

Eindringen von NaCl in Beton und Auslaugung von umweltrelevanten Stoffen

Wissenschaftlicher Kurzbericht Nr. 34 (2012)

Harald Hilbig, Robin Beddoe, Liudvikas Urbonas, Detlef Heinz

Arbeitsgruppe 1: Bindemittel und Zusatzstoffe, Arbeitsgruppe 4: Chemie

Förderer: VDZ, Verein Deutscher Zementwerke

1 Einleitung

Das Eindringen von Tausalz in Betonbauteilen beeinflusst maßgebend die Dauerhaftigkeit von Stahlbetonbauteilen und liefert auch Alkalien, die zu einer schädigenden AKR führen können. Das Gleichgewicht zwischen den Hydratationsphasen und der Porenlösung des Betons wird gestört. Dadurch können Schwermetalle in die Porenlösung eintreten und mittels Diffusion die Betonoberfläche erreichen. Chlorideindringprofile in Beton werden i.d.R. mittels chemischer Analyse von Bohrmehlproben bestimmt. Die Auslaugung von Spurenelementen wird indirekt über die Analyse der Lagerungslösung entsprechender Probekörper ermittelt. Die LA-ICP-MS (Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) bietet die Möglichkeit, Verteilungen von sowohl den Hauptelementen (Ca, Si, Al, Fe, K, Na, S) wie auch den Spurenelementen wie Cr, V, Zn in Beton gleichzeitig aufzunehmen. Bei der Laserablation wird Material mit einem energiereichen Laser punktförmig (bis 4 µm) auf einer Messlinie entlang aus der Oberfläche ablatiert und zur Analyse mit einem Trägergas in ein Massenspektrometer transportiert.

Ziel der Arbeit war es, die Eignung der LA-ICP-MS zur Bestimmung von Verteilungen von Na und Cl und Spurenelementen in zementgebundenen Baustoffen in Kontakt mit NaCl-Lösung zu prüfen.

2 Untersuchungen

Prismen ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) aus Zementstein mit einem w/z-Wert von 0,5 bzw. dem entsprechenden Normmörtel wurden aus CEM I 42,5 R hergestellt. Nach dem Ausschalen wurden die Prismen unter Luftabschluss in einer Folie bei 20°C bis zum Alter von 28 d hydratisiert. Anschließend wurden die Probekörper 28 d in entweder entionisiertem Wasser oder einer 10%igen NaCl-Lösung bei 20°C gelagert. Dabei wurde jeweils zwei Probekörper in 17,3 Liter Lösung bzw. Wasser gelagert. Zum Vergleich wurden Parallelproben weiter in einer Folie gelagert. Nach 28 d wurden die Prismen aus den Lösungen

genommen und jeweils eine 2 cm dicke Scheibe aus dem mittleren Bereich der Prismen trocken herausgeschnitten. Die chemische Zusammensetzung der Lösungen wurde mit ICP-OES analysiert. Mit LA-ICP-MS wurden Verteilungen von Elementen über die Schnittfläche der Scheiben bestimmt. Daten von jeweils zwei parallelen Messlinien mit einem Abstand von 0,5 mm wurden über die Gesamtbreite der Scheiben aufgenommen. Anschließend wurden die Lösungen erneuert und die Lagerung der verbleibenden Prismen bis insgesamt 90 d fortgesetzt. Hier werden nur die Ergebnisse der 28 tägigen Lagerung vorgestellt.

3 Ergebnisse und Diskussion

Zementsteinprismen

Abb. 1 zeigt die Verteilungen von K, Na und Cl auf einer Messlinie (Auflösung 50 µm) über die Gesamtbreite einer Zementsteinscheibe.

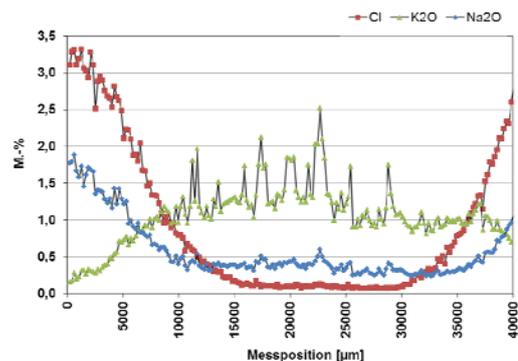


Abbildung 1: Verteilungen von K, Na und Cl in Zementstein nach 28 d in 10%iger NaCl-Lösung

Die mittleren Bereiche der Profile entsprechen den Ausgangsgehalten der Stoffe, die auch mit den nur in Folien gelagerten Prismen gemessen wurden.

