderer Bedeutung für die Praxisanwendungen sind die Ergebnisse der optischen pH-Messung mit Sonden in Bohrlöchern (mit geringen Durchmessern von 4 mm) in verschiedenen Tiefenstufen. Die Karbonatisierungstiefe konnte eindeutig mittels optischer Bohrlochsonden festgestellt werden. Diese Messungen wurden durch pH-Messungen in aufgeschlämmtem Bohrmehl aus denselben Probekörpern verifiziert. Das Verfahren wird 3. Projektjahr weiterentwickelt, um eine Feldtauglichkeit zu erreichen.

2 ARBEITSPAKETE UND MEILENSTEINE

2.1 Übersicht

Geben Sie in den folgenden Tabellen den Projektfortschritt je Arbeitspaket (bezogen auf den Förderzeitraum) und je Meilenstein an und führen Sie stichwortartig an, wo es zu Abweichungen gekommen ist.

Eine ausführlichere Beschreibung ist unter Punkt 2.2 möglich.

Tabelle 1: Fortschritt der Arbeitspakete (AP)

AP	Bezeichnung	Fortschritt	Ergebnisse, Abweichungen, Verzögerungen
1	Projektmanagement	66 %	Die Kommunikation der Ergebnisse unter den Partnern wurde sichergestellt, die kaufmännische Koordination unter den Projektpartnern wurden durchgeführt, Zwischen und der Endbericht wurden erstellt.
2	Wissenschaftliche Leitung	66 %	Koordination der Zusammenarbeit, Planung und Steuerung und administrative Abwicklung des Projektes bei den wissenschaftlichen Partnern. Abhaltung eines monatlichen Jour-Fix aller wissenschaftlichen Partner. Diskussion und Abstimmung der Projektergebnisse im 2. Forschungsjahr mit den Projektpartnern. Erstellung des Zwischenberichts für das 2. Forschungsjahr (M2.1)

AP	Bezeichnung	Fortschritt	Ergebnisse, Abweichungen, Verzögerungen
3	Sensormaterialien	80 %	<p>Erfolgreiche Synthese eines pH Indikatoren mit einem pKs Werten von ca. pH 13.75 (M 3.3)</p> <p>Erfolgreiche Synthese von verschiedenen Chlorid-Indikatoren und Entwicklung einer angepassten Polymermatrix (M 3.4)</p> <p>Weiterentwicklung und Anpassung von Stabsensoren und Sensorkappen für Messungen an Beton-Oberflächenmessungen und in Frischbeton (M 4.2)</p> <p>Konzeption eines Set-Ups zur pH-Tiefenprofil Messung</p> <p>Charakterisierung der Messmatrix von aufgeschlämmten Bohrmehl-Proben</p>
4	Messmethodik	66 %	<p>Weiterentwicklung und Anpassung von Stabsensoren und Sensorkappen für Messungen an Beton-Oberflächenmessungen und in Frischbeton (M 4.2)</p> <p>Konzeption eines Set-Ups zur pH-Tiefenprofil Messung</p> <p>Charakterisierung der Messmatrix von aufgeschlämmten Bohrmehl-Proben</p>

AP	Bezeichnung	Fortschritt	Ergebnisse, Abweichungen, Verzögerungen
4	Prozessverständnis u. Labortests	70 %	<p>Erweiterung von experimentellen Studien zur Zementhydratation für beschleunigte Zementssysteme (z.B. Spritzbeton), Charakterisierung von Hydratphasen während der frühen Hydratation, sowie Publikation der Ergebnisse in 2 Studien in internationaler Fachliteratur (M 5.1b).</p> <p>Erstellung neuer/adaptierter Konzepte für Karbonatisierung von Beton. Korrelation mit bestehenden Modellierungen. Implementierung in internationale Fachgremien (M 5.3, M 5.4).</p> <p>Konzeptionelle Entwicklung und erste Durchführungen von experimentellen Studien bezüglich der Hydratation von Mg-Zementen</p>
6	Applikation u. Feldversuche	55 %	<p>Messung, Auswertungen und Interpretation bisheriger Feld- und Laborproben mittels bildgebender Messmethodik (M 6.2).</p> <p>Konzeptionelle Entwicklung und Kalibrationsmessungen von Feldmesssystemen für pH und Durchführung grundlegender Laborbezogener Machbarkeitsstudien (M 6.3). Weitere Messungen und Optimierungen sind im Gange.</p>

Tabelle 2: Meilensteine (MS, falls definiert)

MS	Bezeichnung	bisheriger Termin	Ergebnisse, Abweichungen, Verzögerungen
1	Klicken oder tippen Sie hier, um Text einzugeben.	01/2022	
...			

2.2 Beschreibung der durchgeführten Arbeiten

- Beschreiben Sie die im Berichtszeitraum durchgeführten Arbeiten aller beteiligten Partner, strukturiert nach den Arbeitspaketen.

- Konnten die Arbeitsschritte und -pakete gemäß Plan erarbeitet werden? Wo gab es wesentliche Abweichungen?

AP1: Projektmanagement

Im gegenständlichen Projektzeitraum wurde das 2. Jahrestreffen aller Projektpartner, die Zwischensitzungen, die Kurzberichte für die ÖBV-Vorstandssitzungen und entsprechende Präsentationen erstellt. Weiters wurde die kaufmännische Koordination des Projektkonsortiums kontinuierlich betreut und abgewickelt.

AP2: Wissenschaftliche Leitung

Das Projekt wurde intern, wissenschaftlich, inhaltlich und terminlich koordiniert. Die institutsübergreifende Zusammenarbeit wurde etabliert, die Planung und Steuerung sowie administrative Abwicklung des Projektes bei den wissenschaftlichen Partnern wurde umgesetzt.

AP3: Sensormaterialien

pH Indikator Entwicklung

Im 2. Projektjahr wurde an einem neuem pH Indikatorfarbstoff mit einem noch höheren pK_s -Wert, als die bisher verwendeten (siehe Abb 1.), gearbeitet. Dies wurde vor allem durch die Verwendung der pH Sensoren für die Frischbeton-Diagnostik nötig, da die dabei zu erwarteten maximalen pH-Werte über dem sensitiven Bereich von Indikator 3 und 4 (pH 10.2- pH 13.2; siehe Abbildung 1) liegen. Dazu wurden sterisch anspruchsvolle Methyl- und *tert*-Butyl- Gruppen in die Umgebung des Rezeptors gebracht. Die anspruchsvolle Synthese wurde nach anfänglichen Schwierigkeiten erfolgreich bewältigt und Indikator 5 (Abbildung 2) wurde in kleinen Mengen hergestellt.

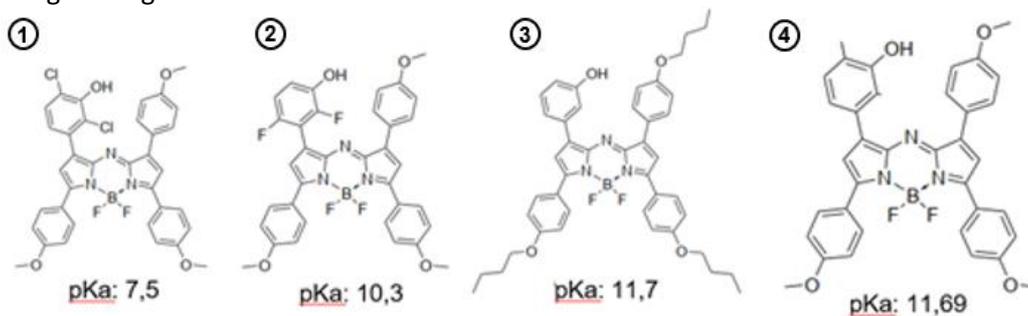


Abbildung 1: Bisherige pH Indikatoren **1**, **2**, **3** und **4** inklusive zugehöriger pK_s Werte. Die Charakterisierung des erhaltenen Farbstoffes stellte sich als Herausforderung dar. Durch den extrem hohen pK_s -Wert des Indikators kommt es zu keiner vollkommenen Lumineszenzlöschung des Farbstoffes und der Bottom-Wert (niedrigster Wert um die Kalibrationskurve korrekt zu beschreiben) konnte in einer wässrigen Umgebung nicht bestimmt werden. Es kann daher nur eine Abschätzung des erreichten pK_s -Wertes von $\text{pH } 13.75 \pm 0.25$ angegeben werden. Des Weiteren führt dieser extrem hohe pK_s -Wert dazu, dass bei der Verwendung dieses Indikators von der sonst üblichen sigmoidalen Boltzmann-Kalibration abgewichen werden muss. Durch die Verwendung einer linearen Regression zur Kalibration ergibt sich daher ein eingeschränkter Kalibrationsbereich von ca. $\text{pH } 12.8 - \text{pH } 14$.

