

Chrom, Nickel und Zink in Klinker und Zement
- Einbau, Eigenschaftsänderung und Auslaugung -

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Dietmar Stephan
aus Lingen

eingereicht beim Fachbereich 8
der Universität-Gesamthochschule Siegen
Siegen 1999

Eingereicht: Juli 1999
Tag der mündlichen Prüfung: 13. Oktober 1999
Gutachter: Prof. Dr. D. Knöfel
Prof. Dr. D. Heinz

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Labor für Bau- und Werkstoffchemie der Universität-Gesamthochschule Siegen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. D. Knöfel. Ihm möchte ich an dieser Stelle einen besonderen Dank für die Vergabe des interessanten Themas und die weitreichende Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit aussprechen.

Herrn Prof. Dr. D. Heinz und Herrn Prof. Dr. H. D. Lutz danke ich für ihre Mitwirkung in der Prüfungskommission.

Frau F. Doostdar, Frau B. Dörr, Frau I. Hommel, Herrn P. Lühmann, Herrn H. Maleki, Herrn R. Mallmann, Frau A. Scholtz und Frau C. Urban danke ich für ihre gute Zusammenarbeit und Mithilfe beim praktischen Teil dieser Arbeit, die maßgeblich zum Gelingen beigetragen haben.

Ein großer Dank gilt den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe, insbesondere Herrn Dr. K. G. Böttger, Herrn S. Henkel und Herrn Dr. F. Winnefeld für ihre Unterstützung und viele angeregte Diskussionen, sowie Frau L. Donner für die Unterstützung in Verwaltungsfragen.

Ebenso danke ich allen bisher nicht genannten Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für Bau- und Werkstoffchemie für ihre Hilfsbereitschaft und ein vorbildliches Betriebsklima.

Fachlich und finanziell wurde diese Arbeit von der Heidelberger Zement AG unterstützt. Mein Dank gilt Herrn Dr. B. Eber und Herrn Dr. R. Härdtl für die Hilfe bei der Beschaffung und Analyse von Probenmaterial sowie ihre Diskussionsbereitschaft.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Freundin Miriam Darius für ihr großes Verständnis, sowie meinen Eltern für ihre Unterstützung während meines gesamten Studiums.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Literaturübersicht.....	3
2.1	Reine Klinkerphasen.....	5
2.1.1	Tricalciumsilicat	6
2.1.2	Dicalciumsilicat	10
2.1.3	Tricalciumaluminat.....	10
2.1.4	Ferratphase.....	12
2.2	Klinker und Zement.....	13
2.3	Einbau von Schwermetallen in die Klinkerphasen – theoretische Betrachtung	14
2.4	Grundsätzliches zum Schwermetalleinbau	16
2.5	Auslaugung von Schwermetallen aus Baustoffen	16
2.5.1	Vorkommen und Wirkung von Schwermetallen	17
2.5.1.1	Chrom	20
2.5.1.2	Nickel.....	20
2.5.1.3	Zink.....	21
2.5.2	Löslichkeit von Schwermetallverbindungen	21
2.5.3	Mechanismen und Einflußgrößen der Auslaugung	24
2.5.4	Auslaugverfahren im Überblick	29
2.5.4.1	Bauphase.....	29
2.5.4.2	Nutzungsphase sowie Abbruch- und Recyclingphase.....	30
2.6	Auswahl von Auslaugverfahren	34
3	Untersuchungsmethoden.....	35
3.1	Chemische Charakterisierung.....	35
3.1.1	Röntgenfluoreszenzspektroskopie	35
3.1.2	Röntgenbeugungsanalyse	35
3.1.3	Atomabsorptionsspektroskopie	35
3.1.4	Ionenchromatographie	36
3.1.5	Freikalkbestimmung	37
3.1.6	Wärmeflußkalorimetrie.....	37
3.2	Physikalisch-Technische Charakterisierung.....	37
3.2.1	Dichtebestimmung	37
3.2.2	Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Blaine	37
3.2.3	Lasergranulometrie	38
3.2.4	Quecksilber-Druckporosimetrie	38

3.2.5	Auflichtmikroskopie	38
3.2.6	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgen-Spektroskopie	39
3.2.7	Bestimmung der Druck- und Biegezugfestigkeit	39
3.2.8	Bestimmung des dynamischen Elastizitätsmoduls	39
3.2.9	Bestimmung des Ansteifungsverhaltens.....	40
4	Rohstoffe und Probenherstellung.....	41
4.1	Reine Klinkerphasen.....	41
4.1.1	Rohstoffe	41
4.1.2	Herstellung der reinen und dotierten Klinkerphasen	41
4.1.3	Probenaufbereitung und Mahlbarkeit	44
4.2	Klinker und Zement aus Betriebsrohmehl.....	45
4.2.1	Rohstoffe	45
4.2.2	Einstellung der Brennbedingungen.....	48
4.2.3	Herstellung der reinen und dotierten Klinker	49
4.2.4	Zementmahlung	51
5	Untersuchungen an reinen Klinkerphasen.....	52
5.1	Unhydratisierte reine Klinkerphasen	52
5.1.1	Bestimmung der Abdampfraten von Schwermetallen.....	52
5.1.2	Freikalkbestimmung	52
5.1.2.1	Tricalciumsilicat	53
5.1.2.2	Tricalciumaluminat.....	57
5.1.2.3	Tetracalciumaluminatferrat.....	57
5.1.2.4	Zusammenfassung	57
5.1.3	Röntgendiffraktometrie.....	57
5.1.3.1	Tricalciumsilicat	58
5.1.3.2	Tricalciumaluminat.....	62
5.1.3.3	Tetracalciumaluminatferrat.....	64
5.1.4	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgen-Spektroskopie	66
5.2	Hydratationsuntersuchungen an reinen Phasen	67
5.2.1	Wärmeflußkalorimetrie.....	67
5.2.1.1	Tricalciumsilicat	67
5.2.1.2	Tricalciumaluminat.....	75
5.2.1.3	Tetracalciumaluminatferrat.....	79
5.2.2	Röntgendiffraktometrie.....	81
5.2.2.1	Tricalciumsilicat	82
5.2.2.2	Tricalciumaluminat.....	83
5.2.2.3	Tetracalciumaluminatferrat.....	85
5.2.3	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgen-Spektroskopie	86

5.2.3.1	Tricalciumsilicat	86
5.2.3.2	Tricalciumaluminat.....	88
5.2.3.3	Tetracalciumaluminatferrat.....	94
5.2.3.4	REM und EDX von Anschliffen.....	97
5.3	Zusammenfassung reine Klinkerphasen.....	97
6	Untersuchungen an Klinkern und Zementen.....	100
6.1	Unhydratisierte Klinker	100
6.1.1	Bestimmung der Abdampfraten von Schwermetallen.....	100
6.1.2	Freikalkbestimmung	101
6.1.3	Lichtmikroskopische Phasenanalyse	104
6.1.4	Röntgendiffraktometrie und Rietveld-Analyse.....	107
6.1.4.1	Rietveld-Analyse	110
6.1.5	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgen-Spektroskopie ..	113
6.1.6	Porositätsuntersuchungen	121
6.1.7	Mahlbarkeit.....	123
6.2	Hydratationsuntersuchungen an Zementen.....	125
6.2.1	Wärme flu ß kalorimetrie.....	125
6.2.2	Röntgendiffraktometrie.....	130
6.2.3	Rasterelektronenmikroskopie	134
6.2.4	Physikalische Untersuchungen	136
6.2.4.1	Ansteifungsverhalten	136
6.2.4.2	Festigkeitsuntersuchungen.....	140
6.3	Zusammenfassung Klinker und Zement.....	148
7	Untersuchungen zur Auslaugbarkeit von Schwermetallen.....	151
7.1	Probenherstellung	151
7.1.1	Herstellung der dotierten Zemente	152
7.1.2	Mörtelherstellung und Lagerung	153
7.2	Durchführung der Auslaugtests	153
7.2.1	Direktauslaugung der Zemente.....	153
7.2.2	Auslaugung nach DEV-S4.....	154
7.2.3	Auslaugung mit dem Standtest	154
7.3	Ergebnisse.....	155
7.3.1	Direktauslaugung der Zemente.....	155
7.3.2	Auslaugung nach DEV-S4.....	157
7.3.3	Auslaugung mit dem Standtest	161
7.3.4	Abhängigkeit der Chromauswaschung vom Kaliumgehalt	169
7.3.5	Abhängigkeit der Nickelauswaschung vom Magnesiumgehalt.....	171
7.3.6	Wärme flu ß kalorimetrie.....	172

7.3.7	Quecksilber-Druckporosimetrie	172
7.3.8	Röntgendiffraktometrie.....	174
7.4	Zusammenfassung Auslaugung.....	174
8	Zusammenfassung.....	177
9	Literaturverzeichnis	182
10	Anhang.....	194

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
B/Z	Bindemittel/Zuschlag-Verhältnis
β_{BZ}	Biegezugfestigkeit
β_D	Druckfestigkeit
d	Tag(e)
E_{dyn}	dynamischer Elastizitätsmodul
EDX	energie-dispersive Röntgen-Spektroskopie (energy disperse analysis of X-rays)
h	Stunde
HS	Zement mit hohem Sulfatwiderstand (hier als Probenbezeichnung verwendet)
HWF	Hydratationswärme-fluß
KSt	Kalkstandard
L/S	Flüssigkeit/Feststoff-Verhältnis (liquid/solid)
MPZ	mikroskopische Punktzählung
M.-%	Massenprozent
n.b.	nicht bestimmt
PZ	Portlandzement (hier als Probenbezeichnung verwendet)
RV	Rietveld-Analyse
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SM	Silicatmodul
Smp	Schmelzpunkt
TM	Tonerdemodul
WZ	Weißzement (hier als Probenbezeichnung verwendet)
W/Z	Wasser/Zement-Verhältnis
XRD	Röntgendiffraktometrie

Abkürzungen der Zementchemie

A	Aluminiumoxid (Al_2O_3)
C	Calciumoxid (CaO)
c	Kohlendioxid (CO_2)
F	Eisen(III)-oxid (Fe_2O_3)
H	Wasser (H_2O)
S	Siliciumdioxid (SiO_2)
s	Schwefeltrioxid (SO_3)

1 Einleitung und Problemstellung

Portlandzement hat aufgrund seiner vielen positiven bautechnischen Eigenschaften und seines günstigen Preises weltweit eine große wirtschaftliche Bedeutung. Mit 95 - 100 M.-% (ohne Berücksichtigung des Abbindeglers Gips und/oder Anhydrit) ist der Portlandzementklinker Hauptbestandteil des Portlandzementes. Die Herstellung des Klinkers erfolgt auf Basis von Rohmehlen, die aus Mischungen von Kalkstein und Ton (oder Rohstoffe ähnlicher Zusammensetzung) sowie Korrekturstoffen (z. B. Quarzsand und Eisenerz) zusammengesetzt sind. Diese Rohmehle werden bis zur Sinterung erhitzt (ca. 1400 - 1500 °C), wobei die Mischungen partiell schmelzen.

Zum Erzielen der günstigsten Eigenschaften der Klinker während des Brennens und der späteren Hydratation der Zemente ist die Zusammensetzung der Bestandteile über einen relativ engen Bereich begrenzt (siehe *Kapitel 2 Literaturübersicht*). Den größten Einfluß haben dabei die Hauptelemente (Ca, Si, Al, Fe) aber auch die Nebenelemente (Mg, Mn, K, Na, P, Ba, Sr, Cl, S) können sich je nach Gehalt positiv oder negativ auf die Klinkereigenschaften auswirken. Wegen der großen technischen Bedeutung des Portlandzementes sind die Einflüsse der Haupt- und Nebenelemente sehr intensiv untersucht worden. Aufgrund der komplizierten Zusammensetzung der Klinker/Zemente sind jedoch auch hier noch nicht alle Aspekte bis ins Detail geklärt.

In noch geringeren Gehalten als die Nebenelemente sind die Spurenelemente (Schwermetalle, z. B. As, Cd, Cr, Pb, Ni, Tl, Zn) vertreten und haben deshalb normalerweise keinen Einfluß auf die Eigenschaften. Aufgrund rohstoffbedingter Schwankungen (z. B. Erzadern in Rohstoffvorkommen) und dem vermehrten Einsatz alternativer Brennstoffe (z. B. Altreifen, Altöl etc.) kann es zu zeitlich und/oder örtlich erhöhten Gehalten an Spurenelementen kommen.

Ziel dieser Arbeit war es nun, die möglichen Auswirkungen solcher erhöhten Schwermetallkonzentrationen zu untersuchen. Die Wirkung der Schwermetalle kann in den verschiedenen Phasen von der Klinkerherstellung bis zum Recycling des Baustoffes (z. B. Klinkerbrand, Zementmahlung, Mörtelherstellung sowie Gebrauchs- und Abbruchphase) sehr unterschiedlich sein. Es können zwar einige theoretische Betrachtungen zur Lösung dieser Frage gemacht werden, der Kern dieser Arbeit beruht jedoch auf experimentellen Untersuchungen.

Zur systematischen Behandlung dieser komplexen Thematik wurde eine Einteilung in drei Teilgebiete vorgenommen. Die Arbeiten konzentrierten sich dabei auf die Schwermetalle Chrom, Nickel und Zink.

- Wegen der sehr komplexen Zusammensetzung der Klinker wurden zuerst die Einflüsse der Schwermetalle auf reine Klinkerphasen mit definierter Zusammensetzung untersucht. Dabei wurden die Einflüsse sowohl auf die Brennprozesse der reinen Phasen, als auch auf

die Hydratationseigenschaften der einheitlich aufgemahlten reinen Klinkerphasen untersucht.

- Um praxisnahe Systeme zu untersuchen, wurden dann im zweiten Abschnitt der Arbeit Untersuchungen an Klinkern/Zementen aus drei verschiedenen Betriebsrohmehlen durchgeführt. Dabei wurde wiederum sowohl der Einfluß der Schwermetalle auf den Brennprozeß der Klinker als auch auf die Hydratationseigenschaften von daraus hergestellten Zementen untersucht.
- Der dritte Teil der Arbeit befaßte sich mit Einbau bzw. Auslaugung der Schwermetalle aus den Zementen und daraus hergestellten Mörteln. Diese Untersuchungen sind wichtig im Hinblick auf die potentielle Umweltgefährdung durch Schwermetalle aus Baustoffen.

Durch die systematische Untersuchung des Einflusses der Schwermetalle Chrom, Nickel und Zink auf die Eigenschaften von Klinker und dessen Folgeprodukte (z. B. Zement und Mörtel) soll es möglich sein zu beurteilen, ob und in welchem Umfang sich diese Schwermetalle auf die Herstellungs- und Gebrauchseigenschaften der Bauprodukte auswirken.

2 Literaturübersicht

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, ist die chemische Zusammensetzung von Zementen aus den Haupt- und Nebenbestandteilen relativ begrenzt. In *Tabelle 1* ist die Zusammensetzung der Haupt- und Nebenbestandteile für Portlandzemente angegeben. Während des Brennprozesses reagieren die Ausgangsstoffe zu den Hauptklinkerphasen Alit (C_3S), Belit (C_2S), Aluminat (C_3A) und Ferrat ($C_2(A,F)$). Die in Klammern angegebene Zusammensetzung nach der Zementnomenklatur¹ ist nur die theoretische Zusammensetzung der Phasen ohne Fremdionen. Die genaue Zusammensetzung kann in begrenztem Maße variieren. In *Tabelle 2* sind die Zusammensetzungen der Hauptphasen aus Literaturdaten zusammengefaßt. Abhängig von den Anteilen der Hauptbestandteile im Rohmehl und von den Brennbedingungen können die Hauptklinkerphasengehalte variieren. Die durchschnittlichen Anteile der wichtigsten Klinkerbestandteile sind in *Tabelle 3* zusammengefaßt. Sie wurden mittels XRD und mikroskopisch bestimmt. Die nach Bogue berechneten Phasengehalte weichen von den angegebenen Gehalten ab.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung von Portlandzementen [LAWRENCE 1998]

Komponente	Minimum	Durchschnitt	Maximum	Probenanzahl
SiO ₂ [M.-%]	18,40	21,02	24,50	284
Fe ₂ O ₃ [M.-%]	0,16	2,85	5,78	284
Al ₂ O ₃ [M.-%]	3,10	5,04	7,56	284
CaO [M.-%]	58,10	64,18	68,00	284
MgO [M.-%]	0,02	1,64	7,10	285
SO ₃ [M.-%]	0	2,58	5,35	280
Na ₂ O [M.-%]	0	0,24	0,78	263
K ₂ O [M.-%]	0,04	0,70	1,66	280
Freikalk [M.-%]	0,03	1,24	3,68	132
Chlorid [M.-%]	0	0,02	0,05	15
Sr [ppm]	0	532	19195	191
Ti [ppm]	0	1059	4196	288
P [ppm]	0	389	2139	288
Mn [ppm]	0	315	2366	288
Ba [ppm]	91	280	1402	94

¹ A = Al₂O₃, C = CaO, F = Fe₂O₃, H = H₂O, S = SiO₂, s = SO₃

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der Phasen in Portlandzementklinkern
 [LAWRENCE 1998]; Angaben Min-Max nach LAWRENCE 1998, Mittel I nach
 GHOSE 1979, Mittel II nach HARRISSON 1985, Mittel III nach TAYLOR 1989

Phase/ Komponente	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
	Min-Max	Min-Max	Min-Max	Min-Max	Min-Max	Min-Max	Min-Max
	Mittel I	Mittel I	Mittel I	Mittel I	Mittel I	Mittel I	Mittel I
	Mittel II	Mittel II	Mittel II	Mittel II	Mittel II	Mittel II	Mittel II
	Mittel III	Mittel III	Mittel III	Mittel III	Mittel III	Mittel III	Mittel III
Alit	k. A.	0,06-4,48	0,60-9,24	60,9-77,0	0,14-2,05	0,02-1,19	0,05-0,86
		0,95	3,48	69,50	0,74	0,67	0,23
		0,4	1,0	72,6	0,6	0	0
		0,7	1,0	71,6	1,1	0,1	0,1
Belit	k. A.	0,06-2,54	0,96-5,85	55,39-66,78	0,07-1,10	0,06-1,38	0,1-3,49
		1,0	3,73	62,0	0,34	0,59	0,98
		0,8	2,1	63,2	0,3	0	0,9
		0,9	2,1	63,2	0,5	0,1	0,9
Aluminat	3,1-6,60	2,9-8,3	21,65-35,0	48,1-61,2	0-2,1	0,2-4,6	0,2-3,85
	4,2	5,0	32,3	56,0	1,4	0,9	0,6
	3,7	5,1	31,3	56,6	1,4	1,0	0,7
Ferrat	1,8-4,55	18,67-30,63	13,7-24,4	45,5-51,75	1,6-5,4	0-0,9	0-0,85
	3,8	19,6	22,1	47,4	3,9	0	0,3
	3,6	21,4	21,9	47,5	3,0	0,1	0,2

Tabelle 3: Gehalte einiger Klinkerbestandteile in Portlandzementklinker[JACKSON 1998]

Komponente	Gehalte [M.-%]
	Min-Max
Alit	66-82
Belit	2-32
Aluminat	0-16
Ferrat	1-17
Periklas (MgO)	0,5-6
Alkalisulfat (Na ₂ SO ₄ , K ₂ SO ₄)	0,5-3
Freikalk	0,2-4

In den folgenden Kapiteln werden die Herstellung und Eigenschaften sowie die Hydratation von reinen Klinkerphasen beschrieben.

Die Angaben in der Literatur über die Eigenschaften schwermetallhaltiger reiner Klinkerphasen und Klinker sind sehr häufig widersprüchlich. Deshalb wird auf die Darstellung der aus der Literatur bekannten Eigenschaften schwermetalldotierter Klinkerphasen und Klinker im Rahmen der Literaturübersicht verzichtet. Die der Literatur entnommenen Ergebnisse werden bei der Behandlung der eigenen Versuchsergebnisse zu Vergleichszwecken herangezogen und diskutiert.

2.1 Reine Klinkerphasen

Im Klinker liegen die Klinkerphasen nicht in ihrer stöchiometrisch reinen Form vor, sondern enthalten noch verschiedene Nebenbestandteile. Zwar haben diese einen wesentlichen Einfluß auf die Bildung, Modifikation und Reaktivität, jedoch ist die Variationsbreite der Fremdbestandteile sehr groß (siehe *Tabelle 2*). Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit mit den stöchiometrisch zusammengesetzten Klinkerphasen C₃S, C₃A und C₄AF gearbeitet. Diese Phasen werden näher beschrieben. Dabei werden nur die wichtigsten Grundlagen kurz dargestellt. Einen umfassenden Überblick zum Thema der reinen Klinkerphasen und der Zementchemie ist bei TAYLOR 1990, BARNES 1983 und HEWLETT 1998 zu finden. Eine kurze Einführung in die Zementchemie ist auch bei HENNING 1997 und STARK 1998 zu finden. Die Informationen in den nachfolgenden Kapiteln über die reinen Klinkerphasen sind weitgehend der aufgeführten Literatur entnommen. Die Wirkung von Schwermetallen wird im Rahmen der Literaturübersicht nicht besprochen. Auf die Darstellung der Schwermetalleinflüsse wird bei der Darstellung der eigenen Untersuchungsergebnisse näher eingegangen, wobei auch Vergleiche mit den Literaturdaten gezogen werden.

2.1.1 Tricalciumsilicat

Das Tricalciumsilicat (C_3S) hat mengenmäßig den größten Anteil am Portlandzement und dessen Hydratation leistet den größten Beitrag zur Festigkeit bei der Zementhydratation.

Reines C_3S läßt sich direkt aus einer stöchiometrischen Mischung von $Ca(OH)_2$ und SiO_2 bei Temperaturen von ca. 1500 bis 1600 °C herstellen. Unterhalb von ca. 1250 °C ist das C_3S metastabil und zerfällt in C_2S und CaO . Wird die Temperatur auf unter 1000 °C abgesenkt, kommt die Zersetzung praktisch zum Erliegen. Durch den Einbau von Fremdionen kann das C_3S stabilisiert werden. C_3S verhält sich polymorph und mit der Kombination aus DTA, Hochtemperaturrentgendiffraktometrie und Hochtemperaturlichtmikroskopie können sieben verschiedene Modifikationen nachgewiesen werden. Zwischen den einzelnen Modifikationen liegen nur minimale Strukturänderungen, und von verschiedenen Autoren werden leicht unterschiedliche Ergebnisse für die Temperaturen der Modifikationsänderungen angegeben. TAYLOR 1990 gibt die in *Abbildung 1* gezeigte Zusammenfassung.



Abbildung 1: Polymorphie von reinem C_3S ; T= triklin, M= monoklin, R= rhomboedrisch

Als Reinphase ist T_1 bei Raumtemperatur die einzig stabile Modifikation. Durch Einbau von Fremdionen können jedoch auch teilweise die anderen Hochtemperaturmodifikationen bei Raumtemperatur stabilisiert werden. Durch Einbindung von Fremdionen liegen im Industrieklinker normalerweise die Modifikationen M_1 , M_3 oder ein Gemisch beider Modifikationen vor [TAYLOR 1990].

JEFFRY 1952 machte die ersten Bestimmungen der Kristallstruktur von C_3S und zeigte, daß die bekannten C_3S -Modifikationen sehr ähnliche Strukturen aufweisen. Die Strukturen sind aufgebaut aus Ca^{2+} , SiO_4^{4-} und O^{2-} , wobei das O^{2-} nur mit den Ca^{2+} -Ionen Bindungen aufbaut. Später zeigten genauere Untersuchungen (z. B. NISHI 1984 und NISHI 1985), daß sich die bekannten Strukturen sehr stark in der Lage der Ca^{2+} - und O^{2-} -Ionen und der Si-Atome ähneln, sich die Orientierung der SiO_4^{4-} -Tetraeder jedoch deutlich unterscheidet und in einigen Fällen sogar ungeordnet ist. Die Strukturunterschiede zwischen den polymorphen Modifikationen haben Einfluß auf die Koordination der Ca^{2+} -Ionen und der Sauerstoffatome der SiO_4^{4-} -Tetraeder. In jeder Modifikation gibt es verschiedene Gitterplätze für das Ca^{2+} , in denen es unterschiedlich koordiniert sein kann. Die mittlere Koordinationszahl für Calcium beträgt beispielsweise 5,66 bei der R-Modifikation, 6,15 bei M_3 und 6,21 bei T_1 (TAYLOR 1990).

Hydratation von Tricalciumsilicat

C₃S (bzw. Alit) ist der wichtigste Bestandteil des Portlandzementes, da es verantwortlich ist für das normale Abbinden und die frühe Festigkeitsentwicklung von Zementleimen bzw. Mörteln und Beton. Deshalb wurde die Hydratation des C₃S sehr umfassend untersucht, obwohl sich dabei herausstellte, daß es entscheidende Unterschiede zwischen der Hydratation von C₃S und Zement gibt, die mit der Wechselwirkung zu anderen Komponenten der Reaktionsmischung zusammenhängen. Trotz der sehr umfangreichen Untersuchungen zur Hydratation des C₃S gibt es voneinander abweichende Auffassungen zu den ablaufenden Mechanismen. Da diese im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht annähernd ausführlich dargestellt werden können, kann auf die entsprechende weiterführende Literatur verwiesen werden. Im folgenden werden einige Aspekte zur C₃S-Hydratation und den Mechanismen aufgezeigt.

Bei Raumtemperatur entsteht während der Hydratation von C₃S ein amorphes (oder sehr feinkristallines) Calciumsilicathydrat mit einem molaren Verhältnis von CaO/SiO₂ von < 3,0. Neben dieser sogenannten 'C-S-H-Phase' entsteht auch Calciumhydroxid (CH). Allgemein ausgedrückt läuft die folgende Reaktion ab:



Da die Reaktionsprodukte größtenteils röntgenamorph sind, kann mit dem Röntgendiffraktometer bei quantitativen Messungen nur die Abnahme des C₃S-Gehaltes und die Bildung von Ca(OH)₂ gemessen werden. Andere indirekte Untersuchungsmethoden, wie z. B. die Bestimmung der Hydratationswärme, geben Aufschluß über verschiedene Stufen, in denen die Reaktion abläuft. In *Abbildung 2* ist der typische Hydratationsverlauf von C₃S schematisch dargestellt. Dieser kann in fünf Reaktionsstadien eingeteilt werden. Jedes dieser Stadien zeichnet sich durch eine spezifische Reaktionskinetik aus, die mit bestimmten chemischen Vorgängen verknüpft ist und sich auf das makroskopische Verhalten (z. B. im Beton) auswirkt. Diese sind in *Tabelle 4* zusammengefaßt. Die nachfolgende Beschreibung der Reaktionsperioden und der dabei ablaufenden Prozesse beinhaltet die am weitesten verbreiteten Auffassungen zu diesen Prozessen (JAWED 1983, TAYLOR 1990 u. ODLER 1998). Während der *Anfangshydrolyse*, also dem ersten Kontakt des C₃S mit Wasser, gehen Calcium und Silicium sehr schnell in Lösung. Die Siliciumkonzentrationen nehmen schnell wieder ab, die Calciumkonzentrationen steigen jedoch weiterhin an. In den äußeren Bereichen des C₃S wird somit der Calciumgehalt vermindert. Während der ersten Minuten bilden sich auf der Oberfläche kugelförmige Partikel und stellenweise wird die Oberfläche angegriffen (vergleichbar mit Lochfraß beim Rosten). Nach einem fortschreitenden Angriff der Oberfläche bilden sich an diesen Stellen erste Flocken von C-S-H-Phasen (Typ II, bzw. Typ E).

In der *Dormanten Periode* steigt der Calciumgehalt in der Lösung weiter an. Bevor das Konzentrationsmaximum erreicht wird, kommt es zu einer Übersättigung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Es kommt zu einer weiteren Bildung von Typ E C-S-H und zum Ende der Periode sind ca. 1 bis 2 % des C_3S hydratisiert. Zum Ende der Periode kristallisiert auch erstmals Calciumhydroxid aus, und eine neue C-S-H-Morphologie (Typ 0, bzw. Typ I) wird beobachtet. Dies ist mit einem Anstieg der Hydratationswärme verbunden.

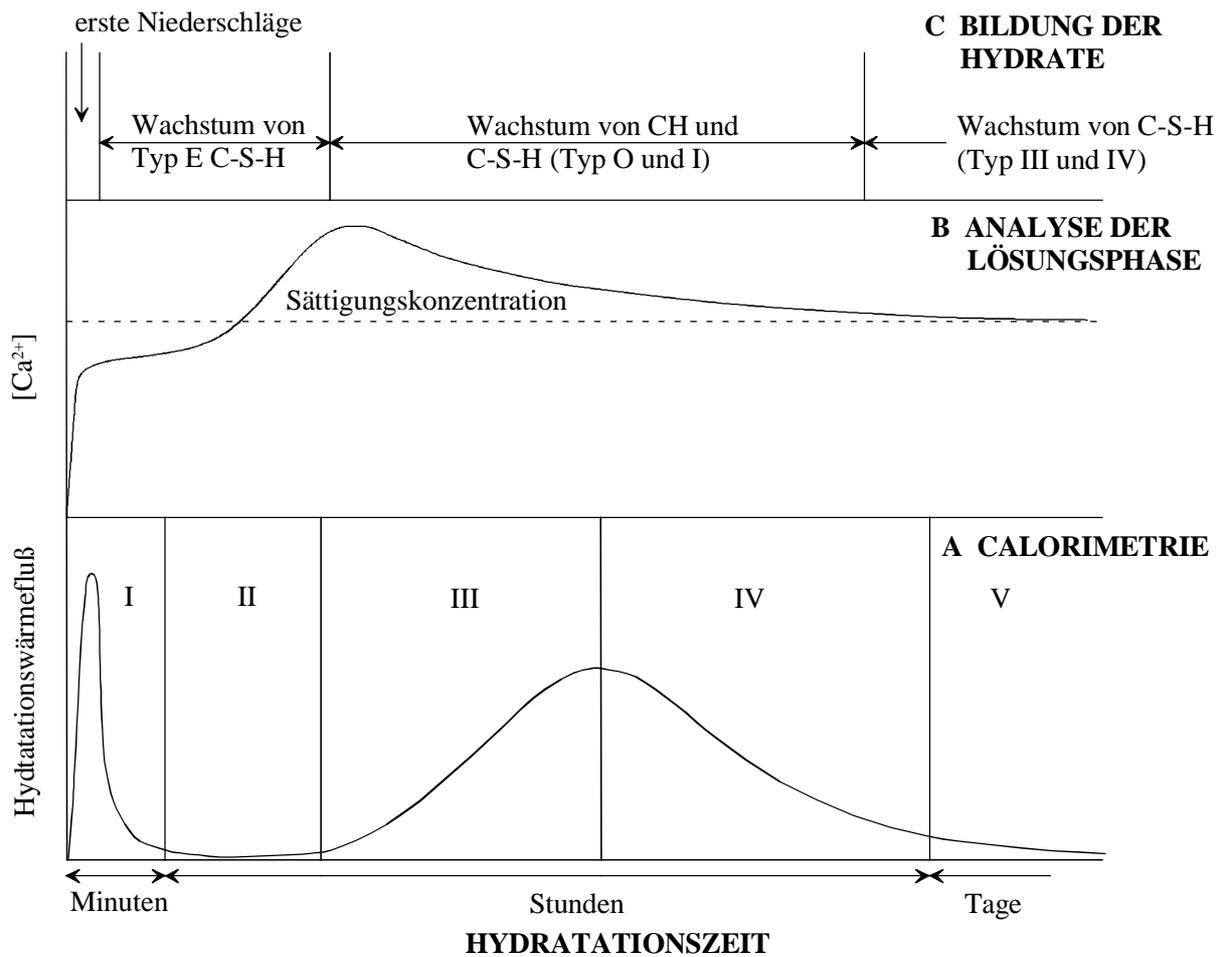


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Vorgänge während der C_3S -Hydratation nach JAWED 1983

Die mittlere Hydratationsperiode wird in die *Accelerations-* und *Decelerationsperiode* (Stadium III und IV) unterteilt. Dabei kommt es zu einem Übergang von der kinetisch kontrollierten Lösungsrate des C_3S (bzw. der Kristallwachstumsrate des $\text{Ca}(\text{OH})_2$) zu einer diffusionskontrollierten Rate dieser Prozesse. Die Wärmeentwicklung ist eng verbunden mit der Lösung von C_3S und der Kristallisation von Calciumhydroxid. Gleichzeitig mit der Kristallisation von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kommt es auch zur Bildung von C-S-H-Phasen (Typ 0, bzw. Typ I).

Tabelle 4: Reaktionsfolge bei der Hydratation von C_3S und Begriffserklärung

Periode	Stadium	Deutsche Bezeichnung	Angelsächsisch. Bezeichnung	Reaktionskinetik	Chemischer Prozeß	Einfluß auf Zementleim bzw. Zementstein
Früh	I	Anfangshydrolyse	Pre-induction period	Chemisch kontrolliert, sehr schnelle Reaktion	Beginn der Hydrolyse, Inlösunggehen von Ionen	Einstellung des basischen pH-Wertes
	II	Dormante Periode	Induction (dormant) period	Durch Keimbildungsgeschwindigkeit gesteuert, langsame Reaktion	Weitere Lösung von Ionen, Bildung von frühen C-S-H-Phasen	Ansteifen und Erstarrungsbeginn
Mittel	III	Accelerationsperiode	Acceleration (post-induction) period	Chemisch gesteuert, schnelle Reaktion	Bildungsbeginn und Wachstum permanenter Hydratationsprodukte	Erstarrungsende und Erhärtungsbeginn
	IV	Decelerationsperiode	Deceleration period	Chemisch und durch Diffusion kontrolliert, moderate Reaktion	Weiteres Wachstum der Hydratationsprodukte, Ausbildung von Mikrostrukturen	Bestimmt die Entwicklung der Frühfestigkeit
Spät	V	Stetige Periode	Diffusion (steady state) period	Diffusionskontrolliert, langsame Reaktion	Langsame Bildung von C-S-H-Phasen, allmähliche Verdichtung der Mikrostrukturen	Bestimmt die Entwicklung der Endfestigkeit

Die in der späten Reaktionsperiode (*Stetige Periode*) gebildeten C-S-H-Phasen werden dem Typ III und Typ IV zugeordnet, obwohl nicht genau bekannt ist, ob diese sich in ihrer Zusammensetzung von den anderen C-S-H-Phasen unterscheiden. Dabei verdichten sich die Strukturen wegen der geringeren Freiräume. Die Einteilung der C-S-H-Phasen in die verschiedenen Typen erfolgt durch Aufnahmen mit dem REM bzw. TEM.

2.1.2 Dicalciumsilicat

Das Dicalciumsilicat (C_2S) ähnelt in Struktur und Hydratationseigenschaften dem C_3S . Wegen dieser chemischen Ähnlichkeit und aufgrund der ausführlichen Untersuchungen von dotiertem C_2S bzw. Belit (siehe z. B. FUHR 1994) wurde diese Klinkerphase im Rahmen dieser Thematik nicht weiter behandelt.

2.1.3 Tricalciumaluminat

Tricalciumaluminat (C_3A) hat eine definierte Zusammensetzung und ist ohne den Einbau von Fremdionen nicht polymorph. Durch Substitution von Calcium gegen Kalium oder Natrium lassen sich jedoch unterschiedliche Modifikationen stabilisieren. Durch den Einbau von Natrium ergibt sich die allgemeine Formel $Na_{2x}Ca_{3-x}Al_2O_6$. Die kubische C_I -Modifikation tritt bei reinem C_3A und bei Na_2O -Gehalten bis 1,9 M.-% auf. Bei Na_2O -Gehalten zwischen 1,9 und 3,7 M.-% existieren die C_{II} -Modifikation und eine orthorhombische Modifikation O_I nebeneinander. Die C_I - und C_{II} -Modifikationen sind strukturell so ähnlich, daß die Röntgendiffraktogramme fast identisch sind. Steigt der Na_2O -Gehalt weiter auf 3,7 bis 4,6 M.-%, so wird nur die O_I -Modifikation stabilisiert, bei noch höherem Na_2O -Gehalt (4,6 bis 5,9 M.-%) wird die Symmetrie gestört und eine monokline Modifikation M wird gebildet. Bei sehr hohen Natrium- und gleichzeitig hohen Eisengehalten wurde zusätzlich eine O_{II} -Modifikation beobachtet, bei der ein Teil des Aluminiums durch Fe^{3+} substituiert ist. Normalerweise werden keine anderen Fremdionen in das C_3A eingebaut. Durch sehr schnelles Abkühlen von Schmelzen mit Verunreinigungen können jedoch metastabile 'feste Lösungen' gewonnen werden [GLASSER 1998].

Die Struktur des reinen C_3A ist aufgebaut aus Ca^{2+} -Ionen und Ringen aus sechs AlO_4 -Tetraedern ($Al_6O_{18}^{18-}$). Die Ringe sind stark gefaltet, so daß die Aluminiumatome fast auf 6 Ecken eines Würfels liegen. Die Elementarzelle des C_3A wird aus 64 Untereinheiten (subcells) aufgebaut, von denen acht mit den beschriebenen Ringen besetzt sind. Die Ca^{2+} -Ionen besetzen die Zentren der restlichen 56 Untereinheiten und weitere 16 Ca^{2+} -Ionen sind an den Ecken der Untereinheiten lokalisiert. Dabei kann zwischen zwei "verschiedenen" Calciumatomen unterschieden werden. Die Atome an den Ecken der Untereinheiten sind oktaedrisch koordiniert, die in den Zentren sind unterschiedlich 5- oder 6-fach koordiniert.

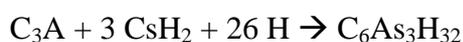
Wird Natrium in die Struktur eingebaut, so besetzt ein Na-Atom die Position eines Ca-Atoms, ein zweites Na-Atom wird (zum Erhalt der Elektroneutralität des Gitters) in das Zentrum der $\text{Al}_6\text{O}_{18}^{18-}$ -Ringe eingebaut [REGOURD 1983].

Hydratation des Tricalciumaluminat

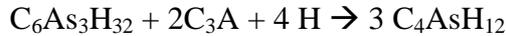
Das C_3A ist die reaktivste der im Portlandzement enthaltenen Hauptklinkerphasen und hauptverantwortlich für die frühe Hydratation und die Rheologie des Portlandzementes und des Betons. Bei der Hydratation des C_3A muß grundsätzlich zwischen der Reaktion in Anwesenheit bzw. in Abwesenheit von Gips und/oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ unterschieden werden.

Nach ODLER 1998 verläuft die Hydratation des C_3A in Abwesenheit von Gips zunächst sehr schnell und die ersten gelförmigen Hydratationsprodukte sind röntgenamorph. Diese Produkte werden dann umgewandelt zu den hexagonalen Phasen C_2AH_8 und C_4AH_{19} . Diese bilden eine Art Schutzschicht um die C_3A -Körner und die Reaktion wird stark verlangsamt. Bei Luftfeuchtigkeiten $< 88\%$ kann das C_4AH_{19} durch Wasserabgabe auch in C_4AH_{13} überführt werden. Dies ist auch der Grund dafür, das in getrockneten Proben meist mehr C_4AH_{13} als C_4AH_{19} gefunden wird. Durch die Umwandlung der hexagonalen Phasen in die einzige bei Raumtemperatur thermodynamisch stabile kubische Modifikation C_3AH_6 (Katoit) wird die Schutzschicht dann wieder zerstört und es kommt zu einer schnell fortschreitenden Reaktion. Diese wird von einer starken Wärmeentwicklung begleitet. Bei höheren Temperaturen wird die Umwandlung in das C_3AH_6 beschleunigt und bei Temperaturen $> 80^\circ\text{C}$ verläuft die Hydratation ohne den Zwischenschritt der hexagonalen Phasen. Bei Einhaltung bestimmter Luftfeuchten und Temperaturen lassen sich auch gezielt die metastabilen hexagonalen Phasen synthetisieren. So fand z. B. TUMIDAJSKI 1994, daß C_3AH_6 bei Raumtemperatur das Hauptprodukt der Hydratation von reinem C_3A ist, sich jedoch bei Temperaturen um 4°C eher die hexagonalen Hydrate bilden. In Anwesenheit von Calciumhydroxid bildet sich nur C_4AH_{19} als primäres Produkt und die Reaktion verläuft deutlich langsamer. Auch durch in das C_3A eingebautes Natrium wird die Reaktion verlangsamt.

Die Hydratation des C_3A in Anwesenheit von Gips wurde sehr intensiv untersucht. Dennoch sind die Reaktionen in ihrem genauen Ablauf noch nicht vollständig aufgeklärt und verschiedene Modelle werden seit langer Zeit kontrovers diskutiert. Nach dem am weitesten anerkannten Modell (vgl. JAWED 1983) hydratisiert während der ersten Hydratationsphase weniger C_3A als ohne Gips. Während dieser ersten, stark exothermen Hydratationsphase entsteht auf der Oberfläche des C_3A eine für SO_4^{2-} , OH^{2-} und Ca^{2+} nahezu undurchlässige Schicht aus Ettringit. Dies führt zu einer Verlangsamung der Reaktion und zu einer Dormanten Periode. Dabei können sich auch kleinere Mengen an Monosulfat und C_4AH_{19} bilden.



Nachdem das gesamte verfügbare Calciumsulfat verbraucht ist, reagiert der Ettringit mit überschüssigem C_3A und Wasser zu Monosulfat. Dies beschleunigt wiederum die Hydratation und es kommt zu einem Anstieg der Wärmeentwicklung.



Dabei kann das C_3A auch mit CH (z. B. aus der Hydratation des C_3S) zum hexagonalen C_4AH_{19} reagieren.



Dieses kann entweder separat kristallisieren oder Mischkristalle mit Monosulfat bilden. Die genaue Zusammensetzung der Mischkristalle hängt vom Angebot an CH und Cs ab.

2.1.4 Ferratphase

Die Ferratphase ist keine stöchiometrische Verbindung, sondern eine Mischkristallreihe mit der allgemeinen Zusammensetzung $Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$ mit $0 < x < 0,7$. Aufgrund dieser nichtstöchiometrischen Zusammensetzung wird die Formel auch in der Form $C_2(A,F)$ dargestellt. Das häufig als Ferrat bezeichnete Tetracalciumaluminatferrat (C_4AF), das in der Mineralogie unter dem Namen Brownmillerit bekannt ist, stellt nur ein Glied in dieser Mischkristallreihe dar. Die Verbindung C_2F als ein Endglied der Mischkristallreihe ist bekannt, das andere Endglied C_2A konnte bislang nur unter hohem Druck bei 2500 MPa hergestellt werden. Alle Glieder der Mischkristallreihe sind orthorhombisch. Das Ferrat kann verschiedene Fremdionen in das Gitter einbauen. So können beispielsweise 1,5 bis 2,0 M.-% MgO aufgenommen werden, wobei das Mg^{2+} an Stelle des Ca^{2+} in das Gitter eingebaut wird. Die Ferratphase mit der Zusammensetzung $Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$ mit $0 < x < 0,7$ ist abwechselnd aufgebaut aus Schichten von eckenverknüpften Oktaedern (wie im Perowskit) und Schichten aus Tetraederketten zusammen mit Ca^{2+} -Ionen. Im Falle des C_4AF ist das Ca^{2+} durch sieben Sauerstoffe koordiniert. Die Eisen- und Aluminiumatome sind verteilt auf die Oktaeder- und Tetraederplätze. Die Verteilung hängt von verschiedenen Parametern, wie z. B. der Temperatur ab [TAYLOR 1990].

Hydratation der Ferratphase

Die Hydratation der Ferratphase verläuft sehr ähnlich wie die des C_3A , wobei vermutlich das Al^{3+} ganz oder teilweise durch Fe^{3+} ersetzt wird. Die Reaktionen sind jedoch nicht vollständig aufgeklärt, da unsicher ist, in welcher Weise das Eisen in den Reaktionsprodukten vorliegt. Wegen des weiten Bereichs der Zusammensetzung der Ferratphase sind die

Reaktionsgeschwindigkeiten jedoch sehr unterschiedlich und hängen vom Al/Fe-Verhältnis ab.

In Abwesenheit von Gips entstehen die sogenannten AFm-Phasen² mit der Zusammensetzung $C_2(A,F)H_8$ und/oder $C_2(A,F)H_x$. Diese hexagonalen Phasen werden allmählich umgewandelt in die eisenhaltigen Hydrogranate³ mit der Formel $C_3(A,F)H_6$. Bei höheren Temperaturen werden direkt die Hydrogranate gebildet.

Unter Zusatz von Gips hydratisiert das Ferrat zum eisenreichen Ettringit ($C_6(A,F)_3H_{32}$), der zur Gruppe der AFt-Phasen⁴ gehört. Dabei sind die ersten Hydratationsprodukte eisenfrei und erst im Laufe der Zeit nimmt der Eisengehalt der AFt-Phase zu. In einem weiteren Reaktionsschritt werden die AFt-Phasen in die sulfathaltigen AFm-Phasen ($C_4(A,F)_2H_{12}$) umgewandelt. Je nach Reaktionsbedingungen können auch sulfatfreie Reaktionsprodukte gebildet werden. Bei höheren Temperaturen und/oder niedrigen W/B-Werten kann das Monosulfat auch direkt gebildet werden. Im allgemeinen ist der Eisengehalt in den Hydratationsprodukten geringer als in den Ausgangsstoffen. Das restliche Eisen liegt in anderen amorphen Hydratationsprodukten vor, die meist nicht identifiziert werden können.

2.2 Klinker und Zement

Die allgemeinen Betrachtungen in *Kapitel 2 Literaturübersicht* haben bereits deutlich gemacht, daß es sich beim Zementklinker weder um einen reinen Stoff handelt, noch um ein Gemisch mehrerer Stoffe mit definierter Zusammensetzung. Vielmehr handelt es sich um ein mineralogisch sehr kompliziert aufgebautes System, dessen Zusammensetzung abhängig ist von der chemischen Zusammensetzung der Ausgangsstoffe und den Bedingungen des gesamten Herstellungsprozesses (z. B. Kornverteilung der Rohstoffe, Brenntemperatur und -dauer, Abkühlgeschwindigkeit etc.). Durch die Wahl der Rohmehlzusammensetzung lassen sich auch wichtige Zementeigenschaften steuern. Rohmehle mit einem geringen Gehalt an Aluminium ergeben hochsulfatwiderstandsfähige Zemente oder Rohmehle mit sehr geringen Eisengehalten die Weißzemente.

Bei der Hydratation der Zemente, die neben den aufgemahlene Klinkern einen Sulfatträger (z. B. Gips und/oder Anhydrit) enthalten, laufen die Hydratationsprozesse der verschiedenen

² AFm = Al_2O_3 - Fe_2O_3 -mono; allgemeine Zusammensetzung $[Ca_2(Al,Fe)(OH)_6] \cdot X \cdot xH_2O$, wobei X für eine Formeleinheit einfach geladener Anionen bzw. $\frac{1}{2}$ Formeleinheit doppelt geladener Anionen steht

³ Diese Verbindungen leiten sich vom Grossular (= $Ca_3Al_2[Si_3O_{12}]$, auch als Kalkton-Granat bezeichnet) ab, in dem die silicatische Gruppe ganz oder teilweise durch Hydroxygruppen ersetzt wird; das Al^{3+} kann dabei durch Fe^{3+} ersetzt werden

⁴ AFt = Al_2O_3 - Fe_2O_3 -tri; allgemeine Zusammensetzung $[Ca_3(Al,Fe)(OH)_6] \cdot X_3 \cdot xH_2O$, wobei X für eine Formeleinheit einfach geladener Anionen bzw. $\frac{1}{2}$ Formeleinheit doppelt geladener Anionen steht

Klinkerphasen nicht unabhängig voneinander ab, sondern werden gegenseitig beeinflusst, da bei vielen Hydratationsvorgängen die Lösungsphase von großer Bedeutung ist. Dennoch ist die Hydratationswärmeentwicklung sehr ähnlich zu der bei der Hydratation von C_3S (siehe *Abbildung 2*). Nicht zuletzt werden die Reaktionen auch noch durch Nebenbestandteile wie z.B. Alkalien (als Oxid oder Sulfat), die auch teilweise in die Klinkerphasen eingebaut sind beeinflusst.

Neben den angesprochenen komplexen chemischen Prozessen sind bei der Zementhydratation auch eine Reihe physikalischer Parameter von Bedeutung, die insbesondere für die praktische Verwendung des Baustoffes Zement wichtig sind. So ist die Feinheit des Zementes von ausschlaggebender Bedeutung für die Reaktionsfähigkeit und Festigkeitsentwicklung des Baustoffes. Sehr wichtig für die bauphysikalischen Eigenschaften (z.B. Festigkeit, Porengefüge etc.) eines zementgebundenen Systems ist auch das Verhältnis von Zement zu Wasser und Zuschlag. Auf die einzelnen chemischen und physikalischen Vorgänge kann hier nicht näher eingegangen werden. Sehr umfangreiche Untersuchungen zu diesem Themengebiet wurden z.B. von Locher et al. [LOCHER 1976, 1980 und 1982] publiziert.

2.3 Einbau von Schwermetallen in die Klinkerphasen – theoretische Betrachtung

Die Möglichkeiten des Schwermetalleinbaus in die einzelnen Klinkerphasen hängt von deren Zusammensetzung und Struktur ab. In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Strukturen der reinen Klinkerphasen näher beschrieben. Sicherlich ist es mit den für diese Arbeit zur Verfügung stehenden Mitteln nicht möglich, eine genaue Aussage über den Einbau der verschiedenen Schwermetalle in die Klinkerphasen zu machen, dennoch sollen ergänzend zu den experimentellen Untersuchungen einige theoretische Betrachtungen durchgeführt werden. Um bei einer Substitution von Ionen in einem Kristallgitter ein stabiles Gitter beizubehalten, dürfen sich die Ionenradien (bei gleicher Koordinationszahl) des eintretenden und des zu substituierenden Ions nicht zu stark unterscheiden. In *Tabelle 5* sind die effektiven Ionenradien (nach Shannon und Prewitt) einiger Elemente unter Berücksichtigung ihrer Koordination im Kristall aufgeführt. Die Beurteilung, welche Schwermetallionen aufgrund ihrer Ionenradien andere Ionen auf ihren Gitterplätzen ersetzen können, ist schwierig, da die Kristallstrukturen der reinen Phasen teilweise für die selbe Ionenart unterschiedliche Koordinationen aufweist. Außerdem ist die Vorstellung von Ionen als "Billardkugeln" mit konstantem Radius nur eine vereinfachte Betrachtung, und auch Ionen mit gleichem Radius lassen sich nicht immer einfach gegeneinander austauschen. Tragen das zu substituierende und das eintretende Ion nicht die selbe Ladung, so muß zur Einhaltung der Elektroneutralität zusätzlich noch ein Ladungsausgleich stattfinden. Weiterhin denkbar für den Einbau von

Schwermetallen sind auch Lücken im Kristallgitter, die groß genug sind für den Einbau von Fremdionen.

Im C_3S ist Silicium tetraedrisch koordiniert, die Koordination von Calcium ist stark abhängig von der Struktur und liegt zwischen 5 und 7. Nach der Größe der Ionenradien wäre der Austausch von Ca^{2+} gegen ein Cr-Ion (unabhängig von dessen Ladung) sehr ungünstig. Hingegen stimmen die Ionenradien des Cr^{6+} (eingeschränkt auch noch die des Cr^{5+}) sehr gut mit denen des Si^{4+} -Ions überein. Demnach wäre ein Einbau von Chrom (in der Oxidationsstufe +5 oder +6) an die Stelle von Silicium im C_3S gut denkbar. Die Übereinstimmungen der Ionenradien vom Ni^{2+} und Zn^{2+} mit denen von Calcium oder Silicium sind weniger gut, weshalb keine Aussage gemacht werden kann.

Tabelle 5: Effektive Ionenradien der Elemente nach Shannon und Prewitt (zitiert in HUHEEY 1988)

Ion	Koordination	Ionenradius [pm]	Ion	Koordination	Ionenradius [pm]
Al^{3+}	4	53	Mg^{2+}	4	71
	5	62		5	80
	6	67,5		6	86
Ca^{2+}	6	114		8	103
	7	120	Mn^{3+}	5	72
	8	126		6 ls	72
	9	132		6 hs	78,5
	10	137	Na^{1+}	4	113
12	148	6		116	
Cr^{3+}	6	75,5		8	132
Cr^{4+}	4	55	Ni^{2+}	4	69
	6	69		4 qu	63
Cr^{5+}	4	48,5		5	77
	6	63		6	83
	8	71	Ni^{3+}	6 ls	70
Cr^{6+}	4	40		6 hs	74
	6	58	Si^{4+}	4	40
Fe^{3+}	4 hs	63			6
	5	72	Zn^{2+}	4	74
	6 ls	69		5	82
	6 hs	78,5		6	88
	8 hs	92		8	104
O^{2-}	2	221		6	126
	3	122		8	128
	4	124			

Im Falle des C_3A ist das Aluminium tetraedrisch koordiniert, die Koordination von Calcium ist hingegen unregelmäßig und liegt meist bei 5 oder 6. Auch hier ergibt sich wieder für Chrom die günstigste Einbaumöglichkeit und zwar an der Stelle des Al^{3+} . Für Nickel und Zink sind die Ionenradien wieder ungünstiger und deshalb keine Vorhersagen möglich. Durch die Ähnlichkeit der Ionenradien von Na^+ und Ca^{2+} , läßt sich der Einbau von Natrium an die Stelle von Calcium gut erklären.

Im C_4AF können sowohl Fe^{3+} als auch Al^{3+} oktaedrisch und tetraedrisch koordiniert sein, für Calcium wird eine Koordinationszahl von 7 angegeben. Daraus ergeben sich vielfältige Einbaumöglichkeiten für alle drei Schwermetalle. Beim Vergleich der Ionenradien von Mn^{3+} mit denen von Al^{3+} und Fe^{3+} wird klar, wie der bei TAYLOR 1990 angegebene völlige Austausch von Fe^{3+} gegen Mn^{3+} , bzw. die Substitution von bis zu 60 % der Aluminiumatome gegen Mangan möglich sind.

2.4 Grundsätzliches zum Schwermetalleinbau

Es gibt viele Untersuchungen, die sich unter anderem auch mit dem Einbau und der Wirkung von Schwermetallen auf reine Klinkerphasen und Zemente befassen. Häufig ist bei diesen Untersuchungen die Schwermetallproblematik jedoch nur ein Nebenaspekt und die Ergebnisse und Schlußfolgerungen der Untersuchungen sind nicht selten konträr. Deshalb ist es sinnvoll die Ergebnisse aus der Literatur nicht in einem gesonderten Kapitel zusammenzufassen, sondern sie an gegebener Stelle mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit zu vergleichen und zu diskutieren.

2.5 Auslaugung von Schwermetallen aus Baustoffen

Die Thematik der Einbindung und Auslaugung von Schwermetallen steht in engem Zusammenhang mit der Umweltverträglichkeit zementgebundener Baustoffe. Auch wenn einige Schwermetalle erst bei sehr hohen Konzentrationen z. B. die Klinkerbildung oder die Zementhydratation beeinflussen, so muß dies nicht bedeuten, daß ihre Konzentration unterhalb dieser Grenze im Zement völlig unbedenklich ist. Neben den bautechnischen Eigenschaften wird die Umweltverträglichkeit von Baustoffen ein immer wichtigeres Kriterium bei deren Verwendung. Unter dem Begriff der 'Umweltverträglichkeit' wird derzeit die Auswirkung von Baustoffen auf die Schutzgüter Wasser, Boden und Luft während der Produktion, der Nutzung im Bauwerk und nach der Nutzung verstanden [SCHIEBL 1999]. In der vorliegenden Arbeit soll von dieser Betrachtungsweise abgewichen werden und die Schwermetallfreisetzung während der Gebrauchsphasen des Baustoffes Zement und daraus

hergestellter Folgeprodukte analysiert werden. Eine sinnvolle Betrachtung der Zemente hinsichtlich der Produktion würde den Rahmen der Arbeit bei weitem sprengen.

Die Nutzung im Bauwerk wird unterteilt in die Bauphase und die Nutzungsphase. Die drei Gebrauchsphasen, die hier näher betrachtet werden sollen, lassen sich somit wie folgt einteilen:

1. Bauphase: Der Zement wird mit Wasser, Zuschlag und evtl. anderen Hilfsstoffen verarbeitet und in die vorgesehene Verwendungsform gebracht.
2. Nutzungsphase: Der Baustoff mit dem hydratisierten Zement wird genutzt und unterliegt dabei den nutzungsabhängigen Umweltbelastungen, wie z. B. dem Einfluß von Wasser.
3. Abbruch- und Recyclingphase: Der Baustoff wird zerkleinert und wiederverwendet oder entsorgt und unterliegt dabei wieder unterschiedlichen Umwelteinflüssen.

Da die Umwelteinflüsse während der drei Gebrauchsphasen sehr unterschiedlich sind, müssen entsprechend Wege gefunden werden, diese möglichst einfach und gut zu simulieren. Um möglichst Vergleiche mit anderen Untersuchungen zu haben, sollten keine neuen Verfahren für die Schwermetallfreisetzung entwickelt werden, sondern auf vorhandene Methoden zurückgegriffen werden. Da noch keine gesetzlich vorgeschriebenen Standardverfahren dafür existieren, wurden die sinnvollsten Tests aus den weiter verbreiteten Verfahren ausgewählt.

Die in den letzten Jahren allgemein zunehmende Diskussion über Umweltproblematiken schlägt sich auch in einer intensiven, teilweise kontroversen und nicht immer sachlichen Diskussion über die Umweltverträglichkeit von Baustoffen nieder. Wie sich bei der Sichtung der Literatur herausstellte, gibt es besonders in den letzten Jahren intensivere Bemühungen, die Auslaugung von Schwermetallen aus Baustoffen zu untersuchen und zu beurteilen. Die Intentionen, die hinter diesen Bemühungen stecken, sind dabei sehr unterschiedlich. Teilweise sollen standardisierte Verfahren entwickelt werden, die eine Beurteilung der Umweltverträglichkeit von Baustoffen zulassen. Andererseits gibt es auch Untersuchungen, bei denen Reststoffe umweltverträglich mit zementgebundenen Baustoffen fixiert werden sollen. Die Ansatzpunkte und Ergebnisse sind entsprechend vielfältig. Einige Aspekte sollen in der Arbeit näher betrachtet werden. Schwerpunkt der Arbeit bleibt jedoch die Betrachtung zementgebundener Systeme.

2.5.1 Vorkommen und Wirkung von Schwermetallen

Der Begriff 'Schwermetall' suggeriert bei vielen Menschen ein negatives Image. Sie denken dabei an Umweltverschmutzung und Gefahren für ihre Gesundheit. Dabei werden allgemein mit dem Begriff 'Schwermetall' zusammenfassend alle Metalle mit einer hohen Dichte bezeichnet, worunter die meisten Metalle fallen (je nach Quelle beginnt diese hohe Dichte bei 3,5 teilweise auch erst bei 5 g/cm³).

Spurenelemente gelangen mit den Einsatzstoffen in den Herstellungsprozeß und verbleiben je nach Prozeßbedingungen und Flüchtigkeit mehr oder weniger vollständig im Klinker. Die Schwermetallgehalte in den Rohmehlen (bestehend aus Kalkstein, Ton, Mergel und anderen Korrekturstoffen) sowie den häufig verwendeten Brennstoffen Steinkohle, Braunkohle, Petrolkoks und Heizöl S werden in verschiedenen Quellen [VDZ 1993, BUWAL 1997, SPRUNG 1994] angegeben. In den genannten Quellen finden sich auch Informationen über die Schwermetallgehalte in den entsprechenden Klinkern und Zementen. Die Daten werden in *Tabelle 6* zusammengefaßt. Ergänzt werden diese Daten mit den Angaben über die Schwermetallgehalte von Böden und der gesamten Erdkruste.

Für die eigenen Arbeiten zum Schwermetalleinbau und die späteren Auslaugversuche wurden die Schwermetalle Chrom, Nickel und Zink ausgewählt, da diese Elemente relativ weit verbreitet sind.

Eine ganze Reihe der Schwermetalle sind sogar essentielle Spurenelemente, deren Mangel zu ernsthaften Erkrankungen führen kann. Um die Wirkung der Schwermetallauslaugung in ihrer Gesamtheit sinnvoll beurteilen zu können, sollen hier einige Informationen über die drei untersuchten Schwermetalle Chrom, Nickel und Zink gegeben werden. Auf die Behandlung weiterer in Zementen vorkommenden Schwermetalle wurde verzichtet; Daten darüber können z. B. bei MERIAN 1984 nachgelesen werden. Auch die in den folgenden Abschnitten gegebenen Informationen über die Schwermetalle sind weitgehend der sehr umfangreichen Literaturzusammenstellung 'Metalle in der Umwelt' von MERIAN 1984 entnommen. Die Grenzwerte und Richtwerte für die angegebenen Schwermetalle im Trinkwasser haben sich auch nach der Neufassung der Trinkwasserverordnung vom 5.12.1990 nicht verändert.

Richtwerte für die Schwermetallbelastung im Boden sind auch den aktuellen Gesetzen zum Schutz des Bodens zu entnehmen (GESETZ ZUM SCHUTZ DES BODENS 1998, BUNDES-BODENSCHUTZ- UND ATLASTENVERORDNUNG 1999).

Tabelle 6: Spurenelemente in der Erdkruste, im Boden, im Rohmehl und im Klinker;
Angaben in g/t = ppm

Element	Erdkruste [I] Min Max	Boden weltweit [II] Mittel	Rohmehl		Klinker			
			HMB [III] Min Max Mittel	VDZ [IV] Min Max	HMB [III] Min Max Mittel	VDZ [V] Min Max	UK [VI] Min Max Mittel	USA [VII] Min Max Mittel
As	1 13	5	3 28 11	3 15	2 87 15	2 15	10 160 43	5 71 19
Cd	0,03 0,3	0,5	0,04 1,0 0,2	0,04 0,15	0,01 1,5 0,2	0,01 1,5	<0,1 1,0 0,4	0,03 1,12 0,34
Cr	4 2980	200	23 39 27	23 34	11 319 30	10 90	51 96 70	25 422 76
Cu	4 87		17		5 136 40		16 192 44	
Hg	0,004 0,4	0,08	0,02 0,6 0,07		< 0,02 1,2 0,2	<0,01		<0,001 0,039 0,014
Ni	2 2000	40	18 30 22	18 23	12 397 30	10 50		10 129 31
Pb	1 20	10	4 23 12	4 15	1 105 25	5 105	0,5 88 15	1 75 12
Tl	0,1 05	-	0,1 6,0 0,5	0,21 0,78	0,01 1,2 0,2	<0,01	0,04 0,48 0,28	0,01 2,68 1,08
V		100	32 102 50		10 100 30	20 100	15 111 56	
Zn	16 130	50	15 90 30	31 47	29 531 60	40 350	28 198 96	

I nach Baccini, zitiert in BUWAL 1997, II RÖSLER 1976, III Mitteilung Holderbank Management und Beratung, zitiert in BUWAL 1997, IV Mitteilung Verein Deutscher Zementwerke e.V., zitiert in BUWAL 1997, V VDZ 1993, VI MOIR 1992, VII LAWRENCE 1998

2.5.1.1 Chrom

Chrom ist ein weit verbreitetes, in vielen Mineralien vorkommendes Element, das auch für lebende Organismen – zumindest für einige – lebensnotwendig ist (z. B. stimuliert Chrom die Enzyme des Fettsäureaufbaus und die des Kohlenhydratstoffwechsels). Chrommangel kann in Tierversuchen zu Diabetes, Arteriosklerose, Wachstumsstörungen und Augenlinsentrübung führen. Die Schädlichkeit von Chromverbindungen ist von der Oxidationsstufe abhängig. Chrom(VI)-Verbindungen sind 100 bis 1000 mal toxischer als die häufigeren Chrom(III)-Verbindungen. Chrom(VI)-Verbindungen können das Pflanzenwachstum erschweren und bei Fischen, Säugetieren und Menschen Hautentzündungen, Ekzeme und nach längerer Latenzzeit Krebs in den Atmungsorganen auslösen.

Der erwachsene Mensch enthält etwa 5 bis 20 mg Chrom, der Tagesbedarf des Menschen an Chrom dürfte etwa 0,01 bis 0,04 mg organisch komplex gebundenes Chrom oder etwa 0,1 bis 0,3 mg anorganisches Chrom betragen. Die organischen Chromkomplexe werden etwa bis zu 20 – 25 % aufgenommen, anorganisches Chrom zu etwa 0,5 % (Dichromate etwas stärker). Der Grenzwert für Chrom im Trinkwasser liegt nach Empfehlungen der WHO bei 0,05 mg/l (= 50 µg/l) Chrom. Für die Einleitung in eine Kanalisation gelten in Deutschland Grenzwerte von 4 mg/l für Chrom(III) und 0,5 mg/l für Chrom(VI). Für die Einleitung in Gewässer gelten die folgenden Grenzwerte: 2 mg/l für Chrom(III) und 0,1 mg/l für Chrom(VI). In der Schweiz gilt als Qualitätsziel für fließende Gewässer und Staustufen ein Chrom(III)-Gehalt von 0,05 mg/l und ein Chrom(VI)-Gehalt von 0,01 mg/l. Für landwirtschaftlich genutzten Boden wird in Deutschland ein Richtwert von 100 mg/kg angegeben, obwohl natürliche Böden durchaus höhere Chromgehalte aufweisen können. (Alle Angaben nach GAUGLHOFER 1984.)

2.5.1.2 Nickel

Nickel ist für einige lebende Organismen ein essentielles Spurenelement (z. B. ist Nickel Bestandteil der Urease, ein Enzym zur Spaltung des Harnstoffs in Kohlendioxid und Ammoniak). Ein vollständiger Mangel bewirkt das Ausbleiben der Harnstoffspaltung. Nickel hat, abhängig von seinem physikalischen und chemischen Zustand, sehr unterschiedliche Wirkungen. Für Pflanzen ist Nickel aufgrund seiner unterschiedlichen Verfügbarkeit im Boden sehr unterschiedlich toxisch. Für Menschen und Tiere muß zwischen löslichen, unlöslichen und organischen Verbindungen sowie Staub unterschieden werden. Die häufigste wasserlösliche zweiwertige Form ist für Pflanzen, Fische und Säugetiere relativ ungiftig, da zweiwertiges Nickel nur schlecht aufgenommen wird. Gegebenenfalls können Dermatitisfälle auftreten. Andere Verbindungen (besonders Komplexe) reduzieren das Pflanzenwachstum oder können bei Säugern teratogen (Mißbildung bewirkend) oder krebserregend sein.

Der menschliche Körper enthält ca. 10 mg Nickel. Die orale Aufnahme von Nickel liegt bei etwa 0,3 bis 0,6 mg pro Tag. Aufgenommenes Nickel wird im Magendarmtrakt nur schlecht

resorbiert und schnell wieder ausgeschieden. Als Grenzkonzentration für Trinkwasser gilt in der EU 0,05 mg/l Nickel. In Deutschland wurde ein tolerierbarer Nickelgehalt im Boden von 50 mg/kg festgelegt. (Alle Angaben nach OSKARSSON 1984.)

2.5.1.3 Zink

Zink ist ein in der Natur mittelhäufiges, jedoch weitverbreitetes Element. Es spielt als essentielles Spurenelement bei enzymatischen Prozessen eine wichtige Rolle (Zink ist Bestandteil vieler Enzyme und vielfach zugleich deren Aktivator; es ist wesentlich für das Haarwachstum und die Hautstruktur und unentbehrlich für das Wachstum). Zink wird von einigen Organismen (z. B. Austern) und in bestimmten Körpergeweben gespeichert. Ein Zinkmangel hat bei Pflanzen, Tieren und Menschen gefährlichere Auswirkungen als Zinküberdosen. Zinkverbindungen sind – abgesehen von der Inhalation großer Zinkmengen am Arbeitsplatz – für Säugetiere und Menschen kaum giftig. Empfindlicher reagieren hingegen einige Bodenorganismen, Phytoplankton, Pflanzen und Fische. Organische Zinkverbindungen wirken dabei toxischer als anorganische. Zinkverbindungen werden häufig als Insektizide und Fungizide (auch in der Medizin) eingesetzt, da sie für den Menschen wenig giftig sind; Zinkoxid wird zur Behandlung von Verbrennungen, Infektionen und Hautkrankheiten eingesetzt, Zinksulfat dient zur Bekämpfung von Zinkmangelerscheinungen bei Menschen und Pflanzen.

Insgesamt enthält der Körper eines Erwachsenen ca. 2 g Zink bei einem täglichen Bedarf von etwa 15 mg Zink. Die Resorption ist je nach Art der Zinkverbindung sehr unterschiedlich und kann im Magen-Darmkanal zwischen 10 und 90 % variieren. Da der Zinkmangel gefährlicher ist als eine mögliche Zinkvergiftung, werden in der deutschen Futtermittelverordnung von 1981 untere Grenzwerte für den Zinkgehalt vorgeschrieben. Für Lebensmittel gibt es in verschiedenen Ländern Toleranzwerte (z. B. 5 ppm für Frucht- und Gemüsekonserven in der Schweiz). In den meisten Ländern sind die Trinkwassergrenzwerte mit einem Zinkgehalt von 5 mg/l den WHO-Empfehlungen angepaßt, die Bestimmungen sind jedoch in einigen Ländern schärfer (Deutschland 2 mg/l, UdSSR 1 mg/l, Japan 0,1 mg/l). Nach der Klärschlammverordnung von 1982 ist in Deutschland das Aufbringen von Klärschlämmen auf landwirtschaftlich genutzte Flächen verboten, wenn der Zinkgehalt im Boden bereits 300 mg/kg erreicht oder wenn der Zinkgehalt im Klärschlamm 3000 mg/kg übersteigt. (Alle Angaben nach HENKIN 1984.)

2.5.2 Löslichkeit von Schwermetallverbindungen

Umfangreiche Untersuchungen des Forschungsinstituts der Zementindustrie (FIZ) [SPRUNG 1988b, VDZ 1990] beschäftigen sich mit der Löslichkeit von Schwermetallen in

Abhängigkeit von der Lösungszusammensetzung. In *Abbildung 3* ist die Löslichkeit verschiedener Schwermetalle in Abhängigkeit vom pH-Wert in calciumfreier Lösung dargestellt. Die meisten Schwermetalle wiesen in saurer Lösung eine gute Löslichkeit auf. Im basischen Bereich war die Löslichkeit hingegen für einige Schwermetalle deutlich verringert (z. B. Zink), in stark basischer Lösung kann es jedoch wieder zu einer erhöhten Löslichkeit kommen. Die Löslichkeit von Thallium und Chrom(VI) war praktisch unabhängig vom pH-Wert.

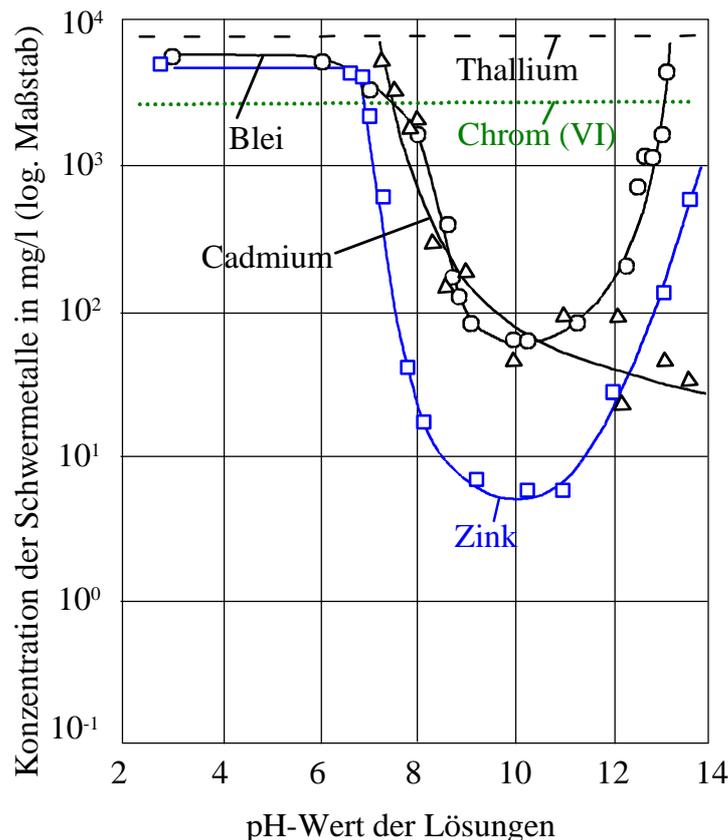


Abbildung 3: Löslichkeit von Schwermetallen in Abhängigkeit vom pH-Wert in calciumfreier Lösung (nach SPRUNG 1988B)

In der Porenlösung von Zementstein wird der pH-Wert in erster Linie durch die Konzentration an KOH und Ca(OH)_2 bestimmt, aber auch weitere Ionengehalte und Randeffekte können die Löslichkeit der Schwermetalle beeinflussen. Deshalb wurden beim FIZ auch Löslichkeitsversuche von Schwermetallen in calciumhaltiger und zementhaltiger Lösung (70 g PZ 35 F in 1 l Wasser) durchgeführt. Die Ergebnisse für die Löslichkeit von Zink sind in *Abbildung 4* dargestellt, die für die anderen Schwermetalle in *Abbildung 5*. Die Abbildungen machen deutlich, daß das Lösungsverhalten der Schwermetalle generell unterschiedlich ist und die Löslichkeit bei gleichem pH-Wert wesentlich von der jeweiligen Lösungszusammensetzung abhängt. So wies beispielsweise Zink in KOH bei pH 13 eine gute Löslichkeit auf, in Gegenwart von Ca(OH)_2 fiel die Löslichkeit hingegen um drei

Zehnerpotenzen ab. Ursache für die verstärkte Zinkbindung sind nach Meinung von SPRUNG 1988B die Ausfällungen von Calcium-Zinkaten die bereits von Lieber [LIEBER 1967 und LIEBER 1969a/b] beschrieben wurden. In zementhaltigen Suspensionen fiel der Zinkgehalt in der Lösung bei pH 13 praktisch auf Null ab. Auch durch Carbonatisierung wurde die Konzentration nur unwesentlich erhöht. Ähnliche Ergebnisse wurden auch für das Cadmium, Arsen und Blei gefunden.

