

---

# Zur Verteilung von Substanzen zwischen fester und flüssiger Phase in erhärtetem Zement

---

## DISTRIBUTION OF SUBSTANCES OF SOLID AND LIQUID PHASE IN HARDENED CEMENT

**JOSEF TRITTHART**

Der Beitrag befaßt sich mit der Bestimmung der Zusammensetzung der Porenlösung von erhärtetem Zement wodurch wichtige Informationen über die zwischen fester und flüssiger Phase bestehende Verteilung von Stoffen erhalten werden. Dies ist etwa bei Chlorid im Zusammenhang mit Fragen der Bewehrungskorrosion von Bedeutung. Durch Analyse ausgepreßter Porenlösung wurde beispielsweise festgestellt, daß die Chloridkonzentration der Porenlösung auch bei einem bestimmten Gesamtchloridgehalt in weiten Grenzen schwanken kann, daß also der Gesamtchloridgehalt allein für die Einschätzung des Korrosionsrisikos nicht geeignet ist. Weiters wird anhand von Nitritionen, die als Korrosionsinhibitor verwendet werden, gezeigt, daß nur durch Auspressen der Porenlösung festgestellt werden kann wieviel des Inhibitors auch nach der Zementerhärtung noch in gelöster also in mobiler Form vorliegt und somit wirksam ist. Schließlich werden Porenlösungsuntersuchung von chromhaltigen Zementsteinproben beschrieben, durch die der Grad der Immobilisierung von Chromat durch Zement geklärt, also eine Antwort auf die Frage erbracht werden sollte, ob sich Zement zur Stabilisierung chromathaltiger Abfallstoffe grundsätzlich eignet.

*The paper deals with the determination of the composition of the pore solution of hardened cement, and thus provides remarkable insight into the distribution of substances of solid and liquid phase in hardened cement. This is important, e.g., with regard to chloride as far as the corrosion of reinforcement is concerned. By analyzing pore solution it was found that the chloride concentration of the pore solution may vary considerably even with a specific total chloride content, and that therefore the total chloride content alone is not suitable to assess the risk of corrosion. In addition, by means of nitrite ions used as corrosion inhibitors it was demonstrated that only by pressing out the pore solution it can be determined how much of the inhibitor is still present in dissolved and thus mobile form, and consequently is still effective, after the cement has hardened. Finally pore solution tests on chromium-containing hardened cement paste samples will be described, by which the degree of immobilization of chromate by cement can be explained, and thus the question be answered whether cement is basically suited to stabilize chromate-containing waste materials.*

### 1. Einleitung

Die Reaktionen von Zement mit Wasser laufen alle über die flüssige Phase ab. Die Kenntnis der Zu-

sammensetzung der Porenlösung während der Zementerhärtung ist daher schon für das Verständnis der bei der Hydratation vorgehenden Reaktionen von großem theoretischem Interesse. Die Poren-

lösungschemie ist aber dann besonders wichtig, wenn dem Beton Fremdstoffen entweder zugesetzt werden oder in ihn nachträglich eindringen. Dies deshalb, weil Zement imstande ist, Schadstoffe wie Chlorid oder Schwermetalle, aber auch erwünschte Stoffe wie Zusatzmittel oder Korrosionsinhibitoren mehr oder weniger stark zu binden. Beispielsweise ist im Zusammenhang mit der chloridinduzierten Betonstahlkorrosion die Kenntnis des ungebunden bleibenden Chlorids wichtig, weil sich nur die mobilen, also die in der Porenlösung frei gelösten Chlorionen schädlich auswirken können. Schwermetallhaltige Abfallstoffe werden relativ häufig durch Einbinden in Zement bzw. Beton "entsorgt" und auch hier ist die Kenntnis der Menge der in der Porenlösung gelöst bleibenden Schwermetalle von grundsätzlichem Interesse, weil nur die ungebundenen Ionen aus dem Beton an die Umwelt abgegeben und sich schädlich auswirken können. Auch eine erwünschte Wirkung, wie die Hemmung der Bewehrungskorrosion kann nur erfolgen, wenn der hierfür zugesetzte oder nachträglich eingebrachte Inhibitor ungebunden vorliegt und wieder gibt die Untersuchung der Porenlösung darüber Aufschluß wieviel davon nicht gebunden wird und somit wirksam bleibt. Der Autor ist seit nunmehr fast zwei Jahrzehnten mit Porenlösungsuntersuchungen befaßt und im folgenden wird ein Überblick über einige Ergebnisse hinsichtlich a) Chlorid, b) Nitrit und c) Chromat gegeben.

## 2. Versuchsdurchführung

Die untersuchten Stoffe sind im Anmachwasser vor der Zementzugabe gelöst worden. Die durch Rühren mit einem Löffel per Hand hergestellten Zementleime sind in dicht verschließbare Kunststoffbehälter gefüllt und zur Vermeidung von Entmischungen bis nach dem Erstarren (über Nacht) gedreht worden. Die weitere Lagerung der verschlossenen Behälter erfolgte bei 20 °C bis zur Prüfung. Zu den Prüfterminen wurde die Porenlösung ausgepresst und analysiert. Im Falle der Studien über die Chloridbindung sind auch Proben hergestellt worden, denen das Chlorid nachträglich durch Diffusion zugeführt wurde. Hierfür sind 1 cm dicke Zementsteinplatten hergestellt und solange in Chloridlösungen gelagert worden, bis kein Chlorid mehr aufgenommen wurde (bis zu über einem Jahr). Die Chloridkonzentration der Lagerlösung wurde gemessen und von den Platten aufgenommenes, also der Lösung entzogenes Chlorid immer wieder ergänzt, so daß die Cl<sup>-</sup>-Konzentration der Lagerlösung über den gesamten Versuchszeitraum annähernd konstant blieb. Die Details zu diesen Untersuchungen und die zum Auspressen der Porenlösung verwendete

Apparatur ist in [1] beschrieben. Die Konzentration der Cl<sup>-</sup>-Ionen ist durch potentiometrische Titration mit 0,01 m AgNO<sub>3</sub> (Orion 960), die des NO<sub>2</sub><sup>-</sup> mittels Spektrophotometer (Milton Roy Spectronic 1201) bestimmt worden. Bei der Untersuchung der Schwermetalle handelt es sich um eine kooperative Forschung mit Prof. F. C. Tamás vom Institut für Silikatchemie und -technologie der Universität Veszprém (Ungarn) und die Bestimmung der Schwermetallkonzentration der Porenlösungen erfolgte in Veszprém durch ICP (Inductively Coupled Plasma) Emissions-Spektroskopie.