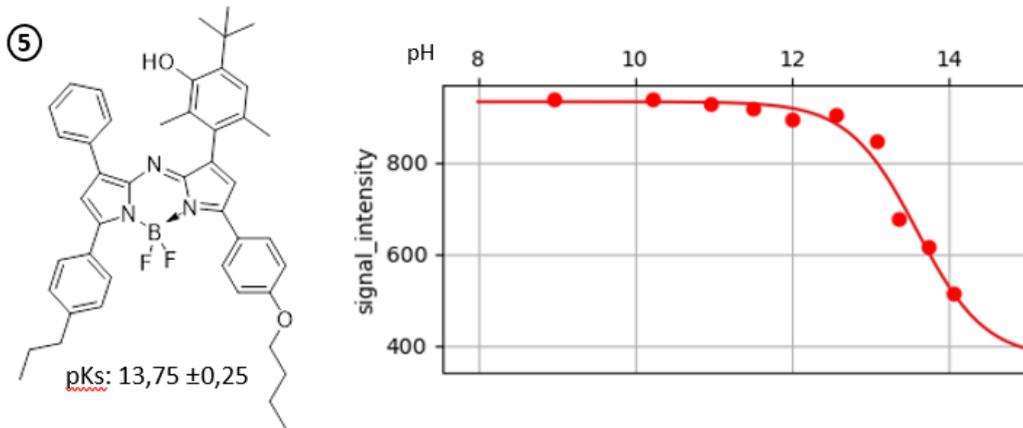


Abbildung 2: Neuer pH Indikator 5 inklusive abgeschätztem pK_s Wert und Kalibrationskurve. Potentieller Anwendungsbereich mittels linearer Kalibration zw. pH 12,8 und 14

Bisher wurden noch keine größeren Mengen des neuen Indikators 5 hergestellt und in Sensoren angewendet, da der Farbstoff momentan in äußerst geringen Mengen vorhanden ist (~5mg). Die Synthese von mehr Material und die genauere Untersuchung der Eigenschaften als referenzierte Sensoren ist ein Ziel es 3. Projektjahres. Weiters soll auch die Möglichkeit zur Kombination mit Indikator 3 oder 4 zur Erweiterung des Messbereiches untersucht werden.

Chlorid-Indikatoren und Polymermatrix Untersuchung

Die Erforschung neuer chlorid-sensitiver Sensormaterialien wurde weiter-verfolgt. Neben dem *N,N'*-Dimethyl-Bis(acridinium) Farbstoff (Lucigenin) wurden weitere Farbstoffe hergestellt und bereits hergestellte Farbstoffe neu bewertet.

Unter den untersuchten Farbstoffen sind *Bis*(Acridinium)-Derivate, Benzacridinium-, Peropyrenium- und Dibenzodimethylperyleneum-Farbstoffe. Die Synthese dieser Farbstoffe hat zum Ziel, die Absorptions- und Emissionswellenlängen in einen höheren spektralen Bereich, im Vergleich zu Lucigenin, zu verschieben. Obwohl Lucigenin auch in einem ausreichend hohen Wellenlängenbereich absorbiert, ist diese Bande relativ gering und steht auch weniger leistungstarken Lichtquellen (LEDs) zur Verfügung. Weiterhin sind Streuung und der "inner filter effect" in höheren Wellenlängenbereichen geringer.

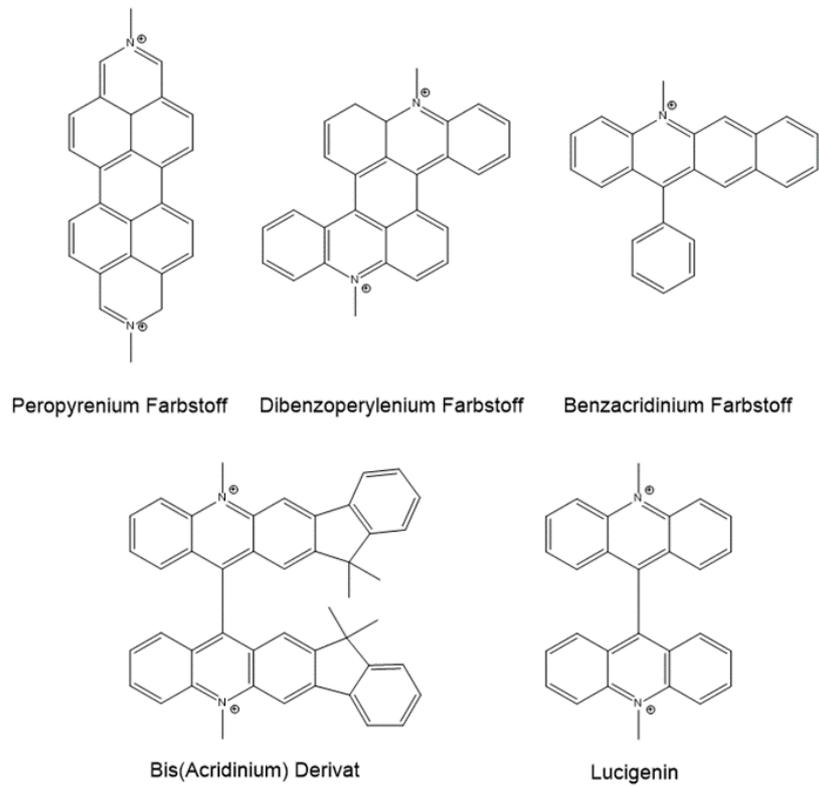


Abbildung 3: Molekülstrukturen von hergestellten und untersuchten Farbstoffen

Lucigenin ist ein wasserlöslicher Farbstoff mit hoher Quantenausbeute und signifikanter Chloridsensitivität. Der Farbstoff besteht aus zwei *N*-Methyl Acridinium-Fragmenten, die über eine Einfachbindung gebunden sind und die Lumineszenz wird durch Chlorid über einen Stoßprozess gelöscht. Um Chloridsensoren zu erforschen, die in höheren Wellenlängen angeregt werden können, wurde vor allem der konjugierte Kohlenwasserstoffkern erweitert, unter Beibehalt der positiven Ladung.

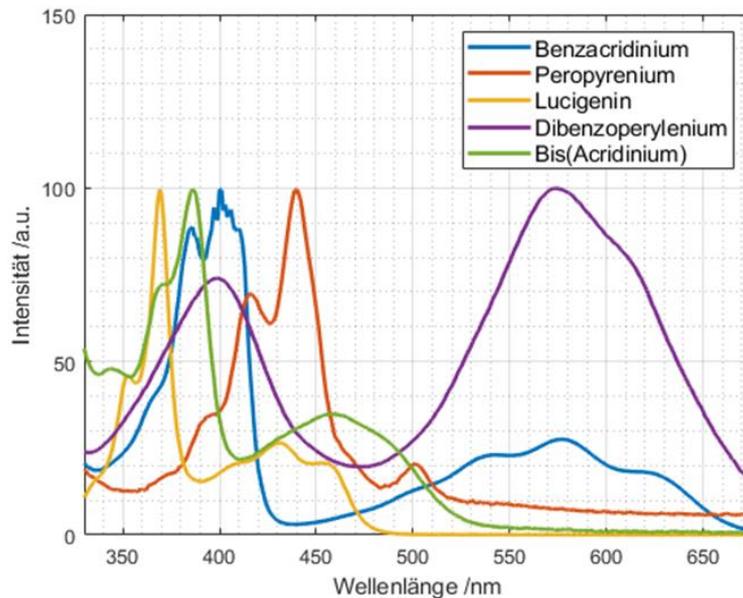


Abbildung 4: Absorptionsspektren der hergestellten und untersuchten Farbstoffen

Das hergestellte Bis(Acridinium)-Derivat besitzt um circa 25 nm höhere Absorptions- und Emissionsmaxima, jedoch ist die Sensitivität gegenüber Chlorid signifikant geringer. Der Dibenzoperylenium-Farbstoff entspricht strukturell planarisiertem Lucigenin. Dementsprechend sind die Anregungs- und Emissionsmaxima signifikant in einen höheren spektralen Bereich verschoben. Die Chloridsensitivität ist jedoch geringer als von Lucigenin, sodass dieser Farbstoff nicht für die geplante Anwendung eingesetzt werden kann. Es ist jedoch gut erkennbar dass der Dibenzoperylenium-Farbstoff eine höhere Chloridsensitivität besitzt als das Bis(Acridinium)-Derivat. Der Peropyrenium-Farbstoff liegt spektral in einem ähnlichen Bereich wie Lucigenin. Obwohl das Ion strukturell sehr ähnlich ist, wie Lucigenin und der Dibenzperyleneum-Farbstoff, zeigt es keine signifikante Chloridsensitivität. Dies zeigt, dass die Anzahl aromatischer Ringe und Ammonium-Motive alleine nicht ausschlaggebend für Chloridsensitivität sind. Der Benz(Acridinium)-Farbstoff ist spektral zu höheren Wellenlängen verschoben, im Vergleich zu Lucigenin und dem Bis(Acridinium)-Farbstoff. Dies verdeutlicht, dass die π -Konjugation in Lucigenin und dem Bis(Acridinium)-Farbstoff gering ist. Der Benzacridinium-Farbstoff besitzt keine Chloridsensitivität, was höchstwahrscheinlich auf die π -Donorstärke des Phenylrings zurückzuführen ist.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass Chloridsensitivität in Farbstoffen eine schwer zu steuernde Eigenschaft ist. Um spektrale Anregung und Emission in Richtung höherer Wellenlängen zu verschieben, wird allgemein eine stärkere π -Konjugation benötigt. Diese zusätzliche Elektronendichte kann aber so hoch sein, dass das π -System nicht effizient mit Chlorid interagiert.