Die Löslichkeit von Thallium wurde durch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Zement nicht so stark herabgesetzt wie die von Zink. Durch Carbonatisierung wurde hingegen nicht eine Freisetzung, sondern eine weitere Ausfällung von Thallium erreicht.

Die hohe Löslichkeit des Chrom(VI) wurde weder durch den pH-Wert noch durch die Lösungszusammensetzung beeinflusst (siehe *Abbildung 5*).

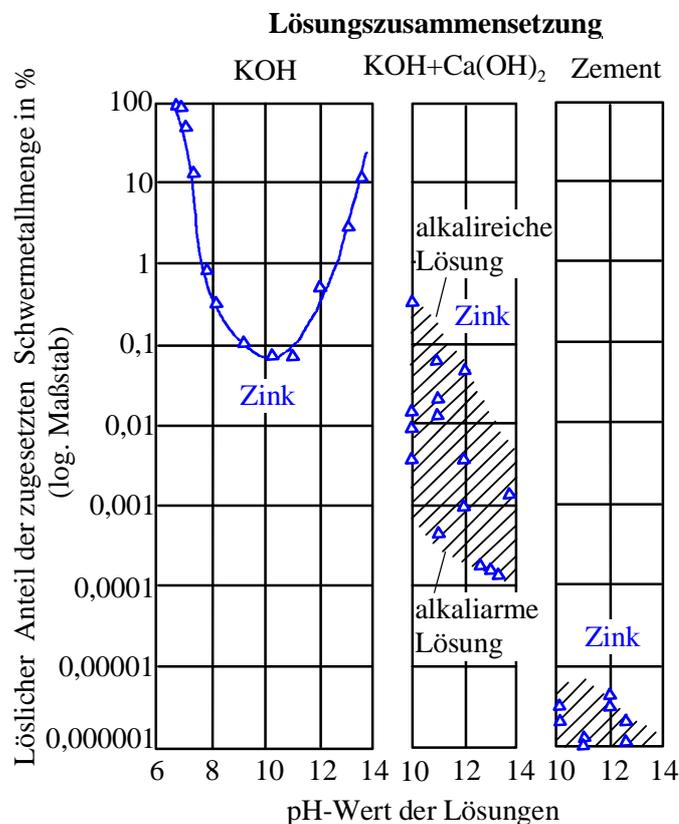


Abbildung 4: Löslichkeit von Zink in Lösungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung in Abhängigkeit vom pH-Wert (nach SPRUNG 1988B)

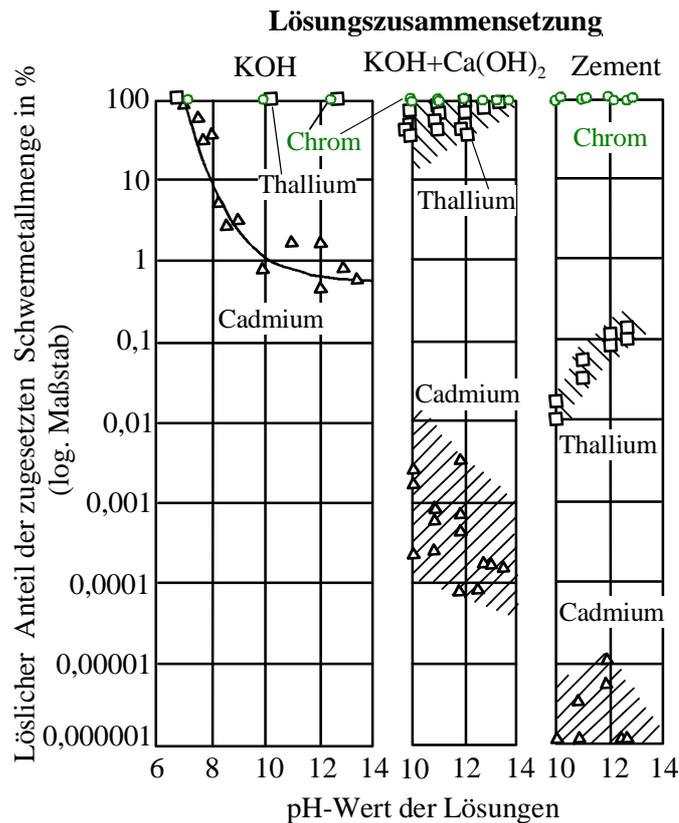


Abbildung 5: Löslichkeit von Cadmium, Chrom und Thallium in Lösungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung in Abhängigkeit vom pH-Wert (nach SPRUNG 1988B)

2.5.3 Mechanismen und Einflußgrößen der Auslaugung

Allgemeines

Bei festen Baustoffen kann es durch den Kontakt mit Wasser (z. B. Niederschlag, Grundwasser, Trink- oder Brauchwasser) zu einer Auslaugung von Salzen und Schwermetallen kommen. Zur Bewertung der Auswirkung auf die Umwelt müssen die ausgelaugten Substanzen qualitativ und quantitativ erfaßt werden. Solche Informationen können unter vertretbarem Aufwand nur im Labor durch standardisierte Auslaugtests gewonnen werden, bei denen unter definierten Randbedingungen gearbeitet wird. Bei genauer Kenntnis der Mechanismen der Auslaugung können auch Vorhersagen über die Langzeitauslaugung gemacht werden. Praxisnähere aber auch mit beträchtlichem Aufwand verbundene Informationen können auch mit dem Lysimeterversuch oder Feldversuch gewonnen werden.

Da es über die Grundlagen der Auslaugung schon umfassende Arbeiten gibt, werden in den folgenden Abschnitten in erster Linie die wichtigsten Aspekte dieser Arbeiten zusammengefaßt. Die Zusammenfassung basiert im wesentlichen auf folgenden Arbeiten:

Sachstandsbericht 'Umweltverträglichkeit zementgebundener Baustoffe' des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton von HOHBERG 1996 und bcr information 'Development of a leaching method for the determination of the environmental quality of concrete' von DE GROOT 1997 Im folgenden wird auf den wiederholten Hinweis auf diese beiden grundlegenden Arbeiten verzichtet.

Mechanismen

Durch den Kontakt von Probegut und Eluenten können prinzipiell folgende Phänomene auftreten:

- zu Beginn des Kontaktes kann es zum sogenannten 'wash-off' kommen, bei dem auf der Probenoberfläche befindliche lösliche Salze ausgewaschen werden
- bei einer vollständig im Eluenten löslichen Matrix kommt es zu einer kontinuierlichen Auflösung von außen nach innen (beim Beton nur bei lösendem Angriff)
- abhängig von der Ionenkonzentration in der Porenlösung und im Eluenten kann es zur Diffusion vom Feststoff in den Eluenten oder umgekehrt kommen.

Zusätzlich können z. B. durch Änderungen des pH-Wertes Salze gelöst oder ausgefällt werden sowie Absorptions- und Adsorptionsvorgänge an der Oberfläche stattfinden. Da für zementgebundene Baustoffe die Diffusion der vorherrschende Auslaugmechanismus ist, soll darauf näher eingegangen werden.

Die stationären und instationären Diffusionsvorgänge lassen sich durch das 1. und 2. Fick'sche Gesetz beschreiben. Bleibt der Konzentrationsgradient über die Zeit gleich (stationäre Diffusion) so gilt das 1. Fick'sche Gesetz in Form von *Gleichung 1*:

$$\frac{dN}{dt} = -D * A \frac{dc}{dx} \quad \text{allgemein: } \dot{m} = -D \text{ grad } c \quad \textbf{Gleichung 1}$$

mit:

dN/dt = Teilchenstrom (Zahl der Teilchen, die pro Zeiteinheit eine bestimmte Fläche passieren)

dc/dx = Konzentrationsgradient

A = Flächeneinheit

D = spezifischer Diffusionskoeffizient

Die Größe des Diffusionskoeffizienten einer Ionenart in Wasser hängt von der Molmasse, der Beweglichkeit der Teilchen und der Temperatur ab.

Der allgemeine Fall der instationären Diffusion (die Konzentration ist eine Funktion des Ortes und der Zeit) wird durch das 2. Fick'sche Gesetz in *Gleichung 2* beschrieben:

$$\frac{dc}{dt} = -\text{div}(-D * \text{grad } c) \quad \text{Gleichung 2}$$

- dc/dx = Konzentrationsgradient
 D = spezifischer Diffusionskoeffizient
 $\text{grad } c$ = variables Konzentrationsgefälle

In der Zementmatrix wird die freie Diffusion der Ionen in den Kapillarporen durch diverse physikalische und chemische Einflüsse behindert. Deshalb unterscheiden sich die bei Auslaugtests ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten D_e von denen der freien Ionen in Wasser (D):

$$D_e = a * D \quad \text{Gleichung 3}$$

- D = freier Diffusionskoeffizient in Wasser
 D_e = effektiver Diffusionskoeffizient
 a = dimensionsloser Faktor zur Berücksichtigung des physikalischen und chemischen Rückhaltevermögens

Das physikalische Rückhaltevermögen wird durch die Gesamtporosität und die Gewundenheit der Poren (Tortuosität) beeinflusst. Das chemische Rückhaltevermögen ist abhängig vom Retentionsfaktor, der ein Maß für die Wirksamkeit der chemischen Stabilisierung ist (z. B. Ausfällungen im alkalischen Medium, Einbindung in Klinkerphasen und Hydratphasen; näheres dazu bei HOHBERG 1996).

Zur Beschreibung der Auslaugvorgänge zementgebundener Baustoffe nach dem Fick'schen Gesetz müssen folgende Randparameter gelten:

- Lösungsprozesse müssen im Vergleich zu Diffusionsprozessen schnell verlaufen
- die Proben müssen ausreichend durchfeuchtet sein
- die Salze müssen im Eluenten komplett löslich sein.

Wie bei HOHBERG 1996 beschrieben, lassen sich dann aus den Fick'schen Gesetzen die folgenden *Gleichungen 4 und 5* ableiten:

$$J = S_a \sqrt{\frac{D_e}{\pi * t}} \Rightarrow D_e = \pi * t \left(\frac{J}{S_a} \right)^2 \quad \text{Gleichung 4 und 5}$$

- J = $dN/dt * A$ = Diffusionsstromdichte der Ionen [mmol/(sm)] (Zahl der Teilchen, die pro Fläche und Zeit transportiert werden kann)
 D_e = effektiver Diffusionskoeffizient der Ionen [m²/s]
 t = Eluationszeit [s]
 S_a = Konzentration der verfügbaren Ionen im Feststoff zum Zeitpunkt $t = 0$ [mmol/m³]

Da in zementgebundenen Systemen nicht der gesamte Gehalt an Schwermetallen in löslicher Form vorliegt, muß die verfügbare Konzentration der Ionen im Feststoff erst ermittelt werden. Sie ergibt sich aus der Gesamtkonzentration und der Verfügbarkeit (GLEICHUNG 6):

$$S_a = a * S_0 \quad \text{Gleichung 6}$$

- S_0 = Gesamtgehalt [mmol/m³]
 S_a = mobilisierbare Konzentration [mmol/m³]
 a = Verfügbarkeitsfaktor

Die mobilisierbare Konzentration muß experimentell durch einen Verfügbarkeitsstest bestimmt werden, für den es bei zementgebundenen Systemen jedoch noch kein einheitliches Prüfverfahren gibt. Ein Vorschlag für ein solches Verfahren wird von DE GROOT 1997 aufgezeigt.

In praxisnahen Eluationsversuchen wird der Stofftransport J ermittelt, indem die Konzentration der einzelnen Ionenarten in den einzelnen Eluenten bestimmt werden. Die verschiedenen Freisetzungsraten werden dann nach *Gleichung 7* berechnet:

$$J_i = \sum_{i=1}^n (c_i - c_0) \frac{V}{A * t_i} \quad \text{Gleichung 7}$$

- J_i = Stofftransport [mmol/(sm)]
 c_i = Konz. der betrachteten Ionenart im Eluat [mmol/l] im i-ten Intervall
 c_0 = ursprüngliche Konz. der betrachteten Ionen [mmol/l] im Eluenten (Blindwert)
 V = Volumen des Eluenten [l]
 A = Oberfläche des Prüfkörpers [m²]
 t_i = gesamte Kontaktzeit nach dem i-ten Zyklus von Eluentenerneuerung [s]
 n = Anzahl der Zyklen

Bei der Auftragung des Logarithmus des Stofftransportes aus *Gleichung 7* gegen den Logarithmus der Zeit lassen sich, unter der Voraussetzung der Gültigkeit der Formel, aus dem Diagramm Mechanismen für die Auslaugung ableiten (siehe *Abbildung 6*). Die unterschiedlichen Steigungen stehen dabei für verschiedene Mechanismen. So führt ein lösender Angriff mit kontinuierlichem Stofftransport zu einer horizontalen Geraden ($m = 0$), ein 'wash-off' hat die Steigung $m = -1$ und ist der dominierende Auslaugmechanismus die Diffusion, so hat die Gerade eine Steigung von $m = -1/2$. Außerdem ist eine Kombination der verschiedenen Auslaugmechanismen mit einer entsprechenden Kombination der Geraden unterschiedlicher Steigung möglich.

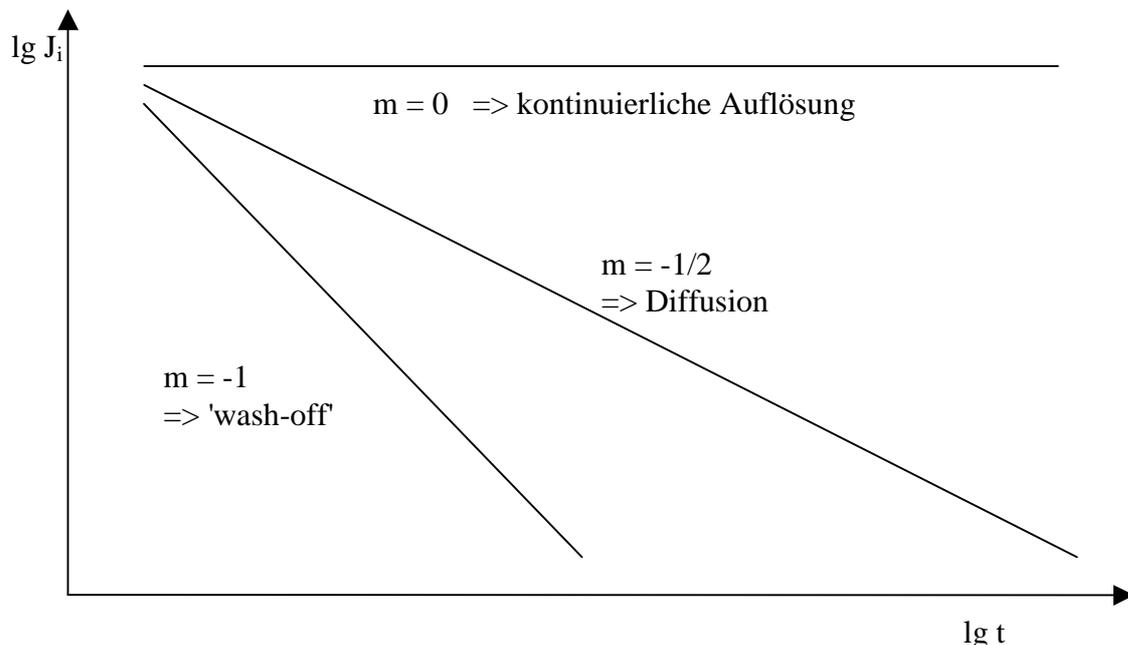


Abbildung 6: Auslaugmechanismen und Interpretation nach DE GROOT 1997

Für den Fall, daß die oben genannten Bedingungen nicht gültig sind, ist auch die Anwendung des Fick'schen Gesetzes nicht möglich. In diesen Fällen kann die Auslaugung durch die halb empirische *Gleichung 8* beschrieben werden, in der k_1 , k_2 , k_3 und k_4 empirische Konstanten sind:

$$a_n(t) = k_1 * (1 - e^{-k_2 * t}) + k_3 * t^{1/2} + k_4 * t \quad \text{Gleichung 8}$$

Der erste Term der Gleichung beschreibt die Anfangsauswaschung. Im Falle eines schnellen 'wash-off' im Vergleich zu den anderen Phänomenen reduziert sich dieser Teil auf die Konstante k_1 . Der zweite Term beinhaltet den Stofftransport durch Diffusion und der letzte Term steht für eine kontinuierliche Auflösung.

Einflußgrößen der Auslaugung

Einen besonders großen Einfluß auf die Auslaugbarkeit hat die Beschaffenheit der Matrix. Neben der Porosität und Porenstruktur, die ausschlaggebend sind für die Dichtigkeit des Baustoffs, spielen auch der Hydratationsgrad und das Alter des Baustoffs sowie die Carbonatisierung oder andere Angriffe eine Rolle.

Die Einflußfaktoren auf die Porosität und Porenstruktur sind vielfältig. Die wichtigsten sind:

- Wasser/Zement-Wert
- Verdichtung und Nachbehandlung
- Hydratationsgrad
- verwendete Zusatzmittel (z. B. Luftporenbildner oder Entschäumer)

- Art und Menge des Bindemittels
- Kornverteilung des verwendeten Zuschlags

Natürlich hat auch die Art des Auslaugverfahrens mit seinen Randparametern einen erhebliche Einfluß auf die Auslaugbarkeit. Wesentliche Faktoren sind dabei:

- Art des angewandten Prüfverfahrens
- Korngröße des Prüfgutes bzw. Prüfkörpergröße
- Flüssigkeit/Feststoff-Verhältnis (=L/S-Wert)
- pH-Wert des Eluenten
- Zusammensetzung des Eluenten
- Temperatur
- Eluationsdauer

2.5.4 Auslaugverfahren im Überblick

Die Anforderungen an ein Auslaugverfahren sind je nach Betestung einer der drei Gebrauchsphasen sehr unterschiedlich. In den folgenden Kapiteln sollen für jede der drei Gebrauchsphasen verschiedene Alternativen vorgestellt und diskutiert werden.

2.5.4.1 Bauphase

Während der Bauphase, in der der Zement mit Wasser, Zuschlag und evtl. anderen Zusatzmitteln gemischt wird, findet streng genommen keine wirkliche Auslaugung statt, sondern eher eine Auswaschung. Da hier jedoch noch ein plastischer Baustoff vorliegt, bei dem viele der Inhaltsstoffe kurzzeitig in gelöster Form und somit sehr mobil vorliegen und je nach Verwendung ein direkter Kontakt zum Verarbeiter auftreten kann, wurde diese Phase mit in die Untersuchungen einbezogen.

Unter ungünstigen Umständen kann es zwar auch während der Bauphase zu direkten Auslaugungen kommen, dies dürfte jedoch eher die Ausnahme als die Regel sein. Wichtiger ist hingegen der Gehalt an gelösten Stoffen im Anmachwasser (nach dem Mischen von Wasser und Zement), da dieses mit der Haut der verarbeitenden Personen in Kontakt kommen kann. Zwar sollte ein solcher Hautkontakt schon wegen der bekannten und notwendigen Alkalinität des zementgebundenen Baustoffes nicht die Regel sein, ein gelegentlicher Hautkontakt läßt sich dennoch nicht vollständig vermeiden. In diesem Zusammenhang ist besonders auf die 'Kontaktdermatitis' (auch als Maurerkrätze oder allergisches Zementekzem bezeichnet) hinzuweisen. Diese allergische Hauterkrankung wird durch Sensibilisierung gegenüber Chrom(VI)-Verbindungen im Zement verursacht. Bei dem Begriff Maurerkrätze wird jedoch häufig nicht zwischen allergischen (durch Chrom(VI) verursachten) und

irritativen (durch die Alkalinität des Zementes und Verletzungen durch Zuschlag) Erkrankungen unterschieden [RÜHL 1995].

Durch den dauernden Kontakt mit Chrom(VI)-Ionen gelangen diese durch die Haut in den Körper. Chrom(VI) wird dabei zum Chrom(III) reduziert, dem sogenannten Hapten. Dieses bildet wiederum zusammen mit einem körpereigenen Protein ein Antigen, das für die Sensibilisierung verantwortlich ist. Die Sensibilisierung hängt ab von der Chromatkonzentration und der Expositionsdauer [RÜHL 1995]. Durch Handschuhe können zwar die allergischen Zementekzeme verhindert werden, bei den irritativen Erkrankungen reichen hingegen nach erfolgter Sensibilisierung schon geringe Spuren für einen erneuten Ausbruch der Krankheit aus. Eine wirksame Vorsorge bietet nur die Reduktion des Chromatanteils im Zement. Dabei kommt speziell Eisen(II)-sulfat zum Einsatz; hierdurch wird Chrom(VI) zum unschädlichen Chrom(III) reduziert. Es muß dabei nicht die gesamte Zementproduktion mit Eisen(II)-sulfat versetzt werden, sondern nur der Teil, bei dem die Verarbeitung nicht ausschließlich maschinell durchgeführt wird (in erster Linie Sackware). Untersuchungen in den skandinavischen Ländern belegen einen deutlichen Rückgang der zementbedingten Chromatsensibilisierung nach der Einführung chromatarmer Zemente (lösliches Chromat <2 ppm). Vor der Einführung chromatarmer Zemente ermittelten die Berufsgenossenschaften der Bauwirtschaft bei den in Deutschland erhältlichen Portlandzementen Chromatgehalte zwischen 3 und 35 ppm [RÜHL 1995]. Diese Werte dürften zumindest für Sackware ab ca. Mitte 1999 deutlich niedriger liegen, da in Deutschland nach einer freiwilligen Vereinbarung der Zementindustrie allen als Sackware vertriebenen Zementen Eisen(II)-sulfat zugesetzt werden soll.

Die Bestimmung der wasserlöslichen Chrom(VI)-Verbindungen in Zementen erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift aus dem Anhang der TRGS 613 (Technische Regeln für Gefahrstoffe). Die dort beschriebene photometrische Chromatbestimmung in Eluatwässriger Zementsuspensionen wurde durch die Messung mit der Graphitrohr-AAS ersetzt. Die genaue Durchführung wird in *Kapitel 7.2 Durchführung der Auslaugtests* beschrieben.

2.5.4.2 Nutzungsphase sowie Abbruch- und Recyclingphase

In diesem Kapitel werden die beiden Phasen der Nutzung sowie des Abbruchs und des Recyclings zusammengefaßt, da hier jeweils der ausgehärtete Baustoff vorliegt. Es liegt auch kein Unterschied beim Auslaugmechanismus vor und auch bei den heute gängigen Auslaugtests wird nicht immer klar zwischen diesen beiden Phasen differenziert. Deshalb ist eine gemeinsame Beschreibung sinnvoll.

Die Nutzungsphase des Baustoffes ist die längste und wichtigste Gebrauchsphase. Die möglichen Formen der Nutzung können dabei sehr unterschiedlich sein und dementsprechend unterscheiden sich auch die Umwelteinflüsse auf den Baustoff. Somit ist es auch sehr

schwierig, ein einheitliches Verfahren zur Beurteilung der Umweltverträglichkeit für diese Nutzungsphase zu erstellen. Dennoch wurden intensive Bemühungen unternommen, ein solches Verfahren zu entwickeln.

Der Unterschied der Gebrauchsphase zur Abbruch- und Recyclingphase ist, daß in der letzten Phase der Baustoff mit einer erheblich höheren Oberfläche vorliegt und damit eine größere Angriffsfläche für die Auslaugung bietet. Dies hat Einfluß auf die Wahl eines praxisrelevanten Auslaugverfahrens.

Schütteltests

Bei den Schütteltests (batch-test) wird das meist stark zerkleinerte Probenmaterial mit dem Eluenten versetzt und über eine vorgegebene Zeit gerührt oder geschüttelt. Bei diesen Tests lassen sich eine Reihe von Parametern ändern:

- Flüssigkeit/Feststoff-Verhältnis (L/S-Wert)
- Eluent (Zusammensetzung, pH-Wert etc.)
- Korngröße des zu eluierenden Materials
- Eluationsdauer
- Bewegungsart (schütteln, rühren)

Es sind eine ganze Reihe von Schütteltests im Einsatz, deren Ergebnisse nicht miteinander vergleichbar sind. Da das Probenmaterial in den meisten Fällen zerkleinert wird, sind diese Tests in erster Linie für Auslaugtests in der Abbruch- und Recyclingphase geeignet. In Deutschland wird in diesem Bereich meist ein Schütteltest nach DIN 38414 S-4 (kurz DEV-S4) eingesetzt. Wegen seiner starken Verbreitung und der einfachen und zweckmäßigen Durchführung wurde dieser Test auch für die Durchführung der eigenen Arbeiten verwendet. Die genaue Durchführung wird in *Kapitel 7.2 Durchführung der Auslaugtests* beschrieben.

Auf die Durchführung der anderen Schütteltests soll hier nicht eingegangen werden; Einzelheiten darüber sind z. B. bei HOHBERG 1996 oder DE GROOT 1997 nachzulesen.

Säulentests

Säulentests sind in der Praxis ein allgemein gängiges Verfahren und werden häufig für die Überprüfung der Deponierbarkeit oder für die Verwendbarkeit im Straßenbau eingesetzt. Dabei kommen sowohl stückige als auch feinkörnige Materialien, nicht jedoch kompakte Festkörper zum Einsatz. Bei den üblichen Verfahren wird das Prüfgut in Säulen unterschiedlicher Abmessung eingebracht und mit dem Eluenten in Kontakt gebracht. Dabei werden die folgenden Verfahren unterschieden:

- *Überregnen/Percolation*: die Eluationsflüssigkeit fließt von oben nach unten und wird unterhalb der Säule aufgefangen; beliebige Variationen der Beregnungsintervalle sind möglich

- *Inverse Säulenelution*: die Eluationsflüssigkeit wird von unten durch das Material gepumpt und durch einen Überlauf abgeleitet
- *Statische Elution*: die Säule wird mit Eluationsflüssigkeit gefüllt und erst zum Ende des Elutionsversuches das Eluat aufgefangen

Bei den angegebenen Verfahren lassen sich außerdem die L/S-Verhältnisse, die Beschickungsdauer und die Zusammensetzung des Eluenten variieren. Bei den Säulentests lassen sich innerhalb kurzer Zeit L/S-Verhältnisse simulieren, wie sie in der Praxis erst nach Jahren oder gar Jahrzehnten auftreten. In Untersuchungen hat sich gezeigt, daß die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wegen des nicht automatisierbaren Einbringens der Proben in die Säule relativ schlecht ist.

Standtests

Standtests werden in der Regel an kompakten Probekörpern durchgeführt. Diese sollten so bemessen sein, daß die Konzentration im Innern der zu untersuchenden Stoffe während der Auslaugperiode als konstant angenommen werden kann. Die Probekörper sind während des Zeitraums der Auslaugung vollständig von der Eluationsflüssigkeit umgeben. Es gibt zahlreiche Varianten des Verfahrens, die sich beispielsweise darin unterscheiden, ob die Eluationsflüssigkeit während der Prüfdauer gewechselt wird oder nicht, und/oder ob die Auslaugung statisch oder dynamisch (mit Bewegung der Eluationsflüssigkeit durch Rühren oder Pumpen) durchgeführt wird. Wie bei den anderen Auslaugtests lassen sich auch die Randparameter wie L/S-Verhältnis, Art des Eluenten usw. in weitem Rahmen variieren.

Einen genormten Standtest gibt es bereits in Österreich und den Niederlanden. Ein länderübergreifender Standtest wurde in einem EU-Projekt entwickelt und mehrfach darüber berichtet [DE GROOT 1997, HOHBERG 1996, SCHIEBL 1995, SCHIEBL 1999]. Der bei diesen Arbeiten entwickelte Standtest wird voraussichtlich die Grundlage für geplante EU-Richtlinien oder EU-Gesetzgebungen. Aufgrund der zu erwartenden Verbreitung dieses vereinheitlichten 'EU-Standtests' wurde dieses Verfahren auch als Grundlage für die vorliegende Arbeit verwendet. Die umfassende Beschreibung des Verfahrens ist bei DE GROOT 1997 nachzulesen. Eine Kurzfassung des für diese Arbeit angepaßten Standtests findet sich im *Kapitel 7.2 Durchführung der Auslaugtests*.

Es sollen der Vollständigkeit halber noch zwei weitere Verfahren vorgestellt werden, die von vornherein wegen des enormen technischen und materiellen Aufwandes für die Untersuchungen nicht in Betracht gezogen wurden. Sie dienen in erster Linie der Anpassung von einfacher durchzuführenden Verfahren an die Praxis.

Durchströmungszelle nach Breitenbücher

Die Durchströmungszelle nach Breitenbücher ist in der *Abbildung 7* schematisch dargestellt. Als Proben dienen hier Scheiben, die aus Bohrkernen gesägt werden. Jede zweite von ihnen

enthält ein Loch, so daß das Wasser den in *Abbildung 7* gezeigten mäanderförmigen Weg durch die Zelle hindurchströmt. Das Eluat wird auf der Unterseite aufgefangen. Eine nähere Beschreibung des Verfahrens findet sich bei BREITENBÜCHER 1992.

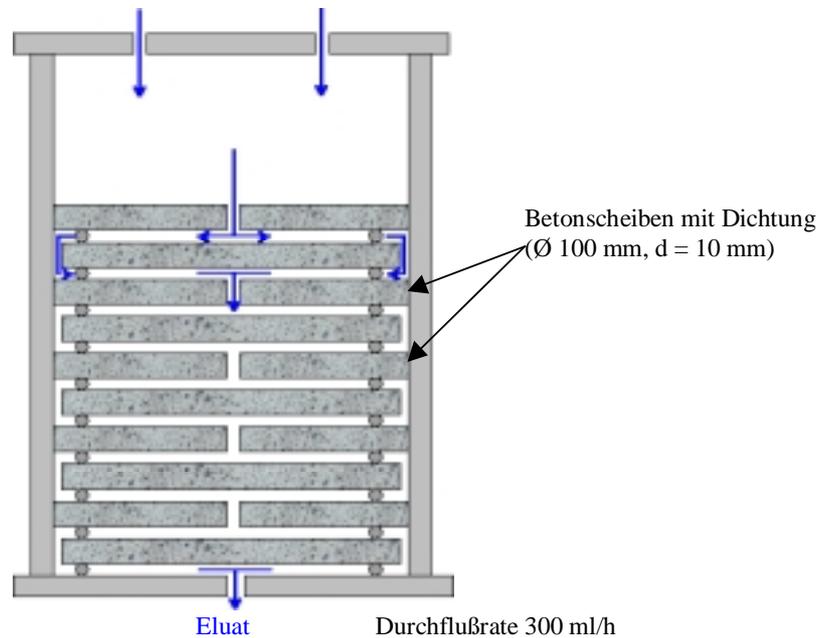


Abbildung 7: Schematische Darstellung einer Durchströmungszelle nach BREITENBÜCHER 1992

Auslaugung großformatiger Betonteile

Bei diesem Verfahren, das von BREITENBÜCHER 1994 beschrieben wird, strömt Wasser an der Rückseite einer großformatigen Betonplatte (Abmessungen ca. 50 cm * 70 cm * 5 cm) entlang und wird dann abgeleitet. Der Versuchsaufbau ist in *Abbildung 8* schematisch wiedergegeben. Abhängig von der Fließgeschwindigkeit des Wassers werden zu unterschiedlichen Zeiten Proben beim Überlauf entnommen und auf die betreffenden Ionen analysiert.

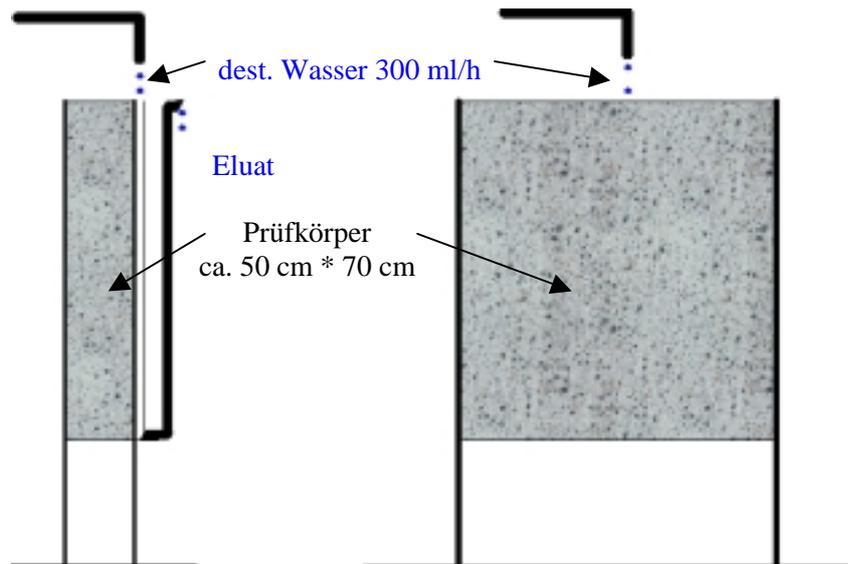


Abbildung 8: Schematische Darstellung einer Auslaugprüfeinrichtung für Betonbauteile nach BREITENBÜCHER 1994

2.6 Auswahl von Auslaugverfahren

Aus einer Großzahl unterschiedlicher Verfahren wurden für diese Arbeit drei ausgewählt, bei denen ein Kompromiß zwischen deren Verbreitung, dem technischen Aufwand der Durchführung und der Praxisnähe gemacht wurde. In dem ersten Testverfahren wird die Auswaschung von Schwermetallen aus den Zementen bestimmt (in Anlehnung an die Technischen Regeln für Gefahrstoffe 613), wodurch die möglichen Auswirkungen in der Bauphase abgeschätzt werden können. Mit dem Standtest wird die Auslaugung aus Zementmörteln unter praxisnahen Bedingungen untersucht, um damit eine Bewertung zur Auswirkung der Auslaugung auf die Nutzungsphase zu geben. Die Daten aus dem Schütteltest nach DIN 38414 Teil 4 dienen zur Beurteilung der Auslaugung des zerkleinerten Baustoffes (Abbruch- und Recyclingphase) und können gleichzeitig auch eingeschränkt als Verfügbarkeitstest angesehen werden.

3 Untersuchungsmethoden

3.1 Chemische Charakterisierung

Ein Teil der angegebenen Daten zur chemischen Zusammensetzung von Rohstoffen basiert auf den Angaben der Hersteller. Die analytischen Methoden für weitere Kenndaten werden nachfolgend beschrieben.

3.1.1 Röntgenfluoreszenzspektroskopie

Die chemische Zusammensetzung der Haupt- und Nebenbestandteile der Betriebsrohmehle und einiger Klinker wurde mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektroskopie (RFA) bestimmt. Die Hauptbestandteile wurden dabei nach der Pulverbettmethode bestimmt, die Nebenbestandteile wie z. B. Magnesium und Sulfat nach einem 'semiquantitativen' Verfahren aus Schmelztabletten. Durchgeführt wurden die Untersuchungen bei der Heidelberger Zement AG in Leimen.

3.1.2 Röntgenbeugungsanalyse

Die Rohstoffe, sowie die reinen Klinkerphasen und Klinker und einige ihrer Hydratationsprodukte wurden mit einem Röntgendiffraktometer D 500 (Cu-K $_{\alpha 1,2}$, Nickel-Filter, Hersteller: Siemens AG) untersucht. Die Generatorspannung betrug 40 kV bei einem Röhrenstrom von 30 mA. Die Proben wurden auf eine Korngröße < 63 μm gemahlen und im Winkelbereich zwischen 3 bis 65 $^{\circ} 2\theta$ mit einer Goniometergeschwindigkeit von 1,2 $^{\circ}/\text{min}$ gemessen. Die Auswertung erfolgte mit einer speziellen Software auf dem PC, die auch einen Vergleich der röntgendiffraktometrischen Interferenzen mit bekannten Verbindungen zuließ. Die Rietveld-Berechnungen an den gemessenen Diffraktogrammen wurden von Dr. Jürgen Neubauer an der Universität Erlangen mit einer speziell an die Erfordernisse der Phasenanalyse in Klinkern angepaßten Software durchgeführt.

3.1.3 Atomabsorptionsspektroskopie

Die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) diente zur Bestimmung der Schwermetallgehalte in den Rohstoffen, den dotierten reinen Phasen und Klinkern sowie in den Eluatn der Auslaugversuche. Für die Analytik stand ein Gerät vom Typ AA 1100 B (Hersteller: Perkin-Elmer) mit einer Graphitrohreinheit (Typ HGA 700) und automatischem Probenwechsler

(Typ AS 70) zur Verfügung. Alternativ war auch der Betrieb mit der Flammen-AAS möglich. Feststoffe wurden zur Analyse mit einem Gemisch aus Salpetersäure (64 M.-%, suprapur), Flußsäure (40 M.-%, suprapur) und kaltgesättigter Borsäure aufgeschlossen. Die Aufschlüsse wurden überwiegend in PTFE-Flaschen bei 80 °C (14 h) durchgeführt, für Vergleichsuntersuchungen teilweise auch in Druckbomben (mit Tefloneinsätzen) bei 140 °C (6 h). Die auf 100 ml aufgefüllten Aufschlußlösungen wurden mit Hilfe eines Druckfiltersystems mit Cellulose-Acetat-Filter (0,45 µm Porengröße) von feineren Partikeln befreit. Die erforderlichen Verdünnungen wurden durch Probemessungen bestimmt, so daß die Konzentrationen im Eichbereich der AAS lagen. Die chrom- und nickelhaltigen Aufschlußlösungen wurden mit der Graphitrohr-AAS analysiert, die zinkhaltigen Aufschlußlösungen mit der Flammen-AAS. Wegen der niedrigen Schwermetallkonzentrationen wurde bei den Eluaten nur die empfindlichere Graphitrohrtechnik verwendet. In *Tabelle 7* sind die Eichbereiche der verschiedenen Verfahren aufgeführt.

Tabelle 7: Atomisierungstechnik und Eichbereich der AAS-Messungen

Element	Atomisierung	Eichbereich [ppb]	Nachweisgrenze (ca. [ppb])
Chrom	Graphitrohr	2 – 17	0,5
Nickel	Graphitrohr	12 – 65	3
Zink	Flamme	500 – 3000	100
Zink	Graphitrohr	1 – 5	0,3*

* sehr störungsempfindlich (Matrixeffekte)

Zur Optimierung der Schwermetallanalyse wurden in Anlehnung an VDZ 1993 die Ofenprogramme für jedes Element sowie weitere Geräteparameter optimiert. Die wichtigsten Parameter sind im Anhang in *Tabelle 44* aufgeführt.

Bei der Bestimmung des Schwermetallgehaltes in Feststoffen wurden jeweils zwei Aufschlüsse hergestellt, von denen dann jeweils eine Dreifachbestimmung durchgeführt wurde. Bei den Eluaten wurden jeweils Doppelbestimmungen durchgeführt. Die in *Tabelle 7* aufgeführten Nachweisgrenzen beziehen sich auf stark verdünnte Lösungen, in denen die Fremdionenanteile sehr gering sind. Bei der Analyse von unverdünnten Lösungen kann es hingegen zu starken Untergrundeffekten durch andere Lösungsbestandteile kommen, wodurch die Nachweisgrenze erheblich höher liegen kann.

3.1.4 Ionenchromatographie

Der quantitative Nachweis der Anionen in den Eluaten erfolgte mit Hilfe eines Ionenchromatographen (IC) vom Typ DX 100 (Hersteller: Dionex).

3.1.5 Freikalkbestimmung

Die Bestimmung des Freikalkes in Klinkern und reinen Klinkerphasen bzw. die des Portlandits in Hydratationsprodukten erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von FRANKE 1941. Als Lösungsmittel wurde Isopropanol verwendet, die Titration erfolgte mit 0,1 %-iger Salzsäure gegen Bromphenolblau.

3.1.6 Wärmeflußkalorimetrie

Zur Bestimmung des Hydrationsverhaltens der Bindemittel direkt nach dem Kontakt mit Wasser bis zu etwa zwei Tagen wurde das Wärmeflußkalorimeter Toni CAL (Hersteller: Toni Technik) verwendet. Bei diesem Typ von Wärmeflußkalorimeter werden Bindemittel und Wasser vor dem Zusammenbringen im Gerät thermostatisiert. Dies hat den Vorteil, daß nach dem Zusammenbringen von Probe und Wasser direkt die Wärmeentwicklung der Hydratation bestimmt werden kann.

Die Hydratation der Proben wurde bei 25 °C durchgeführt. Es wurden jeweils 5,00 g Feststoff in ein Reagenzglas gegeben und gleichmäßig verdichtet. Das Wasser (2,50 g; W/B= 0,5) wurde in eine Spritze mit aufgesetzter Kanüle gegeben und gemeinsam mit dem Reagenzglas zur Thermostatisierung in den Probenraum des Wärmeflußkalorimeters eingesetzt. Nach dem Temperatenausgleich (ca. 3 h) wurde die Datenaufnahme gestartet und das Wasser in das Reaktionsgefäß mit der Probe eingespritzt. Je nach Intensität und Dauer des Hydratationsverlaufes wurden die Hydratationsdaten über mehrere Stunden bis Tage aufgezeichnet.

3.2 Physikalisch-Technische Charakterisierung

3.2.1 Dichtebestimmung

Die Dichtebestimmung der Proben erfolgte mit einem Helium-Pyknometer vom Typ AccuPyc 1330 (Hersteller: Micromeritics).

3.2.2 Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Blaine

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Blaine erfolgte nach dem Luftdurchlässigkeitsverfahren nach DIN EN 196 Teil 4 (Blaine Bestimmung). Bei dem Verfahren wurden die zuvor mit dem Helium-Pyknometer ermittelten Dichten zugrunde gelegt.

3.2.3 Lasergranulometrie

Die Untersuchungen zur Partikelgrößenverteilung wurden mit Hilfe eines Lasergranulometers vom Typ Helos (Hersteller: Sympatec) durchgeführt. Die Verteilung der Partikelgrößen im Bereich 0,5-175 μm wurde im Naßdispergiersystem Sucell 12CL unter Verwendung von Isopropanol als Dispergierflüssigkeit durchgeführt. Die Methode beruht auf der Streuung von Laserlicht an dispergierten Partikeln, bei dem ein Fraunhofersches Beugungsbild entsteht [HEUER 1984].

Nach Untersuchungen von FRIAS 1991 stellt die Lasergranulometrie ein alternatives Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche neben dem Verfahren nach Blaine dar. Da die Meßzeiten deutlich kürzer sind und die Reproduzierbarkeit höher ist, wurde bei der Aufmahlung auf eine bestimmte Mahlfeinheit immer das Verfahren der Lasergranulometrie herangezogen.

3.2.4 Quecksilber-Druckporosimetrie

Die Ermittlung des Porengefüges von PZ-Klinkern wurde mit Hilfe der Quecksilber-Druckporosimetrie durchgeführt. Verwendet wurde ein Gerät vom Typ Autopore 9220 (Hersteller: Micromeritics). Als Proben wurde Klinkerbruch bzw. Klinkerbruchstücke der Siebfraktion 2-4 mm verwendet.

Grundlage dieses Verfahrens ist die Kapillardepression des Quecksilbers. Durch diese nicht benetzende Eigenschaft des Quecksilbers muß Druck aufgewendet werden, um Quecksilber in die Poren poröser Materialien zu pressen. Je geringer der Durchmesser der zu füllenden Poren ist, um so mehr Druck muß aufgewendet werden. Vom Gerät werden verschiedene Druckpunkte angefahren und die jeweils eingepreßte Menge Quecksilber erfaßt. Die Auswertung erfolgt auf Grundlage der Gleichung von WASHBURN 1921. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt graphisch als logarithmische Porenradienverteilung oder tabellarisch in Anlehnung an eine Unterteilung nach ROMBERG 1978.

3.2.5 Auflichtmikroskopie

Zur qualitativen und quantitativen Phasenbestimmung der Klinkerphasen wurde Klinkerbruch der Sieblinie 2-4 mm in Epoxidharz eingebettet und diese Proben geschliffen und poliert. Um die Phasen unter dem Lichtmikroskop besser unterscheiden zu können, wurden die polierten Klinkeranschliffe oberflächlich angeätzt. Dazu wurde der Klinkeranschliff für mehrere Sekunden in einer Rotationsbewegung über eine wäßrige HF-Lösung gehalten [VDZ 1965, Märten 1995]. Die Ätzintensität wurde unter dem Mikroskop begutachtet und die Ätzung so lange wiederholt, bis sich die Klinkerphasen gut voneinander unterscheiden ließen. Die

eigentliche Auszählung der Klinkerphasen erfolgte mit Hilfe der Bildanalyse, bei der eine Kamera das Bild des Auflichtmikroskops auf einen Bildschirm überträgt. Die verschiedenen Klinkerphasen können anhand ihrer Form und Farbe voneinander unterschieden werden. Bei den Proben wurden jeweils mindestens 4000 Punkte ausgezählt. Die so erhaltenen Volumenanteile der Klinkerphasen wurden über die Dichten der jeweiligen Phasen auf die Massenanteile umgerechnet.

3.2.6 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgen-Spektroskopie

Proben von hydratisierten Zementen und Reinphasen wurden mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskopes (REM) auf ihre Gefügebildung hin untersucht. Verwendet wurde dabei ein Rasterelektronenmikroskop vom Typ XL30 (Hersteller: Philips). Zur Bestimmung der Elementverteilung in den verschiedenen Klinkerphasen wurden auch Klinkeranschliffe mit dem REM untersucht. Die energiedispersive Röntgen-Spektroskopie (EDRS, EDS oder EDX) wurde mit einem Gerät der Firma EDAX durchgeführt. Vor dem Einschleusen in die Probenkammer wurden die Proben jeweils mit Kohlenstoff bedampft; Proben, die nicht für die Elementanalyse vorgesehen waren, wurden teilweise auch mit Gold besputtert. Während der Untersuchung mit der EDX wurden die Proben auf ca. $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, um eine zu starke Aufheizung und Zersetzung der Probe zu verhindern.

3.2.7 Bestimmung der Druck- und Biegezugfestigkeit

Die Bestimmung der Druckfestigkeit β_D und Biegezugfestigkeit β_{BZ} erfolgte in Anlehnung an die DIN EN 196 Teil 1. Dabei wurden Mörtelprismen der Abmessung $1,5 * 1,5 * 6,0\text{ cm}^3$ verwendet. Die Messungen wurden mit einer hydraulischen Prüfpresse vom Typ Toni Comp III (Hersteller: RK Toni Technik) durchgeführt. Für die Bestimmung der Biegezugfestigkeit wurden jeweils drei ganze Prismen verwendet, für die Druckfestigkeit die sechs Prismenhälften.

3.2.8 Bestimmung des dynamischen Elastizitätsmoduls

Die Bestimmung des dynamischen Elastizitätsmoduls E_{dyn} wurde nach dem Resonanzverfahren nach KOTTAS 1964 durchgeführt. Die Messung erfolgte mit einem Meßgerät vom Typ DIGI EG-2 (Hersteller: Labek).

3.2.9 Bestimmung des Ansteifungsverhaltens

Zur Prüfung des Ansteifungsverhaltens wurden die Zementleime in konische Prüfringe mit einem oberen Durchmesser von 65 mm und einer Höhe von 40 mm gegeben. Durchgeführt wurden die Messungen mit einem Penetrometer vom Typ PNR 6 (Hersteller: SUR). Der Nadeldurchmesser betrug 3 mm, das Gewicht der Nadel 52 g und gemessen wurde bei 20 °C. Zwischen den Messungen wurde die Probe durch Überstülpen eines Gefäßes mit einem nassen Tuch vor dem Austrocknen geschützt.

4 Rohstoffe und Probenherstellung

Die genaue Zusammensetzung und Feinheit der Rohstoffe hat einen bedeutenden Einfluß auf das Reaktionsverhalten während der Klinkerherstellung und auch auf das Reaktionsverhalten der daraus hergestellten Zemente. Auch die Art der Probenpräparation beeinflusst diese Parameter. Deshalb sollen im folgenden die Rohstoffe genauer charakterisiert werden.

4.1 Reine Klinkerphasen

4.1.1 Rohstoffe

Für die Herstellung der reinen Klinkerphasen C_3S , C_3A und C_4AF wurden die folgenden Ausgangssubstanzen verwendet:

- Al_2O_3 der Firma Merck, > 99 M.-%, Korngröße zwischen 63-200 μm
- $CaCO_3$ der Firma Merck, 99,0 – 100,5 M.-%, Schwermetalle < 0,001 M.-%
- Fe_2O_3 der Firma Fluka, > 97 M.-%
- SiO_2 der Firma Fluka, > 99 M.-%, Ni+Zn < 0,005 M.-%

Die Dotierung mit den Schwermetallen Chrom, Nickel und Zink erfolgte in Form ihrer Oxide. Um eine bessere Homogenität und eine höhere Reaktivität zu erhalten, wurden die Schwermetalloxide z. T. nachgemahlen. Die eingesetzten Schwermetalloxide sind wie folgt zu charakterisieren (Feinheit nach Lasergranulometrie):

- Cr_2O_3 der Firma Alfa, Reinheit mind. 99 M.-%, Feinheit 11060 cm^2/g
- NiO der Firma Aldrich, Reinheit mind. 99 M.-%, Feinheit 7060 cm^2/g
- ZnO der Firma Merck, Reinheit mind. 99 M.-%, Feinheit 7990 cm^2/g

4.1.2 Herstellung der reinen und dotierten Klinkerphasen

Vor der Herstellung der dotierten Klinkerphasen wurde jeweils eine größere Menge an reinen Klinkerphasen und beim C_3S auch eine größere Menge an C_3S mit erhöhtem Freikalkgehalt hergestellt. Die dafür günstigsten Bedingungen wie Brenntemperatur und –zeit sowie die Anzahl an Zwischenmahlungen und Wiederholungsbränden wurde in einer Vorversuchsreihe ermittelt.

Die Brände wurden in Schalen aus einer diffusionsgehärteten Platin-Rhodium-Legierung in einem elektrisch beheizten Hochtemperaturofen vom Typ LHT 16R (Hersteller: Nabertherm) durchgeführt.

Tricalciumsilicat

Beim ersten Brand wurde das stöchiometrisch aus Calciumcarbonat (CaCO_3) und Quarz (SiO_2) zusammengesetzte Rohmehl zwei Stunden bei $1520\text{ }^\circ\text{C}$ entsäuert und gebrannt. Nach jeweiliger Mahlung auf $< 125\text{ }\mu\text{m}$ waren drei weitere Brände von je zwölf Stunden bei $1520\text{ }^\circ\text{C}$ nötig, um den Gehalt an freiem CaO auf $< 0,5\text{ M.-%}$ abzusenken. Nach dem fünften Brand wurden die Schwermetalle den reinen Phase zugesetzt und zuerst im Achatmörser und später in einem Intensivmischer homogenisiert. Wie die Proben mit Schwermetallen wurde auch eine Nullprobe zwei weiteren Bränden unterzogen. Nach jedem Brand wurden die Proben an der Luft abgekühlt.

Neben dem stöchiometrisch zusammengesetzten C_3S wurde auch C_3S mit einem erhöhten Freikalkgehalt hergestellt. Der angestrebte Freikalkgehalt lag bei $1,0\text{ M.-%}$. Die Herstellung verlief wie bei der stöchiometrisch hergestellten Phase. *Tabelle 8* zeigt die Entwicklung des Freikalkgehaltes mit fortschreitender Brenndauer bei den beiden C_3S -Proben.

Auffällig war, daß die Proben mit höheren Schwermetallgehalten sich nach dem Brennen wesentlich schlechter aus den Platinschalen lösten, als die Nullprobe. Die Ursache dafür liegt im besseren Sinterverhalten der Mischungen, was auch dazu führt, daß die Probenbruchstücke nach dem Abkühlen fester und kompakter sind. Den größten Einfluß auf das Sinterverhalten hatte Zink. C_3S mit $5,0\text{ M.-%}$ Zink führte zu starkem Sintern, aber auch schon $2,5\text{ M.-%}$ Zink bewirkten ein besseres Sinterverhalten als beim reinen C_3S , während sich Chrom und Nickel nicht spürbar auf das Sinterverhalten auswirkten.

Tabelle 8: Brenndauern (bei $1520\text{ }^\circ\text{C}$) und Freikalkgehalte in den C_3S -Proben

Brand (Dauer in h)	Freikalkgehalt in M.-% Stöchiometrisches C_3S	Freikalkgehalt in M.-% C_3S mit erhöhtem CaO-Gehalt
1 (2)	14,44	15,00
2 (12)	1,97	2,10
3 (12)	0,50	1,32
4 (12)*	0,45	1,18
5 (6) #	0,33	1,11
6 (6) #	0,32	1,11

* Ausgangssubstanz für Schwermetallzugabe;

Vergleichsproben zu den schwermetallhaltigen Mischungen

Tricalciumaluminat

Die Vorgehensweise zur Herstellung von reinem C_3A entspricht der von C_3S , jedoch mit veränderten Brennzeiten und -temperaturen. Ohne Schwermetalle lag die Herstellungstemperatur bei $1450\text{ }^\circ\text{C}$, die jeweilige Brenndauer ist in *Tabelle 9* angegeben, der auch die Freikalkgehalte zu entnehmen sind. Schon nach drei Bränden war kein Freikalk mehr

in den Proben festzustellen. Die beiden letzten Brände wurden wieder parallel zu den schwermetallhaltigen Proben durchgeführt, wobei die Brenntemperatur jedoch nur 1400°C betrug, da bei höheren Temperaturen die Proben mit Schwermetallen so stark sinterten, daß sie sich kaum aus den Platintiegeln lösten.

Tabelle 9: Brenndauern und Freikalkgehalte in den C₃A-Proben

Brand (Dauer in h)	Freikalkgehalt in M.-% stöchiometrisches C₃A
1 (18)	1,10
2 (24)	0,23
3 (24)*	0,02
4 (3) [#]	0,00
5 (3) [#]	0,00

* Ausgangssubstanz für Schwermetallzugabe;

[#] Vergleichspr. zu schwermetalldotierten. Mischungen 1400°C, alle anderen Proben 1450°C

Der reinen Klinkerphase wurde nach dem dritten Brand die Schwermetalloxide in den gewünschten Konzentrationen zugegeben. Die Mischungen wurden zweimal mit einer Zwischenmahlung bei 1400°C gebrannt und nach jedem Brand eine Freikalkanalyse und ein Röntgendiffraktogramm angefertigt.

Wie auch beim C₄AF zu beobachten war, sinterten die Proben mit hohen Schwermetallgehalten stärker als die Nullprobe. Am stärksten war dabei wieder die Wirkung von Zink. Nickel verbesserte das Sintern geringfügig, Chrom hatte wie beim C₄AF und C₃S keinen Einfluß auf das Sintern.

Tetracalciumaluminatferrat

Auch die Herstellung von C₄AF erfolgte nach dem bisher vorgestellten Schema zur Synthetisierung reiner Klinkerphasen. Für einen Freikalkgehalt <0,35 M.-% waren drei Brände von sechs Stunden bei 1320°C notwendig. Die Freikalkgehalte sind *Tabelle 10* zu entnehmen, wobei die zwei letzten Brände zur Herstellung der Nullproben dienten und parallel zu den schwermetallhaltigen Proben durchgeführt wurden.

Tabelle 10 ist zu entnehmen, daß die Zugabe von zusätzlichem 1,0 M.-% CaO nach dem Brennen nicht zu einem höheren Freikalkgehalt führt. Dies liegt daran, daß die Verbindung C₄AF nur ein Zwischenglied in der Mischkristallreihe von C₂F über C₄AF bis hin zur formalen Verbindung C₂A ist (siehe *Kapitel 2.1.4 Ferratphase*). Ein Überschuß an CaO führt teilweise zur Bildung von C₃A. Bei einem sehr großen Überschuß an CaO im C₄AF reagiert jedoch nach TAYLOR 1990 nur ein geringer Teil des CaO zum C₃A, da sich beim Abkühlen

sehr schnell eine Schutzschicht aus C_3A um das CaO legt und somit an einer weiteren Reaktion hindert.

Tabelle 10: Brenndauern und Freikalkgehalte in den C_4AF -Proben

Brand (Dauer in h)	Freikalkgehalt in M.-% stöchiometrisches C_4AF	Freikalkgehalt in M.-% C_4AF mit erhöhtem CaO -Gehalt (zusätzlich 1,0 M.-% CaO)
1 (6)	5,71	6,50
2 (6)	1,26	0,34
3 (6)*	0,35	0,07
4 (3) [#]	0,04	n. b.
5 (3) [#]	0,03	n. b.

n. b.= nicht bestimmt

* Ausgangssubstanz für Schwermetallzugabe;

[#] Vergleichsproben zu den schwermetallhaltigen Mischungen

Durch die Zugabe der Schwermetalle verändert sich auch der Schmelzpunkt der Mischungen, was sich wiederum auf das Sinterverhalten auswirkt. Die Mischungen mit hohen Schwermetallgehalten sind weniger porös und besitzen teilweise eine glasige Oberfläche. Am deutlichsten wird dies bei der Zugabe von 2,5 M.-% Zink. Bei dieser Probe liegt fast nur Schmelzphase vor. Auch Nickel führt beim C_4AF zu besserem Sintern, nicht jedoch Chrom.

4.1.3 Probenaufbereitung und Mahlbarkeit

Da die Reaktivität einer Substanz entscheidend von ihrer Feinheit abhängt, die auch durch die Oberfläche charakterisiert werden kann, wurden alle Proben vor den Hydratationsuntersuchungen auf eine gleiche Mahlfeinheit gebracht. Um den Einfluß einer abweichenden Feinheit auf die Reaktionsfähigkeit erfassen zu können, wurden von den Nullproben jeweils Proben mit unterschiedlicher Mahlfeinheit hergestellt.

Um einen Hinweis auf eine unterschiedliche Mahlbarkeit beim Einbau von Schwermetallen erfassen zu können, wurden alle Proben in einer Laborschwingmühle auf gleiche Mahlfeinheit gebracht. Wegen des stark unterschiedlichen Sinterverhaltens beim C_4AF und C_3A und der damit verbundenen stark unterschiedlichen Ausgangsbedingungen für das Mahlen konnten hier keine sinnvollen Werte ermittelt werden.

Für die Hydratationsuntersuchungen wurden die C_3S -Proben und die C_4AF -Proben einheitlich auf $2700 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$ gemahlen. Die C_3A -Proben bereiteten beim Aufmahlen auf eine bestimmte Feinheit größere Schwierigkeiten. Zwar ließen sich die Proben auch auf eine

Feinheit von $2700 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$ bringen, jedoch waren dann die Kornverteilungen sehr breit und uneinheitlich. Außerdem war die Kornverteilung nicht genügend reproduzierbar. Die Schwierigkeiten sind in erster Linie darauf zurückzuführen, daß die Proben in Abhängigkeit von den Schwermetallen unterschiedlich stark gesintert waren. Aufgrund der genannten Schwierigkeiten wurden deshalb die C_3A -Proben auf eine Feinheit von $4000 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$ aufgemahlen. Bei dieser Mahlfeinheit war das Kornspektrum wesentlich enger und auch die Reproduzierbarkeit wurde stark verbessert. Durch die Wahl dieser höheren Mahlfeinheit konnte sichergestellt werden, daß auch bei den Hydratationsmessungen der C_3A -Proben von einheitlichen Bedingungen der Proben ausgegangen werden konnte.

Ein eindeutiger Trend der besseren oder schlechteren Mahlbarkeit läßt sich aus den dargestellten Ergebnissen nicht ablesen. Vermutlich ist die Laborschwingmühle ein hierfür wenig geeignetes Gerät und die zusätzlichen Einflußfaktoren (z. B. Bildung von Agglomeraten während des Mahlprozesses oder inhomogene Verteilung) beim Mahlen in der Laborschwingmühle sind so groß, daß eine Ableitung der Mahlbarkeit aus einem Einzelversuch nicht zulässig ist.

4.2 Klinker und Zement aus Betriebsrohmehl

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Klinker und Zemente (auch für die Auslauguntersuchungen) dienten drei Betriebsrohmehle unterschiedlicher Zusammensetzung, die im folgenden charakterisiert werden sollen. Die verwendeten Schwermetalloxide wurden bereits bei den reinen Phasen charakterisiert.

4.2.1 Rohstoffe

Die eingesetzten Rohmehle wiesen nach RFA-Untersuchungen die in der *Tabelle 11* dargestellten Zusammensetzungen auf. Angegeben sind zum einem die gemittelten Werte aus den werksseitigen Routineuntersuchungen im Monatsmittel, zum anderen die Werte der hier verwendeten Chargen (aktuell). Die drei Rohmehle wurden aufgrund ihrer speziellen Zusammensetzung ausgewählt. Das Material PZ entspricht in der Zusammensetzung in etwa einem Rohmehl, wie es für einen normalen Portlandzement verwendet wird. Die Bezeichnung HS steht für Rohmehl zur Herstellung eines hochsulfatwiderstandsfähigen Zements (also mit geringem Gehalt an Aluminat) und WZ für ein Rohmehl für Weißzement (mit entsprechend geringem Gehalt an Ferrat).

Tabelle 11: Zusammensetzungen der verwendeten Rohmehle in M.-% (Differenz zu 100 M.-% ergibt sich aus Wasser und CO₂)

Oxid	PZ		HS		WZ	
	Ø Juni 97	aktuell	Ø Juni 97	aktuell	Ø März 97	aktuell
SiO ₂	13,9	14,1	12,43	13,0	14,73	14,4
Al ₂ O ₃	3,63	3,53	2,70	2,52	2,90	2,73
Fe ₂ O ₃	2,12	2,20	4,82	4,92	0,12	0,12
CaO	41,9	41,3	42,74	42,2	44,35	44,7
MgO	1,71	1,67	1,53	1,22	0,19	0,31
K ₂ O	1,05	1,08	0,44	0,43	0,12	0,15
SO ₃	0,54	0,55	0,22	0,10	0,83	0,70

Aus diesen Zusammensetzungen lassen sich die Kennwerte Kalkstandard (KSt), Silicatmodul (SM) und Tonerdemodul (TM) berechnen, die einen schnellen Überblick über die chemische Charakteristik eines Zementrohmehls gestatten [HENNING 1997]. Für die drei untersuchten Rohmehle ergeben sich die in *Tabelle 12* zusammengestellten Kennwerte.

Ein Vergleich der berechneten Werte mit den Grenzwerten für einen normalen Portlandzement verdeutlicht, daß diese nur bei dem PZ- Rohmehl eingehalten werden.

Tabelle 12: Kennwerte für die Rohmehle bezogen auf die aktuellen Zusammensetzungen

	PZ	HS	WZ
KSt III	94,4	101,3	103,0
Silicatmodul	2,5	1,7	5,1
Tonerdemodul	1,6	0,5	22,8

Die für dieses Projekt besonders wichtigen Ausgangskonzentrationen an Schwermetallen wurden mittels AAS (siehe *Kapitel 3.1.3 Atomabsorptionsspektroskopie*) ermittelt. Es erfolgte eine Doppelbestimmung, wobei die Analysen zusätzlich durch unabhängige Kontrollmessungen in einem zweiten Labor abgesichert wurden. In *Tabelle 13* werden die gemittelten Ergebnisse der eigenen Untersuchungen (Siegen Ø) und die Ergebnisse der Kontrollmessung gegenübergestellt.

Die Abweichungen zwischen den Meßwerten erscheinen zunächst groß, sind jedoch in Anbetracht der sehr geringen Gesamtkonzentrationen, die zum Teil dicht an der Nachweisgrenze liegen, nicht von großer Bedeutung. Sie sind, wie spätere Untersuchungen an den dotierten Klinkern zeigen, vernachlässigbar.

Tabelle 13: Schwermetallkonzentrationen der Rohmehle

Metall [ppm]	Chrom	Nickel	Zink
PZ			
Siegen Ø	50,8	15,3	88,2
Kontrolle Ø	33,2	13,1	83,0
HS			
Siegen Ø	46,1	14,8	110,9
Kontrolle Ø	27,7	13,0	129,0
WZ			
Siegen Ø	12,3	4,6	47,8
Kontrolle Ø	8,1	2,5	32,5

Von besonderer Bedeutung für das Brennverhalten der Rohmehle sind die Mahlfineinheiten. Diese wurden mittels Lasergranulometrie bestimmt; die Ergebnisse werden in *Tabelle 14* in Form der spezifischen Oberfläche und unter Angabe des Größtkorns aufgeführt.

Tabelle 14: Spezifische Oberflächen und Größtkorndurchmesser der Rohmehle

Rohmehl	Oberfläche [m ² /cm ³]	Größtkorn [µm]
PZ	1,71	73
HS	2,06	73
WZ	2,93	51
WZ, nachgemahlen	3,19	36

Bei der Herstellung der Zemente aus den Klinkern mußte ein Sulfatträger eingesetzt werden. Bei der Zementmahlung im Zementwerk wird normalerweise Gips und/oder Anhydrit als Sulfatträger eingesetzt, der im Laufe des Mahlprozesses durch die starke Wärmeentwicklung ganz oder teilweise entwässert wird. Da bei der Zementmahlung im Labormaßstab die Wärmeentwicklung während des Aufmahlprozesses deutlich geringer ist als im Großmaßstab, kommt es nicht zu einer so starken Aufheizung des Mahlgutes und somit auch nicht zur Entwässerung des Gipses. Um die Zusammensetzung des Sulfatträgers im Zement dennoch den Praxisbedingungen anzupassen, wurde in dieser Arbeit für den Sulfatträger ein Gemisch aus Gips und Anhydrit (1:1) gewählt:

- Gips (CaSO₄·2H₂O) der Firma Riedel de Haën, reinst, 98 –101 M.-%
- Anhydrit (CaSO₄), hergestellt durch Dehydratation von Gips im Muffelofen (12 Stunden bei 200°C).

4.2.2 Einstellung der Brennbedingungen

Vor der eigentlichen Probenherstellung mußten die Brennbedingungen für die drei Rohmehle im Laborofen an die Praxisbedingungen angepaßt werden. Als Maß für den Brenngrad diente der Freikalkgehalt, ermittelt in Anlehnung an die Vorschrift von FRANKE 1941. Das Ziel war ein Freikalkgehalt zwischen 1,0 und 1,3 M.-%. Die Gründe dafür waren zum einen die Praxisnähe – bei den Analysen der Werksklinker wurde ein Freikalkgehalt in dieser Größenordnung gemessen – zum anderen bot die Einstellung eines definierten Freikalkgehaltes bei der Nullprobe die Möglichkeit, bei den dotierten Klinkern unter gleichen Brennbedingungen leicht den Einfluß der Schwermetalle auf das Brennverhalten zu beobachten.

Die Probebrände wurden zunächst mit ca. 80 g nicht granuliertem Rohmehl, dann mit Granalien in kleinen Platinschalen durchgeführt. Bei den Probebränden wurde die Brenntemperatur und –dauer so variiert, bis die Proben den angestrebten Freikalkgehalt aufwiesen. Dabei war bei den PZ- und HS-Proben ein ähnliches Brennverhalten zu beobachten, während die WZ-Probe deutlich länger und bei höherer Temperatur gebrannt werden mußte. Eine Überprüfung der Mahlfeinheiten der Rohmehle (*Tabelle 14*), die ja einen erheblichen Einfluß auf das Brennverhalten haben, ergab jedoch, daß das WZ-Rohmehl bereits die größte spezifische Oberfläche aufweist. Eine Erklärung ergibt sich aus den Analysedaten der Rohmehle und den daraus berechneten Kennwerten. Weißzementrohmehl enthält naturgemäß einen sehr geringen Anteil an Eisenoxid, da die eisenhaltige Ferratphase die farbgebende Komponente im Zement ist. Der Aluminiumoxidgehalt ist nicht höher als beim PZ- und HS-Rohmehl. Ferrat und Aluminat bilden beim Brennen die Schmelzphase, während die Silicate Alit und Belit noch fest vorliegen. Mit sinkendem Schmelzanteil sinkt auch die Reaktionsgeschwindigkeit, da Festphasenreaktionen sehr viel langsamer ablaufen. Anders verhält es sich mit dem HS-Rohmehl, bei dem, nach dem Silicatmodul zu urteilen, ein besseres Brennverhalten zu erwarten wäre als beim PZ-Klinker. Hier macht sich der höhere Kalkstandard bemerkbar.

Da die Zusammensetzung der Rohmehle nicht verändert werden sollte, wurde über eine weitere Erhöhung der Mahlfeinheit das Brennverhalten des WZ-Rohmehls soweit verbessert, daß die Herstellung der Klinker noch mit vertretbarem Aufwand durchgeführt werden konnte. Dazu wurde das Rohmehl in einer Kugelmühle nachgemahlen. Beim Brennen des nachgemahlten und granulierten WZ-Rohmehles ergaben sich akzeptable Brennbedingungen. Eine Übersicht der Probebrände zur Einstellung der Brennbedingungen ist *Tabelle 45* im Anhang zu entnehmen.

Auf Grundlage der bei den Probebränden erhaltenen Werte wurden noch einige größere Versuchsbrände mit nicht dotierten Rohmehlen durchgeführt, wobei die Menge von 800 g eingesetzt wurde, die auch für die späteren Hauptbrände vorgesehen war. Dabei zeigte sich, daß auch die eingesetzte Menge von nicht zu unterschätzender Bedeutung ist. Der verwendete Ofen hat zwar eine sehr hohe Heizgeschwindigkeit, dabei aber eine geringe Wärmekapazität,

so daß das Einbringen einer großen Probenmenge zunächst zu einer deutlichen Abkühlung führt. Daher mußten die Brenndauern noch einmal modifiziert werden. Letztlich wurden folgende Brennbedingungen gewählt:

800 g Rohmehl wurden granuliert und in Schalen aus einer diffusionsgehärteten Platin-Rhodium-Legierung unter den in *Tabelle 15* aufgeführten Brennbedingungen gebrannt.

Tabelle 15: Brennbedingungen für die Hauptbrände (800 g granuliertes Rohmehl)

Probe	Brenntemperatur [°C]	Brenndauer [min]
PZ	1400	60
HS	1450	70
WZ (nachgemahlen)	1550	180

4.2.3 Herstellung der reinen und dotierten Klinker

Zu den Rohmehlen wurden die Schwermetalloxide ZnO, NiO und Cr₂O₃ so zugegeben, daß sich nach dem Brand eine Metallkonzentration in der gewünschten Höhe ergeben müßte. Als Basis für die Berechnung dienten die Ergebnisse der Schwermetallanalysen mittels AAS und die Angaben zu den Glühverlusten bzw. eigene Versuche dazu. Bei den Schwermetallen wurde aufgrund der Erfahrungen mit den Abdampftraten der Schwermetalle aus den reinen Phasen, insbesondere beim C₃S, von einem vollständigen Verbleib im Klinker ausgegangen. Die angestrebten Konzentrationen für die einzelnen Schwermetalle lagen bei 200, 1000, 5000 und 25000 ppm. Teilweise wurden auch Proben mit Schwermetallkonzentrationen von 50000 ppm hergestellt, an denen jedoch nicht das gesamte Spektrum der Untersuchungen durchgeführt wurde. Bei Konzentrationsangaben von Schwermetallen sind in dieser Arbeit immer die Metallgehalte angegeben und nicht, wie häufig in der Literatur, die Gehalte der Schwermetalloxide. Das hat den Vorteil, daß sich die Berechnung der Oxidzugabemengen vereinfacht, allerdings ist damit auch die Oxidationsstufe festzulegen, in der die Metalle in den Klinkern vorliegen. Insbesondere beim Chrom ist jedoch nicht davon auszugehen, daß sich diese beim Brennvorgang nicht ändert. Trotzdem werden in *Tabelle 16* auch die – rechnerischen – Oxidkonzentrationen in den dotierten Klinkern angegeben, um die Vergleichbarkeit mit Literaturdaten zu erleichtern.

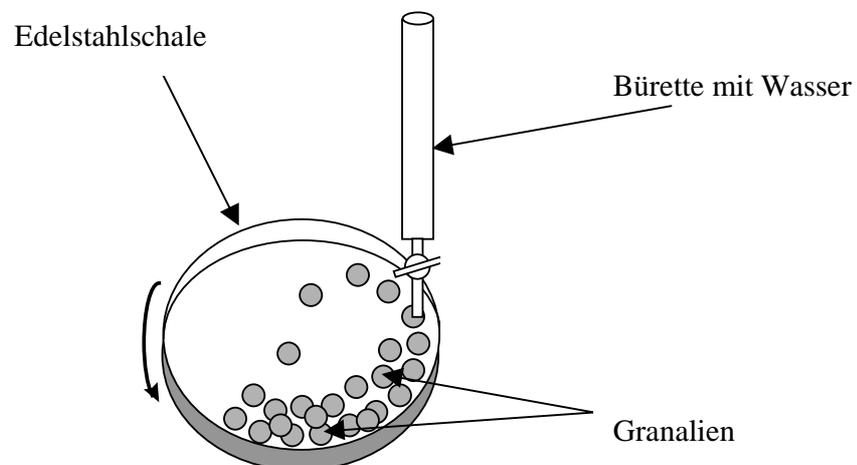
Von je 800 g des homogenisierten Rohmehls wurden ca. 30 g abgenommen, in die portionsweise innerhalb von ca. 20 min die entsprechende Menge Metalloxid eingemörsert wurde. Bei den 25000 ppm Proben wurde das Oxid in vier Portionen, also ungefähr in 120 g eingemischt. Diese Rohmehlmischungen wurden anschließend für eine Stunde homogenisiert.

Tabelle 16: Vergleich der angestrebten Metall- und Oxidkonzentrationen im Klinker

Metallkonzentration [ppm]	200	1000	5000	25000
ZnO [M.-%]	0,025	0,124	0,622	3,11
NiO [M.-%]	0,025	0,127	0,636	3,18
Cr ₂ O ₃ [M.-%]	0,029	0,146	0,731	3,65

Um homogene Brennbedingungen und ein günstiges Abkühlverhalten der Klinker zu erreichen, wurden die Rohmehle vor dem Brennen granuliert. Dies hat den weiteren Vorteil, daß durch den dichteren Verbund der Rohmehlpartikel das Brennverhalten günstig beeinflusst wird.

Die Granulierapparatur (siehe *Abbildung 9*) besteht aus einer Edelstahlschale, die mit Hilfe eines Motors gedreht wird. Während die Schale (Durchmesser ca. 25 cm) mit einer Neigung von ca. 45° rotiert, wird portionsweise Rohmehl zugegeben und langsam Wasser zugetropft. Dabei bilden sich Granalien, zu denen so lange weiteres Rohmehl zugegeben wird, bis sie einen Durchmesser von 8 – 10 mm erreicht haben. Die feuchten Granalien wurden über Nacht im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet, um eine Beeinflussung des Brennverhaltens durch Restfeuchte auszuschließen.