## 3. Chloridbindung

### 3.1 Allgemeines

Diese Untersuchungen sind vom Gesichtspunkt der Betonstahlkorrosion aus durchgeführt worden und es sollte herausgefunden werden in welchem Zusammenhang der Gesamtchloridgehalt mit der Chloridkonzentration und dem Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup>-Mol-Verhältnis der Porenlösung steht. Damit konnte auch geklärt werden ob der zur Zeit der Durchführung der Untersuchungen geltende Grenzwert von 0,4% der Zementmasse deshalb als unschädlich anzusehen ist, weil soviel Chlorid vollständig gebunden wird. Dies war zu erwarten, weil der Grenzwert ja damit begründet wurde, daß bis zu 0,4 M% Chlorid vom Zement "fest und dauerhaft" gebunden werden können [2].

### 3.2 Chloridgehalt der Porenlösung in Abhängigkeit vom Gesamtchloridgehalt und der Art des zugesetzten Chlorsalzes

Bild 1 zeigt die Chloridkonzentration der Porenlösung von 28 Tage alten Proben aus Portlandze-

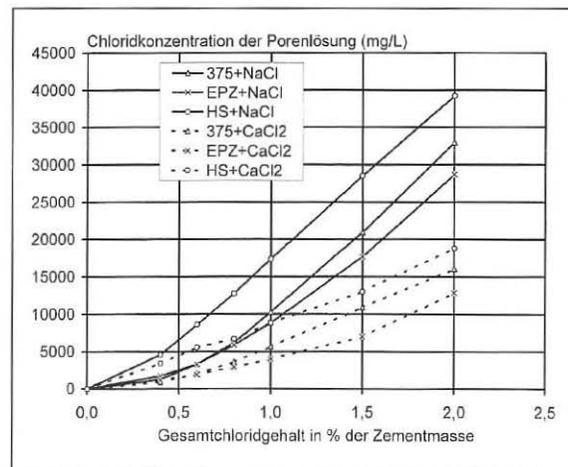


Bild 1: Chloridkonzentration der Porenlösung in Abhängigkeit vom Gesamtchloridgehalt (Probenalter: 28 Tage)

ment (PZ 375 EZ; Einheitszement) mit Eisenportlandzement und HS-Zement W/Z-Wert von 0,60 in Abhängigkeit vom Gesamtchloridgehalt.

Das Chlorid wurde den Proben entweder als Natrium- oder als Calciumsalz zugesetzt. Wie ersichtlich steigen die Kurven kontinuierlich an. Dies bedeutet, daß um so mehr Chlorid ungebunden bleibt, je höher der Gesamtchloridgehalt ist. Auch bei 0,4% Gesamtchlorid enthielt die Porenlösung Chlorid, es wurde also auch die dem Grenzwert entsprechende Chloridmenge nicht vollständig gebunden. Wie ersichtlich, war die Chloridkonzentration bei gleichem Gesamtchloridgehalt stark unterschiedlich, je nachdem ob NaCl oder CaCl<sub>2</sub> zugesetzt wurde. Weiters besteht ein Einfluß der Zementsorte. Erwartungsgemäß wurde beim C<sub>3</sub>A-armen bzw. -freien erhöht sulfatbeständigen HS-Zement die mit Abstand höchsten Chloridkonzentrationen in der Porenlösung festgestellt. Daß die anderen Zemente mit normalem C<sub>3</sub>A-Gehalt mehr Chlorid gebunden haben, unterstreicht die bekannte Rolle des C<sub>3</sub>A als jene Klinkerphase, die Chlorid chemisch im Friedel'schen Salz binden kann. Das mit steigendem Gesamtchloridgehalt stetige Ansteigen der Cl<sup>-</sup>Konzentration der Porenlösung läßt jedoch vermuten, daß das Cl<sup>-</sup> hauptsächlich durch Adsorption gebunden wird. Bei einer rein chemischen Chloridbindung im C<sub>3</sub>A hängt die Konzentration der flüssigen Phase vom Löslichkeitsprodukt des Friedel'schen Salzes ab und die sich in der Porenlösung einstellende Cl<sup>-</sup>Konzentration müßte in diesem Fall zunächst trotz zunehmenden Gesamtchloridgehaltes solange annähernd konstant bleiben, bis das C<sub>3</sub>A verbraucht ist und müßte danach sprunghaft ansteigen. Der kontinuierliche Anstieg ist jedoch für eine adsorptive Bindung typisch.

