



Ulrich Dahme (Autor)
Chlorid in karbonatisierendem Beton
Speicher- und Transportmechanismen

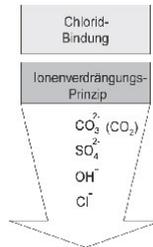
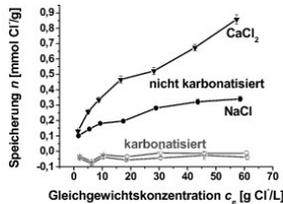
UNIVERSITÄT
D U I S B U R G
E S S E N

Mitteilungen
aus dem Institut für
Bauphysik und
Materialwissenschaft

Chlorid in karbonatisierendem Beton

Speicher- und
Transportmechanismen

von
Ulrich Dahme



Heft 12

Herausgeber: Prof. Dr. rer. nat. Dr.-Ing. habil. Max J. Setzer
Universität Duisburg-Essen

Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2003>

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1 Einleitung und Ziel der Arbeit

Die Bemessung der Dauerhaftigkeit von Bauwerken aus Stahl- und Spannbeton rückt immer mehr in den Vordergrund. In den neuen Normen DIN 1045 bzw. EN DIN 206 ist die Dauerhaftigkeit, welche durch die Expositionsklassen berücksichtigt wird, einbezogen worden. Sie nimmt somit den gleichen Stellenwert wie die Festigkeitsklassen und die Konsistenzklassen ein. Es existieren insgesamt sieben Expositionsklassen. Die in der Arbeit relevante Expositionsklasse ist die Einwirkung auf die Bewehrung, da sowohl der Chlorid-Angriff als auch die Karbonatisierung zu Korrosionsschäden führen. Für die Einwirkung auf die Bewehrung können folgende Unterscheidungen getroffen werden:

- XC Beanspruchung durch Karbonatisierung
- XD Beanspruchung durch Chlorid-Einwirkung aus Taumitteln
- XS Beanspruchung durch Chlorid-Einwirkung aus Meerwasser

Die Expositionsklassen werden wiederum in bis zu vier Stufen untergliedert. Die Schäden an Bauwerken werden hauptsächlich durch Eindringen von Feuchtigkeit und Schadstoffen verursacht. Die Korrosion selbst ist nicht Gegenstand der Arbeit, jedoch müssen die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit, die sich hauptsächlich mit der Bindung von Chlorid im nicht karbonatisierten und im karbonatisierten Zementstein beschäftigt, im Gesamtzusammenhang gesehen werden. Des Weiteren wird die Mikrostruktur des Betons durch die Zementart, den Wasser-Zement-Wert und infolge der Karbonatisierung verändert. Die Änderung der Mikrostruktur und die Bindungsverhältnisse wirken sich direkt auf die freie Chlorid-Konzentration der Porenlösung aus. Nur die nicht gebundenen Chlorionen sind korrosionsaktiv. Durch die Karbonatisierung verändert sich der pH-Wert der Porenlösung von einem ursprünglichen pH-Wert von > 13 auf einen pH-Wert von 8,7 [Kro83] [Ste63]. Dies hat zur Folge, dass die Oxidschicht auf der Stahloberfläche, die sich in der alkalischen Porenlösung ausbildet, destabilisiert wird. In Gegenwart von Sauerstoff und Feuchtigkeit erfolgt in diesem Fall eine Korrosion der Bewehrung. Die Karbonatisierung ist ein langsamer Prozess und die Karbonatisierungstiefe ist bei Betonen mit einem Wasser-Zement-Wert $< 0,6$ bei einer Expositionszeit von 10 Jahren im Bereich von 1 cm [KS01]. Die Karbonatisierungstiefe kann mit einem \sqrt{t} Gesetz beschrieben werden, wobei die Karbonatisierung mit der Zeit einen maximalen Wert anstrebt [Sch76]. Der Vorfaktor des \sqrt{t} Gesetzes und die maximale Karbonatisierungstiefe sind vor allem von der Betonzusammensetzung, der Nachbehandlung und vom Lagerungsort des Betons abhängig