**Abbildung 9:** Granuliereinrichtung für Granalien aus Rohmehl im Labormaßstab

Die Granalien wurden bei den in *Tabelle 15* aufgeführten Bedingungen gebrannt. Anschließend wurden sie sofort aus den Brenngefäßen genommen und auf einer größeren Fläche aus feuerfesten Steinen ausgebreitet, um eine ausreichend hohe Abkühlgeschwindigkeit zu gewährleisten. Die Klinker wurden teilweise mit Hilfe der RFA analysiert. Die Analyseergebnisse der Nullproben sind in *Tabelle 17* aufgeführt.

Tabelle 17: Analysenergebnisse der nicht dotierten Klinker, n.b. = nicht bestimmt

	PZ	HS	WZ
GV	0,46	0,49	n.b.
SiO₂	22,22	20,43	20,29
Al₂O₃	5,61	3,96	4,15
Fe₂O₃	3,48	7,63	0,52
CaO	64,83	65,62	74,54
MgO	2,60	1,90	0,33
K₂O	1,07	0,36	0,02
SO₃	0,20	0,10	0,15

Obwohl versucht wurde, alle Arbeitsabläufe immer exakt gleich auszuführen, war dies nicht immer vollständig möglich. So ließen sich beispielsweise die Granalien nicht immer gleich gut und damit gleich schnell aus den Schalen entnehmen, was die Abkühlgeschwindigkeit und damit den Phasengehalt und die Phasenausbildung beeinflussen kann. Dazu kommen noch verschiedene andere potentielle Fehlerquellen wie die Größe der Granalien, die Konstanz der Ofentemperatur usw. Die Fehler, die daraus resultieren sind klein; sie müssen bei der Auswertung der Ergebnisse jedoch dann berücksichtigt werden, wenn es um kleine Unterschiede zwischen verschiedenen Meßwerten geht. Sonst besteht die Gefahr, die Ergebnisse 'überzuinterpretieren'.

4.2.4 Zementmahlung

Die Klinkergranalien wurden zunächst in einem Backenbrecher auf ca. 2,5 mm vorgebrochen. Das gebrochene Material wurde einige Minuten homogenisiert, bevor die Proben für Freikalkbestimmung, Mikroskopie und Röntgendiffraktometrie verwendet wurden. Die restliche Menge wurde im Backenbrecher auf ca. 0,5 mm gebrochen und zusammen mit dem Sulfatträger, einem Gemisch aus Gips und Anhydrit (Verhältnis 1:1) zu Zement vermahlen.

Die Zemente sollten einheitlich einen SO₃-Gehalt von 3,2 M.-% aufweisen. Bei der Zugabe von Sulfatträger wurde der natürliche SO₃-Gehalt der Klinker (nach RFA-Analyse) mit berücksichtigt. Gemahlen wurde jeweils eine Menge von 400 g in einer Kugelmühle. Die angestrebte Endfeinheit betrug für alle Proben 3500 ± 50 cm²/g, gemessen mit einem Lasergranulometer. Ergänzend wurde die Feinheit in einigen Fällen auch nach Blaine bestimmt.

Um die Mahlbarkeit der Klinker miteinander vergleichen zu können und daraus eventuelle Beeinflussungen der Mahlbarkeit durch die Schwermetallzugabe abzuleiten, wurde der Mahlprozeß jeweils nach 30 min unterbrochen und die Feinheit bestimmt. Danach wurden die Proben stufenweise so lange weitergemahlen, bis die angestrebte Feinheit erreicht war.

5 Untersuchungen an reinen Klinkerphasen

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Untersuchungsergebnisse unterteilt in die der unhydratisierten reinen Phasen und in die Hydratationsuntersuchungen an reinen Phasen. Am Ende des Kapitels werden die Ergebnisse nochmals zusammenfassend dargestellt.

5.1 Unhydratisierte reine Klinkerphasen

5.1.1 Bestimmung der Abdampfraten von Schwermetallen

Um festzustellen, wie hoch die Gehalte der Schwermetalle nach dem Brennen der Proben waren, wurden alle Klinkerphasen nach dem zweiten Brand aufgeschlossen und mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie auf die Schwermetallgehalte hin untersucht.

Bei den Schwermetallen Chrom und Nickel wurde bei allen drei Klinkerphasen keine Veränderung der zudotierten Schwermetallmengen im Rahmen der Analysengenauigkeit festgestellt.

Da Vorversuche gezeigt haben, daß die Abdampfrate von Blei aus C_3S bei den gegebenen Bedingungen über 95 % liegt, wurde auf die ursprünglich geplante Herstellung von bleidotiertem C_3S und C_3A verzichtet. Aber auch bei der Herstellung von C_4AF mit Blei lag die Abdampfrate bei etwa 95 %. Wegen dieser hohen Abdampfrate des Bleis wurden keine weiteren Untersuchungen an den bleidotierten Proben durchgeführt.

Wegen der hohen Brenntemperaturen und –dauern verdampften auch bei der Herstellung der C_3S -Proben meßbare Mengen an Zink. Die Abdampfrate lag bei etwa 25 %. Die Abdampfraten müssen natürlich bei der Beurteilung der späteren Ergebnisse mit berücksichtigt werden.

ODLER 1983 dotierte bei seinen Arbeiten reines C_3S mit unterschiedlichen Mengen an ZnO und brannte das Gemisch bei 1500 °C für eine nicht genau angegebene Zeit. Bei der anschließenden Schwermetallanalyse wurden nur durchschnittlich 38 % des eindotierten Zinks wiedergefunden. Diese deutlich höhere Abdampfrate ist vermutlich auf eine wesentlich längere Brennzeit oder ein höheres Verhältnis von Probenoberfläche zu –masse zurückzuführen.

5.1.2 Freikalkbestimmung

Von allen Proben wurde nach jedem Brand eine Freikalkbestimmung durchgeführt. Über den Einfluß der Schwermetalle auf den Freikalkgehalt soll ausführlich berichtet werden.

5.1.2.1 Tricalciumsilicat

Die Freikalkgehalte nach dem ersten und zweiten Brand der Nullprobe sowie der schwermetalldotierten Proben sind in *Tabelle 18* aufgeführt. Bei den Proben mit 5,0 M.-% Schwermetall wurden nicht alle Untersuchungen durchgeführt, da es sich hier um zusätzliche Untersuchungen handelte.

Tabelle 18: Freikalkgehalt der C₃S-Proben nach der Zugabe unterschiedlicher Konzentrationen an Schwermetallen und Brenndauern von 6 und 12 h (erster und zweiter Brand) bei 1520 °C

Zugesetzte Schwermetallkonzentration/[ppm]	Freikalk in M.-% stöchiometrisches C ₃ S		Freikalk in M.-% C ₃ S mit erhöhtem CaO-Gehalt	
	erster Brand	zweiter Brand	erster Brand	zweiter Brand
Nullprobe*	0,33	0,32	1,11	1,11
Cr/200	0,28	0,28	1,06	0,98
Cr/1000	0,11	0,09	1,00	0,42
Cr/5000	0,16	0,11	0,67	0,14
Cr/25000	4,32	4,05	4,57	4,79
Cr/50000	n. b.	13,20	n. b.	n. b.
Ni/200	0,36	0,34	1,18	1,09
Ni/1000	0,42	0,39	1,18	1,12
Ni/5000	0,98	0,81	1,57	1,39
Ni/25000	1,32	1,23	2,10	2,07
Ni/50000	n. b.	2,47	n. b.	n. b.
Zn/200	0,39	0,39	1,18	1,09
Zn/1000	0,48	0,45	1,30	1,23
Zn/5000	0,63	0,62	1,49	1,26
Zn/25000	2,24	1,82	2,80	2,40
Zn/50000	n. b.	3,42	n. b.	n. b.

* Nullprobe behandelt wie schwermetallhaltige Proben; n.b.= nicht bestimmt

Für die Beurteilung der Art des Schwermetalleinbaus ist von Interesse, wieviel Mol Schwermetall der Phase zugesetzt wurden und wie im Gegenzug die Änderung des Freikalkgehaltes nach dem Brennen ist. Dazu wurde in *Tabelle 19* die Änderung des Freikalkgehaltes in mol-% dem zugegebenen Gehalt an Schwermetallen in mol-% gegenübergestellt.

Tabelle 19: Vergleich der Konzentrationen der zugesetzten Schwermetalle zu den Konzentrationsänderungen an freiem Kalk in verschiedenen C_3S -Proben

Zugesetztes Schwermetall/ Ausgangskonz. [ppm]	Schwermetall im Edukt [mol-%]	Freikalkdiff. stöchiometrisches C_3S ΔCaO [mol-%]	Freikalkdiff. C_3S mit erhöhtem CaO-Gehalt ΔCaO [mol-%]
Cr/200	0,09	-0,16	-0,53
Cr/1000	0,44	-0,93	-2,75
Cr/5000	2,15	-0,85	-3,83
Cr/25000	10,17	13,63	13,46
Cr/50000	19,05	37,58	n. b.
Ni/200	0,08	0,08	-0,08
Ni/1000	0,39	0,28	0,04
Ni/5000	1,92	1,17	1,13
Ni/25000	9,13	3,80	3,80
Ni/50000	17,20	8,21	n. b.
Zn/200 *	0,02	0,28	-0,08
Zn/1000 *	0,26	0,53	0,49
Zn/5000 *	1,30	1,21	0,61
Zn/25000 *	6,20	5,84	5,05
Zn/50000 *	12,08	11,52	n. b.

*Abdampfraten von Zn mit berücksichtigt; n. b.= nicht bestimmt

Verschiedene Möglichkeiten des Einbaus von Schwermetallen in das C_3S sind denkbar:

- Substitution des Ca^{2+}
- Substitution des Si^{4+}
- Substitution von Ca^{2+} und Si^{4+}
- Besetzung von Lücken im Kristallgitter

Wird das Schwermetall nicht in das Kristallgitter eingebaut, so liegt es entweder unverändert als eigenständige Phase vor oder es kommt zu einer Reaktion mit dem C_3S , was zu einer Phasenneubildung und evtl. Nebenprodukten führt.

Schon WOERMANN 1963 bestimmte durch Freikalkanalysen die Substitutionsmechanismen von Magnesium im C_3S . Ein Anstieg des Freikalkes beim Einbringen von Fremdoxidien deutet auf die Substitution von Calcium hin, ein Binden von überschüssigem CaO zeigt eine Einbindung an Stelle von Silicium an. Um den Ersatz von Silicium durch ein anderes Metall nachweisen zu können, war es deshalb auch notwendig, C_3S mit einem Überschuß an CaO herzustellen.

Die Ergebnisse in der *Tabelle 19* lassen bei keinem der Schwermetalle auf Anhieb eine sichere Aussage über den Substitutionsmechanismus zu, weil nur vier bis fünf Proben innerhalb eines weiten Konzentrationsbereiches untersucht wurden.

Chrom

Bis zu einer Chromkonzentration von 5000 ppm nahm der Gehalt an freiem CaO bei beiden C₃S-Proben deutlich ab. Auch wenn die Abnahme des Freikalkgehaltes in keinem stöchiometrischen Verhältnis zur Schwermetalldotierung stand, so bestätigt dies die nach der Größe der Ionenradien (siehe *Kapitel 2.3 Einbau von Schwermetallen in die Klinkerphasen – theoretische Betrachtung*) zu erwartende Substitution von Silicium gegen Chrom. Bei einer weiteren Zugabe von Cr₂O₃ stieg der Freikalkgehalt dann sehr stark an, wobei jedoch auch hier wiederum keine molaren Verhältnisse zu erkennen sind.

FIERENS 1963 fand bei Untersuchungen zum Einbau von Chrom in C₃S bis zur Höchstgrenze von 1,2 M.-% Chrom einen linearen Zusammenhang zwischen der Menge an Schwermetallen und der Freisetzung von CaO. Bei keiner untersuchten Konzentration fand er eine Verminderung des freien Kalkes. Bei FIERENS 1963 stieg der CaO-Gehalt bei mehr als 1,2 M.-% Chrom stark an, erreichte jedoch nicht die Werte der eigenen Messungen. WOERMANN 1963 gab die Einbaugrenze bei 1550 °C mit 1,0 M.-% an, wohingegen für SAKURAI 1969 die Einbaugrenze bei 1,2 M.-% liegt. Letzterer beobachtete eine Zersetzung des C₃S zu C₂S und CaO bei Zugabe von Cr₂O₃ über die Einbaugrenze hinaus.

Im Gegensatz dazu wiesen die Untersuchungen von SYCHEV 1963 bei Konzentrationen bis etwa 0,7 M.-% Chrom zuerst Minderungen des Freikalkes und darüber einen sehr starken Anstieg des Freikalkgehaltes auf, was vermutlich ebenfalls auf eine Zersetzungsreaktion zurückzuführen ist.

Für die starken Abweichungen zwischen den Angaben verschiedener Autoren in den unteren Konzentrationsbereichen sind mehrere Ursachen denkbar. Der vermutlich entscheidende Punkt ist die unterschiedliche Probenherstellung. FIERENS 1963 arbeitete mit wesentlich kleineren Probenmengen und verdichtete die Proben vor dem Brennen zu Tabletten. Durch diese Verdichtung beim Brennen ist die Oberfläche zum umgebenden Medium wesentlich geringer und auch bei Anwesenheit von Sauerstoff ist die Oxidation des gesamten Chroms in der Probe unwahrscheinlich. Den Arbeiten ist nicht zu entnehmen, ob die Atmosphäre überhaupt Sauerstoff enthielt, oder ob evtl. sogar in einer Inertgasatmosphäre gebrannt wurde. Das Verhältnis von drei freiwerdenden CaO beim Einbringen von zwei Cr (als Cr₂O₃) läßt darauf schließen, daß sich bei dieser Vorgehensweise die Oxidationsstufe von Chrom nicht verändert hat und das Chrom an die Stelle des Calciums eingebaut wird. Andere Autoren geben an, daß sich beim Brennen von chromhaltigem C₃S oder Klinker die Oxidationsstufe von Chrom erhöht, was sich natürlich entscheidend auf den Einbau auswirken kann. SAKURAI 1969 fand beispielsweise Chrom in der formalen Oxidationsstufe +4,6 wieder. JOHANSEN 1972 fand bei seinen Untersuchungen heraus, daß die Oxidationsstufe von Chrom im C₃S

temperaturabhängig ist. In oxidierender Atmosphäre wurde das eingesetzte Cr^{3+} oberhalb $700\text{ }^\circ\text{C}$ zum Cr^{5+} oxidiert, dieses wird dann jedoch bei Temperaturen oberhalb $1400\text{ }^\circ\text{C}$ zum Cr^{4+} reduziert.

Nickel

Bis auf eine Ausnahme, die im Bereich der statistischen Ungenauigkeit liegt, sind durch die Zugabe von NiO die Freikalkgehalte im C_3S stets gestiegen. Bei den stöchiometrischen Proben von 200 bis 5000 ppm steigt der Freikalkgehalt mit dem Gehalt des zugeführten Nickels an, es ist jedoch kein festes stöchiometrisches Verhältnis erkennbar. Dieser Verlauf deutet auf den Einbau von Nickel für Calcium im C_3S hin. Bei beiden Proben mit der Einsatzmenge von 25000 ppm Nickel ist die Änderung des Freikalkgehaltes gleich, obwohl beim vollständigen Einbau von Ni^{2+} gegen Ca^{2+} dieser wesentlich höher sein müßte. Darüber hinaus wird der Freikalkgehalt bei einer Verdoppelung des Nickelgehaltes (auf 50000 ppm) um den Faktor 2,2 erhöht. Für eine genaue Angabe der Einbaugrenze wären noch weitere Untersuchungen in diesem Konzentrationsbereich nötig und außerdem die Frage zu klären, ob Nickel noch in der ursprünglichen Oxidationsstufe vorliegt.

MTSCHEDLOW-PETROSSIAN 1974 fand bei der Zugabe von 0,8 M.-% NiO (entspricht 0,63 M.-% Nickel) einen Freikalkgehalt von 1,32 M.-%, wobei der Arbeit jedoch nicht zu entnehmen ist, wie im Gegensatz dazu der Freikalkgehalt der Nullprobe war. Weitere Arbeiten zum Einfluß von Nickel sind nicht bekannt

Zink

Bei Zink wurde bei den Berechnungen in *Tabelle 19* die Abdampftrate an Schwermetall mit einbezogen, die im Durchschnitt bei etwa 25 % lag. Bei den beiden niedrigsten Konzentrationen ist kein sinnvoller Zusammenhang zwischen ΔCaO und der Zugabemenge an ZnO feststellbar. Bei den Konzentrationen von 5000 ppm und 25000 ppm entwickelt sich der Freikalkgehalt jedoch parallel zur eingesetzten Schwermetallmenge. Dies deutet auf einen Substitutionsmechanismus hin, bei dem Zink an Stelle von Calcium in das Kristallgitter des C_3S eingebaut wird. Bei der höchsten Zugabemenge ist die Einbaugrenze von Zink vermutlich noch nicht erreicht. Die Berechnungen der Proben mit zusätzlichem CaO weichen teilweise von denen der stöchiometrischen ab.

HAHN 1969, Eysel und Woermann legten eine Einbaugrenze von 4,0 M.-% Zink in C_3S bei $1400\text{ }^\circ\text{C}$ fest. Die von ODLER 1983 und Abdul-Maula gefundene Einbaugrenze von 3,6 M.-% Zink ist dieser sehr ähnlich. Bei den letztgenannten Autoren steigt der Gehalt an freiem Kalk linear mit der Zinkkonzentration an. Auf die Stoffmengen der Elemente bezogen ist dabei die Steigung bis zur Einbaugrenze nahezu eins, was mit größter Wahrscheinlichkeit auf eine einfache Substitution von Calcium hinweist. Bei höheren Konzentrationen stimmen also die eigenen Messungen mit den Literaturdaten überein.

5.1.2.2 Tricalciumaluminat

Bei den C_3A -Proben wurde der Freikalkgehalt nur nach dem zweiten Brand bestimmt. Ein leicht erhöhter Freikalkgehalt von etwa 0,3 M.-% konnte bei den Proben mit 5,0 M.-% Chrom und 2,5 M.-% Zink festgestellt werden. Die Probe mit 5,0 M.-% Zink enthält mit 2,3 M.-% Freikalk schon einen deutlich erhöhten Gehalt an freiem CaO .

Durch die Ergebnisse der Freikalkbestimmung beim C_3A läßt sich die allmähliche Substitution von Calcium gegen Schwermetalle auf jeden Fall ausschließen. Vergleichbare Untersuchungen sind für die untersuchten Schwermetalle aus der Literatur nicht bekannt.

5.1.2.3 Tetracalciumaluminatferrat

Wie schon bei den C_3S -Proben wurde von allen Proben eine Freikalkbestimmung durchgeführt. Dabei wurden keine Änderungen gegenüber der Nullprobe, deren Freikalkgehalt im Rahmen der Analysengenauigkeit praktisch Null war, festgestellt. Aus der Literatur sind keine anderen Kenntnisse bekannt.

5.1.2.4 Zusammenfassung

Bei den C_3S -Proben mit Nickel und Zink kann übereinstimmend mit den Literaturdaten auf eine Substitution der Schwermetalle gegen Calcium geschlossen werden, wobei die Freisetzung von CaO jedoch nicht immer stöchiometrisch ist. Nach den Ergebnissen der eigenen Messungen kann keine Grenzkonzentration für den Einbau von Nickel in C_3S angegeben werden, für die Einbaugrenze von Zink in C_3S wurden in der Literatur Werte im Bereich von 3,6 bis 4,0 M.-% angegeben. Bei Konzentrationen bis 0,5 M.-% Chrom im C_3S nimmt der Freikalkgehalt im C_3S ab, wohingegen in der Literatur in zwei von drei Untersuchungen von einer Zunahme des Freikalkgehaltes berichtet wird. Diese Diskrepanz ist vermutlich auf unterschiedliche Herstellungsbedingungen zurückzuführen. Bei sehr hohen Chromgehalten kommt es, übereinstimmend mit anderen Untersuchungen, zu einer Zersetzung des C_3S .

Die Änderungen des Freikalkgehaltes sind bei den C_3A -Proben und insbesondere bei den C_4AF -Proben sehr gering und lassen somit keine eindeutige Aussage zur Art der möglichen Einbauvorgänge zu.

5.1.3 Röntgendiffraktometrie

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD) ist es möglich, evtl. stattfindende Modifikationsänderungen bei der Dotierung der reinen Klinkerphasen zu erkennen, wobei

gleichzeitig nicht reagiertes Edukt oder Phasenneubildungen identifiziert werden können. Ein Problem sind dabei die relativ hohen Nachweisgrenzen, speziell bei Verbindungen mit niedriger symmetrischen Kristallsystemen bzw. das Auftreten von röntgenamorphen Verbindungen, die mit dem Röntgendiffraktometer überhaupt nicht zu identifizieren sind.

Grundlegendes zu den Modifikationen der reinen Phasen wurde bereits im *Kapitel 2.1 Reine Klinkerphasen* besprochen.

5.1.3.1 Tricalciumsilicat

Als Reinphase ist die T_1 -Modifikation bei Raumtemperatur die einzig stabile Modifikation. Durch den Einbau von Fremdionen können jedoch teilweise auch die anderen Hochtemperaturmodifikationen bei Raumtemperatur stabilisiert werden. Durch Einbindung von Fremdionen (in erster Linie Magnesium) liegen im Industrieklinker normalerweise die Modifikationen M_1 , M_3 oder ein Gemisch beider Modifikationen vor. Besonders charakteristisch für die Polymorphie von C_3S sind bei der Röntgendiffraktometrie die Winkelbereiche $2\theta=51^\circ-52^\circ$ und $31^\circ-33^\circ$. *Abbildung 74* (Anhang) zeigt die Röntgendiffraktogramme von reinem C_3S und von C_3S mit jeweils 2,5 M.-% Chrom, Nickel und Zink. Eine Vergrößerung des Winkelbereiches $2\theta=31^\circ-33^\circ$ ist in *Abbildung 10* zu sehen. Gut zu erkennen ist dabei, daß sich die Modifikation des C_3S durch Schwermetallzugabe ändert. Auf die Wirkung der Schwermetalle soll genauer eingegangen werden.

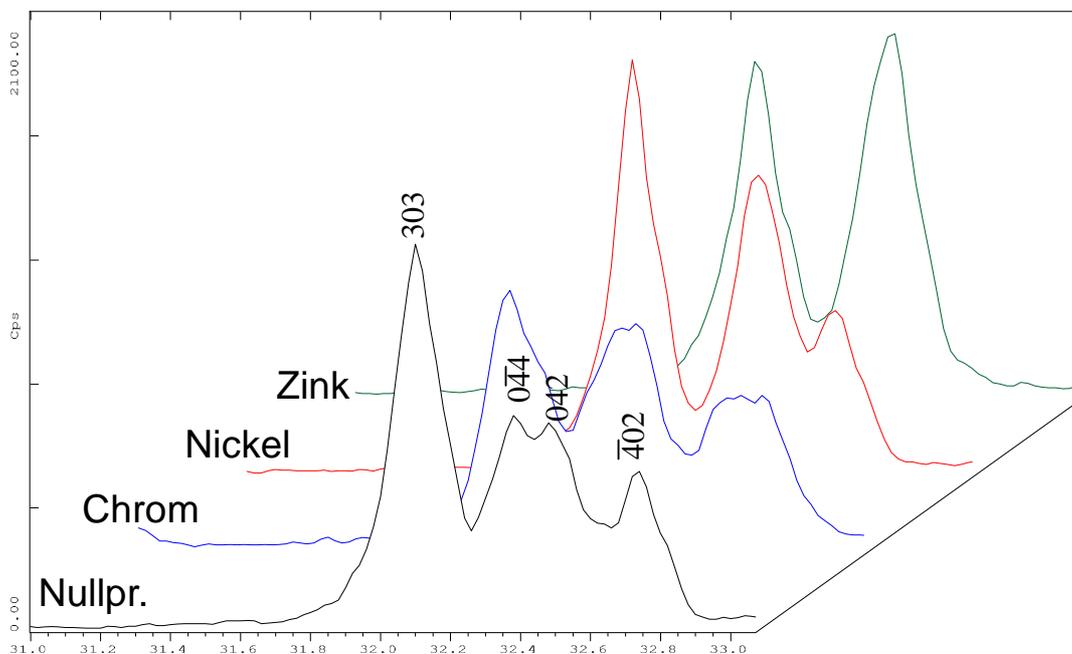


Abbildung 10: Röntgendiffraktogramme von reinem C_3S und C_3S mit 2,5 M.-% Schwermetall im Winkelbereich 2θ 31- 33°; zu erkennen sind die Modifikationen:
 Nullpr. $\rightarrow T_1$, Chrom $\rightarrow T_2 + C_2S$; Nickel $\rightarrow T_2$; Zink $\rightarrow M_2$
 (Indizierung nach TAYLOR 1990)

Chrom

Bei den Konzentrationen 200 ppm bis 5000 ppm Chrom sind praktisch keine Strukturveränderungen zu beobachten; es liegt die T_1 -Modifikation des C_3S vor. Erst über 5000 ppm lassen sich leichte Änderungen registrieren. Durch die Einführung von Chrom kommt es dabei zu einer Deformation der Elementarzelle, der Symmetriotyp der Zelle ändert sich jedoch nicht. Im Konzentrationsbereich zwischen 5000 ppm und 25000 ppm Chrom geht das C_3S zumindest teilweise in die T_2 -Modifikation über. WOERMANN 1963 fand hingegen im System $C_3S-Cr_2O_3$ keinen Übergang von der T_1 in die T_2 -Modifikation. Er bestimmte die Einbaugrenze von Chrom bei 1,0 M.-%. Dieses Ergebnis deckt sich mit dem von SAKURAI 1965. Dieser fand, daß C_3S bis zu einem Gehalt von 1,0 M.-% Chrom in der normalen T_1 -Modifikation verbleibt, im Bereich 1,0-1,2 M.-% wird die T_2 -Modifikation stabilisiert und bei Konzentrationen $> 1,2$ M.-% findet kein weiterer Einbau mehr statt. Bei mehr als 1,25 M.-% Chrom fand er dann eine Zersetzung in C_2S und Freikalk, beschrieb jedoch nicht, in welcher Form das C_2S vorlag. Wie bei JACKSON 1998 beschrieben, fand auch Butt eine Zersetzung von C_3S , bei einem Cr_2O_3 -Gehalt von mehr als 3,0 M.-%.

Bei den eigenen Proben war diese Zersetzung, die sich auch durch den hohen Freikalkgehalt der Proben mit 25000 und 50000 ppm Chrom andeutet, deutlich zu registrieren. Es stiegen nicht nur die Interferenzen des CaO in ihrer Intensität deutlich an, es erschienen auch neue Phasen im Diffraktogramm, deren Intensität bei der Probe mit dem höchsten Schwermetallgehalt am stärksten war. Darüber hinaus ging die Intensität der Interferenzen des C_3S stark zurück; bei der Probe mit 50000 ppm Chrom ist praktisch kein C_3S mehr nachweisbar. Die Hauptinterferenzen lassen sich einem Belit und Freikalk zuordnen. Weitere, noch immer relativ intensitätsstarke Interferenzen lassen sich nicht zuordnen. Wahrscheinlich kommt es durch den Einbau von Chrom zu starken Strukturänderungen oder es entsteht eine bisher noch nicht identifizierte Verbindung.

Untersuchungen von GLASSER 1958 über das Dreistoffsystem $CaO-Cr_2O_3-SiO_2$ führen zu dem Ergebnis, daß sich bei hohen Cr_2O_3 -Gehalten (> 15 mol-%) in oxidierender Atmosphäre die Verbindung $Ca_3(CrO_4)_2$ bilden kann. Eine weitere bei der Untersuchung gefundene Verbindung $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ zersetzt sich bereits bei Temperaturen $> 1370^\circ C$.

Nickel

Den Röntgendiffraktogrammen in *Abbildung 11* ist zu entnehmen, daß es zu einem Einbau von Nickel in das C_3S -Gitter kommt, der zu einer allmählichen Modifikationsänderung von T_1 nach T_2 führt. Bei den Konzentrationen von 1000 und 5000 ppm Nickel liegen somit keine reinen Modifikationen vor, sondern ein Gemisch von T_1 und T_2 . Bei 50000 ppm Nickel war gegenüber dem Diffraktogramm mit 25000 ppm keine Strukturänderung erkennbar. Das Diffraktogramm mit 6000 ppm Nickel von MTSCHEDLOW-PETROSSIAN 1974 ähnelt den selbst aufgenommenen Diffraktogrammen zwar sehr, dieser weist dem dotierten C_3S jedoch eine monokline Modifikation zu.

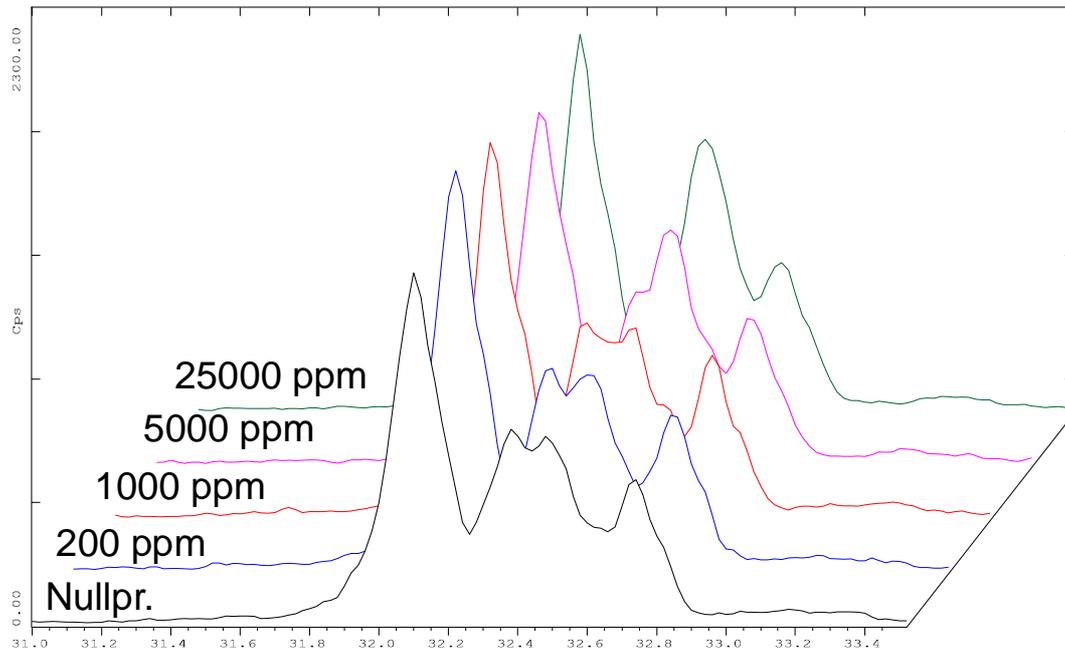


Abbildung 11: XRD von nickelhaltigem C₃S; zu sehen sind die Modifikationen:

Nullpr.+200ppm → T₁, 1000–5000 ppm → T₁ + T₂; 25000 ppm → T₂

Zink

Die Diffraktogramme der eigenen Messungen sind *Abbildung 12* zu entnehmen. Beim Vergleich der eigenen Messungen mit denen anderer Autoren ist zu erkennen, daß es sich bei den untersten Konzentrationen (200 ppm und 1000 ppm) um die Modifikation T₁ handelt. Bei einer Konzentration von 5000 ppm Zink liegt scheinbar ein Gemisch der Modifikationen T₁ und T₂ vor. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit dem von ODLER 1983 (siehe *Tabelle 20*). Bei der Probe mit 25000 ppm eingesetztem Zink ist die Modifikation M₂ oder R nachweisbar. Die beiden Modifikationen sind strukturell und damit auch in ihren Diffraktogrammen so ähnlich, daß sie sich möglicherweise mit dem vorhandenen Diffraktometer nicht unterscheiden lassen. Dafür spricht auch die Tatsache, daß bei dem noch höheren Gehalt von 50000 ppm eingesetztem Zink keine weitere Beeinflussung des Diffraktogrammes festzustellen war.

Aus anderen Untersuchungen (s. u.) geht hervor, daß mit steigendem Gehalt an ZnO die Modifikationen T₁, T₂, M₁, M₂ und R stabilisiert werden. Es gibt jedoch einige unterschiedliche Angaben zu den Konzentrationsbereichen, in denen diese Stabilisierungen stattfinden.

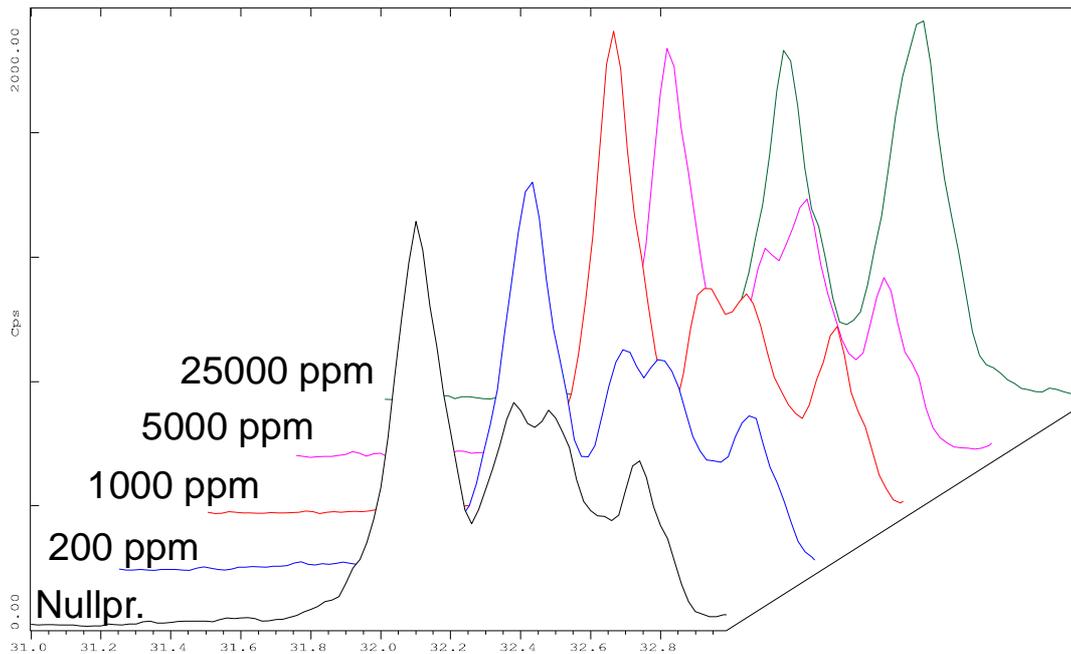


Abbildung 12: XRD von zinkhaltigem C_3S (die Angaben beziehen sich auf die eingesetzte Menge Zink); zu sehen sind die Modifikationen:
 Nullpr. + 200–1000 ppm $\rightarrow T_1$, 5000 ppm $\rightarrow T_2$; 25000 ppm $\rightarrow M_2$

Bei der Röntgendiffraktometrie von zinkhaltigem C_3S ist besonders auf eine Arbeit von ODLER 1983 zu verweisen. In dieser Arbeit wurden, im Gegensatz zu den meisten anderen, die genauen Herstellungsbedingungen beschrieben und die Abdampfraten des Schwermetalles analysiert. Für die Vergleichbarkeit mit anderen Untersuchungen ist dies sehr wichtig, da ein Vergleich der Ergebnisse nur bei gleichem Schwermetallgehalt sinnvoll ist. Eine ebenfalls sehr umfassende Arbeit zum Thema des Einbaus von Zink in C_3S wurde von BIGARÉ 1967 angefertigt. Hier sind neben den Konzentrationsbereichen, in denen Zink die verschiedenen Modifikationen des C_3S stabilisiert, auch die Röntgendiffraktogramme angegeben, welche die relativen Interferenzintensitäten der Modifikationen zeigen. Der Arbeit ist jedoch nicht zu entnehmen, ob es sich bei den angegebenen ZnO-Gehalten um die eingesetzten Mengen oder um die nach dem Brennen wiedergefundenen Gehalte handelt. Die Ergebnisse beider Arbeiten sind im Vergleich zu den eigenen Arbeiten in *Tabelle 20* zusammengefaßt. Das Dreistoffsystem $CaO-ZnO-SiO_2$ wurde von SEGNET 1954 genauer untersucht, wobei die geringsten ZnO-Gehalte bei 5 mol-% lagen. Bei diesem Gehalt wurden noch keine zinkhaltigen Phasen beobachtet. Bei höheren ZnO-Gehalten wurden die binäre Phase Zn_2SiO_4 (Smp. 1512 °C) und die ternäre Phase $Ca_2ZnSi_2O_7$ (Smp. 1425 °C) bestimmt.

Tabelle 20: Modifikationsänderungen des C₃S durch den Einbau von Zink nach ODLER 1983, BIGARÉ 1967 und BOIKOVA 1986.

Arbeit/ Modifikation	T ₁	T ₂	M ₁	M ₂	R	Einbau- grenze
Odler Zn eingesetzt [M.-%]	0,0-0,8	1,2-2,4	2,8	3,2	3,6-4,4	
Zn gefunden [M.-%]	0,0-0,3	0,4-1,0	1,2	1,2	1,5-1,6	3,8
Bigaré Zn * [M.-%]	0-0,6	0,6-1,4	1,4-1,8	1,8-3,6	3,6-4,0	4,0
Boikova Zn * [M.-%]	0,0-0,8	0,8-1,6	1,6-2,0	2,0-3,2	3,2-4,0	~4,0
Eigene Messung Zn eingesetzt [M.-%]	0,0-0,10	0,50		2,50	5,00	
Zn gefunden [M.-%]	0,0-0,08	0,38		1,88	3,75	

*nicht angegeben, ob es sich um eingesetztes oder wiedergefundenes Zink handelt

Zusammenfassung

Bei der Dotierung mit sehr hohen Schwermetallgehalten ändert sich die Modifikation des C₃S bzw. es findet z.T. sogar eine Zersetzung statt (nur bei Dotierung mit Chrom). Bei 200 und 1000 ppm ist praktisch kein Einfluß feststellbar. Erst ab 5000 ppm Schwermetall ändern sich die Röntgendiffraktogramme. Bei 25000 ppm Schwermetall ergibt sich bei Nickel die T₂-Modifikation, bei Zink die M₂- oder R-Modifikation und bei Chrom teilweise die T₂-Modifikation, ein anderer Teil des C₃S wird zersetzt.

5.1.3.2 Tricalciumaluminat

Die Grundlagen zum reinen C₃A wurden bereits im Kapitel zur Theorie behandelt. Die Röntgendiffraktogramme des reinen C₃A und die der Phasen mit 25000 ppm Schwermetall sind im Anhang in *Abbildung 75* dargestellt.

Dotiertes Tricalciumaluminat

Auch bei den höchsten Schwermetallkonzentrationen wurde keine Änderung der Modifikation des C₃A beobachtet (nur kubische C_I-Modifikation). Da die Modifikation C_{II} der des reinen C₃A extrem ähnlich ist und sich diese durch normale pulverdiffraktometrische Messungen kaum unterscheiden lassen, ist die Anwesenheit dieser zweiten Modifikation jedoch nicht völlig auszuschließen.

Wesentlich aufschlußreicher sind die Phasenneubildungen, zu denen es durch die Zugabe der Schwermetalle beim C₃A kommt. Besonders viele und gut nachweisbare Phasenneubildungen traten bei den chromhaltigen Phasen auf. Sicher nachzuweisen waren die Phasen Ca₄Al₆O₁₂CrO₄ und Ca₆Al₄Cr₂O₁₅. In diesen beiden Verbindungen liegt Chrom in unterschiedlichen Oxidationsstufen vor, in der ersten Verbindung, einem Chromat, als Cr⁶⁺

und in der zweiten als Cr^{3+} . Die sechswertige Verbindung wurde auch bei der Zugabe von Cr_2O_3 zum C_4AF gefunden, die Verbindung mit dem dreiwertigen Chrom hingegen nicht. Die Existenz einer dritten Phasenneubildung von $\text{Ca}_5\text{Cr}_3\text{O}_{12}$, bei der Chrom in den Oxidationsstufen +3 und +6 nebeneinander vorliegt, kann wegen der schwachen Interferenzintensität nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Da die Brenntemperatur bei der Herstellung von C_4AF um $130\text{ }^\circ\text{C}$ niedriger war als bei der Herstellung von C_3A , und dort nur sechswertiges Chrom gefunden wurde, kann die Brenntemperatur nicht der alleinige Faktor für eine Aufoxidation von Chrom sein. Anscheinend wird die Aufoxidation von Chrom durch Einbau in das C_3A bzw. durch eine Phasenneubildung im C_3A gehemmt. Wenn sich dies auch bei den chromhaltigen Zementen mit unterschiedlichem C_3A -Gehalt bestätigen sollte, hätte dies einen starken Einfluß auf die Auslaugbarkeit von Betonen, die aus diesen Zementen hergestellt wurden. Da dreiwertiges Chrom im Basischen nahezu unlöslich ist, müßte somit die Schwermetallauslaugung von Betonen aus aluminatreichen Zementen geringer sein als aus aluminatarmen.

Bei den Proben mit hohen Zugabekonzentrationen an Nickel wurden keine Phasenneubildungen beobachtet. Dafür waren jedoch auch nach dem zweiten Brand noch erhebliche Mengen an NiO im Röntgendiffraktogramm zu erkennen. Ohne weitere Untersuchungen läßt sich jedoch keine Aussage darüber machen, ob bei dieser Konzentration schon die Einbaugrenze von Nickel erreicht wurde, oder ob der Schwermetalleinbau noch nicht vollständig abgeschlossen ist.

Ähnlich liegt der Fall bei Zink. Auch hier treten noch deutliche Mengen an ZnO im Röntgendiffraktogramm auf. Zusätzlich kommt es hier jedoch zu einer Phasenneubildung, die möglicherweise der Verbindung $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ zugeordnet werden kann (keine sichere Identifizierung, da nur sehr schwache Interferenzen). Eine zinkhaltige Verbindung wurde nicht gefunden. Umgesetztes Zink muß also entweder in das C_3A eingebaut worden sein oder eine röntgenamorphe Verbindung bilden.

Nach Abschluß der eigenen Arbeiten wurden von BOLIO-ARCEO 1998 grundlegende Arbeiten über das System $\text{CaO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ veröffentlicht. In der genannten Arbeit wurden mehr als 60 Mischungen mit unterschiedlichen Gehalten an CaO , ZnO und Al_2O_3 hergestellt und mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie untersucht. Dabei wurden neben den bereits bekannten Phasen C_3A , C_{12}A_7 , CA , CA_2 , CA_6 und ZA ($\text{Z} = \text{ZnO}$) auch zwei Phasenneubildungen gefunden. Zusätzliche Versuche grenzten die Zusammensetzung der Phasenneubildungen ein, so daß es sich bei den Verbindungen höchstwahrscheinlich um die bisher noch nicht beschriebene Verbindungen C_3ZA_2 ($= \text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$) und $\text{C}_6\text{Z}_3\text{A}_2$ ($= \text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$) handelt. In *Abbildung 13* sind die Phasen des Dreistoffsystems $\text{CaO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ dargestellt. Die Verbindung entsteht nur bei sehr hohen ZnO -Anteilen ($> 10\text{ M.-% ZnO}$). Die Phasenneubildung C_3ZA_2 konnte von dem Autor auch beim niedrigsten untersuchten ZnO -Anteil von 5 M.-% nachgewiesen werden.

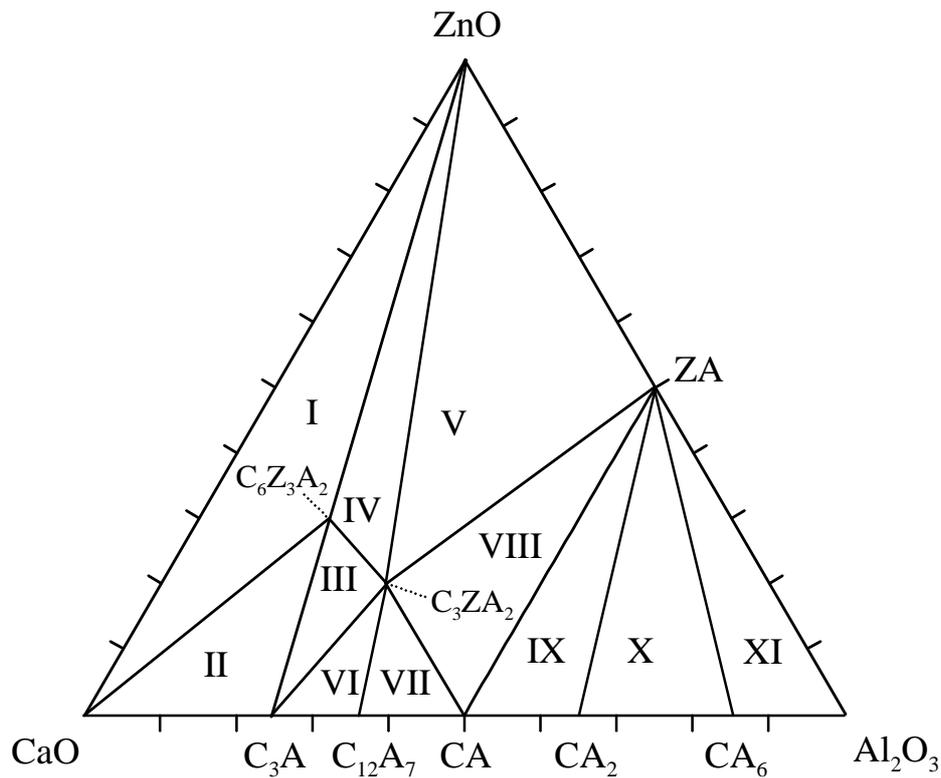


Abbildung 13: Phasenzusammensetzung im Dreistoffsystem CaO-ZnO-Al₂O₃ (nach BOLIO-ARCEO 1998)

Region	Phasen	Region	Phasen
I	CaO, ZnO, C ₆ Z ₃ A ₂	VII	C ₁₂ A ₇ , CA, C ₃ Z ₃ A ₂
II	CaO, C ₃ A, C ₆ Z ₃ A ₂	VIII	C ₃ Z ₃ A ₂ , CA, ZA
III	C ₃ A, C ₆ Z ₃ A ₂ , C ₃ Z ₃ A ₂	IX	ZA, CA, CA ₂
IV	C ₆ Z ₃ A ₂ , C ₃ Z ₃ A ₂ , ZnO	X	ZA, CA ₂ , CA ₆
V	ZnO, ZA, C ₃ Z ₃ A ₂	XI	CA ₆ , ZA, Al ₂ O ₃
VI	C ₃ A, C ₁₂ A ₇ , C ₃ Z ₃ A ₂		

5.1.3.3 Tetracalciumaluminatferrat

Die bei den Arbeiten verwendete Verbindung C₄AF, die in der Mineralogie auch unter dem Namen Brownmillerit bekannt ist, wurde bereits eingehend in *Kapitel 2.1.4 Ferratphase* beschrieben. Die Verbindung C₄AF kristallisiert in der Raumgruppe Ib \bar{m} 2, jedoch ändert sich dies auch nicht bei einer leicht veränderten Stöchiometrie. Somit sind durch Zusatz von Schwermetallen keine wesentlichen Modifikationsänderungen zu erwarten. Die Röntgendiffraktogramme von reinem C₄AF und die mit 25000 ppm Schwermetallen sind der *Abbildung 76* im Anhang zu entnehmen.

Dotiertes Tetracalciumaluminatferrat

Wie aus den geschilderten Gründen zu erwarten war, ändert sich durch den Einbau der Schwermetalle die Modifikation des C_4AF nicht. Bei den hohen Schwermetallkonzentrationen werden die Interferenzen jedoch wesentlich schärfer und es ist sogar eine Aufspaltung der Interferenzen zu erkennen, die noch nicht zu erklären ist. Bei den Konzentrationen von 25000 ppm und 50000 ppm Nickel und Zink sind geringe Spuren an unverändertem Edukt in den Diffraktogrammen festzustellen, was entweder auf eine unvollständige Reaktion oder das Erreichen der Einbaugrenze zurückzuführen ist.

Wie auch bei den hohen Konzentrationen von Nickel und Zink ist bei hohen Konzentrationen von Chrom eine bessere Ausbildung der Interferenzen zu beobachten. Hier sind keine Spuren des Eduktes mehr zu erkennen, dafür tritt jedoch deutlich eine neue Phase in Erscheinung. Wegen der geringen Interferenzintensitäten der Phasenneubildung bei 25000 ppm an zugefügtem Chrom wurden von allen C_4AF -Proben auch noch Proben mit 50000 ppm Schwermetalloxid hergestellt. Dadurch wurden die Interferenzen der neuen Phase so verstärkt, daß eine qualitative Identifizierung möglich wurde. Diese ergab, daß Chrom in der Verbindung $Ca_4Al_6O_{12}CrO_4$ vorliegt. Bei der Phasenneubildung handelt es sich also um ein Calciumaluminiumchromat, bei dem Chrom in seiner sechswertigen Form vorliegt. Da im Kammerofen oxidierende Bedingungen herrschen und somit eine Oxidation von Chrom sehr wahrscheinlich ist, ist die Bildung der genannten Verbindung plausibel. Ob das gesamte Chrom aufoxidiert wurde, müßte noch durch andere Untersuchungsmethoden bestimmt werden. Da die Brenntemperaturen und -zeiten zur Herstellung des C_4AF deutlich unter denen zur Herstellung des C_3S liegen, dürfte Chrom auch dort zumindest teilweise in der sechswertigen Form vorliegen.

Detaillierte Untersuchungen von BOLIO-ARCEO 1998 ergaben, daß im Dreistoffsystem $CaO-ZnO-Fe_2O_3$ das ZnO entweder unverändert vorliegt oder in Form von ZF ($ZnFe_2O_4$). Bei den Untersuchungen lagen die geringsten ZnO -Gehalten jedoch bei 10 mol-%. Wird nicht das beschriebene Dreistoffsystem betrachtet, dessen Phasenbeziehung in *Abbildung 14* dargestellt ist, sondern das Vierstoffsystem mit zusätzlich Al_2O_3 , so ist es möglich, daß auch die im *Kapitel 5.1.3.2 Tricalciumaluminat* beschriebenen Verbindungen C_3ZA_2 und $C_6Z_3A_2$ entstehen.

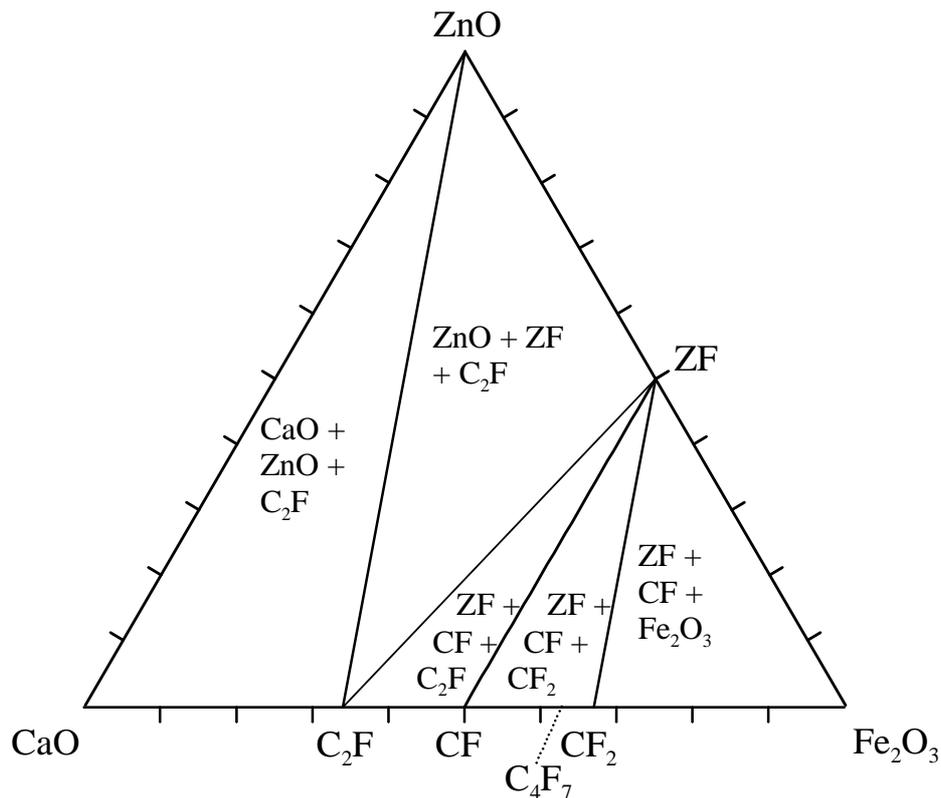


Abbildung 14: Phasenzusammensetzung im Dreistoffsystem CaO-ZnO-Fe₂O₃ (nach BOLIO-ARCEO 1998)

5.1.4 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgen-Spektroskopie

Die Kristallmorphologie der unhydratisierten Reinphasen läßt sich mit dem REM nicht erkennen. Der Grund dafür liegt beim C₃A und C₄AF in der schnellen Abkühlgeschwindigkeit nach der Probenherstellung, durch die eine gute Kristallisation während des Abkühlens verhindert wurde. Beim C₃S liegt die fehlende "Kristallinität" daran, daß es sich bei der Phasenausbildung um eine Festkörperreaktion handelt und somit die Bildung größerer, gut ausgebildeter Kristalle kaum möglich ist. Die entstandenen Kristalle sind also vermutlich nur zu klein, als daß sie durch das Rasterelektronenmikroskop aufgelöst werden könnten.

Mit Hilfe der EDX und der Zusammenfassung dieser Daten in einem Mapping (Darstellung der Elementverteilung wie auf einer Landkarte) konnte gezeigt werden, daß bei allen Reinphasen und auch schwermetallhaltigen Phasen die Verteilung der Hauptbestandteile der Phasen vollkommen homogen war. Auch bei Proben, die einen erhöhten Freikalkgehalt aufwiesen, war keine Anhäufung von CaO festzustellen. Dies deutet darauf hin, daß das CaO entweder sehr feinkristallin und gut verteilt vorliegt, oder zumindest teilweise im C₃S bzw. C₂S 'gelöst' ist.

In Proben mit Chrom und Zink waren die Schwermetalle in den Phasen vollkommen homogen verteilt. Anders sah es hingegen in den Proben mit Nickel aus. Hier wurden neben einer gleichmäßigen Verteilung des Metalls auch inselförmige Anreicherungen des Oxids gefunden. Da hieraus auf eine unvollständige Reaktion geschlossen werden konnte, wurde das verwendete NiO, das für die bisherigen Arbeiten auf Korngrößen $< 20 \mu\text{m}$ gemahlen wurde, nochmals weiter aufgemahlen und neue Proben hergestellt. Bei diesen Proben waren beim Mapping zwar noch immer geringe Anreicherungen zu finden, jedoch waren diese wesentlich kleiner und seltener als bei der ersten Präparation. Das Verhalten von Nickel läßt darauf schließen, daß von außen angebotenes NiO nur sehr schlecht in die Phasen eingebaut wird. Bei den C₃A- und C₄AF-Proben mit hohen Schwermetallgehalten war allgemein auffällig, daß diese wesentlich besser gesintert waren.

5.2 Hydratationsuntersuchungen an reinen Phasen

Bei der Hydratation der reinen Phasen können die dotierten Schwermetalle, die teilweise in die Klinkerphasen eingebaut sind, in verschiedener Weise auf die Reaktion Einfluß nehmen. In erster Linie äußert sich dieser Einfluß in einer Beschleunigung oder Verzögerung der Hydratation, aber auch die Hydratationsprodukte selbst können sich verändern. Solche Veränderungen wurden z. B. mit Hilfe der Wärmeflußkalorimetrie, der Röntgendiffraktometrie sowie dem REM untersucht und sollen in den folgenden Kapiteln näher erläutert werden.

5.2.1 Wärmeflußkalorimetrie

Die Wärmeflußkalorimetrie ist besonders für die frühen Hydratationsstadien des Zementes eine geeignete Untersuchungsmethode, da die Wärmeentwicklung des Systems kontinuierlich in einem geschlossenen System registriert wird. Dies ist ein entscheidender Vorteil gegenüber anderen Verfahren, bei denen punktuelle Messungen durchgeführt werden. Je nach verwendeter Phase und deren Reaktionsgeschwindigkeit wurde das Meßsignal zwischen wenigen Stunden und mehreren Tagen aufgenommen. Die Durchführung der Wärmeflußkalorimetrie wurde in *Kapitel 3.1.6 Wärmeflußkalorimetrie* bereits beschrieben.

5.2.1.1 Tricalciumsilicat

Einfluß von Mahlfeinheit und Freikalkgehalt

Um den Einfluß der Mahlfeinheit auf die Hydratationsgeschwindigkeit möglichst gering zu halten, wurden alle Proben mit einheitlicher Mahlfeinheit ($2750 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$ nach Lasergranulometrie) untersucht. Zur Abschätzung des Einflusses der Mahlfeinheit auf das

Hydratationsverhalten wurden zusätzlich Proben mit höheren oder geringeren Mahlfeinheiten untersucht. Ein weiterer Einflußfaktor liegt im unterschiedlichen Freikalkgehalt der Proben. Deshalb wurden neben der Nullprobe auch noch zwei Proben mit höherem Freikalkgehalt hergestellt und hydratisiert.

Den Einfluß der unterschiedlichen Mahlfeinheit auf die Hydratationsgeschwindigkeit zeigt *Abbildung 15*. Die integrierten Hydratationswärmern zu verschiedenen Zeiten sind auch *Tabelle 21* zu entnehmen. Der Hauptwärmepack des Hydratationswärmeflusses (HWF) wurde, wie erwartet, mit steigender Mahlfeinheit zu kürzeren Zeiten verschoben und außerdem in der Intensität erhöht. Besonders deutlich wurde dies bei der Probe mit $6000 \text{ cm}^2/\text{g}$. Hier trat auch in der Dormanten Periode, die zwischen der Anfangshydrolyse (erste Minuten) und der Accelerationsperiode (Wiedereinsetzen der Reaktion) liegt, eine Wärmeentwicklung auf, die bei allen anderen Mahlfeinheiten nicht zu beobachten war. Die Ursache dieses Zwischenpeaks könnte in einer besonderen Kornverteilung liegen, die durch die besonders intensive Mahlung zustande gekommen ist.

Insgesamt läßt sich aus den Hydratationsmessungen mit verschiedenen Mahlfeinheiten jedoch ableiten, daß Unterschiede in der Mahlfeinheit von $\pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$ keinen entscheidenden Einfluß auf die Hydratation besitzen.

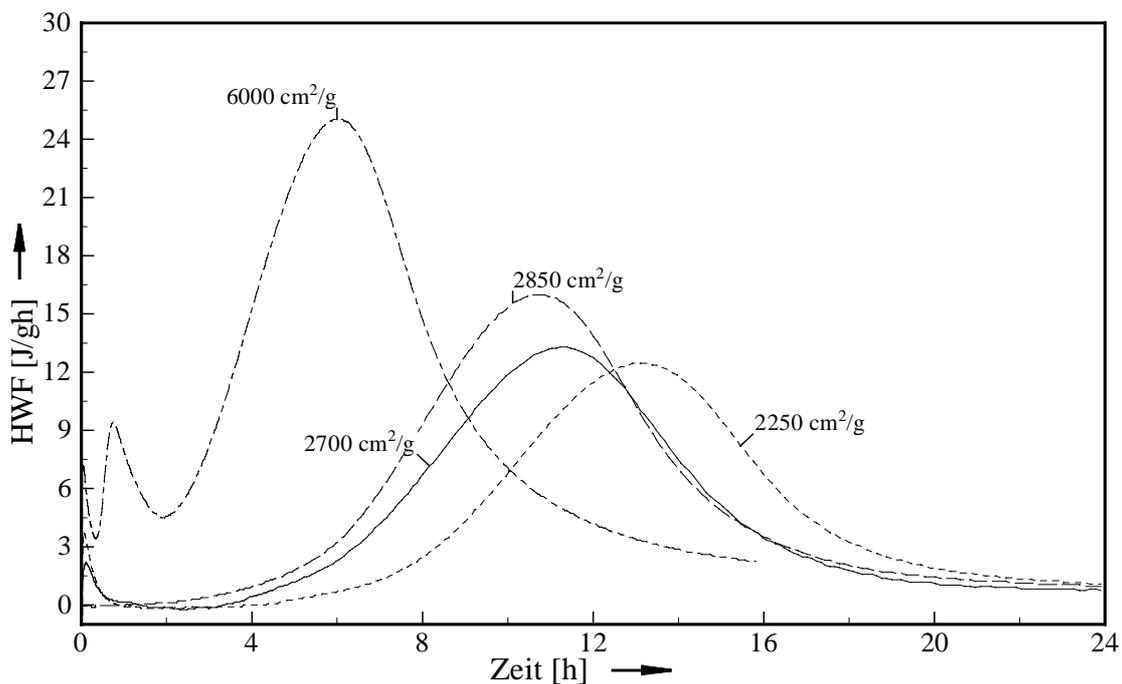
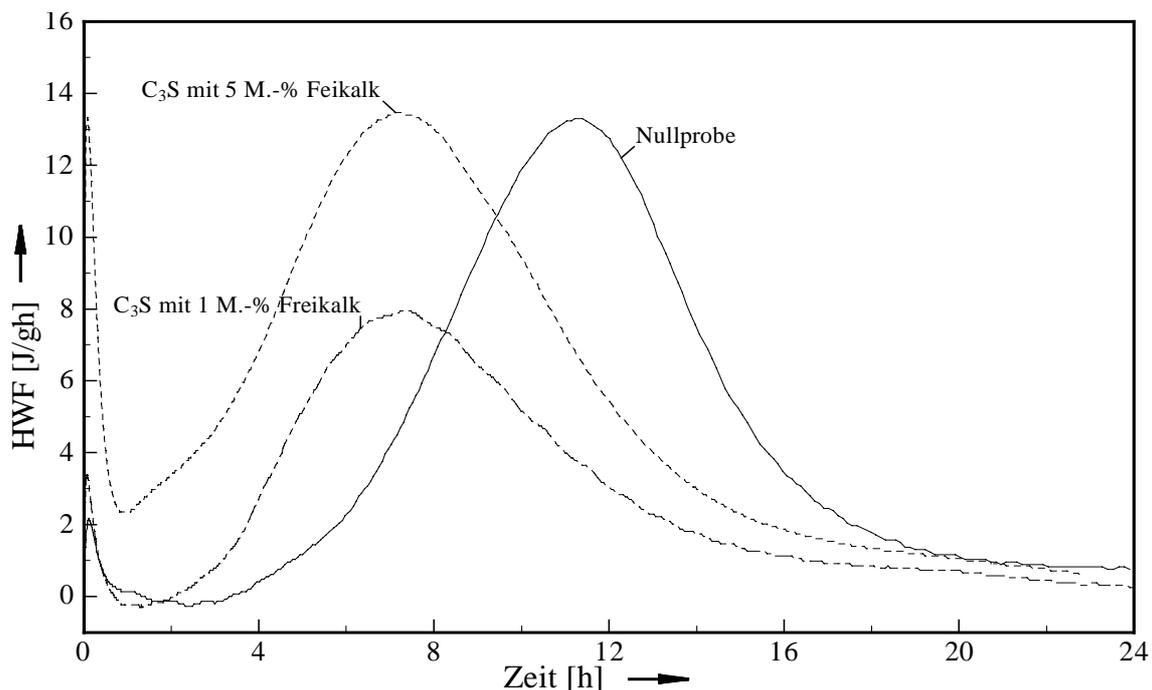


Abbildung 15: Hydratation der C_3S -Proben unterschiedlicher Feinheit

Tabelle 21: Hydratationswärme reiner C_3S -Proben unterschiedlicher Feinheit bei 25 °C

C ₃ S mit unterschiedlichen Feinheiten [cm ² /g]	Hydrationswärmemenge in J/g zu verschiedenen Zeiten [h]						
	0,1	6	8	10	12	15	24
2250	0,09	0,18	2,5	11,2	34,4	63,4	91,2
2720	0,17	3,8	15,5	38,3	63,7	92,4	100,6
2850	0,15	4,9	16,8	46,0	69,0	106,0	118,0
6000	0,5	72,8	111,0	135,4	145,6	157,2	n. b.

In diesem Zusammenhang sollte auch darauf hingewiesen werden, daß sich auch schon durch die Probenpräparation deutliche Einflüsse auf den Hydratationsverlauf ergaben. Wurden mehrere Teilproben getrennt auf eine Feinheit von $2750 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$ aufgemahlen und dann im Wärmeflußkalorimeter hydratisiert, so ergaben sich Abweichungen in der Lage des Hauptwärmepicks von etwa $\pm 1 \text{ h}$. Wurde hingegen ein und dieselbe Probe mehrmals (auch in verschiedenen Kalorimetern) hydratisiert, so ergaben sich nur Abweichungen im Bereich von wenigen Minuten.

**Abbildung 16:** Hydratation der C_3S -Proben mit unterschiedlichem Freikalkgehalt

Der Einfluß des Freikalkgehaltes auf die Hydratationseigenschaften von C_3S ist in *Abbildung 16* dargestellt. Es ist zu erkennen, daß ein Freikalkgehalt von 1,0 M.-% den Hauptwärmepick um etwa fünf Stunden nach vorne verschiebt, den maximalen Hydrationswärmefluß jedoch gleichzeitig vermindert. Durch einen fünffach höheren Freikalkgehalt findet keine weitere

zeitliche Verschiebung des Hauptwärmepeaks statt, die Hydratation steigt jedoch in Intensität und Dauer wieder deutlich an.

Hydratation der C_3S -Proben mit Schwermetallzusatz

Die schwermetallhaltigen Proben wurden bei gleicher Mahlfeinheit ($2750 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$) und bei gleicher Temperatur ($25,0 \text{ }^\circ\text{C}$) hydratisiert. Die stärksten Abweichungen bei Zeit und Intensität des Hauptwärmepeaks sind erwartungsgemäß bei den Proben mit den höchsten Schwermetallgehalten festzustellen. Der Hydratationsverlauf der C_3S -Proben mit 25000 ppm Schwermetall ist in *Abbildung 17* dargestellt. Es ist zu erkennen, daß es deutliche Unterschiede in den Hydratationsverläufen gibt. In *Tabelle 22* sind die wichtigsten Kennwerte zusätzlich angegeben.

Besonders stark verändert sich der Hydratationsverlauf der Probe mit 25000 ppm Chrom. Das Maximum der Accelerationsperiode ist um etwa acht Stunden gegenüber der Nullprobe zu deutlich kürzeren Zeiten verschoben. Dieser beschleunigende Effekt der Hydratation nimmt mit geringerem Gehalt an Chrom zwar ab, liegt bei 5000 ppm Chrom jedoch noch immer bei etwa 2:30 h. Der maximale Wärmefluß ist etwas geringer als bei der Nullprobe.

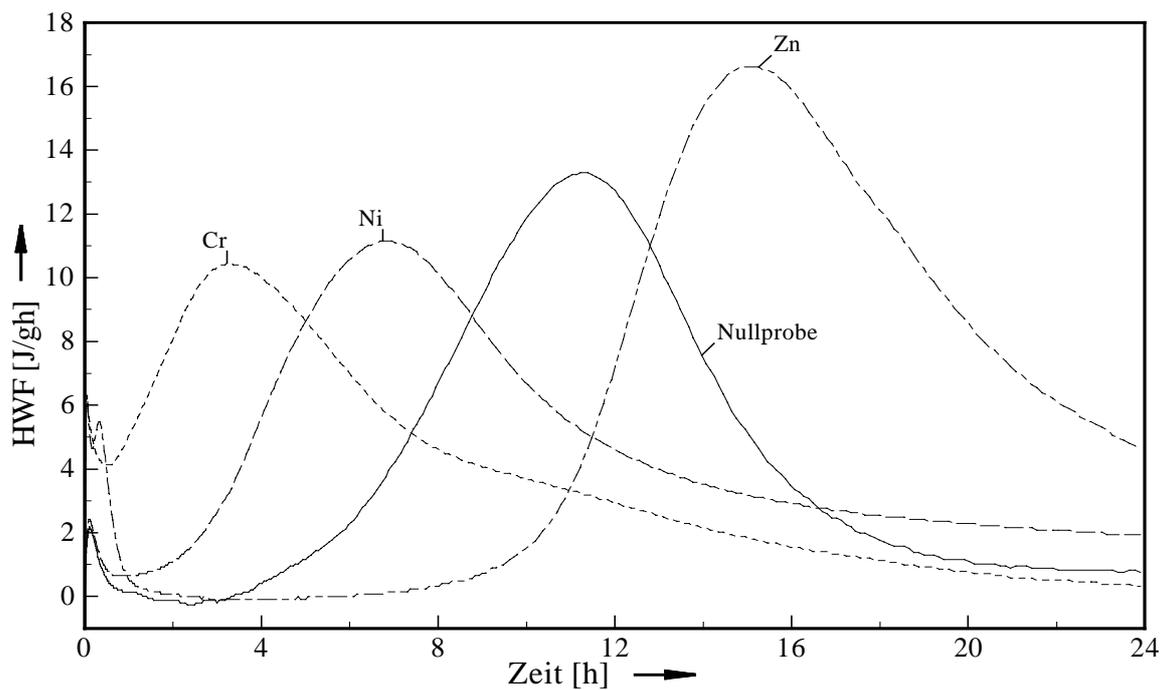


Abbildung 17: Hydratation der C_3S -Proben mit 25000 ppm Schwermetall und der Nullprobe; Freikalkgehalte in [M.-%]: Nullprobe: 0,3; Cr: 4,1; Ni: 1,2; Zn 1,8

Tabelle 22: Wichtige Kennwerte zur Hydratation von schwermetallhaltigen C₃S-Proben

C ₃ S-Probe mit zugesetztem Schwermetall/ Konz. [ppm]	Zeitliche Lage des zweiten Maximums [h:min]	maximaler Wärmefluß im 2. Maximum [J/gh]	Freikalkgehalt [M.-%]
Nullprobe	11:18	13,30	0,32
Nullprobe mit 1,0 M.-% CaO	7:22	7,95	1,11
Nullprobe mit 5,0 M.-% CaO	7:12	13,47	5,00
Cr/ 25000	3:14	10,40	4,05
Cr/ 5000	8:50	12,45	0,11
Cr/ 1000	9:41	12,45	0,09
Cr/ 200	10:00	12:50	0,28
Ni/ 25000	6:40	11,20	1,23
Ni/ 5000	8:00	10,60	0,98
Zn/ 25000	15:06	16,21	1,82
Zn/ 5000	11:30	14,80	0,62

Chrom

Die Hydratationsverläufe der chromhaltigen C₃S-Proben sind in *Abbildung 18* dargestellt. Die hierbei gefundene Beschleunigung der Hydratation während der frühen Hydratationsperiode wird weitgehend durch Untersuchungen von SAKURAI 1969 bestätigt. Er registrierte eine frühere maximale Wärmeflußrate durch die Zugabe von Cr₂O₃. Diese Beschleunigung war nicht so stark, wie in den vorliegenden Untersuchungen, jedoch arbeitete er auch nicht mit reinem C₃S, sondern mit Laborklinkern. Dies dürfte auch der Grund dafür sein, daß er höhere maximale Wärmeflußraten feststellte. Eine Arbeit, bei der reines C₃S mit Cr₂O₃ hydratisiert wurde, stammt von MTSCHEDLOW-PETROSSIAN 1974. Er fand ebenfalls eine Beschleunigung der Hydratation (durch 0,42 M.-% Chrom), die mit einem höheren maximalen Wärmefluß verbunden war.

Bei der Interpretation der eigenen Untersuchungen ist auf jeden Fall der hohe Freikalkgehalt der C₃S-Probe mit 25000 ppm Chrom zu berücksichtigen. Wie die Hydratation von reinem C₃S mit erhöhten Freikalkgehalten gezeigt hat, kann ein höherer Freikalkgehalt die Hydratation des C₃S deutlich beschleunigen. Da die Probe mit 25000 ppm Chrom jedoch noch deutlich früher das Maximum des Hydratationswärmeflusses erreichte als die C₃S-Probe mit 1 bzw. 5 M.-% Freikalk, dürfte es hier höchstens zu einer Überlagerung der beschleunigenden Wirkungen durch Freikalk und Chrom gekommen sein, zumal die Probe mit 5000 ppm Chrom, die ja nahezu kein freies CaO enthielt, auch beschleunigt wird

Nickel

Ebenfalls einen beschleunigenden Effekt in der Frühphase der Hydratation hat der Zusatz von Nickel (siehe *Abbildung 19*). Bei der höchsten Zusatzmenge liegt die zeitliche Verschiebung

gegenüber der Nullprobe bei über vier Stunden und verringert sich bei 5000 ppm Nickel auf ca. drei Stunden. Wie schon bei Chrom wird der maximale Hydratationswärmefluß etwas verringert. Zu einem gegenteiligen Effekt kommt MTSCHEDLOW-PETROSSIAN 1974 in seinen Untersuchungen. Bei ihm wird die Hydratation durch die Zugabe von NiO so stark verzögert, daß der Hydratationsgrad der Nullprobe auch nach der doppelten Hydratationszeit nicht erreicht wird. Im Gegensatz dazu hatte die Zugabe von Ni₂O₃ bei den Untersuchungen jedoch einen leicht aktivierenden Effekt. Möglicherweise liegen die Abweichungen gegenüber der vorliegenden Arbeit daran, daß das NiO bei den eigenen Arbeiten während des Brennens teilweise zum Nickel(III) aufoxidiert wurde und dadurch Nickel einen aktivierenden Effekt auf die Hydratation des C₃S ausübt. Darüber hinaus muß auch der Freikalkgehalt der Proben beachtet werden, da auch dieser die Geschwindigkeit der Hydratation beeinflusst. Möglicherweise ist allein der erhöhte Freikalkgehalt von 1,2 M.-% in den eigenen Proben, der durch die Zugabe von 25000 ppm Nickel hervorgerufen wurde für die Beschleunigung verantwortlich. Bei MTSCHEDLOW-PETROSSIAN 1974 werden leider keine Angaben über den Freikalkgehalt der schwermetalldotierten Mischungen gemacht. Deshalb können die Ergebnisse nur eingeschränkt miteinander verglichen werden.