Als Ursache dafür, daß bei Zusatz von Calciumchlorid deutlich mehr Chlorid gebunden wurde als bei Natriumchlorid ist der unterschiedliche Einfluß dieser Salze auf die OH<sup>-</sup>Konzentration der Porenlösung ermittelt worden [1] [3]. Beim Lösen in einer alkalischen Lösung verändert NaCl im Gegensatz zu CaCl<sub>2</sub> die OH<sup>-</sup>Konzentration der Lösung nicht (NaCl ist ein Neutralsalz) während CaCl<sub>2</sub> eine Senkung der OH<sup>-</sup>Konzentration bewirkt, weil die Calciumionen im alkalischen Medium unlöslich sind und unter Bindung von OH<sup>-</sup>-Ionen als Ca(OH)<sub>2</sub> ausgefällt werden. Dies ist ein weiterer gewichtiger Hinweis in Richtung einer Adsorption als der für die Gleichgewichtskonzentration maßgeblichen Art der Chloridbindung. Offenbar bleiben deshalb umso mehr Chlorionen ungebunden je größer die OH<sup>-</sup>Konzentration der flüssigen Phase ist, weil beide Ionen zu einem wesentlichen Teil durch Adsorption

gebunden werden, so daß um so mehr Cl<sup>-</sup>-Ionen adsorbiert werden können, je weniger Adsorptionsplätze schon durch OH<sup>-</sup>-Ionen besetzt sind. Alle Maßnahmen, die zu einer Abnahme der OH<sup>-</sup>-Konzentration der Porenlösung eines Zementes führten, wie das vorherige Auswaschen eines Teils der im Zement enthaltenen Alkalien, die Zugabe unterschiedlicher Chlorverbindungen mit zum Teil unterschiedlichem Einfluß auf die OH<sup>-</sup>-Konzentration der flüssigen Phase (NaCl, CaCl<sub>2</sub>, NaCl/ CaCl<sub>2</sub>-Mischungen, MgCl<sub>2</sub>, HCl) haben bei gleichem Gesamtchloridgehalt jedenfalls zu einer um so geringeren Cl<sup>-</sup>Konzentration der Porenlösung geführt, je niedriger die OH<sup>-</sup>-Konzentration der flüssigen Phase war. Die Annahme, daß die Adsorption eine wesentliche Rolle spielt, wurde auch anhand von Pasten aus chloridhaltigem Dicalciumsilikat erhärtet. Tri- bzw. Dicalciumsilikat gelten als Verbindungen, die chemisch kein Chlorid binden können. Aus der Porenlösungskonzentration der Pasten und dem Gehalt der Proben an verdampfbarem Wasser wurde jedoch eine erhebliche Chloridbindung festgestellt, die etwa in derselben Größenordnung lag wie beim HS-Zement [1].

### 3.3 Abhängigkeit der Chloridkonzentration der Porenlösung und des Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup>-Molverhältnisses vom W/Z-Wert

Bild 2 zeigt die Chloridkonzentration der Porenlösung von Zementsteinproben aus PZ 375 EZ mit einem Gesamtchloridgehalt von 1M% (zugesetzt als NaCl bzw. CaCl<sub>2</sub>), deren W/Z-Wert jedoch unterschiedlich war. Wie ersichtlich, hat die Cl<sup>-</sup>Konzentration mit steigendem W/Z-Wert abgenommen. Verantwortlich dafür ist aber nicht so sehr die Verdünnung des Anteils ungebundenen Chlorids in der

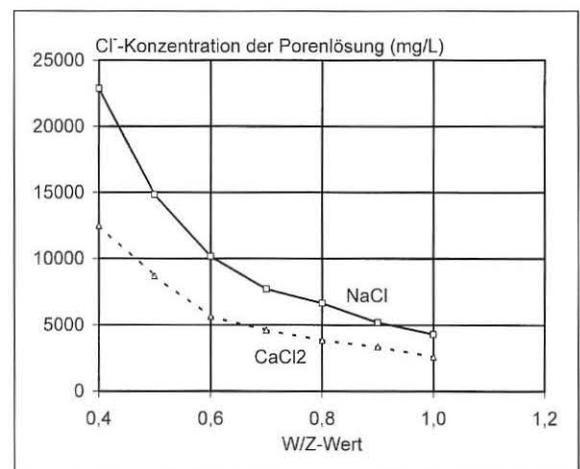


Bild 2: Chloridkonzentration der Porenlösung in Abhängigkeit vom W/Z-Wert (PZ-375; Gesamtchloridgehalt: 1 %)

mit zunehmendem W/Z-Wert immer größer werdenden Menge an freiem Wasser, sondern der Einfluß der mit steigendem W/Z-Wert sinkenden OH-Konzentration der Porenlösung auf die Chlorid-Gleichgewichtskonzentration [3]. Aus Bild 3 ist ersichtlich, daß das Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup>-Mol-Verhältnis der Porenlösung mit zunehmendem W/Z-Wert abnimmt und daß zwischen den NaCl- und CaCl<sub>2</sub>-haltigen Proben kein großer Unterschied besteht. Daß im Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup>-Mol-Verhältnis überhaupt eine Abhängigkeit vom W/Z-Wert besteht, ist darauf zurückzuführen, daß sich die Cl<sup>-</sup>- und OH<sup>-</sup>-Konzentrationen bei Veränderung des W/Z-Wertes unterschiedlich stark ändern, was wiederum zeigt, daß die mit steigendem W/Z-Wert abnehmenden Konzentrationen mit dem Verdünnungseffekt nicht ausreichend erklärbar sind.

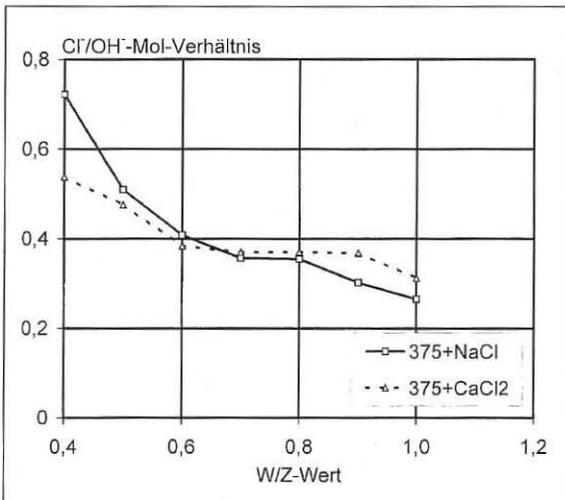


Bild 3: Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup>-Mol-Verhältnis der Porenlösung in Abhängigkeit vom W/Z-Wert

