

Alternative Indikatoren zur Messung der Karbonatisierungstiefe

Bisher wurde die Karbonatisierungstiefe nach internationalen und nationalen Normen in Materialprüfungen und an Bauwerken mit dem pH-Indikator Phenolphthalein bestimmt. Da Phenolphthalein unter den gesundheitsschädlichen bzw. besorgniserregenden Chemikalien (ECHA) gelistet ist, werden in SIA 262/1:2019 Anhang I besondere Massnahmen beim Umgang mit Phenolphthalein gefordert und in der EN 12390-10 und -12 als alternativer Indikator Thymolphthalein empfohlen. Dieses Bulletin zeigt die Unterschiede zwischen Phenolphthalein, Thymolphthalein und einem im Haus entwickelten Mischindikator in Bezug auf ihre jeweiligen Vor- und Nachteile auf.

1 Einleitung

Während der Karbonatisierung des Betons reagieren einzelne Hydratphasen des Zementsteins mit dem gelösten CO₂ zu Calciumcarbonat. Durch die Phasenumwandlung nimmt der pH-Wert graduell ab. Ab einem unteren Schwellenwert auf Höhe der Bewehrung, der im Allgemeinen höher ist als der Farbumschlag Phenolphthalein, ist dieser nicht mehr thermodynamisch stabil und kann unter weiteren Voraussetzungen korrodieren. Damit Betone in bestimmten Expositionsklassen dauerhaft sind, müssen u.a. normative Grenzwerte an den Karbonatisierungskoeffizienten eingehalten werden. Wird der Farbindikator zukünftig durch einen alternativen Indikator ersetzt, sollten die Unterschiede zum Indikator mit welchem die Grenzwerte entwickelt wurden, quantifiziert und bewertet werden.

2 Farbindikatoren

Die Anforderungen an den pH-Indikator zur Bestimmung der Karbonatisierungstiefe an frisch gebrochenen Proben oder an Spitzstellen im Bauwerk können wie folgt angegeben werden:

- Unbedenklich gegenüber Umwelt und Gesundheit
- pH-Umschlagpunkt bei ca. pH 8.3-10
- deutlich sichtbare Farbänderung
- messbar mit computergestützter Bildanalyse
- Praxistauglich: schnell trocknend, hoch viskos (kein Verlaufen)

Die deutlich sichtbare Farbänderung und der pH-Umschlagpunkt sollen dabei möglichst unbeeinflusst sein von den Feuchtebedingungen und der Betonzusammensetzung.

Tabelle 1 stellt die verschiedenen, im Rahmen dieser Untersuchungen gewählten, Indikatoren vor und diskutiert Vor- und Nachteile.

3 Untersuchungsmatrix

Für die Vergleichsuntersuchungen wurden Proben unter den in Tabelle 2 aufgeführten normativ festgelegten Prüfbedingungen karbonatisiert und die Karbonatisierungstiefe bestimmt.


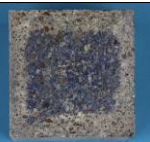

Indikator	Phenolphthalein (A)	Thymolphthalein (B)	TFB-Mischindikator (C)
Foto			
pH-Umschlag	8.3 – 10 farblos nach rosa	8.8 - 10 farblos nach blau	8.3 – 9.7 Orange nach purpur
Besorgniserregender Stoff	-	+	+
Ökologisch	+	+	+
Bildanalyse	+	-	+
Sichtbarkeit bei hoher Feuchte	+	-/+	+
Trocknungsdauer	+	-	+
Geringer Farbverlauf / hohe Viskosität	-	+	+

Tabelle 1: Indikatoren, Vor- und Nachteile

Standard	Umgebungsbedingung / Feuchte
(1) SIA262/1:2019	CO ₂ : 4 ± 0.1%, RH: 57 ± 3 %, T: 20 ± 2°C
(2) SN EN 12390-10:2018	CO ₂ : ≈0.047%, RH: ≈74%, T: ≈12°C
(3) EN12390-12:2020	CO ₂ :3±0.5%, RH: 57±3%, T: 20 ± 2°C
(3a) Mod.EN12390-12:2020	CO ₂ :4±0.1%, RH: 57 ± 3 %, T: 20 ± 2°C
(3b) Mod.EN12390-12:2020	CO ₂ :1±0.1%, RH: 90±3%, T: 20 ± 2°C