Um eine schnelle Realisierung des Proof-Concepts eines Chlorid-Sensors zu Messung in Beton zu erreichen wurden zeitgleich zur Synthese neuer Farbstoffe, die Untersuchung eines Sensormaterial auf Basis von Lucigenin durchgeführt. Da die Chloridkonzentration in Beton relativ gering ist (siehe IC Analyse in Arbeitspaket 4), ist ein Lucigenin-basiertes Material zum jetzigen Kenntnisstand die vielversprechendste Basis für das geplante Sensormaterial. In weiteren Verlauf des Projekts soll Lucigenin aus oben genannten Gründen durch einen länger welligen Farbstoff ersetzt werden.

Anhand der ionenchromatographischen Messungen (siehe IC Analyse in Arbeitspaket 4) wurde festgestellt, dass relativ geringe Chloridkonzentrationen gemessen werden sollten. Da Lucigenin der Chlorid-sensitivste Farbstoff der bereits untersuchten Farbstoffe ist, wurde hauptsächlich Lucigenin für die Anwendung als Farbstoff in Sensormaterialien untersucht.

Basierend auf institutsinternen Ergebnissen ist bekannt, dass Lucigenin in *Hypan*-Polymeren eine Chloridsensitivität bis 200 mM Natriumchlorid aufweisen kann. *Hypan* ist ein nicht mehr kommerziell erhältliches Polymer, das aus partiell hydrolysiertem Poly(acrylonitril) (PAN) besteht. Um die Sensitivität von Lucigenin in der Polymermatrix zu erhöhen, wurde kommerzielles PAN kontrolliert über 83, 132, 164 und 300 Stunden in konzentrierter Salpetersäure hydrolysiert. Auf diese Weise konnte ein Sensormaterial gewonnen werden, das für die Chloridmessung in Beton vielversprechend ist.

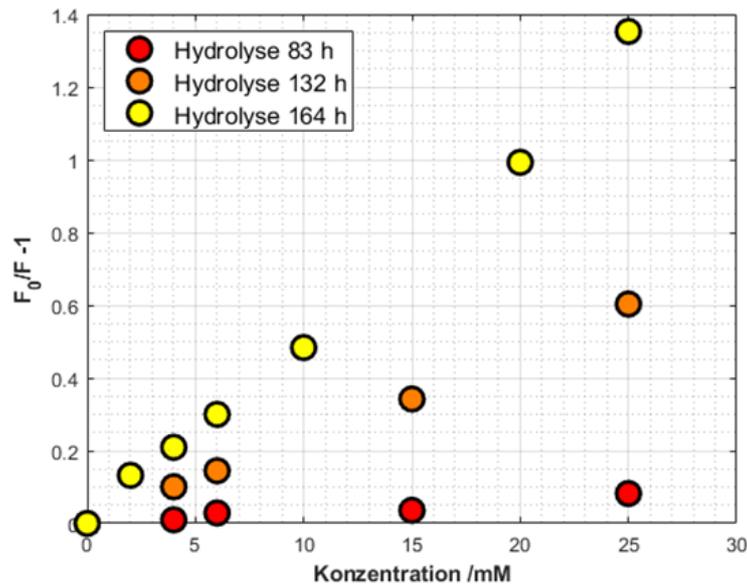


Abbildung 5: Stern-Volmer Plot von Lucigenin-immobilisiertem hydrolysierten PAN bezüglich NaCl abhängig von der Hydrolysedauer bei konstanter Ionenstärke

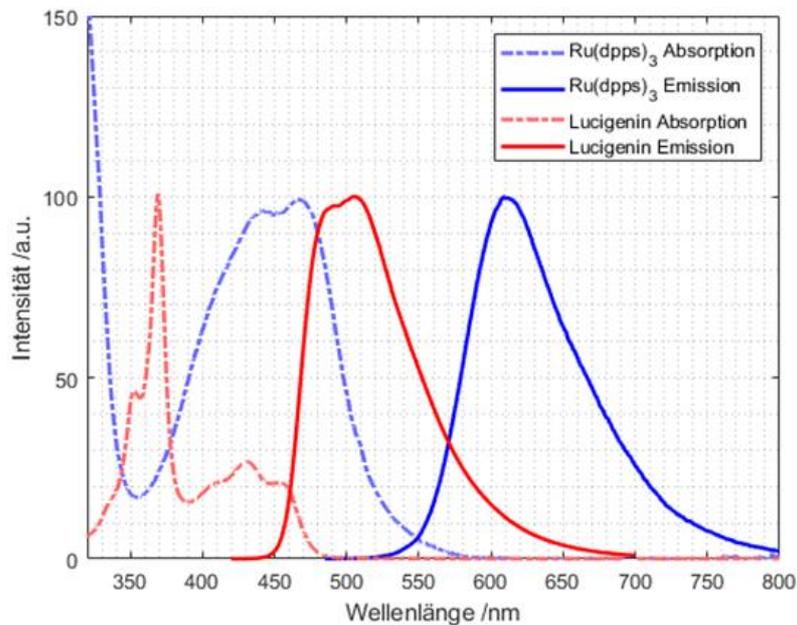


Abbildung 6: Absorptions- und Emissionsspektren von Lucigenin und Ru(dpps)₃-SiO₂ Partikel
 Als Referenzmaterial für den Sensor wurde ein Ru(dpps)₃- Farbstoff in Silica-Partikeln gewählt. Letztlich konnte aus partiell hydrolysiertem PAN nach 164 Stunden Hydrolyse, Lucigenin und den Referenzpartikeln eine Sensorfolie hergestellt werden, mit der relativ kleine Chloridkonzentrationen gemessen werden können.

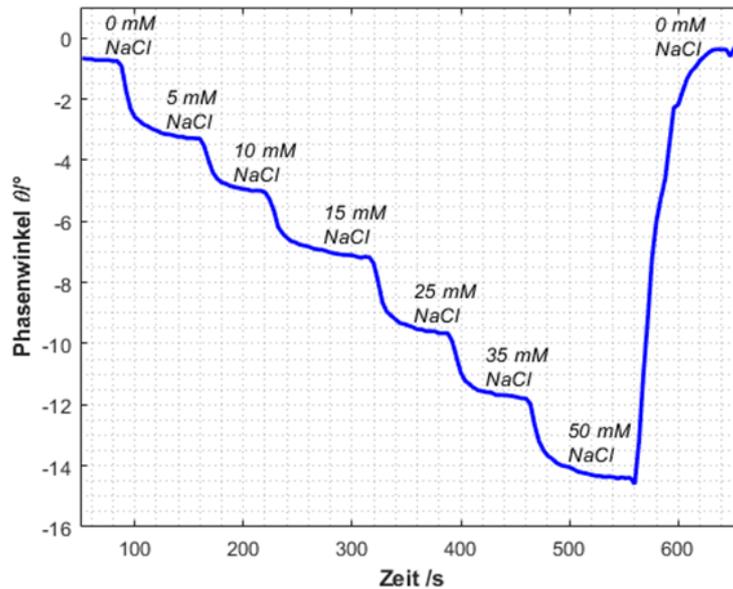


Abbildung 7: Kalibrationskurve eines Lucigenin-Ru(dpps)₃-SiO₂ PAN Films am Lock-In Verstärker ($\lambda_{LED}=420\text{nm}$, BG12 Anregungsfilter, OG590 Emissionsfilter, $f_{mod}=45\text{kHz}$, $A=5\text{V}$), ausgeglichen nach Ionenstärke

Die Kalibrationskurve (Abbildung 7) zeigt, dass ein System hergestellt werden konnte, mit dem grundsätzlich der erwünschte Konzentrationsbereich von Natriumchlorid in Beton untersucht werden kann.