### 3.4 Nachträglich eindiffundiertes Chlorid

Da die in Bild 1 bis 3 gezeigten Ergebnisse für chloridhaltig hergestellte Zementproben gelten, das Chlorid in der Praxis aber nachträglich in den bereits erhärteten Beton eindringt, wurden Untersuchungen durchgeführt, die zeigen sollten, ob auch nachträglich eindiffundiertes Chlorid in gleichem oder ähnlichem Ausmaß gebunden wird. Hierzu ist die Chloridaufnahme von 1 cm dicken Zementsteinplatten mit W/Z-Wert 0,5 und 0,7 beobachtet worden, die in Lösungen mit verschiedenen Chloridkonzentrationen und unterschiedlichen pH-Werten lagerten. Der Verlauf des Gesamtchloridgehaltes der Proben mit W/Z-Wert 0,5 nach einer Lagerungszeit von mehr als einem Jahr (380 Tage) ist aus Bild 4 zu entnehmen. Daraus ist ersichtlich,

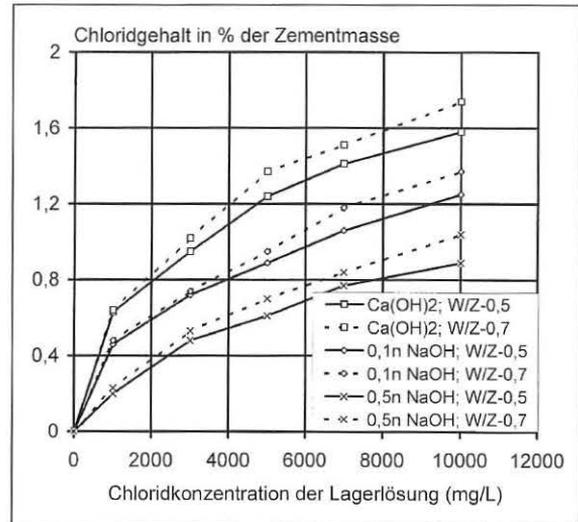


Bild 4: Chloridgehalt der Proben in Abhängigkeit von Chloridkonzentration der Lagerlösung

daß um so mehr Chlorid aufgenommen wurde, je höher die Chloridkonzentration der Lagerlösung war und daß eine starke Abhängigkeit zur OH<sup>-</sup>-Konzentration der Lagerlösung besteht. Hier ergaben sich also dieselben Zusammenhänge wie sie beim Chloridzusatz bei Probenherstellung festgestellt wurden. Weiters wurde aus den Ergebnissen abgeleitet, daß die Lage des Gleichgewichtes gebundenes/freies-Chlorid nicht vom Gehalt der Probe an freiem Wasser (vom W/Z-Wert) sondern von der Zusammensetzung der flüssigen Phase abhängt. Die Proben mit W/Z-Wert 0,7 hatten nämlich nach 380 Tagen gemeinsamer Lagerung zwar insgesamt etwas mehr Chlorid aufgenommen als die Proben mit W/Z-Wert 0,5, weil das Porenlösungsvolumen der Proben mit W/Z-Wert 0,7 größer war, aber der Anteil an gebundenem Chlorid war hier im Gegensatz zu den chloridhaltig hergestellten Proben unabhängig vom W/Z-Wert praktisch gleich hoch [1] [3].

### 3.5 Diskussion

Daß die Chloridkonzentration der flüssigen Phase in Proben aus demselben Zement und mit demselben Gesamtchloridgehalt zwischen etwa 2.600 mg Cl<sup>-</sup>/L (bei W/Z-0,4; NaCl-Zugabe) und etwa 23.000 mg Cl<sup>-</sup>/L (bei W/Z-1,0; CaCl<sub>2</sub>-Zugabe) schwanken kann (Bild 2), zeigt klar auf, daß sich ein bestimmter Gesamtchloridgehalt allein zur Einschätzung des Korrosionsrisikos nicht eignet. Da es zahlreiche Literatur dafür gibt, daß es nicht auf die Cl<sup>-</sup>-Konzentration allein ankommt, sondern auf das molare Verhältnis der korrosiven Cl<sup>-</sup>-Ionen mit den passivierenden OH<sup>-</sup>-Ionen, wurden die Ergebnisse auch da-

hingehend ausgewertet (Bild 3). Nach Hausmann, der zuerst auf das  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$ -Molverhältnis als Kriterium hingewiesen hat, wäre bei Werten unter 0,6 mit keiner, bei über 0,6 jedoch mit Korrosion zu rechnen [4]. Wie Bild 3 zeigt, nimmt das  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$ -Molverhältnis der Porenlösung mit abnehmendem W/Z-Wert der Proben zu, woraus man schließen müßte, daß das Korrosionsrisiko bei gegebenem Gesamtchloridgehalt mit abnehmendem W/Z-Wert ansteigt. Da dies aber allen Erfahrungen der Praxis widerspricht, zeigen die Ergebnisse somit, daß das Korrosionsrisiko weder aus dem Gesamtchloridgehalt noch aus der Porenlösungszusammensetzung zuverläßig abgeleitet werden kann.

## 4. Nitritbindung

### 4.1 Allgemeines

Obwohl Nitriten als Korrosionsinhibitoren im Betonbau seit Jahren verwendet werden, sind neben ihrer korrosionsinhibierenden Wirkung bislang vornehmlich nur die in Bezug auf die praktische Anwendung bedeutenden Aspekte näher untersucht worden (Einflüsse auf die Frisch- und Festbetoneigenschaften, etc.). Bei einer 1996 vom Autor durchgeführten Literatursuche hinsichtlich der grundlegenden Frage, wieviel des Inhibitors vom Zement gebunden wird und wieviel in der Porenlösung gelöst verbleibt, wurden kaum Literaturzitate gefunden. Da die Kenntnis hierüber aber von großer Bedeutung ist, weil nur die im Porenwasser frei gelösten Nitriten mit den entstehenden Eisenionen reagieren und inhibierend wirken können, sind Untersuchungen über die Einbindung von Nitrit in Zement in Kooperation mit Prof. P. F. G. Banfill, Heriot-Watt Universität, Edinburgh, Schottland, durchgeführt worden, in die drei österreichische Zementsorten (PZ 375 EZ, EPZ und HS-Zement) einbezogen worden sind.