[Sch76] [Wie86]. Aus diesem Grund erfolgt die Korrosion erst nach sehr langer Expositionszeit. Die Korrosion infolge von Chlorid-Einwirkung wird auch bei hohen pH-Werten beobachtet. Durch die Einwirkung von Chloriden auf die Passivschicht der Bewehrung bilden sich wasserlösliche Chloridverbindungen, wodurch der Korrosionsschutz aufgehoben wird. Die Chlor-Ionen verhalten sich nicht inert gegenüber der Zementsteinmatrix, wodurch die Chlorid-Konzentration in der Porenlösung reduziert wird [BS90]. Die frühen Untersuchungen haben als Schwerpunkt die Chlorid-Einwirkung auf das Calciumaluminat. Hieraus wird in der Regel das Calciumaluminathydrat als Hauptträger der Chloridsorption betrachtet [RL82] [Ric69]. Neuere Erkenntnisse zeigen jedoch, dass auch die Calciumsilikathydrate eine Chloridbindungskapazität haben [Tri89] [Wow97] [BRF90]. Insgesamt haben sich neben den schon erwähnten Autoren viele Wissenschaftler mit der Chloridbindung auseinandergesetzt [LN93] [ABN90] [GG90] [Cha78] [SLA69]. Obwohl die Chloridbindung seit Jahrzehnten Gegenstand der Forschung ist, können einige Phänomene bis heute nur qualitativ gedeutet werden. Es ist seit langem bekannt, dass das Calciumchlorid eine höhere Chloridbindungskapazität als das Natriumchlorid hat. In diesem Zusammenhang zeigen die Ergebnisse, dass nur beim Natriumchlorid NaCl ein Austausch von Sulfat und Hydroxid durch Chlorid aus der Feststoffmatrix stattfindet. Diese freigesetzten Sulfat-Ionen und Hydroxid-Ionen werden dafür verantwortlich gemacht, dass die Chloridbindung reduziert wird. Eine theoretische Begründung für diesen Effekt fehlt bis heute in der Literatur. Für die Chloridbindung im karbonatisierten Zementstein sind in der Literatur keine Daten vorhanden, so dass die quantitative Bestimmung der Chloridbindung ein weiteres Ziel der Arbeit darstellt. Zwar ist seit langem bekannt, dass sich die Mikrostruktur im karbonatisierten Beton verändert, doch die Auswirkung der Bindung von Chlorionen auf die freie Chlorid-Konzentration in der Porenlösung ist in der Literatur nicht vorhanden. Die Chloridbindung wird hauptsächlich mit Modellen beschrieben, die auf der Physisorption von Chlorionen basiert, wobei das Modell von Wowra stellvertretend angegeben wird [Wow97]. Aufgrund reaktionskinetischer Betrachtung zeigt Frey, dass die Anzahl an Adsorptionsplätzen für die Physisorption größer als diejenige für die Chemisorption ist [Fre90]. Ob die Chloridbindung überhaupt mit den Begriffen der Physisorption und Chemisorption zu beschreiben ist, oder ob die Interpretation der Messergebnisse durch einen anderen Mechanismus erfolgen muss, soll Gegenstand dieser Arbeit sein. In der Literatur werden die vorhandenen Chlorphasen durch die Einwirkung von Chlorionen hauptsächlich qualitativ beschrieben. Aus diesem Grund soll in der vorliegenden Arbeit geschaut werden, welche Möglichkeiten für die quantitative Erfassung der Chlorphasen existieren. Bei der Karbonatisierung von Ze-

mentstein können prinzipiell Calcit, welches die thermodynamisch stabile Modifikation darstellt, Vaterit und Aragonit gebildet werden. Bei Betonen, die aus hochgeschlackten Zementen bestehen, sind auch die metastabilen Modifikationen gefunden worden [Lud96]. Wodurch die metastabilen Modifikationen in hochgeschlackten Zementen stabilisiert werden, ist ein weiterer Gegenstand der Untersuchungen.