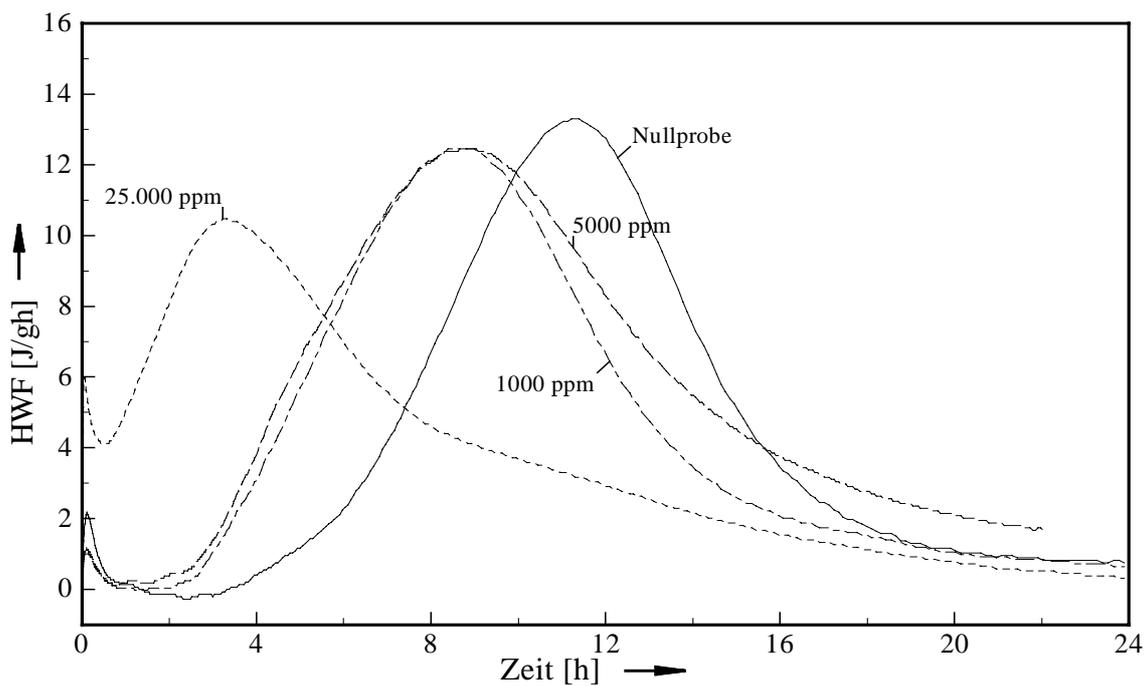


Abbildung 18: Hydratationsverlauf der C₃S-Proben mit Chrom und der Nullprobe;
Freikalkgehalte in [M.-%]: Nullprobe: 0,3; 1000 ppm: 0,1; 5000 ppm: 0,1;
25000 ppm: 4,1

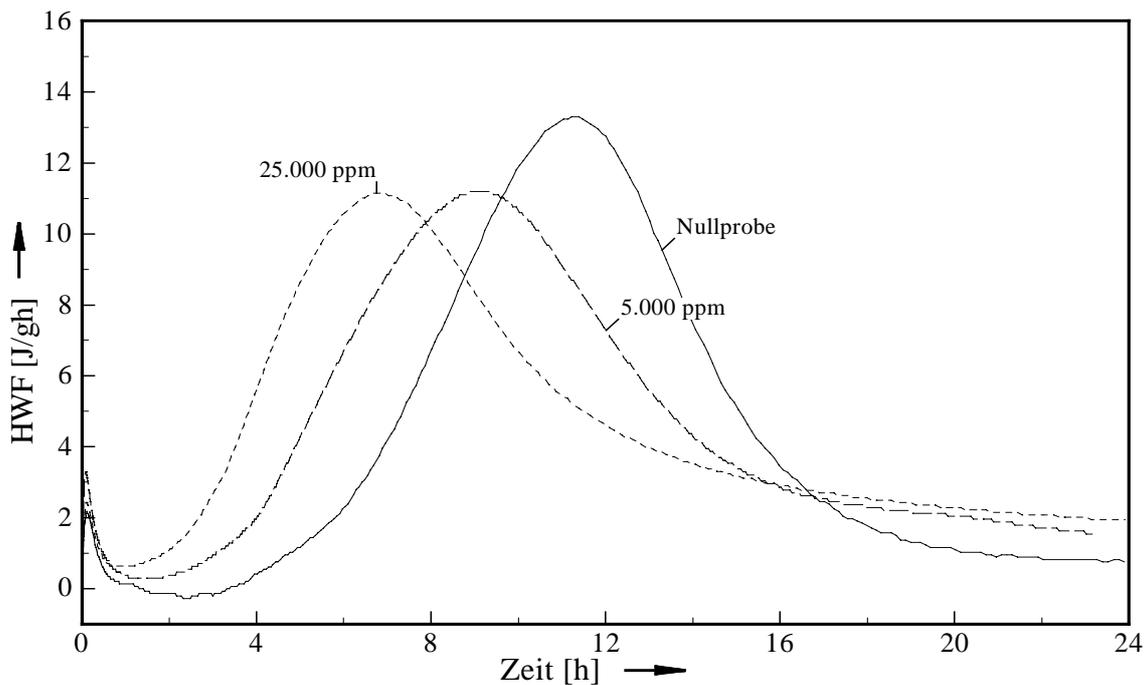


Abbildung 19: Hydratationsverlauf der C_3S -Proben mit Nickel und der Nullprobe;
Freikalkgehalte in [M.-%]: Nullprobe: 0,3; 5000 ppm: 0,8; 25000 ppm: 1,2

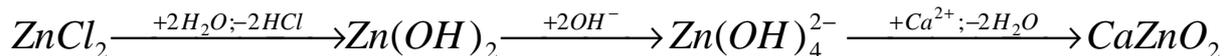
Zink

Ein ganz anderes Bild als bei Chrom und Nickel zeichnet sich beim Hydratationsverlauf der zinkhaltigen Proben ab, die in *Abbildung 20* dargestellt sind. Hier wird die Reaktion nicht beschleunigt, sondern zumindest bei der Probe mit 25000 ppm Zink deutlich verzögert. Diese Verzögerung geht einher mit einer Erhöhung des maximalen Hydratationswärmefflusses. Bei 5000 ppm Zink ist jedoch im Rahmen der Meßgenauigkeit kein größerer Unterschied mehr zur Nullprobe zu erkennen. MTSCHEDLOW-PETROSSIAN 1974 fand in seinen Untersuchungen eine leichte Erhöhung des maximalen Hydratationswärmefflusses bei der Zugabe von Zink zum C_3S , jedoch keine verzögernde Wirkung des Systems. Dieses Ergebnis wird auch bei ODLER 1983 angegeben, jedoch verwendete dieser bei der Hydratation Proben, deren Freikalkgehalt auch bei den schwermetallhaltigen Mischungen $< 0,25$ M.-% lag. KNÖFEL 1978 fand bei der Prüfung des Erstarrungsverhaltens nach DIN 1164 an mit ZnO dotierten Laborzementen eine deutliche Erstarrungsverzögerung. Bei der Messung der Erstarrung von Zementen, die mit ZnO versetzt wurden, beobachtete auch LIEBER 1969a/b eine Verzögerung des Erstarrungsverhaltens und führte diese auf die Ausfällung einer zinkreichen Schicht auf der Oberfläche der Zementpartikel zurück.

TAYLOR 1989 schließt aus Untersuchungen von BOIKOVA 1978 und 1986, die eine Korrelation zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Anzahl der Fehlstellen fand, daß die Reaktivität weniger von der Menge der eingeführten Fremdionen abhängt, als vielmehr von der Anzahl an Fehlstellen im Kristallaufbau. Wie die Arbeiten von BOIKOVA 1978 zeigen, besteht kein linearer Zusammenhang zwischen der Anzahl von Fehlstellen im Gitter und der

Konzentration an Fremdionen. Bei steigender Konzentration an Fremdionen kommt es zu Minima und Maxima an Fehlstellen, die wiederum mit Minima und Maxima bei den Hydratationsgraden der entsprechenden Mischungen korrelieren.

Die bei JAWED 1983 beschriebenen Reaktionen des $ZnCl_2$, die zur Verzögerung der Zementhydratation führen, könnten auch als Grundlage zum Verständnis der Verzögerung durch ZnO dienen. Nach JAWED 1983 kommt es bei der Zugabe von $ZnCl_2$ zum Zement (oder C_3S) zu folgenden Reaktionen:



Nach dieser Reaktionsgleichung wird der Lösung sowohl OH^- als auch Ca^{2+} entzogen (evtl. entsteht auch ein schwerlöslicher Komplex). Solange das Ca^{2+} und OH^- noch mit weiterem Zink reagieren, wird die Reaktion verzögert. Erst wenn diese Reaktion abgeschlossen ist, steigen die Konzentrationen von Ca^{2+} und OH^- in der Lösung wieder an und die eigentliche Hydratation kann ablaufen. Da ZnO nicht wie $ZnCl_2$ löslich ist, wird es vermutlich direkt komplex gebunden und bewirkt in entsprechender Weise die Verzögerung.

Sehr detaillierte Angaben zum möglichen Mechanismus der Verzögerung der Hydratation von C_3S (bzw. Zement) werden auch von YOUSUF 1995 gemacht. Seiner Meinung nach basiert die Verzögerung auf der Ausbildung von sehr fest 'gebundenen' elektrochemischen Doppelschichten um die Bindemittelkörner. Bezogen auf das Zink wäre folgendes Szenario denkbar:

Bei pH-Werten zwischen 12 – 14 liegen die Verbindungen $Zn(OH)_2$, $Zn(OH)_3^-$ und $Zn(OH)_4^{2-}$ im Gleichgewicht nebeneinander vor. Da im stark alkalischen Medium (pH $13 \pm 0,5$) die Oberfläche des teilweise hydratisierten Zementes (C-S-H-Gel) negativ geladen ist (YOUSUF 1995), würden sich die negativ geladenen Hydroxozinkate nicht auf den teilweise hydratisierten Zementpartikeln niederschlagen. Da jedoch in der Lösung auch Ca^{2+} -Ionen in der Lösung vorhanden sind, können diese mit der negativ geladenen Oberfläche der teilweise hydratisierten Zementpartikel eine elektrochemische Doppelschicht ausbilden. Um diese positiv geladene äußere Hülle kann sich dann in der Lösung eine dritte, jedoch weit diffusere Schicht ausbilden, die aus OH^- , $Zn(OH)_3^-$ und $Zn(OH)_4^{2-}$ besteht. Die Ca^{2+} -Ionen und Hydroxozinkate können nun zum $Ca[Zn(OH)_3]_2 \cdot 2H_2O$ reagieren, daß sich in einer einheitlichen Schicht um die Zementpartikel legt und die weitere Hydratation verhindert.

Bei der Interpretation der Ergebnisse sollte wieder in besonderem Maße der Freikalkgehalt der Proben beachtet werden. Die verzögernde Wirkung von Zink kann außer Frage gestellt werden, da ein noch geringerer Freikalkgehalt in diesen Proben sogar eine noch stärkere Verzögerung zur Folge hätte.

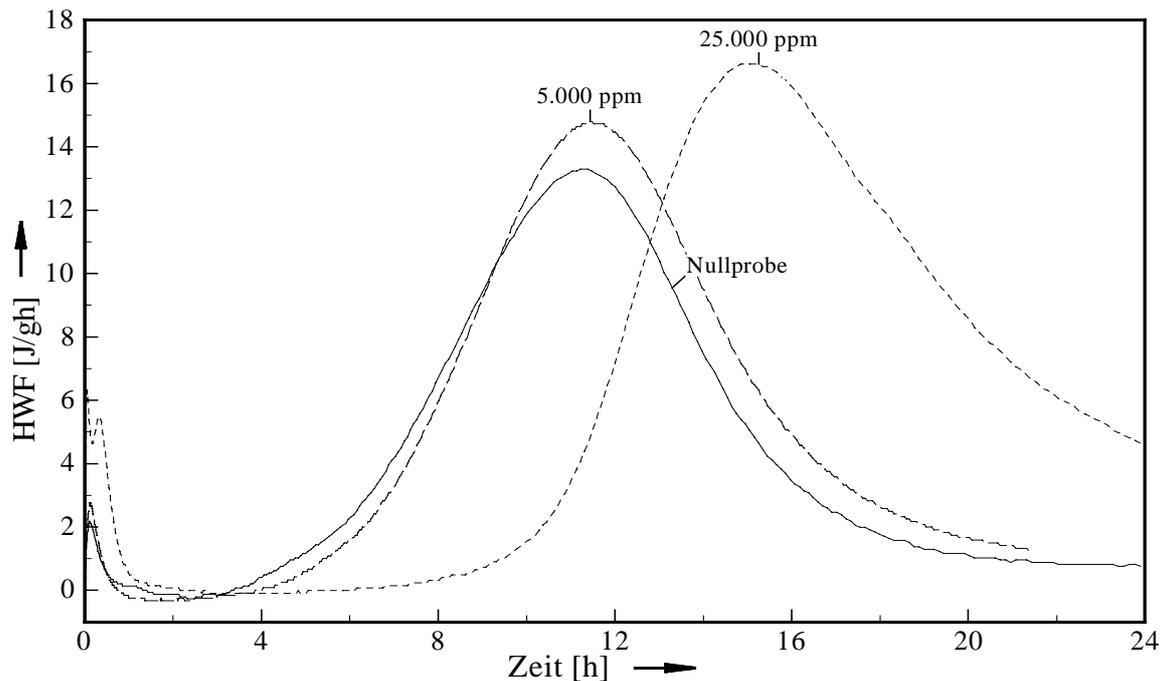


Abbildung 20: Hydratationsverlauf der C_3S -Proben mit Zink und der Nullprobe;
Freikalkgehalte in [M.-%]: Nullprobe: 0,3; 5000 ppm: 0,6; 25000 ppm: 1,8

Zusammenfassung

Die Wärmeflußkalorimetrie liefert Erkenntnisse über die Frühphase der Hydratation. Dabei hat die Mahlfeinheit einen starken Einfluß auf den Hydratationsverlauf, weshalb diese bei den Untersuchungen konstant zu halten ist. Weiterhin beeinflusst auch der Freikalkgehalt den Hydratationsverlauf, wobei ein Gehalt von bis zu einem Masseprozent die Hydratation des C_3S um etwa vier Stunden beschleunigt; eine weitere Erhöhung des Gehaltes an CaO hat keinen großen Einfluß auf die zeitliche Lage des Hauptwärmepicks.

Schwermetallgehalte bis zu 1000 ppm haben meist keinen sicher nachweisbaren Effekt auf die Hydrationswärmeentwicklung der Zemente. Ab 5000 ppm lassen sich die Einflüsse jedoch deutlich erfassen. Chrom hat in der Frühphase der Hydratation eine beschleunigende Wirkung auf die C_3S -Hydratation. Eine beschleunigende Wirkung von Nickel kann nicht sicher nachgewiesen werden, da sich der Effekt mit der Beschleunigung durch Freikalk überlagert. Bei Zink ist die Verzögerung klar festzustellen, wobei dieser Effekt nur bei sehr hohen Gehalten (25000 ppm) auftritt und auch bei 5000 ppm noch zu vernachlässigen ist.

5.2.1.2 Tricalciumaluminat

Der Hydrationswärme-Fluß bei der Hydratation von C_3A wurde bei 25 °C und einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 0,75 gemessen. Das im Vergleich zu den beiden anderen Phasen höhere Wasser/Feststoff-Verhältnis wurde gewählt, um der Phase genügend Wasser

für eine evtl. stattfindende Reaktion zu den metastabilen Phasen C_2AH_8 und C_4AH_{19} zu ermöglichen. Wie auch beim C_4AF verläuft die Reaktion von reinem C_3A ohne Zugabe eines Sulfatträgers sehr schnell und ist innerhalb einer Stunde weitgehend abgeschlossen.

In *Abbildung 21* sind die Hydratationsverläufe der C_3A -Proben mit 25000 ppm Schwermetall und der Nullprobe dargestellt. Dabei ist zu erkennen, daß Nickel die Hydratation des C_3A bei dieser Konzentration nur unerheblich beeinflusst. Die Unterschiede in der Intensität und zeitlichen Lage des Hydratationswärmefflusses liegen im Rahmen der Reproduzierbarkeit dieser Messungen. Einen deutlichen Einfluß haben jedoch die Schwermetalle Chrom und Zink. In beiden Fällen kommt es zu einer erheblichen Verminderung des maximalen Hydratationswärmefflusses, wobei jedoch die zeitliche Lage des Maximums nicht beeinflusst wird. Bei der Probe mit Zink kommt ein zweites Maximum des Hydratationswärmefflusses nach etwa 30 min hinzu.

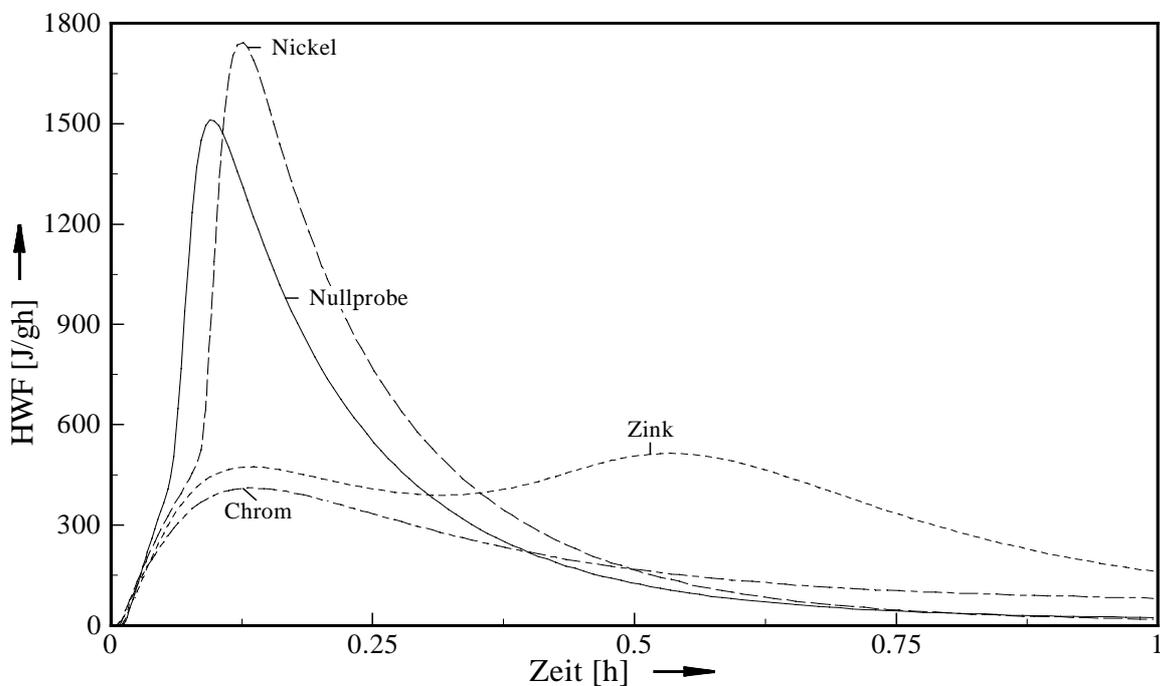


Abbildung 21: Wärmeflußkalorimetrie von C_3A mit 25000 ppm Schwermetall und Nullprobe

Chrom

Wie *Abbildung 22* zu entnehmen ist, ist die Reaktion der Mischung mit 25000 ppm stark verzögert. Auch bei 5000 ppm Chrom kommt es noch zu einer Verzögerung des Hydratationswärmefflusses, insgesamt ist die Hydratationswärme jedoch stärker als bei der Nullprobe. Eine denkbare Erklärung dafür ist, daß es durch eine anfängliche Verzögerung der Reaktion nicht zu einer Schutzschichtbildung bei größeren C_3A -Körnern kommen kann, und diese somit weitgehend innerhalb der ersten Minuten hydratisieren können. Bei einer weiteren Verminderung der Chromkonzentration auf 1000 bzw. 200 ppm findet ein allmählicher

Angleich an den Hydratationsverlauf der Nullprobe statt. Diese Ergebnisse werden durch die Untersuchungen von TASHIRO 1979a bestätigt. Auch er fand bei der Hydratation von C_3A mit einem Gehalt von 8,4 M.-% Chrom eine starke Verzögerung der Hydratation.

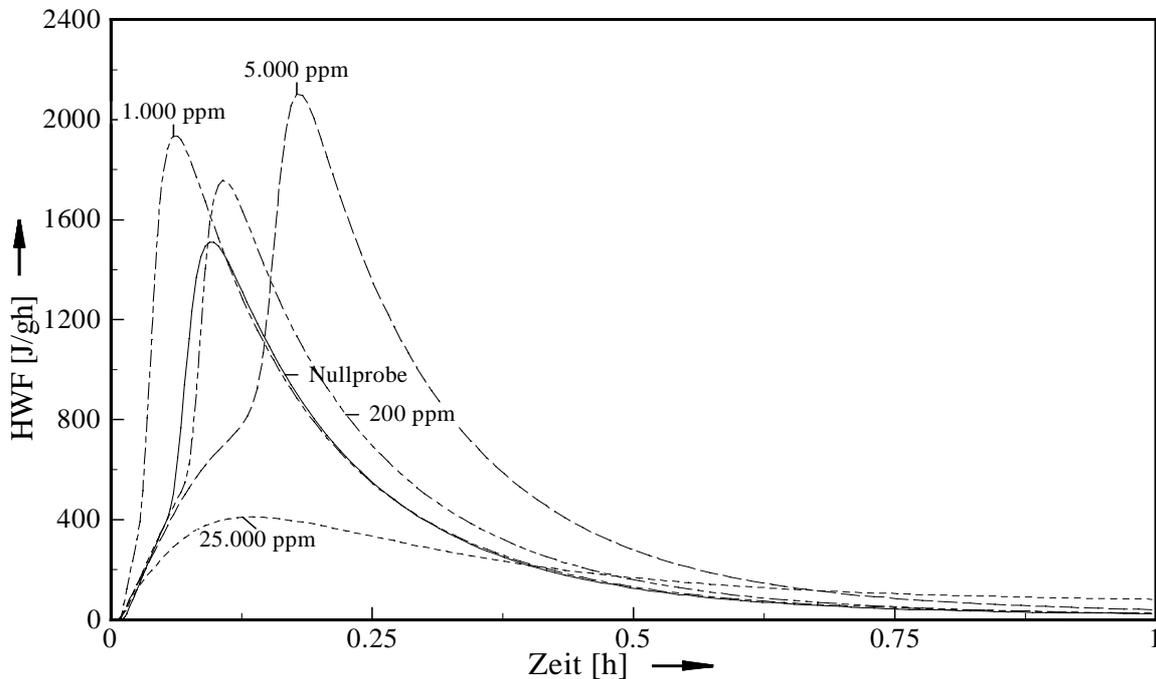


Abbildung 22: Wärmeflußkalorimetrie von C_3A mit unterschiedlichen Chromgehalten und Nullprobe

Nickel

In *Abbildung 23* ist der Hydratationsverlauf der Proben mit 5000 und 25000 ppm Nickel dargestellt. Die zeitliche Lage des Maximums des Hydratationswärmeflusses bei der Probe mit 5000 ppm Nickel und der Nullprobe sind identisch. Die Differenzen in der Intensität sind wieder auf die Meßgenauigkeit und Reproduzierbarkeit zurückzuführen, denn Änderungen in der Schüttdichte der eingesetzten Probe führen zu einer unterschiedlichen Benetzung und damit einem leicht veränderten Reaktionsverlauf.

Zink

In *Abbildung 24* ist zu erkennen, daß 25000 ppm Zink zu einer deutlichen Verzögerung führen und sich der reaktionshemmende Effekt von Zink bei Zugabe von 50000 ppm Zink noch verstärkt. Bei der extremen Zinkzugabe von 50000 ppm bleibt jedoch das zweite Maximum aus. Wird der Gehalt von Zink auf 5000 ppm vermindert, so ist der Hydratationswärmefluß zwar noch geringer als bei der Nullprobe, nähert sich diesem Wert jedoch schon an, so daß davon auszugehen ist, daß noch geringere Gehalte an Zink im C_3A für die Reaktivität ohne Bedeutung sind. TASHIRO 1979a fand bei seinen Hydratationsmessungen von C_3A mit 5,6 M.-% ZnO ebenfalls eine deutliche Verzögerung der

Reaktion. Die Gründe und Reaktionsmechanismen für die Verzögerung sind vermutlich die selben wie auch bei der Hydratation von C_3S mit ZnO (siehe *Kapitel 5.2.1.1 Tricalciumsilicat*).

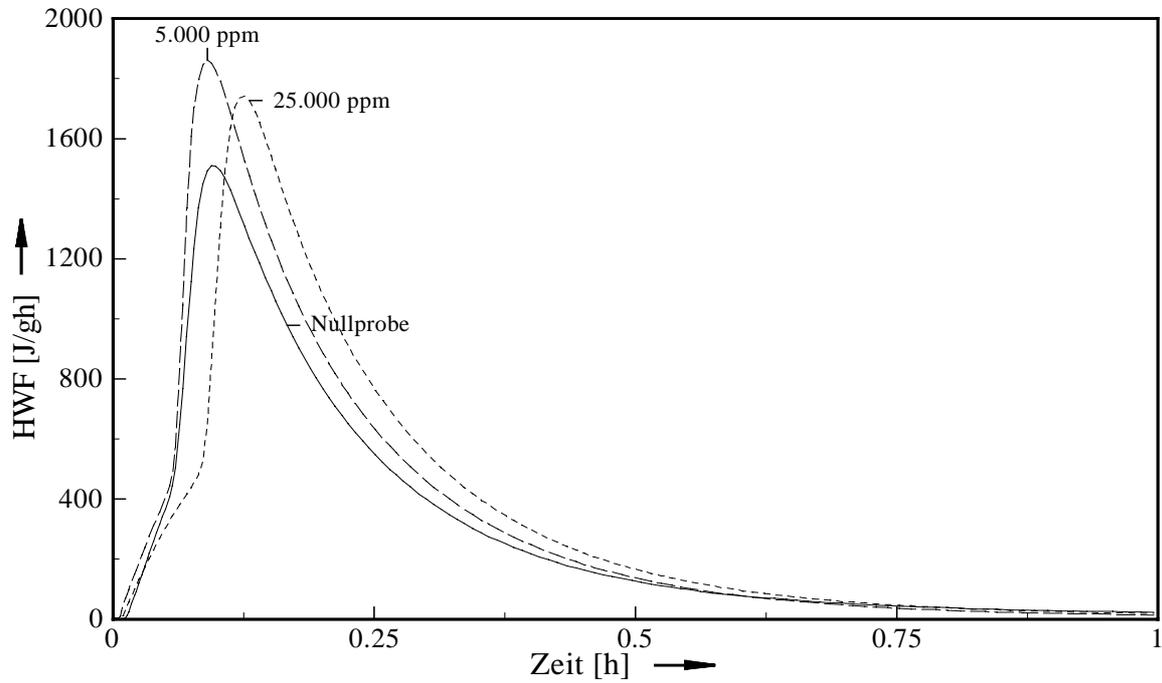


Abbildung 23: Wärme-flußkalorimetrie von C_3A mit unterschiedlichen Nickelgehalten und Nullprobe

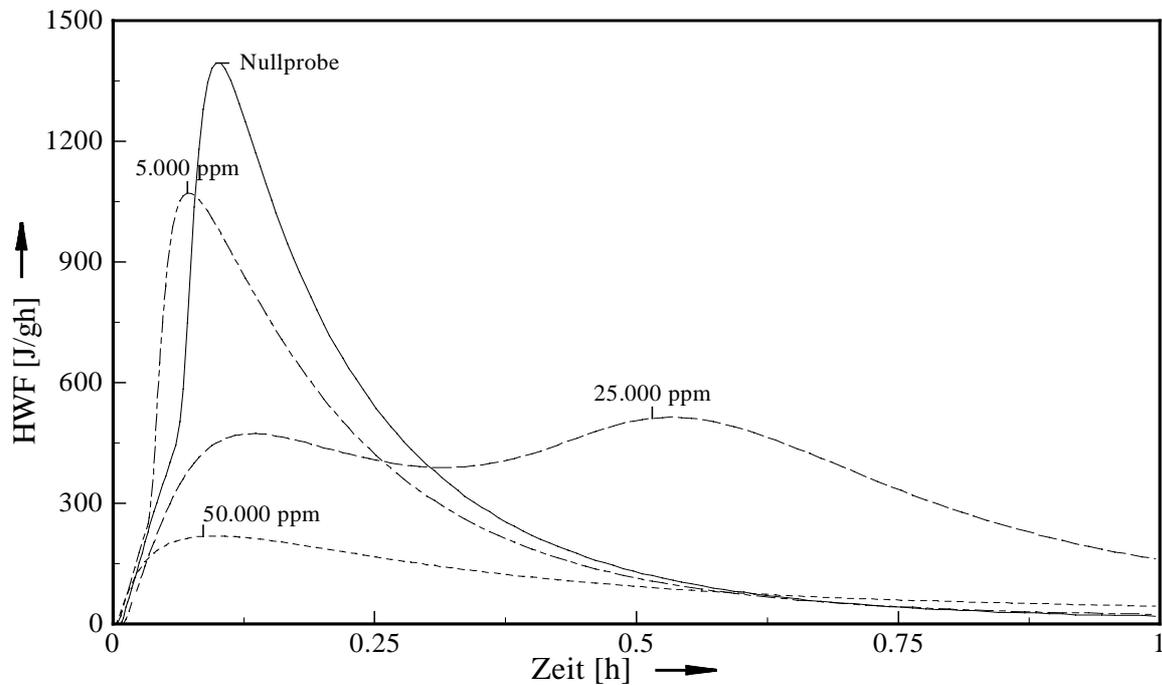


Abbildung 24: Wärme-flußkalorimetrie von C_3A mit unterschiedlichen Zinkgehalten und Nullprobe

Zusammenfassung

Bei reinem C_3A ist die Hydratation nach einer Stunde weitgehend abgeschlossen. Nickel beeinflusst die Hydratation auch bei hohen Konzentrationen nicht. Dagegen verzögern sowohl Chrom als auch Zink die Reaktion bei 25000 ppm sehr stark. Geringere Gehalte haben nur noch wenig Einfluß auf das Hydratationsverhalten, bei 1000 ppm ist nahezu kein Einfluß mehr auf die C_3A -Hydratation zu erkennen.

5.2.1.3 Tetracalciumaluminatferrat

Die Hydratation der Proben erfolgte, wie schon beim C_3S , bei 25 °C und einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 0,5. Die Hauptwärmeentwicklung bei der Hydratation von reinem C_4AF liegt im Bereich weniger Stunden. Das Maximum der Wärmeentwicklung wird zwischen drei und zehn Minuten erreicht. Danach nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit sehr rasch wieder ab. Nach 24 Stunden ist die Wärmeentwicklung nahezu abgeschlossen.

Wie auch beim C_3A wird die Hydratationsreaktion durch Zugabe von Sulfatträger erheblich beeinflusst. Es tritt nicht nur eine erhebliche Verzögerung ein, sondern es werden auch andere, teilweise sulfathaltige Produkte gebildet. Obwohl die Hydratation unter Zugabe eines Sulfatträgers praxisnäher gewesen wäre, wurde auf die Zugabe verzichtet, da durch eine weitere Komponente das System für eine einfache Betrachtung zu kompliziert geworden wäre.

Durch veränderte Mahlfeinheit wird die zeitliche Lage des Hauptwärmepeaks nur unwesentlich beeinflusst, jedoch kommt es mit steigender Mahlfeinheit bei einer Hydratationsdauer von bis zu zwei Stunden zu einer Steigerung der Gesamthydratationswärme. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 23* wiedergegeben.

Tabelle 23: Hydratationswärme von C_4AF -Proben mit unterschiedlicher Mahlfeinheit

Mahlfeinheit [cm ² /g]	Zeitliche Lage des Maximums [min]	Hydratationswärmemenge zu verschiedenen Zeiten [J/g]		
		0,5 h	1,0 h	2,0 h
1500	5,2	93	115	134
2200	5,2	99	126	150
2700	4,7	117	143	169
2890	4,2	117	148	177

Hydratation von Tetracalciumaluminatferrat mit Schwermetallzusatz

Abbildung 25 ist zu entnehmen, daß auch hohe Dosierungen von NiO und ZnO nur wenig Einfluß auf die zeitliche Lage des Hydratationsmaximums haben. Sehr wohl wird jedoch der

maximale Hydratationswärme fluß und die Gesamthydratationswrmemenge beeinflusst. Eine deutliche Erhöhung des maximalen Hydratationswärme flusses um fast 50 % läßt sich bei Nickel feststellen (siehe *Tabelle 24*), was auch zu einer erhöhten Hydratationswrmemenge führt.

Tabelle 24: Hydratationswärme von C₄AF-Proben mit Schwermetallen

Zugesetzte Schwermetallkonz. [ppm]	Zeitliche Lage des Maximums [min]	Hydratationswrmemenge in [J/g] zu verschiedenen Zeiten		
		0,5 h	1,0 h	2,0 h
Nullprobe	4,2	117	148	177
Ni/ 25000	7,2	165	197	215
Zn/ 25000	6,0	n. b.	n. b.	n. b.
Cr/ 25000	5,4/ 15 h 42 min	3,1	3,6	3,6

n. b.= nicht bestimmt

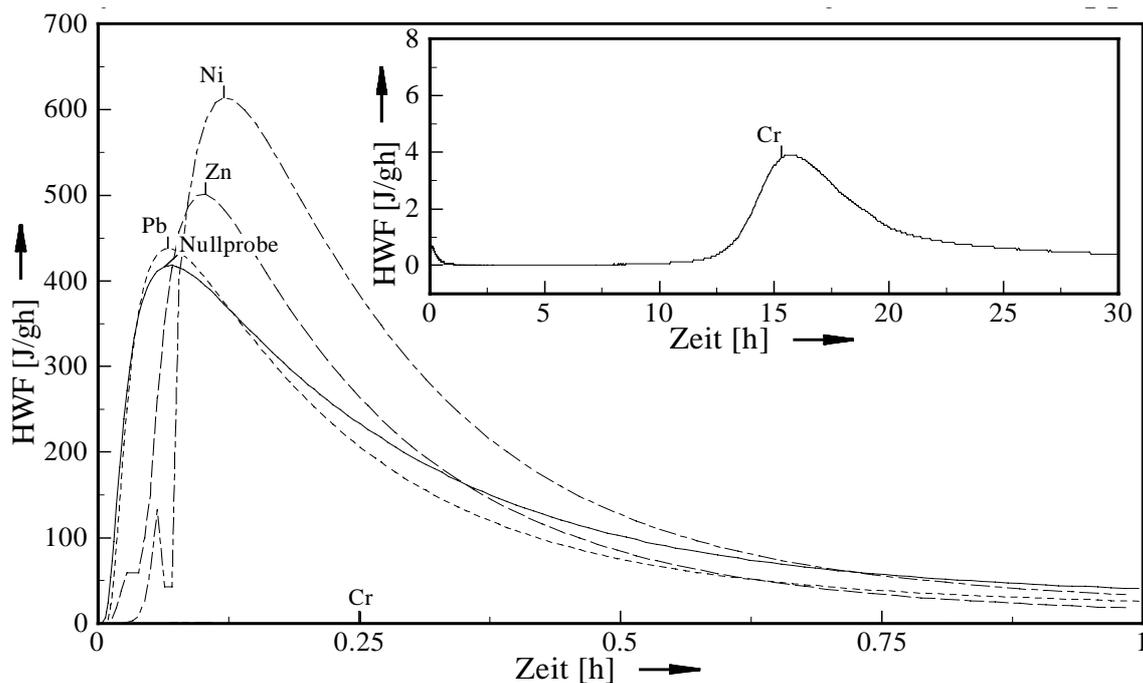


Abbildung 25: Hydratationsverlauf von C₄AF mit 25.000 ppm Schwermetall und Nullprobe; Probe mit Pb aus ergänzenden Untersuchungen, jedoch lag die Abdampftrate > 95 %)

Das Hydratationsverhalten der Probe mit 25000 ppm Chrom unterscheidet sich sehr deutlich von allen anderen Proben. Während der ersten Minuten ist praktisch keinerlei Wärmeentwicklung feststellbar. Wird die Reaktion jedoch über einen längeren Zeitraum betrachtet, so läßt sich nach etwa neun Stunden eine einsetzende Hydratation registrieren, die

nach 15 h 42 min ihr Maximum erreicht. Dieses Maximum des Hydratationswärmefflusses erreicht jedoch nur etwa ein Prozent der Nullprobe. Diese extreme Verzögerung bestätigt sich auch beim „Anmachen“ einer C_4AF -Probe mit Wasser. Im Gegensatz zur Nullprobe, die schon nach wenigen Minuten erstarrt ist, ist die chromhaltige Probe noch mehrere Stunden lang plastisch.

Die Proben mit geringeren Gehalten an Chrom weisen nur noch unwesentliche Veränderungen im Hydratationsverhalten gegenüber der Nullprobe auf (siehe *Abbildung 26*). Über die Wärmeentwicklung bei der Hydratation von C_4AF wird in der Literatur nur wenig berichtet. Keinerlei Informationen liegen vor über die Veränderungen des Hydratationsverlaufes bei Einwirkung verschiedener Schwermetalle, die in das C_4AF eingebaut sind.

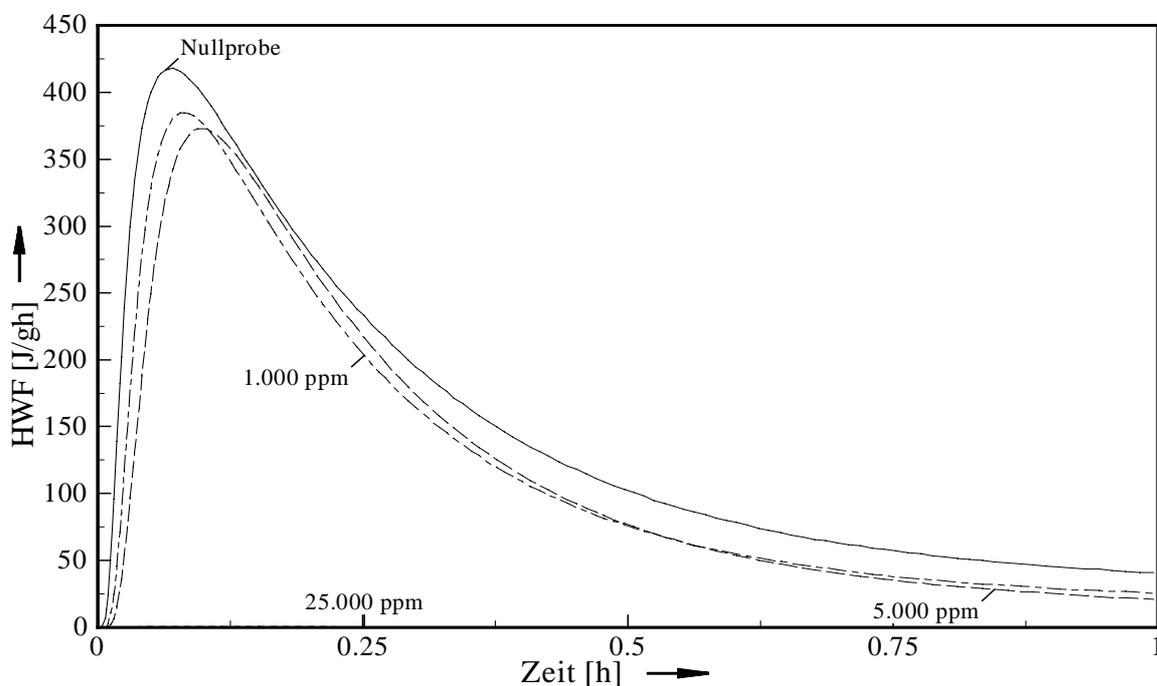


Abbildung 26: Hydratationsverlauf der C_4AF -Proben mit Chrom und der Nullprobe

5.2.2 Röntgendiffraktometrie

Mit der Röntgendiffraktometrie der hydratisierten Klinkerphasen zu verschiedenen Zeitpunkten kann halbquantitativ (durch einfachen Vergleich der Interferenzintensität) eine Aussage über den Hydratationsgrad der Phasen gemacht werden und bei Phasenneubildungen in ausreichender Konzentration und Kristallinität eine qualitative Bestimmung dieser Phasen erfolgen.

Die Proben wurden 1, 7 und 28 Tage lang hydratisiert, anschließend im Achatmörser zerkleinert und im Vakuum (10-30 mbar) mehrere Stunden bis zur Gewichtskonstanz über Silicagel getrocknet.

5.2.2.1 Tricalciumsilicat

Die wichtigsten Grundlagen zur Hydratation des C_3S wurden bereits in *Kapitel 2.1.1* behandelt. Kennzeichnend für den Hydratationsgrad des C_3S ist zum einen die Abschwächung der Interferenzintensität des C_3S und zum anderen die Zunahme der Interferenzintensität des bei der Hydratation entstehenden Portlandits ($Ca(OH)_2$). Die bei der Hydratation ebenfalls entstehenden CSH-Phasen sind unter praxisnahen Hydratationsbedingungen röntgenamorph und konnten in keiner der untersuchten Proben identifiziert werden.

Es wurden nickel- und zinkhaltige Proben mit einem Gehalt von 1000 und 25000 ppm Schwermetall hydratisiert, beim chromhaltigen C_3S wurden die Proben aller Konzentrationen untersucht.

Bei der Interpretation der Ergebnisse darf der unterschiedliche Freikalkgehalt der Proben nicht außer Acht gelassen werden. Der recht hohe Freikalkgehalt der Proben mit 25000 ppm Schwermetallen (1,3 M.-% bis 4,3 M.-%) gegenüber der Nullprobe (0,3 M.-%) und die Tatsache, daß dieser Freikalk sehr wahrscheinlich in der Anfangsphase der Hydratation reagiert, führt dazu, daß nach 24 h der Portlanditgehalt dieser Proben am höchsten ist. Der anhand des $Ca(OH)_2$ gemessene Reaktionsfortschritt des C_3S wird dadurch beträchtlich verfälscht.

Nach einer Hydratationsdauer von 24 h ließen sich in allen Proben deutliche Interferenzen des Portlandits erkennen; Freikalk war in keinem Fall mehr zu registrieren. Die Proben mit niedrigen Gehalten an Schwermetalloxiden zeigten röntgenographisch kaum Unterschiede zur Nullprobe. Bei allen Mischungen mit 25000 ppm Schwermetallen waren die Portlandit-Interferenzen stärker als bei der Nullprobe. Nach sieben Tagen Hydratation waren die Interferenzen bei den Proben mit 25000 ppm Nickel und Zink deutlich stärker als bei der Nullprobe, die Interferenzen bei der chromhaltigen Probe dagegen wesentlich schwächer. Nach 28 Tagen lag der meiste Portlandit in der Probe mit Zink vor, gefolgt von der Probe mit Nickel (ca. 80 % der Interferenzhöhe) und der Nullprobe (ca. 70 % der Interferenzhöhe). Die chromhaltige Probe wies den geringsten Gehalt an $Ca(OH)_2$ auf und die Höhe der Interferenz erreichte nur noch ca. 60 % der der zinkhaltigen Probe. Bei Gehalten von 5000 ppm Chrom ist der Hydratationsgrad etwas besser als bei der Nullprobe.

Nach einwöchiger Hydratation dürfte der ursprüngliche Freikalkgehalt keine so entscheidende Rolle mehr spielen. Der Hydratationsgrad der Probe mit Nickel und Zink war hier bedeutend höher als bei der Nullprobe und der chromhaltigen Probe. Dieser Trend ist auch nach 28-tägiger Lagerung festzustellen.

Die Beurteilung des Hydratationsgrades der C_3S -Proben anhand der Portlandit-Interferenzen sollte nicht überbewertet werden, da es auch durch Textureffekte des plättchenförmigen Portlandits leicht zu Intensitätsveränderungen kommt. Prinzipiell wäre eine Beurteilung des Hydratationsgrades anhand des Rückganges der C_3S -Interferenzen besser. Dies war im vorliegenden Fall jedoch nicht möglich, da bei den unterschiedlichen Proben verschiedene Modifikationen des C_3S vorlagen.

In den Röntgendiffraktogrammen konnten keine schwermetallhaltigen Hydratphasen bestimmt werden. LIEBER 1969a/b fand hingegen bei seinen Versuchen mit zinkoxidhaltigen Zementen, daß die Hydratation stark verzögert wird. Während dieser Verzögerungsperiode fand er die Verbindung $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in den Diffraktogrammen. Bei den eigenen Hydratationsuntersuchungen an zinkhaltigem C_3S wurde diese Verbindung nach 24 h nicht gefunden, was zu der Annahme führt, daß diese Verbindung bei der Hydratation von reinem C_3S nicht entsteht oder nach 24 h schon wieder abgebaut wurde.

5.2.2.2 Tricalciumaluminat

Die Grundlagen zur Hydratation des C_3A wurden bereits im Kapitel zur Theorie behandelt. Bei den eigenen Untersuchungen mit dem Röntgendiffraktometer wurde beim reinen hydratisierten C_3A überwiegend das thermodynamisch stabilste Produkt C_3AH_6 (Katoit) gefunden. Bereits nach 24 Stunden hat sich der weitaus größte Teil (ca. 95 %) des Eduktes umgesetzt und ist nach 28 Tagen Hydratation nicht mehr nachweisbar. Nach 24 h ist neben dem C_3AH_6 auch ein weiteres Produkt vorhanden, dessen Interferenzen in der Arbeit von TASHIRO 1979a der Verbindung C_4AH_{13} zugeordnet werden. Bis zur Prüfung nach 28 Tagen geht die Intensität der Interferenzen des C_4AH_{13} fast auf Null zurück. Dafür läßt sich bei der Prüfung nach 28 Tagen ein geringer Gehalt der Verbindung C_2AH_8 im Hydratationsprodukt des C_3A nachweisen.

Der Grund dafür, daß TASHIRO 1979a bei seinen Untersuchungen bei allen Proben deutlich höhere Gehalte an hexagonalen Hydraten fand, liegt vermutlich in der im Vergleich zu den eigenen Untersuchungen um 5 °C niedrigeren Lagerungstemperatur während der Hydratation, welche die Ausbildung der Produkte C_2AH_8 und C_4AH_{13} begünstigt. Eine andere Möglichkeit ist, daß die hexagonalen Phasen bei den eigenen Untersuchungen schon während des Trocknens im Vakuum über Silicagel zerstört wurden, denn nach ROBERTS 1969 sowie SCHELLER 1976 sind besonders die stark wasserhaltigen hexagonalen Phasen gegenüber einer zu starken Trocknung sehr empfindlich. Die Trocknungsbedingungen für C_2AH_8 sind <26 °C, 45 % rel. Feuchte, bzw. die für C_4AH_{13} 25 °C, > 88 % rel. Feuchte und für C_4AH_{13} 25 °C und 11-81 % rel. Feuchte.

Chrom

Bei den Proben mit 200 und 1000 ppm Chrom waren keine Unterschiede zur Nullprobe festzustellen. In der Probe mit 5000 ppm Chrom ließen sich zwar noch keine neuen Phasen identifizieren, aber die Hydratation war schon nach sieben Tagen beendet. Die Hydratation der Probe mit 25000 ppm Chrom war zu den entsprechenden Prüfterminen nicht so weit fortgeschritten wie bei der Nullprobe. Bei dieser Probe hatten sich nach einem Tag deutlich höhere Gehalte an C_4AH_{13} gebildet, als bei der Nullprobe. Im Laufe der Zeit nahm der Gehalt

an C_4AH_{13} stark ab und der Gehalt an C_2AH_8 nahm zu. Der Verlauf war ähnlich dem der Probe mit 25000 ppm Zink, jedoch waren die Gehalte an C_4AH_{13} beim Einsatz von Chrom noch deutlich höher. Nach 24 Stunden war auch noch die Verbindung $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$, die aus dem Edukt stammt, in der Probe zu identifizieren, wohingegen die Verbindung $Ca_4Al_6O_{12}CrO_4$ mit dem sechswertigem Chrom nicht mehr nachzuweisen war und vermutlich hydratisiert ist. Möglicherweise lag zu diesem Zeitpunkt die Verbindung $Ca_5OH(CrO_4)_3$ vor, wobei die Sicherheit dieser Aussage wegen der sehr geringen Intensität der Röntgen-Interferenzen nicht sehr hoch ist. Bei den späteren Prüfterminen nahmen die Gehalte der chromhaltigen Verbindungen ab.

Völlig anders verhielt sich die Probe mit 50000 ppm Chrom. Die Röntgendiffraktogramme unterschieden sich zu allen Prüfterminen wesentlich von allen anderen Proben, da ein sehr starkes Untergrundrauschen vorhanden war und die große Anzahl der Interferenzen nur schwach und unscharf ausgebildet waren. Sicher ist auf jeden Fall, daß in der Probe nahezu kein Katoit, das Hauptprodukt bei allen anderen Hydratationen des C_3A , vorhanden war. Es konnten jedoch Gehalte an C_2AH_8 , wie auch schon bei der Probe mit 25000 ppm Chrom, nachgewiesen werden. Die Konzentration des Eduktes sank nach 28 Tagen praktisch unter die Nachweisgrenze. Die Verbindungen $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$ und $Ca_4Al_6CrO_{16}$ konnten zu allen Prüfterminen nachgewiesen werden. Vermutlich haben sich auch die Verbindungen $Al(OH)_3$ (Gibbsit) und $Al_2(OH)_6 \cdot H_2O$ (Scarbroit) gebildet. Außerdem ist auch eine Restmenge an Cr_2O_3 nachweisbar.

TASHIRO 1979a fand bei der Hydratation von C_3A mit 12,3 M.-% Cr_2O_3 (Zugabe ohne zu brennen), daß die Hydratation stark verzögert wird, sich jedoch keine grundsätzlich anderen Hydratationsprodukte bilden als bei der Hydratation der Nullprobe. Dieser Unterschied zu den eigenen Arbeiten liegt vermutlich an der anderen Vorgehensweise (Zumahlen ohne zu Brennen) dieses Autors.

Nickel

Die Hydratation des mit Nickel dotierten C_3A wurde gegenüber der Nullprobe nicht beeinflusst. Auch die Bildung anderer Hydratphasen war nicht festzustellen. Bei den Proben ab 25000 ppm Nickel ist NiO im Röntgendiffraktogramm nachzuweisen, das auch schon im dotierten C_3A gefunden wurde.

Zink

Die Hydratation des zinkdotierten C_3A wurde bei Zinkgehalten bis zu 5000 ppm zu keinem Prüftermin beeinflusst.

Mit steigendem Zinkanteil stieg in der Frühphase der Hydratation der Gehalt an C_4AH_{13} , dieser verringerte sich bei längerer Hydratation jedoch wieder. Im Alter von 28 Tagen war hingegen der Gehalt an C_2AH_8 gegenüber der Nullprobe erhöht.

TASHIRO 1979a fand bei der Hydratation von C_3A mit 7,0 M.-% ZnO (Zugabe ohne zu Brennen), daß die Hydratation stark verzögert wird und sich nur geringe Mengen an C_3AH_6 bilden, wobei entsprechend größere Mengen der anderen Hydratationsprodukte (C_4AH_{13} und C_2AH_8) auftraten. Angaben über eine zinkhaltige Phasenneubildung werden von ihm nicht gemacht. Bei der eigenen Probe mit 25000 ppm Zink wurde hingegen bei der Messung nach einem Tag ein am Rande der Nachweisgrenze liegender Gehalt an $Ca[Zn(OH)_3]_2 \cdot 2 H_2O$ gefunden. Zu den späteren Prüfterminen war diese Verbindung nicht mehr nachweisbar. Bei den Proben mit 50000 ppm Zink ist das $Ca[Zn(OH)_3]_2 \cdot 2 H_2O$ eindeutig nachweisbar. Der Anteil dieser Verbindung ist nach einem und sieben Tagen etwa gleich hoch, steigt bis 28 Tagen aber scheinbar noch etwas an. Zu allen Prüfterminen sind bei diesen Proben deutlich Spuren von ZnO feststellbar. LIEBER 1969a fand $Ca[Zn(OH)_3]_2 \cdot 2 H_2O$ während der Verzögerungsperiode von Zement. Nach dem Erreichen des Hydratationsmaximums der Zemente konnte Lieber jedoch kein $Ca[Zn(OH)_3]_2 \cdot 2 H_2O$ mehr nachweisen.

5.2.2.3 Tetracalciumaluminatferrat

Die Theorie zur Hydratation des reinen C_4AF wurde bereits ausführlich in *Kapitel 2.1.4 Ferratphase* behandelt. Wie schon beim C_3S wurden die Proben mit den höchsten Schwermetallgehalten und bei Chrom auch alle weiteren Proben hydratisiert und analysiert.

Unterschiede beim Hydratationsgrad oder der Zusammensetzung der hydratisierten Proben konnten jedoch frühestens ab 5000 ppm Schwermetall nachgewiesen werden. Bei allen Hydratationsversuchen von C_4AF wurde das stabile C_3AH_6 als Hauptprodukt gefunden. In keinem der Fälle konnte eine ferrathaltige Phasenneubildung festgestellt werden, was darauf schließen läßt, daß das Eisen überwiegend in Form eines röntgenamorphen Produktes vorliegen muß. Ein geringer Austausch von Al^{3+} gegen Fe^{3+} im C_3AH_6 ist dennoch möglich. Nach 24 Stunden Hydratation lagen geringe Mengen an C_4AH_{13} vor, die bis zum 28. Tag völlig verschwanden.

Nach 24-stündiger Hydratation waren bei der chromhaltigen Probe noch keine Interferenzen des Produktes Katoit zu registrieren, dafür trat allein bei dieser Probe das Produkt C_2AH_8 auf. Alle anderen Proben enthielten hingegen schon deutliche Anteile an Katoit. Den höchsten Hydratationsgrad hatten dabei die Nullprobe und die Probe mit Nickel, gefolgt von der zinkhaltigen Probe (70 % der Interferenzhöhe). In der kaum hydratisierten chromhaltigen Probe lag ein Großteil des zuvor in Form von $Ca_4Al_6O_{12}CrO_4$ gefundenen Chromats noch unverändert vor.

Nach sieben Tagen waren alle Proben (bis auf die mit Chromzusatz) nahezu vollständig hydratisiert. In den Proben mit Nickel waren noch geringe Reste an Edukt zu finden. Die Hydratation der chromhaltigen Probe war weit weniger fortgeschritten als die der Proben mit anderen Schwermetallen.

Nach 28 Tagen Hydratation wies nur die chromhaltige Probe einen geringeren Hydratationsgrad und deutlichen Gehalt an C_4AH_{13} und C_2AH_8 auf. Alle anderen Proben waren praktisch vollständig hydratisiert.

Bei allen Proben, denen vor dem Brennen 25000 ppm Nickel zugeführt wurden, war auch noch NiO in den hydratisierten Proben wiederzufinden. In der zinkhaltigen Probe wurden keine unbekannt Phasen gefunden, in der chromhaltigen Probe konnten die sehr schwachen Interferenzen einer Phasenneubildung nicht eindeutig zugeordnet werden.

5.2.3 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgen-Spektroskopie

Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskopes (REM) wurde die Kristallmorphologie der unhydratisierten und hydratisierten Phasen untersucht. Um auch Aussagen über die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Bereiche treffen zu können, wurde die energiedispersive Röntgen-Spektroskopie (EDX) durchgeführt. Damit war es auch möglich, die Schwermetallverteilung bei den dotierten Proben zu analysieren. Beim sogenannten Mapping wird die Verteilung der Elemente in der Probe gemessen. Die Nachweisgrenze der EDX ist jedoch so hoch, daß sichere Aussagen nur für Proben mit den höchsten Schwermetallgehalten gemacht werden können. Die Zusammensetzung kann immer nur als Tendenz angegeben werden, weil die Oberflächen nie ganz frei von Fremdpartikeln sind, die das Ergebnis der semiquantitativen Messung beeinträchtigen. Außerdem kommt es durch die unebene Probenoberfläche zu Problemen, da Unterschiede im Wirkungswinkel zu großen Verfälschungen führen können.

Für die Untersuchung wurden Proben verwendet, die 28 Tage bei $25^{\circ}C$ in geschlossenen Gefäßen hydratisiert wurden. Das Wasser/Feststoff-Verhältnis lag dabei wie bei den kalorimetrischen Untersuchungen bei 0,5. Falls nicht anders angegeben, handelt es sich bei den schwermetallhaltigen Proben immer um diejenigen mit einer Schwermetallkonzentration von 25000 ppm, da bei geringeren Schwermetallgehalten die Nachweisgrenze der EDX unterschritten wird.

5.2.3.1 Tricalciumsilicat

Unter dem REM zeigt sich das bekannte Bild der C-S-H-Phasen und des Portlandits. Die nadelförmig bzw. faserförmig ausgebildeten Bereiche der C-S-H-Phasen und die Bereiche des aus hexagonalen Platten aufgebauten Portlandits sind scharf voneinander getrennt. *Abbildung 27* zeigt einen Ausschnitt mit den beiden Phasen, in *Abbildung 28* ist ein vergrößerter Ausschnitt einer C-S-H-Phase abgebildet.

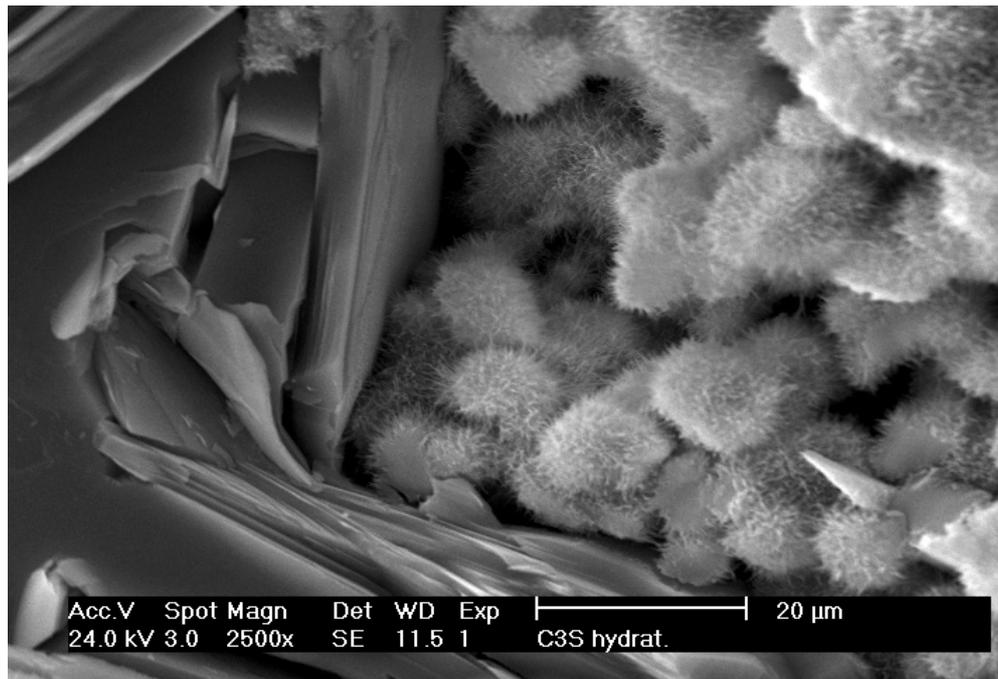


Abbildung 27: REM-Aufnahme von hydratisiertem C₃S (28 d) mit Bereichen von hexagonalplättchenförmigem Portlandit und C-S-H-Phasen

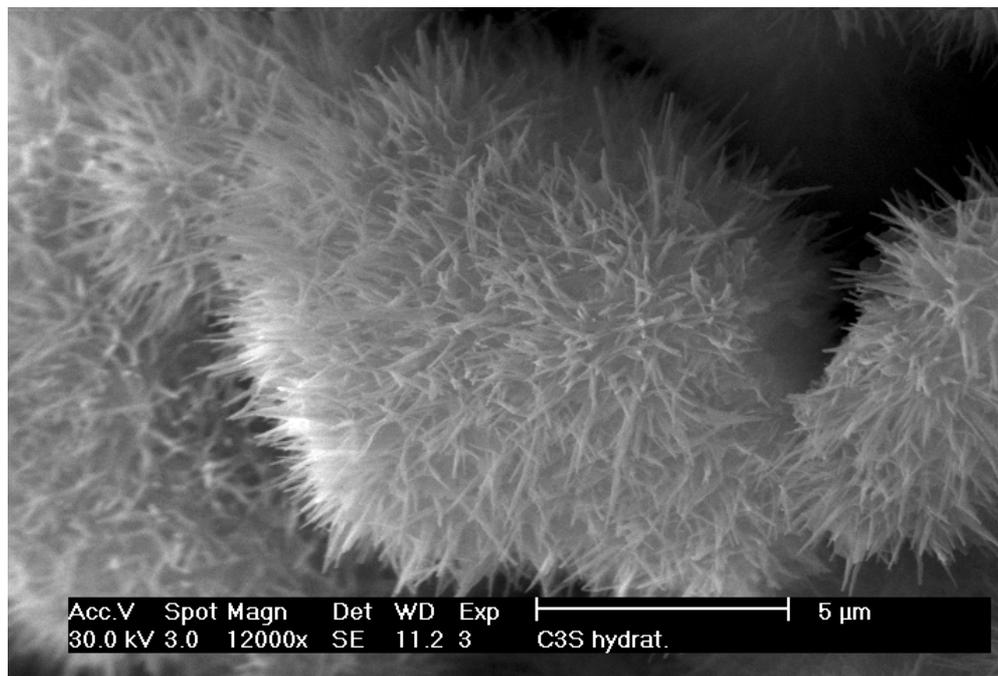


Abbildung 28: REM-Aufnahme von hydratisiertem C₃S (28 d); Detailansicht von feinnadeligen C-S-H-Phasen

Tricalciumsilicat mit Schwermetallen

Der Portlandit in der chromhaltigen Probe ist feinkristalliner und schlechter ausgebildet als in der Nullprobe. Die Bereiche mit C-S-H-Phasen und Portlandit sind zwar noch immer scharf voneinander getrennt, jedoch sind die Bereiche kleinflächiger. Spot-Messungen mit der EDX

zeigen, daß der Portlandit nur sehr wenig Chrom enthält und der Hauptteil in den C-S-H-Phasen gebunden wird. Das hat zur Folge, daß der Chromgehalt in den C-S-H-Phasen etwa drei- bis sechsmal höher ist als im Portlandit.

Auch bei der Probe mit Nickel ist, ähnlich wie bei Chrom, eine kleinflächigere und schlechtere Ausbildung der Phasen festzustellen. Wieder ist der Schwermetallgehalt in den C-S-H-Phasen deutlich höher als im Portlandit. Im Gegensatz zu allen anderen Proben sind hier auch Bereiche mit sehr starken Anreicherungen von Nickel zu finden, die auf das schon in den unhydratisierten Proben gefundene Nickeloxid zurückzuführen sind.

In der zinkhaltigen Probe fällt auf, daß die Bereiche mit Portlandit und C-S-H-Phasen etwas großflächiger ausgebildet sind als in den anderen schwermetallhaltigen Proben und der Nullprobe. Die C-S-H-Phasen sind dabei auch dichter gepackt als bei den anderen Proben; am bevorzugten Einbau des Schwermetalls in diese Phase hat sich jedoch nichts geändert.

Die kleinflächigere Ausdehnung der Phasen bei den chrom- und nickelhaltigen Proben sowie die großflächigere bei der zinkhaltigen Probe ist auf die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten durch die Schwermetalldotierung zurückzuführen. Bei einer schnellen Hydratation ist außerdem die Wahrscheinlichkeit von Kristallbaufehlern beim Wachstum der Kristallite größer, womit sich die schlechtere Phasenausbildung bei der chromdotierten Probe erklären läßt.

Zusammenfassung

Bei der Hydratation des C_3S ist eine deutliche Anreicherung der Schwermetalle in den C-S-H-Phasen zu beobachten. Bei Chrom und Nickel sind die Bereiche des Portlandits und der C-S-H-Phasen flächenmäßig kleiner als bei der Nullprobe, bei Zink sind sie etwas größer.

5.2.3.2 Tricalciumaluminat

Die Morphologie der Hydratationsprodukte von C_3A ist abhängig von der Hydratationszeit und -temperatur. Die ersten Hydratationsprodukte sind gelartig und röntgenamorph. WANG 1990 beschreibt die ersten mit dem REM erkennbaren Produkte als irreguläre und hexagonale Flocken, die sich im Laufe der Zeit zu stabilem Hydrogranat C_3AH_6 umwandeln, das zum kubischen Kristallsystem gehört und in verschiedenen Morphologien vorkommen kann. In den meisten Fällen zeigt es die Form des Ikositetraeders, teilweise werden auch Tetrahexaeder beobachtet. Außerdem kommen auch Kristallgemische von Ikositetraedern und Rhombendodekaedern oder Würfeln und Oktaedern vor. Von verschiedenen Autoren (vgl. BREVAL 1979) wird die Morphologie der Übergangsphasen C_4AH_{19} und C_2AH_8 als hexagonale Platten, Tafeln oder Blättchen beschrieben.

In *Abbildung 29* und *Abbildung 30* sind die Hydratationsprodukte der eigenen REM-Untersuchungen von hydratisiertem C_3A gezeigt. Der weitaus größte Teil der

Hydratationsprodukte liegt in Form von ca. 2 – 8 μm großen Ikositetraedern vor. In der Nullprobe sind jedoch in einigen Bereichen auch geringe Mengen eines hexagonalplättchenförmigen Produktes zu erkennen, bei dem es sich vermutlich um C_2AH_8 handelt (siehe *Abbildung 29*).

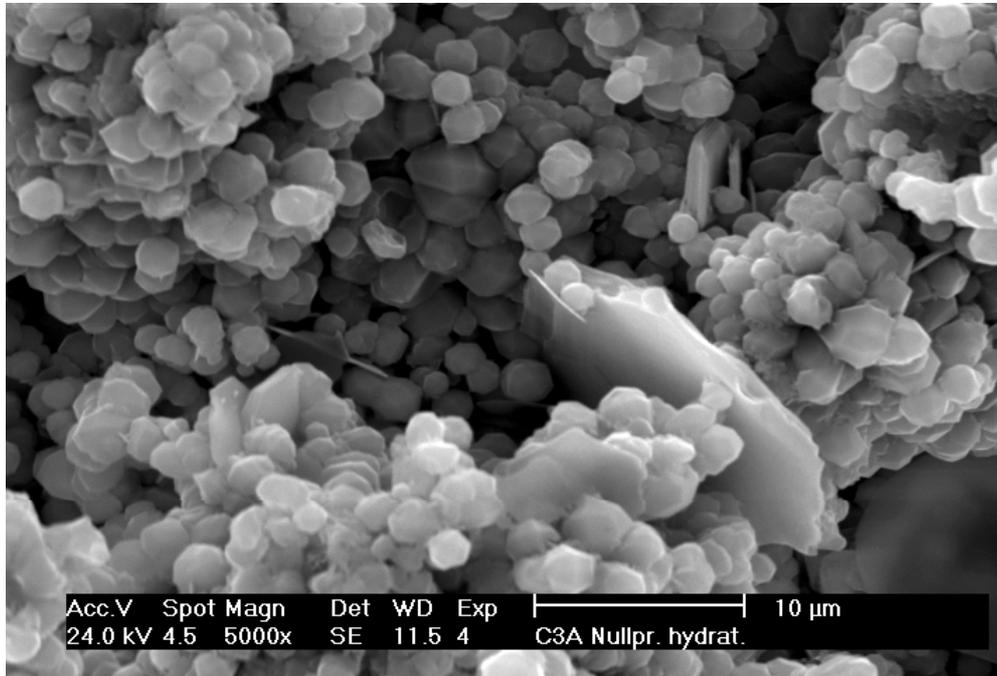


Abbildung 29: Hydrogranate aus der Hydratation von reinem C_3A (28 d)

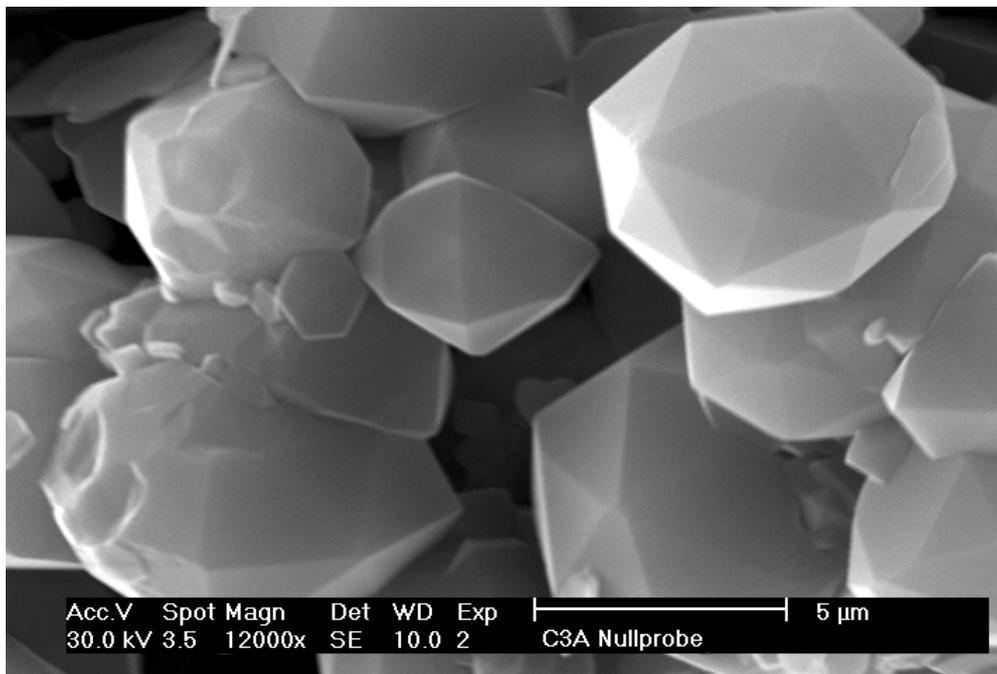


Abbildung 30: Ikositetraeder in Hydratationsprodukten von reinem C_3A (28 d)

Tricalciumaluminat mit Schwermetallen

Ein zur Nullprobe und auch allen anderen Proben völlig anderes Bild zeigt sich bei den hydratisierten chromhaltigen C_3A -Proben. Hier waren eine mehrschichtig kristallisierende, hexagonal plättchenförmige Phase und eine nahezu oktaedrische Phase zu beobachten. In einigen Bereichen häufte sich die plättchenförmige Phase (siehe *Abbildung 32*) bzw. die oktaedrische Phase (siehe *Abbildung 33*), in anderen Bereichen liegen die beiden Phasen gemischt vor (siehe *Abbildung 31*).

Bei den Spot-Messungen lagen die Chromgehalte in der oktaedrischen Phase am Rande der Nachweisgrenze, in der plättchenförmigen Phase war Chrom hingegen stark angereichert. Aus den bereits geschilderten Gründen konnte für die Hauptelemente Calcium und Aluminium keine sichere Aussage über den Gehalt in den beiden Phasen gemacht werden, jedoch ist das Verhältnis Ca/Al in beiden Phasen sehr ähnlich. Vermutlich handelt es sich bei den hexagonalen Plättchen um ein Gemisch aus C_4AH_{13} und C_2AH_8 , bei der oktaedrischen Phase um eine Form des C_3AH_6 .

Wegen der starken Beeinflussung der Morphologie bei der chromhaltigen Probe wurden bei diesem Schwermetall zusätzlich zwei Proben mit höherem (50000 ppm) und niedrigerem (5000 ppm) Chromgehalt hydratisiert und mit dem REM untersucht. Die Probe mit niedrigerem Chromgehalt zeigte keine Auffälligkeiten gegenüber der Nullprobe. Im Gegensatz dazu tritt bei der Probe mit höherem Chromgehalt nur noch die plättchenförmige Phase auf. Außerdem gibt es Bereiche mit sehr hoher Chromkonzentration. Ein solcher Bereich ist in *Abbildung 34* dargestellt.