AP4: Messmethodik

Im zweiten Projektjahr wurde der Fokus auf die Weiterentwicklung der Stabsensoren gelegt. Das bisherige System, bei dem die auf einer Folie immobilisierte Sensorschicht mittels Stahlhülse am Ende eines polierten POV-Lichtleiters fixiert wird, führte immer wieder zu Signalverlusten durch sich lockernde Hülsen. Daraufhin wurde das von Pyroscience entwickelte System von Kunststoff-Schraubkappen und Robustproben (Abbildung 8) mit Sensorfolie für hohe pH Bereiche ausgestattet und das Klebematerial adaptiert. Mit diesem System wurden Frischbeton, Bohrmehl und Oberflächen Messungen durchgeführt. (siehe Arbeitspaket 5)

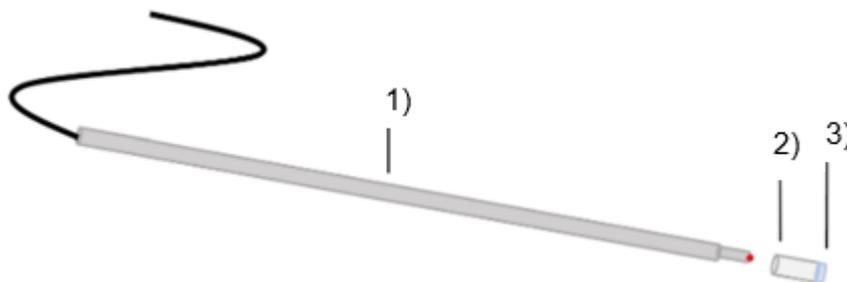


Abbildung 8: Lichtleiter mit Robustprobe (1) mit Kunststoffschraubkappe (2) und aufgeklebter Sensorschicht (3)

In einem weiteren Schritt wurde untersucht, wie diverse Schwammmaterialien die Wasseraufnahme des Sensorsystems verbessern können um ein vorzeitiges Austrocknen der Sensorschicht durch die Wasseraufnahme von Beton bei Oberflächenmessungen zu verhindern. Ein zusätzlicher Vorteil bei der Verwendung

einer Gewebedeckschicht besteht darin, dass die sensible Sensorschicht vor der rauen Betonoberfläche geschützt wird. Es wurden 3 unterschiedlich dicke Materialien getestet. Dabei stellte sich heraus, dass sich die Messdynamik in Abhängigkeit zum aufgetragenen Wasser veränderte und somit leicht unterschiedliche pH-Werte gemessen wurden. Dieses Phänomen zeigt, dass trockene Betonoberflächen sich nicht im Gleichgewicht befinden und sich mit dem Aufbringen von Wasser verändern. Inwiefern diese Schwankungen die Aussagekraft der Messungen beeinflussen bzw. wo der „wahre Wert“ einer trockenen, porösen Oberfläche liegt, wird derzeit noch diskutiert und untersucht.

Mit dem Bestreben ein möglichst einfaches System für die Bestimmung der Karbonatisierungstiefe im Feld zu entwickeln, wurde zuletzt an dem Konzept einer Tiefenprofilsonde gearbeitet. Dabei wird ein Streifen Sensorfolie inklusive Schwammmaterial in ein kleines Loch ($\varnothing 10-20\text{mm}$) eingebracht und nach einer bestimmten Ansprechzeit der pH mittels eines Lichtleiters mit Totalreflexion in Abhängigkeit zur Tiefe ausgelesen. Ein erster Prototyp ist in Abbildung 17 gezeigt. Die Möglichkeit dieses Konzepts die bisherige Phenolphthalein-Methode zu ersetzen/ergänzen wird derzeit untersucht.

Evaluierung von Bohrmehl als Probematrix

Zur Charakterisierung von aufgeschlammten Bohrmehlproben (1g Bohrmehl in 50ml Wasser) als Messmatrix wurden umfangreiche ionenchromatographische Analysen von verschiedenen Betonen durchgeführt. Dabei wurden karbonatisierte und nicht karbonatisierte Proben von CEM I, CEM II, CEM III, Ökobeton und Transportbeton sowie frisch hydratisierte Proben untersucht um Informationen über die sich darin gelösten Ionen zu erhalten. Mit diesen Untersuchungen wurde eine maximale Ionenstärke von ca. 16mM festgestellt (lt. Abschätzung via Leitfähigkeitsmessung $\sim 27\text{mM}$ wegen hoher Hydroxid-konzentration). Zusätzlich kann damit das Potential von Querempfindlichkeiten durch andere Ionen abgeschätzt werden. Diese stellen laut diesen Analysen kein Problem für die verwendeten optischen Sensoren dar.

Zusätzlich wurden mit Chlorid belastetes Bohrmehl via IC untersucht um den Messbereich für freies Chlorid in einer solchen Probematrix zu definieren. Zusätzlich wurde der Gehalt an freiem Chlorid nass-chemisch mittels Titration für dieselben Proben bestimmt. Diese Ergebnisse stimmen gut überein und zeigen, dass sogar bei sehr stark belasteten Proben mit dieser Probenvorbereitung nur Konzentrationen zwischen 0.5 – 2.0 mM Cl^- erreicht werden.

Tabelle 1: Konzentration an freiem Chlorid in zwei verschiedenen Chlorid belasteten Betonen. Analyse von 1g Bohrmehl in 50ml Wasser

Probe	IC Analyse		Titration
	mM	% w/w	% w/w
E 1 4 2021 ECO_1-3mm	2.00	0.34	0.3
E 1 4 2021 ECO_3-5mm	1.34	0.22	0.28
E 1 4 2021 ECO_5-7mm	0.93	0.18	0.22
E 1 4 2021 ECO_7-10mm	0.56	0.08	0.08
E 1 4 2021 Ref_0-1mm	1.78	0.29	0.3
E 1 4 2021 Ref_1-3mm	1.87	0.30	0.32
E 1 4 2021 Ref_3-5mm	1.29	0.22	0.23
E 1 4 2021 Ref_5-7mm	0.91	0.17	0.2
E 1 4 2021 Ref_7-10mm	0.72	0.13	0.16

Aufgrund dieser Resultate wird die Probevorbereitung für die Chlorid-Analyse im Bohrmehl adaptiert und zukünftig mit einer 10fach höheren Konzentration gearbeitet. (1g Bohrmehl in 5ml Wasser). Dies führt zu reduzierten Anforderungen an die optischen Chlorid-Sensoren die nun einen sensitiven Bereich von 1- 20mM abdecken müssen um die Grenzwerte lt. ÖN B 4706:2015 von 0.6% w/w, 1.0% w/w und 1.5% w/w in Bezug zu Zement auflösen zu können.

AP5: Prozessverständnis u. Labortests

UpdateTest von Mörtelmischungen

Im Zuge eines internationalen Ringversuchs (RILEM TC – CCC 281; weltweit 24 teilnehmende Labore) wurden 5 Mörtelmischungen (CEM I – CEM III; Transportbeton; Ökobeton) mittels beschleunigter Karbonatisierung und Phenolphthaleinindikator geprüft und in weiterer Folge mit der in diesem Projekt entwickelten optischen pH Methodik korreliert. Der w/b Werte wurde im Ringversuch für alle Mischungen bei einem Wert von 0.55 und damit relativ hoch festgelegt um eine sichere Verarbeitung zu gewährleisten.

Tabelle 2: Rezepturen der Mörtelmischungen

Mischung	Zement	C-SCM	GGBFS	Kalkstein	Ultrafeiner Kalkstein	Sand	Wasser
	Typ	[kg/m ³]	[kg/m ³]	[kg/m ³]	[kg/m ³]	[kg/m ³]	[kg/m ³]
C 95	CEM I	495				1485	272
C 65	CEM II	488				1464	268
C 64	CEM III	490				1470	270
C52	Transport	413	103			1468	273
C20	Ökobeton	273		136	50	37	1487

Wenn man die Abb. 9 betrachtet, kann eine optische Übereinstimmung der Karbonatisierungstiefe zwischen der neuen optischen und der herkömmlichen auf Phenolphthalein basierenden Messmethodik festgestellt werden. Betrachtet man jedoch die Durchschnitts-Profile – mittlere Werte von 5 Profilen – der unterschiedlichen Mörtelmischungen (siehe Abb. 10) zeigt sich, dass die Höhe der pH Werte im laut Phenolphthalein-Test bereits karbonatisieren Bereich II stark variieren: mit sinkendem Klinkergehalt der Probe ist auch hier der pH niedriger. Das bedeutet, dass der Karbonatisierungsgrad sich in diesem Bereich zwischen den Proben deutlich unterscheidet. Wenn man z.B. C95 und C65 vergleicht, welche eine ähnliche Karbonatisierungstiefe (markiert durch Phenolphthalein und steilen pH Anstieg) aufweisen zeigt sich, dass C95 jedoch im karbonatisierten Bereich nach 91 d einen deutlich höheren pH Wert mit >10.5 aufweist als C65. Diese Erkenntnis ist daher bemerkenswert, weil der Abbau/Verlust der Passivierungsschicht vom pH Wert abhängt. Die Ergebnisse der mineralogischen Untersuchungen unterstützen die gemessenen pH-Werte da bei C95 auch im Bereich II noch Portlandit vorgefunden werden konnte. Bei C65 war dies nicht mehr der Fall. Auch der Vergleich von C52 und C20 ist interessant, da C52 die deutlich größere Karbonatisierungstiefe jedoch C20 einen niedrigeren pH-Wert im karbonatisierten Bereich II aufweist. Dies deutet daraufhin, dass Unterschiede bei der Porosität einen schnelleren CO₂ Transport in der Mischung C52 erlaubte.