Zusammenfassend sollen die Ziele der Arbeit dargestellt werden:

- Messung und Interpretation der Chloridbindung im nicht karbonatisierten Zementstein
- Messung und Interpretation der Chloridbindung im karbonatisierten Zementstein
- Quantitative Erfassung der vorhandenen Chlorphasen
- Einfluss der Mikrostruktur und Bindung von Chlorionen auf die freie Chlorid-Konzentration in der Porenlösung von Beton unter Berücksichtigung von:
 - Zementart
 - Wasser-Zement-Wert
 - Karbonatisierung
- Stabilitätsuntersuchungen der metastabilen Calciumkarbonat-Modifikationen Vaterit und Aragonit und deren Interpretation

Bei den Untersuchungen werden folgende Zementarten verwendet:

- CEM I 32,5 R
- CEM I 32,5 R + 20 % FA
- CEM III/A 32,5-NW/NA
- CEM III/B 32,5-NW/HS/NA

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Bindemittel

Bindemittel werden je nach Erhärtung in lufthärtende und hydraulische Bindemittel unterteilt.

- Lufthärtende Bindemittel
 - Baugipse, Anhydritbinder, Magnesiabinder, Luftkalke
- Hydraulische Bindemittel
 - Hydraulische Kalke, Zemente
- Latenthyaualische und puzzolanischer Bindemittel
 - Hochofenschlacke, Puzzolane, Flugasche, Gebrannter Schiefer, Traß

Zement ist ein feingemahlenes hydraulisches Bindemittel, das aus den Verbindungen Calciumoxid CaO mit Siliciumdioxid SiO_2 , Aluminiumoxid Al_2O_3 und Eisenoxid Fe_2O_3 besteht. Beim Brennen der Rohstoffe Kalkstein und Ton bzw. Kalkmergel entstehen die vier Hauptklinkerphasen des Portlandzementes. In der Zementchemie haben sich Kurzbezeichnungen für die mineralogische Zusammensetzung durchgesetzt, welche in der nachfolgenden Tabelle 1 dargestellt sind.

Tabelle 1: Kurzbezeichnungen in der Zementchemie

Kurzbezeichnung	C	S	A	F	CH	H	Cs	M
Chemische Formel	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	H_2O	CaSO_4	MgO

In Tabelle 2 sind die Kurzbezeichnungen auf die vier Hauptklinker-Phasen und ihre Mineralbezeichnung angegeben.

Tabelle 2: Hauptklinker-Phasen im Zement

Klinkerphase	Formel	Kurzbezeichnung	Mineralnamen
Tricalciumsilicat	$3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	Alit
Dicalciumsilicat	$2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	Belit
Tricalciumaluminat	$3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	Aluminat
Calciumaluminatferrit	$3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_2(\text{A},\text{F})$	Aluminatferrit

Neben den vier Hauptklinker-Phasen sind noch Freikalk CaO_{frei} , Periklas MgO_{frei} vorhanden. Damit der Zementleim nicht sofort ansteift, wird dem Zementklinker noch Calciumsulfat als Erstarrungsregeler vor dem Mahlen zugefügt. Durch die Zusammensetzung des Sulfatträgers (Gips, Anhydrit) wird das Erstarren beeinflusst. Neben dem Portlandzementklinker kann der Zement eine Reihe weiterer Stoffe enthalten. Dies können latent hydraulischer Hüttensand, der ein Nebenprodukt der Roheisengewinnung ist, puzzolanisch reagierende Stoffe wie z.B. Flugasche und inerte Gesteinsmehle sein. Die Norm [DIN00] unterteilt die Zemente in fünf Hauptzementarten, wodurch durch verschiedene Zugabemengen der Hauptzementarten insgesamt 27 Zementarten genormt sind. Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzungen ergeben sich die verschiedenen Eigenschaften der Zemente.

- CEM I Portlandzement
- CEM II Portlandkompositzement
- CEM III Hochofenzement
- CEM IV Puzzolanzement
- CEM V Kompositzement

2.2 Hydratation

In allgemeiner Form ist die Hydratation die Anlagerung von Wasser an wasserfreien Komponenten unter Bildung von Hydraten. In der Zementchemie wird die Reaktion von nicht hydratisiertem Zement mit Wasser, wodurch sich die chemischen und physikalisch-mechanischen Eigenschaften des Systems verändern, als Hydratation bezeichnet.