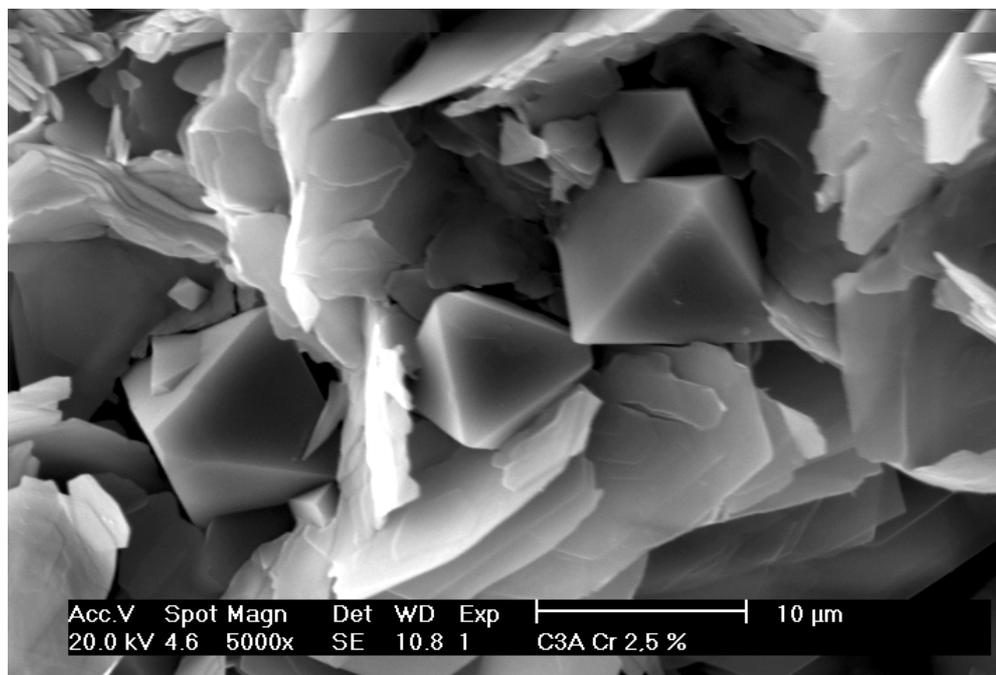


Abbildung 31: Hydratisiertes C_3A mit 25000 ppm Chrom; die plättchenförmige und die oktaedrische Modifikation liegen nebeneinander vor (28 d)

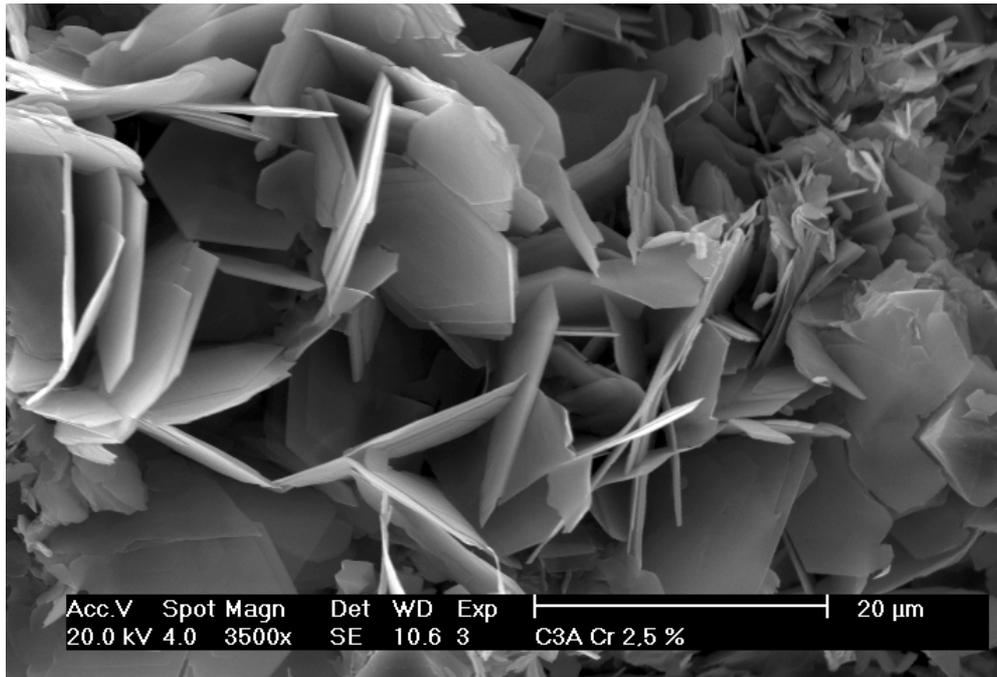


Abbildung 32: Hydratisiertes C₃A mit 25000 ppm Chrom; plättchenförmiges Hydratationsprodukt (28 d)

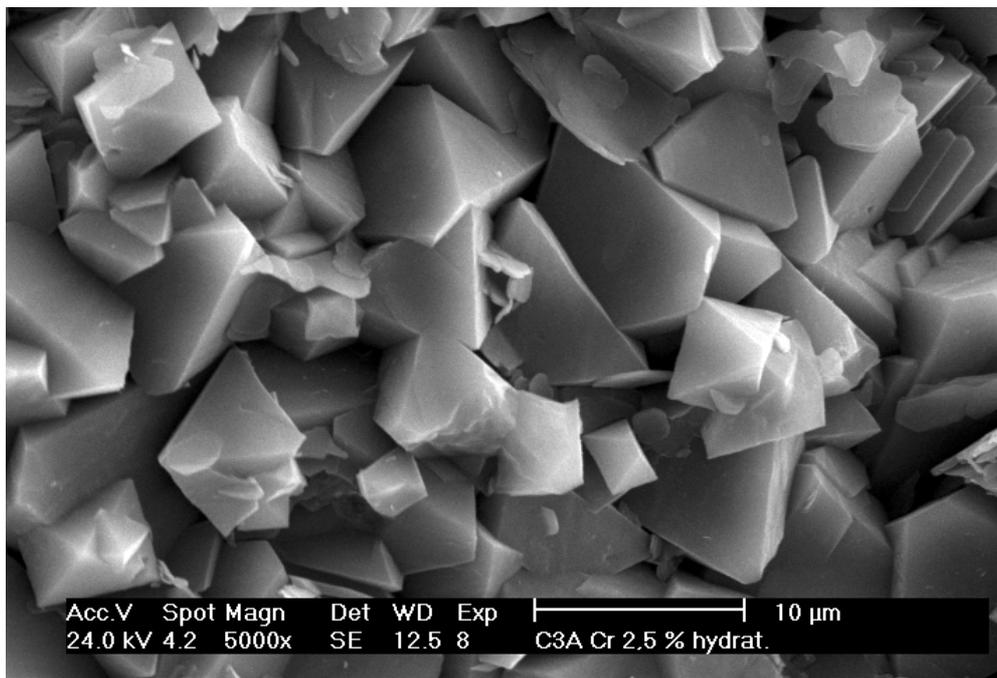


Abbildung 33: Hydratisiertes C₃A mit 25000 ppm Chrom; oktaedrisches Hydratationsprodukt (28 d)

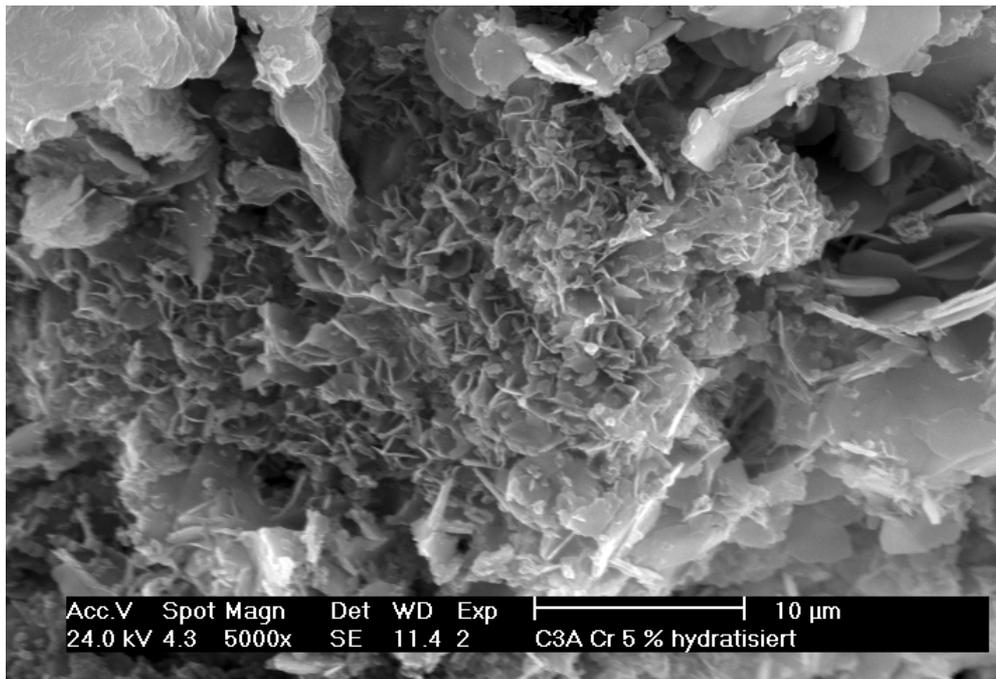


Abbildung 34: Hydratisiertes C₃A mit 50000 ppm Chrom (28 d); in der Bildmitte ein Bereich mit sehr hoher Chromkonzentration

Die nickelhaltige Probe unterscheidet sich in ihrer Morphologie nicht von der Nullprobe. Auch hier ist ein geringer Anteil einer plättchenförmigen Phase zu finden (siehe *Abbildung 35*).

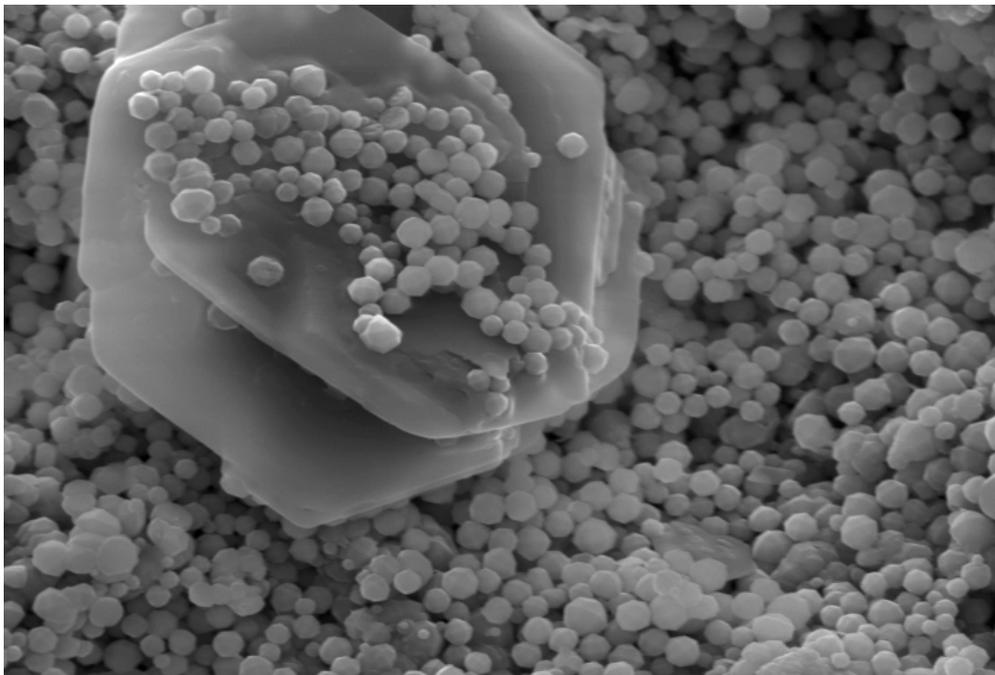


Abbildung 35: Hydratisiertes C₃A mit 25000 ppm Nickel (28 d)

Auch die zinkhaltige Probe weist kaum Unterschiede zur Nullprobe auf; es zeigen sich jedoch bei den Ikositetraedern häufiger Fehlbildungen als bei anderen Proben. Bei EDX-Messungen fällt auf, daß der Hydrogranat nur relativ wenig Zink enthält. Dafür treten vereinzelt Bereiche mit sehr hohen Zinkkonzentrationen auf. Dabei muß zwischen kompakten strukturlosen Bereichen, in denen vermutlich das Edukt ZnO vorliegt, und Bereichen, wie sie in *Abbildung 36* dargestellt sind, unterschieden werden. Das dargestellte Hydratationsprodukt besteht aus verzweigten Kristallen. Die Spot-Messung ergibt, daß die Verbindung neben Zink nur noch Calcium enthält. Deshalb ist davon auszugehen, daß es sich bei der Substanz um die bereits bei der Röntgendiffraktometrie bestimmte Verbindung $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ handelt.



Abbildung 36: Hydratisiertes C_3A mit 25000 ppm Zink (28 d); in der Mitte die stark zinkhaltige Phase $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Auch TASHIRO 1979a untersuchte C_3A -Proben, die unter anderem mit ZnO (7,0 M.-%) und Cr_2O_3 (13,3 M.-%) versetzt waren. Bei der Nullprobe erhielt er ein ähnliches Bild wie in den vorher beschriebenen Untersuchungen. Die REM-Aufnahmen der zink- und chromhaltigen Proben ähnelten einander und bestanden zum überwiegenden Teil aus einem plättchenförmigen Produkt. Der Autor macht keine näheren Angaben über die verschiedenen Phasen im REM, jedoch führt ein Vergleich der Röntgendiffraktogramme zum Schluß, daß die Proben, die nach 28 Tagen einen geringeren Gehalt an C_3AH_6 enthielten, auch eine überwiegend plättchenförmige Morphologie aufwiesen.

Zusammenfassung der Hydratationsprodukte

Das Hydratationsprodukt von reinem C_3A besteht aus Ikositetraedern und enthält vereinzelt ein plättchenförmiges Produkt. In der chromhaltigen Probe kommt es zu einer Veränderung der Morphologie. Bei 25000 ppm Chrom liegt ein plättchenförmiges Produkt mit hohem Chromgehalt und ein oktaedrisches Produkt mit sehr geringem Chromgehalt vor. Durch die Zugabe von 25000 ppm Nickel oder Zink ändert sich die Morphologie prinzipiell nicht. In der zinkhaltigen Probe sind jedoch Hydratationsprodukte mit hoher Zinkkonzentration vorhanden, die dem $Ca[Zn(OH)_3]_2 \cdot 2 H_2O$ zuzuordnen sind.

5.2.3.3 Tetracalciumaluminatferrat

Wie bereits im Kapitel der Theorie beschrieben, entstehen bei der Hydratation von C_4AF unter anderem auch die Produkte, die sich bei der Hydratation von C_3A bilden. Die Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop bestätigen dies. Neben den bereits beim C_3A gezeigten Ikositetraedern, in die bei der Hydratation des C_4AF auch etwas Eisen eingebaut ist, und die mehr Kristallbaufehler aufweisen als beim C_3A , tritt bei der Nullprobe auch eine amorphe Grundmasse auf. Diese Grundmasse ist stark eisenhaltig. In *Abbildung 37* ist ein typisches Bild dieser Hydratationsprodukte zu sehen.

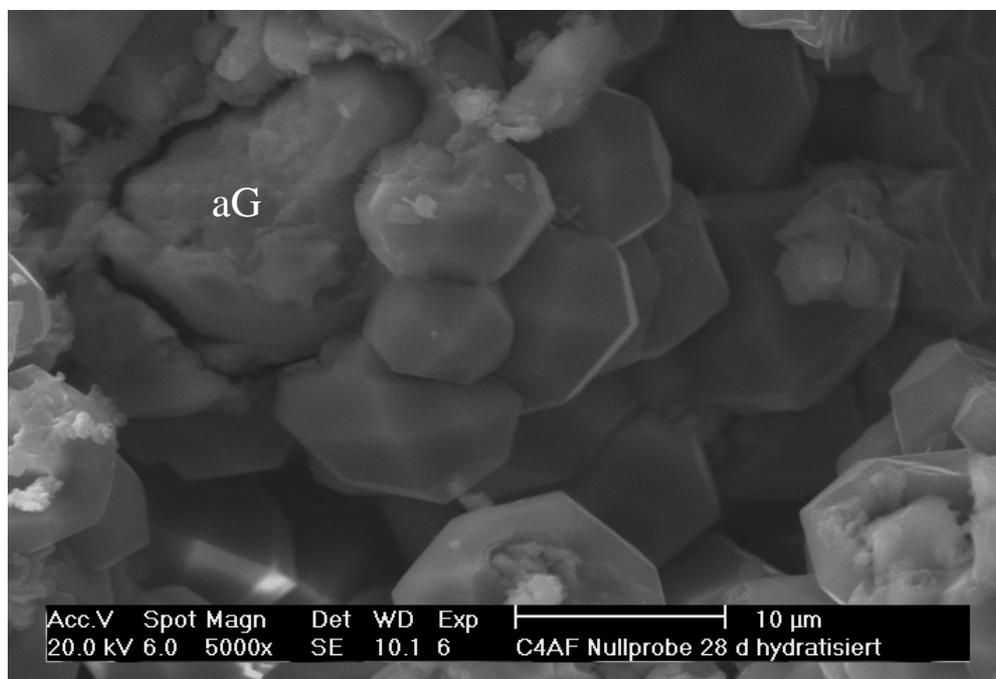


Abbildung 37: Hydratisiertes C_4AF (28 d) mit Ikositetraedern aus C_3AH_6 und amorpher Grundmasse (aG)

Bei den chromhaltigen Proben zeigt sich ein verändertes Bild. Das Hydratationsprodukt setzt sich zusammen aus schlecht kristallisierten und fehlerhaften Oktaedern, einem plättchenförmigen Produkt und einer nicht näher definierbaren Phase, die sich möglicherweise aus feinkristallinen Teilchen der beiden ersten Phasen zusammensetzt (siehe *Abbildung 38*). In den Plättchen ist deutlich mehr Eisen und dafür weniger Calcium gebunden als in der oktaedrisch ausgebildeten Phase. In den Plättchen ist zudem der Chromgehalt deutlich erhöht, der im Gegensatz dazu in der oktaedrischen Phase am Rande der Nachweisgrenze liegt. Beim Mapping lassen sich in der schlecht ausgebildeten dritten Phase Bereiche mit hohem und geringem Eisengehalt voneinander unterscheiden. Mit der Spot-Messung läßt sich dabei nachweisen, daß im Bereich mit hoher Eisenkonzentration auch der Chromgehalt erhöht ist.

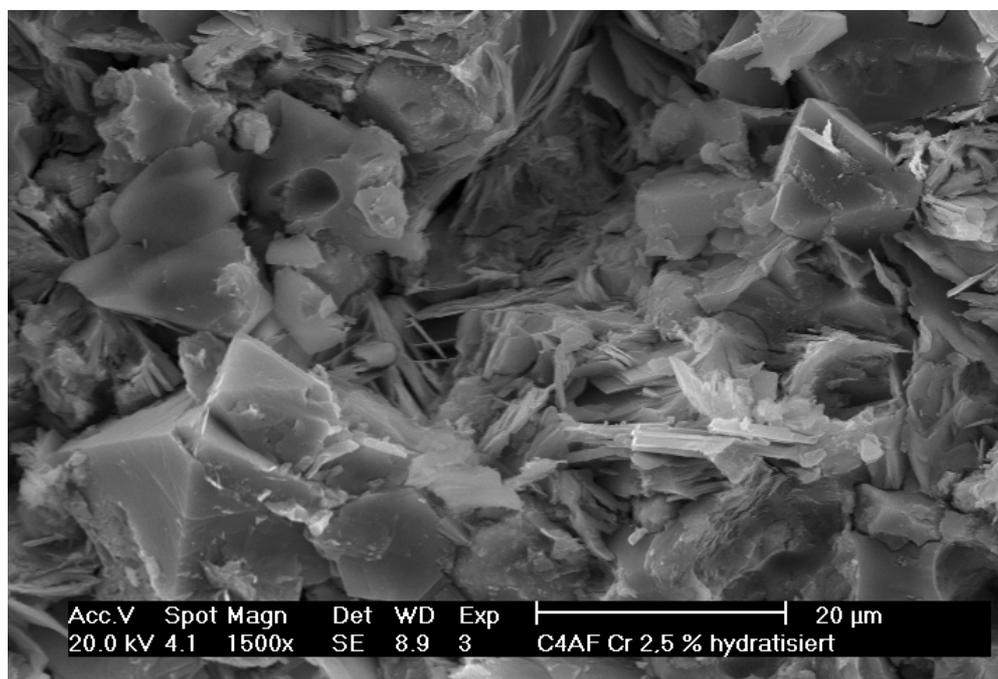


Abbildung 38: Hydratisiertes C_4AF mit 25000 ppm Chrom (28 d); neben schlecht ausgebildeten Ikositetraedern ist auch ein plättchenförmiges Produkt zu erkennen

In der nickelhaltigen Probe sind in einer fast strukturlosen Grundmasse Einschlüsse vorhanden, die ebenfalls keine gute kristalline Ausbildung besitzen (siehe *Abbildung 39*). Wegen dieser schlechten Kristallausbildung lassen sich die Bereiche im normalen Rückstreubild häufig kaum unterscheiden. Bei Spot-Messungen konnte festgestellt werden, daß die Einschlüsse zu etwa 75 M.-% aus Fe_2O_3 und etwa 20 M.-% CaO bestehen, der Rest verteilt sich auf Al_2O_3 und NiO . In der Zwischenphase sind dagegen die Gehalte an Calcium und Aluminium deutlich höher und der Gehalt an Eisen geringer. Der Nickelgehalt liegt am Rande der Nachweisgrenze.

Wesentlich unübersichtlichere Strukturen als bei der Nullprobe sind bei dem zinkhaltigen Hydratationsprodukt von C_4AF vorhanden. Ein Beispiel ist in *Abbildung 40* wiedergegeben.

Die Probe enthält schlecht ausgebildete Ikositetraeder, die von einem plättchenförmigen, fast schuppigen Hydratationsprodukt umgeben sind. Auch hier ist das Schwermetall in Bereichen hoher Eisenkonzentration angereichert.

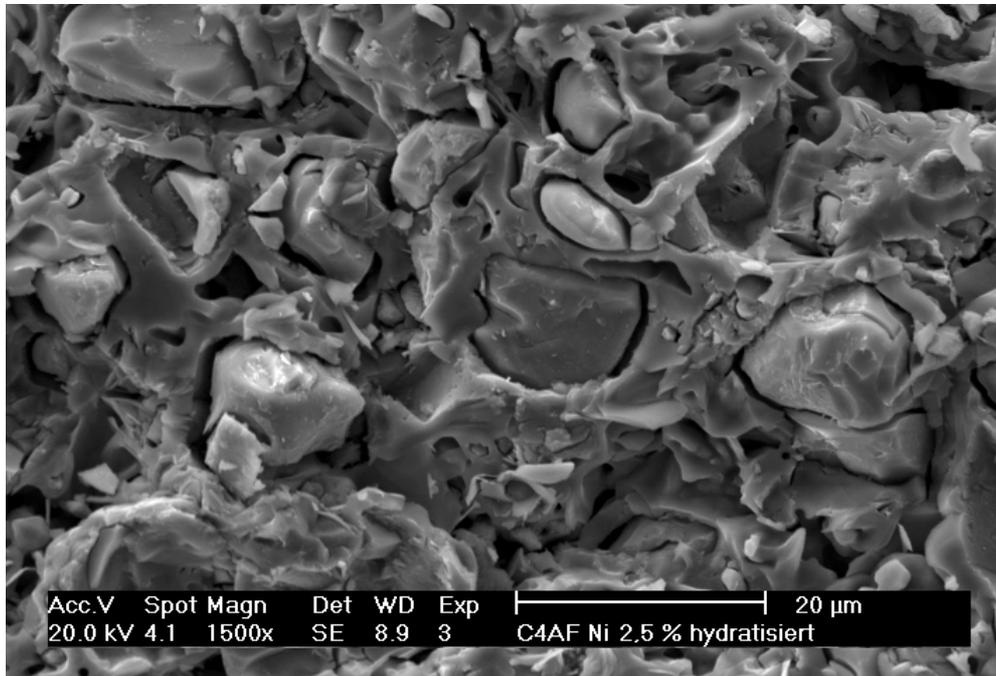


Abbildung 39: Hydratisiertes C₄AF mit 25000 ppm Nickel (28 d); in der “amorphen“ Grundmasse befinden sich Einschlüsse mit hohem Eisengehalt

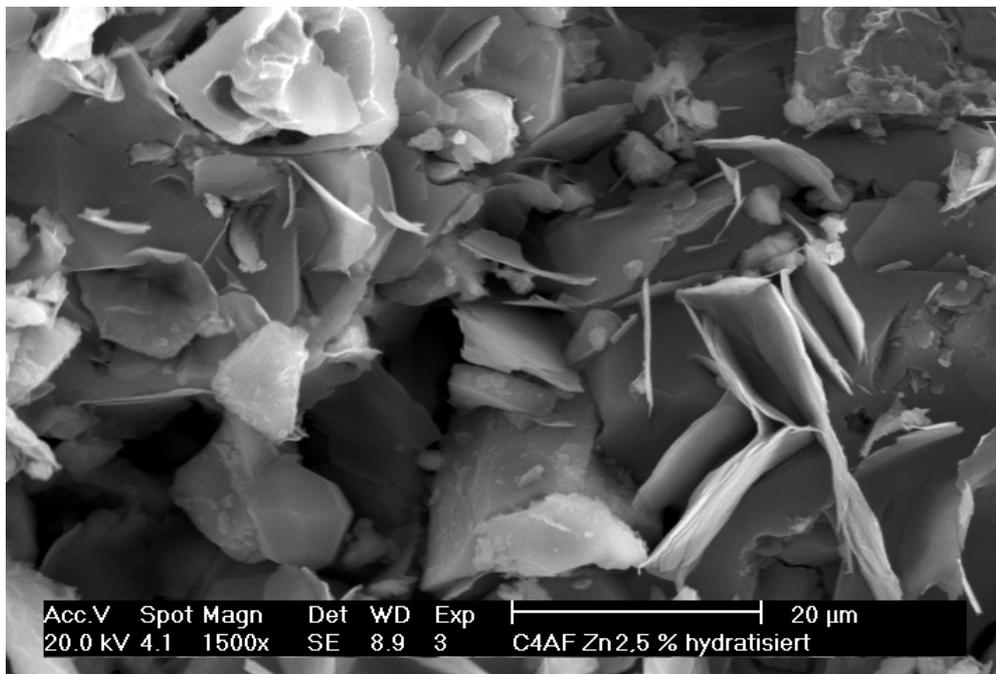


Abbildung 40: Hydratisiertes C₄AF mit 25000 ppm Zink (28 d); schlecht ausgebildete Ikositetraeder und plättchenförmige Hydratationsprodukte

Zusammenfassung

Die Hydratationsprodukte von reinem C_4AF sind aufgebaut aus schlecht kristallisierten Ikositetraedern und einer stark eisenhaltigen Grundmasse. Bei der chromhaltigen Grundmasse treten oktaedrische und plättchenförmige Produkte auf, wobei in letzteren der Gehalt an Eisen und Chrom sehr hoch ist. Auch in nickel- bzw. zinkhaltigen Proben sind die Schwermetallkonzentrationen in den eisenreichen Bereichen erhöht.

5.2.3.4 REM und EDX von Anschliffen

Da die unebenen Oberflächen der Proben verfahrensbedingt zu starken Verfälschungen der semiquantitativen EDX-Spektren führt, wurden von einigen hydratisierten Klinkerphasen Bruchstücke in ein Epoxidharz eingebettet und anschließend geschliffen und poliert. Diese Anschliffe wurden anschließend mit Kohlenstoff bedampft und mit dem REM sowie der EDX untersucht. Durch dieses Verfahren konnte zwar erreicht werden, daß die Zählrate über die abgerasterte Fläche sehr einheitlich wird, jedoch geht dadurch die Information der Kristallmorphologie verloren, und die Hydratphasen lassen sich im einfachen Rasterbild nicht mehr unterscheiden. Die Unterscheidung kann jetzt nur noch durch die EDX erfolgen, die auch in einem Mapping dargestellt werden kann. Da die Aufnahme eines aussagekräftigen Mappings sehr zeitaufwendig ist, wurden nur wenige Meßfelder auf ausgewählten Proben untersucht. Insgesamt haben die Untersuchungen an den Anschliffen keine neuen Erkenntnisse gegenüber den Untersuchungen an den Bruchflächen geliefert. Bei den C_3S -Anschliffen bestätigt sich, daß die Schwermetalle kaum im Portlandit vorliegen und gleichmäßig auf die C-S-H-Phasen verteilt sind. In den C_4AF -Proben konnten eisenreiche und eisenarme Bereiche deutlich voneinander getrennt werden. Dabei konnte eine deutliche Anreicherung der Schwermetalle in eisenreichen Bereichen bestätigt werden. In der nickelhaltigen Probe waren außerdem punktförmige Anreicherungen von Nickel zu finden.

5.3 Zusammenfassung reine Klinkerphasen

Es wurde der Einfluß von Chrom, Nickel und Zink (in Form ihrer Oxide) auf die Stabilität, Modifikation und Reaktivität der reinen Klinkerphasen C_3S , C_3A und C_4AF untersucht. Dazu wurden neben den reinen Phasen schwermetallhaltige Phasen hergestellt, deren Schwermetallgehalt zwischen 200 und 25000 ppm lag (teilweise auch bis 50000 ppm). Für die Hydratationsuntersuchungen wurden alle Proben auf die gleiche Mahlfineinheit gebracht.

Bei der Bestimmung der Abdampftrate von Schwermetallen kam es bei keiner der Proben mit Chrom oder Nickel zu einem nachweisbaren Schwermetallverlust. Bei zinkhaltigen C_3S -

Proben war ein Abdampfverlust von ca. 25 % festzustellen; bei C_3A und C_4AF waren keine Veränderungen nachweisbar.

Veränderungen des Freikalkgehaltes mit steigenden Schwermetallgehalten waren in erster Linie bei den C_3S -Proben festzustellen. Bei 25000 ppm Nickel und Zink stieg der Freikalkgehalt langsam auf 1,23 bzw. 1,82 M.-%, bei Chrom verminderte sich der Freikalkgehalt zunächst und stieg dann auf 4,1 M.-% (bei 25000 ppm Chrom) bzw. 13,2 M.-% (bei 50000 ppm Chrom).

Mittels XRD ließen sich als Folge des Schwermetallzusatzes Modifikationsänderungen nachweisen. Erste Veränderungen konnten ab 5000 ppm Schwermetall detektiert werden. Bei 25000 ppm Schwermetall ändert sich die C_3S -Modifikation bei Chrom teilweise von T_1 zu T_2 , ein anderer Teil zerfällt zu C_2S und CaO . Durch Nickel wird die T_2 -Modifikation stabilisiert und Zink führt je nach Gehalt zur T_2 , M_2 oder R-Modifikation. Phasenneubildungen sind nicht identifizierbar.

Beim C_3A und C_4AF kommt es auch bei größeren Mengen an Schwermetall nicht zur Modifikationsänderung, jedoch tauchen Phasenneubildungen auf. Beim C_3A und C_4AF mit hohen Chromdotierungen lassen sich die beiden Verbindungen $Ca_4Al_6O_{12}CrO_4$ und $Ca_6Al_4CrO_{15}$ nachweisen; in den anderen Fällen sind die Konzentrationen für einen sicheren Nachweis zu gering.

Bei der XRD des hydratisierten C_3S lassen sich Veränderungen im Hydratationsgrad erkennen. Spuren von Phasenneubildungen konnten nicht identifiziert werden. Hauptprodukt der C_3A -Hydratation war C_3AH_6 . Durch Schwermetallzugabe wurden bei höheren Konzentrationen teilweise die ansonsten metastabilen Phasen C_4AH_8 und C_4AH_{13} stabilisiert. Durch Chrom wird der Hydratationsgrad von C_3A verringert und bei zinkhaltigen Proben bildet sich $Ca[Zn(OH)_3]_2 \cdot 2 H_2O$. Die Hydratationsprodukte beim C_4AF sind denen des C_3A sehr ähnlich; die eisenhaltigen Hydratationsprodukte sind röntgenamorph.

Die Wärmeflußkalorimetrie lieferte wichtige Erkenntnisse zur Kinetik der Hydratation. Deutliche Unterschiede lassen sich nur bei Proben mit > 5000 ppm feststellen; bei Gehalten < 1000 ppm sind generell keine Unterschiede zu den reinen Phasen erkennbar. Bei C_3S hat neben dem Schwermetallgehalt auch die Mahlfineinheit und der CaO -Gehalt einen starken Einfluß auf die Kinetik der Hydratation. Chrom hat bei 25000 ppm einen stark verzögernden Effekt auf die Hydratation. Die leicht beschleunigende Wirkung von Nickel ist zumindest teilweise auf den erhöhten Gehalt an CaO zurückzuführen. Bei gleicher Konzentration führt Zink zu einer Verzögerung der Hydratation, obwohl auch hier Freikalk in der Probe vorhanden ist. Im Falle des C_3A haben sowohl Chrom als auch Zink eine stark verzögernde Wirkung. Bei 5000 ppm ist die Verzögerung jedoch nur noch sehr gering; Nickel hat bei keiner Konzentration Einfluß auf die Hydratation. Bei C_4AF unterdrücken 25000 ppm Chrom die Hydratation fast vollständig. Bei geringeren Konzentrationen nimmt der Einfluß rasch ab. Die anderen Metalle haben auch bei hohen Konzentrationen nahezu keinen Einfluß.

Mittels REM in Kombination mit der EDX konnte gezeigt werden, daß die Schwermetalle weitgehend homogen in den reinen Klinkerphasen verteilt waren. Bei den hydratisierten C₃S-Proben war ein Aufkonzentrieren der Schwermetalle in den C-S-H-Phasen festzustellen, der Schwermetallgehalt im Portlandit lag nahe der Nachweisgrenze. Bei Proben mit hohen Nickel- und besonders Chromgehalten sind die Bereiche des Portlandits und der C-S-H-Phasen flächenmäßig kleiner als bei der Nullprobe, bei Zink sind sie etwas größer. Mit dem REM ist zu erkennen, daß beim hydratisierten C₃A in erster Linie Katoit, das als Ikositetraeder vorliegt und vereinzelt plättchenförmige Übergangsphasen (z. B. C₄AH₁₉ und C₂AH₈) auftreten. Durch 25000 ppm Nickel oder Zink ändert sich die Morphologie prinzipiell nicht, in der Probe mit Zink treten jedoch Bereiche mit hoher Zinkkonzentration und der vermutlichen Zusammensetzung von Ca[Zn(OH)₃]₂ * 2 H₂O auf. In der chromhaltigen Probe kommt es zur Änderung in der Morphologie; es liegt ein plättchenförmiges Produkt mit hohem und ein oktaedrisches Produkt mit geringem Chromgehalt vor.

Insgesamt haben die Untersuchungen an reinen Klinkerphasen ergeben, daß nur sehr hohe Schwermetallkonzentrationen, die um ein Vielfaches höher liegen als die durchschnittlich in Zementen anzutreffenden Konzentrationen, zu Veränderungen der Modifikation und der Reaktivität führen.

6 Untersuchungen an Klinkern und Zementen

Die Untersuchungen zum Einfluß der Schwermetalle auf reine Klinkerphasen können zwar zu einem besseren Grundverständnis für die Problematik führen, sie ersetzen jedoch nicht die Versuche mit den Zementen. Die Ergebnisse aus den Messungen an reinen Phasen können nicht direkt auf die Arbeiten mit dotierten Zementen übertragen werden, da Zemente komplizierte, mehrphasige Systeme sind, bei denen sich die Phasen nicht unabhängig voneinander verhalten. Durch die Arbeiten in diesem Kapitel wird versucht, eine Brücke zwischen den Laborarbeiten an reinen Phasen und der Praxis zu schlagen.

Die Darstellung der verschiedenen Untersuchungen wurde gegliedert in die Untersuchung der unhydratisierten Klinker und die Beschreibung des Hydratationsverlaufes der Zemente bzw. den Eigenschaften von hydratisierten Zementen und den daraus hergestellten Mörteln.

6.1 Unhydratisierte Klinker

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen an den unhydratisierten Klinkern beschrieben. Darunter fällt die Bestimmung der tatsächlichen Schwermetallkonzentrationen, die Bestimmung der Freikalkgehalte, die lichtmikroskopische Analyse der Phasengehalte und der Phasenzusammensetzungen mit Hilfe des REM und der EDX.

6.1.1 Bestimmung der Abdampfraten von Schwermetallen

Die Klinker wurden mittels AAS auf ihren tatsächlichen Schwermetallgehalt hin untersucht, um mögliche Abdampfverluste während des Brennens festzustellen. Als Probenmaterial diente der fertige Zement, der aufgeschlossen und mit Hilfe der AAS untersucht wurde.

Die analysierten Schwermetallgehalte von Chrom und Nickel lagen im Bereich von $\pm 5\%$ um den angestrebten Schwermetallgehalt; bei 200 und 1000 ppm traten teilweise etwas höhere Abweichungen auf. Wie die Schwermetallanalytik bereits bei den reinen Klinkerphasen zeigte, waren bei den gewählten Brenntemperaturen und -dauern keine Abdampfverluste an Chrom und Nickel zu erwarten. Dies wurde bei diesen Messungen bestätigt. Im Rahmen der Homogenität der Proben und der Analysengenauigkeit kann somit von einem nahezu völligen Verbleib dieser Schwermetalle im Klinker ausgegangen werden.

Bei Zink gibt es Abdampfverluste in der Größenordnung zwischen 15 und 25 %. Bei der Dotierung der reinen Phase C_3S waren ebenfalls Abdampfverluste von Zink aufgetreten (Abdampfrate ca. 25 %), jedoch waren bei der C_3S -Synthese die Brenntemperaturen und -dauern deutlich höher. Möglicherweise kommen die Zinkverluste im Klinker dadurch zustande, daß die Schwermetalle mit Nebenbestandteilen des Rohmehls (insbesondere mit Halogeniden) reagieren und dadurch leichter flüchtige Verbindungen bilden (z. B. $ZnCl_2$

Sdp.= 732 °C). KAKALI 1995 fand mit zunehmender ZnO-Dotierung eine steigende Abweichung (26 – 36 %) zwischen erwarteten und berechneten Schwermetallkonzentrationen. Als Ausgangsmaterial diente ihm ebenfalls ein technisches Rohmehl.

SHIRASAKA 1996 fand bei Untersuchungen an chromdotierten Klinkern unabhängig von den Brennbedingungen und –temperaturen eine sehr geringe Abdampfrate (höchstens 10 M.-% bei 1600 °C) von Chrom. Ganz anders waren die Ergebnisse bei der Dotierung mit Zink. Unter oxidierenden Bedingungen erhöhte sich die Abdampfrate mit steigender Brenntemperatur und lag immer über der von Chrom. Unter reduzierenden Bedingungen stieg die Abdampfrate noch deutlich an, so daß bei 1400 °C fast kein Zink mehr nachzuweisen war. SPRUNG 1993 fand bei Bilanzmessungen von undotierten Zementen mit natürlichen Gehalten an Zink, daß dieses im Mittel zu 86-90 % im Klinker verbleibt.

6.1.2 Freikalkbestimmung

Der Freikalkgehalt eines Klinkers ist – bei gleichbleibender Rohmehlzusammensetzung – ein leicht bestimmbares Maß für den Brenngrad. In den vorliegenden Untersuchungen lieferte der Freikalkgehalt Informationen über den Einfluß der Schwermetalle, da die übrigen Einflußfaktoren für das entsprechende Rohmehl konstant gehalten wurden. Eine Abnahme des Freikalkgehaltes gegenüber der Nullprobe deutet auf eine günstige Beeinflussung des Brennverhaltens durch die vorliegende Konzentration des Schwermetalls hin. Zunehmender Freikalkgehalt dagegen zeigt eine Verschlechterung des Brennverhaltens an.

Allgemein ist der Freikalkgehalt eines Klinkers eine wichtige Kenngröße, die neben der Rohmehlzusammensetzung von den Brennbedingungen abhängt. Liegt der Freikalkgehalt zu hoch – größer ca. 2,0 M.-% –, so steigt die Gefahr des Kalktreibens im Zementstein bzw. Beton stark an. Die Unbedenklichkeit muß durch eine Raumbeständigkeitsprüfung nachgewiesen werden.

In *Abbildung 41* ist die Entwicklung der Freikalkgehalte mit steigenden Schwermetallgehalten aufgetragen, so daß für jeweils eine Klinkersorte der direkte Vergleich zwischen den Schwermetallen möglich ist. Bei 200 ppm Schwermetalldotierung kann ein Einfluß im Rahmen der Prüfgenauigkeit ausgeschlossen werden und auch bei 1000 ppm ist der Einfluß noch sehr gering.

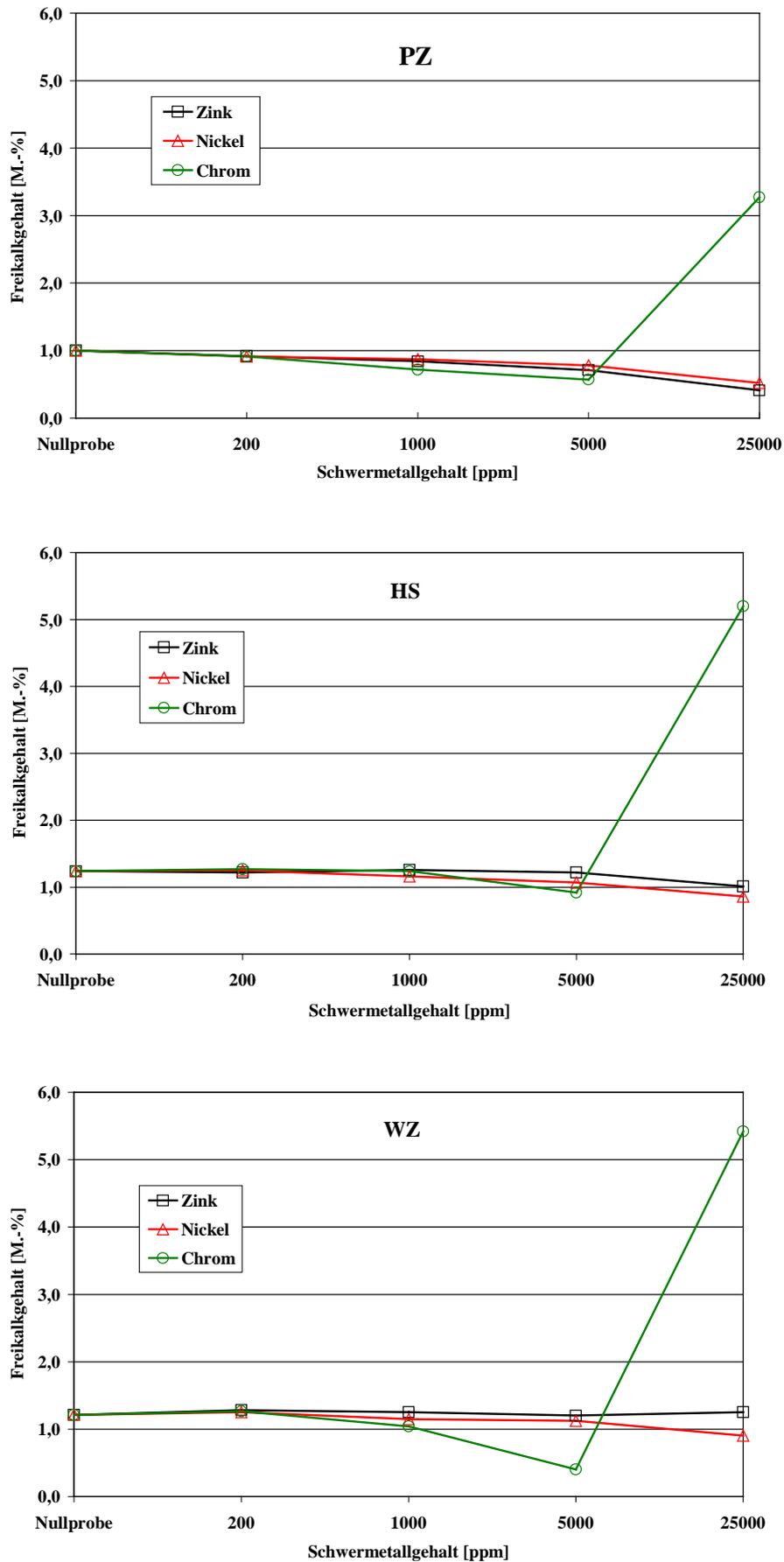


Abbildung 41: Freikalkgehalte der Klinker mit Schwermetalldotierung und der Nullproben

Bei den PZ-Klinkern¹ ist sowohl bei den zink- als auch bei den nickeldotierten Proben ein stetiger Abfall der Freikalkgehalte zu beobachten. Verglichen mit den Ergebnissen von ODLER 1980, die bei Laborklinkern und einer Brenntemperatur von 1300 °C erhalten wurden, und denen von BORDOLOI 1998, sind die Ergebnisse ähnlich, wobei die bei den eigenen Proben beobachteten Änderungen des Freikalkgehaltes nicht so stark sind. Abweichendes Verhalten zeigen die chromhaltigen Proben. Hier scheint Chrom bis zu einer kritischen Grenze einen günstigen Einfluß auf das Brennverhalten des Klinkers auszuüben. Zwischen 5000 und 25000 ppm kommt es dann zu einer Blockierung der Alitbildung durch die Stabilisierung des Belits, was durch den rapiden Anstieg des Freikalkgehaltes dokumentiert wird. Auch bei IMLACH 1975 kam es durch Chromgehalte von bis zu 0,91 M.-% bei Klinkern mit einem hohen Kalkstandard zu einer besseren Brennbarkeit. ODLER 1980 fand die höchste Konzentration an Freikalk (8 M.-%) bei ca. 3000 ppm Chrom bezogen auf das Rohmehl; danach sank der Freikalkgehalt langsam auf einen Wert von 3 M.-% bei der höchsten gemessenen Konzentration von 2,1 M.-% Chrom ab. Damit ist die verschiedentlich in der Literatur beschriebene (BHATTY 1993, WOERMANN 1963, BOIKOVA 1968, BUTT 1968) Löslichkeitsgrenze von Chrom im Klinker noch nicht überschritten. MALOZHON 1971 fand bei chromdotierten Klinkern mit einem hohen Kalkstandard ebenfalls zunächst einen Rückgang des Freikalkgehaltes, der jedoch ab einer Konzentration von 1,03 M.-% Chrom steil anstieg. Bei Belitklinkern fiel der Anstieg des Freikalkes dagegen auch bei hoher Chromdotierung sehr moderat aus.

Bei den HS-Proben sind die Verläufe der Kurven weniger eindeutig, doch scheint hier Nickel einen größeren Einfluß auszuüben als Zink. Sie weichen damit teilweise von den Ergebnissen der PZ-Proben und der Literatur ab. Während sich aber das PZ-Rohmehl und das bei ODLER 1980 verwendete (66,36 M.-% CaO, 24,48 M.-% SiO₂, 5,85 M.-% Al₂O₃, 3,29 M.-% Fe₃O₄) ähneln, weicht das HS-Rohmehl davon ab. Ein Vergleich der in diesem Kapitel bereits beschriebenen Literatur mit den Arbeiten von KNÖFEL 1978 und ODLER 1980 sowie KAKALIE 1995 zeigen einen aufschlußreichen Zusammenhang zwischen dem Einfluß von Schwermetallen auf das Brennverhalten und den Brennbedingungen. Danach nimmt die Wirkung der Schwermetalle mit zunehmender Brenntemperatur und –dauer ab. Bei den eigenen Arbeiten trifft dies für Nickel und Zink auch zu. Der Einfluß dieser Metalle auf den Freikalkgehalt wird vom PZ- über HS- und WZ-Klinker immer geringer; die Brenntemperaturen und –dauern nehmen in dieser Reihe zu. Für Chrom gilt dieser Zusammenhang nicht.

Bei den WZ-Proben ist für Zink und Nickel kaum eine Tendenz zu erkennen, teilweise steigen die Gehalte bei Schwermetallzugabe sogar an, und nur Chrom zeigt bei 5000 ppm einen

¹ Die drei verwendeten Rohmehle bzw. die daraus hergestellten Klinker und Zemente werden im Text folgendermaßen abgekürzt: PZ= normaler Portlandzement; HS= Portlandzement mit hohem Sulfatwiderstand; WZ= Weißzement; nähere Angaben zur Zusammensetzung siehe *Kapitel 4.2.1 Rohstoffe*

klaren Rückgang des Freikalkgehaltes. Der positive Einfluß geringer Chromgehalte auf das Brennverhalten, gerade von schlecht zu brennenden Klinkern, ist auch bei IMLACH 1975 zu finden; danach könnte Chrom als Mineralisator eingesetzt werden. Genau wie bei PZ und HS ist auch hier ein steiler Anstieg zu den Proben mit 25000 ppm Chrom hin zu verzeichnen. Zusätzliche Korrelationen ergeben sich im Vergleich mit den weiteren Ergebnissen der Klinkeruntersuchungen, insbesondere mit der Bestimmung der Phasengehalte, die in den folgenden Kapiteln beschrieben werden.

6.1.3 Lichtmikroskopische Phasenanalyse

Bei der lichtmikroskopischen Untersuchung der Klinkeranschliffe wurde zum einen auf die Ausbildung der einzelnen Phasen im Klinker und andere Besonderheiten geachtet, zum anderen wurde auch eine quantitative Punktzählung der Klinkerphasen durchgeführt.

Die Ergebnisse der Punktzählung, die zum Teil durch Mehrfachzählung überprüft wurden, sind in *Tabelle 25* zusammengefaßt. Die Darstellung der Ergebnisse bleibt auf die Hauptklinkerphasen beschränkt. Freikalk, Periklas und Phasenneubildungen wurden zwar mitgezählt, jedoch ist ihre Häufigkeit zu gering, um eine statistisch abgesicherte Aussage zu treffen. Trotzdem können die Werte mit denen verglichen werden, die mit anderen Methoden erhalten wurden. Um einen Überblick über die Entwicklung der Phasengehalte zu gewinnen, wurden neben den Nullproben pro Klinkersorte und Schwermetall die Proben mit 1000 und 25000 ppm ausgezählt.

Durch das Auftreten einer Phasenneubildung gab es bei den nickelhaltigen Proben eine größere Zählunsicherheit. Diese Phasenneubildung, die mit der EDX und XRD als MgNiO_2 identifiziert wurde, ließ sich beim Auszählen in vielen Fällen nicht vom Ferrat unterscheiden oder lag, wie bei den WZ-Proben, so fein verteilt vor, daß die Zuordnung in der Grundmasse erschwert war. Unsicherheiten traten auch bei den Proben mit 25000 ppm Chrom auf, die ein anderes Erscheinungsbild zeigten als die übrigen Proben und daher nur schwer vergleichbare Ergebnisse lieferten.

Bei den Proben mit 1000 ppm Schwermetall lassen sich im Vergleich zu den Nullproben keine signifikanten Änderungen beobachten. Somit dürften Schwermetallgehalte bis zu dieser Konzentration auf jeden Fall für die Phasengehalte im Klinker ohne größere Bedeutung sein.

Wie aus den Untersuchungen des Freikalkgehaltes zu erwarten war, wurden große Veränderungen gegenüber den Nullproben bei den Proben mit 25000 ppm Chrom beobachtet. Diese Proben wiesen alle einen hohen Gehalt an Belit und Freikalk auf und einen entsprechend geringen Gehalt an Alit. Chrom verhindert also die Reaktion von Belit und CaO zu Alit. Ursache dafür könnten verschiedene Stabilisierungsarten sein. Eine Möglichkeit ist, daß Alit durch den Einbau von Chrom destabilisiert wird, so daß er sich schlecht bildet. Eine andere Möglichkeit ist, daß Belit durch den Einbau von Chrom soweit stabilisiert wird, daß

eine weitere Reaktion mit CaO behindert wird. Die Untersuchungen mit der EDX bekräftigen die zweite Annahme, da die Chromgehalte im Belit deutlich höher waren als im Alit. Auch MALOZHON 1971 fand durch die Dotierung mit Chrom einen verminderten Gehalt an Alit in Klinkern mit hohem Kalkstandard; die Aluminat- und Ferratgehalte wurden dabei nicht beeinflusst. Bei Belitklinkern (geringer Kalkstandard) wurde die Phasenzusammensetzung hingegen auch bei hoher Chromdotierung nicht beeinflusst.

Tabelle 25: Hauptphasengehalte nach mikroskopischer Punktzählung [M.-%] (ohne Periklas und Phasenneubildungen)

	Alit	Belit	Aluminat	Ferrat	Freikalk
PZ 0	64,5	16,5	4,4	13,9	0,9
PZ Cr 1000	65,8	16,8	4,2	12,8	0,8
PZ Cr 25000	21,2	59,6	3,5	12,4	3,4
PZ Ni 1000	65,8	14,1	4,3	14,7	1,1
PZ Ni 25000	64,0	16,7	6,8	11,8	0,7
PZ Zn 1000	66,4	15,3	4,4	12,9	1,0
PZ Zn 25000	69,4	10,9	4,5	15,2	0,0
HS 0	71,5	5,1	1,3	20,7	1,4
HS Cr 1000	72,5	4,9	1,5	20,4	0,7
HS Cr 25000	20,6	50,6	0,7	22,4	6,1
HS Ni 1000	72,2	5,3	1,3	20,0	1,3
HS Ni 25000	73,6	2,8	0,8	21,9	0,9
HS Zn 1000	70,8	5,1	2,0	20,6	1,5
HS Zn 25000	74,4	3,1	1,8	19,7	1,0
WZ 0	88,5	1,2	9,0	0,0	1,4
WZ Cr 1000	87,7	3,3	8,0	0,0	1,0
WZ Cr 25000	42,5	45,5	6,0	0,0	6,0
WZ Ni 1000	88,4	1,2	9,4	0,0	1,1
WZ Ni 25000	85,5	1,1	11,7	0,0	1,4
WZ Zn 1000	85,8	2,7	10,7	0,0	0,8
WZ Zn 25000	88,6	1,1	9,4	0,0	0,8

Neben der rein quantitativen Auswertung bietet die Mikroskopie die Möglichkeit, die Klinker auch nach der Ausbildung der Phasen und nach eventuellen Besonderheiten zu beurteilen. Einige dieser Besonderheiten, die in erster Linie in den hochdotierten nickel- und chromhaltigen Proben in Erscheinung treten, sind in *Abbildung 42* bis *Abbildung 45* gezeigt (siehe auch die Beschreibungen in den Bildunterschriften). Zum Einfluß der Schwermetalle auf die Ausbildung der Phasen können keine Aussagen gemacht werden, da die Klinker nach

dem Brennen schnell gekühlt wurden und somit ein ungestörtes Kristallwachstum aus der Schmelze nicht möglich war. Größe und Form der silicatischen Phasen waren auch innerhalb der Proben sehr uneinheitlich und die Phasen der Grundmasse waren häufig so schlecht ausgebildet, daß eine eindeutige Zuordnung nicht immer möglich war. Dies muß bei der Beurteilung der quantitativen Zählergebnisse insbesondere beim Aluminat und Ferrat berücksichtigt werden.

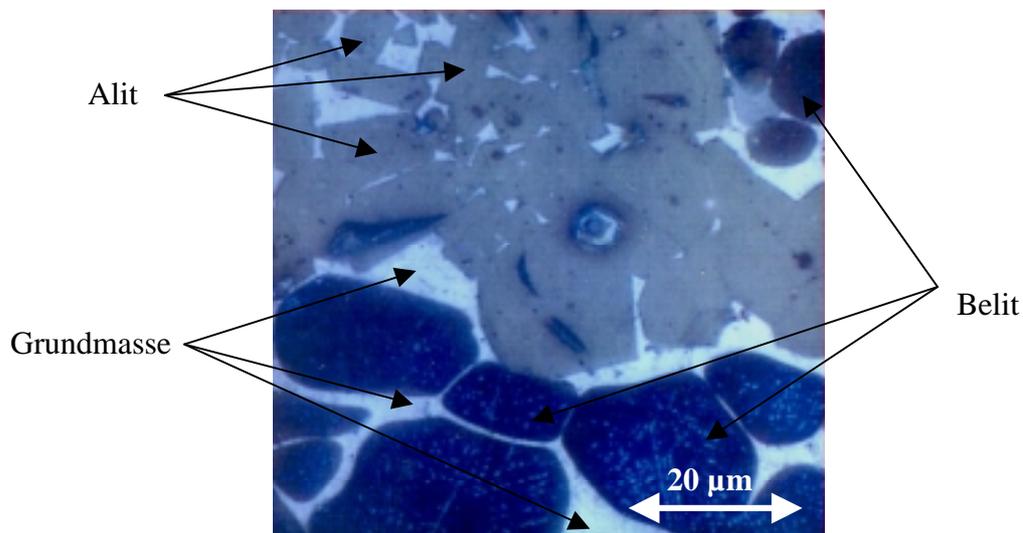


Abbildung 42: Übersicht über die Phasen bei der PZ-Nullprobe; wegen der schnellen Klinkerkühlung ist die Grundmasse nur wenig differenziert

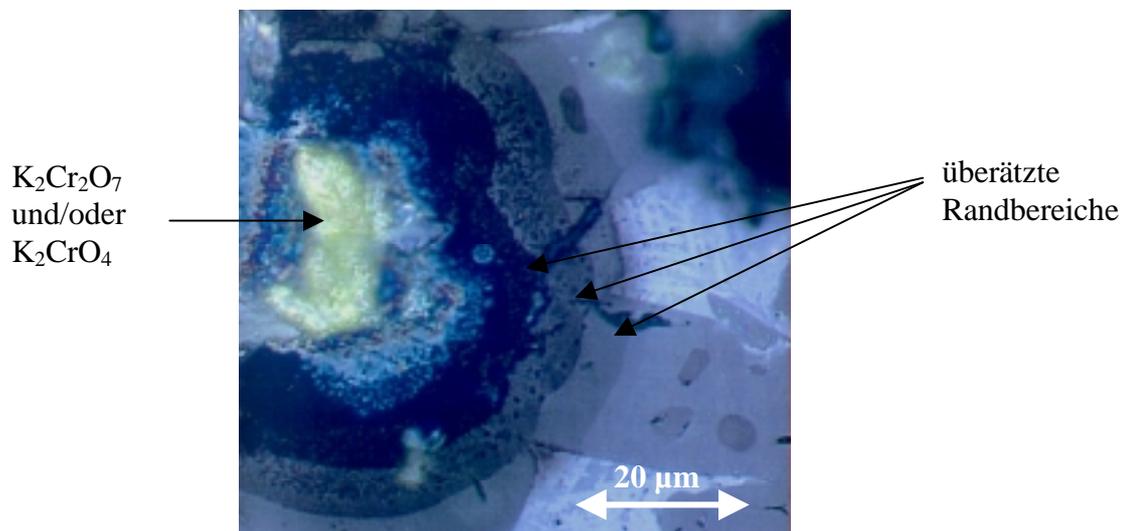


Abbildung 43: Typischer Einschluß von K_2CrO_4 und/oder $K_2Cr_2O_7$ im PZ-Klinker mit 25000 ppm Chrom; ringförmige Überätzungen im Randbereich des Einschlusses

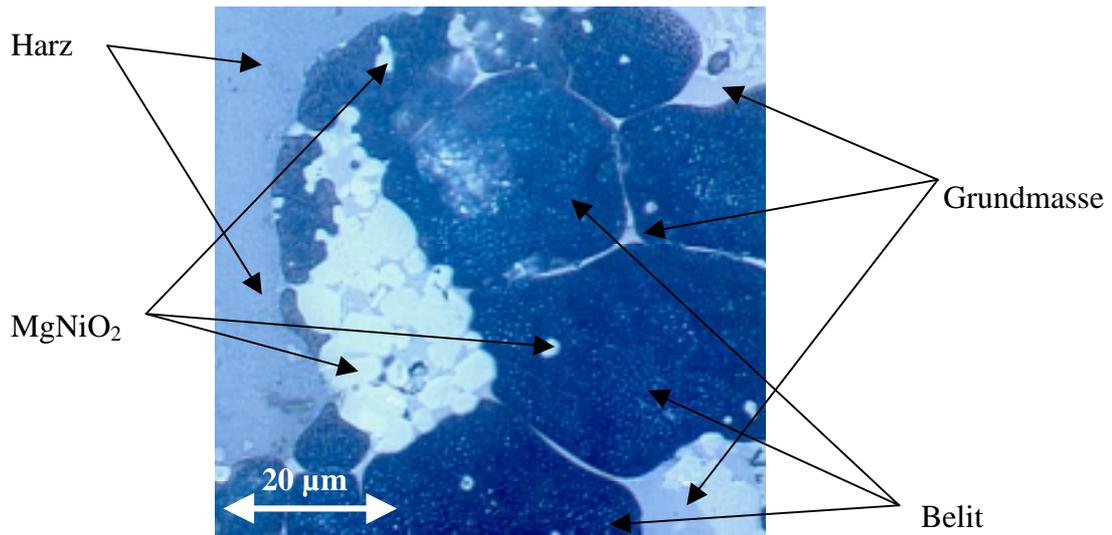


Abbildung 44: MgNiO_2 im PZ-Klinker mit 25000 ppm Nickel; größere Anhäufungen in Nestern und kleinere Einschlüsse in anderen Phasen

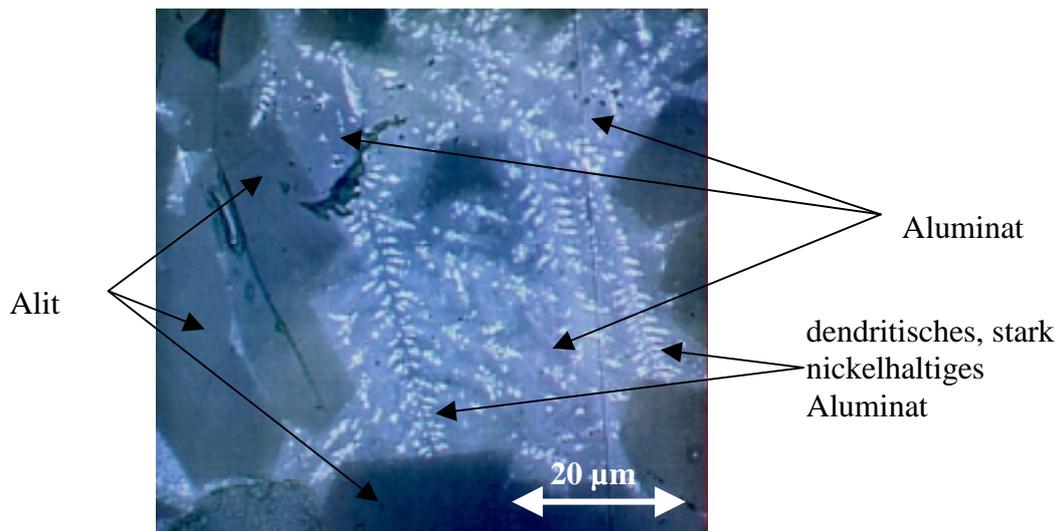


Abbildung 45: Nickelreiche Phase im WZ-Klinker mit 25000 ppm Nickel; angereichertes Aluminat liegt dendritisch in der Grundmasse aus Aluminat vor - wegen des zu geringen Magnesiumgehaltes bildet sich kein MgNiO_2

6.1.4 Röntgendiffraktometrie und Rietveld-Analyse

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) bietet, genau wie die Mikroskopie, die Möglichkeit die Phasengehalte im Klinker abzuschätzen, wenn auch mit geringerer Genauigkeit; darüber hinaus lassen sich eventuelle Modifikationsänderungen der Klinkerphasen, Rückstände von Edukten oder Phasenneubildungen erkennen. Ein Problem dabei sind die relativ hohen Nachweisgrenzen speziell bei Kristallsystemen niedriger Symmetrie bzw. das Auftreten

röntgenamorpher Verbindungen, die mit der XRD nicht zu identifizieren sind. Der große Vorteil dieses Verfahrens ist der deutlich geringere Arbeitsaufwand und der damit verbundene Zeitgewinn.

Die Rietveld-Analyse (siehe z. B. NEUBAUER 1997 und MÖLLER 1995 für die Anwendung in der Zementanalytik) ist ein mathematisches Verfahren, welches die quantitative Berechnung der Phasenzusammensetzung aus den Röntgendiffraktogrammen erlaubt; sie gilt bisher allerdings noch nicht als ausreichend zuverlässig. Um sinnvolle Ergebnisse zu erhalten, wurden die Klinkerproben für die Röntgendiffraktometrie sehr sorgfältig präpariert. Dazu wurden die Klinker so lange gemahlen, bis die Korngröße $< 40 \mu\text{m}$ betrug. Dieses Pulver mußte in einer exakten Schichthöhe mit einer Abweichung von maximal $12 \mu\text{m}$ auf den Probenträger aufgebracht werden. Die Rietveld-Berechnungen an den gemessenen Diffraktogrammen wurden von Herrn Dr. Jürgen Neubauer an der Universität Erlangen mit einer speziell an die Erfordernisse der Phasenanalyse in Klinkern angepaßte Software durchgeführt.

Abbildung 46 und *Abbildung 77* (Anhang) zeigen die Unterschiede zwischen den Röntgendiffraktogrammen der Nullproben von PZ-, HS- und WZ-Klinkern; an diesen Diffraktogrammen soll auch eine Zuordnung der wichtigsten Interferenzen gezeigt werden (siehe *Abbildung 46*). Grundsätzlich wurde durch kein Schwermetall im Konzentrationsbereich 200 und 1000 ppm Veränderungen in den Diffraktogrammen hervorgerufen und auch bei 5000 ppm sind nur bei der nickelhaltigen Probe Phasenneubildungen in geringen Konzentrationen feststellbar.

Chrom hat bei einer Konzentration von 25000 ppm einen großen Einfluß auf die Phasengehalte, was auch die *Abbildung 78* (Anhang) zeigt. Chrom bei einer Zugabemenge von 25000 ppm bewirkt eine deutliche Abnahme des Alits; einige Interferenzen sind gegenüber der Nullprobe verschoben, einige andere erscheinen zusätzlich. Dem α' - C_2S lassen sich die Interferenzen bei $31,0$ sowie $39,3$ und $41,1^\circ 2\theta$ zuordnen, und auch die Schulter am der Alitinterferenz bei $32,3^\circ 2\theta$ stammt von α' - C_2S . Die Interferenz bei $37,5^\circ 2\theta$ ist dem Freikalk zuordnen. Die üblicherweise im Portlandzementklinker auftretende Belitmodifikation ist das β - C_2S [MACPHEE 1998].

Über die Änderung der Phasengehalte hinaus ist hier also auch eine Änderung in der Modifikation des Belits zu erkennen, in dem ja, wie die Ergebnisse der EDX zeigen, der größte Teil des Chroms gebunden wird. Auch im Rahmen der Rietveld-Analyse wurde die neue Modifikation als α' - C_2S identifiziert.

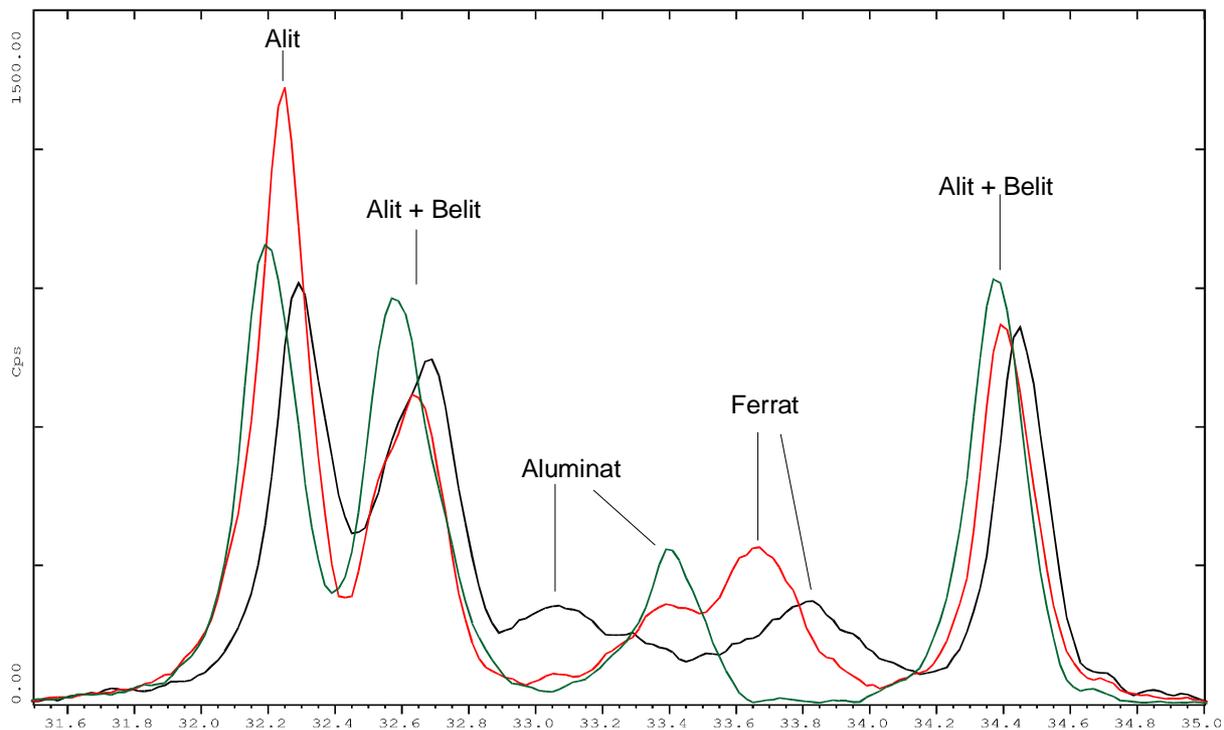


Abbildung 46: Röntgendiffraktogramme der Nullproben von PZ, HS und WZ

Da das mit der EDX gefundene K_2CrO_7 und/oder K_2CrO_7 nur in sehr geringen Mengen vorhanden ist und wegen der bei Raumtemperatur triklinen Kristallstruktur ein Diffraktogramm mit vielen, schwachen Interferenzen zeigt, bleibt es unter der Nachweisgrenze der XRD. Die bei den Klinkern mit 25000 ppm Nickel beobachtete Ni- und Mg-reiche Verbindung mit der angenommenen Formel $MgNiO_2$ dagegen weist eine kubische Struktur auf und ist daher an zwei deutlichen Interferenzen bei $37,1^\circ$ und bei $43,1^\circ 2\theta$ in *Abbildung 78* (Anhang) zu erkennen. Auch bei 5000 ppm sind diese Interferenzen noch schwach vorhanden.

Beim Vergleich der Diffraktogramme der Proben mit 25000 ppm Nickel von PZ-, HS- und WZ-Klinkern, zeigt sich ein in dieser Reihenfolge abnehmender Gehalt an $MgNiO_2$. Dieses Ergebnis läßt sich mit den in der gleichen Reihenfolge abnehmenden Magnesiumkonzentrationen in den Klinkern erklären.

Bei den Proben mit Zink sind sogar bei 25000 ppm keinerlei Veränderungen in den Diffraktogrammen zu erkennen. KAKALI 1995 fand in Röntgendiffraktogrammen von zinkdotierten Klinkern zusätzliche Interferenzen, die möglicherweise auf die Phasenneubildung Ca_2ZnSiO_5 zurückzuführen sind. BOLIO-ARCEO 1998 dotierte verschiedene Rohmehle mit bis zu 2 M.-% ZnO. Nach dem Brennen trennte er durch selektive Lösung die silicatische Phase von der Zwischenphase (Aluminat und Ferrat) und analysierte diese getrennt. Bei hoher Zinkdotierung ließ sich in der Zwischenphase die Phasenneubildung $C_6Z_3A_2$ ($=Ca_6Al_4Zn_3O_{15}$) nachweisen.

6.1.4.1 Rietveld-Analyse

Die Ergebnisse der Rietveld-Analyse (RV) werden in *Tabelle 26* denjenigen Proben gegenübergestellt, deren Hauptphasengehalte auch mit der mikroskopischen Punktzählung (MPZ) bestimmt wurden.

Tabelle 26: Gegenüberstellung der Hauptphasengehalte nach mikroskopischer Punktzählung (MPZ) und Rietveld-Analyse (RV); Differenz zu 100= Freikalk

	Alit [M.-%]		Belit [M.-%]		Aluminat [M.-%]		Ferrat [M.-%]	
	RV	MPZ	RV*	MPZ	RV	MPZ	RV	MPZ
PZ 0	72,3	64,5	7,9	16,5	6,4	4,4	13,4	13,9
PZ Cr 1000	74,4	65,8	5,8	16,8	6,9	4,2	12,9	12,8
PZ Cr 25000	25,3	21,2	50,5	59,6	11,2	3,5	7,1	12,4
PZ Ni 1000	72,5	65,8	7,2	14,1	6,5	4,3	13,0	14,7
PZ Ni 25000	66,7	64,0	12,6	16,7	8,8	6,8	11,9	11,8
PZ Zn1000	75,1	66,4	5,6	15,3	6,1	4,4	13,1	12,9
PZ Zn25000	74,9	69,4	7,8	10,9	4,3	4,5	13,0	15,2
HS 0	76,5	71,5	3,1	5,1	0,6	1,3	19,3	20,7
HS Cr 1000	75,3	72,5	3,5	4,9	0,8	1,5	19,9	20,4
HS Cr 25000	31,8	20,6	32,5	50,6	17,7	0,7	11,2	22,4
HS Ni 1000	76,5	72,2	2,7	5,3	1,0	1,3	19,0	20,0
HS Ni 25000	76,2	73,6	4,1	2,8	0,5	0,8	18,9	21,9
HS Zn1000	75,2	70,8	3,8	5,1	0,8	2,0	19,2	20,6
HS Zn25000	76,6	74,4	3,3	3,1	0,0	1,8	19,6	19,7
WZ0	85,0	88,5	4,7	1,2	9,2	9,0	0,3	0,0
WZCr 1000	84,5	87,7	4,8	3,3	10,3	8,0	0,0	0,0
WZCr 25000	40,8	42,6	49,7	45,6	5,9	6,1	0,0	0,0
WZNi 1000	84,7	88,4	5,4	1,2	9,5	9,4	0,0	0,0
WZNi 25000	84,9	85,8	4,3	1,1	10,5	11,7	0,0	0,0
WZZn 1000	84,4	85,8	5,3	2,7	9,4	10,7	0,0	0,0
WZZn 25000	89,7	88,6	3,7	1,1	5,8	9,4	0,2	0,0

n.b. = nicht bestimmt

* = verschiedene Modifikationen von Belit wurden berücksichtigt

Im ersten Berechnungsdurchlauf bei der Rietveld-Analyse kam es bei der Bestimmung des Belitgehaltes der Proben mit 25000 ppm Chrom zu großen Schwierigkeiten. Unter der Annahme, daß sich die Modifikation des Belits im Zement nicht geändert hat, führten die Berechnungen der Phasengehalte zu den in *Tabelle 27* angegebenen Werten. Da sowohl nach Franke als auch mit der mikroskopischen Punktzählung ein hoher Freikalkgehalt in diesem Klinker festgestellt wurden, war eine Zunahme des Alitgehaltes bei gleichzeitiger Abnahme

des Belitgehaltes nicht plausibel. Deshalb wurden die Berechnungen unter Berücksichtigung der Modifikation α' -C₂S wiederholt. Diese Ergebnisse kommen denen der mikroskopischen Punktzählung deutlich näher. Trotz dieser Verbesserungen gibt es noch erhebliche Differenzen zwischen den beiden Verfahren bezüglich der Grundmasse, die sich chemisch nicht erklären lassen.