Tabelle 2: Prüfbedingungen

Neben den Indikatoren Phenolphthalein und Thymolphthalein wurde ein Indikator basierend auf dem Phenolanalog Kresolrot in Kombination mit Thymolblau entwickelt. Kresolrot ist nicht als gefährlicher Stoff bzw. gefährliches Gemisch gemäss der Verordnung EG Nr. 1272/2008 geführt. Der Farbumschlag liegt im Bereich des Phenolphthalein.

Tabelle 3 gibt einen Überblick über die untersuchten Mischungen.

Prüfung	Mischung	Bindemittel	w/z [-]	Indikator	Tiefenmessung
(1), (2), (3), (3a)	Beton AB16	CEM I, CEM II/A-V, CEM III/B	0.5	(A), (C)	Bildanalyse, Handmessung
(1)	Beton AB16	verschiedene		(A), (B)	Handmessung
(2), (3a), (3b)	Mörtel EN196	CEM I 42.5R, CEM II/B-LL, CEM III/B, CEM IV (45%FA, 5% SF)	0.4, 0.5, 0.65	(A), (B)	Handmessung

Tabelle 3: Mischungen

4 Auswertung und Beurteilung

Zum Vergleich der Indikatoren wurde jeweils eine der Bruchflächen mit dem Referenzindikator Phenolphthalein und die andere Bruchfläche mit dem Vergleichsindikator (Thymolphthalein oder Mischindikator) besprüht und nach Tabelle 2 die Karbonatisierungstiefe bestimmt. Neben der Handmessung erfolgte die Tiefenmessung auch mit computergestützter Bildanalyse (vgl. Tabelle 3).

Da die Karbonatisierungstiefe zwar an den gleichen Proben, vom gleichen Prüfer, zum gleichen Zeitpunkt mit dem gleichen Verfahren gemessen wurde, die Messpunkte aber nicht zwangsläufig an derselben Stelle lagen, wird zur Qualitätsbewertung der alternativen Indikatoren die Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung der Normen herangezogen (vgl. Tabelle 4).

Tabelle 4: Präzisionsangaben

Standard, Mischung	Wiederholstandardabweichung S_R	Vergleichsstandardabw. S_R
(1) SIA262/1:2016*	0.15 – 0.70 mm	0.3 – 1.8 mm
(2) SN EN 13670-10:2018	0.29 mm	0.71 mm
(3) EN12390-12:2020 **	0.56 – 0.9 mm	0.86 – 2.30 mm

* Aus den Karbonatisierungskoeffizienten, rückgerechnet auf die gemessenen Tiefen ** Aus CEN/TR 17172, Validierungsprogramm für genormte Prüfverfahren der Chlorideindringung und der Karbonatisierung

Die Auswertung erfolgte nach ISO 6879 über die Ermittlung der Vergleichsstandardabweichung nach Gl. (1).

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_j)^2}{2n}} \quad \text{Gl. (1)}$$

x_i ist der Referenzwert (Phenolphthalein) in mm

x_j ist der Vergleichswert (Vergleichsindikator) in mm

n ist die Anzahl der Messwerte

5 Ergebnisse

Die Vergleichsstandardabweichungen der zwei Indikatoren ist in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Vergleichsstandardabweichungen und mittlere Abweichung von der mit Phenolphthalein gemessenen Tiefe (Korrelation)

Prüfung	(1)	(2)	(3)	(3a)	(3b)	Korrelation
Indikator	Vergleichsstandardabw. S_R [mm]					
Thymolphthalein	0.50	0.13	-	-	0.20	1.06
TFB-Mischindikator Handmessung	0.44	0.20	0.81	0.41	-	1.00
TFB-Mischindikator Fotomesung	0.47	-	0.71	0.38	-	1.03

Abbildung 1 a bis c stellt die Ergebnisse gegenüber. Der Referenzwert auf der x-Achse ist die mit Phenolphthalein gemessene Tiefe.