### 4.2 Nitritkonzentration der Porenlösung in Abhängigkeit vom Gesamtnitritgehalt

Bild 5 zeigt die  $\text{NO}_2^-$ -Konzentration der Porenlösung der drei Zemente. Wie ersichtlich steigt die Nitritkonzentration mit zunehmendem Gesamtnitritgehalt an. Sie war beim PZ-375 am höchsten und beim EPZ am geringsten, was auf unterschiedliche Mengen gebundenen Nitrits und/oder unterschiedliche Anteile an freiem Wasser in den gleichaltrigen Proben zurückzuführen ist. Daß die  $\text{NO}_2^-$ -Konzentration der Porenlösung beim HS-Zement niedriger war als beim PZ-375-EZ ist ein starkes Indiz dafür, daß die Zementklinkerphase  $\text{C}_3\text{A}$  bei der Nitritbindung (im Gegensatz zur Chloridbindung) keine

bzw. nur eine sehr untergeordnete Rolle spielt, denn sonst hätte die Porenlösung des  $\text{C}_3\text{A}$ -armen bzw. -freien HS-Zementes mit Abstand die höchste  $\text{NO}_2^-$ -Konzentration aufweisen müssen. Das mit zunehmendem Gesamtnitritgehalt stetige Ansteigen der  $\text{NO}_2^-$ -Konzentration der Porenlösung läßt vermuten, daß auch das Nitrit hauptsächlich durch Adsorption gebunden wird.

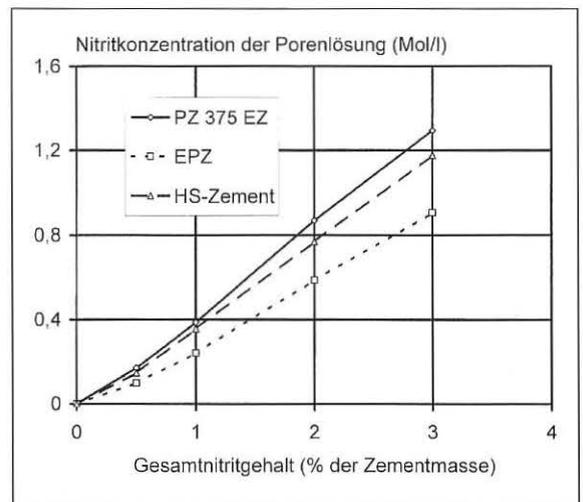


Bild 5: Nitritkonzentration der Porenlösung in Abhängigkeit vom Gesamtnitritgehalt (W/Z-Wert: 0,60; Probenalter: 28 Tage)

### 4.3 Vergleich von Nitrit- und Chloridbindung

Bild 6 zeigt die  $\text{NO}_2^-$ - und  $\text{Cl}^-$ -Konzentration der Porenlösung von Proben, denen entweder Nitrit oder Chlorid zugesetzt worden ist. Die Chloridwerte stammen von älteren, unter Pkt. 3.1 beschriebenen

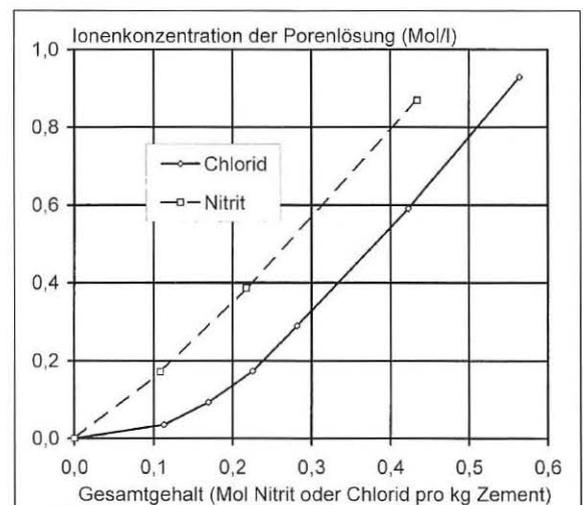


Bild 6: Nitrit- und Chloridkonzentration der Porenlösung in Abhängigkeit vom Gesamtgehalt

Untersuchungen, bei denen gleich alte Proben aus dem gleichen Zement (PZ 375 EZ) und mit derselben Rezeptur verwendet wurden. Da die Zusammensetzung des Einheitszementes nur geringen Schwankungen unterliegt, wurde davon ausgegangen, daß die Ergebnisse miteinander vergleichbar sind, obwohl die  $\text{NO}_2^-$ -haltigen Proben aus einer anderen Zementlieferung hergestellt wurden als die  $\text{Cl}^-$ -haltigen. Um zu kontrollieren ob diese Annahme zutrifft, ist mit dem für die  $\text{NO}_2^-$ -Untersuchungen verwendeten Zement eine Probe unter Chloridzusatz hergestellt und geprüft worden (1% der Zementmasse  $\text{Cl}^-$ ; als  $\text{NaCl}$ ; kein  $\text{NO}_2^-$ -Zusatz). Die  $\text{Cl}^-$ -Konzentration der im Probenalter von 28 Tagen ausgepreßten Porenlösung betrug in dieser Kontrollprobe 10.880 mg  $\text{Cl}^-/\text{L}$  (0.3068 Mol  $\text{Cl}^-/\text{L}$ ) und in der vergleichbaren, aus der älteren Zementlieferung hergestellten Probe 10.300 mg  $\text{Cl}^-/\text{L}$  (0,295 Mol  $\text{Cl}^-/\text{L}$ ). Dieser Unterschied liegt innerhalb der Bestimmungsunsicherheit und zeigt, daß die Ergebnisse der aus den unterschiedlichen Zementlieferungen hergestellten Proben wirklich miteinander vergleichbar sind.

