

Untersuchung der Chloridsorption unter Berücksichtigung der Karbonatisierung

**Dipl. Chem. H. U. Dahme
Prof. Dr. rer. nat. Dr. Ing. M. J. Setzer
Universität Duisburg Essen
Institut für Bauphysik und Materialwissenschaft IBPM**

Zusammenfassung

Mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit soll die Problematik des Chloridtransports und der Chloridbindung vor allem in der karbonatisierten Zone des Betons besser beschrieben werden. Bisher wird der Transport in der weitgehend homogenen Kernzone des Betons in guter Näherung mit dem Fickschen Gesetz als Diffusion beschrieben, wobei der Diffusionskoeffizient angepasst wird und eine konzentrationsabhängige Bindung eingeführt wird. In der karbonatisierten Randzone ist diese Modellierung nicht ohne weiteres anwendbar, da das Mikrogefüge, die chemische Zusammensetzung und damit das Bindungs- und Diffusionsverhalten erheblich verändert wird. Ergebnisse von Chloridprofilen der Praxis lassen sich unter diesen Bedingungen mit den genannten Vereinfachungen nicht mehr modellieren. Darüber hinaus stellen eigene Versuche zum Wassertransport unter Frost – Tausalz – Einwirkung in Frage, ob die einfachen Diffusionsmodelle anwendbar sind, und wie weit die Mikroislinsenpumpe als Transportprozess zu berücksichtigen ist.

Da entsprechende, verlässliche Daten fehlen, wird die konzentrationsabhängige Chloridsorption (Bindung) und Desorption an verschiedenen Bindemitteln und bei nachträglicher Karbonatisierung bestimmt. Parallel dazu werden an entsprechenden Betonen Profile der Karbonatisierung und der Chloridkonzentration gemessen. Die Diffusionsgleichungen werden damit angepasst und verifiziert.

1. Theoretische Grundlagen

Ein wichtiger Bestandteil zahlreicher Ansätze zur Lebensdauerberechnung von Stahlbetonkonstruktionen ist die Vorhersage der chloridinduzierten Stahlkorrosion. Es existieren zahlreiche Versuche die Penetration von Chlorionen in Beton mit empirischen und naturwissenschaftlichen Modellen zu erfassen [1]. Lange Zeit ist dabei die Fähigkeit der Zementsteinmatrix Chlorionen zu binden unberücksichtigt geblieben. Erst in neueren Arbeiten wird diese Fähigkeit in die Be-

trachtungen mit einbezogen [2]. Die Fähigkeit des Zementsteins unter wechselnden Umweltbedingungen Chlorionen wieder freizusetzen wird in den aktuellen Modellen allerdings nicht berücksichtigt. Unter normalen klimatischen Bedingungen ist der wichtigste Umwelteinfluss auf das Gleichgewicht aus gebundenen und freien Chlorionen die Karbonatisierung der Zementsteinphasen im Beton.

Die Calciumaluminathydrate des Zementsteins sind in der Lage chloridhaltige Phasen zu bilden. Die bekannteste und wahrscheinlich die stabilste Verbindung stellt das Friedel'sche Salz ($3\text{CaO}\cdot\text{A}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) dar. Lediglich in Gegenwart von CO_2 oder SO_4^{2-} kommt es zum Zerfall in Karbonate, bzw. zur Ettringitbildung.