2.2.1 Hydratation von Portlandzement

Die Hydratation von Portlandzement umfasst eine Serie von Reaktionen zwischen den individuellen Klinkermineralien, Calciumsulfat und Wasser. Die Hydratation wird in verschiedene Perioden unterteilt [Hew03]. Nach dem Anmachen mit Wasser lösen sich die Alkalioxide und Calciumoxid, wodurch der pH-Wert auf 12 bis 13 ansteigt. Des Weiteren reagiert das gelöste Tricalciumaluminat C_3A mit Calcium- und Sulfat-Ionen aus der wässrigen Lösung und bildet dabei auf der Zementpartikeloberfläche Ettringit $C_3A \cdot Cs \cdot H_{32}$ (AFt). Ein völliger Verbrauch des in der Lösung befindlichen Sulfats durch die Bildung von Ettringit ist im frühen Stadium der Hydratation nicht möglich, da nur ein begrenzter Teil des C_3A zugänglich ist. Weiterhin bildet sich in den ersten Minuten Syngenit $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$. Der Alkali-Gehalt hat einen signifikanten Einfluss auf den Umfang und den Zeitpunkt der Syngenitbildung. In dieser Zeit findet keine Reaktion des Tricalciumsilicat C_3S mit dem Wasser statt [Sta03]. Diese Zeitspanne wird als Prä-Induktionsperiode bezeichnet. Nach der schnellen Hydratation bei der Prä-Induktionsperiode nimmt die Hydratationsrate für die Klinkerbestandteile für einige Stunden signifikant ab. In dieser Induktionsperiode erreicht die Konzentration an Calciumhydroxid $Ca(OH)_2$ in der wässrigen Lösung ihr Maximum. In der Accelerationsperiode, die nach ca. drei bis zwölf Stunden einsetzt, bilden sich die C-S-H-Phasen und das kristalline Calciumhydroxid $Ca(OH)_2$. Während der Reaktion des Alits C_3S wird erneut C_3A zugänglich und reagiert unter Verbrauch von Gips und Syngenit zu Ettringit. Neben Ettringit wird nach dem Verbrauch des Abbindereglers die Bildung eines Calciumaluminathydrates beobachtet, welches ein Mischkristall zwischen C_4AH_{13} und Monosulfat $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ darstellt [Sta03]. In der Post-accelerationsperiode laufen die Reaktionen diffusionskontrolliert weiter. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Klinkerbestandteile sind sehr unterschiedlich [Sta00].



Bei der Hydratation von Tricalciumsilicat C_3S und Dicalciumsilicat C_2S , die hauptverantwortlich für die Festigkeitsentwicklung sind, entsteht röntgen-amorphes bzw. nano-

kristallines Calciumsilicathydrat C-S-H mit variablen CaO/SiO₂-Verhältnis [Sta06]. Beim C-S-H (I) soll das CaO/SiO₂-Verhältnis 0,8 bis 1,5 und in C-S-H (II) 1,0 bis 2,0 betragen. Nach einem Modell von Taylor werden die Phasen als zweidimensionale Schichtstruktur beschrieben [Tay86]. Die gebildeten C-S-H-Phasen werden in der Literatur häufig mit den natürlich vorkommenden Mineralien Tobermorit und Jennit verglichen, da sie ebenfalls Schichtstrukturen aufweisen. Bei der normalen Erhärtung gilt C₃S₂H₄ als durchschnittliche Zusammensetzung. Neben den sulfathaltigen Phasen Ettringit C₃A · Cs · H₃₂ (AFt) und Monosulfat C₃A · Cs · H₁₂ (AFm), welches sich bei niedriger Sulfatkonzentration in der Porenlösung bildet, sind die Phasen C₄AH₁₉ und C₂AH₈ bekannt. Die Klinkerphase C₄AF reagiert ähnlich wie das Tricalciumaluminat, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit geringer ist. Die Reaktivität hängt stark vom Al/Fe-Verhältnis ab. Die beiden Klinkerphasen C₃A und C₄AF tragen wenig zur Festigkeitsentwicklung bei. Nach aktuellem Kenntnisstand verläuft die Hydratation von Portlandzement nach folgendem Schema (Abbildung 1).