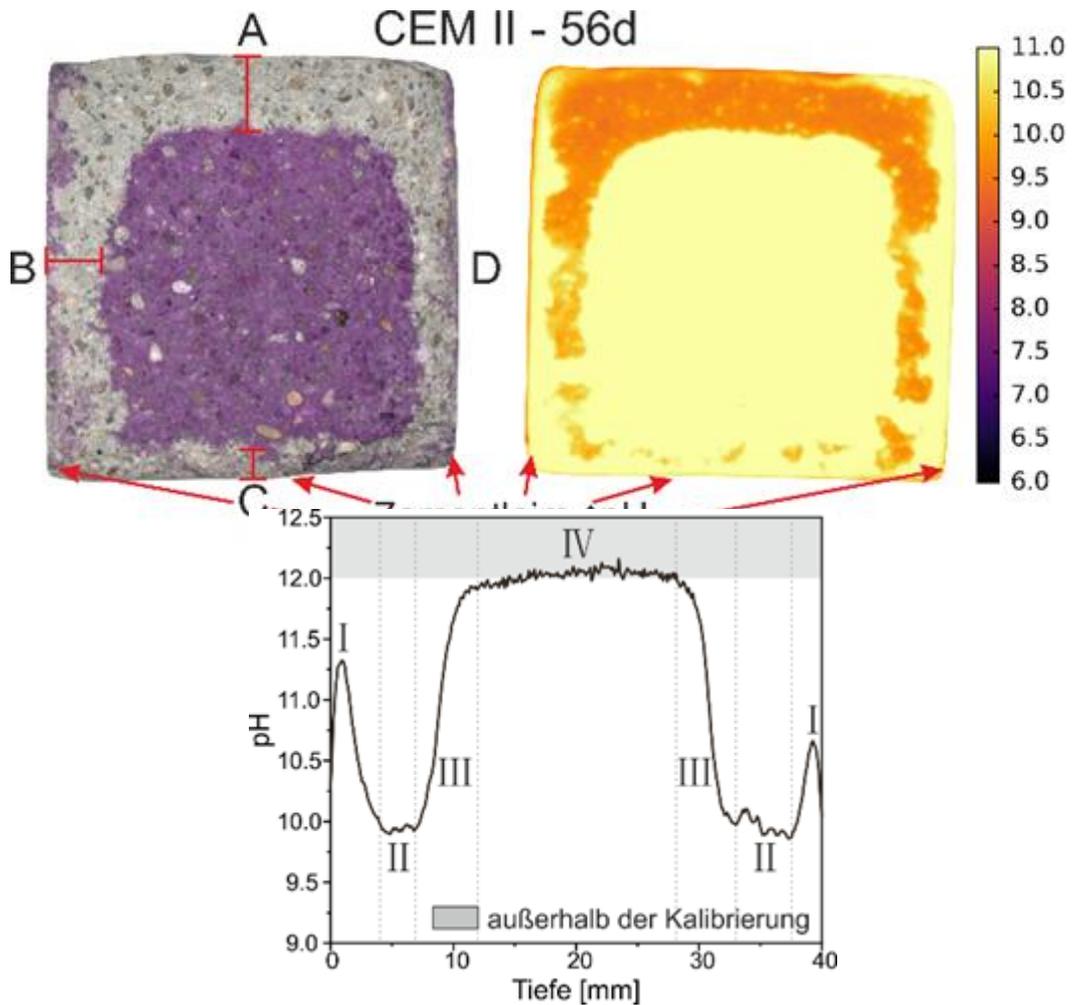


Abbildung 9: Oben: Phenolphthalein-test der Probe CEM II nach 56d Mitte im Vergleich zur gemessenen pH Verteilung ermittelt mittels der optischen Bildgebungsmethodik; Unten: Horizontales Profil über die Probe aus der optischen pH Bestimmung

Eine weitere Beobachtung zeigt sich beim Beispiel von z.B. C52. Wenn man hier die Karbonatisierung über die Zeit betrachtet (Abb. 11) ist klar erkennbar, dass im Bereich IV die pH-Werte der Proben plateau-förmig sinken. Diese Beobachtung benötigt weitere Untersuchungen, um hier den Prozess zu verstehen.

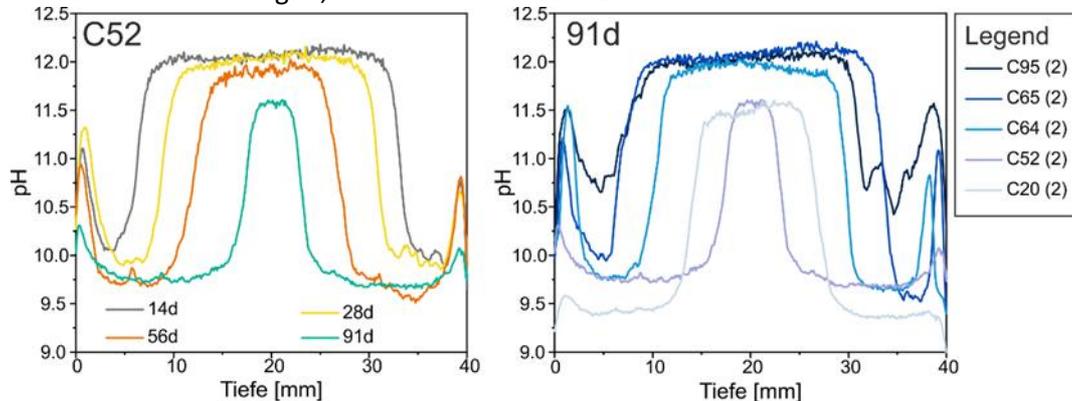


Abbildung 10: Links: pH Profile der Probe C52 über die Zeit; Rechts: pH Profile alle Mischungen nach 91d

Mit der pH-Folie konnte auch die Beobachtung aus dem Phenolphthalein-test bestätigt werden, dass die Leimschicht (Bereich I ; siehe Abbildung 9) am Rand der Prismenproben trotz fortschreitender Karbonatisierung einen erhöhten pH-Wert aufweist. Weitere Untersuchungen der Mineralogie (siehe Abb. 11) mittels XRD und Thermogravimetrie zeigten auch, dass im Bereich der Leimschicht noch Portlandit vorhanden war. Erklärt werden kann dieser „Skin effect“ durch entweder eine niedrigere Feuchte in diesem Bereich welche eine Karbonatisierung verhindert (Turcyr et al 2014) oder durch die Bildung einer Schutzschicht aus sekundär-präzipitierte Ca-Karbonate um hydratisierte Minerale (Groves & Rodway 1990, Groves et al 1991, Galan 2015).

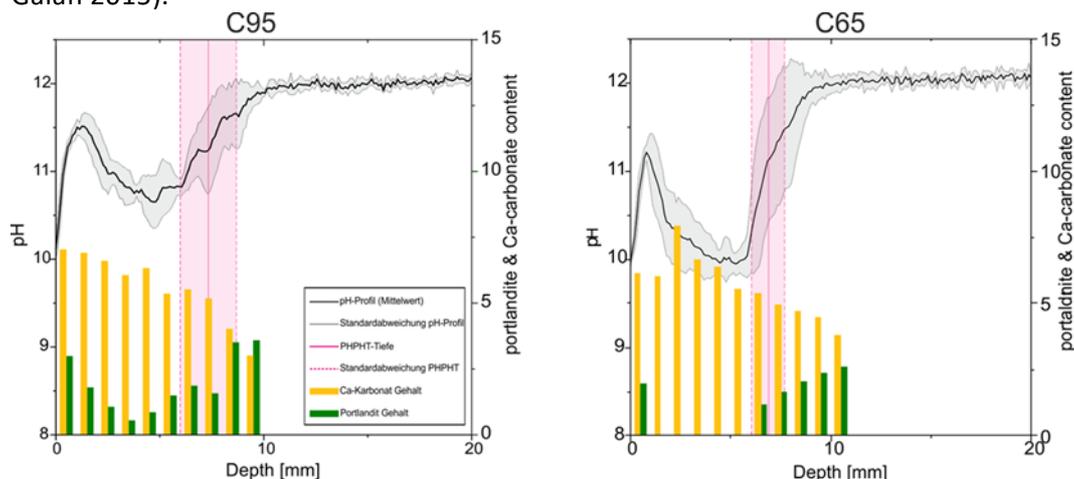


Abbildung 11: Vergleich der pH-Profile (schwarz) der Mischungen C95 (links) und C65 (rechts) mit den gemessenen Phenolphthalein Karbonatisierungstiefen (pink) und den Portlandit und Karbonat Gehalten mit der Tiefe.