Tabelle 27: Phasenberechnung nach Rietveld ohne und mit Berücksichtigung von α' -C₂S in PZ mit 25000 ppm Chrom

Phase	ohne α' -C ₂ S [M.-%]	mit α' -C ₂ S [M.-%]
Alit	74,9	24,7
β -C ₂ S	4,1	24,5
α' -C ₂ S	-	24,8
Aluminat	0	10,9
Ferrat	19,6	6,9
Freikalk	0,5	6,3
Periklas	0,8	2,0

Beim PZ ist auffällig, daß bei der Rietveld-Analyse in fast allen Fällen mehr Alit und Aluminat und weniger Belit nachgewiesen wurde als bei der Mikroskopie. Bei den Ferratgehalten stimmen die Ergebnisse der beiden Methoden hingegen besser überein. Besonders bei Proben mit hohen Schwermetallgehalten kommt es zum Teil zu erheblichen Differenzen zwischen den beiden Methoden. So ist bei der Rietveld-Analyse beispielsweise der Alitgehalt bei der Probe mit 25000 ppm Nickel deutlich geringer als bei der Nullprobe. Zwar ist dadurch die Differenz der analysierten Alitgehalte zwischen den beiden Methoden geringer, jedoch wurden bei der mikroskopischen Punktzählung keine Veränderungen im Alitgehalt gegenüber der Nullprobe gemessen. Ähnliche Unstimmigkeiten sind auch beim Aluminat- und Ferratgehalt der Probe mit 25000 ppm Chrom zu finden.

Allgemein liegen beim HS-Klinker die analysierten Phasengehalte der beiden Methoden näher zusammen als bei PZ-Klinkern. Auch bei den Proben mit 25000 ppm Nickel und Zink gibt es keine größeren Auffälligkeiten. Bei dem Klinker mit 25000 ppm Chrom kommt es hingegen, wie schon bei PZ-Klinkern, zu starken Abweichungen beim Aluminat- und Ferratgehalt.

Bei den WZ-Proben fällt der mit der Rietveld-Analyse bestimmte Gehalt an Belit immer höher aus als bei der mikroskopischen Punktzählung. Extreme Abweichungen zwischen den beiden Verfahren traten jedoch nicht auf.

Die Abweichungen zwischen den beiden Verfahren können verschiedene Ursachen haben. Bei den Klinkern mit hohen Schwermetallgehalten bilden sich teilweise neue Phasen, die bei

beiden Analyseverfahren Schwierigkeiten bereiten können. Unter dem Mikroskop ähneln die Phasenneubildungen teilweise den anderen Phasen, so daß diese nicht differenziert werden können und somit die Zählergebnisse verfälschen. Bei der Röntgendiffraktometrie kommen durch die neuen Phasen weitere Interferenzen in die Diffraktogramme, die sich teilweise mit den ursprünglichen überlagern. Durch den Einbau von Schwermetallen kann es jedoch auch zu Modifikationsänderungen und somit zu Verschiebungen der Interferenzen kommen (z. B. Modifikationsänderung des Belits durch den Einbau von Chrom). Werden diese Veränderungen in den Diffraktogrammen bei der Berechnung der Rietveld-Analyse nicht genügend berücksichtigt, so kann es zu starken Abweichungen kommen. Da die Phasenneubildungen (z. B. des MgNiO_2) bei der Rietveld-Analyse nicht berücksichtigt wurden, erklärt dies die starken Abweichungen bei dem PZ-Klinker mit 25000 ppm Nickel. Diese Abweichungen sind bei den entsprechenden HS- und WZ-Klinkern gering, da kaum MgNiO_2 gebildet wurde.

Zur Bewertung der Methoden sollen auch noch die Daten der Phasen mit geringeren Anteilen verglichen werden. Dabei bietet sich der Freikalkgehalt an, der nach drei verschiedenen, voneinander unabhängigen Verfahren bestimmt wurde, von denen die naßchemische Analyse nach Franke als die zuverlässigste gilt. Damit werden die Ergebnisse der Punktzählung und der Rietveld-Analyse verglichen. Die Daten sind in *Tabelle 28* zusammengefaßt.

Zwischen der Methode nach Franke und der Punktzählung ergeben sich trotz der Vorbehalte bezüglich der Statistik in vielen Fällen überraschend gute Übereinstimmungen. Die Ergebnisse der Rietveld-Analyse liegen dagegen meist niedriger. Möglicherweise sind die Freikalkgehalte zu gering, um eine zuverlässige Berechnung zu ermöglichen, was bei den hohen Nachweisgrenzen der Röntgendiffraktometrie durchaus zu erwarten ist.

Die Anwendung der Rietveld-Analyse hat sich im Rahmen dieser Arbeit als wenig zuverlässig erwiesen. Für andere Gebiete der Klinkeranalyse könnte dieses Verfahren jedoch weiterhin von großem Interesse sein, da es sich mit deutlich geringerem Zeitaufwand durchführen läßt als die mikroskopische Punktzählung von Klinkeranschliffen. Bei einer fachgerechten Eichung des Verfahrens auf eine relativ eng begrenzte Zusammensetzung der Klinkerbestandteile läßt sich mit Hilfe der Rietveld-Analytik ein Routineverfahren für die Qualitätskontrolle entwickeln.

Tabelle 28: Vergleich der Freikalkgehalte nach Franke, mikroskopischer Punktzählung und Rietveld-Analyse

	Freikalkgehalt [M.-%]		
	nach Franke	Mikroskopisch	nach Rietveld
PZ 0	1,00	0,9	0,2
PZ Cr 1000	0,72	0,8	0,0
PZ Cr 25000	3,37	3,4	6,3
PZ Ni 1000	0,87	1,1	0,8
PZ Ni 25000	0,52	0,7	0,0
PZ Zn 1000	0,84	1,0	0,0
PZ Zn 25000	0,41	0,0	0,0
HS 0	1,24	1,4	0,5
HS Cr 1000	1,24	0,7	0,6
HS Cr 25000	5,20	6,1	7,2
HS Ni 1000	1,16	1,3	0,8
HS Ni 25000	0,86	0,9	0,3
HS Zn 1000	1,26	1,5	0,9
HS Zn 25000	1,01	1,0	0,5
WZ0	1,21	1,4	0,7
WZCr 1000	1,04	1,0	0,5
WZCr 25000	5,42	6,0	3,8
WZNi 1000	1,15	1,1	0,4
WZNi 25000	0,90	1,4	0,4
WZZn 1000	1,25	0,8	0,8
WZZn 25000	1,25	0,8	0,6

6.1.5 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgen-Spektroskopie

Ein wichtiges Anliegen dieser Arbeit war, neben den allgemeinen Auswirkungen der Schwermetalle, auch die Klärung der Frage, in welche Phasen die Schwermetalle eingebaut werden bzw. ob es zu Phasenneubildungen kommt. Ein Instrument zur Untersuchung der Phasenzusammensetzung ist die Rasterelektronenmikroskopie in Kombination mit der EDX. Als Proben dienten die Klinkeranschliffe, die bereits bei der Lichtmikroskopie untersucht wurden. Diese wurden mit einer leitenden Kohlenstoffschicht von ca. 15 nm Dicke bedampft. Die Einstellungen am Rasterelektronenmikroskop waren eine einheitliche Beschleunigungsspannung von 20 kV mit wechselnden Vergrößerungen und Blenden, um

eine Zählrate des EDX-Detektors zwischen 3500 und 4000 Cps (Counts per second) zu erzielen. Die Bilder wurden unter Verwendung eines BSE-Detektors (backscattered electron, Rückstreuelektronen) aufgenommen.

Zunächst wurde versucht, sogenannte Mappings von den Klinkerflächen aufzunehmen, d.h. Aufnahmen, die die Elementverteilung an der Probenoberfläche wie auf einer Landkarte darstellen. Diese Methode ist sehr zeitaufwendig, lieferte jedoch in diesem Fall keine befriedigenden Ergebnisse. Die in *Tabelle 29* bis *Tabelle 31* aufgeführten Werte wurden durch Spot-Messungen an verschiedenen Punkten auf der Klinkeroberfläche gewonnen. Anhand ihres Habitus ließen sich die zwei silicatischen Phasen Alit und Belit unterscheiden, die Phasen der Grundmasse dagegen zeigen eine deutlich unterschiedliche Rückstreuintensität, die von dem Atomgewicht der enthaltenen Elemente abhängt; das Ferrat erscheint daher heller als das Aluminat. Allerdings wurden bei einzelnen Proben mehrere Helligkeitsstufen beobachtet, bei denen dann auch unterschiedliche Zusammensetzungen gemessen wurden.

Pro Probe und Phase wurden vier bis acht Messungen an verschiedenen Punkten durchgeführt und die Verteilung der Oxide aus den Spektren berechnet. Die Mittelwerte daraus werden angegeben. Auch hier ist wieder die schlechte Ausbildung der Phasen gerade in der Grundmasse zu berücksichtigen, was die selektive Messung von seltenen Bestandteilen (Aluminat, Ferrat und Phasenneubildungen) schwierig machte.

Wegen der niedrigen Nachweisempfindlichkeit der EDX wurden in erster Linie die Proben mit 25000 ppm Schwermetallen untersucht. Die Verteilung der Schwermetalle auf die einzelnen Phasen läßt sich jedoch auch auf geringere Dotierungen übertragen.

Da diese Werte ohne Standard aufgenommen wurden, können sie zwar die Verhältnisse richtig wiedergeben, spiegeln jedoch nicht die Absolutwerte wieder. Um die Größenordnung der Fehler abschätzen zu können, wurde an einem Beispiel die Gesamtkonzentrationen für einige Oxide aus den Phasengehalten und den Phasenzusammensetzungen berechnet. In *Tabelle 32* werden diese Konzentrationen mit den Werten verglichen, die bei der Heidelberger Zement AG mittels RFA bzw. in Siegen mit der AAS gemessen wurden. Dazu mußte ein Klinker gewählt werden, der keine Phasen aufweist, die nicht mitgezählt wurden. Bei den in *Tabelle 32* aufgeführten Werten zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen beiden Analysewegen.

Tabelle 29: Phasenzusammensetzungen unhydratisierter PZ-Klinker in M.-%

Phase	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Me _x O _y
Nullprobe							
Alit	69.8	26.5	1.2	0.5	1.5	0.5	
Belit	61.2	33.5	1.7	1.3	0.6	1.7	
Aluminat	35.2	6.1	30.8	11.4	9.2	3.6	
Ferrat	47.3	5.7	22.5	17.8	5.6	0.9	
Cr 25000							Cr₂O₃
Alit	70.4	23.9	1.5	1.2	1.0	0.4	1.7
Belit	61.5	27.3	2.5	1.5	0.7	1.5	5.2
Aluminat	55.8	9.2	21.6	8.3	2.3	1.5	1.9
Ferrat	49.1	5.2	20.1	20.1	3.6	0.1	1.8
'K₂CrO₄'	5.5	3.7	0.0	0.7	0.1	37.5	52.4
Ni 25000							NiO
Alit	69.7	26.5	1.2	0.7	0.5	-	1.1
Belit	60.8	32.9	2.1	1.4	0.5	1.6	0.8
Aluminat	50.4	9.5	24.6	9.0	1.3	-	1.9
Ferrat	46.7	6.0	22.4	18.9	1.8	-	3.1
MgNiO₂	2.2	0.6	0.6	1.3	39.8	0.3	55.3
Zn 25000							ZnO
Alit	67.8	26.8	1.4	1.1	1.1	0.3	1.6
Belit	61.5	33.0	1.2	1.6	0.6	1.6	1.3
Aluminat	41.5	8.2	22.9	9.0	5.6	2.3	10.4
Ferrat	45.7	4.6	22.3	16.4	4.5	1.5	4.7

Tabelle 30: Phasenzusammensetzungen unhydratisierter HS-Klinker in M.-%

Phase	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Me _x O _y
Nullprobe							
Alit	69.2	26.3	1.2	1.5	1.5	0.4	
Belit	61.1	34.1	1.1	1.9	0.3	-	
Ferrat	45.5	5.7	12.9	30.7	4.7	0.5	
GM dunkel	48.2	11.8	13.2	17.9	3.6	5.4	
Cr 25000							Cr₂O₃
Alit	69.2	25.3	1.0	1.2	1.4	0.4	1.5
Belit	60.5	28.2	2.0	2.5	0.5	0.8	4.5
Ferrat	46.9	4.8	13.7	24.6	5.6	0.3	4.1
Ni 25000							NiO
Alit	68.9	26.4	1.2	1.3	0.6	0.5	1.2
Belit	62.1	33.0	1.3	1.8	0.5	0.9	0.6
Ferrat	45.2	4.3	13.1	32.1	1.2	0.5	3.5
GM dunkel	44.6	9.9	14.0	14.7	2.7	4.7	9.3
MgNiO₂	2.8	0.9	0.4	1.9	37.0	0.1	56.8
Zn 25000							ZnO
Alit	69.5	25.5	1.1	1.5	1.1	0.4	0.9
Belit	61.3	33.9	1.1	1.5	0.4	1.0	0.9
Ferrat	45.0	4.2	8.2	32.1	3.0	0.4	3.5

Tabelle 31: Phasenzusammensetzungen unhydratisierter WZ-Klinker in M.-%

Phase	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Me _x O _y
Nullprobe							
Alit	69.4	26.5	1.4	0.5	0.5	0.3	
Belit	63.5	31.2	2.5	0.5	0.5	0.3	
Aluminat	53.0	6.1	35.2	1.7	2.4	0.2	
Cr 25000							Cr₂O₃
Alit	70.0	24.6	1.6	0.5	0.6	0.3	2.4
Belit	61.4	27.9	3.9	0.5	0.7	0.3	5.6
Aluminat	56.2	6.4	31.9	1.5	1.7	0.2	2.0
Ni 25000							NiO
Alit	69.8	26.7	0.9	0.4	0.4	0.2	1.5
Belit	62.3	33.0	2.1	0.5	0.6	0.2	1.2
Aluminat							
- dunkel	55.7	5.2	35.2	1.5	0.5	0.3	1.5
- heller	47.5	5.8	26.6	1.3	2.2	0.3	16.2
- hell	23.4	3.5	13.2	1.2	6.2	0.2	52.3
Zn 25000							ZnO
Alit	69.3	26.3	1.3	0.4	0.4	0.3	1.9
Belit	63.0	32.7	2.1	0.3	0.5	0.3	1.0
Aluminat							
- dunkel	52.7	5.2	32.6	1.6	1.5	0.3	6.0
- hell	37.2	4.3	26.8	1.9	3.7	0.2	25.7
- sehr hell	28.3	3.1	19.5	1.3	5.0	0.3	42.5

Tabelle 32: Gegenüberstellung von errechneten und gemessenen Werten am Beispiel PZ mit 25000 ppm Zink

	Gemessene Zusammensetzung (RFA) [M.-%]	Berechnete Zusammensetzung (EDX) [M.-%]
CaO	63,6	62,6
SiO₂	21,8	23,3
Al₂O₃	5,5	5,5
Fe₃O₄	3,4	3,8
MgO	2,6	1,8
ZnO	2,6	2,5

Chrom wird bevorzugt in die Silicatphasen, vor allem in Belit, eingebaut und ersetzt dabei Silicium. Dieser bevorzugte Chromeinbau in Silicatphasen wurde auch schon von BALASOIU 1994 beschrieben, der chromdotierte Klinker mit einer Lösung von Salicylsäure und Oxalsäure in Ethanol behandelte und die gelöste silicatische und die unlösliche Fraktion der Zwischenphasen auf ihren Chromgehalt hin untersuchte. Auch MURAT 1996 fand einen bevorzugten Chromeinbau in Belit. Die Auswertung der eigenen Röntgendiffraktogramme

ergab, daß sich dadurch eine neue Belitmodifikation (α' -C₂S statt β -C₂S) gebildet hat. Diese ist vermutlich stabiler und vermindert die Reaktion zum Alit. In Folge davon wird, wie die Bestimmung der Phasengehalte zeigt, der Gehalt an Alit zugunsten von Belit und Freikalk vermindert. Dies trifft für alle drei Klinkersorten zu. Ein Beispiel für einen chromhaltigen Klinker ist in *Abbildung 47* zu finden. Dabei liegt stark chromhaltiger Belit direkt neben Freikalk.

Darüber hinaus findet sich beim PZ-Klinker mit 25000 ppm Chrom vereinzelt ein weiterer Bestandteil, der sich bei der Lichtmikroskopie als gelblicher Fleck bemerkbar gemacht hat (siehe *Abbildung 43*). Die Analyse mittels EDX ergab als Hauptbestandteile Kaliumoxid und Chromoxid im Massenverhältnis K/Cr von ca. 0,868. Die Verbindung, die mit diesem Ergebnis am ehesten in Einklang zu bringen ist, ist Kaliumchromat (K₂CrO₄) mit einem Massenverhältnis von K/Cr = 0,674 aber auch die Existenz von K₂Cr₂O₇ in einem Überschuß von K₂O wäre denkbar, wenn auch weniger wahrscheinlich. Aufgrund der oxidierenden Brennbedingungen könnte Chrom teilweise in dieser sechswertigen Oxidationsstufe vorliegen. Das Fehlen der Verbindung in den anderen Klinkern läßt sich mit den Alkaligehalten der Klinker erklären: Der PZ-Klinker hat einen deutlich höheren Kaliumoxidgehalt (1,07 M.-%) als der HS-Klinker (0,36 M.-%) und WZ-Klinker (0,02 M.-%). Auch TERAMOTO 1975 fand in Untersuchungen Hinweise dafür, daß sich Chrom bei Dotierungen von ca. 0,5 M.-% Cr₂O₃ vorwiegend gemeinsam mit Natrium, Kalium, aber auch Schwefel ablagert. Der Autor vermutet, daß sich eine Mischphase Na₂SO₄-K₂SO₄-Na₂CrO₄-K₂CrO₄ bildet. Wegen der zu geringen Analysengenauigkeit wird jedoch keine nähere Angabe dazu gemacht.

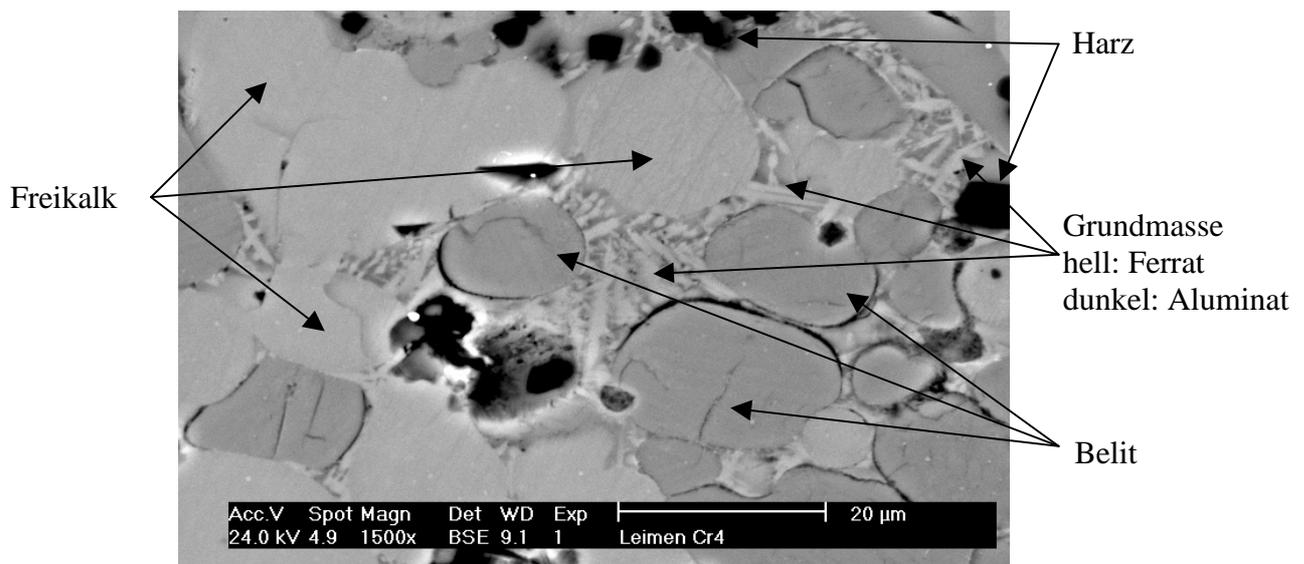


Abbildung 47: Belit und Freikalk in PZ-Klinker mit 25000 ppm Chrom; durch die hohe Chromdotierung ist die Reaktion von Belit und CaO zu Alit nicht möglich.

Sehr ungewöhnlich ist die Verteilung von Nickel in den Klinkern. Hier scheint nur ein kleiner Teil des Nickels in die Klinkerphasen, vor allem in die Phasen der Grundmasse, eingebaut zu sein. In den weißen Kristallen, die bereits bei der Lichtmikroskopie nachgewiesen wurden, liegen Nickel und Magnesium in hoher Konzentration vor. Bedingt durch die unterschiedlichen Magnesiumgehalte der Klinker, die offenbar einen großen Einfluß auf die Verbindung haben, in der Nickel vorliegt, ergeben sich auch hier wieder unterschiedliche Phasenzusammensetzungen. Der PZ-Klinker weist einen MgO-Gehalt von 2,60 M.-% auf. Die Gehalte für den HS- und WZ-Klinker liegen bei 1,90 bzw. 0,33 M.-%. Bei den PZ- und HS-Klinkern zeigen die weißen, nickelreichen Kristalle eine Zusammensetzung, die etwa der von MgNiO_2 entspricht. Diese Verbindung wurde auch von LOPEZ 1998 bei Untersuchungen an Klinkern aus Betriebsrohmehl, das zuvor mit 2,0 M.-% NiO versetzt wurde, gefunden. Die NiO/MgO-Verhältnisse wurden für den PZ- und HS-Klinker mit 1,39 und 1,53 bestimmt; für MgNiO_2 ist das Verhältnis 1,85. In beiden Fällen zeigt sich also ein Magnesiumüberschuß, der bei dem HS-Klinker etwas geringer ausfällt, was den geringeren MgO-Gehalt im Klinker widerspiegelt. Dies bedeutet, daß sich die neu gebildete Phase MgNiO_2 vermutlich im Periklas "löst". Diese Annahme wird auch durch *Abbildung 48* bekräftigt. Hier ist die häufig auftretende hexagonale Form der Phasenneubildung zu erkennen, die auch für Periklas typisch ist. Aber auch die Bildung von nichtstöchiometrischen Phasen wäre denkbar. Eine Verbindung mit Nickel in gemischten Oxidationsstufen ist zwar ebenfalls vorstellbar, jedoch unterstützt die Auswertung der Röntgendiffraktogramme die Annahme, daß Nickel in diesen Phasen tatsächlich als MgNiO_2 vorliegt. Die Bildung des MgNiO_2 scheint eine bevorzugte Reaktion zu sein, denn sowohl bei den PZ- als auch bei den HS-Klinkern ist in den nickelhaltigen Proben ein deutlicher Rückgang der MgO-Konzentrationen in den Phasen Alit, Aluminat und Ferrat zu erkennen.

Der WZ-Klinker enthält nur wenig MgO, trotzdem sind auch hier mittels REM Phasenneubildungen nachzuweisen. In der Grundmasse sind Phasen mit unterschiedlicher Rückstreuintensität zu erkennen. Allerdings zeigt die helle Phase bereits unter dem Lichtmikroskop einen völlig anderen Habitus als bei den PZ- und HS-Klinkern (siehe *Abbildung 49*). Die Untersuchung mit der EDX ergab dann auch für diese Phase eine andere Zusammensetzung. Es handelt sich hierbei eher um eine Aluminatphase mit hohem Nickelgehalt.

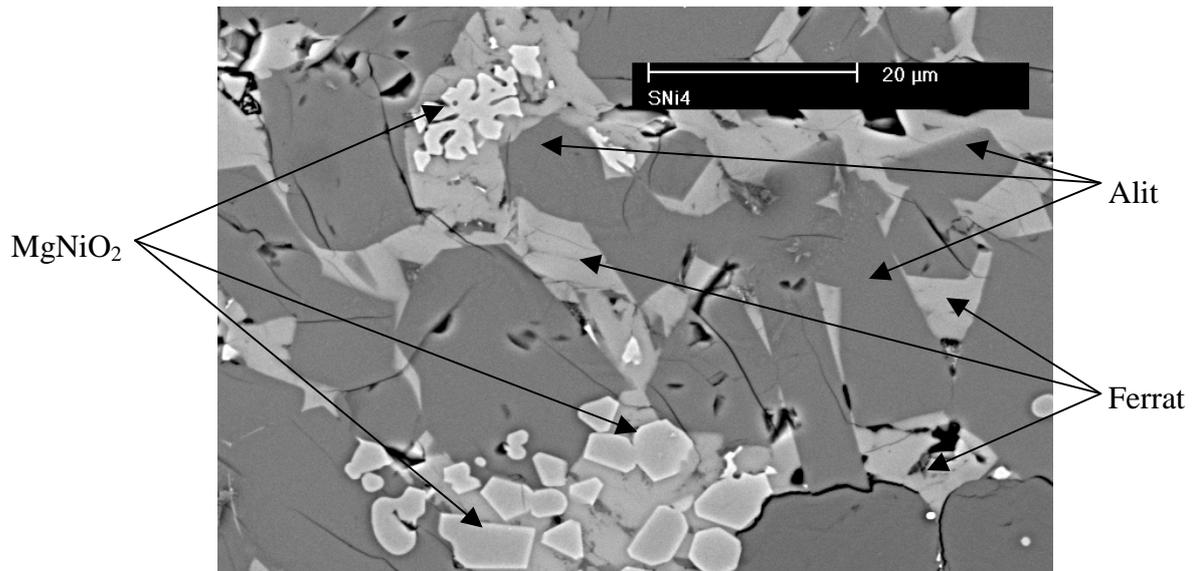


Abbildung 48: Phasenneubildung von MgNiO_2 in unterschiedlicher Form im HS-Klinker mit 25000 ppm Nickel

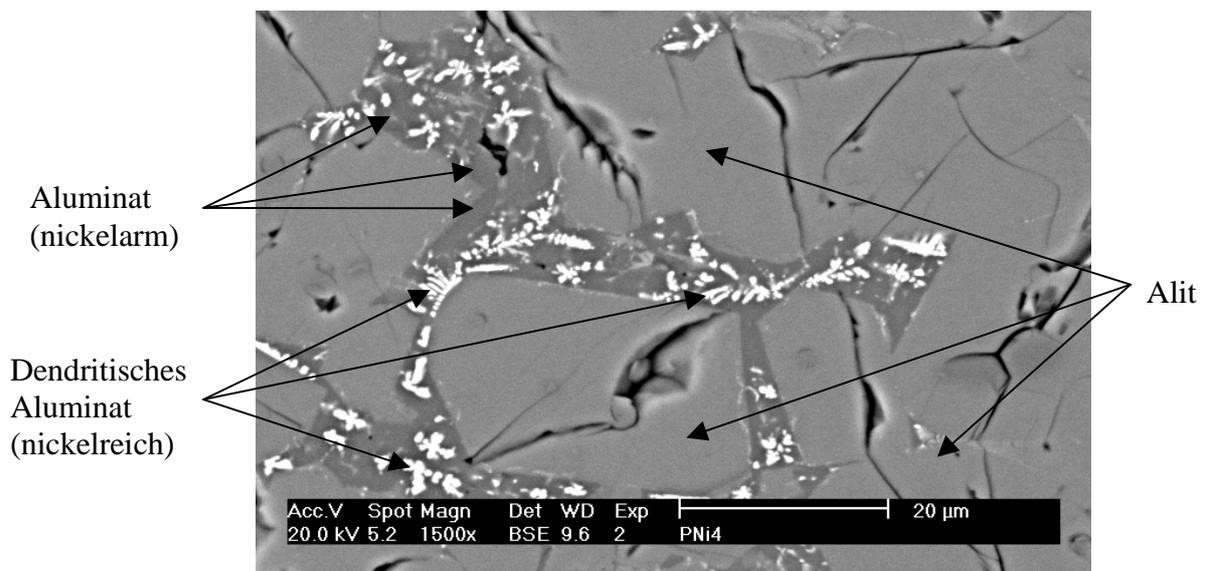


Abbildung 49: Nickelhaltige Zwischenphase im WZ-Klinker mit 25000 ppm Nickel; das Aluminat enthält eine nickelreiche Phasenneubildung, die jedoch nicht stöchiometrisch zusammengesetzt ist.

Insgesamt läßt sich feststellen, daß Zink bevorzugt in die Grundmasse eingebaut wird. Liegt, wie beim PZ-Klinker, sowohl Aluminat als auch Ferrat vor, so erfolgt der Einbau vor allem in das Aluminat. Fehlt die Aluminatphase wie beim HS-Klinker, so wird Zink vorwiegend in das Ferrat eingebaut. Davon abweichend ist das Verhalten beim WZ-Klinker mit 25000 ppm Zink. Hier finden sich drei in ihrer Helligkeit gut zu unterscheidende Phasen in der Grundmasse. Da sich diese lichtmikroskopisch nicht unterscheiden ließen, konnten die Anteile der einzelnen Phasen nicht bestimmt werden. Die sehr hohen Zinkkonzentrationen in

den beiden hellen Phasen ließen sich mit den insgesamt sehr niedrigen Gehalten an Aluminium- und Eisenoxid erklären, so daß sich die beim PZ- und HS-Klinker beobachteten Phasen mit den niedrigeren Zinkgehalten nicht bilden konnten. In *Abbildung 50* sind die Aluminatphasen mit unterschiedlichem Zinkgehalt im WZ-Klinker zu erkennen. Je heller die Phase erscheint, um so höher ist der Zinkgehalt.

Abbildung 47 bis *Abbildung 50* zeigen einige Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop an Klinkeranschliffen. Die Aufnahmen wurden mit dem bereits beschriebenen Rückstreuielektronen-Detektor gemacht; dieser liefert zwar keine so scharfen Bilder, jedoch läßt sich anhand der Helligkeit die Ordnungszahl der beobachteten Elemente und damit die Zusammensetzung der Phasen abschätzen.

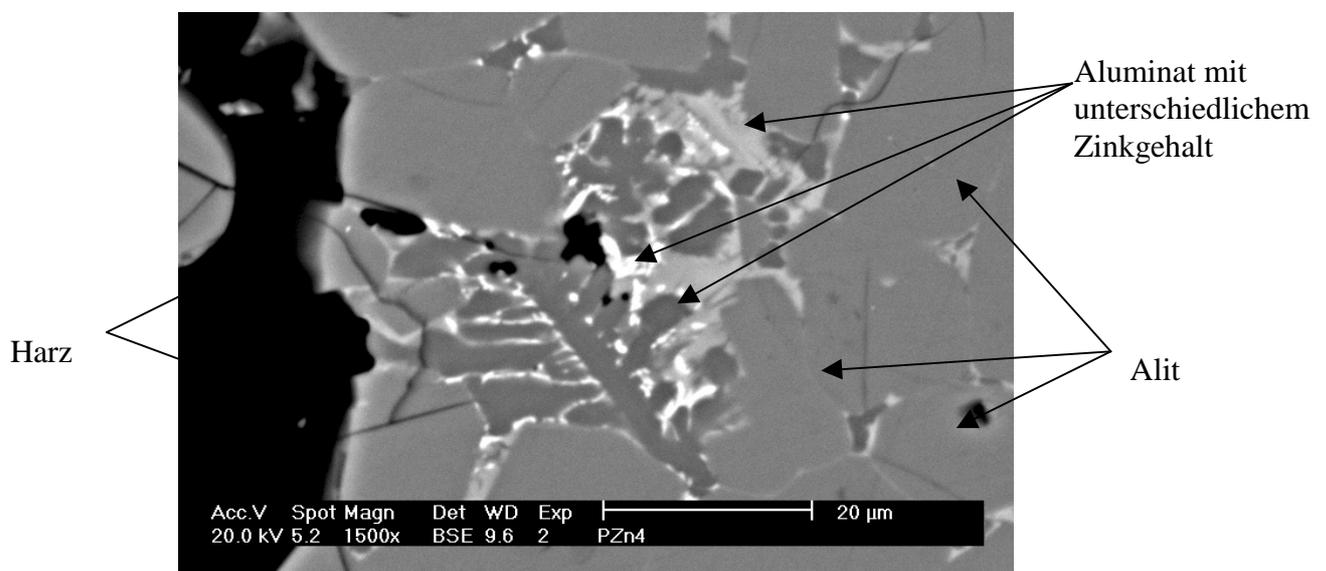


Abbildung 50: Aluminatphasen mit unterschiedlichem Zinkgehalt beim WZ-Klinker mit 25000 ppm Zink

Ähnliche Untersuchungen wurden von HORNAIN 1972 durchgeführt, allerdings mit einer deutlich niedrigeren Schwermetallkonzentration von 0,5 M.-% des Oxids, bezogen auf das Rohmehl. Die Analyse ergab folgende Oxidkonzentrationen in den Klinkern:

ZnO: 0,74 M.-% → 0,60 M.-% Zn

NiO: 0,62 M.-% → 0,49 M.-% Ni

Cr₂O₃: 0,55 M.-% → 0,38 M.-% Cr

Auch die Zusammensetzungen der Klinker aus Laborchemikalien weicht stark von denen der Industrieklinker ab. Am ehesten ähnelt dieser „Laborklinker“ noch dem PZ-Klinker, wenn auch ohne die Nebenbestandteile, wie Magnesium und Alkalien, die ja einen großen Einfluß ausüben.

Die Untersuchungen von Hornain wurden mit einer Mikrosonde durchgeführt, deren Analysengenauigkeit größer ist, als die bei der vorliegenden Arbeit verwendete EDX. So

konnten auch Bestandteile im niedrigeren Konzentrationsbereich noch sinnvoll gemessen werden. Trotz einiger Unterschiede lassen sich die Ergebnisse tendenziell vergleichen.

Beim Vergleich mit Literaturdaten zeigt sich insgesamt eine gute Übereinstimmung, was die Phasen betrifft, in die die Schwermetalle bevorzugt eingebaut werden. So beschreibt auch GUANGLLANG 1992, daß ein Großteil des Zinks in der Grundmasse gebunden wird. Lediglich HORNAIN 1972 und MURAT 1996, die $ZnCl_2$ zudosierten, beschreiben einen bevorzugten Einbau von Zink in Ferrat, während nach den eigenen Untersuchungen Aluminat für den Einbau von Zink bevorzugt wird. Es könnte sich hierbei jedoch um einen Effekt der Nebenbestandteile handeln, da diese gerade im PZ-Klinker im Aluminat und Ferrat in größeren Konzentrationen vorliegen und sicherlich einen Einfluß auf den weiteren Einbau von Fremdionen ausüben. Wegen der fehlenden Nebenbestandteile bei seinen Laborklinkern konnten die Phasenneubildungen $MgNiO_2$ und K_2CrO_4 oder $K_2Cr_2O_7$ von Hornain nicht beobachtet werden. SHIRASAKA 1996 fand bei Untersuchungen mit der Mikrosonde an schwermetalldotierten Klinkern teilweise eine Abhängigkeit des Schwermetalleinbaus von den Brennbedingungen. So wurde Chrom nach einem oxidierenden Brand meist in den Randbereichen der Belite gefunden, bei reduzierenden Brennbedingungen hingegen in der Zwischenphase oder als zum Metall reduzierte Ablagerung. Bei Zink war die Konzentration immer in der Zwischenphase am höchsten. Bei TEOREAUNU 1981 findet sich eine Bestätigung dafür, daß Chrom bevorzugt in die Silicatphasen eingebaut wird.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß nicht nur die Hauptbestandteile Calciumoxid, Siliciumoxid, Aluminiumoxid und Eisenoxid, sondern gerade auch die Nebenbestandteile wie Magnesium- und Kaliumoxid den Einbau von Spurenelementen beeinflussen. So verhalten sich die Schwermetalle abhängig von der Zusammensetzung der Rohmehle in jedem der untersuchten Klinker anders und werden in unterschiedlichen Konzentrationen in die Klinkerphasen eingebaut. Zumindest bei den eingesetzten hohen Konzentrationen macht dies eine Vorhersage für Klinker anderer Zusammensetzung schwierig.

6.1.6 Porositätsuntersuchungen

Ein verändertes Sinterverhalten, wie es z. B. für Zink als Mineralisator beschrieben wird, sollte sich in der Porosität des Klinkers bemerkbar machen. Quecksilber-Druckporositätsmessungen am Beispiel der PZ-Klinker ergaben mit einer Ausnahme keine signifikante Änderung in der Gesamtporosität; im Porenbereich zwischen 2 und 20 μm gab es jedoch Verschiebungen bei den Porengehalten, die bei Chrom und Zink gegenläufig waren. Die Verläufe der 25000 ppm-Proben stellen Endpunkte einer Entwicklung dar, die ab den 5000 ppm-Proben beobachtet wurde. Eine Übersicht über die Porenverteilung der Nullprobe und der Proben mit 25000 ppm liefert *Abbildung 51*. Die Gesamtporosität und Dichten aller

Proben sind in *Tabelle 47* (Anhang) aufgeführt. Für die Untersuchung wurden Proben des Klinkerbruchs der Siebfraction 1,25 - 2,0 mm verwendet.

Bei der Betrachtung der Gesamtporosität fällt nur ein Wert deutlich aus der Reihe: Die Porosität des Klinkers mit 25000 ppm Chrom, die um ca. 50 % höher liegt als der Durchschnitt der anderen Proben. Dies ist auf den starken Anstieg des Maximums im Porenbereich 3-30 μm zurückzuführen, der in *Abbildung 51* deutlich zu erkennen ist. Die nickelhaltigen Proben zeigen im Kurvenverlauf eine geringe Änderung im Porengehalt bei ca. 200 μm , während im übrigen Bereich Porengehalte gemessen wurden, die denen der Nullprobe sehr ähnlich sind. Eine deutliche Veränderung im Porengehalt wurde auch für die Probe mit 25000 ppm Zink festgestellt. Bei dieser Probe ist die Porosität im Porenbereich zwischen 3 und 30 μm deutlich geringer als bei allen anderen Proben. Bei den Proben mit geringeren Schwermetallgehalten sind zwar teilweise Unterschiede in der Gesamtporosität festzustellen, die Änderungen in der Porenverteilung sind jedoch nur noch sehr gering. Der Einfluß von Schwermetalldotierungen bis 1000 ppm auf die Porosität der Klinker ist somit zu vernachlässigen.

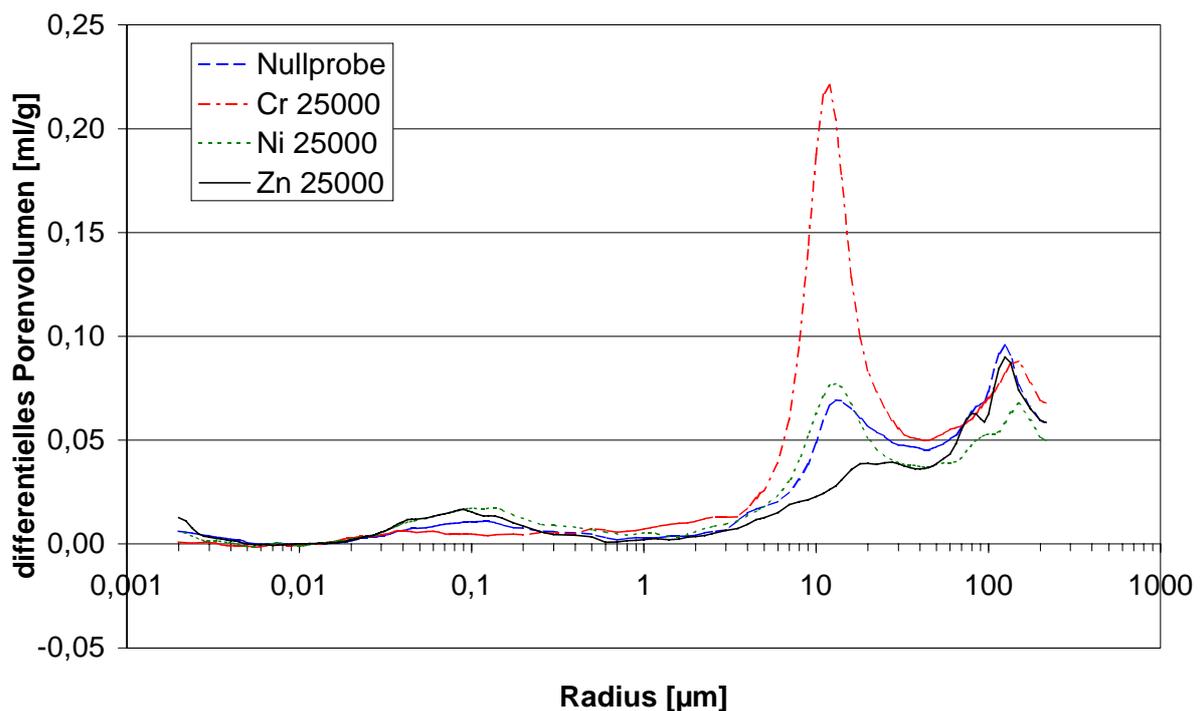


Abbildung 51: Porenverteilung des PZ-Klinkers und der PZ-Klinker mit 25000 ppm Schwermetallen

Die Veränderungen der Porenradienverteilung ergeben sich vermutlich durch eine veränderte Viskosität der Schmelzphase, die auch zu einem veränderten Sinterverhalten führt. Eine geringere Viskosität (und damit eine bessere Sinterung) führt dazu, daß Gase leichter aus dem

sinternden Klinker entweichen können, wohingegen eine hohe Viskosität zu einem Einschluß von Gasen und somit zu einer hohen Gesamtporosität im Klinker führt.

6.1.7 Mahlbarkeit

Im Rahmen der Untersuchungen wurde die Mahlbarkeit der Klinker in Abhängigkeit von Art und Menge der dotierten Schwermetallgehalte untersucht. Um diese Beeinflussung der Mahlbarkeit (in einer Kugelmühle) beurteilen zu können, wurde der Mahlprozeß jeweils nach 30 min unterbrochen und nach dem Homogenisieren die Feinheit mit Hilfe des Lasergranulometers bestimmt. Danach wurden die Proben schrittweise so lange weitergemahlen, bis die angestrebte Feinheit erreicht war. Für die Beurteilung der Mahlbarkeit stehen somit zwei Kennwerte zur Verfügung: Zum einen die Feinheit nach 30-minütigem Mahlen, zum anderen die Zeit, die bis zum Erreichen der Endfeinheit von $3500 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$ nötig war. Die Ergebnisse sollen am Beispiel des PZ-Klinkers (siehe *Tabelle 33*) dargestellt werden.

Tabelle 33: Mahldauern und Feinheiten der PZ-Klinker

	Feinheit nach 30 min [cm^2/g]	Gesamtmahldauer [min]	Endfeinheit [cm^2/g]
01	2760	67	3530
02	2960	64	3490
Cr 200	2940	53	3500
Cr 1000	3040	63	3490
Cr 5000	3040	50	3510
Cr 25000	2750	70	3510
Ni 200	3160	42	3530
Ni 1000	2740	67	3510
Ni 5000	3170	41	3480
Ni 25000	2960	55	3510
Zn 200	3030	56	3510
Zn 1000	2940	62	3530
Zn 5000	2970	57	3520
Zn 25000	3080	55	3490

Die Untersuchungen ergeben für die Probe mit 5000 ppm Nickel die kürzeste Mahldauer bis zum Erreichen der Endfeinheit und damit die beste Mahlbarkeit. Für die Probe mit 25000 ppm Chrom ergibt sich danach die schlechteste Mahlbarkeit. Eine einheitliche Veränderung der

Mahlbarkeit mit der Schwermetallkonzentration ist in keinem Fall zu erkennen. Wegen der sehr uneinheitlichen Ergebnisse ist zweifelhaft, ob mit der gewählten Methode eine solche Bestimmung der Mahlbarkeit überhaupt möglich ist.

TSIVILIS 1997 machte ebenfalls Untersuchung zur Mahlbarkeit dotierter Klinker und beschrieb dabei einen Zusammenhang zwischen der Mahlbarkeit und der Schwermetalldotierung des Klinkers. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 34* aufgeführt. Bei den Versuchen wurden 2,0 M.-% Schwermetall (bezogen auf das Rohmehl) eingesetzt; die spezifische Oberfläche wurde nach Blaine bestimmt. Die Arbeiten wurden mit einer Pascale-Labormühle durchgeführt.

Bei den Untersuchungen zeigte der chromdotierte Klinker nach 90-minütiger Mahlung eine deutlich bessere, der zinkdotierte Klinker eine deutlich schlechtere Mahlbarkeit als der Vergleichsklinker. Nach 45 min hat dagegen der chromdotierte Klinker die geringste Feinheit. Diese Tatsache läßt die Ergebnisse wenig zuverlässig erscheinen.

Insgesamt läßt sich also keine sichere Aussage machen, wie der Einfluß der Schwermetalle auf die Mahlbarkeit der Klinker ist. Da sich jedoch bei den hohen Schwermetallkonzentrationen keine eindeutigen Ergebnisse zeigen, ist davon auszugehen, daß der Einfluß von geringen Schwermetallgehalten zu vernachlässigen ist.

Tabelle 34: Abhängigkeit der Mahlbarkeit vom Schwermetalleinbau nach TSIVILIS 1997

Mahldauer [min]	Spezifische Oberfläche [cm ² /g]			
	Nullprobe	Zn-dotiert	Ni-dotiert	Cr-dotiert
15	1500	1420	1630	1670
30	2200	2070	2140	2270
45	2790	2700	2900	2530
60	3310	2990	3350	3440
75	3740	3360	3740	3900
90	4200	3570	4070	4730

6.2 Hydratationsuntersuchungen an Zementen

Aufgrund der komplexen Zusammensetzung der Zemente ist auch deren Hydratation ein sehr komplizierter Vorgang. Durch die Zugabe von Schwermetallen kann es zu Änderungen der Hydratationsreaktionen kommen, die sich z. B. in Verzögerungen, Beschleunigungen oder veränderten Festigkeiten äußern können. Solche Veränderungen wurden, wie auch schon bei der Hydratation der reinen Phasen, mit Hilfe der Wärmeflußkalorimetrie, Röntgendiffraktometrie und dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Da letztendlich die technischen Eigenschaften der Baustoffe entscheidend sind, wurden zusätzlich auch das Ansteifungsverhalten und die Festigkeit von Zementmörteln untersucht.

6.2.1 Wärmeflußkalorimetrie

Prinzipiell kann die Reaktionsfolge bei der Hydratation von Zement mit der von C_3S (siehe *Abbildung 2* und *Tabelle 4*) verglichen werden. Dabei kommt es speziell in der Anfangsphase zu einer starken Wärmeentwicklung, die eng mit der Hydratation von Aluminat und Ferrat zu AFm- und AFt-Phasen (siehe *Fußnote Seite 13*) verbunden ist. Nach der Anfangsphase dominieren die Reaktionen der silicatischen Phasen die Wärmeentwicklung. Um die wichtigsten Daten der Wärmeflußkalorimetrie besser miteinander vergleichen zu können, wurde zusätzlich zu den Diagrammen des Hydratationsverlaufes auch die genaue Lage des Maximums und der Wärmefluß im Maximum angegeben. Die Werte in *Tabelle 35* beziehen sich auf das Maximum der Wärmeentwicklung in den Stadien III und IV (siehe *Tabelle 4*). Die PZ- und HS-Zemente mit 25000 ppm Chrom ließen sich trotz wiederholter Versuche nicht über mehrere Tage messen, da sie durch eine Quellreaktion des Freikalks jeweils nach einiger Zeit das Meßgefäß zerstörten. Mit Ausnahme der PZ-Proben mit 1000 ppm Chrom, bei der ein sehr geringer Beschleunigungseffekt zu messen war, war bei keiner der schwermetalldotierten Proben mit 200 oder 1000 ppm ein veränderter Hydratationsverlauf gegenüber der Nullprobe festzustellen. Somit dürften diese Schwermetallkonzentrationen für die Frühphase der Zementhydratation ohne Bedeutung sein.

Bei den Zementen mit 5000 ppm Schwermetall wurde in fast allen Fällen eine leichte Beschleunigung des Hydratationsverlaufes bei einer ebenfalls leicht erhöhten Wärmeentwicklung festgestellt. Dies könnte die Folge von Gitterstörungen durch den Einbau von Schwermetallen sein, die z. B. durch Fehlstellen und Versetzungen zu einer schnelleren Reaktion mit dem Wasser führen.

Tabelle 35: Übersicht über die Wärmeentwicklung bei der Hydratation von Zementen
(25 °C, W/B-Wert= 0,5)

	Lage des Maximums [h:min]	dQ/dt am Maximum [J/gh]
PZ 0	8:04	8,9
PZ Cr 5000	5:41	9,0
PZ Cr 25000	2:59	7,4
PZ Ni 5000	8:47	7,9
PZ Ni 25000	8:26	8,2
PZ Zn 5000	7:12	10,3
PZ Zn 25000	29:45	11,8
HS 0	8:47	7,4
HS Cr 5000	7:42	10,0
HS Cr 25000	4:10.	7,4
HS Ni 5000	8:43	9,3
HS Ni 25000	8:51	8,6
HS Zn 5000	8:12	9,1
HS Zn 25000	29:23	14,1
WZ 0	6:10	16,0
WZ Cr 5000	5:47	18,3
WZ Cr 25000	3:36	17,8
WZ Ni 5000	5:44	15,8
WZ Ni 25000	6:31	15,5
WZ Zn 5000	6:07	17,7
WZ Zn 25000	14:22	20,8

In *Abbildung 52* bis *Abbildung 54* sind die Hydratationsverläufe der Proben mit 25000 ppm Schwermetall dargestellt. Hier treten deutlich stärkere Beeinflussungen der Hydratation auf, die nicht mehr alleine durch Gitterstörungen verursacht sein können. Aufgetragen ist hier jeweils der Hydratationswärmefluß in J/gh gegen die Hydratationszeit in h, wobei die Ordinate auf 30 J/gh beschränkt wurde, da aus der Anfangshydrolyse keine verwertbaren Informationen zu entnehmen waren.

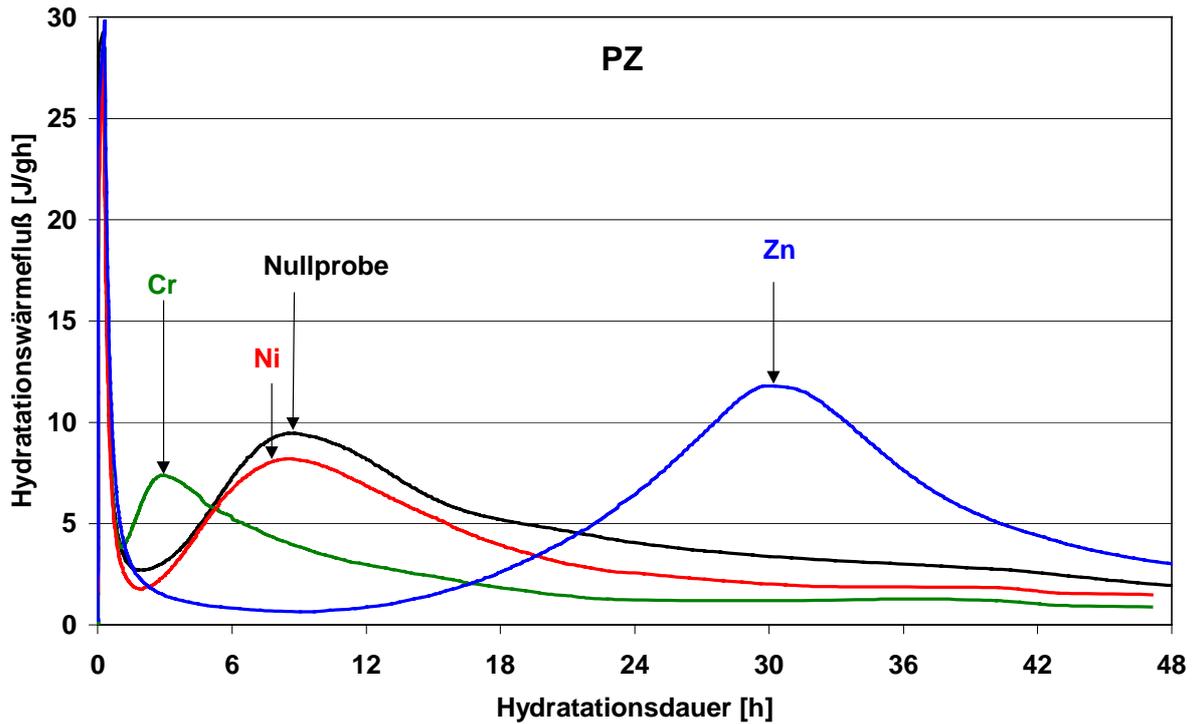


Abbildung 52: Hydratationsverlauf der PZ-Proben: Nullprobe, 25000 ppm Cr, 25000 ppm Ni und 25000 ppm Zn

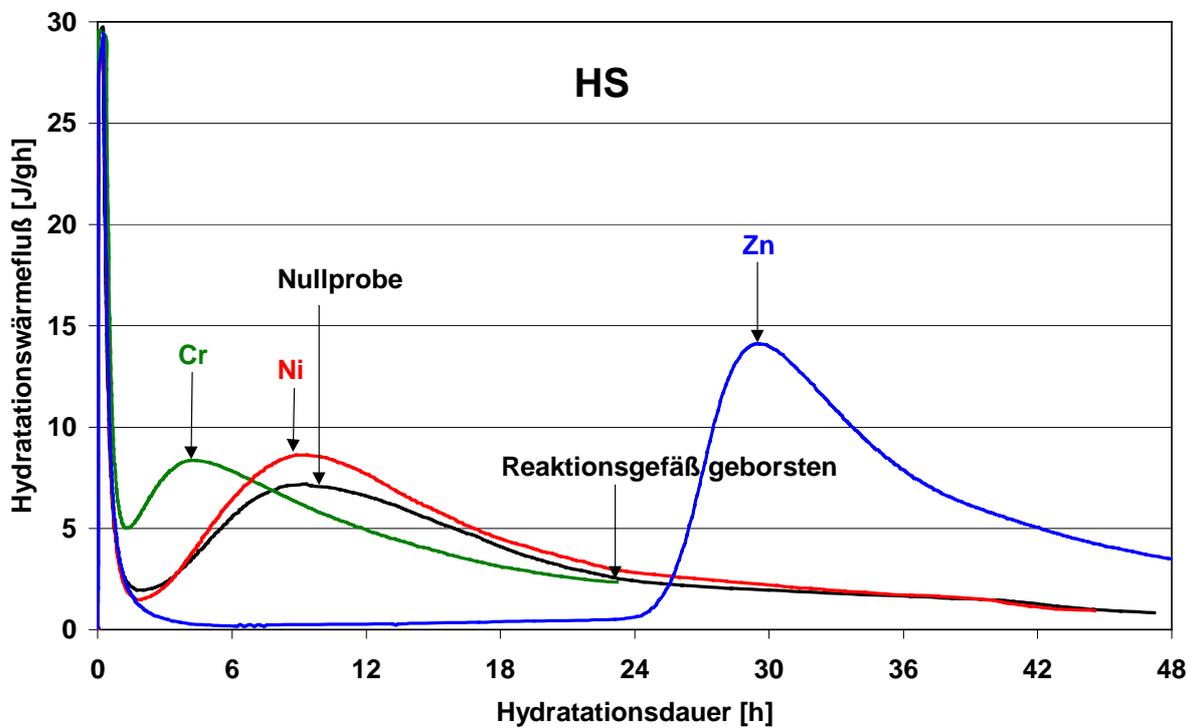


Abbildung 53: Hydratationsverlauf der HS-Proben: Nullprobe, 25000 ppm Cr (Reaktionsgefäß nach 23 h zerstört), 25000 ppm Ni und 25000 ppm Zn

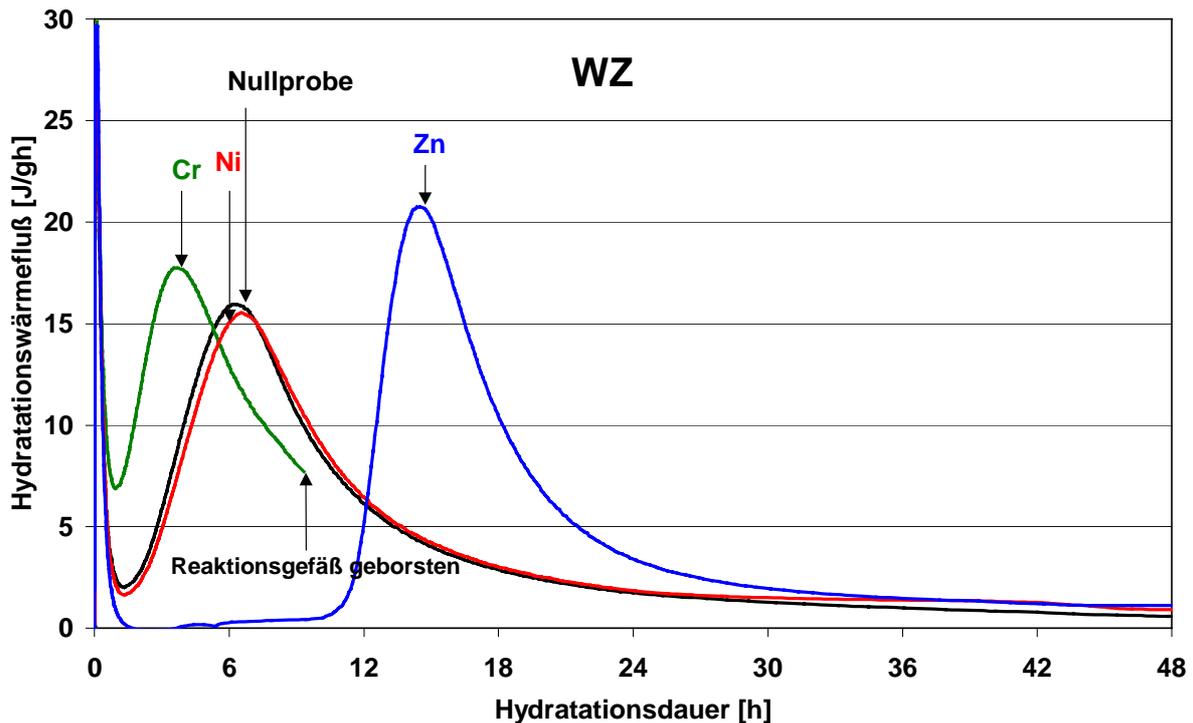


Abbildung 54: Hydrationsverlauf der WZ-Proben: Nullprobe, 25000 ppm Cr
(Reaktionsgefäß nach 9 h zerstört), 25000 ppm Ni und 25000 ppm Zn

Beim Vergleich der Nullproben zeigt der WZ-Zement den schnellsten Hydrationsverlauf und die höchste Wärmeentwicklung; der Einfluß der Schwermetalle ist bei diesem Zement deutlich geringer als bei den anderen Zementen.

Chromdotierte Proben zeigen ab 5000 ppm eine beschleunigte Hydratation (besonders bei PZ). Bei 25000 ppm wird die Beschleunigung noch stärker, so daß das Maximum der Hydrationswärmeentwicklung um mehrere Stunden vorgezogen ist. Bei den entsprechenden HS- und WZ-Proben führte die Hydratation offenbar zu einer Quellreaktion, wodurch die Reaktionsgefäße zerstört wurden und eine weitere Messung nicht mehr möglich war. Hauptursache für dieses Quellen dürfte die Hydratation des Freikalkes sein. Der Freikalkgehalt ist mit 5,2 M.-% für HS- und 5,4 M.-% für WZ-Klinker deutlich höher als beim PZ-Klinker mit 3,3 M.-%, was auch die problemlose Hydratation der PZ-Probe erklärt. Die beobachtete Beschleunigung der Hydratation steht im Einklang mit den Ergebnissen der eigenen Untersuchungen an dotiertem C_3S , wo sowohl bei 5000 ppm als auch deutlich verstärkt bei 25000 ppm Chrom eine Beschleunigung der Hydratation beobachtet wurde. Ebenso fand IMLACH 1975 bei seinen Untersuchungen eine solche Beschleunigung und auch die bei MURAT 1996b beschriebene hohe Frühfestigkeit, selbst bei sehr hohen Schwermetallkonzentrationen, dürfte darauf zurückzuführen sein. Die Ursache für die schnelle Hydratation ist möglicherweise eine Anregung durch einen erhöhten Freikalkgehalt oder die reaktionsfähigere α' -Modifikation des Belits.

Nickel beeinflusst die Zementhydratation nur wenig. Bei den 25000 ppm-Proben ist einheitlich eine leichte Verzögerung zu beobachten, während sich bei den 5000 ppm-Proben kein eindeutiger Trend abzeichnet; die zeitlichen Verschiebungen sind insgesamt sehr gering. Bei reinen C_3S hatte das NiO hingegen nach eigenen Untersuchungen einen beschleunigenden Effekt in der Frühphase der Hydratation, wobei diese Beschleunigung jedoch sehr wahrscheinlich auf einen erhöhten Freikalkgehalt zurückzuführen ist. Bei C_3A und C_4AF war der Einfluß nur sehr gering. Der Einfluß von Nickel auf die Hydratation des Zementes (mit all seinen Nebenbestandteilen) ist also deutlich geringer als auf reines C_3S . Der Grund dafür dürfte der bevorzugte Einbau in die Grundmasse sein. Aluminat und Ferrat werden in ihren Hydratationseigenschaften nur sehr wenig durch das Nickel beeinflusst. Das teilweise gebildete $MgNiO_2$ scheint bei der Hydratation "inert" zu sein.

Zink verursacht bei 25000 ppm bei allen drei Zementsorten eine starke Verzögerung des Hydratationsverlaufes. Der Verlauf der Hydratation bei diesen hohen Zinkkonzentrationen ist jedoch bei den verschiedenen Zementen sehr unterschiedlich. So geht die Hydratation beim WZ- und HS-Zement mit 25000 ppm Zink nach der Anfangshydrolyse in eine lang anhaltende Dormante Periode über, bei der die Wärmeentwicklung über einen längeren Zeitraum nahezu zum Erliegen kommt. Bei dem PZ-Zement ist hingegen keine derart ausgeprägte Dormante Periode zu beobachten, vielmehr geht die Hydratation nach dem Abklingen der Anfangshydrolyse direkt weiter, was sich in einem leichten Anstieg des Hydratationswärmeflusses äußert. Eine sichere Erklärung für das unterschiedliche Verhalten von Zink bei Zementen unterschiedlicher Zusammensetzung konnte nicht gefunden werden. Da der PZ-Zement reich an Nebenbestandteilen ist, könnten diese Nebenbestandteile zu einem veränderten Verhalten des Zinks geführt haben.

Mit dem Einfluß von Zinkverbindungen auf die Hydratation von Zementen beschäftigte sich auch LIEBER 1967 und 1969a/b der je nach Zementzusammensetzung bereits bei geringen Konzentrationen (ca. 0,1 M.-%) eine starke Verzögerung der Hydratation beschreibt. Die Beschreibungen der Arbeiten von Lieber deuten jedoch darauf hin, daß handelsübliche Zemente im Nachhinein mit Zinkverbindungen dotiert wurden, Zink also nicht mitgebrannt wurde. Daß die Form, in der Zink vorliegt, einen Einfluß auf die Reaktivität ausübt und die Ergebnisse daher nur schwer zu vergleichen sind, geht ebenfalls aus dem Bericht von Lieber hervor. Im Gegensatz zu den einfachen Zinkverbindungen, wie Salze und Oxide, verzögern komplexe Zinkverbindungen, wie Calciumhydroxozinkat, kaum. Aus der Reaktion von einfachen Zinkverbindungen mit Calciumhydroxid zu Calciumhydroxozinkat ($Ca[Zn(OH)_3H_2O]_2$) erklärt Lieber auch die nachlassende verzögernde Wirkung der Zinkverbindungen auf die Hydratation der Zemente, nachdem sie zuvor die Hydratation von C_3S blockiert hatten. Außerdem beschreibt Lieber eine direkte Abhängigkeit der verzögernden Wirkung vom C_3S -Gehalt des Zementes, die bei den eigenen Untersuchungen jedoch nicht bestätigt werden konnte. ARLIGUIE 1990 macht den Niederschlag einer amorphen Schicht von $Zn(OH)_2$ auf den unhydratisierten Zementpartikeln für die verzögernde Wirkung

des Zinks verantwortlich. Er fand einen erneuten Hydratationsbeginn, wenn sich genügend Ca^{2+} - und OH^- -Ionen in der Porenlösung befinden, und das $\text{Zn}(\text{OH})_2$ zu einem kristallinen Calciumhydroxozinkat abreagiert. Sowohl Lieber als auch Arliguie vermuten einen Abbau der verzögernden Zinkverbindung durch Reaktion mit Calciumhydroxid, aber während für Lieber das C_3S die ausschlaggebende Komponente für die Verzögerung ist, werden von Arliguie der Freikalk- und C_3A -Gehalt als entscheidende Faktoren angesehen.

6.2.2 Röntgendiffraktometrie

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie kann über den bei der Wärmeflußkalorimetrie beobachteten Zeitraum von einigen Minuten bis hin zu wenigen Tagen ein längerer Zeitraum der Zementhydratation auf den Hydratationsfortschritt hin untersucht werden. Dazu wurden jeweils drei gleiche Zementproben in dicht verschließbaren Gefäßen mit Wasser (Schutz vor Carbonatisierung) versetzt (W/Z-Wert = 0,4) und nach intensivem Mischen bei konstanter Temperatur (23 °C) gelagert. Zum Abstoppen der Hydratation wurde der Zementstein nach 1, 7 und 28 Tagen Lagerung zerkleinert, mit Aceton gewaschen und im Vakuumexsikkator über Silicagel getrocknet. Anschließend wurden die Proben in einem Achatmörser zerkleinert, bis sie rückstandslos durch ein Sieb mit der Maschenweite 63 µm gegeben werden konnten und dann im Winkelbereich 10 - 65° 2θ mit dem Röntgendiffraktometer gemessen. Am Beispiel von PZ-Zement werden in *Abbildung 55* Diffraktogramme des Klinkers und der entsprechenden hydratisierten Proben gezeigt.

Um aus den Diffraktogrammen verwertbare Informationen über den Ablauf der Hydratation zu gewinnen, wurde jeweils die Intensität einer Alit-Interferenz ausgemessen und das Ergebnis mit denen der anderen Hydratationsdauern verglichen. Nach REGOURD 1983 wurde die Interferenz bei 32,3° 2θ für die quantitative Bestimmung ausgewählt, da dieser ausschließlich dem Alit zugeordnet werden kann - bei den meisten anderen Interferenzen im Diffraktogramm eines Zementes ist dagegen eine Überlagerung von Interferenzen des Alits und Belits zu beobachten. Eine Bestimmung des Hydratationsgrades über den quantitativen Nachweis der C-S-H-Phasen war nicht möglich, da diese unter üblichen Hydratationsbedingungen röntgenamorph sind. Die quantitative Bestimmung des Portlandits war nicht möglich, da die Portlandit-Interferenzen durch Textureffekte bei der Probenpräparation beeinflusst wurden. Wegen der plättchenförmigen Kristallmorphologie der Plättchenform des Portlandits sind die Textureffekte hier besonders stark.

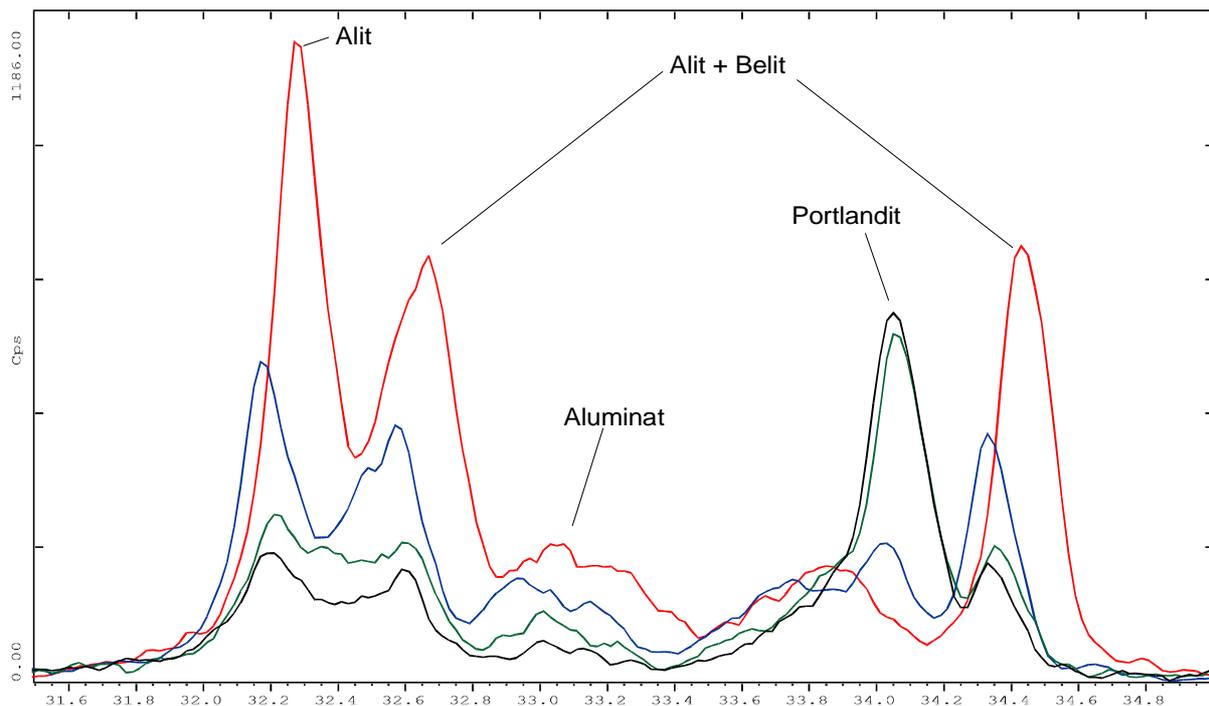


Abbildung 55: Diffraktogramme der Nullprobe PZ als **Klinker** und nach einer Hydratationsdauer von **24 Stunden**, **7 Tagen** und **28 Tagen**

Da keine Möglichkeit bestand, die Interferenzen über einen bestimmten Winkelbereich zu integrieren und so den Flächeninhalt zu ermitteln, wurde die Höhe der Interferenzen ausgemessen, um die Abnahme des Alits zu quantifizieren. Dies ist allerdings eine grobe Vereinfachung und gibt mit den zumeist unvermeidlichen Textureffekten eine bedeutende Fehlerquelle. In *Abbildung 57* sind nur die Diagramme für die 25000 ppm-Proben aufgeführt, da bei 5000 ppm Schwermetall die Kurvenverläufe grundsätzlich sehr einheitlich sind (siehe Beispiel PZ-Zement in *Abbildung 56*). Auch bei der Kalorimetrie wurde in diesem Konzentrationsbereich nur eine geringe Änderung gefunden. Dies bestätigt abermals den vernachlässigbar geringen Einfluß von Dotierungen im Konzentrationsbereich 200 und 1000 ppm.

Bei den PZ-Proben stimmen die relativ zueinander gemessenen Alitgehalte der verschiedenen Klinker gut mit den Ergebnissen der mikroskopischen Punktzählung überein. Die Nullprobe und der Klinker mit Nickel haben einen vergleichbaren Alitgehalt, der chromhaltige Klinker hat einen geringeren und derjenige mit Zink einen höheren Gehalt an Alit. Auch wenn die Ergebnisse verschiedener Dotierung nur bei einer Klinkerart verglichen werden, so sind die Übereinstimmungen bei den HS- und WZ-Klinkern zwischen Diffraktometrie und Punktzählung geringer. Der sehr geringe Alitgehalt bei den Klinkern mit Chrom dürfte in allen Fällen noch zutreffend sein, jedoch sind die Abweichungen zwischen Nullprobe und den Proben mit Nickel und Zink besonders beim WZ-Zement zu hoch. Vermutlich wurde bei dieser Probe röntgenographisch ein zu geringer Alitgehalt beim Zählen in der Nullprobe bestimmt, was z. B. durch schlechtere Kristallisation bei einer schnelleren Abkühlen

verursacht werden kann. Insgesamt sind die Übereinstimmungen der Alitgehalte aus der mikroskopischen Punktzählung und der Röntgendiffraktometrie nicht zufriedenstellend. Die röntgenographische Bestimmung ist dabei weniger zuverlässig.

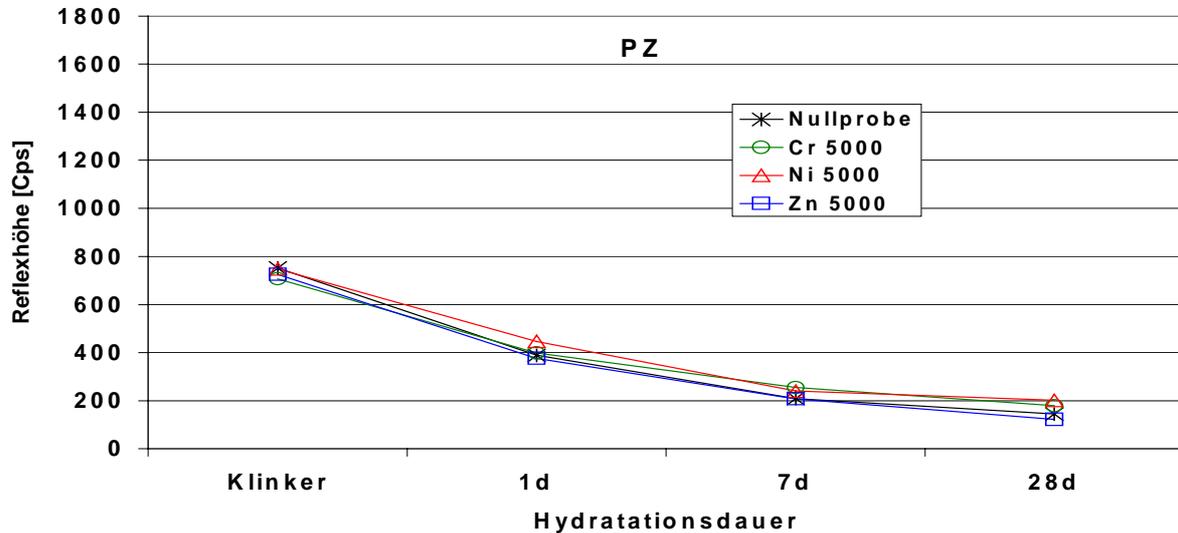


Abbildung 56: Rückgang der Alitkonzentrationen in den Diffraktogrammen der Klinker und den hydratisierten PZ-Proben mit 5000 ppm Schwermetall

Beim relativen Vergleich der Ergebnisse zueinander lassen sich dennoch einige Schlußfolgerungen ziehen. Unabhängig von den Ausgangskonzentrationen an Alit und der Geschwindigkeit, mit der dieser innerhalb der ersten 7 Tage umgesetzt wird, nähern sich die Gehalte nach 28 Tagen sehr aneinander an. Besonders bei der HS-Probe mit Zink fällt auf, daß die Hydratation bis 1 d nur sehr gering ist, dafür ist sie jedoch im Zeitraum zwischen 1 – 7 d um so stärker. Dies macht deutlich, daß die verzögernde Wirkung von Zink zu Beginn der Hydratation keinen nachteiligen Effekt auf die spätere Hydratation des Zementes hat. Bei der PZ-Probe sind nahezu keine Differenzen im Hydratationsfortschritt der Nullprobe und der nickelhaltigen Probe zu erkennen. Bei den chromhaltigen Zementen ist die Abnahme des Alits kein gutes Maß für den Hydratationsgrad des Zementes, da ja weniger Alit durch die Chromdotierung gebildet wurde. Die Hydratation des anstelle des Alits entstandenen Belits läßt sich jedoch nicht verfolgen, da der Belit keine intensitätsstarke Interferenz aufweist, die sich nicht mit anderen Röntgen-Interferenzen überlagert.