Neuere Arbeiten zeigen, dass die Sorption¹ von Chloriden nicht allein auf die Bildung chloridhaltiger Phasen zurückzuführen ist. Die Arbeit von Beaudoin et al. [3] und die Arbeit von Wowra [4] zeigen, dass Chlorionen auch von synthetischen Calciumsilikathydraten (CSH) adsorbiert werden können. Die Adsorption von Chlorionen an der CSH - Phase kann entweder in den Zwischenschichten der CSH - Strukturen oder an der inneren Oberfläche der porösen Bindemittelmatrix erfolgen. Die Anreicherung von Chlorionen erfolgt in letzterem Fall wahrscheinlich in der elektrochemischen Doppelschicht durch Adsorption [5]. Diese Überlegungen werden durch Ergebnisse von Wowra gestützt, die eine starke Abhängigkeit der Chloridsorption von der spezifischen Oberfläche der Bindemittelmatrix zeigen. Änderungen des Elektrolyten, wie Salzkonzentration oder pH-Wert, aber auch Veränderungen der Zementsteinmatrix, nehmen Einfluss auf das Chloridgeleichgewicht zwischen Porenlösung und der elektrochemischen Doppelschicht. Besonders drastische Auswirkungen auf das System hat die Karbonatisierung von Zementstein. Das Friedel'sche Salz ist in Gegenwart von Kohlendioxid bekanntlich nicht stabil. Bereits chemisch gebundene Chlorionen werden durch diesen Prozess wieder freigesetzt. In Abhängigkeit der verwendeten Zementart verschiebt sich die Porenradienverteilung des Zementsteins i.d.R. bei CEM I zu kleineren bei CEM III B zu größeren Werten. Dies resultiert aus den Wachstumsprozessen und den unterschiedlichen Dichten der gebildeten Karbonatphasen [6]. Veränderungen der inneren Oberfläche und damit auch direkte Auswirkungen auf die Transportprozesse sind die Folge. Mit fortschreitendem Grad der Karbonatisierung sinkt der pH-Wert der Porenlösung, wodurch die Oberflächenladung zu positiveren Werten verschoben wird [7]. Gleichzeitig nimmt in der Porenlösung die Konzentration an freien Calciumionen ab. Zu guter Letzt müssen auch die Differenzen der Oberflächenladungen der karbonatisierten und der ursprünglichen Phase berücksichtigt werden. Elektroosmotische Messungen von Wittmann [8] an Kalkmörtel ergaben einen Durchflusskoeffizienten von $-47\cdot 10^{-6}$ [g/smV], was einer positiven Oberflächenladung entspricht. Für das karbonatisierte Mate-

¹ Als Sorption verstehe ich im nachfolgenden Text den Oberbegriff für die Bindung durch Adsorption und die Bildung chloridhaltiger Phasen.

rial ergab die Messung $-264 \cdot 10^{-6}$ [g/smV]. Ein Wert der mehr als fünf mal so groß ist.

Als Folge versagen die meisten Diffusionsgleichungen bei der Beschreibung der äußeren Betonrandzone und liefern dadurch auch für den Konzentrationsgradienten im Kernbeton fehlerhafte Werte.

1.1 Materialien

Für die Versuche wurden Zementsteinproben ($w/z=0.6$) aus reinem Portlandzement (CEM I 32,5 PZ Normal), Hochofenzemente (CEM III A 32,5 NA/NW und CEM III B 32,5 NA/HS/NW) und aus Portlandflugaschezement (CEM II/A-V) hergestellt. Zusätzlich werden Betonprobekörper mit einem w/z -Wert von 0.5 hergestellt. Als Zuschlag wurde Rheinkies und Rheinsand verwendet, wobei die Sieblinie AB 16 verwendet wurde. Weiterhin wurde ein Teil der Betonproben aus derselben Herstellung unter erhöhtem Kohlendioxidgehalt (1Vol %) karbonatisiert, um den Unterschied zwischen karbonatisiertem Randbeton und Kernbeton zu untersuchen.

1.2 Untersuchungsprogramm

Nach der Vorlagerung von 28 Tagen wurden die Zementsteinproben mechanisch zerkleinert und in einer nachgestellten Porenlösung aus Kalium- und Calciumhydroxid bis zur vollständigen Hydratation nachbehandelt. Dies geschieht unter Stickstoffatmosphäre, um eine vorzeitige Karbonatisierung zu vermeiden. Anschließend wird ein Teil der Proben in einer CO_2 angereicherten Atmosphäre (1 V-%) bei 55% r.F. gelagert, um anschließend die Chloridsorption an karbonatisierten Proben zu ermitteln.

Für die Sorptionsversuche wurden NaCl- und CaCl_2 -Lösungen mit einer Chloridkonzentration von 2 bis 60 g/L verwendet. Die Lagerungstemperatur soll 293 K betragen. Aus der Konzentrationsdifferenz der Salzlösungen vor und nach der Lagerung wurde die Konzentration an sorbierten Chlorionen mit Hilfe der Potentiometrie bestimmt. Ein Teil der eingelagerten Zementsteinproben wird in einer CO_2 angereicherten Atmosphäre gelagert und anschließend wieder mit einer Salzlösung gleicher Konzentration beaufschlagt. Damit sollen die Auswirkungen einer nachträglichen Karbonatisierung auf die Chloriddesorption ermittelt werden. Das $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{CaCO}_3$ -Verhältnis der Proben wurde mit der Thermogravimetrie TG und der Röntgendiffraktometrie XRD bestimmt.

Die Betonproben wurden für 1 Jahr ebenfalls mit ausgewählten Konzentrationen der verwendeten Salzlösungen beaufschlagt. Zur Ermittlung der Chloridverteilung in der oberflächennahen Schicht sollen dünne Scheiben mit 1 - 2 mm Dicke gesägt werden. Ferner werden an den Betonproben die Karbonisierungstiefen und mittels der Quecksilberdruckporosimetrie MIP die Porosität bestimmt. Um

einen eindimensionalen Transport zu gewährleisten, wurden die Betonproben an den Seiten mit Butylband abgedichtet.