Auf der Abszisse ist der Gesamtgehalt in Mol und nicht wie gewöhnlich in Masseprozent aufgetragen, da ansonsten die Vergleichbarkeit wegen der unterschiedlichen Molmassen von Chlorid (35,45 g/Mol) und Nitrit (46,00 g/Mol) nicht gegeben wäre. Die Kurven zeigen, daß die Chloridkonzentration der Porenlösung im gesamten untersuchten Bereich geringer war als die Nitritkonzentration, daß also deutlich mehr Chlorid als Nitrit gebunden worden ist. Dieser Unterschied kam auch im Vergleich der  $\text{Cl}^-$ - bzw.  $\text{NO}_2^-$ -Konzentrationen von Anmachwasser und Porenlösung zu Ausdruck. Die  $\text{Cl}^-$ -Konzentration war in der Porenlösung nämlich immer deutlich geringer als im Anmachwasser (bei 1% Gesamtchlorid 16.666 mg  $\text{Cl}^-$  pro Liter Anmachwasser und ca. 10.500 mg  $\text{Cl}^-$  pro Liter Porenlösung) während die  $\text{NO}_2^-$ -Konzentration in vergleichbarer Höhe lag (bei 1% Gesamtnitrit 16.666 mg  $\text{NO}_2^-$  pro Liter Anmachwasser und ca. 17.500 mg  $\text{NO}_2^-$  pro Liter Porenlösung). Bezüglich der Frage wieviel des Gesamtgehaltes an  $\text{NO}_2^-$ - und  $\text{Cl}^-$  gebunden wurden, wurde folgende Abschätzung getroffen:

Nach 28 Tagen Hydrationsdauer beträgt der gebundene Wasseranteil (chemisch und physikalisch) etwa 25 % - 30 % der Zementmasse. Der Anteil an Kapillarwasser, also an jenem Wasser, das theoretisch ausgepreßt werden kann, liegt daher bei 30 % - 35% der Zementmasse. Unter der Annahme, daß alle freien  $\text{NO}_2^-$ - bzw.  $\text{Cl}^-$ -Ionen im Kapillarwasser

gleichmäßig verteilt vorlagen, errechnete sich der gebundene Anteil bei einem Gesamtgehalt von jeweils 1 %  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{Cl}^-$  der Zementmasse zwischen 38 % - 47 %  $\text{NO}_2^-$  und zwischen 63 - 70 %  $\text{Cl}^-$ . Weiters ist die Bindung von Nitrit und Chlorid bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Ionen untersucht worden. Hierbei zeigte sich, daß beide Ionen in der Porenlösung etwas konzentrierter vorlagen als in den Proben, die nur Chlorid oder nur Nitrit enthielten, was als Hinweis auf konkurrierende Adsorption gewertet wird [7].

Hier sei noch erwähnt, daß L. Li et. al. eine wesentlich stärkere Nitritbindung festgestellt haben [5]. Sie haben aus der Nitritkonzentration, die sich in wassergefüllten Bohrlöchern von Beton einstellte, auf die Nitritbindung geschlossen. Die Versuchskörper sind unter Zusatz von Calciumnitrit und -chlorid hergestellt worden. Zu den Autoren besteht bereits Kontakt, aber die Gründe für die Unterschiede zu den hier berichteten Ergebnissen müssen erst geklärt werden. Andererseits stimmen die Ergebnisse von M. Kawamura et. al. mit den eigenen Ergebnissen gut überein. Sie haben in der Porenlösung von Mörtelproben, denen 1 % Chlorid (als  $\text{NaCl}$ ) und 1 %  $\text{NO}_2^-$  (als  $\text{NaNO}_2$ ; jeweils der Zementmasse) zugesetzt war, ein  $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ -Molverhältnis von 0,8 festgestellt [6]. Derselbe Wert ist bei den eigenen Versuchen in Zementsteinproben mit W/Z-Wert 0,6 gemessen worden, die auch beide Ionen gleichzeitig und in gleicher Menge enthielten. In den Porenlösungen der oben beschriebenen Proben, von denen eine Chlorid und die andere Nitrit enthielt, waren zwar die Konzentrationen beider Ionen bei gleichem Gesamtgehalt niedriger als in den Proben die beide Ionen gleichzeitig enthielten [7], der Quotient der molaren Konzentration von Chlorid und Nitrit war mit 0,79 aber fast gleich hoch.

#### 4.4 Diskussion

Daß Nitritionen zu einem geringeren Maß gebunden werden als Chlorid, ist aus Sicht des Korrosionsschutzes sicher ein willkommener Vorteil, da nur die ungebundenen, in der Porenlösung frei gelösten  $\text{NO}_2^-$ -Ionen als Korrosionsinhibitor wirken können. Auch das Ergebnis, daß in Gegenwart von Chlorid weniger Nitrit gebunden wird, als bei Abwesenheit von Chlorid (zumindest bei Nitritgehalten bis etwa 1 % der Zementmasse), ist hinsichtlich der inhibierenden Wirkung des Nitrits vorteilhaft. Andererseits bedeutet eine geringere Bindung auch erhöhte Mobilität, und die damit verbundene größere Gefahr des "Auswaschens" der aktiven Ionen darf nicht ignoriert werden [8].

## 5. Bindung von Chromat

### 5.1 Allgemeines

Die Entsorgung von schwermetallhaltigen Abfallstoffen bereitet dann Schwierigkeiten, wenn die Schadstoffe in wasserlöslicher Form vorliegen (z. B. in galvanischen Schlämmen, Beizen, etc.), weil sie dann wegen der Gefahr der Grundwasserverseuchung nicht deponiert werden dürfen. Ziel jeder Methode, um sie unschädlich zu machen, ist ihre Mobilität so weit wie möglich zu senken. Hierfür ist Portlandzement grundsätzlich geeignet, denn eingebettet in erhärteten Zement wird die Mobilität jedenfalls sehr stark reduziert, weil die Problemstoffe erst durch die engen und verschlungenen Poren an die Oberfläche transportiert werden müssen, bevor sie an die Umwelt abgegeben werden können. Außerdem ist die stark basische Natur von Zement gerade bei den Schwermetallen ein großer Vorteil, weil die meisten Schwermetalle im alkalischen Milieu in wasserunlösliche Hydroxide umgewandelt werden und somit zumindest zunächst praktisch vollständig immobilisiert werden. Hier wird anhand von Chromkonzentrationen, die als Anionen im Gegensatz zu Chrom(III)-Ionen auch im alkalischen Milieu löslich sind, gezeigt, daß sich Porenlösungsuntersuchungen gut eignen, um festzustellen, ob durch Modifikation des Bindemittels eine Herabsetzung der Mobilität erreicht werden kann.