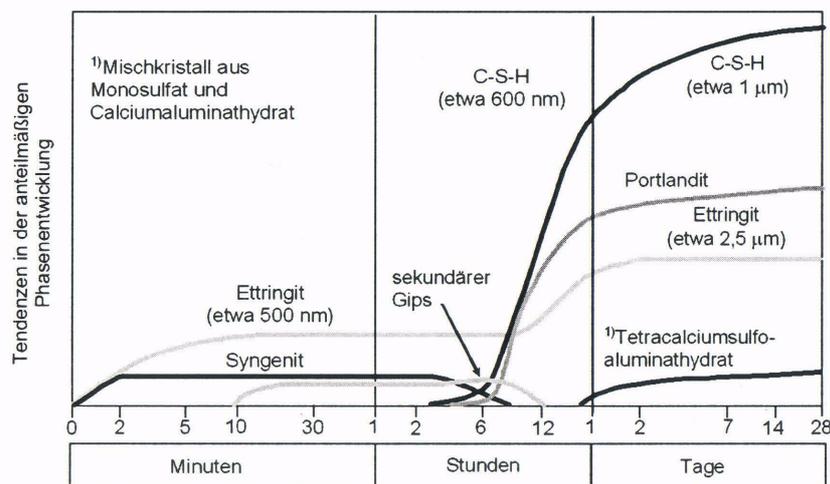


Abbildung 1: Erweitertes Schema zur Hydratation von Portlandzement [Sta03]

2.2.2 Hydratation latentlydraulischer Stoffe

Hüttensand, die granulierten, glasig erstarrte Hochofenschlacke, gehört zu den latentlydraulischen Bindemitteln. In Gegenwart von Anregern bilden sich mit Wasser ebenfalls wie beim Portlandzement erhärtungsfähige Calciumsilicathydrate C-S-H. Als Anreger

kommen Sulfate, Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Alkalihydroxide und Alkalikarbonate in Frage. Der Mechanismus ist noch nicht endgültig geklärt [Loc00]. Es wird davon ausgegangen, dass ohne Anreger eine hemmende Schicht den Wasserzutritt behindert. Bei Anwesenheit eines Anregers bilden sich Hydratationsprodukte, die eine höhere Wasserdurchlässigkeit aufweisen, wodurch die Hydratation nicht verzögert wird [AE54]. Zwar bilden sich bei der Hydratation von Hochofenzementen dieselben Reaktionsprodukte, jedoch unterscheiden sich diese im CaO/SiO_2 -Verhältnis. Während bei der Hydratation von Portlandzement das CaO/SiO_2 -Verhältnis der C-S-H-Phase größer 1,5 ist, liegt das Verhältnis bei Hochofenzementen im Bereich von 1,5. Des Weiteren muss berücksichtigt werden, dass die Hochofenschlacke bedeutend langsamer hydratisiert. Nach einem Jahr Wasserlagerung ist der hydratisierte Anteil nicht größer als 60 bis 80 Prozent [HO89]. Der Verbrauch an Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ scheint bei der Hydratation eine untergeordnete Rolle zu spielen.