In allen nickelhaltigen Proben wurde die Phasenneubildung $MgNiO_2$ in fast unveränderter Konzentration wiedergefunden. Dies läßt die Schlußfolgerung zu, daß diese Verbindung nicht oder nur sehr langsam mit Wasser reagiert.

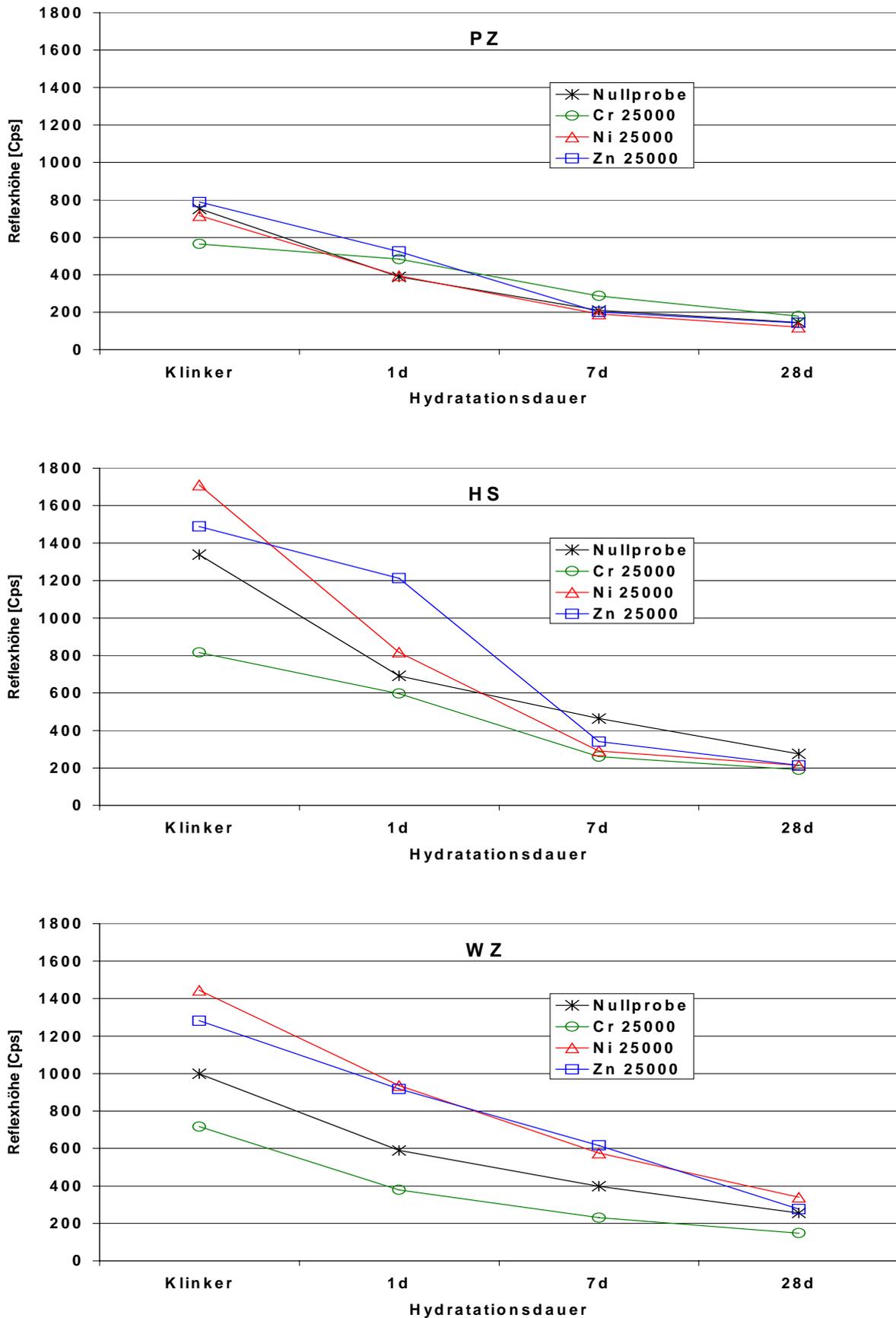


Abbildung 57: Alitgehalte in den Diffraktogrammen der Klinker und den hydratisierten PZ-, HS- und WZ-Proben mit 25000 ppm Schwermetall

6.2.3 Rasterelektronenmikroskopie

Neben den REM-Untersuchungen an den unhydratisierten Klinkern wurden unter den gleichen Bedingungen auch hydratisierte Zemente untersucht. Die Nullproben der Zemente sowie die Zemente mit 5000 und 25000 ppm Schwermetall wurden entsprechend den Proben für die Röntgendiffraktometrie präpariert. Der Zementstein wurde nach 28 d gebrochen und getrocknet, anschließend mit Kohlenstoff bedampft und unter dem REM in Kombination mit der EDX untersucht.

Bei den Untersuchungen wurden im wesentlichen drei Phasen identifiziert: Portlandit, C-S-H-Phasen und Ettringit. Alle Phasen wiesen eine große Bandbreite in ihrer Zusammensetzung auf. Daneben wurden bei einigen Proben auch aluminium- und eisenreiche Hydratphasen gefunden. Unter dem BSE-Detektor zeigten sich in unterschiedlicher Häufigkeit helle Flächen auf der Probenoberfläche, die bei den Proben mit 25000 ppm Chrom deutlich seltener auftraten als bei den anderen Proben. Die Zusammensetzung der dabei gefundenen C-S-H-Phasen unterschied sich allerdings nicht signifikant von den dunkleren Bereichen. Häufig fanden sich in diesen hellen Flächen jedoch Zwischenphasenbereiche mit starken Anreicherungen an Eisen und Aluminium.

Auffällig war auch die unterschiedliche Ausbildung der C-S-H-Phasen, die sich unter dem Sekundärelektronen-Detektor (SE-Detektor) zeigte und bei allen Proben zu beobachten war. Einerseits waren C-S-H-Phasen in der typischen feinkristallinen Ausbildung zu beobachten, andererseits auch in einer Form, die auch bei starker Vergrößerung keine erkennbare Kristallform aufwies. Die C-S-H-Phasen, die keine erkennbare Kristallform aufwiesen, unterschieden sich von den C-S-H-Phasen mit üblichem Habitus durch einen erhöhten CaO-Gehalt und einen vergleichsweise geringeren SO_3 -Gehalt. *Abbildung 58* und *Abbildung 59* zeigen Beispiele von hydratisierten Zementen. So ist in *Abbildung 58* ein typisches Bild der hydratisierten HS-Nullprobe zu sehen. Der gut kristallisierte Portlandit ist in unterschiedlich gut kristallisierte C-S-H-Phasen mit variabler Zusammensetzung eingebettet.

Bei vielen Proben konnten nicht alle Phasen nachgewiesen werden, da die Phasen meist wenig gut ausgebildet waren. Dennoch sind die erhaltenen Ergebnisse durchaus aussagekräftig und bestätigen die Resultate, die bei den REM-Untersuchungen der Klinker erhalten wurden.

Bei den chromhaltigen Proben läßt sich ein bevorzugter Einbau von Chrom in die C-S-H-Phasen beobachten. Dies bedeutet, daß Chrom, welches im Klinker in der Silicatphase und als K_2CrO_4 und/oder $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ angereichert war, auch nach der Hydratation in der (hydratisierten) Silicatphase verbleibt. Die Konzentration von bis zu 6 M.-% ist ein Hinweis darauf, daß Chrom entweder erst sehr spät aus der Lösung in die äußere C-S-H-Phasen eingebaut wird, oder sich Chrom in der Porenlösung befand und sich beim Trocknen während der Präparation auf der Oberfläche abgesetzt hat.

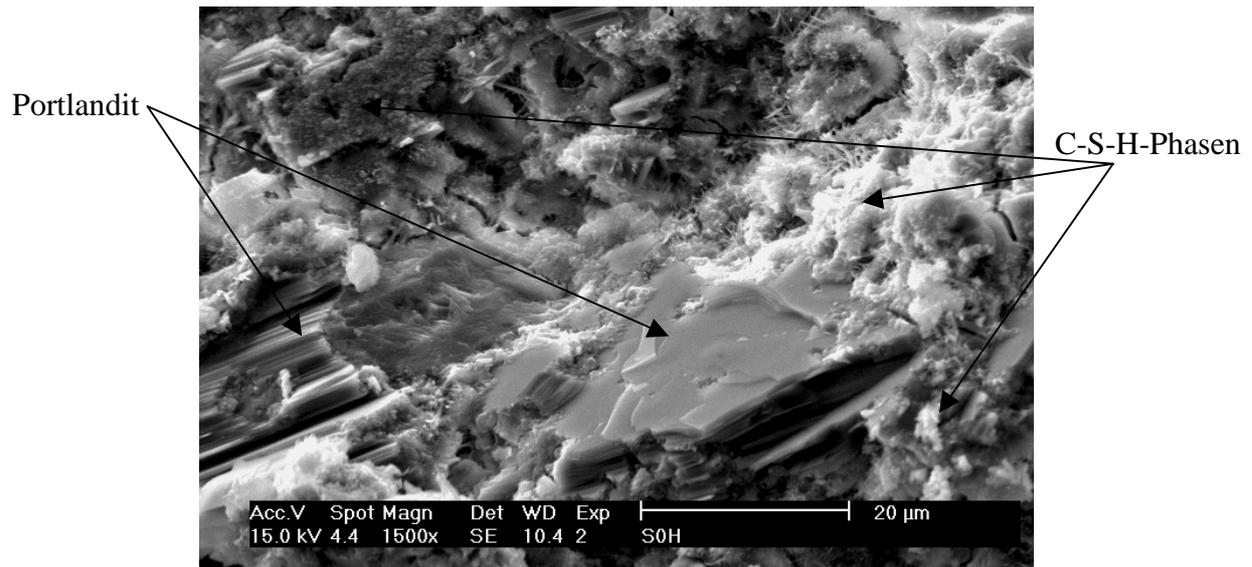


Abbildung 58: Hydratphasen bei der HS-Nullprobe (28 d); gut kristallisierter Portlandit liegt eingebettet in unterschiedlich gut kristallisierten C-S-H-Phasen

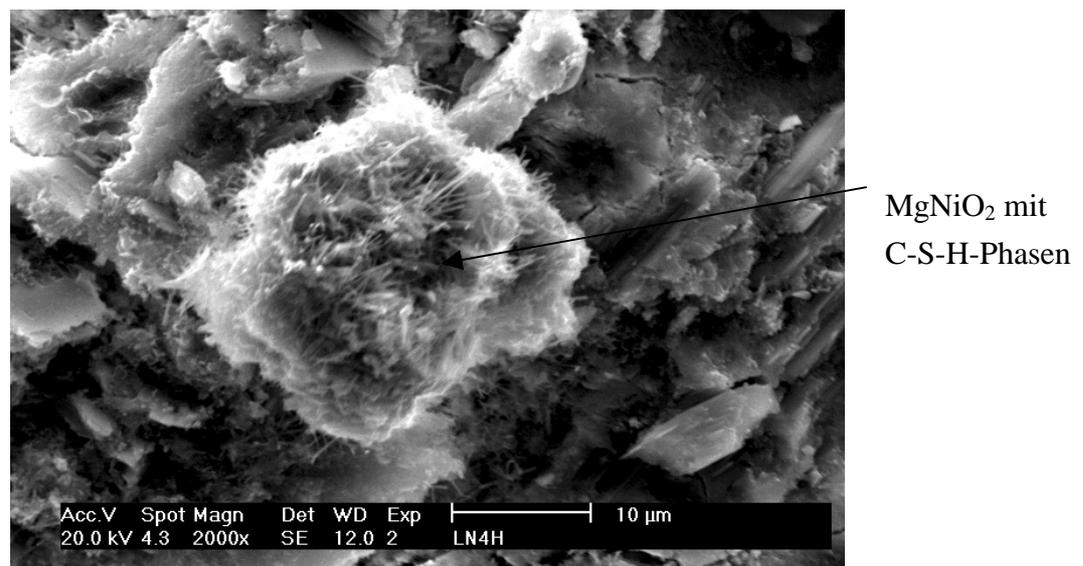


Abbildung 59: MgNiO_2 -Korn bei hydratisierter PZ-Probe mit 25000 ppm Nickel (28 d); MgNiO_2 ist mit einer dünnen Schicht von C-S-H-Phasen umgeben

In *Abbildung 59* ist in der Bildmitte ein feinkristallines Gebilde zu erkennen, bei dem es sich auf den ersten Blick scheinbar um C-S-H-Phasen handelt. Bei der Analyse mit der EDX wurden jedoch als Hauptbestandteile Nickel und Magnesium gefunden, wobei die Zusammensetzung der des im Klinker gefundenen MgNiO_2 gleicht. Es handelt sich hier also um ein Korn des MgNiO_2 , das während der Hydratation nicht angegriffen wurde und nun von einer dünnen Schicht von C-S-H-Phasen umgeben ist.

Bei den PZ- und HS-Proben befindet sich Zink nach der Hydratation überwiegend in der hydratisierten Zwischenphase. Eine Besonderheit trat allerdings bei der WZ-Probe auf:

Während die Hydratphasen bei der Nullprobe noch relativ gut zu unterscheiden waren, war die Oberfläche der Proben mit 25000 ppm Zink ziemlich einheitlich und wenig strukturiert und ließ kaum Unterscheidungen zwischen Portlandit und C-S-H-Phasen zu. Im Gegensatz zu den anderen Proben, bei denen normalerweise keine Schwermetalle in den Portlandit eingebaut wurden, wurden hier erhebliche Mengen Zink im Portlandit gefunden. Dieses Verhalten wird vermutlich durch das Fehlen der eisenreichen Hydrogranate verursacht, in die Zink normalerweise eingebaut wird.

Bei Proben mit Schwermetalldotierungen von 5000 ppm wurde keine veränderte Morphologie bei den Hydratphasen festgestellt. Weiterhin konnten keine Schwermetallanreicherungen in verschiedenen Phasen nachgewiesen werden, was jedoch auch mit den relativ hohen Nachweisgrenzen der EDX zusammenhängt.

6.2.4 Physikalische Untersuchungen

Da dem Zement als Bindemittel für Mörtel und Beton eine große technische Bedeutung zukommt, war bei den Untersuchungen nicht nur die chemische Zusammensetzung und der mineralogische Aufbau der Klinker von Interesse, sondern auch die physikalischen Eigenschaften von daraus hergestellten Baustoffen. Dazu wurden das Ansteifungsverhalten, die Entwicklung des dynamischen Elastizitätsmoduls und die Biegezug- und Druckfestigkeit untersucht. Da nach den Ergebnissen der vorangegangenen Untersuchungen bei 200 und 1000 ppm Schwermetalldotierung kein Einfluß mehr auf die mechanischen Eigenschaften erwartet werden konnte, wurden zuerst neben den Nullproben nur noch die Proben mit 5000 und 25000 ppm Schwermetall untersucht.

6.2.4.1 Ansteifungsverhalten

Das Ansteifungsverhalten wurde an Zementleimen mit einem W/Z-Wert von 0,28 bei PZ-Zementen und 0,30 bei HS- und WZ-Zementen bestimmt. Da nur wenig Probenmaterial für die Messung zur Verfügung stand, wurden kleine konische Prüfringe verwendet. Die Ergebnisse der Proben mit 5000 und 25000 ppm sind in *Abbildung 60* und *Abbildung 61* aufgetragen.

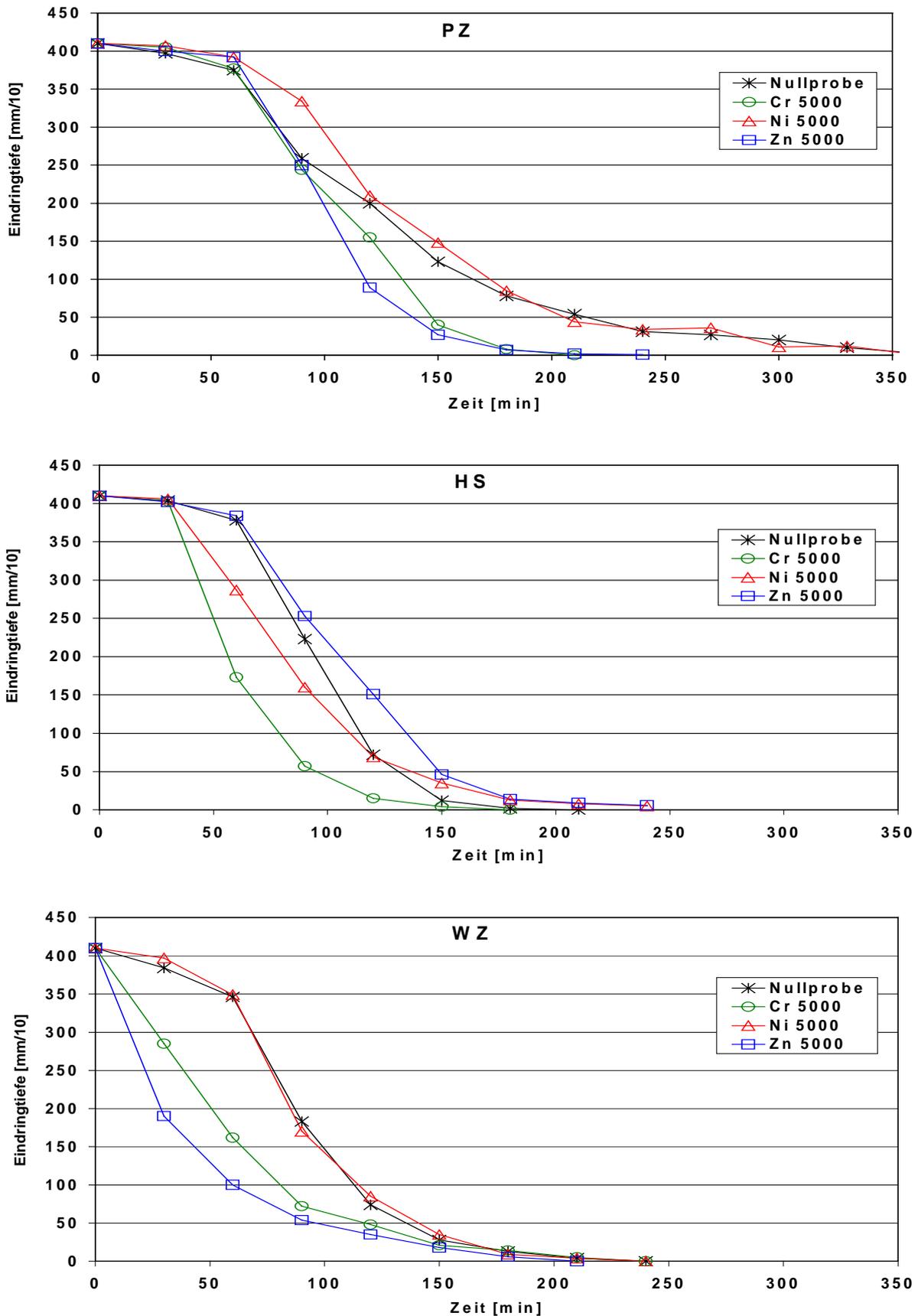


Abbildung 60: Ansteifungsverhalten der Nullproben und der PZ-, HS- und WZ-Zemente mit 5000 ppm Schwermetall

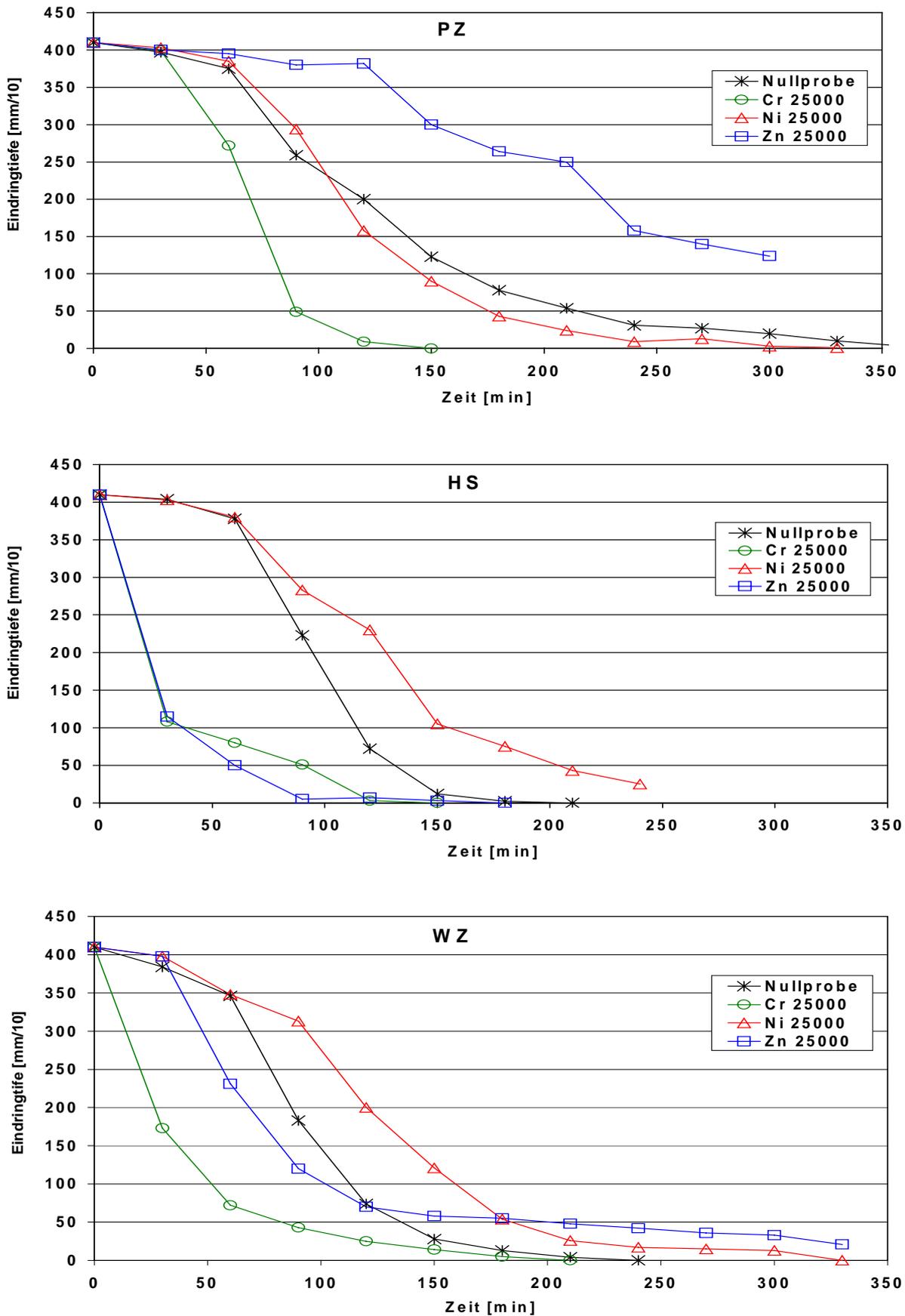


Abbildung 61: Ansteifungsverhalten der Nullproben und der PZ-, HS- und WZ-Zemente mit 25000 ppm Schwermetall

Zemente mit Dotierungen von 5000 ppm

Die PZ-Proben mit einer Dotierung von 5000 ppm Chrom und Zink weisen ein leicht beschleunigtes Ansteifungsverhalten auf. Das Ansteifungsverhalten der nickelhaltigen Probe ist nahezu identisch mit der Nullprobe.

Allgemein zeigt der HS-Zement ein früheres Ansteifen als der PZ-Zement. Nur bei der chromhaltigen Probe ist eine eindeutige Beschleunigung des Ansteifens zu beobachten. Die Unterschiede der nickel- und zinkhaltigen Probe zur Nullprobe sind gering.

Im Gegensatz zu den anderen Zementen bewirkt die Dotierung mit 5000 ppm Zink beim WZ-Zement eine Beschleunigung des Ansteifungsverhaltens, die noch deutlich stärker ausfällt als bei der Probe mit 5000 ppm Chrom. Grund dafür könnte die Anreicherung von Zink in der Zwischenphase sein. Da der WZ-Zement deutlich weniger Zwischenphase enthält als der PZ- und HS-Zement, führt der bevorzugte Einbau von Zink in die Grundmasse zu höheren Zinkkonzentrationen in der Grundmasse und somit schon bei geringer Zinkdotierung im Gesamtklinker zu einer veränderten Reaktivität der Grundmasse. Die Probe mit Nickel zeigt einen Ansteifungsverlauf, der sehr gut mit dem der Nullprobe übereinstimmt.

Zemente mit Dotierungen von 25000 ppm

Beim PZ-Zement mit Chrom zeigte sich die erwartete Beschleunigung des Ansteifens, die Probe mit 25000 ppm Nickel weist kaum Veränderungen im Vergleich zur Nullprobe auf. Wenig überraschend war auch die Verzögerung durch Zink; hier wurden die Messungen nach 12 h bei einer Eindringtiefe von 5 mm abgebrochen.

Wie schon beim PZ-Zement wurde auch beim HS-Zement mit Chrom eine deutliche Beschleunigung des Ansteifens bestimmt. Durch das Einbringen von Nickel wurde hier eine leichte Verzögerung des Ansteifens verursacht. Überraschend war besonders der Kurvenverlauf der zinkhaltigen Probe. Nach der Bestimmung des Ansteifungsverhaltens bei PZ-Zement, aber auch nach den Messungen der Wärmeflußkalorimetrie und nach Angaben in der Literatur (z. B. LIEBER 1967), wurde hier eine Verzögerung erwartet. Die Messungen führten jedoch zunächst zu einem völlig anderen Ergebnis, das auf eine starke Beschleunigung, ähnlich der chromhaltigen Probe schließen ließ. Als die Probe aus dem Ring entfernt wurde, zeigte sich, daß zwar die Probenoberfläche fest erschien, jedoch die Probe selbst ein thixotropes Verhalten aufwies. Dieses thixotrope Verhalten äußerte sich z. B. darin, daß die Probe bei Einwirkung mechanischer Kräfte, z. B. dem mehrmaligen Aufstoßen auf eine feste Unterlage, wieder plastisch wurde. Der Wechsel zwischen festem und plastischen Verhalten war über mehrere Stunden reversibel, d. h. faktisch liegt auch hier eine Verzögerung des Ansteifungsverhaltens vor. Berichte über ein ähnliches Verhalten zinkdotierter Proben wurden nicht gefunden. Vermutlich hängt dieses Verhalten mit dem Fehlen der Aluminatphase zusammen, in die ansonsten Zink bevorzugt eingebaut wird. Nach SPRUNG 1998 wird teilweise auch bei handelsüblichen Zementen ein "thixotropes Erstarren" beobachtet, das nicht auf die Bildung von Gips, Monosulfat, Syngenti oder

Calciumaluminathydrat zurückzuführen ist. In diesen Fällen kann eine unnormal hohe Konzentration an Oberflächenladungen eine starke Zusammenlagerung der Zementpartikel bewirken (SPRUNG 1998). Möglicherweise spielt dieser Mechanismus auch bei den zinkdotierten Zementen eine Rolle.

Beim WZ-Zement kommt es durch die Dotierung mit Chrom zu der erwarteten Beschleunigung des Ansteifens. Der Zement mit Nickel zeigt, wie schon beim HS-Zement, jedoch im Gegensatz zum PZ-Zement, eine verzögernde Wirkung. Der stärkere Einfluß von Nickel beim HS- und WZ-Zement ist sehr wahrscheinlich auf den geringeren Magnesiumgehalt dieser Zemente zurückzuführen. Dies führt dazu, daß Nickel nicht mehr vollständig in die wenig reaktive Verbindung $MgNiO_2$ überführt werden kann. Außerdem ist es möglich, daß bei diesen Zementen die Zusammensetzung der Grundmasse durch den Entzug von Magnesium stärker verändert wird als beim PZ-Zement, in dem ein größerer Magnesiumüberschuß vorliegt. Das Verhalten der Probe mit 25000 ppm Zink ist ähnlich außergewöhnlich wie beim HS-Zement und deutet zu Anfang wiederum auf eine Beschleunigung des Ansteifungsverhaltens hin; ab 120 min war jedoch für eine längere Zeit nur noch ein geringes weiteres Ansteifen festzustellen. Die Probe war nach Ende des Beobachtungszeitraums noch nicht völlig fest und wurde daher erst viel später aus dem Prüfring entnommen als bei der HS-Probe. Zu diesem Zeitpunkt ließ sich kein thixotropes Verhalten mehr feststellen.

6.2.4.2 Festigkeitsuntersuchungen

Da jeweils nur wenig Probenmaterial zur Verfügung stand, wurde die Biegezug- und Druckfestigkeit sowie der dynamische Elastizitätsmodul an Kleinprismen ($1,5 * 1,5 * 6,0 \text{ cm}^3$) durchgeführt. Um auch noch geringe Festigkeitsänderungen durch den Schwermetalleinbau bestimmen zu können, wurde ein B/Z-Verhältnis von 1:1 gewählt, der W/Z-Wert lag bei allen Proben bei 0,32. Nach der Probenherstellung (in Anlehnung an DIN EN 196 Teil 1) wurden die Mörtel 24 h abgedeckt in der Form bei 20 °C gelagert und dann bis zum Prüftermin unter Wasser bei 20 °C. Die Prüfung fand jeweils nach 1, 7 und 28 Tagen an drei Kleinprismen statt. Die aus den Messungen erhaltenen Mittelwerte der Druckfestigkeit β_D werden in *Abbildung 62* und *Abbildung 63* graphisch dargestellt. Es wurde gänzlich auf die graphische Darstellung der Biegezugfestigkeit β_{BZ} verzichtet, da die Ergebnisse in ihrem Verlauf mit denen der Druckfestigkeit nahezu identisch sind und nur herangezogen wurden, um diese zu bestätigen. Ihre Werte sind *Tabelle 46* im Anhang zu entnehmen. Für die Probe PZ mit 25000 ppm Zink wurde der erste Prüftermin erst nach 2 Tagen gewählt, da es nach 24 h wegen der verzögernden Wirkung von Zink nicht möglich war die Probe auszuschalen.

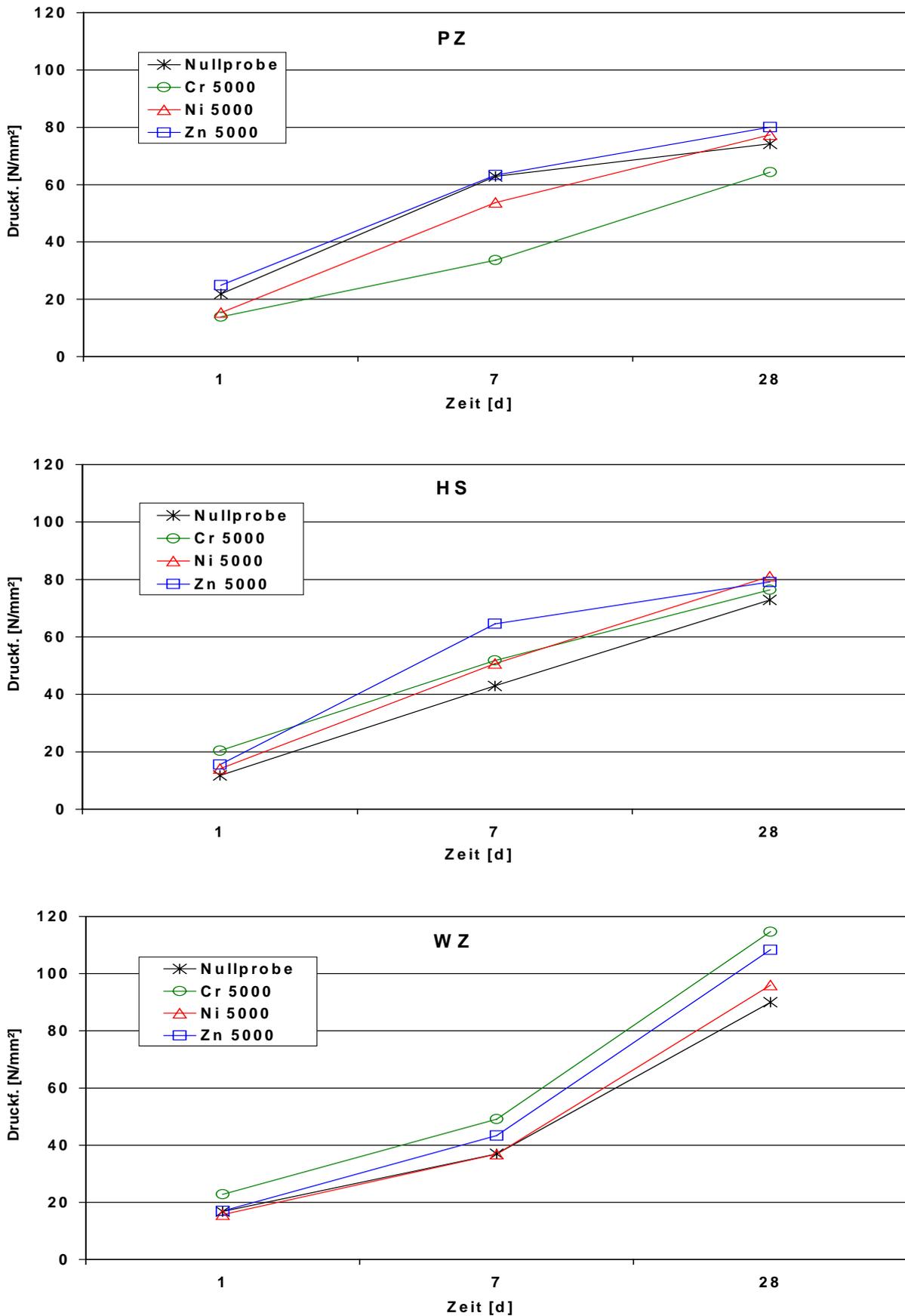


Abbildung 62: Druckfestigkeiten der Nullproben und der PZ-, HS- und WZ-Mörtel mit 5000 ppm Schwermetall

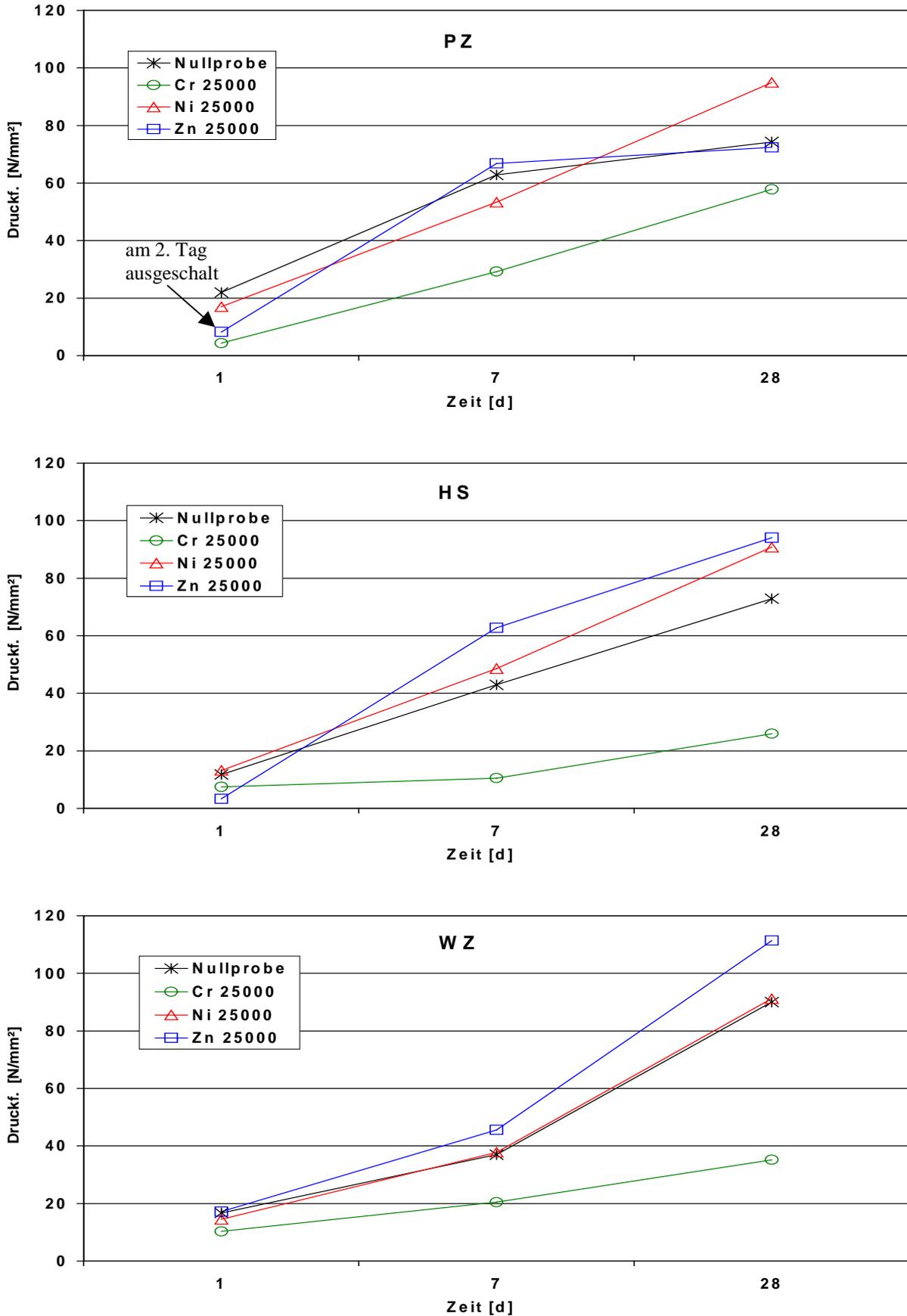


Abbildung 63: Druckfestigkeiten der Nullproben und der PZ-, HS- und WZ-Mörtel mit 25000 ppm Schwermetall, bei PZ mit 25000 ppm Zn 1. Prüftermin nach 48 h

Zemente mit Dotierungen von 5000 ppm

Bei der PZ-Probe mit 5000 ppm Chrom ist eine deutlich niedrigere Festigkeit als bei den übrigen Proben zu beobachten. Dabei liegen die Festigkeiten sowohl nach 7 als auch nach 28 Tagen niedriger, als es für eine 5000 ppm-Probe zu erwarten gewesen wäre. Für dieses Ergebnis findet sich bei den anderen eigenen Untersuchungen keine Bestätigung. Allerdings läßt sich, parallel zu steigenden Alitgehalten und fallenden Belitgehalten bei den Nullproben, eine Zunahme der Festigkeiten bei den Proben mit 5000 ppm Chrom vom PZ- über HS- bis hin zum WZ-Mörtel feststellen. Bei den HS-Proben liegen diese über den gesamten Beobachtungszeitraum hindurch im mittleren Festigkeitsbereich, beim WZ-Mörtel haben die entsprechenden Proben die höchste Festigkeit. Gemeinsam ist den Proben ein niedriger Freikalkgehalt, der indirekt für die hohe Festigkeit beim WZ-Mörtel verantwortlich sein könnte. Möglicherweise wird bei der PZ-Probe auch schon bei 5000 ppm der Alit durch den Einbau von Chrom so verändert, daß daraus eine verminderte Festigkeit resultiert.

Da Chrom beim PZ-Mörtel auch schon bei 5000 ppm einen Einfluß auf die Festigkeit hatte, wurden auch noch Festigkeitsuntersuchungen an den entsprechenden Zementen mit 1000 ppm Chrom durchgeführt. Die Ergebnisse sind in *Abbildung 64* dargestellt und zeigen innerhalb der Prüfgenauigkeit keine Beeinflussung der Festigkeit.

IMLACH 1975 fand bei seinen Untersuchungen, daß die Beeinflussung der Festigkeit von chromdotierten Zementen auch von der Zusammensetzung dieser Zemente abhängt. Dies wäre eine Erklärung dafür, daß Chrom bei einer Konzentration von 5000 ppm nur einen Einfluß auf die PZ-Proben hatte. TERAMOTO 1972 gibt an, daß geringe Zusätze eines Gemisches von Cr_2O_3 , MnO und CaF_2 zum Rohmehl besonders die Frühfestigkeit von daraus hergestellten Zementen steigern kann.

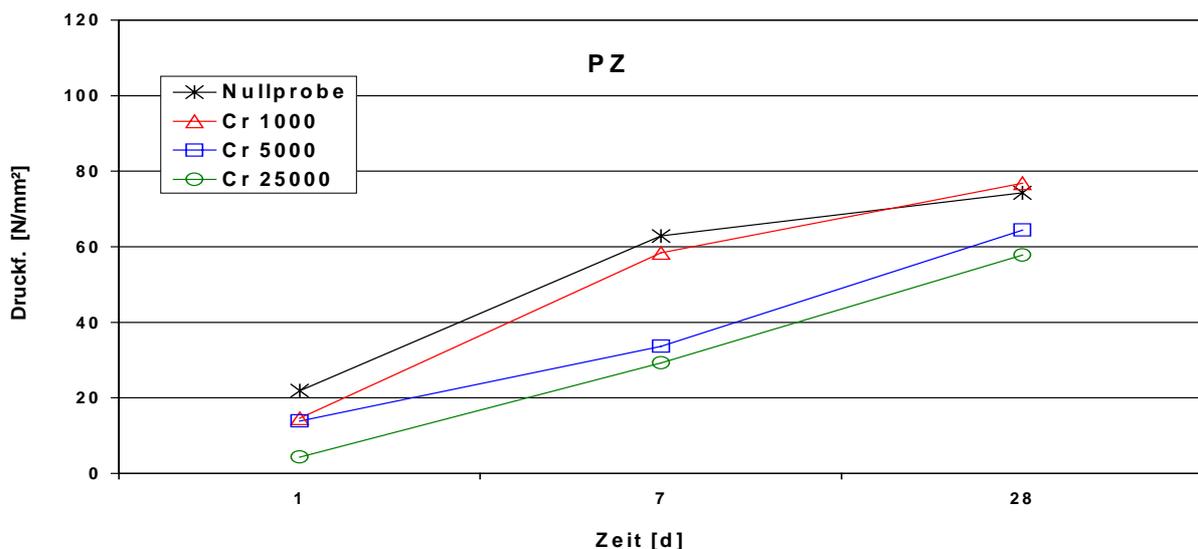


Abbildung 64: Druckfestigkeiten der Nullprobe und der PZ-Proben mit 1000, 5000 und 25000 ppm Chrom

Bei den nickelhaltigen Proben gibt es bei 5000 ppm nur geringe Festigkeitsunterschiede zur Nullprobe. Besonders nach 28 Tagen sind die Unterschiede bei allen drei Zementen so gering, daß sie innerhalb der Prüfgenauigkeit liegen. Beim WZ-Mörtel ist zu allen Prüfterminen eine nahezu exakte Übereinstimmung mit der Nullprobe gegeben.

Auch bei den zinkhaltigen Proben sind die Unterschiede zur den Nullproben nur gering. Tendenziell liegen die Festigkeiten der Proben jedoch immer etwas über denen der Nullprobe.

Zemente mit Dotierungen von 25000 ppm

Die Festigkeiten der PZ-Probe mit 25000 ppm Chrom sind bis auf den ersten Tag, an dem die Probe mit der hohen Chromdotierung eine sehr geringe Festigkeit aufweist, nicht mehr wesentlich geringer als bei der Probe mit 5000 ppm. Bei den HS- und WZ-Proben ist die Verminderung der Festigkeit im Vergleich zur Nullprobe besonders nach 7 und 28 Tagen sehr deutlich zu erkennen. Zu diesen Prüfterminen weisen die chromhaltigen Proben immer mit Abstand die geringsten Festigkeiten auf. Bei Arbeiten mit aktivierten Belitzementen (Gehalt an Belit 78 M.-%) stellte SUBBA RAO 1987 fest, daß durch Zusatz von bis zu 4,9 M.-% Cr_2O_3 (= 3,35 M.-% Chrom) die Hydratation aktiviert werden kann und so sowohl die Früh- als auch die Endfestigkeit erheblich gesteigert werden können. Dies ist kein Widerspruch zu den eigenen Messungen, da bei den in dieser Arbeit verwendeten Zementen die Festigkeit in erster Linie vom Alit (Alit leistet einen höheren Beitrag zur Festigkeit als Belit) ausgeht. Wird durch die Chromdotierung weniger Alit gebildet, so nimmt die Festigkeit entsprechend ab. Liegt jedoch von vornherein nur Belit im Zement vor (wie bei Sabbo Rao), so kann dieser durch den Einbau von Chrom aktiviert werden und so zu höheren Festigkeiten führen.

Nickel hat während der ersten Woche der Hydratation auf die PZ- und HS-Proben nur einen geringen Einfluß auf die Festigkeitsentwicklung, nach 28 Tagen ist die Festigkeit jedoch bei beiden Zementarten deutlich höher als bei der Nullprobe. Bei der WZ-Probe ist hingegen zu keinem Prüftermin eine Veränderung gegenüber der Nullprobe festzustellen. Möglicherweise liegt das verschiedenartige Verhalten wieder im unterschiedlichen Magnesiumgehalt der Zemente. Da Nickel sich bevorzugt mit dem Magnesium verbindet, wird durch diese Reaktion auch den Silicatphasen Magnesium entzogen. Je höher dabei der ursprüngliche Magnesiumgehalt in den Silicatphasen ist, um so größer ist auch die Veränderung, die sich durch die Bindung des Magnesiums durch Nickel ergibt. Diese veränderte Zusammensetzung spiegelt sich dann in einem veränderten Reaktionsverhalten wieder (zu den Magnesiumgehalten und der Verminderung des Magnesiumgehaltes in den Silicatphasen siehe auch *Tabelle 29* bis *Tabelle 31*).

Auch die Wirkung hoher Dotierungen von Zink auf die Festigkeit hängt wieder in starkem Maße von der Zusammensetzung der Zemente ab. Wie schon beim Ansteifungsverhalten beschrieben, wirkt Zink verzögernd. Dies führt beim HS-Mörtel zu einer sehr geringen Festigkeit nach einem Tag, beim PZ-Mörtel war eine Bestimmung der Festigkeit sogar erst nach 2 Tagen möglich, da die Probe sich nach 24 h noch nicht ausschalen ließ. Beim WZ-

Mörtel sind beim ersten Prüftermin hingegen keine Unterschiede zur Nullprobe festzustellen. Dieses Verhalten wird leicht verständlich, wenn die Wärmeflußkalorimetrie näher betrachtet wird. Wegen der verzögernden Wirkung von Zink sind beim PZ- und HS-Zement die Maxima der Hydratationswärmeentwicklung nach 24 h noch nicht überschritten, beim WZ-Zement liegt das Maximum der Hydratationswärmeentwicklung hingegen bei ca. 14 h und die Verzögerung hat auf die Prüfung nach 24 h kaum noch Einfluß. Bei den späteren Prüfterminen verlagern sich die Verhältnisse. Die Festigkeiten bei den PZ-Proben mit Zink entsprechen nach 7 und 28 Tagen der Nullprobe. Dagegen nimmt die Festigkeit bei den HS- und WZ-Proben im Laufe der Zeit gegenüber den Nullproben deutlich zu und erreicht nach 28 d jeweils die höchsten Festigkeiten aller Proben beim entsprechenden Zement.

Ähnliche Ergebnisse wie bei den eigenen Untersuchungen wurden auch in der Literatur angegeben. BORDOLOI 1998 fand bei zinkdotierten Zementen zunächst ein verzögerndes Abbinden und danach eine rasche Festigkeitsentwicklung, nach 28 d jedoch keine erhöhte Festigkeit. AKATSU 1968 fand hingegen bei zinkdotierten Laborzementen bereits bei 0,5 M.-% eine deutliche Verminderung der Festigkeit zu allen Prüfterminen. Allerdings substituierte er bei der Klinkerherstellung CaO durch ZnO; somit kann der Festigkeitsabfall auch auf einen geringeren Gehalt an Alit zurückzuführen sein. Während bei KNÖFEL 1978 die höchsten Druckfestigkeiten nach 2 und 7 Tagen bei 1,2 M.-%, nach 28 Tagen sogar bei 2,0 M.-% zu finden sind und diese deutlich über den Festigkeiten der Nullprobe liegen, findet sich bei ODLER 1998 und 1980 bereits bei 1,0 M.-% nur noch bei der 7-Tage-Prüfung eine Festigkeit, die über der Nullprobe liegt. Die höchsten Festigkeiten nach 7 und 28 Tagen werden bei Odler bei 0,1 M.-% ZnO gefunden. Bei Konzentrationen um 3,0 M.-% werden übereinstimmend Festigkeitsabnahmen zu allen Prüfterminen gefunden. Die Untersuchungen von Knöfel und Odler wurden mit Laborklinkern vergleichbarer Zusammensetzung durchgeführt.

Dynamischer Elastizitätsmodul

Der dynamische Elastizitätsmodul (dyn. E-Modul) wurde nach 1, 2, 3, 7, 10, 15, 20 und 28 Tagen an den Prismen bestimmt, die für die Festigkeitsprüfungen nach 28 Tagen vorgesehen waren. Die Ergebnisse sind in ihrer Aussage vergleichbar mit den Ergebnissen der Biegezug- und Druckfestigkeit, allerdings von den 1 und 7-Tage Werten unabhängig, da sie an anderen Prüfkörpern bestimmt wurden. Daher eignen sie sich auch gut zur Kontrolle dieser Werte. Der große Vorteil dieser zerstörungsfreien Untersuchung ist die Möglichkeit, ohne großen Mehraufwand und bei geringen Probenmengen an mehreren Prüfterminen messen zu können und so ein besseres Bild über den Verlauf der Festigkeitsentwicklung zu bekommen. Die Ergebnisse der Messungen werden in *Abbildung 65* und *Abbildung 66* dargestellt.

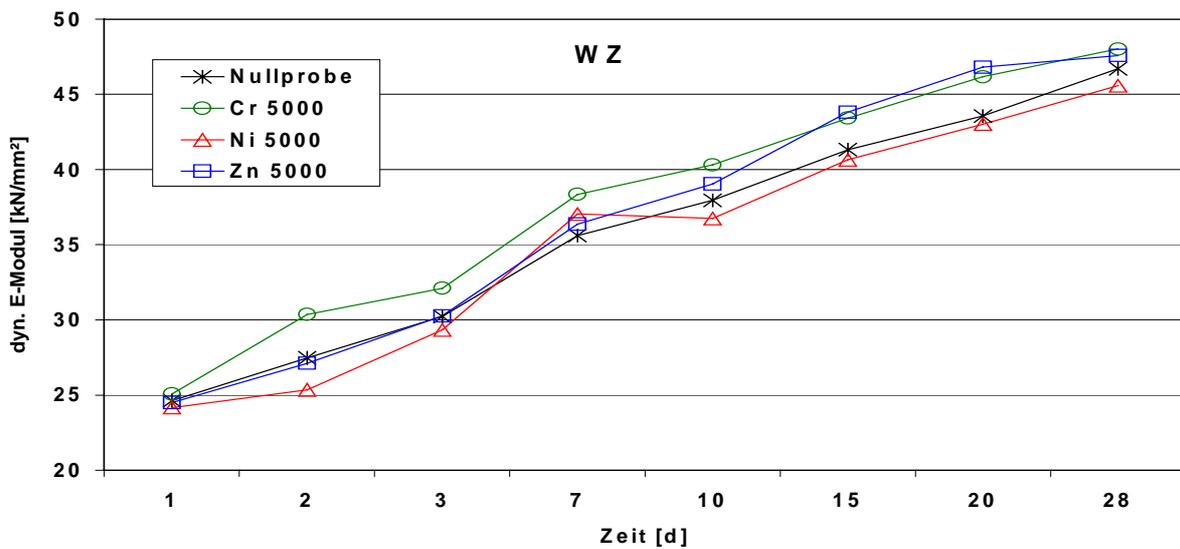
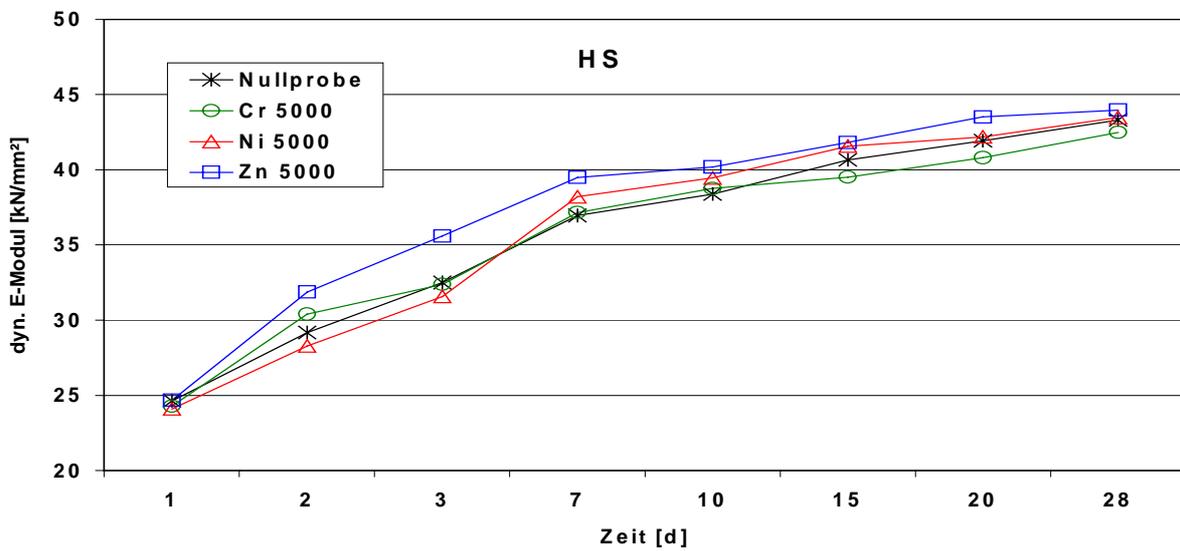
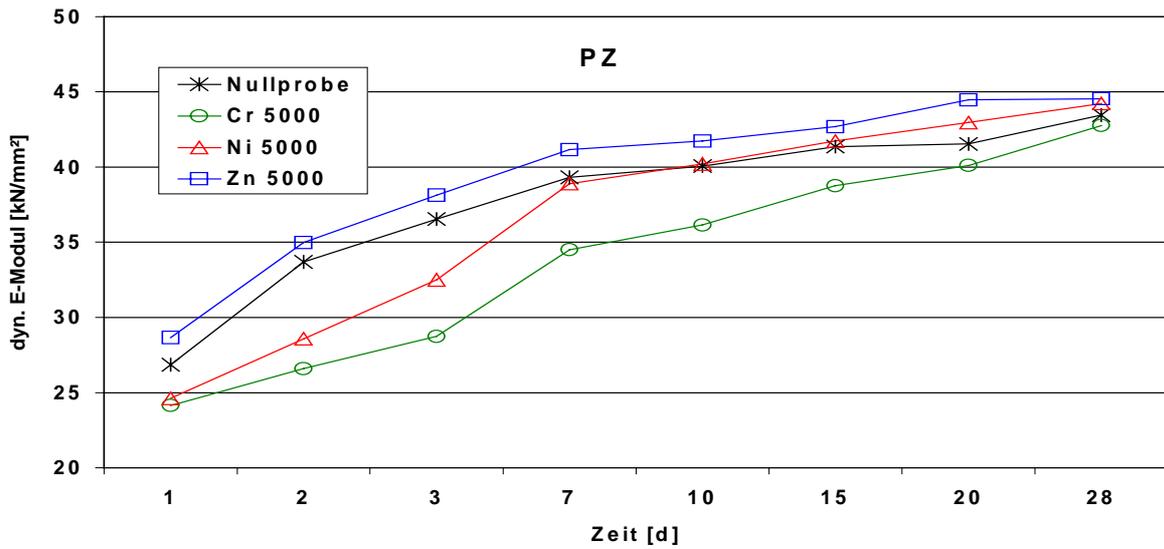


Abbildung 65: Dyn. E-Modul der Nullproben und der 5000 ppm Proben PZ, HS und WZ

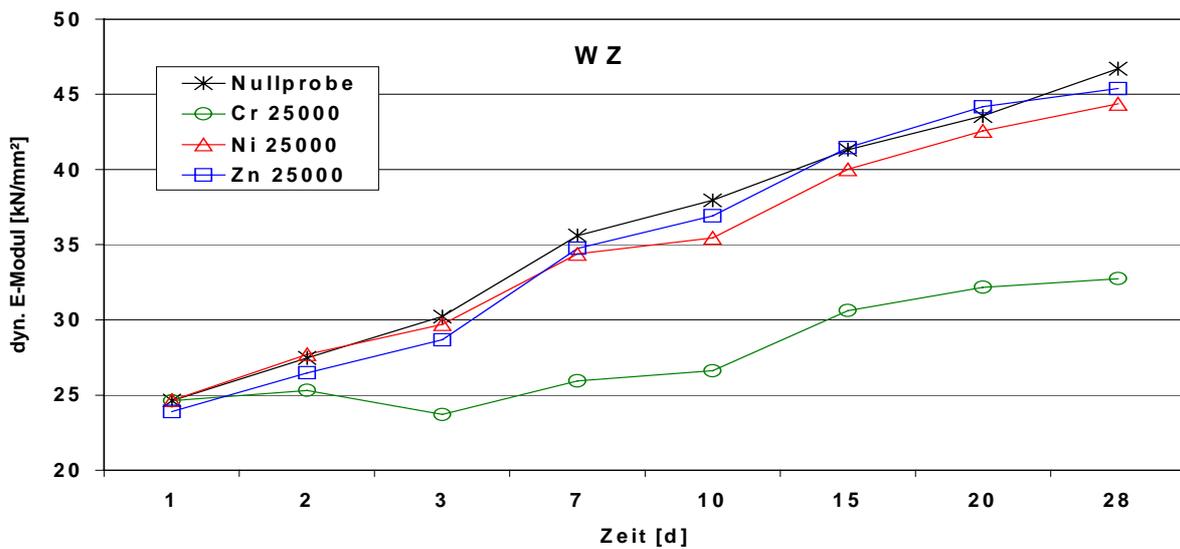
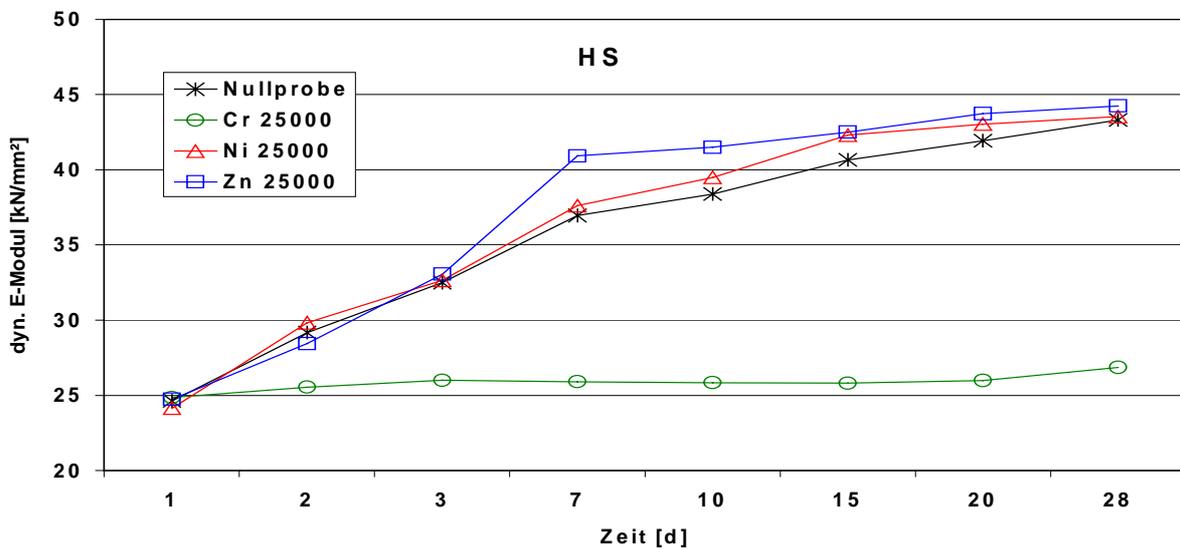
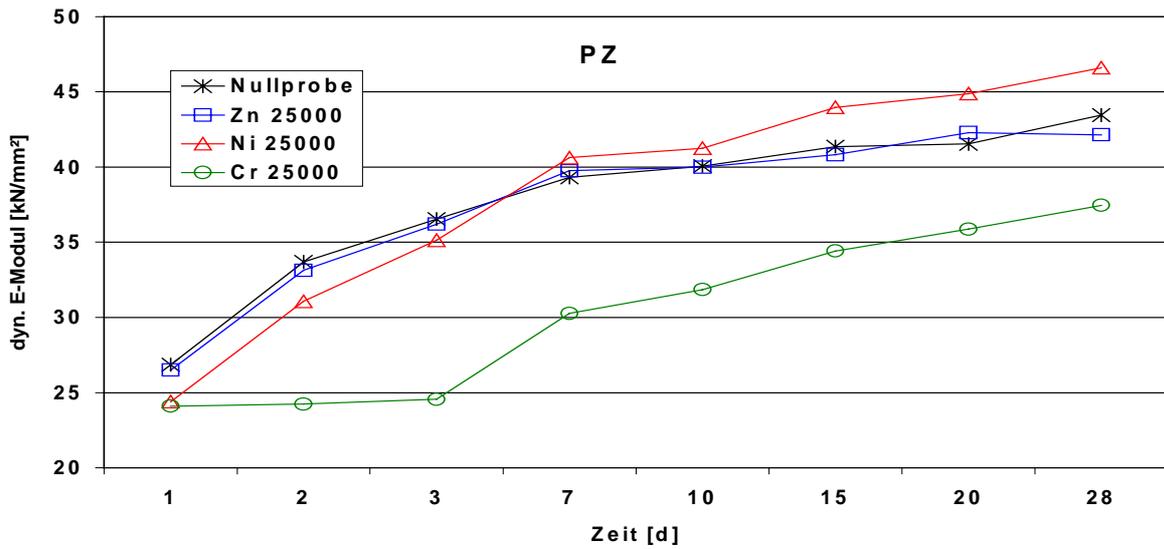


Abbildung 66: Dyn. E-Modul der Nullproben und der 25000 ppm Proben PZ, HS und WZ

Da die Meßergebnisse weitgehend die Beobachtungen bei den Biegezug- und Druckfestigkeitsprüfungen bestätigen, werden die Ergebnisse nicht nochmals im Detail diskutiert. Es sollte doch darauf hingewiesen werden, daß die ermittelten E-Moduli nach 28 Tagen, mit Ausnahme der Proben mit hoher Chromdotierung, sehr eng beieinander liegen. Dies macht deutlich, daß auch Schwermetalldotierungen in sehr hoher Konzentration (um ein vielfaches höher als die natürlichen Konzentrationen) nur einen sehr geringen Einfluß auf die Endfestigkeit haben.

6.3 Zusammenfassung Klinker und Zement

Bei der Untersuchung zum Einbau der Schwermetalle Chrom, Nickel und Zink in Klinker aus Betriebsrohmehl und die Auswirkung auf die Eigenschaften wurden drei unterschiedliche Betriebsrohmehle verwendet (Standard-Portlandzement, HS-Zement und Weißzement). Die Herstellung schwermetalldotierter Klinker erfolgte durch Einbringen von Cr_2O_3 , NiO und ZnO in die Betriebsrohmehle, sowie anschließendes Granulieren und Brennen im Laborofen. Die Herstellung der Zemente aus den schwermetalldotierten Klinkern (200, 1000, 5000 und 25000 ppm) erfolgte durch einheitliches Mahlen mit Sulfatträger. Es wurden Untersuchungen an den Klinkern und Hydratationsuntersuchungen an Zementen durchgeführt.

Klinker

Das wichtigste Ergebnis der Klinkeruntersuchungen ist, daß Schwermetallgehalte bis 1000 ppm keinen signifikanten Einfluß auf die Phasengehalte der Zemente ausüben (natürlicher Gehalt an Chrom und Nickel ~ 50 ppm sowie ~ 200 ppm Zink). Auch bei 5000 ppm waren nur geringe Einflüsse (z. B. auf den Freikalkgehalt) zu messen. Für die Praxis der Zementherstellung bedeutet dies, daß auch deutlich erhöhte Schwermetallkonzentrationen weder einen positiven noch einen negativen Einfluß auf die Phasenzusammensetzungen haben. Der Verbleib der Schwermetalle im Klinker läßt sich aus den untersuchten Proben mit 25000 ppm Schwermetall ableiten.

Bei Dotierungen von 25000 ppm ergeben sich verschiedene Einflüsse. Am stärksten wirken sich hohe **Chrom**gehalte auf den Klinker aus. Dieses wird bevorzugt in Belit und in geringerem Umfang auch in Alit eingebaut. Dadurch kommt es bei allen Klinkern mit 25000 ppm Chrom zu einer Verschiebung der Phasengehalte von Alit zu Belit sowie einem erhöhten Freikalkgehalt. Die Verschiebung der Phasengehalte fällt um so stärker aus, je höher der Alitgehalt und je niedriger der Belitgehalt in der Nullprobe ist. Bei dem Klinker mit dem höchsten Kaliumgehalt wurde unabhängig davon mit Hilfe der EDX K_2CrO_4 und/oder $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ nachgewiesen.

Nickel hat auch in hoher Konzentration kaum Einfluß auf die Gehalte der Hauptklinkerphasen. Abweichungen in der Zusammensetzung kommen in erster Linie durch

eine Phasenneubildung zustande, die sowohl lichtmikroskopisch als auch mittels REM beobachtet werden kann und deren Auftreten mit dem Magnesiumgehalt im Klinker zusammenhängt. Bei den magnesiumreichen Klinkern wurde die Phasenneubildung mittels EDX und Röntgendiffraktometrie als MgNiO_2 identifiziert. Durch die Bildung dieser Verbindung kommt es zu einem Rückgang des Magnesiumgehaltes in den anderen Klinkerphasen und einem leichten Rückgang des Freikalkgehaltes. Teilweise wird Nickel jedoch auch in Aluminat und Ferrat eingebaut.

Zink wird vorwiegend in die Aluminatphase und etwas weniger gut in die Ferratphase eingebaut. Dabei kann sich eine neue, nichtstöchiometrische Phase bilden, die reich an Zink und Aluminium ist. Dadurch nimmt der Anteil der Aluminatphase leicht ab, bei den Silicatphasen ergibt sich ein höherer Alitgehalt. Abhängig vom Klinkertyp bewirkt Zink einen mehr oder weniger starken Rückgang des Freikalkgehaltes der Klinker.

Untersuchung hydratisierter Proben

Bei keiner der durchgeführten Untersuchungen konnte ein Einfluß bei Schwermetalldotierungen von 1000 ppm auf den Klinker festgestellt werden, obwohl dies bereits einem Vielfachen der natürlich vorkommenden Konzentration entspricht.

Auch bei Dotierungen von 5000 ppm sind die Auswirkungen auf die Hydratation der Zemente nur sehr gering. So kommt es in der Frühphase der Hydratation, die mit dem Wärmeflußkalorimeter gemessen wurde, bei allen Schwermetallen zu einer leichten Beschleunigung, was vermutlich auf eine Aktivierung durch Fehlstellen im Alit zurückzuführen ist. Messungen mit dem Wärmeflußkalorimeter führten bei 25000 ppm Chrom immer zu einer Beschleunigung der Reaktion, die zum einen durch einen höheren Freikalkgehalt und zum anderen möglicherweise durch aktivierten Belit hervorgerufen wird. Nickel verhält sich auch bei hoher Dosierung weitgehend neutral, dagegen führt Zink zu einer starken Verzögerung, die vermutlich auf die Bildung einer passivierenden Schicht von Zinkhydroxid oder Calciumhydroxozinkat auf den Zementpartikeln zurückzuführen ist.

Die Röntgendiffraktometrie ist für quantitative Aussagen nicht ausreichend sensitiv. Die Ergebnisse stimmen jedoch tendenziell mit den anderen Hydratationsuntersuchungen und den physikalischen Untersuchungen überein. Die Interferenzen des MgNiO_2 nehmen während der Hydratation kaum ab, und auch mittels REM waren die MgNiO_2 -Kristalle nach 28-tägiger Hydratation noch nachweisbar; diese Phasenneubildung ist also nicht oder kaum reaktiv (vgl. Periklas). Ein wichtiges Ergebnis der EDX-Untersuchungen ist die Beobachtung, daß ein bevorzugter Einbau der Schwermetalle in die C-S-H-Phasen – gegenüber dem Portlandit – erfolgt.

Physikalische Untersuchungen

Bei den Mörteluntersuchungen ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen von Biegezug- und Druckfestigkeit sowie dem dyn. E-Modul. Bis auf eine

Ausnahme kommt es durch die Dotierung mit 5000 ppm Schwermetall bei allen Klinkersorten tendenziell immer zu einer Festigkeitssteigerung. Nur der Standard-Portlandzement mit 5000 ppm Chrom zeigte eine geringere Festigkeit als alle anderen Proben. Bei der Untersuchung der entsprechenden Probe mit nur 1000 ppm Chrom zeigte sich jedoch keine auffällige Abweichung mehr gegenüber der Nullprobe. Somit kann davon ausgegangen werden, daß bei stark erhöhten Gehalten von Nickel und Zink von bis zu 5000 ppm keinerlei negative Beeinträchtigungen der Festigkeit zu erwarten sind. Beim Chrom liegt diese Grenze je nach der Zusammensetzung des Zementes etwas niedriger. Unter 1000 ppm ist dennoch kein negativer Einfluß zu erwarten.

Die Festigkeiten der chromhaltigen Proben mit 25000 ppm sind mit einer Ausnahme zu allen Prüfterminen niedriger als die der anderen Proben, wofür neben dem hohen Freikalkgehalt auch der, durch die Dotierung mit Chrom bedingte, niedrige Alitgehalt verantwortlich ist. Das Verhalten von Nickel ist dagegen uneinheitlich, was mit den unterschiedlichen Gehalten an $MgNiO_2$ zu tun haben könnte, das zu einem verminderten Magnesiumgehalt in den übrigen Klinkerphasen führte. Bei 25000 ppm zeigen zinkhaltige Proben - abgesehen von der Festigkeit nach einem Tag - eine erhöhte Festigkeit.

Das Ansteifungsverhalten der Zemente mit 5000 ppm Schwermetall wird nur bei den Proben mit Chrom einheitlich beeinflußt. Dabei kommt es zu einem beschleunigten Ansteifen. Nickel bleibt bei dieser Konzentration ohne Einfluß; Zink hat beim HS-Zement keinen Einfluß, beim normalen Portlandzement wirkt es leicht verzögernd, und beim Weißzement verzögert es deutlich. Bei einer Zugabemenge von 25000 ppm führt Chrom immer zu einer Beschleunigung. Durch Nickel kam es teilweise zu einem beschleunigten Ansteifen, teilweise blieb die Dotierung aber auch ohne Folgen. Die Messungen mit Zink wurden durch "thixotropes Erstarren" der Zementleime erschwert, letztendlich führt die Dotierung jedoch zu einer Verzögerung.

Fazit

Bei Schwermetalldotierungen von bis zu 1000 ppm wurden bei den Klinkern und daraus hergestellten Zementen nahezu keine Eigenschaftsänderungen gemessen. Dotierungen von 1000 ppm liegen bereits um ein vielfaches höher, als die natürlichen Schwermetallkonzentrationen im Klinker. Erst bei sehr extremen Schwermetalldotierungen kommt es zu eindeutigen Effekten bei der Klinkerzusammensetzung und dem Hydratationsverhalten der Zemente.

7 Untersuchungen zur Auslaugbarkeit von Schwermetallen

In dieser Arbeit wurden neben Zementen mit natürlichen Schwermetallgehalten auch Zemente mit erhöhten Schwermetallgehalten für die Mörtelherstellung und Auslaugung hergestellt. Aus der Literatur geht hervor, daß auch in anderen Untersuchungen zu diesem Thema bereits Schwermetalldotierungen durchgeführt wurden. So wurden z. B. statt reiner Portlandzemente für die Mörtelherstellung Gemische aus Portlandzement und schwermetallhaltigen Flugaschen benutzt (z. B. HOBERG 1996, DE GROOT 1997 und EHRENBURG 1998). In einem solchen Bindemittelgemisch liegen natürlich andere Stoffe vor als im reinen Portlandzement, und auch die Art der Schwermetalleinbindung und die der freien Schwermetallverbindungen dürfte sich unterscheiden. Außerdem gibt es Unterschiede im pH-Wert und den Ionengehalten der Porenlösungen. In anderen Fällen (z. B. IVEY 1992, CIOFFI 1993, POON 1985, HILLS 1993, und HERRERA 1992) wurden die Schwermetallverbindungen entweder nach dem Brennen dem Zement zugemahlen oder in Form von löslichen Salzen bei der Mörtelherstellung im Anmachwasser verarbeitet. All diese Untersuchungen haben den großen Nachteil, daß die Schwermetalle höchstwahrscheinlich in anderer Form im Mörtel vorliegen als bei einem Zementmörtel bei dem die Schwermetalle der Zementklinker enthält. Da die angesprochenen Arbeiten sich nicht in erster Linie mit Zementen befaßten, sondern häufig eher Fragen der Entwicklung von standardisierten Auslaugverfahren zum Ziel hatten oder die Schwermetallfixierung durch Portlandzement im Vordergrund stand, waren diese Untersuchungen und deren Ergebnisse und Aussagen sicher ebenfalls wichtig, aber anders orientiert.