2. Messergebnisse und Diskussion

Exemplarisch für die Untersuchungen sollen die Ergebnisse der Sorption für den Portlandzement CEM I 32,5 PZ Normal vorgestellt werden. Abbildung 1 zeigt die Sorptions – Isotherme von Natriumchlorid NaCl und Calciumchlorid CaCl₂.

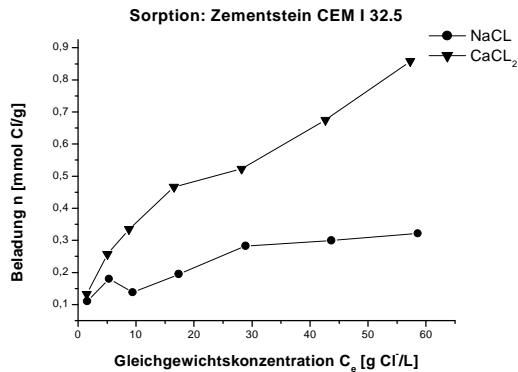


Abbildung 1: Sorptions - Isotherme von CEM I 32,5 PZ Normal

Das Phänomen, dass die Zementsteinmatrix mehr Calciumchlorid CaCl₂ als Natriumchlorid NaCl sorbieren kann, wird in der Literatur [4] beschrieben. Der Grund für die erhöhte Aufnahme scheint im Mechanismus der Sorption zu liegen. Bei der Sorption von Natriumchlorid NaCl findet ein Austausch von Chlorionen gegen Sulfationen statt. Dagegen wird beim CaCl₂ laut Literatur das ganze Molekül in die Matrix eingebaut. Die weiteren Untersuchungen konzentrierten sich deswegen auf die Phasenzusammensetzung der Zementsteinproben. In Abbildung 2 die Phasenzusammensetzung, die mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie XRD bestimmt wurde, dargestellt.

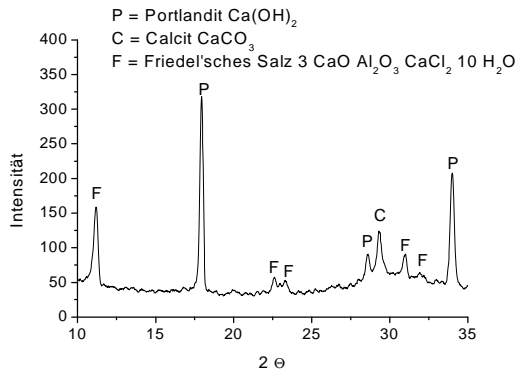


Abbildung 2: XRD, CEM I 32,5 PZ Normal, 18 g Chlorid/L, CaCl_2

Neben den zementspezifischen Reflexen von Calciumcarbonat CaCO_3 und Portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kann das Friedelsche Salz aufgrund der Einwirkung von Natriumchlorid NaCl und Calciumchlorid CaCl_2 charakterisiert werden.

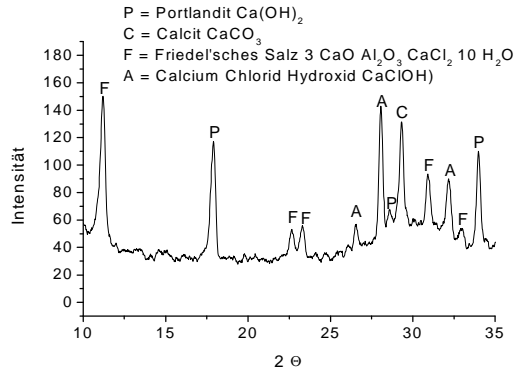


Abbildung 3: XRD, CEM I 32,5 PZ Normal, 60 g Chlorid/L, CaCl_2

Ab einer Konzentration von 30 g/L Calciumchlorid CaCl_2 konnte eine weitere Phase nachgewiesen werden. Der Anteil dieser Phase (CaClOH) nimmt mit zu-

nehmender Konzentration zu. Exemplarisch ist in Abbildung 3 die Phasenzusammensetzung für eine Konzentration von 60 g/L Calciumchlorid CaCl_2 dargestellt. Diese Phase scheint der Grund für den Anstieg der Sorption (Abbildung 1) beim Calciumchlorid CaCl_2 ab einer Konzentration von 30 g/L zu sein. Hierbei scheint es sich um ein Gleichgewicht zu handeln, das den Austausch von Hydroxidionen gegen Chlorionen ab einer gewissen Konzentration erzwingt. Die Untersuchungen mit Hilfe der Thermogravimetrie TG haben gezeigt, dass der Anteil an Portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit zunehmender Calciumchloridkonzentration stark abnimmt. Weitere Untersuchungen haben sich mit dem Einfluss der Karbonatisierung auf die Sorption von Chlorionen beschäftigt. In Abbildung 4 ist der Unterschied zwischen karbonatisiertem Zementstein und nicht karbonatisiertem Zementstein dargestellt.