Stampfbetonprobe eines Bunkers aus dem 2. Weltkrieg

Im Rahmen des Projektes wurden Proben aus dem Schützenhof Bunker (Deutschland) untersucht, welche wir von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung erhalten haben. Beim Bunker wurden aus den Wänden Bohrkern gezogen und die Seite nach außen wie auch die Seite nach innen wurde untersucht.

Die untersuchten Proben zeigten visuelle Unterschiede in ihrer Farbe auf und der Fakt, dass der Bunker während des 2. Weltkrieges vermutlich mittels Stampftechnik gebaut wurde lässt darauf schließen, dass sowohl die Zusammensetzung noch Porosität zwischen den einzelnen Proben wie auch zwischen Innen und Außen unterschiedlich sein können. Bei allen Proben (mit Ausnahme von Probe Ost-Nord-Ost (ENE)) zeigte die Innere Seite eine größer Karbonatisierungstiefe an. Der Vergleich der pH Verteilung mittels optischer Bildgebungsmethode mit den Phenolphthalein-Tiefe (siehe Abb. 12) zeigt auch wie bei den Mörtelproben aus den Proben vom Ringversuch (siehe oben) eine optische Übereinstimmung. Betrachtet man die Profile an den Beispielen von den Proben SSE Innen und ENE Außen (siehe Abb. 13) ist erkennbar, dass aufgrund der größeren Gesteinskörnung im Beton im Vergleich zur Mörtelproben, das Profil deutlich „gestörter“ wird. Daher wird im Rahmen des Projektes versucht, die Gesteinskörnung herauszurechnen.

Vergleicht man die 2 Proben zeigt sich in den Profilen, dass auch hier große Unterschiede zwischen den pH-Werten im karbonatisierten Bereich vorhanden sind. Die Probe SSE-Innen zeigen an der Oberfläche in den ersten Millimeter einen

niedrigen pH-Wert von rund 9.5. Im Bereich danach bis zu einer Tiefe von ca. 20mm – laut Phenolphthalein karbonatisiert – liegt der pH-Wert bei rund 11. Bei der Probe ENE Außen ist der pH-Wert im, nach Phenolphthalein-Test karbonatisierten Bereich, gesamten Bereich unter einen Wert von 10 (siehe Abbildungen 12 und 13).

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die neu entwickelte Imagingtechnik bessere und genauere Ergebnisse liefert als die etablierte Phenolphthalein-Sprühmethode. In einigen Proben zeigten sich Bereichen, die laut Phenolphthalein als karbonatisiert eingestuft werden, mit pH-Werten von ~ 11. In diesem Bereich sollte Stahl noch ausreichend geschützt sein. Außerdem war der laut Phenolphthalein karbonatisiert Bereich in Proben mit unterschiedlichen Klinkergehalten um bis zu 2 pH-Einheiten unterschiedlich.

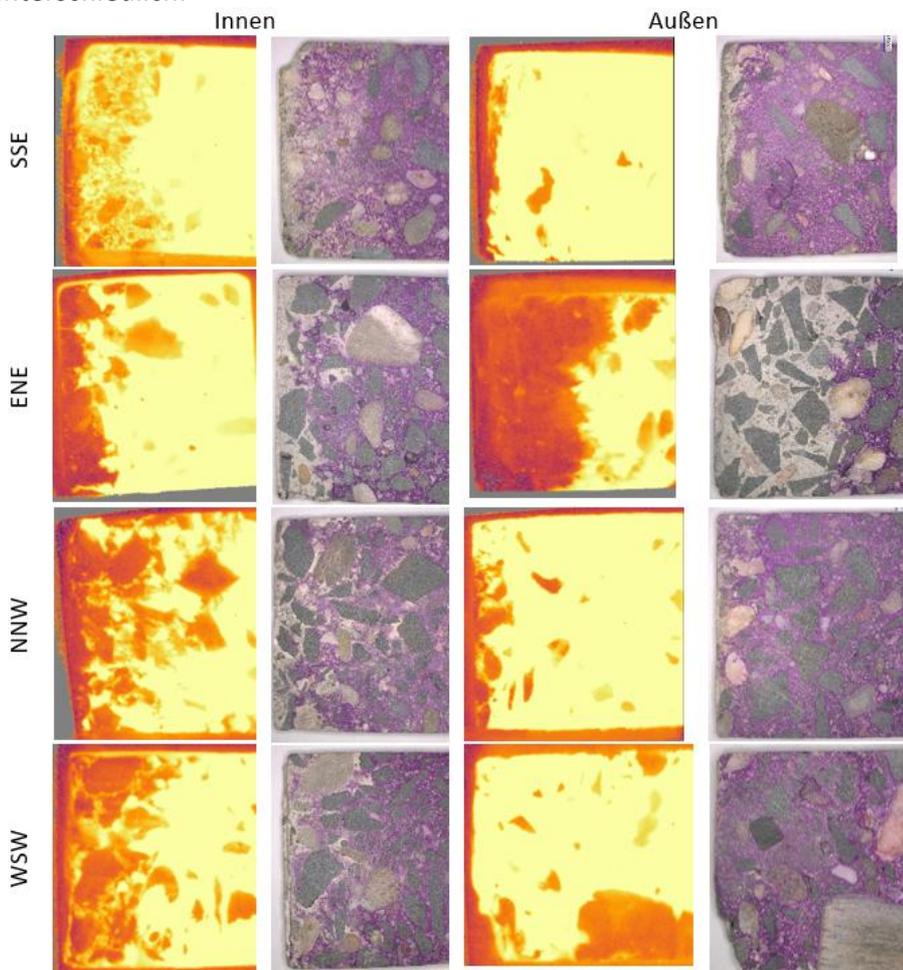


Abbildung 12: pH Verteilung der Stampfbetonproben von den 4 Seiten (SSE, ENE, NNW & WSW) aus dem Schützenhofer Bunker.

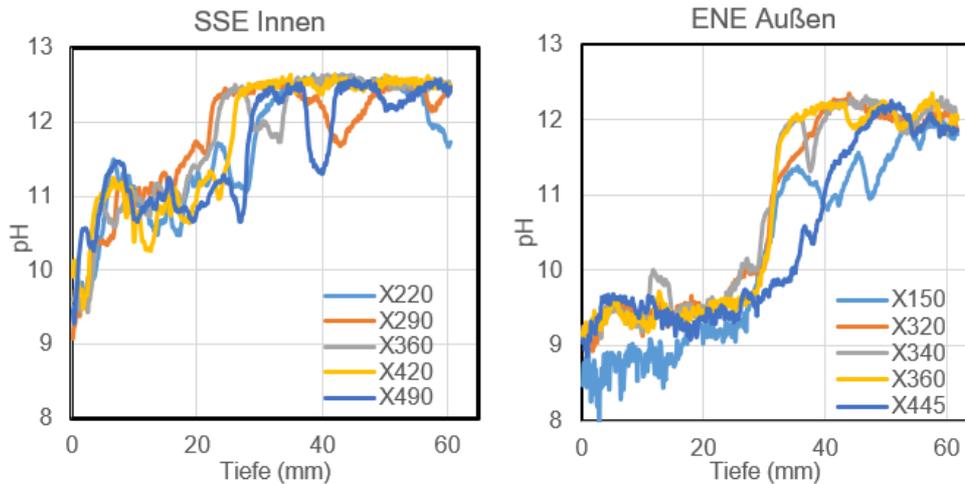


Abbildung 13: pH-Profile durch die Proben SSE-Innen und ENE Außen.

Zementhydratation

Der für die *in-situ* pH-Messung während der frühen Zementhydratation entwickelte Messaufbau wurde für beschleunigte Zementsysteme wie Spritzbeton erweitert (Abb. 14). Die schnellen pH-Änderungen in gewöhnlichen Portlandzementpasten mit und ohne C_3A , welche durch die Zugabe eines Erstarrungsbeschleunigers auf $Al_2(SO_4)_3$ -Basis verursacht werden, wurden *in-situ* mit optischen pH-Sensoren überwacht. Zusätzlich wurde die Verteilung des Beschleunigers im Zementstein durch Fluoreszenzbildgebung unter Verwendung eines Fluorescein-Tracers bewertet. Die erzielten Ergebnisse belegen eindeutig die Fähigkeit dieser neuartigen Methode, den pH-Wert mit einer hohen zeitlichen Auflösung zu bestimmen. Unmittelbar nach der Zugabe des Beschleunigers und der anschließenden Bildung von Ettringit sank der pH-Wert von ~ 13 auf ~ 10 . Das Absinken des pH-Wertes und die Erholungsrate wurden durch die Beschleunigerdosierung und die Verfügbarkeit von Ca^{2+} und OH^- kontrolliert (Abb. 15). Die mit optischen Sensoren ermittelten pH-Werte stimmen gut mit den Werten überein, die mit herkömmlichen Methoden wie Titration und elektrochemischem Potenzial in Porenlösungen gemessen wurden. Die erzielten Ergebnisse deuten darauf hin, dass diese Methoden zur Vorhersage und Bewertung der Auswirkungen chemischer Additive auf den Hydratationsverlauf des Zements eingesetzt werden können.