### 5.2 Chromkonzentration der Porenlösung

Bild 7 zeigt die Chromkonzentration der Porenlösung von Proben aus Zement und Mischungen aus diesem Zement mit Zusatzstoffen in Abhängigkeit vom Probenalter. Zunächst sei bemerkt, daß in allen Bindemitteln schon während des ersten Monats eine

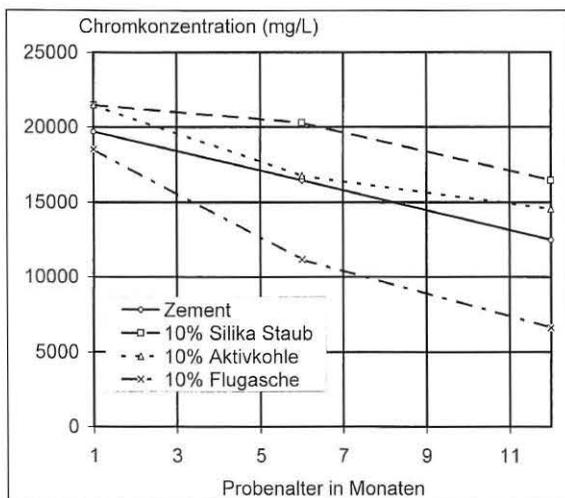


Bild 7: Chromkonzentration der Porenlösung von Zement

bemerkenswerte Bindung stattgefunden hat, denn die Chromkonzentration wurde von 52 g Cr<sup>+6</sup>/L im Anmachwasser auf etwa 20 g Cr<sup>+6</sup>/L in den Porenlösungen reduziert. Wie ersichtlich, bewirkten die Zusatzstoffe Aktivkohle und Silikastaub keine verstärkte Einbindung, wohl aber die Flugasche. Es erscheint auch bemerkenswert, daß die Chromkonzentration der Porenlösung während des gesamten Versuchszeitraumes immer mehr absank. Dies steht im Widerspruch zur Chloridbindung, bei der die Endkonzentration nach bereits etwa 14 Tagen erreicht wurde [3]. Offensichtlich bewirkt die fortgesetzte Hydratation die Einbindung, da in normalem Portlandzement eine Reduktion der CrO<sub>4</sub><sup>-</sup>-zu Cr<sup>+3</sup> Ionen und eine Fällung als Cr(OH)<sub>3</sub> wegen des positiven Elektrodenpotentials von Zement (eH-Wert: 200-300 mV) nicht anzunehmen ist.

Die geringeren Cr<sup>+6</sup>-Konzentrationen bei den flugaschehaltigen Proben legten die Vermutung nahe, daß eine chemische Bindung der Chromationen durch die Aluminatphasen stattfindet. Um dies zu kontrollieren, sind analoge Versuche mit Portlandzementklinker durchgeführt worden, weil in Klinker wegen des Fehlens von Sulfat mehr C<sub>3</sub>A für die Chrombindung zur Verfügung steht und somit eine stärkere Chrombindung als im Zement anzunehmen war. Bild 8 zeigt, daß die Annahme zutreffend war, denn die Chromkonzentrationen waren bei qualitativ gleichem Verlauf der Kurven wesentlich geringer als in Zement. Um diese Aussage zu erhärten, ist auch noch der Einfluß des Gipsgehaltes von Klinker auf die Chromkonzentration der Porenlösung untersucht worden. Die Ergebnisse sind in Bild 9 dargestellt, woraus klar ersichtlich ist, daß die Cr<sup>+6</sup>-Konzentration der Porenlösung umso geringer war, je weniger Gips die Probe enthielt. Dies zeigt, daß für die Chrombindung offensichtlich wirklich nur

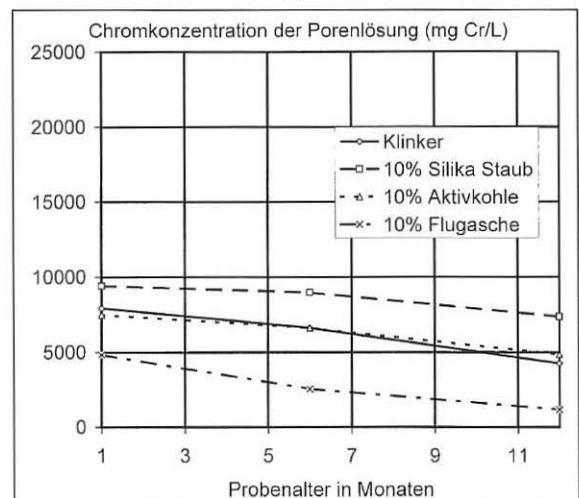


Bild 8: Chromkonzentration der Porenlösung von Klinker

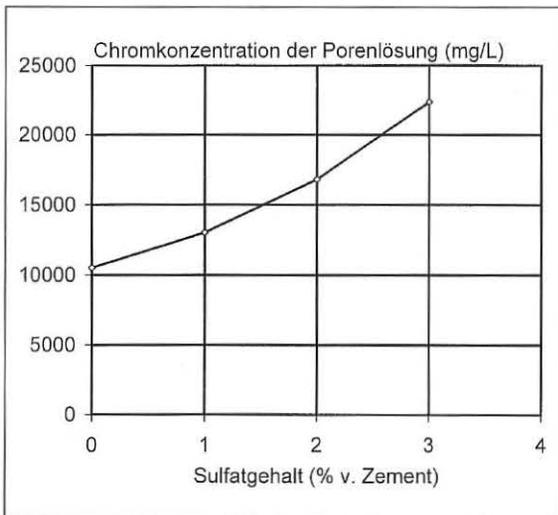


Bild 9: Chromkonzentration der Porenlösung von Klinkerproben mit unterschiedlichem Gipsgehalt

der für die Sulfatbindung nicht benötigte Anteil des  $C_3A$  zur Verfügung steht.

