

# Wirkung von NaCl und Temperatur auf pH-Wert und Phasen im Zementstein

Wissenschaftlicher Kurzbericht Nr. 33 (2012)

Dr.-Ing. Liudvikas Urbonas, Dipl.-Ing. Anne Dressler, Dr. Robin Beddoe, Rokas Gendvilas, M.Sc., Prof. Dr.-Ing. Detlef Heinz,

Arbeitsgruppe 1: Bindemittel und Zusatzstoffe

Förderer: VDZ, Verein Deutscher Zementwerke

## 1 Einleitung

Die Eignung der Fahrbahndeckbetone hinsichtlich Resistenz gegen Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) wird mit dem sog. Wechsellagerungsversuch geprüft. Die Proben werden dabei abwechselnd bei 60 °C getrocknet, bei 20 °C in NaCl-Lösung eingetaucht und bei 60 °C und 100 % r.F. gelagert (VDZ). Durch Trocknung wird das Eindringen von Na<sup>+</sup>- und Cl<sup>-</sup>-Ionen in das Betongefüge während anschließender Lagerung in der NaCl Lösung beschleunigt und mit folgender Feuchtlagerung bei 60 °C die AKR forciert. Der Einfluss von eindringendem NaCl auf die Phasenbildung im Zementsteingefüge und die Porenlösungszusammensetzung bei höheren Temperaturen ist bisher nicht bekannt. Ziel der Arbeit war es, die chemische Wechselwirkung zwischen dem Ettringit bzw. anderen aluminatischen Bestandteilen des hydratisierten Zementsteins und der NaCl-Lösungen bei verschiedenen Temperaturen und pH-Werten (OH<sup>-</sup> Konzentrationen) zu untersuchen.

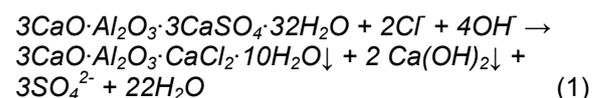
## 2 Untersuchungen

Für die Untersuchungen wurden synthetischer Ettringit und Zemente CEM I 32,5 R und CEM II B/S 32,5 R verwendet. Der Ettringit wurde mit destilliertem Wasser und 3 %igen bzw. 10 %igen alkalischen NaCl-Lösungen mit pH von 13,00 und 13,78 vermengt. Der pH-Wert der Lösung wurde durch die Zugabe von NaOH eingestellt. Das Wasser-/Ettringit- bzw. das Lösungs-/Ettringit-Verhältnis betrug 10, was etwa dem Verhältnis des Ettringits mit der Porenlösung im Zementstein entspricht. Aus den Zementen wurden Pasten mit einem w/z-Wert von 0,5 hergestellt und unter Luftabschluss bei 20 °C hydratisiert. Nach 28 d wurden die Zementsteine mit Isopropanol gemahlen, die erhaltenen Suspensionen zentrifugiert und bei 40 °C getrocknet. Das getrocknete Zementsteinpulver wurde in künstlichen Porenlösungen gelagert. Dabei betrug das Lösungs-/Zementstein-Verhältnis (l/z) 1,5. Nach 14 d Nachhydratation bei 20 °C wurde das l/z auf

2 erhöht und NaCl zugegeben, um eine 3 %ige bzw. 10 %ige NaCl-Konzentration in den Porenlösungen zu erreichen. Sämtliche Suspensionen wurden nach 7 Tagen Lagerungsdauer bei 20 °C, 40 °C und 60 °C zentrifugiert. Der Feststoff wurde bei 40 °C getrocknet und mineralogisch mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Lösungen wurden mittels ICP-OES auf ihre chemische Zusammensetzung hin untersucht.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

Die Untersuchungsergebnisse haben gezeigt, dass die Stabilität des Ettringits in einer alkalischen NaCl-Lösung vom pH-Wert, der NaCl-Konzentration und der Temperatur abhängig ist. Im leicht basischen (nach der Vermengung mit destilliertem Wasser) pH-Bereich bei 20 °C und 40 °C bleibt Ettringit, unabhängig von der NaCl-Konzentration, stabil. Bei 60 °C nimmt der Gehalt an Ettringit leicht ab und in der 10 %igen NaCl-Lösung entstehen sehr geringe Mengen an Friedel'schem Salz. In der 10 %igen NaCl-Lösung bei pH=13 bilden sich geringe Mengen an Friedel'schem Salz schon bei 20 °C. Das Zersetzungsmaß des Ettringits und die Menge an Friedel'schem Salz nimmt mit zunehmendem pH-Wert, NaCl-Konzentration und Lagerungstemperatur zu (Abb. 1). Auch die Konzentration der Sulfationen in der Lösung steigt deutlich an. Bei 40 °C und 60 °C bildet sich Portlandit, was zu einer Abnahme des pH-Wertes in der Lösung führt (Abb. 2). Die Verschiebung des Gleichgewichtes mit zunehmender Temperatur, pH-Wert und NaCl-Konzentration kann wie folgt beschrieben werden:



Die Untersuchungen an Suspensionen der hydratisierten Zemente zeigen, dass die Hydratphasen Ettringit und Monocarbonat in einer 10 %igen NaCl-Lösung bei pH-Werten von ca. 13,7 schon bei 20 °C nicht stabil sind. Mit zunehmender Lagerungstemperatur nimmt die

Konzentration der OH<sup>-</sup>-Ionen in den Lösungen ab. Die Zersetzung des Ettringits führt zu einer Zunahme der SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen in der Lösung und Entstehung des zusätzlichen Portlandits.