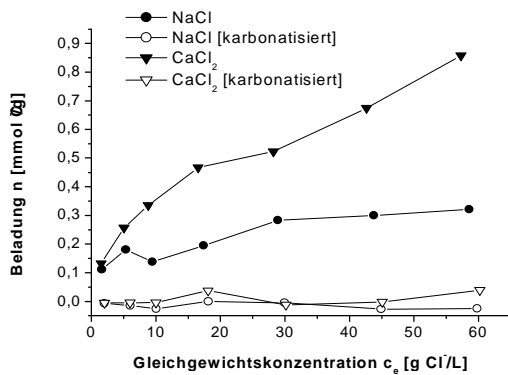


Abbildung 4: Einfluss der Karbonatisierung auf die Sorption

Die Ergebnisse zeigen, dass durch die Karbonatisierung das Sorptionsverhalten von Chlorionen dramatisch verändert wird. Es konnte an den karbonatisiertem Zementstein keine Sorption von Natriumchlorid NaCl und Calciumchlorid CaCl_2 festgestellt werden.

3. Ausblick

Ziel der Arbeit ist es, dass Transport- und Speicherverhalten von Chlorid in Beton zu modellieren. Für die Berechnung soll die Feuchtenpufferfunktion [9] so modifiziert werden, dass sie für diesen Prozess geeignet ist. Dabei sind zwei Transportmechanismen der Chlorionen zu berücksichtigen. Zum einen kann das Chlor in einem normalen Diffusionsprozess im Porenwasser transportiert werden. Hier greift das Ficksche Gesetz. Zum anderen kann das Chlor „Huckepack“, mit dem

Wasser in das Material hineingetragen werden. Das Wasser wiederum wird entweder durch kapillares Saugen oder bei Frost Tau Wechselbelastung durch die Mikroislinsepumpe [10] vom Beton aufgenommen. Die Chloridsorption insbesondere in der karbonatisierten Zone ist bis jetzt experimentell noch nicht so abgesichert, dass damit gezielt modelliert werden kann. Auch der Einfluss verschiedener Bindemittel ist, obwohl wesentlich, noch nicht ausreichend bekannt. Die Adsorption und Desorption von Chlorid muss daher für verschiedene Bindemittel zu und die Karbonatisierung experimentell ermittelt werden. Gleichzeitig benötigen wir Chloridprofile an Betonen mit gleicher Bindemittelmatrix, um hieraus die Diffusionskoeffizienten zu ermitteln.

4. Literatur

- 1 C. Andrade, M. Castellote, C. Alonso and C. Gonzales: *Materials and Structures*, **33**, 21-28 (2000)
- 2 G. K. Glass, G. M. Stevenson, N. R. Buenfeld: *Cement and Concrete Research*, **28**, 939-945 (1998)
- 3 J. Beaudoin, V. S. Ramachandran, R. F. Feldman: *Cement and Concrete Research*, **20**, 875-883 (1990)
- 4 O. Wowra.: *Experimentelle Untersuchung der Chloridsorption an flaschenhydratisiertem Zementstein und ausgewählten Klinkerphasen in wässriger Lösung*, Shaker Verlag (1997)
- 5 N. V. Churaev, M. J. Setzer, O. Wowra, M. Reick, 6. Jhrg, **1**, 87-102 (2000)
- 6 O. Wowra, M. J. Setzer, S. Palecki, M. Wessendorf: 14th International Conference on Building Materials, Weimar (2000)
- 7 O. Wowra, M. J. Setzer: 2nd Int. RILEM Workshop on Testing and Modelling Chloride Ingress into Concrete, Paris 2000
- 8 F. H. Wittmann: *Int. Koll. für Werkstoffwissenschaften und Bausanierung* 6.-8. Sept. (1983)
- 9 M. Reick, M. J. Setzer: DGZfP – *Berichtsband BB 69 – CD*
- 10 M. J. Setzer: *J. Coll. Interface Sci.* **243**, 193 – 201 (2001)