Durch weitere Untersuchungen wurde gezeigt, daß eine deutliche Verstärkung der Immobilisierung von Chromat durch teilweisen Ersatz des Zementes durch Hütten sand bewirkt werden kann. Der Hütten sand wirkt dabei als Reduktionsmittel, verschiebt das eH-Potential des Bindemittels zu negativeren Werten und reduziert  $Cr^{+6}$ -Ionen partiell zu  $Cr^{+3}$ -Ionen [9].

### 5.3 Diskussion

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, daß die Immobilisierungseigenschaften von Zement durch Veränderungen der Bindemittelzusammensetzung sehr verbessert werden können. Die Verwendung von Bindemitteln auf Zementbasis erscheint daher auch dann als ein sehr aussichtsreicher Weg zur Entsorgung, wenn die Schadstoffe im alkalischen Milieu löslich sind. Hier muß allerdings betont werden, daß aus dem Nachweis einer ausreichenden Immobilisierbarkeit nicht gleich geschlossen werden darf, daß die Entsorgung mit Zement auch praktisch umsetzbar ist. Dies kommt deutlich aus Teil 6 des Buches "Mechanisms of chemical degradation of cement-based systems" [10] zum Ausdruck, in dem sich der 6. Teil mit dem Thema "Cementitious Waste Forms and Performance of Concrete Barriers for Nuclear Waste Management" befaßt. Demnach muß für jede Art Abfall erst durch oft langwierige Untersuchungen die grundsätzliche Eignung von Zement für die Entsorgung nachgewiesen werden, um dann durch Optimierung (etwa durch Einsatz von Puzzolanen, Zeolithen, etc.) die beste mögliche

Lösung zu finden. Darin ist auch ausgeführt, daß zwar die Kenntnisse hinsichtlich der Angriffsmechanismen gut sind, daß jedoch noch ein deutlicher Mangel an Wissen hinsichtlich der Kinetik der einzelnen Angriffsarten besteht. Dies beeinträchtigt die Zuverlässigkeit von Prognosen hinsichtlich der wichtigen Frage sehr, wie lange Abfall durch Zement stabilisiert bleibt (Jahrzehnte, Jahrhunderte, Jahrtausende?). Obwohl dieses Problem vornehmlich nur für radioaktive Abfällen wirklich kritisch zu beurteilen ist, gelten die Zusammenhänge sinngemäß generell und sollen beachtet werden.

### 6. Schlußbemerkungen

Zement bzw. Beton kommt oft mit Substanzen wie Tausalzen in Kontakt, die nicht erwünscht sind und sich schädlich auswirken können wenn sie nicht weitgehend gebunden oder ausgefällt werden. Es werden aber auch Stoffe wie Korrosionsinhibitoren zur Erzielung bestimmter Eigenschaften zugesetzt, die wiederum nur dann die erwünschte Wirkung zeigen, wenn sie in ausreichend großer Konzentration in der Porenlösung enthalten sind und auch bleiben.

In all diesen Fällen ist die Kenntnis des zwischen fester und flüssiger Phase bestehenden Verteilungsgleichgewichtes, das nur durch das Auspressen der Porenlösung aus Zementstein- bzw. Beton bestimmt werden kann, von grundlegender Bedeutung und sie ist die Basis für ein vertieftes Verständnis der im Zusammenhang mit Zement meist sehr komplexen Reaktionsmechanismen.

### 7. Literatur

- [1] Tritthart, J.: Chloridinduzierte Betonstahlkorrosion. Schriftenreihe Straßenforschung des BMfWA, Heft 346, 117 Seiten, 40 Abbildungen, 40 Tabellen, 1988.
- [2] Richartz, W.: Die Bindung von Chlorid bei der Zement-erhärtung. ZKG, Heft 10, S. 447-456, 1969.
- [3] Tritthart, J.: Chloride binding in cement - Part II: The influence of the hydroxide-concentration in the pore-solution on chloride binding. Cement and Concrete Research, V. 19, pp. 683-691, 1989.
- [4] Hausmann, D. A.: Steel Corrosion in Concrete. Materials Protection, pp 19-23, 1967.

- [5] Li, L.; Sagués, A. A. and Poor, N.:  
In-situ leaching investigation of pH and nitrite concentration in concrete pore solution. *Cement and Concrete Research*, in press.
- [6] Kawamura, M.; Tanikawa, S.; Swamy, R. N. and Koto, H.:  
Pore solution composition and electrochemical behaviour of steel bars in mortar with nitrite corrosion inhibitor.
- [7] Tritthart, J. and Banfill, P. F. G.:  
Nitrite binding in Cement and the influence of chloride ions. *Proceedings of Eurocorr '98* (Utrecht, NL), paper 00004. p. 8, 1998.
- [8] Nürnberger, U.:  
Korrosionsschutz durch Inhibitoren. Band 2 des Buches "Korrosion und Korrosionsschutz im Bauwesen", Bauverlag, ISBN 3-7625-3199-4, pp1029-1052, 1995.
- [9] Csetényi, L. and Tritthart, J.:  
Stabilisation of Chromium-Containing Electroplating Sludge by Cementation. *World Cement*, V 28, No. 4, pp 114 - 116, 1997.
- [10] K.L. Scrivener and Young, F. (Ed.):  
Mechanisms of chemical degradation of cementbased systems. ISBN 0 419 21570 0, 1997.