Die Ergebnisse der Hydratationsstudien, welche im Rahmen des LumAConM-Projekts durchgeführt wurden, wurden in zwei Artikeln in *Cement and Concrete Research* veröffentlicht.

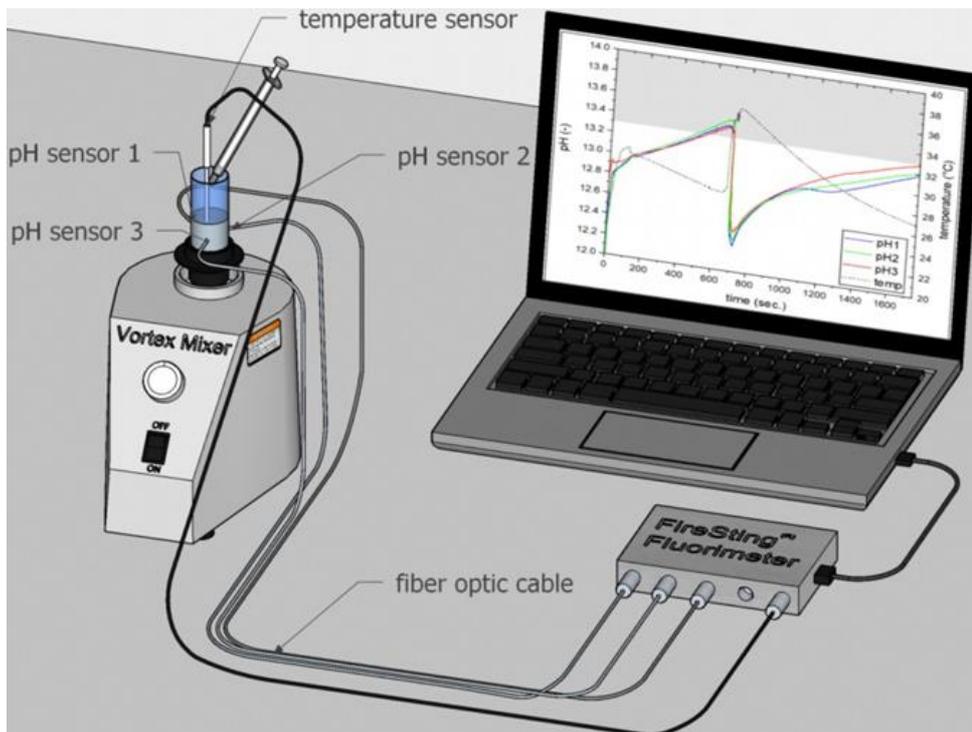


Abbildung 14: Experimenteller Testaufbau zur in-situ Messung von pH in beschleunigten Zementsystemen.

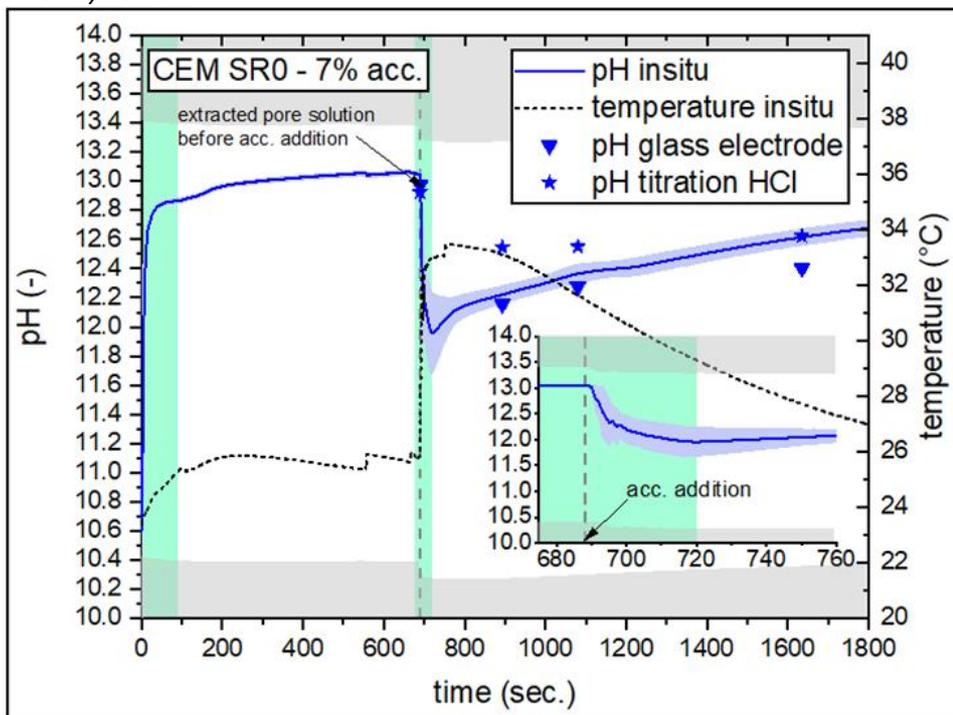


Abbildung 15: pH und Temperatur Entwicklung in einem CEM I SR0 unter der Zugabe von 7 % $Al_2(SO_4)_3$ basierten Beschleunigers.

AP6: Applikation u. Feldversuche

Basierend auf der bereits im Bericht des 1. Forschungsjahrs beschriebenen initialen Versuchskampagne zur Evaluierung der Möglichkeit der pH Messung in Bohrlöchern mit geringem Durchmesser (≤ 10 mm), wurde eine systematische Studie an 2 karbonatisierten Betonarten (CEM I 52.5 R und CEM II/A-L 42.5) mit unterschiedlichen Karbonatisierungsgrad (70 und 182 Tage beschleunigte Karbonatisierung; 3 % CO₂, 65 % RH) durchgeführt. Dafür wurde an jeweils 2 karbonatisierten Seiten je 4 Bohrlöcher (\varnothing : 10 mm; Tiefe: 2-24 mm) gestuft in die Betonstücke gebohrt um tiefenstufenbasierte Messungen zu erhalten. Zwei Messmethodiken wurden wie folgt durchgeführt und in weiterer Folge mit Phenolphthalien Tiefenmessungen verglichen:

- *In-situ*-pH-Messung: Nach einer gründlichen Reinigung des Bohrlochs mit einer Luftdüse wurde der pH-Wert an der Kopfwand des Bohrlochs gemessen. 30 μ l MQ-Wasser wurden hinzugefügt, um die erforderliche Flüssigkeitsmenge zu liefern. Nach einer Reaktionszeit von ~ 5 Minuten war das Messsignal stabil und wurde aufgenommen. Nach der Messung wurde im selben Bohrloch wieder um 2 mm weiterbebohrt und der Messvorgang wiederholt, bis die unkarbonatisierte Materialschicht (pH-Wert > 12.5) erreicht wurde.
- Für Bohrstaub-pH-Messungen wurden ~ 0.02 - 0.05 g Bohrstaub, was einer durchschnittlichen Bohrtiefe von 2 mm entspricht, alle 4 mm gesammelt und in 0.5 ml MQ-Wasser suspendiert. Anschließend wurde der pH-Wert der Suspension mittels optischer pH-Sonden gemessen.

Generell können folgende Hauptaussagen festgehalten werden:

- Es konnte eine gute Korrelation zwischen der Bohrmehl- und *in-situ* Messmethodik festgestellt werden.
- In der frühen Phase der Karbonatisierung kommt es zu einer großen Streuung der pH Werte welche sich durch den ungleichmäßigen Karbonatisierungsgrad des Zementsteins erklären lässt.
- Bei weiter fortgeschrittener Karbonatisierung lässt sich die Karbonatisierungstiefe mittels starkem pH Anstieg eindeutig belegen.
- Diese stimmt sehr gut mit der mittels Phenolphthalien bestimmten Karbonatisierungstiefe überein. Es muss aber darauf hingewiesen werden dass je nach Zementart der Umschlagspunkt des Phenolphthalien bei unterschiedlichen pH Werten stattfindet.