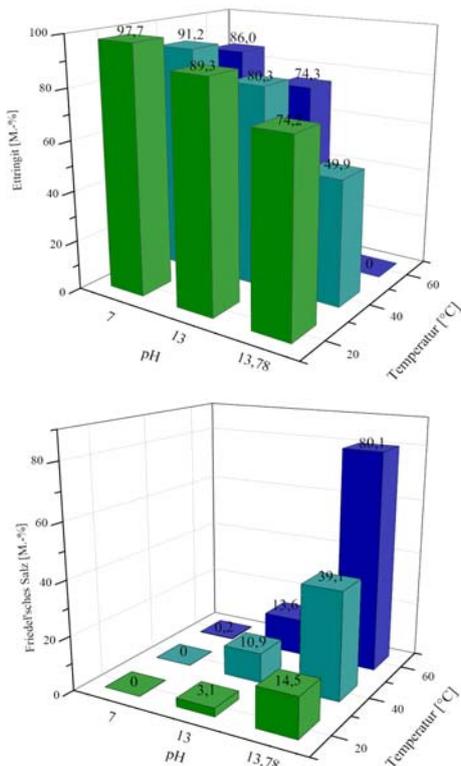


Abbildung 1: Anteile des Ettringits und des Friedel'schen Salzes nach der 7-tägigen Behandlung des Ettringits in 10 %iger NaCl-Lösung bei verschiedenen Temperaturen und pH-Werten

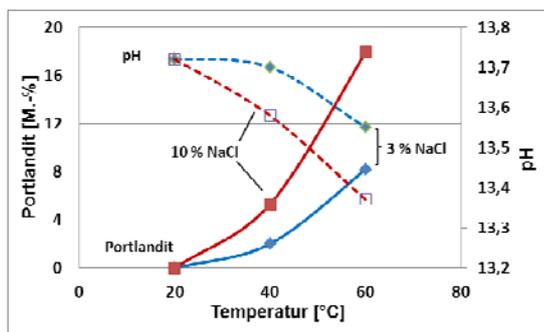
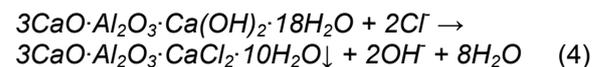
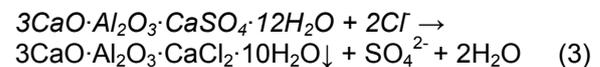
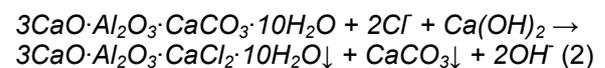


Abbildung 2: Portlanditgehalt der festen Stoffe und der pH-Wert der Lösung nach der 7-tägigen Lagerung von Ettringit in 3 %iger bzw. 10 %iger NaCl-Lösung bei einem Ausgangs-pH-Wert von 13,78 und verschiedenen Temperaturen

Der mittels XRD ermittelte Gehalt an Friedel'schem Salz in den Zementsteinproben bleibt trotz abnehmender Cl<sup>-</sup>-Konzentration in der Lö-

sung nahezu konstant. Es ist nicht auszuschließen, dass sich hier auch andere Cl-haltige Verbindungen bilden, wie z. B. Calciumaluminat-Trichloridhydrat, die mittels XRD unter den gegebenen Bedingungen nicht identifizierbar sind. Die Ergebnisse der Untersuchungen und entsprechende thermodynamische Berechnungen mit dem hydrogeologischen Simulationsprogramm PHREEQC haben gezeigt, dass die Anwesenheit von Na<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup>-Ionen (NaCl-Konzentration ≥ 3 M.-%) bei höheren Temperaturen, neben der Ettringitzersetzung (siehe Gleichung 1), je nach Art der aluminatischen Bestandteile des hydratisierten Zementes, zu folgenden Reaktionen führen kann:



Aus den Reaktionsgleichungen (2) und (4) ist zu erkennen, dass das Monocarbonat (3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaCO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O) und das Calciumaluminathydrat (3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Ca(OH)<sub>2</sub>·18H<sub>2</sub>O) mit Cl<sup>-</sup>-Ionen der Lösung reagieren, was zu einer Erhöhung des pH-Wertes führt. Während die Lösung des Ettringits zur Abnahme des pH-Wertes (Gleichung 1) führt, bleibt der pH-Wert bei der Lösung des Monosulfats (3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaSO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O) (Gleichung 3) unverändert. Das bedeutet, dass der pH-Wert der Porenlösung des Zementsteins nach der Eindringung von Na<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup>-Ionen von der mineralogischen Zusammensetzung des Zementes abhängig ist. Es ist zu erwarten, dass die Verwendung von Zementen mit einem moderaten C<sub>3</sub>A-Gehalt und einem hohen Sulfatgehalt zu niedrigeren pH-Werten führen kann als die Zemente mit einem hohen C<sub>3</sub>A-Gehalt und niedrigem Sulfatgehalt bei gleicher Zementalkalität.

#### 4 Zusammenfassung

Die Untersuchungsergebnisse haben gezeigt, dass der pH-Wert der Porenlösung eines Zementsteins nach der Eindringung von Na<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup>-Ionen von der mineralogischen Zusammensetzung des Zementes und der Temperatur abhängig ist. Hier sind hauptsächlich C<sub>3</sub>A- und Sulfatgehalte von Bedeutung. Der pH-Wert beeinflusst bekannterweise die AKR und damit das Prüfergebnis während des Wechsellagerungsversuchs.