Nach 28 d ist Chlorid offensichtlich ca. 5 mm tiefer in den Zementstein als Natrium eingedrungen. Der spezifische Diffusionskoeffizient D_0 von Cl ist mit $2,03 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ höher als der spezifische Diffusionskoeffizient von Na ($1,33 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$), so dass nach der gleichen Zeit die Eindringtiefe von

Cl um 20% höher als Na wäre. Die gemessenen Eindringtiefen von Chlorid lagen jedoch bis ca. 50% tiefer. Dies bestätigt die Theorie, dass das Eindringen von Chlorid in Beton durch Porenoberflächendiffusion wesentlich beschleunigt wird. Die Menge des Chlorids in Oberflächennähe liegt über dem des Natriums. Rechnet man die eingedrungene Anteile von Chlorid und Natrium in mol/g um, sind rund 0,9 mmol Cl/g und 0,65 mmol Na/g an der Oberfläche (links) der Scheiben in Abb. 1. Diese Differenz ist auf die Bindung von Chlorid an den Hydratationsprodukten, als z.B. das Friedelsche Salz, zurückzuführen.

Die Auslaugungstiefe von Kalium ist vergleichbar mit der Eindringtiefe von Natrium. Auf Grund ihrer hohen Löslichkeit sind beide Ionen zum größten Teil in der Porenlösung.

Die Verteilungen von V und Zn in Zementstein (Abb. 2) weisen keine nennenswerte Auslaugung dieser Stoffe nach 28 d auf.

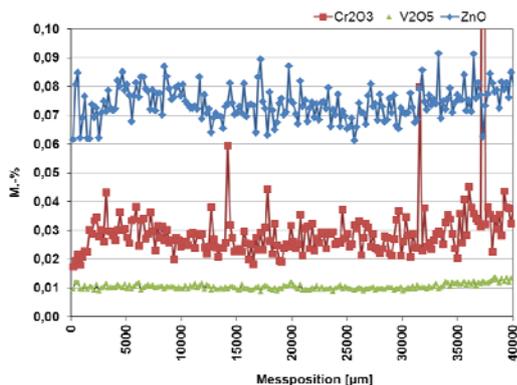


Abbildung 2: Verteilungen von Cr, V und Zn in Zementstein nach 28 d in 10%iger NaCl-Lösung

Dagegen tritt Cr aus der Oberfläche (2 mm) des Zementsteins in die Lagerungslösung ein, aber nur in der Anwesenheit von NaCl. Im Gegensatz zu K, das durch Diffusion in die Lagerungslösung transportiert wird (vgl. Abb. 1), wird die Freisetzung von Cr durch Oberflächenlösung gesteuert.

Normmörtelprismen

Die Verteilung von Si in Abb. 3 entspricht der Verteilung der Sandkörner im Mörtel, d.h. ist nicht auf Messstreuungen zurückzuführen. Dies belegt die Verteilung des Ca-Gehalts, welche die Si-Verteilung widerspiegelt.

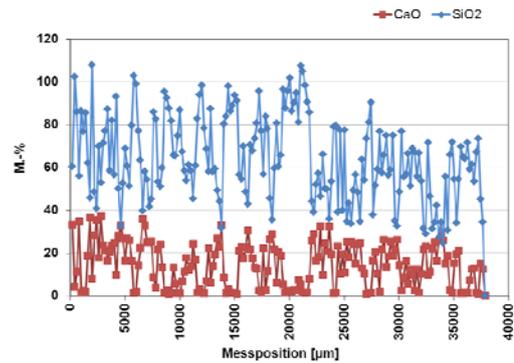


Abbildung 3: Verteilungen von Ca und Si in Normmörtel nach 28 d in 10%iger NaCl-Lösung

Die Profile für Cl, Na und K im Normmörtel in Abb. 4 werden von der Verteilung der Sandkörner überlagert, weil der Transport der Ionen in der Bindemittelmatrix stattfindet. Überraschenderweise liegen die Eindringtiefen von Na und Cl und die Auslaugungstiefen von K deutlich unter den des bei Zementstein gefundenen.

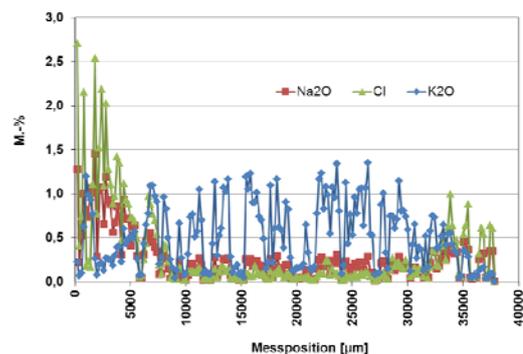


Abbildung 4: Verteilungen von K, Na und Cl in Normmörtel nach 28 d in 10%iger NaCl-Lösung

4 Zusammenfassung

Das Messverfahren LA-ICP-MS ist in der Lage Eindringprofile von Na und Cl (in M.-%) in zementgebundenen Baustoffen nach der Beaufschlagung mit einer Tausalzlösung reproduzierbar und zuverlässig aufzunehmen. Gleichzeitig können Verteilungen der Hauptelemente (Ca, Si, Al, K, Na, S) und der Spurenelemente erfasst werden.

Es wurde bestätigt, dass Cl- schneller als Na-Ionen in Beton eindringen und stärker von den Hydratationsprodukten gebunden werden.

Kein nennenswerter Einfluss von eindringendem NaCl auf die Auslaugung von Zn und V wurde festgestellt. Hinweise auf eine geringfügige Auslaugung von Cr aus der Oberfläche durch gelöstes NaCl wurden geliefert.