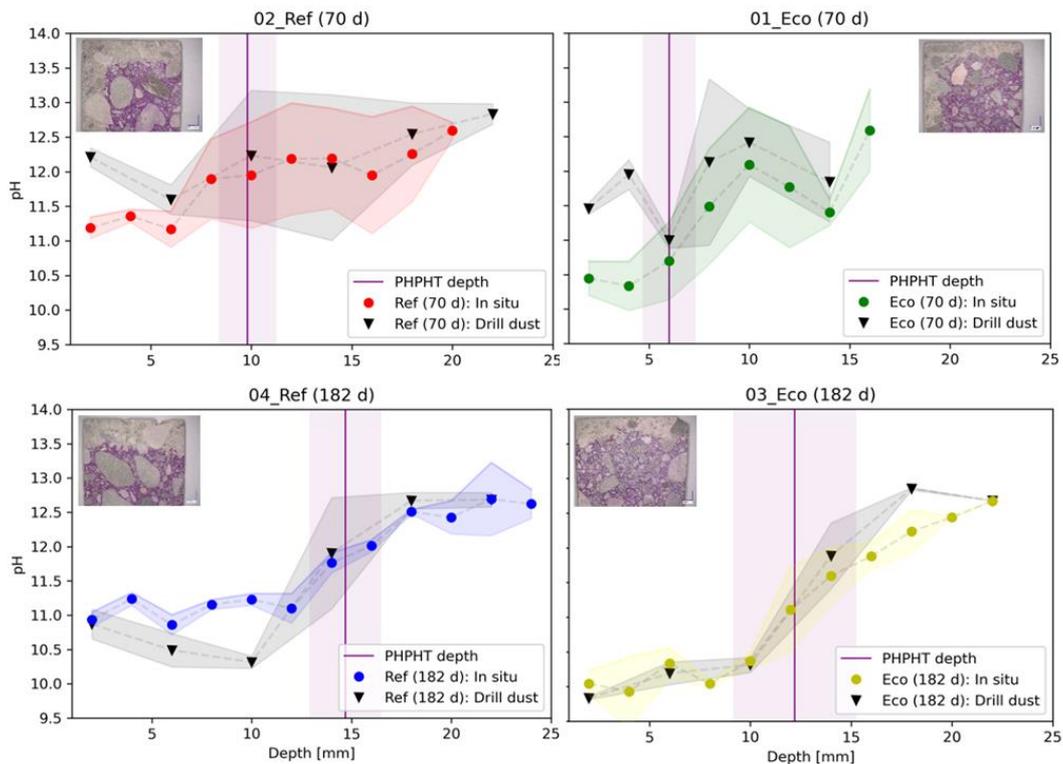


Abbildung 16: pH Profile mittels in-situ Messung und tiefenstufen-spezifischer Bohrmehlanalyse nach 70 und 182 tägiger Auslagerung in beschleunigten Karbonatisierungsbedingungen (3 % CO₂, 65 % RH), im Vergleich mit mittels Phenolphthalein ermittelten Karbonatisierungstiefen.

In weiterer Folge wurde, basierend auf den erfolgreichen Labortests, ein Prototyp eines Feldsensors für pH entwickelt. Dafür wurde eine Sensorschicht entlang einer eingeschnittenen Spritzenhülle angebracht welches außen mit einem Schwammmaterial zur Befeuchtung beschichtet wurde. Weiters wurde ein Lichtleiter an der Spitze um 45° abgeschragt um eine abgeleitete Messung entlang der aufgetragenen Folienschicht zu ermöglichen. Der entwickelte Sensor wurde bereits im Zuge einer Feldprobenahme an einem Wildtierdurchlass (Forschungsobjekt TU Graz) getestet. Allerdings konnte aufgrund des jungen Alters des Bauwerkes (2 Jahre) keine gut messbare Karbonatisierungstiefe festgestellt werden. Jedoch konnten wichtige Erkenntnisse in Bezug auf noch vorherrschende Schwachstellen des Prototypen (z.B. Einfluss Sonneneinstrahlung auf optisches Signal etc.) gewonnen werden. Derzeit wird der Sensor entsprechend adaptiert, weitere Feldmessungen sind für Herbst 2022 geplant. Geeignete Objekte mit höheren und gut messbaren Karbonatisierungstiefen wurden bereits ausgewählt. Der Prototyp sowie Bilder der ersten Feldmessung sind in Abb. 17 dargestellt.



Abbildung 17: Feldsensor Prototyp zusammen mit Impressionen der ersten Feldkampagne.

3 PROJEKTTEAM UND KOOPERATION

- Gab es wesentliche Veränderungen im Projektteam (interne Schlüsselmitarbeiter*innen und Drittleister)?
- Bei Konsortialprojekten und Forschungsk Kooperationen: Beschreiben Sie die Zusammenarbeit im Konsortium.

Das Projektteam entspricht dem des Antrags mit den Wissenschaftlerinnen der beteiligten Institute. Im zweiten Projektjahr hat Dr. Andreas Steininger das Projekt verlassen. Marlene Sakoparnig und zwei Masterstudenten (Iris Zögl & Patick Steiner) arbeiten am Projekt mit und unterstützen die Arbeitspakete 4-6.

4 WIRTSCHAFTLICHE UND WISSENSCHAFTLICHE VERWERTUNG

- Beschreiben Sie die bisherigen Verwertungs- bzw. Weiterverbreitungsaktivitäten. Ist eine Verwertung möglich?
 - Listen Sie Publikationen, Dissertationen, Diplomarbeiten sowie etwaige Patentmeldungen, die aus dem Projekt entstanden sind, auf.
 - Welche weiterführenden F&E-Aktivitäten sind geplant?
 - Wie werden die im Projekt geschaffenen Prototypen weiterverwendet?
- Verwertungs- und Weiterverbreitungsstrategien

Die Ergebnisse aus den Sensormaterialien und Messmethodik Arbeitspaketen (AP3 und AP4) konnten im Rahmen eines internationalen Ringversuchs zur Untersuchung der Karbonatisierung von Betonproben angewendet werden und mit herkömmlichen Methoden verglichen werden (AP5). Mehrere Publikationen sind bereits mit dieser Methode entstanden oder in Vorbereitung. Die Ergebnisse wurden einschlägigen Fachgremien, wie z.B. beim Rilem TC-CCC-281 Workshop in Ghent, Belgien, im Juni 2022, vorgestellt und stoßen auf großes Interesse bei internationalen Forschenden. U.a. wurde das wissenschaftliche Konsortium für einen weiteren Vortrag und die Teilnahme bei der internationalen Fachtagung Eurostruct 2023 (Wien September 2023; Symposium: "Corrosion and durability monitoring of bridges and structures") eingeladen. Die Forschungspartner haben außerdem bereits einige Anfragen von internationalen Partnern (Wissenschaft, Industrie) bekommen, Proben mit dieser neuen Technik zu untersuchen.

Die Ergebnisse des AP6 – Applikation und Feldversuche (Bohrlöcher und Sonden) wurden mit den beteiligten Projektpartnern der Industrie intensiv diskutiert und wurden als sehr vielversprechend bewertet.

Die Projektpartner Palfinger Structural Inspection GmbH, PyroScience AT GmbH, ADP Rinner werden die Ergebnisse aus AP3 (Sensormaterialien) im FFG-Projekt „Sensors4StrucInspe - Sensor Development for Built Infrastructure Inspection“ verwerten und weiterentwickeln.

Publikationen

Galan I., Mueller B., Briendl, L., Mittermayr M., Mayr T., Dietzel M., Grengg C. Continuous optical in-situ pH monitoring during early hydration of cementitious materials, Cement and Concrete Research 150 (2021).

Briendl L., Grengg C., Mueller B., Koraimann G., Mittermayr F., Steiner P., Galan I., In-situ pH monitoring in accelerated cement pastes , Cement and Concrete Research 157 (2022).

Sakoparnig, M., Grengg, C., Zögl, I., Galan, I., Müller, B., (2022) Untersuchungen von karbonatisierten Klinker reduzierten Mörteln, Grazer Betonkolloquium 2022

Sakoparnig M. Grengg C., Mueller B., Juhart J., Mittermayr F., Galan I., (2022) Accelerated carbonation tests of clinker reduced mortar samples – *in Arbeit*

Laufende studentische Abschlussarbeiten

Steiner P., Influence of setting accelerator and supplementary cementitious materials on the pH evolution during early hydration of cementitious materials – *in Arbeit*

5 ERLÄUTERUNG ZU KOSTEN UND FINANZIERUNG

Beschreiben und begründen Sie wesentliche aufgetretene Abweichungen vom Kostenplan.

Klicken oder tippen Sie hier, um Text einzugeben.

6 PROJEKTSPEZIFISCHE SONDERBEDINGUNGEN UND AUFLAGEN

Falls im Förderungsvertrag projektspezifische Sonderbedingungen und Auflagen vereinbart wurden, gehen Sie bitte konkret auf die Erfüllung der noch offenen Sonderbedingungen und Auflagen ein.

Schriftliche Nachweise können im eCall hochgeladen werden.

Die Projektergebnisse wurden veröffentlicht und sind auf der Web-Site der ÖBV (www.bautechnik.pro) frei zum Download erhältlich. Die weiteren Publikationen wurden im eCall hochgeladen.

7 MELDUNGSPFLICHTIGE EREIGNISSE

Gibt es besondere Ereignisse rund um das geförderte Projekt, die der FFG mitzuteilen sind? Beispielsweise

- Änderungen der rechtlichen und wirtschaftlichen Einflussmöglichkeiten bei den Fördernehmer*innen,
- Insolvenzverfahren,
- Ereignisse, die die Durchführung der geförderten Leistung verzögern oder unmöglich machen,
- Weitere Förderungen für die im Projekt abgerechneten Kosten (Mehrfachförderung).

keine