2.2.3 Hydratation in Anwesenheit puzzolanischer Stoffe

Die puzzolanische Reaktion vollzieht sich im Zusammenspiel mit dem Portlandzementklinker in zwei Teilprozessen. Zunächst löst sich der puzzolanische Stoff wie z.B. Flugasche im alkalischen Milieu der Porenlösung. Mit zunehmendem pH-Wert nimmt die Löslichkeit zu [Fra90]. Das gelöste Siliciumdioxid SiO_2 und Aluminiumoxid Al_2O_3 reagiert mit dem Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aus der Zementhydratation unter Bildung erhärtungsfähiger Calciumsilikat- und Calciumaluminathydrate. Alle Puzzolane haben daher einen hohen Verbrauch an Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Bei der Hydratation flugaschehaltiger Zemente bilden sich sehr früh auf der Oberfläche der Flugaschepartikel Duplexfilme [DRL86]. Auf dem Film, der aus einer dichten Schicht von orientierten Calciumhydroxidkristallen besteht, wachsen gelförmige C-S-H-Partikel. Als Hydratationsprodukte treten Calciumsilikathydrate, AFt- und AFm-Phasen sowie C_4AH_x auf [TU80]. Die in Verbindungen mit Flugasche entstandenen Hydratationsprodukte weisen ein geringeres CaO/SiO_2 -Verhältnis als die des Portlandzementes auf. Die Partikelgrößen von Flugaschen liegen im Bereich von 1 bis $150 \mu\text{m}$, wobei die Hydratation hauptsächlich von dem Korn-Anteil kleiner $10 \mu\text{m}$ getragen wird. Die spezifische Oberfläche variiert im Bereich zwischen 2000 bis $8000 \text{ cm}^2/\text{g}$. Im Verlauf der Hydratation wird das Gefüge dichter, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit der Steinkohleflugasche SFA reduziert wird. Aus diesem Grund bleibt ein großer Teil der Flugasche im Ausgangszustand erhalten [WM00]. Durch die Kornform und Kornverteilung werden die Zwischenräume zwischen

den Zementkörnern geschlossen, wodurch sich die Packungsdichte des Feststoffgemisches erhöht (Füller-Effekt).

2.3 Zementstein

Das Anmachwasser füllt praktisch alle Hohlräume aus. Dieser Raum wird durch Hydratationsprodukte (C-S-H; Portlandit) gefüllt, wodurch das Gefüge mit der Zeit dichter wird (Abbildung 2). Durch diesen Prozess verfestigt sich der Zementleim zum Zement-

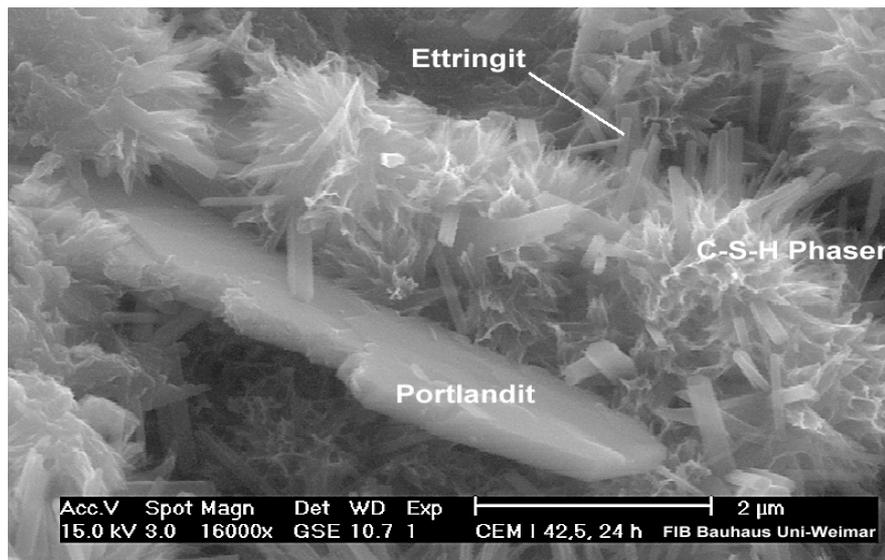


Abbildung 2: Hydratationsprodukte beim Portlandzement, 1d; FIB, Bauhaus Universität Weimar

stein. Der so gebildete Zementstein besteht aus den Hydratationsprodukten und nicht hydratisiertem Zement. Das im Gefüge enthaltene Wasser beeinflusst die physikalischen- und technischen Eigenschaften des Zementsteins. Um diese physikalischen- und technischen Eigenschaften zu beschreiben, sind von verschiedenen Autoren in den letzten 60 Jahren Modelle entwickelt worden.

2.3.1 Zementsteinmodelle

Die Entwicklung der Zementsteinmodelle soll chronologisch wiedergegeben werden. Powers und Brownard sind die Pioniere auf diesem Gebiet, die systematische Untersuchungen bezüglich der Reaktion von Zement und Wasser durchgeführt haben [Pow47]. Die durch die Zementhydratation entstandenen Phasen haben eine geringere Größe als