6 Zusammenfassung

Anhand der Untersuchungen kann festgestellt werden, dass der TFB-Mischindikator in allen Prüfungen eine sehr gute Korrelation gegenüber Phenolphthalein zeigt. Der Mischindikator zeigt eine im Mittel 1.01-mal tiefere Karbonatisierungstiefe als der Indikator Phenolphthalein.

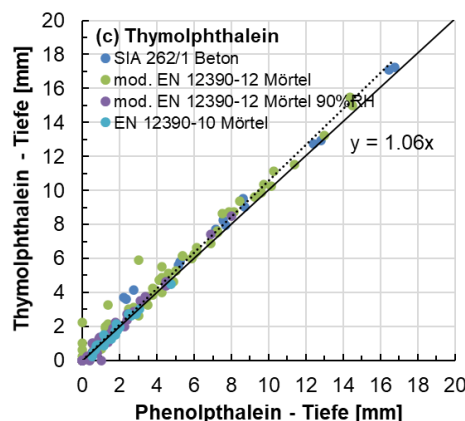
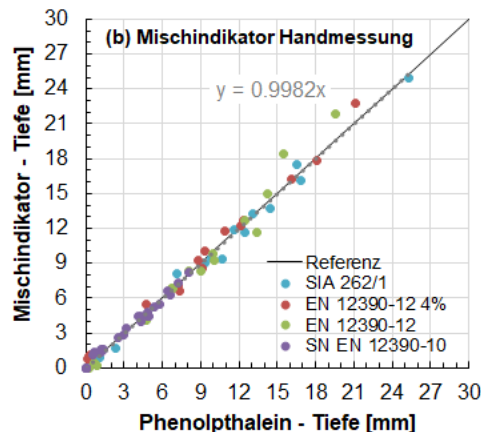
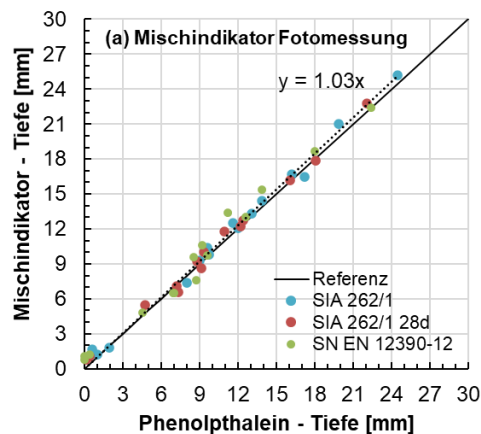


Abb. 1 Vergleich der gemessenen Karbonatisierungstiefen (a) Mischindikator mit Bildanalyse (b) Mischindikator mit Handmessung (c) Thymolphthalein mit Handmessung

Demgegenüber zeigt der Indikator Thymolphthalein in unseren Untersuchungen im Mittel eine 1.06-mal tiefere Karbonatisierungstiefe als der Indikator Phenolphthalein.

Die Vergleichsstandardabweichung in Tabelle 5 lag grundsätzlich im Bereich der Wiederholstandardabweichung der jeweiligen Prüfung.

Bei höheren Feuchtegehalten (an Bauwerken oder in der Prüfung nach EN 12390-10) zeigen Misch- und Thymolphthalein Indikator einen besser erkennbaren Farbumschlag aufgrund der geringeren Viskosität der Indikatoren und der schnelleren Trocknung, während unter üblichen Prüfbedingungen (57% relative Luftfeuchte) die Indikatoren Phenolphthalein und der TFB-Mischindikator den deutlicheren Farbumschlag zeigen.

Die computergestützte Bildanalyse war nur mit dem Indikator Phenolphthalein und dem TFB-Mischindikator durchführbar.

Unbedenklich gegenüber Umwelt und Gesundheit sind derzeit nur der TFB-Mischindikator und der Indikator Thymolphthalein.

Diese Arbeiten entstanden im Rahmen der Seminararbeit von Mario Ruh an der TFB AG.

Dr. Stefanie v. Greve-Dierfeld
Stephan Frey