Trotz des deutlich höheren Arbeitsaufwandes wurde für die vorliegende Arbeit ein anderes Verfahren zur Einbringung der Schwermetalle gewählt. Dabei wurden die Schwermetalle vor dem Brennen den Rohmehlen in abgestufter Dosierung zugemischt. Auch wenn es nicht immer möglich ist, eine exakte Aussage zu treffen, wie und wo die Schwermetalle in den Klinker eingebaut werden, so ist bei diesem Verfahren jedoch gewährleistet, daß auch bei erhöhter Schwermetallkonzentration der Einbau vergleichbar dem undotierter Klinker ist. Bei hohen Dotierungen ist diese Aussage sicherlich auch nur eingeschränkt möglich, jedoch ist die Praxisnähe noch immer deutlich größer als bei den anderen Verfahren mit nachträglicher Schwermetallzugabe.

7.1 Probenherstellung

Zuerst wurden durch Dotierung der Rohmehle Zementklinker mit den gewünschten Schwermetallgehalten hergestellt, aus denen dann durch Aufmahlung mit Sulfatträger die Zemente hergestellt wurden. Aus diesen wurden dann die für die Auslauguntersuchungen benötigten Mörtelprismen hergestellt.

7.1.1 Herstellung der dotierten Zemente

Die Herstellung dotierter Zemente und die dazu verwendeten Rohstoffe wurde bereits in *Kapitel 4 Rohstoffe und Probenherstellung* ausführlich beschrieben. Deshalb soll an dieser Stelle nur kurz auf die eingesetzten Schwermetallkonzentrationen eingegangen werden.

Die Konzentrationen der Schwermetalldotierungen wurden so ausgewählt, daß sich zum einen Überschneidungen zu den Konzentrationen der vorangegangenen Untersuchungen ergeben, zum anderen sollte ein Schwerpunkt bei den Proben mit geringerer Schwermetalldotierung liegen. Aufgrund des enorm hohen Arbeitsaufwandes zur Probenherstellung wurden bei den Proben mit geringeren Dotierungen gleichzeitig mehrere Schwermetalle zudotiert. *Tabelle 36* gibt einen Überblick über die Dotierungen und die entsprechenden Probenbezeichnungen. Die Nullproben enthalten dabei den natürlichen Schwermetallgehalt.

Tabelle 36: Angestrebte Schwermetalldotierung und Probenbezeichnung

Probe / Schwermetall	Chrom	Nickel	Zink
PZ NP*			
PZ alle 200	200	200	200
PZ alle 500	500	500	500
PZ alle 1000	1000	1000	1000
PZ Cr 500	500		
PZ Ni 500		500	
PZ Zn 500			500
PZ Cr 5000	5000		
PZ Ni 5000		5000	
PZ Zn 5000			5000
HS NP*			
HS alle 500	500	500	500
WZ NP*			
WZ alle 500	500	500	500

* NP = Nullprobe mit rohstoffbedingtem Schwermetallgehalt

Nach dem Brennen wurde bei allen Proben der tatsächliche Schwermetallgehalt durch Aufschluß und anschließende AAS-Analyse bestimmt. Die Gehalte an Chrom und Nickel streuten in etwa um $\pm 5\%$ um den angestrebten Schwermetallgehalt, bei Zink wurden Abdampfverluste von durchschnittlich 25% gemessen. Von den Klinkern wurde routinemäßig der Freikalkgehalt bestimmt. Dieser lag in allen Fällen im gewünschten Bereich zwischen $1,0$ und $1,3\text{ M.-%}$. Nach der Zugabe des Sulfatträgers ($1:1$ -Gemisch aus Anhydrit und Gips; SO_3 -Gehalt im Zement = $3,2\text{ M.-%}$) wurden die Proben mit einer Kugelmühle auf eine Feinheit von $3500\text{ cm}^2/\text{g}$ gemahlen (gemessen mit dem Lasergranulometer).

7.1.2 Mörtelherstellung und Lagerung

Die Kennwerte für den Mörtel wurden möglichst praxisnah gewählt:

- Wasser/Bindemittel-Verhältnis = 0,5
- Bindemittel/Zuschlag-Verhältnis = 1:3
- Zuschlagsart: Normsand nach DIN EN 196 Teil 1
- Abmessungen: Normprismen (4 cm * 4 cm * 16 cm)
- Mörtelherstellung nach DIN EN 196 Teil 1

Die Proben wurden bis zum Ausschalen (24 h nach der Herstellung) abgedeckt im Klimaschrank bei 20 °C gelagert. Die weitere Lagerung konnte nicht wie in der DIN EN 196 vorgesehen unter Wasser erfolgen, da die evtl. auftretenden Auslaugeeffekte das Ergebnis verfälscht hätten. Statt dessen wurden die Prismen direkt nach dem Ausschalen einzeln in Folien eingeschweißt und bis zum 28. Tag im Normklima bei 23 °C gelagert. Das Einschweißen gewährleistet einen Schutz vor Austrocknung und Carbonatisierung, so daß die Proben normal hydratisieren konnten.

7.2 Durchführung der Auslaugtests

Es wurden drei unterschiedliche Auslaugversuche durchgeführt. Die Versuchsdurchführung soll später im einzelnen beschrieben werden. Da die Analytik der Eluate für alle Auslaugverfahren gleich ist, soll diese allgemein zusammengefaßt werden. Auf die Ergebnisse wird dann in späteren Kapiteln eingegangen. Da nicht alle Untersuchungen direkt nach dem Erhalt der Eluate durchgeführt werden konnten, wurden die Eluate, die für die Kationenanalysen bestimmt waren, mit Salpetersäure auf pH 2 angesäuert. Das Ansäuern bewirkt, daß die Kationen auch nach längerer Lagerung noch in Lösung bleiben. Die Eluate für die Anionenanalysen wurden nicht angesäuert. Alle Eluate wurden bis zur Untersuchung in gründlich gereinigten Glasgefäßen aufbewahrt.

7.2.1 Direktauslaugung der Zemente

Die Bestimmung des wasserlöslichen Chroms in Zementen erfolgte nach folgender Vorschrift:

10,0 g Zement wurden auf 0,01 g genau eingewogen, in einem 100-ml-Becherglas mit 40 ml Wasser (entmineralisiert) versetzt und 15 ± 1 Minuten intensiv gerührt. Unmittelbar nach Ablauf der 15 Minuten wurde die Suspension ohne Nachwaschen durch einen Büchner-Trichter mit eingelegtem Weißbandfilter in eine trockene Absaugflasche abgesaugt. Das

Filtrat wurde danach durch einen Acetatfilter gepreßt. Die Bestimmung der Chromatkonzentrationen erfolgte mit der Graphitrohr-AAS.

7.2.2 Auslaugung nach DEV-S4

Aus organisatorischen Gründen mußten die Proben, die für den DEV-S4-Test bestimmt waren, vor der Versuchsdurchführung getrocknet werden. Ein gleichzeitiger Beginn des Standtestes und des DEV-S4-Verfahrens war wegen des zu hohen Zeitaufwandes nicht möglich. Da alle Proben vor der Auslaugung vollständig getrocknet wurden, sind die Ergebnisse auf alle Fälle vergleichbar.

Die bis zum 28. Tag in Folien eingeschweißten Proben wurden in größere Stücke zerteilt und dann über Silicagel bei Raumtemperatur im Vakuumexsikkator bei 10 - 15 mbar getrocknet. Die Trocknung erfolgte bis zur Gewichtskonstanz, wobei das Silicagel mehrere Male ausgetauscht wurde. Diese Behandlung bei Raumtemperatur gewährleistet eine schonende Trocknung und vermindert so das Risiko von Phasenumwandlungen durch höhere Temperaturen während der Trocknung.

Nach dem Trocknen wurden jeweils 100 g Probe im Backenbrecher auf < 10 mm zerkleinert. Die gesamte Probe wurde in einer Weithalsflasche mit 1000 ml entmineralisiertem Wasser versetzt (L/S = 10). Die Flasche wurde dann 24 h bei Raumtemperatur geschüttelt, wobei der Schütteltisch so eingestellt wurde, daß die Probe zwar in ständiger Bewegung war, jedoch ein weiterer Abrieb des Probengutes möglichst gering gehalten wurde. Anschließend wurde die Probe zuerst durch ein Weißband-Faltenfilter und dann durch ein Acetatfilter filtriert.

7.2.3 Auslaugung mit dem Standtest

Für die Verwendung im Standtest war keine Probenvorbereitung nötig. Im folgenden soll eine Kurzfassung des in diesem Projekt verwendeten Verfahrens beschrieben werden (DE GROOT 1997):

Für den Standtest wurden die 28 Tage gelagerten Mörtelprismen mit den Abmessungen 4 cm * 4 cm * 16 cm verwendet. Die Auslaugung erfolgte in Kunststoffbehältern mit 5 l Fassungsvermögen, die vor der Benutzung mehrfach gründlich mit Salpetersäure und entmineralisiertem Wasser gereinigt wurden. Ausgelaugt wurde mit einem L/S-Wert von 5, bei dem die Prismen während der Auslaugung immer mit Flüssigkeit bedeckt waren. Ein Austausch der Eluationsflüssigkeit erfolgte nach 6 h, 24 h, 78 h, 7 d und 14 d. Bei einigen Proben wurde der Prüfzeitraum auf 28 d und 56 d ausgeweitet. Beim Austausch des Eluenten wurde ca. 100 ml Probe für die Analyse entnommen, die mit einem Acetatfilter von Schwebeteilchen befreit wurde.

7.3 Ergebnisse

In den folgenden Kapiteln sollen die Ergebnisse der drei unterschiedlichen Auslaugtests dargestellt und bewertet werden. Umfassend analysiert werden können natürlich nur Auslaugungen, bei denen sich die Schwermetalle in den Eluaten sicher nachweisen ließen. Das war in der Regel für Chrom der Fall. Bei Nickel und Zink waren die Schwermetallkonzentrationen in den Eluaten häufig unter der Nachweisgrenze, oder es kam bei der Analyse mit der AAS zu Matrixeffekten, die den sicheren quantitativen Nachweis nicht zuließen. Die sehr geringen Auslaugungen bei Nickel und Zink sind nach den in Kapitel 2.5.2 *Löslichkeit von Schwermetallverbindungen* beschriebenen Untersuchungen des FIZ plausibel und bestätigen diese.

Neben den Auslaugtests wurden auch noch andere Untersuchungen durchgeführt. Mit Hilfe der Wärmeflußkalorimetrie sollte festgestellt werden, ob die Hydratationseigenschaften der Zemente gleich sind, da dies eine Grundvoraussetzung für die Vergleichbarkeit der daraus hergestellten Zementmörtel für die Auslauguntersuchungen ist. Auch die Quecksilber-Druckporosimetrie sollte die Vergleichbarkeit der Ergebnisse sicherstellen, denn das Auslaugverhalten der Mörtel ist auch vom Porengefüge der Mörtel abhängig. Weiterhin wurden die Eindampfrückstände der Eluate mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie untersucht und versucht das Tiefenprofil der Schwermetallauslaugung nach der Durchführung des Standtests zu ermitteln

7.3.1 Direktauslaugung der Zemente

Bei der Direktauslaugung der Zemente (auch als Auswaschung bezeichnet) gab es bei Chrom umfangreiche Ergebnisse, auf die später noch im Detail eingegangen werden soll. Bei der Nickelbestimmung lagen die meisten Meßwerte der nicht mit Nickel dotierten Proben nahe der Nachweisgrenze und sind deshalb mit einem entsprechend großen Fehler behaftet. Aber auch bei den dotierten Proben steigen die Nickelgehalte in den Eluaten nicht wesentlich an. Nur bei der Probe mit einer Nickeldotierung von 5000 ppm konnte ein deutlich erhöhter Schwermetallgehalt festgestellt werden. Dieser liegt jedoch mit ca. 400 ppb noch immer niedriger als die Chromauswaschung aus der undotierten PZ-Nullprobe (3700 ppb). Bei der Zinkbestimmung konnte weder bei den undotierten, noch bei den dotierten Zementen ein sinnvoller quantitativer Nachweis durchgeführt werden, obwohl die Nachweisgrenze der Graphitrohr-AAS für Zink niedriger liegt als bei Nickel und Chrom. Ein Grund dafür ist ein zu starker Untergrund bei der Messung (Matrixeffekt), der durch eine zu hohe Konzentration an Begleitelementen hervorgerufen wird. Dennoch machen die Messungen an mit Zink dotierten Zementen deutlich, daß auch hier die Auswaschung von Zink extrem gering ist und nur wenig über der Nachweisgrenze liegt.

Im folgenden soll nun näher auf die Auswaschung von Chrom eingegangen werden. Die Chrombestimmung mit der Graphitrohr-AAS ist sehr empfindlich und wird erfahrungsgemäß auch durch Matrixeffekte wenig beeinflusst. Aufgrund dieser guten Nachweisbarkeit konnten auch bei den undotierten Nullproben sinnvolle Chrombestimmungen durchgeführt werden, obwohl die Chromgehalte in diesen Zementen mit 41 bis 81 ppm sehr gering sind. Wie die Ergebnisse in *Tabelle 37* deutlich machen, werden die Chromauswaschungen aus Zementen durch eine höhere Dotierung in gleichem Maße erhöht. Die prozentualen Auswaschungen liegen bei allen Zugabemengen in einem Bereich von 18 bis 33 %. In Anbetracht der völlig unabhängigen Probenherstellung liegen die Ergebnisse in einem relativ engen Bereich. Die Ergebnisse machen auch deutlich, daß die Höhe der Dotierung keinen Einfluß auf den Prozentsatz der Auswaschung hat. So sind die Proben mit den höchsten Dotierungen nicht diejenigen mit der höchsten prozentualen Auswaschung. Abweichungen (wie z. B. zwischen den Proben 'PZ alle 500' und 'PZ Cr 500') sind damit zu erklären, daß bei der sehr aufwendigen Probenherstellung und -aufbereitung geringe Abweichungen unvermeidbar sind. Zwar wurden alle Arbeitsschritte möglichst standardisiert durchgeführt, jedoch kann z. B. ein leicht erhöhter Luftzutritt während des Brennens zu einer stärkeren Aufoxidation des Chroms führen, was sich dann in einer höheren Auslaugbarkeit äußert.

Gleiche Auswaschraten sind jedoch nur innerhalb einer Serie von Zementen zu finden. Bei den Auswaschraten der HS- und WZ-Zemente fällt eine deutlich geringere Auswaschung als beim PZ-Zement auf. Unabhängig davon, ob es sich um eine Nullprobe oder eine Probe mit Dotierung handelt, liegt die Auswaschraten beim HS-Zement in etwa zwischen 1 bis 2 %. Bei WZ-Zement liegt diese mit 0,5 bis 1 % nochmals niedriger. Dies läßt die eindeutige Schlußfolgerung zu, daß die Auswaschbarkeit des Chroms sehr stark von der Zementzusammensetzung abhängt. Nun unterscheiden sich die drei untersuchten Zemente jedoch sowohl in der Zusammensetzung der Haupt- als auch der Nebenbestandteile, wodurch die Identifikation des verantwortlichen Faktors schwierig wird. Aus den Untersuchungen zum Schwermetalleinbau in Klinker (siehe Kapitel 6 *Untersuchungen an Klinkern und Zementen*) ist bekannt, daß Chrom bei ausreichendem Angebot an Kalium die neue Phase K_2CrO_4 und/oder $K_2Cr_2O_7$ bildet. Deshalb liegt die Vermutung nahe, daß der K-Gehalt der Rohmehle für die Auslaugbarkeit der Schwermetalle von zentraler Bedeutung ist. So nimmt tendenziell die Auslaugbarkeit in der Reihenfolge ab, wie auch der Kaliumgehalt der Klinker abnimmt (K_2O -Gehalte der Klinker: PZ = 1,07 M.-%, HS = 0,36 M.-%, WZ = 0,02 M.-%). Da sich aber die Haupt- und Nebenbestandteile der Zemente sehr unterscheiden, ist dies nur eine mögliche Ursache. Um eine eindeutige Erklärung zu finden, wurde in einer Zusatzarbeit noch weiter auf den Zusammenhang der Chromauswaschung und des Kaliumgehaltes eingegangen (siehe Kapitel 7.3.4 *Abhängigkeit der Chromauswaschung vom Kaliumgehalt*).

Tabelle 37: Chromgehalt und Chromauswaschung von Nullproben und chromdotierten Proben

Probe	Cr-Gehalt im Zement [ppm]	Cr-Konz. im Eluat [ppm]	Auswaschung [%]
PZ NP*	81	3,7	18,3
PZ alle 200	216	10,8	20,1
PZ alle 500	460	37,4	32,5
PZ alle 1000	924	67,1	29,0
PZ Cr 500	491	26,8	21,8
PZ Cr 5000	5063	309,8	24,5
HS NP*	94	0,27	1,1
HS alle 500	526	2,55	1,9
WZ NP*	41	0,10	1,0
WZ alle 500	536	0,80	0,6

* NP = Nullprobe

Von den Nullproben und einigen weiteren Zementen wurden auch die Calcium-, Natrium- und Kaliumgehalte bestimmt. Die Calciumgehalte in den Eluaten lagen bei durchschnittlich 1450 mg/l und zeigten keine auffälligen Unterschiede bei den verschiedenen Zementen. Die Natriumgehalte wurden durch die Aufbewahrung in den Probengefäßen aus Glas beeinflusst und konnten deshalb nicht für Vergleiche herangezogen werden. Die Kaliumgehalte lagen mit durchschnittlich 319 ppm bei den Eluaten der PZ-Proben am höchsten. Bei den HS-Proben lagen die durchschnittlichen Gehalte bei 247 ppm und bei den WZ-Proben bei ca. 44 ppm. Dies entspricht auch der Abstufung der Kaliumgehalte im Klinker. Der Nitratgehalt der PZ-Proben war mit ca. 4 ppm sehr gering, bei den beiden anderen Zementen lagen die Konzentrationen unter der Nachweisgrenze. Die Chloridgehalte der Eluate lagen zwischen ca. 2 und 10 ppm, wobei die Konzentrationen bei den Proben der PZ-Zemente am höchsten und die der Proben der WZ-Zemente am geringsten waren.

7.3.2 Auslaugung nach DEV-S4

Wie schon bei der Direktauslaugung der Zemente angesprochen, sind die Auslaugungen der Elemente Nickel und Zink auch bei sehr hoher Dotierung extrem gering. Bei Nickel sind die Auslaugungen bei den dotierten Proben zwar von der Tendenz her höher als bei den undotierten Proben, die Ergebnisse liegen jedoch noch immer im Spurenbereich. Ähnlich verhält sich Zink. Auch hier wurde bei den dotierten Proben nur eine geringfügig erhöhte

Auslaugung gemessen, die Konzentrationen liegen auch hier wieder nur wenig oberhalb der Nachweisgrenze der Spurenanalytik.

Nachfolgend soll näher auf die Ergebnisse der Chromauslaugung eingegangen werden. In *Tabelle 38* sind die Chromgehalte nach der 24-stündigen Eluation und die berechneten prozentualen Auslaugungen angegeben. Bei den PZ-Zementen werden im Durchschnitt ca. 2,5 % des vorhandenen Chroms durch das DEV-S4-Verfahren ausgelaugt. Die prozentuale Auslaugung liegt in einem relativ engen Bereich (1,77 bis 3,22 %) und es ist keinerlei Zusammenhang zwischen dem absoluten Schwermetallgehalt und der Auslaugrate (in % bezogen auf die Zugabemenge) zu erkennen. Dies verdeutlicht, daß die Auslaugrate in keinem Zusammenhang mit dem Absolutgehalt an Chrom steht, sondern in erster Linie von anderen Parametern beeinflusst wird.

Tabelle 38: Chromgehalt im Eluat und prozentuale Auslaugung aus Nullproben und chromdotierten Proben

Probe	Chrom in Eluat [ppb]	Auslaugung [%]
PZ NP	32,6	1,77
PZ alle 200	107,3	2,19
PZ alle 500	293,2	2,80
PZ alle 1000	599,8	2,86
PZ Cr 500	359,8	3,22
PZ Cr 5000	3077,3	2,67
\emptyset PZ		2,59
HS NP	25,5	1,19
HS alle 500	295,6	2,47
WZ NP	12,3	1,32
WZ alle 500	255,8	2,10

Zwar sind bei den HS- und WZ-Zementen jeweils nur zwei Proben vorhanden, die Auslaugraten liegen jedoch in etwa in dem Bereich, der auch für PZ-Proben bestimmt wurde. Bei allen drei Zementen weisen die Nullproben die geringsten Auslaugraten auf. Der Grund dafür sind die viel geringeren Chromgehalte. Bei so geringen Schwermetallgehalten kommt es natürlich bei der Analytik zu einem größeren relativen Fehler als bei hohen Chromgehalten. Schon sehr geringe Abweichungen bei der Bestimmung des Chromgehaltes führen dadurch zu einer starken Abweichung bei der Berechnung der prozentualen Auslaugung.

Beim Vergleich der Ergebnisse des DEV-S4-Verfahrens mit denen der Direktauslaugung von Zementen sind keinerlei Zusammenhänge festzustellen. Die PZ-Proben, die bei der Direktauslaugung eine deutlich höhere Chromauswaschung aufwiesen als die HS- und WZ-

Zemente (vermutlich wegen des höheren Kaliumgehaltes), weisen kaum eine andere prozentuale Chromauslaugung auf, als die beiden anderen Zemente. Daraus läßt sich folgern, daß zumindest bei Chrom die Auswaschung aus dem Zement und die Auslaugung aus dem abgebundenen Bindemittel in keinem direkten Zusammenhang stehen. Im festen Baustoff hängt die Auslaugung also in erster Linie vom absoluten Chromgehalt und den Kennwerten des Baustoffes ab (z. B. Porengröße, Hydrophobierung etc.).

Auch wenn das gewählte Verfahren nach DIN 38414 S4 standardisiert ist, waren in der Literatur nur wenig Vergleichsdaten zu finden. Dies liegt in erster Linie daran, daß das Verfahren ursprünglich nur zur Untersuchung von Wasser, Abwasser und Schlamm konzipiert war. Erst später wurden auch andere Baustoffe (z. B. Materialien für den Grundbau und Straßenbau) nach diesem Verfahren untersucht. Erst in jüngster Zeit wird dieses Verfahren vermehrt auch zur Untersuchung von zementgebundenen Baustoffen eingesetzt, wobei die Ergebnisse jedoch meist noch nicht veröffentlicht wurden. In einem Sachstandsbericht von DE GROOT 1997 werden Daten für die Schwermetallkonzentrationen in Eluaten nach DEV-S4 gegeben. Da nicht explizit angegeben wurde, welcher Prozentsatz des Schwermetalls ausgelaugt wurde, wurde aufgrund der Materialzusammensetzung diese Kalkulation selber vorgenommen (bei der Berechnung wurde der Zuschlag als inert angenommen). Dabei wurde für Chrom eine Auslaugrate von ca. 5 % berechnet. In anderen Untersuchungen von HOHBERG 1996 und SCHIEBL 1995 werden bei Chrom Auslaugraten zwischen 1 % bei Beton und bis zu 17 % beim Mörtel genannt, die für Nickel liegen zwischen 1,0 und 2,0 % und bei Zink zwischen 0,09 und 1,6 %. Wegen der insgesamt sehr niedrigen Schwermetallkonzentration in den Ausgangsstoffen (undotierte oder mit Flugasche versetzte Zemente) müssen diese Werte mit gewisser Vorsicht betrachtet werden. Außerdem ist es wichtig anzumerken, daß das Bindemittel in den erwähnten Untersuchungen teilweise aus einem Gemisch von Portlandzement und Flugasche bestand. Sicher liegen die Schwermetalle in der Flugasche anders gebunden vor, oder es kommt zu anderen pH-Werten in den Porenlösungen, was die vergleichsweise höhere Auslaugbarkeit erklären würde. Außerdem gab es Unterschiede bei den Kennwerten der Mörtelherstellung.

Bei Untersuchungen des Forschungsinstitut der Zementindustrie (SPRUNG 1988B) wurden bei der Herstellung von zementgebundenen Mörteln dem Anmachwasser Schwermetallsalze zugegeben. Nach unterschiedlicher Vorlagerung wurden diese Mörtel verschiedenen Auslaugverfahren unterzogen, unter anderem dem DEV-S4-Test. Die mit ca. 1 % höchsten Auslaugraten wurden dabei bei Chrom festgestellt. Die Auslaugraten anderer Schwermetalle lagen meist noch deutlich unter diesen Werten. Allgemein sank die Auslaugrate mit der Vorlagerungsdauer und steigendem Zementgehalt.

Bei DE GROOT 1997 wird ein 'Verfügbarkeitstest' beschrieben, der möglicherweise bald in eine europäische Norm übernommen werden soll. Dabei wird ein fein gemahlener Baustoff ($90\% < 125\ \mu\text{m}$) in zwei Stufen mit entmineralisiertem Wasser bei einem L/S-Wert von 50 ausgelaugt. Während der 1. Stufe der Auslaugung wird der pH-Wert dabei bei 7 gehalten,

während der 2. Stufe bei pH 4. In der genannten Untersuchung werden beim Verfügbarkeittest für Chrom Auslaugraten von 11 bis 52 %, bei Nickel 11 bis 40 % und bei Zink zwischen 15 und 56 % erreicht. Beim Vergleich dieser Auslaugraten mit denen des DEV-S4-Verfahren fällt auf, daß diese um ein Vielfaches höher sind. Bei Zink wird die Auslaugrate um das 10- bis 100-fache erhöht. Diese extreme Erhöhung der Auslaugung ist auf einen lösenden Angriff durch den Eluenten und eine bessere Löslichkeit der Schwermetalle im sauren Bereich zurückzuführen. Nach DIN 4030 ist bei pH-Werten $< 4,5$ bereits ein sehr starker Angriffsgrad gegeben.

Obwohl der beschriebene Verfügbarkeittest vermutlich in eine Norm einfließen wird, wurde er bei den eigenen Untersuchungen aus folgenden Gründen nicht angewendet:

- die Körnung der zu untersuchenden Materialien ist mit $< 125 \mu\text{m}$ nicht praxisrelevant
- der pH-Wert der Eluate ist mit 4 und 7 nicht praxisrelevant (sehr starker Angriffsgrad)
- der Versuchsaufbau ist mit einer Apparatur zur Einhaltung des pH-Wertes während der Eluation sehr aufwendig

Die sehr geringe Schwermetallauslaugung bei den hochdotierten Nickel- und Zink-Proben sollte jedoch nicht zu der Schlußfolgerung führen, daß diese Schwermetalle grundsätzlich fest in die Phasen eingebaut werden. So wurden alle drei Schwermetalle in Form von unlöslichen Oxiden (also in der Form wie sie höchstwahrscheinlich auch in den Rohstoffen vorkommen) in die Rohmehlmischungen eingebracht. Nach Untersuchungen des FIZ (siehe Kapitel 2.5.2 *Löslichkeit von Schwermetallverbindungen*) ist die Löslichkeit von Zink in einer Zementsuspension extrem gering. Dennoch fand MURAT 1996b ein davon abweichendes Ergebnis. Er mischte Rohmehle mit 10 M.-% ZnCl_2 , brannte diese (Abdampftrate von Zink ca. 50 %) und verarbeitete die erhaltenen Klinker zu Zement. Diese Zemente wurden hydratisiert und 28 Tage unter Wasser gelagert. Das Wasser wies nach der Lagerung einen Zinkgehalt von 0,5 mg/l auf. Dieser Gehalt ist in Anbetracht der extremen Dotierung jedoch noch immer sehr gering. Für Chrom ist nach den durchgeführten Messungen erwiesen, daß dieses, abhängig von der Rohmehlzusammensetzung, auch in eine leicht lösliche Verbindung überführt werden kann.

Der Kaliumgehalt in den Eluaten (PZ = 113,8 ppm, HS = 49,8 ppm, WZ = 1,8 ppm) verhielt sich entsprechend der Kaliumgehalte in den Klinkern. Bei der Bestimmung anderer Kat- und Anionen konnten keine Besonderheiten festgestellt werden.

Um sicherzustellen, daß die Messungen nicht durch Auslaugungen aus dem Zuschlag verfälscht werden, wurde auch Normsand nach dem DEV-S4-Verfahren ausgelaut. Die gemessenen Schwermetallgehalte in den Eluaten lagen unter der jeweiligen Nachweisgrenze, so daß der Zuschlag für alle Untersuchungen als vollkommen inert gegenüber der Auslaugung angesehen werden kann.

7.3.3 Auslaugung mit dem Standtest

Bei der Auslaugung mit dem Standtest sind die Auslaugraten erwartungsgemäß deutlich geringer als bei den anderen Verfahren. Wiederum sind die Konzentrationen von Nickel und Zink in den Eluaten auch bei hohen Dotierungen im Bereich der Nachweisgrenze, häufig sogar darunter. Die Ergebnisse der chromhaltigen Proben lassen hingegen eine sinnvolle Auswertung zu. Auf diese soll näher eingegangen werden:

Die Perioden zwischen den Erneuerungen der Eluationsflüssigkeit wurden von vornherein so gewählt, daß die Schwermetallkonzentrationen bei diffusionskontrollierter Auslaugung in den Eluaten in etwa gleich hoch sind. Dadurch sollten Verdünnungs- und Matrixeffekte kompensiert werden. In *Abbildung 67* sind von einigen Proben exemplarisch die summierten Schwermetallgehalte der Eluate gegen die Eluationsdauer aufgetragen. Trotz der unterschiedlichen Chromgehalte in den Eluaten weisen die Summenkurven einen sehr ähnlichen Verlauf auf. Um einen besseren Vergleich der Proben untereinander zu gewährleisten und Angaben über den Auslaugmechanismus machen zu können, wurde zusätzlich eine weitere Form der Auftragung gewählt, die bereits im Kapitel 2.5.3 *Mechanismen und Einflußgrößen der Auslaugung* näher beschrieben wurde (logarithmische Auftragung unter Berücksichtigung der Probenoberfläche). Die Ergebnisse einiger Proben sind in *Abbildung 68* aufgetragen. Ist der Auslaugmechanismus über den gesamten Zeitraum gleich, so ergibt sich bei der genannten Auftragung eine Gerade, die sich durch die Steigung beschreiben läßt. Der Faktor R^2 gibt die Übereinstimmung der Geraden mit den Meßwerten an (Korrelationskoeffizient). Diese Daten sind ebenfalls in *Abbildung 68* dargestellt.

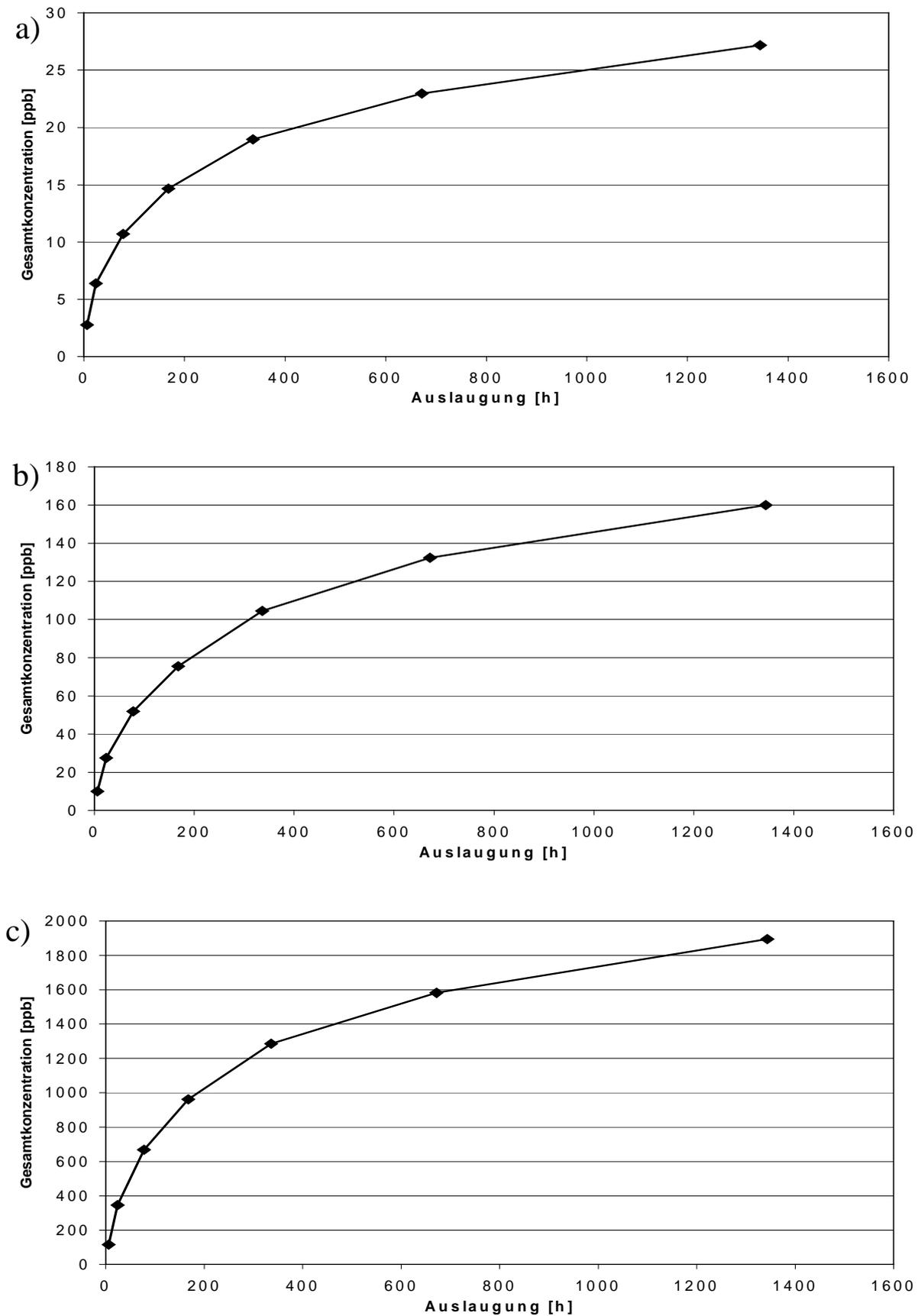


Abbildung 67: Auftragung der Summe des ausgelaugten Chroms pro Prisma gegen die Zeit
a) Nullprobe (81 ppm Chrom), b) 500 ppm Chrom, c) 5000 ppm Chrom

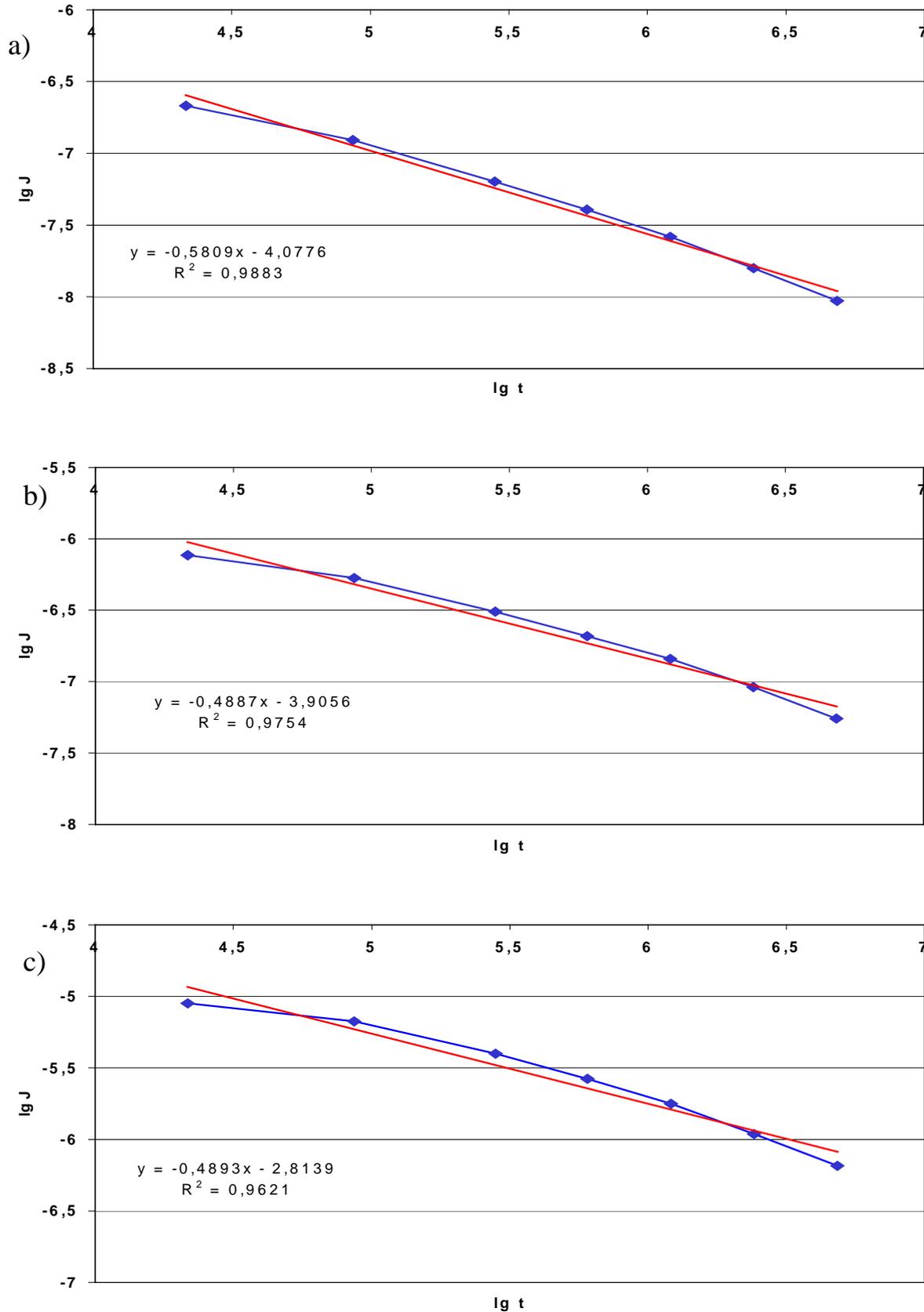


Abbildung 68. Auftragung nach Gleichung 7 (6 h – 56 d)

a) Nullprobe (81 ppm Chrom), b) 500 ppm Chrom, c) 5000 ppm Chrom

In *Tabelle 39* sind die Steigung und R^2 -Werte für alle chromhaltigen Proben dargestellt. Dadurch lassen sich diese gut miteinander vergleichen, auch wenn die Absolutgehalte an Chrom sehr unterschiedlich sind. Da es zu Beginn der Auslaugung häufig zu einem 'wash off' kommt, wurden die Daten unterschiedlicher Zeiträume ausgewertet. Die Spalte 6 h – 28 d umfaßt alle gemessenen Daten, bei der Spalte 1 d – 28 d wurde die erste Messung nicht berücksichtigt. In allen Fällen wird dadurch der Korrelationskoeffizient deutlich verbessert. In *Tabelle 39* sind auch Durchschnittswerte für alle chromdotierten PZ-Proben angegeben. Dabei liegt der Durchschnittswert für die Steigung (1 d – 28 d) mit $-0,523$ sehr nahe bei $-0,5$ (reine Diffusion); somit ist davon auszugehen, daß die Auslaugung in erster Linie diffusionskontrolliert ist. Bei den undotierten Proben ist die Steigung (1 d – 28 d) mit $-0,613$ etwas steiler, jedoch ist die Genauigkeit dieser Werte aufgrund der geringen Chromkonzentrationen im Eluat deutlich geringer.

Tabelle 39: Steigung a und Korrelationskoeffizient R^2 (berechnet nach *Gleichung 7*) der Chromauslaugung (\emptyset nur von chromdotierten Proben)

	6h – 28d		1d – 28d	
	a	R^2	a	R^2
PZ NP*	-0,553	0,990	-0,611	0,997
PZ alle 200	<i>-0,435</i>	<i>0,971</i>	<i>-0,515</i>	<i>0,995</i>
PZ alle 500	<i>-0,453</i>	<i>0,979</i>	<i>-0,523</i>	<i>0,995</i>
PZ alle 1000	<i>-0,472</i>	<i>0,987</i>	<i>-0,528</i>	<i>0,996</i>
PZ Cr 500	<i>-0,436</i>	<i>0,972</i>	<i>-0,512</i>	<i>0,991</i>
PZ Ni 500	-0,493	0,979	-0,560	0,987
PZ Zn 500	-0,616	0,985	-0,698	0,997
PZ Cr 5000	<i>-0,448</i>	<i>0,963</i>	<i>-0,539</i>	<i>0,991</i>
PZ Ni 5000	-0,456	0,914	-0,604	0,986
PZ Zn 5000	-0,487	0,957	-0,594	0,991
\emptyset Cr in PZ	<i>-0,449</i>	<i>0,974</i>	<i>-0,523</i>	<i>0,994</i>
HS NP*	-0,488	0,963	-0,594	0,997
HS alle 500	-0,483	0,963	-0,588	0,997
WZ NP*	-0,449	0,966	-0,537	0,992
WZ alle 500	-0,448	0,949	-0,561	0,994

* NP = Nullprobe

In *Tabelle 40* sind neben den gemessenen prozentualen Chromauslaugungen nach 14 und 56 Tagen auch Vorhersagen über den weiteren Verlauf der Auslaugung angegeben. Für die Vorhersage wurde der Logarithmus der ausgelaugten Chrommenge je Prisma gegen den

Logarithmus der Zeit aufgetragen. An die Kurve der sich daraus ergebenden Auftragung wurde eine logarithmische Funktion angepaßt, aus der dann die Vorhersage berechnet wurde.

Bemerkenswert ist die zu allen Zeitpunkten sehr einheitliche Auslaugung aller chromhaltigen Proben trotz des sehr weiten Konzentrationsbereiches zwischen weniger als 100 ppm bei der Nullprobe und etwa 5000 ppm bei der höchstdotierten Probe. Diese gleichbleibende Eluationsrate macht deutlich, daß die Auslaugung proportional mit dem Gesamtgehalt an Chrom steigt. Anders als bei der Direktauslaugung der Zemente ist dabei kein eindeutiger Bezug zu der verwendeten Zementart festzustellen. So liegen die Auslaugraten beim Mörtel aus HS- und WZ-Zementen in etwa in dem Bereich wie bei den PZ-Proben. Ein Einfluß von Kalium, wie er bei der Direktauslaugung festgestellt wurde, kann hier also ausgeschlossen werden.

Tabelle 40: Gemessene Auslaugung nach 14 d und 56 d und einige Vorhersagen für 6 Monate, 1 Jahr und 10 Jahre [%]

	Messung Auslaugrate [%]		Vorhersage Auslaugrate [%]		
	14 d	56 d	6 Monate	1 Jahr	10 Jahre
PZ NP*	0,52	0,74	1,13	1,29	1,88
PZ alle 200	0,46	0,68			
PZ alle 500	0,50	0,77	1,24	1,45	2,30
PZ alle 1000	0,44	0,69			
PZ Cr 500	0,55	0,83			
PZ Cr 5000	0,56	0,82	1,39	1,63	2,59
\emptyset PZ	0,51	0,76			
HS NP*	0,35	0,43			
HS alle 500	0,60	0,76			
WZ NP*	0,48	0,60			
WZ alle 500	0,88	1,09			

* NP = Nullprobe

Wie die Daten in *Tabelle 40* zeigen, wird, auch über einen sehr langen Zeitraum betrachtet, nur sehr wenig Chrom beim Standtest ausgelaugt. Dabei sind die hier angegebenen Daten, die sich jeweils auf ein Normprisma beziehen, als 'worst case' bei der Auslaugung unter umweltrelevanten Bedingungen (keine angreifenden Wässer) zu betrachten. Bei der Auslaugung von kleinen Probekörpern, wie sie in diesen Versuchen verwendet wurden, liegt ein geringes Masse/Oberfläche-Verhältnis vor und die Proben sind von allen Seiten von der Eluationsflüssigkeit umgeben. Bei massiven Bauteilen, wie z. B. Fundamenten, liegt ein

deutlich höheres Masse/Oberfläche-Verhältnis vor und somit dürfte die Auslaugung noch langsamer ablaufen.

Die bei dieser Untersuchung gewonnenen Daten werden weitgehend durch die Untersuchungen von HOHBERG 1996 bestätigt. Bei den sehr umfangreichen Untersuchungen wurden bei vergleichbaren Standtests bei Chrom Auslaugraten nach 56 Tagen zwischen 0,07 und 0,47 % gefunden. Die bei den eigenen Untersuchungen gefundenen Auslaugraten zwischen 0,43 und 1,09 % liegen zwar tendenziell etwas höher, bewegen sich jedoch in der selben Größenordnung. Die geringen Abweichungen finden ihre Ursache in der leicht unterschiedlichen Bindemittel- und Mörtelzusammensetzung.

Auslaugung anderer Ionen

Zu Vergleichszwecken wurden in ausgewählten Eluaten auch die Konzentrationen einiger anderer Ionen gemessen. Zwar war in den meisten Eluaten Chlorid und teilweise auch Nitrat nachzuweisen, die Konzentrationen lagen jedoch so niedrig, daß von diesen Stoffen keine Beeinflussungen auf die Umwelt zu erwarten sind, zumal die Konzentrationen in natürlichen Wässern meist höher sind. Der Sulfatgehalt ist in den Mörteln zwar deutlich höher als der an Chlorid und Nitrat, dennoch waren auch die ausgelaugten Sulfatgehalte relativ gering. In der Summe betrug der SO_4^{2-} -Gehalt der Eluate nach 14 Tagen beim PZ-Zement 7,2 ppm, beim HS-Zement 16,6 ppm und beim WZ-Zement 8,5 ppm. Die höhere Auslaugrate beim HS-Zement hängt vermutlich damit zusammen, daß durch den geringeren Aluminat-Gehalt weniger Sulfat in Form von Ettringit gebunden wird und das ungebundene Sulfat leichter löslich ist. *Tabelle 41* gibt die prozentualen Auslaugungen des Sulfates zu verschiedenen Zeitpunkten aus den Nullproben wieder.

Tabelle 41: Sulfatauslaugung aus den Nullproben zu verschiedenen Zeitpunkten

Probe	Sulfat-Auslaugung [%]		
	24 h	7 d	28 d
PZ	0,095	0,270	0,462
HS	0,259	0,733	1,169
WZ	0,154	0,489	n.b.

Bei den Kationen war in erster Linie ausgelaugtes Kalium von Interesse. Es ist normalerweise leicht löslich und kann zum Vergleich mit der Chromauslaugung herangezogen werden (Vergleich der Auslaugrate und der Dynamik der Auslaugung). Wie aus *Abbildung 69* zu erkennen ist, liegt die Steigung mit – 0,53 sehr nahe am theoretischen Wert für eine rein diffusionskontrollierte Auslaugung.

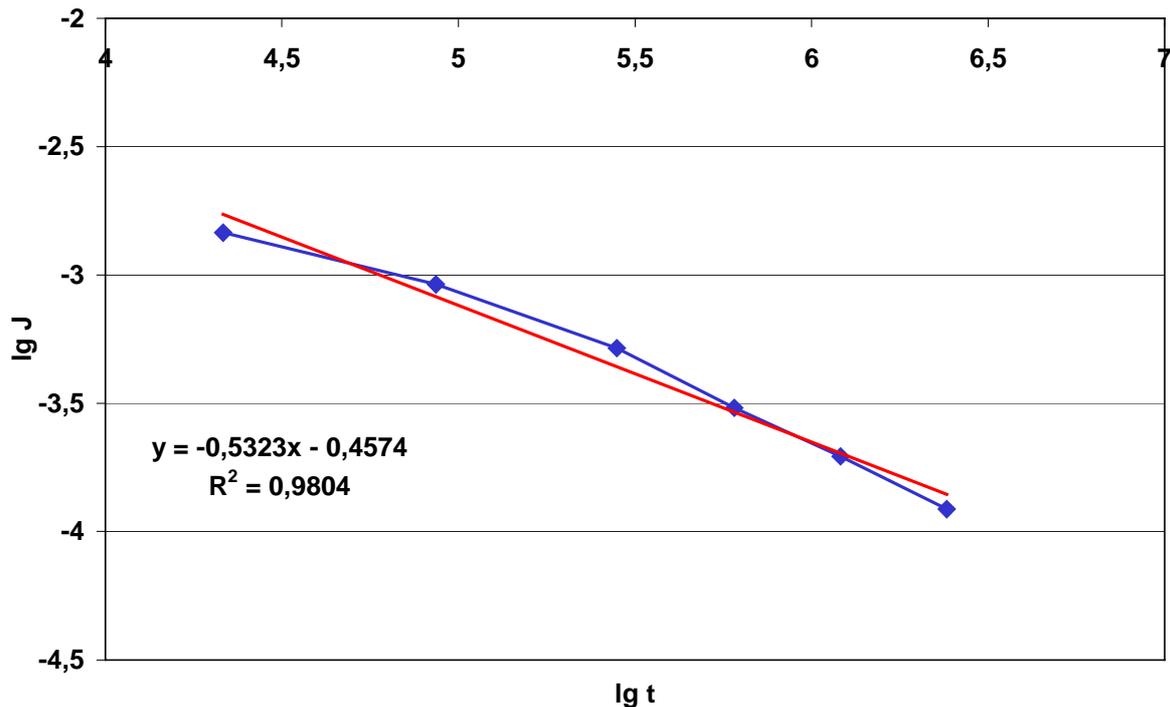


Abbildung 69: Auftragung der Kaliumauslaugung nach *Gleichung 7* (6 h bis 28 d)
PZ-Nullprobe

In *Tabelle 42* sind die prozentualen Auslaugungen von Kalium aus den Nullproben zusammengestellt. Die Daten machen deutlich, daß die Auslaugung von Kalium stark von der Art des Zementes abhängt. So wird die stärkste Auslaugung beim HS-Zement registriert. Am besten wird Kalium hingegen beim PZ-Zement im Mörtel zurückgehalten. Die Kaliumgehalte stammen aus RFA-Messungen der Nullproben für die Untersuchungen in *Kapitel 6 Untersuchungen an Klinkern und Zementen*, die im Labor der Heidelberger Zement AG in Leimen durchgeführt wurden. Da es sich also nicht um die Proben handelt, die später ausgelaugt wurden und außerdem RFA-Messungen bei geringen Konzentrationen einen erhöhten Fehler aufweisen, sind die Angaben in *Tabelle 42* nicht absolut zu sehen. Die Angaben reichen jedoch aus, um Tendenzen aufzuweisen.

Tabelle 42: Prozentuale Auslaugung von Kalium aus den Nullproben

Probe	K-Gehalt im Klinker [M.-%]	Auslaugung Kalium [%]		
		24 h	7 d	28 d
PZ	0,87	13,3	29,9	61,1
HS	0,30	28,0	64,8	104,3
WZ	0,02	37,5	61,9	85,4

Eine mögliche Erklärung für die hohe Auslaugrate des Kaliums aus dem Mörtel, der mit dem HS-Zement hergestellt wurde, ist die bevorzugte Einbindung des Kaliums in die Grundmasse. Besteht die Grundmasse aus Aluminat und Ferrat, so wird das Kalium vorrangig in die Aluminatphase des Klinkers eingebaut. Ist wenig oder kein Aluminat vorhanden (wie beim HS-Zement), so muß das Kalium in die anderen Phasen eingebaut werden (vermutlich in das Ferrat) oder liegt frei im Klinker vor. Dieser veränderte Kaliumeinbau könnte zu einer leichteren Freisetzung des Kaliums bei der Mörtelauslaugung führen. Im Gegensatz dazu ist beim Weißzement die Grundmasse praktisch frei von Ferrat, und Kalium wird in erster Linie in das Aluminat eingebaut. Wegen des sehr geringen Kaliumgehaltes im Weißzement sind die Ergebnisse bei den entsprechenden Mörteln mit einem deutlich größeren Fehler behaftet. Deshalb sollte den Werten für die WZ-Proben in *Tabelle 42* keine große Bedeutung beigemessen werden.

Ergänzend ist anzumerken, daß in heutigen Betriebszementen das Kalium überwiegend als Kaliumsulfat vorliegt.

Tiefenprofil der Schwermetallauslaugung

Bei einigen Proben die 90 Tage mit dem Standtest ausgelaugt wurden, wurde ein Tiefenprofil der Schwermetallauslaugung bestimmt. Dazu wurde die jeweilige Proben in Scheiben gesägt und aus diesen ein ca. 1 cm breites Mittelstück herausgesägt. Dieses Mörtelstreifen wurde dann wiederum zerteilt, so daß letztendlich Mörtelproben aus vier verschiedenen Tiefen des ausgelaugten Normprismas vorlagen (siehe *Abbildung 70*):

- 0 – 5 mm Außenbereich
- 5 – 10 mm Zwischenstück 1
- 10 – 15 mm Zwischenstück 2
- 15 – 20 mm Kern

Um Fehler durch Inhomogenitäten möglichst gering zu halten, wurden mehrere dieser Stücke gemeinsam aufgemahlen, homogenisiert und anschließend auf ihren Schwermetallgehalt hin untersucht.

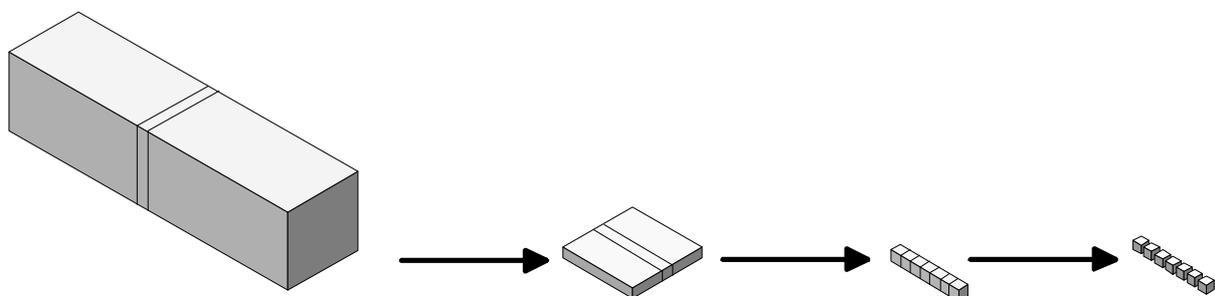


Abbildung 70: Heraussägen von Proben für die Bestimmung des Tiefenprofils der Schwermetallauslaugung

Wegen der sehr geringen Auslaugraten konnten keine Unterschiede zwischen den Proben aus dem Außenbereich und den Proben aus dem Kern festgestellt werden. Die Standardabweichungen bei Mehrfachmessungen waren meist größer als die gefundenen Konzentrationsunterschiede.

7.3.4 Abhängigkeit der Chromauswaschung vom Kaliumgehalt

Die Ergebnisse bei der Direktauslaugung der Zemente deuteten darauf hin, daß ein Zusammenhang zwischen dem Kaliumgehalt im Zement und der Auswaschung von Cr(VI) während der Anmachphase besteht. Da sich die Zusammensetzung der drei Zemente aus Betriebsrohmehl jedoch außer im Kaliumgehalt auch bei den anderen Haupt- und Nebenbestandteilen sehr stark unterschieden, mußten zur Absicherung dieses Befundes noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Dazu wurden Laborzemente aus reinen Chemikalien auf Grundlage der Zusammensetzung des PZ-Rohmehls hergestellt. Die Zusammensetzung der Zemente unterschied sich nur in den Gehalten an Chrom und Kalium. In *Tabelle 43* sind die ermittelten Chromgehalte und die eingesetzten Kaliumgehalte der Zemente angegeben. Zur Nachstellung der Rohmehle wurden CaCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2SO_4 und Cr_2O_3 verwendet. Ein geringer Eintrag von Chrom in die Nullproben ließ sich nicht vollständig vermeiden, da das verwendete Fe_2O_3 geringe Mengen an Chrom enthielt. 100 g des homogenisierten Rohmehls wurden dann 50 min bei 1450 °C im elektrisch beheizten Kammerofen gebrannt. Anschließend wurden die Klinker unter Zugabe von Sulfatträger in der Scheibenschwingmühle auf einheitliche Feinheit aufgemahlen.

Tabelle 43: Gemessener Chromgehalt und zudotierter Kaliumgehalt der Laborklinker auf Grundlage des PZ-Rohmehls

Probe	gemessener Chromgehalt [ppm]	zudotierter Kaliumgehalt [M.-%]
Cr 0 K0,0	73	-
Cr 0 K0,5	76	0,5
Cr 0 K2,0	58	2,0
Cr 300 K0,0	380	-
Cr 300 K0,5	361	0,5
Cr 300 K2,0	334	2,0
Cr 1500 K0,0	1715	-
Cr 1500 K0,5	1576	0,5
Cr 1500 K2,0	1471	2,0

Die Auswaschung und Chrombestimmung erfolgte wie in Kapitel 7.2.1 *Direktauslaugung der Zemente* beschrieben. Dabei konnte bereits visuell durch eine Gelbfärbung des Eluates zwischen Proben mit hohem und geringerem Chromgehalt unterschieden werden. In

Abbildung 71 ist die prozentuale Auswaschung von Chrom in Abhängigkeit vom zudosierten Kaliumgehalt aufgetragen. Unabhängig vom Chromgehalt ist dabei ein linearer Anstieg der Auswaschung mit steigendem Kaliumgehalt zu erkennen. Der Anstieg der Chromauswaschung mit steigendem Kaliumgehalt ist bei den dotierten Proben nahezu gleich, bei den undotierten Proben fällt dieser Anstieg etwas geringer aus. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit dem früher beschriebenen Auftreten von K_2CrO_4 und/oder $K_2Cr_2O_7$ in Klinkern mit sehr hohen Chromdotierungen und gleichzeitig auch hohen Kaliumgehalten. Die in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse machen deutlich, daß zur Bildung des K_2CrO_4 und/oder $K_2Cr_2O_7$ von der Stöchiometrie her ein deutlicher Überschuß an Kalium vorliegen muß. Beispielsweise ist das stöchiometrische Verhältnis von Chrom zu Kalium in der Probe mit 300 ppm Chrom und 0,5 M.-% Kalium etwa 1/22 (Abdampfrate von Kalium nicht berücksichtigt). Dennoch wird durch eine weitere Erhöhung des Kaliumgehaltes noch eine weitere Erhöhung der prozentualen Auslaugung erreicht.

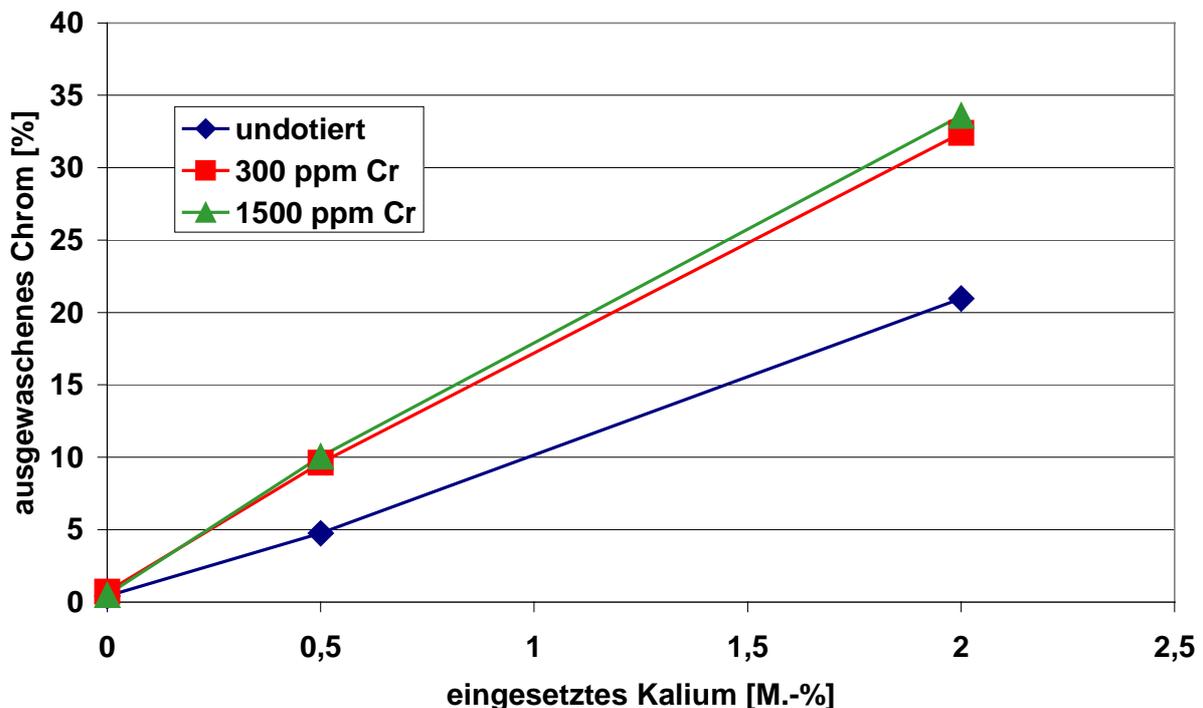


Abbildung 71: Abhängigkeit der prozentualen Chromauswaschung vom zudosierten Kaliumgehalt

Neben dem gezeigten Einfluß von Kalium auf die Auslaugbarkeit haben beispielsweise auch die Brennbedingungen einen Einfluß auf die Löslichkeit von Chrom. So kann nur unter oxidierenden Brennbedingungen leicht lösliches Cr(VI) entstehen (evtl. auch mittelbar aus Cr(IV) oder Cr(V), da diese in Wasser zu Cr(III) und Cr(VI) disproportionieren), unter reduzierenden Bedingungen liegt Chrom in erster Linie in der nahezu unlöslichen Oxidationsstufe (III) vor. Bei hohen pH-Werten, wie sie in Mörteln herrschen, fällt $Cr(OH)_3$

aus; dieses verhält sich zwar amphoter, wird jedoch unter Bedingungen, wie sie in normalen Zementmörteln auftreten, nicht angegriffen. Auch die Zugabe von Reduktionsmitteln zum Zement oder in das Anmachwasser vermag das leicht lösliche Cr(VI) in die schwerlösliche Form zu überführen. Der Einsatz von Eisen(II)-sulfat hat sich dabei in der Zementindustrie besonders bewährt und kann bei ausreichender Dosierung den Chromatgehalt in der Lösung (nach TRGS 613) auf unter 2 ppm vermindern.

7.3.5 Abhängigkeit der Nickelauswaschung vom Magnesiumgehalt

Da in allen Versuchen die Auswaschung und Auslaugung von Nickel praktisch vernachlässigbar gering war, sollte in einem Zusatzexperiment festgestellt werden, ob diese extrem geringe Löslichkeit (im alkalischen pH-Bereich) auch für andere Formen der Dotierung zutrifft. Gleichzeitig sollte auch untersucht werden, ob evtl. Magnesium die Löslichkeit von Nickel (durch die Bildung von MgNiO_2) verändert. Deshalb wurden Laborklinker (aus den reinen Grundstoffen CaCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3) mit und ohne MgCO_3 hergestellt. Die zudotierte Nickelverbindung sollte wasserlöslich sein, um möglichst ungünstige Randbedingungen zu schaffen. Leider verdampfen die meisten wasserlöslichen Nickelsalze bereits bei Temperaturen $< 1000\text{ }^\circ\text{C}$. Letztendlich wurde für die Versuche $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ausgewählt. Beim Erhitzen gibt diese Verbindung das Hydratwasser ab und sublimiert bereits bei $987\text{ }^\circ\text{C}$, bei höheren Temperaturen findet jedoch eine Zersetzung statt.

Die Praxisversuche mit unterschiedlich hoher Dotierung an $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ haben gezeigt, daß die sehr schnelle Aufheizung der Proben (der Tiegel mit 100 g Probe wurde direkt in den auf $1450\text{ }^\circ\text{C}$ vorgeheizten Kammerofen gestellt) zu einem quantitativen Verbleib in den Klinkern führt. Vermutlich zersetzt sich NiCl_2 bevor es aus dem Klinker entweichen kann.

Nach dem Brennen wurden die Klinker mit Sulfatträger versetzt und zu Zementen aufgemahlen. Diese Zemente wurden dann nach der üblichen Methode auf die Direktauslaugung von Nickel hin untersucht (siehe *Kapitel 7.2 Durchführung der Auslaugtests*).

Obwohl die Dotierungen bis hin zu extrem hohen Dotierungen von 25000 ppm Nickel reichten, waren in den Eluatn immer nur Spuren an Nickel festzustellen, die kaum über der Nachweisgrenze lagen. Es konnten keine Unterschiede zwischen Proben mit und ohne Magnesium festgestellt werden.

Die dargestellten Arbeiten machen deutlich, daß Nickel unabhängig davon, in welcher Form es in den Klinker eingebracht wird, durch den hohen pH-Wert in den Eluatn nicht aus dem Baustoffen herausgelöst wird.

7.3.6 Wärmeflußkalorimetrie

Um festzustellen, ob die gewählten Schwermetalldotierungen einen Einfluß auf die Hydratation der Zemente haben (was wiederum die Auslaugbarkeit beeinflussen könnte), wurden alle Zemente mit Hilfe der Wärmeflußkalorimetrie untersucht.

Mit Ausnahme des Zementes mit 5000 ppm Chrom lagen die Kurvenverläufe der Wärmeflußkalorimetrie im Bereich der Reproduzierbarkeit der Messung. Die Hydratationswärmeentwicklung des Zementes mit 5000 ppm Chrom war im Vergleich zur Nullprobe um ca. 2 h beschleunigt. Die Ergebnisse lassen darauf schließen, daß die Schwermetalldotierungen, bis auf eine Ausnahme, keinen Einfluß auf die Hydratation der Zemente hatten und somit eine gute Vergleichbarkeit mit undotierten Proben vorliegt.

7.3.7 Quecksilber-Druckporosimetrie

Die Untersuchung des Porengefüges mit Hilfe der Quecksilber-Druckporosimetrie sollte Aufschluß über mögliche Unterschiede in der Porenverteilung bei verschiedenen Proben geben. Da das Porengefüge einen großen Einfluß auf das Auslaugverhalten der Mörtel hat, ist die Ermittlung dieses Kennwertes für Vergleichsuntersuchungen sehr wichtig.

Die wichtigsten Kennwerte der Messungen sind in *Tabelle 48* (Anhang) zusammengefaßt. Die Unterschiede in der Porenverteilung der Mörtel sind nicht sehr groß. Sie ergeben sich in erster Linie durch die Verwendung unterschiedlicher Zemente. In *Abbildung 72* sind die Porenverteilungen der Nullproben dargestellt. Beim PZ-Mörtel verteilt sich der Großteil der Kapillarporen auf einen relativ engen Bereich von 0,01 – 0,10 µm, bei den HS- und WZ-Mörteln verteilen sich die Kapillarporen hingegen auf einen größeren Porenradienbereich. Die Unterschiede in der Porenverteilung bei Verwendung schwermetalldotierter Zemente ist in fast allen Fällen sehr gering. Nur bei der Verarbeitung des Zementes mit 5000 ppm Chrom kommt es zu einer meßbaren Veränderung der Porenstruktur. In *Abbildung 73* ist exemplarisch die Porenverteilung von drei PZ-Mörteln aufgetragen, darunter der Mörtel mit 5000 ppm Chrom, der die weitaus größten Veränderungen aufwies. Insgesamt sind die Unterschiede in der Porenstruktur so gering, daß sie keinen bedeutenden Einfluß auf die Auslaugung haben dürften, so daß die Porenverteilungen bei den Ergebnissen der Auslaugversuche nicht berücksichtigt werden müssen.

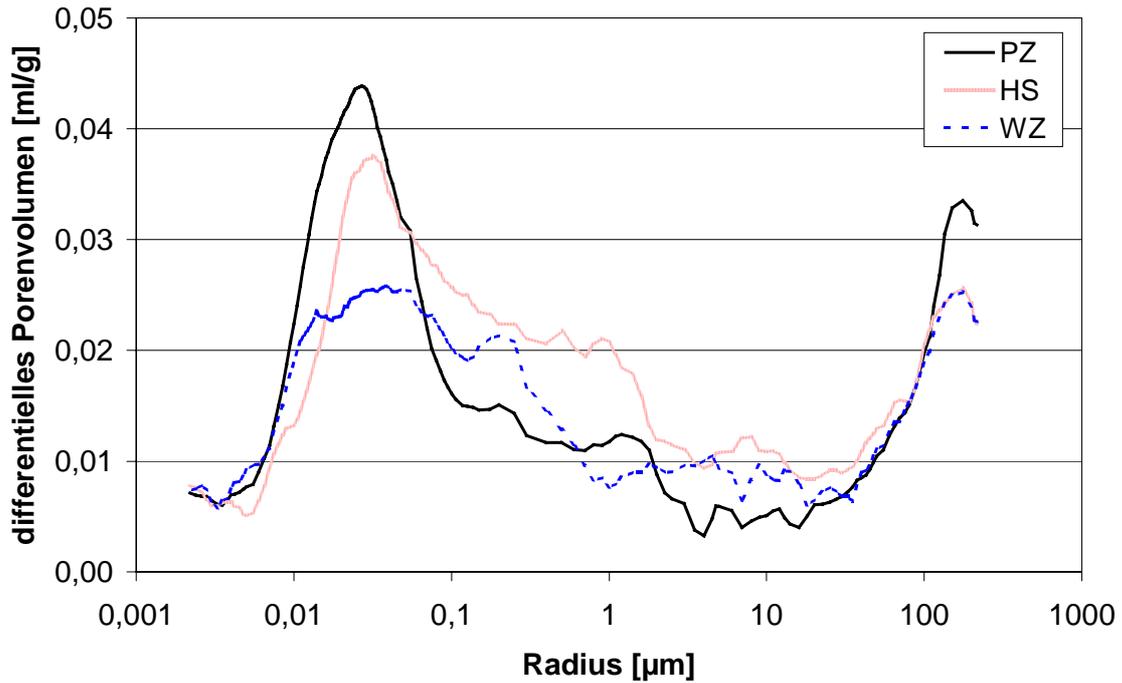


Abbildung 72: Porenverteilung der Nullproben

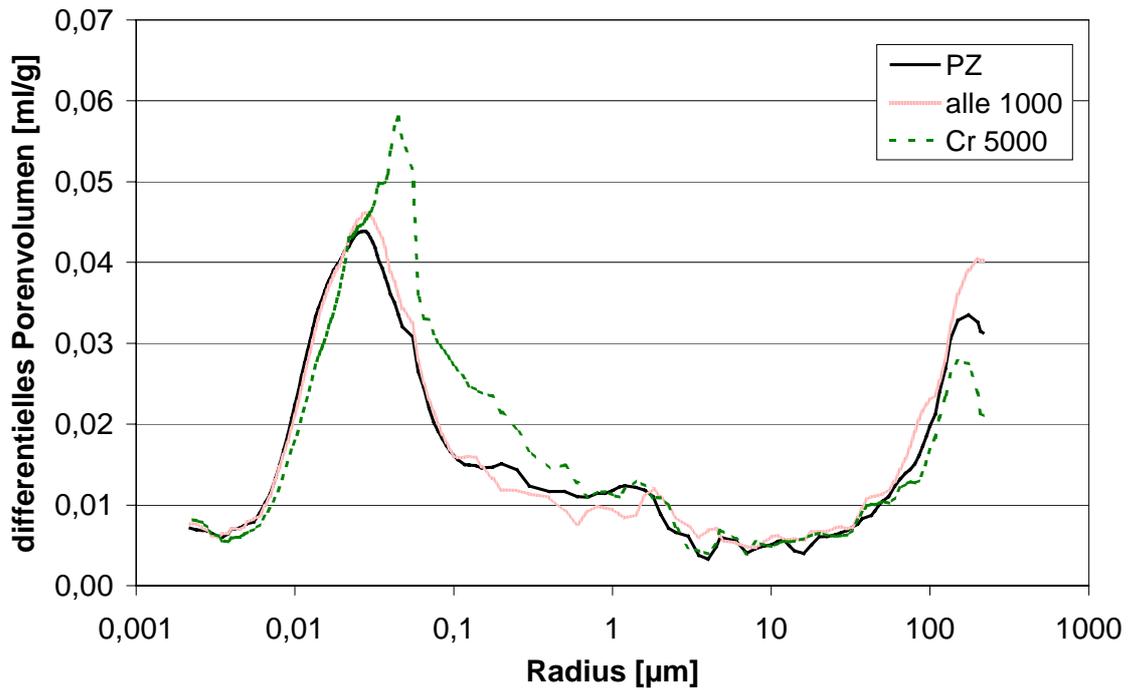


Abbildung 73: Porenverteilung einiger PZ-Proben

7.3.8 Röntgendiffraktometrie

Einige Eluate von hochdotierten Zementen wurden eingedampft und mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie untersucht. Erwartungsgemäß bestand der Großteil der Eindampfrückstände aus Ca(OH)_2 und CaCO_3 . Die Eindampfrückstände der chromhaltigen Proben waren gelb gefärbt und wiesen neben den Röntgen-Interferenzen von Ca(OH)_2 und CaCO_3 teilweise auch noch zusätzlich Interferenzen auf. Diese waren jedoch so schwach, daß sie nicht sicher zugeordnet werden konnten.

7.4 Zusammenfassung Auslaugung

Im Rahmen der Arbeit wurde die Auslaugbarkeit der Schwermetalle Chrom, Nickel und Zink aus dem Baustoff Zement und seinen Folgeprodukten untersucht. Die Auslaugbarkeit wurde dabei in den drei Gebrauchsphasen (Bauphase, Nutzungsphase sowie Abbruch- und Recyclingphase) untersucht. Da die äußeren Bedingungen während dieser drei Phasen sehr unterschiedlich sind, wurden drei verschiedene Auslaugverfahren ausgewählt, bei denen die äußeren Bedingungen der entsprechenden Phasen möglichst gut und einfach in Laborexperimenten simuliert werden können. Um aussagekräftige und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, wurden im Labormaßstab (unter kontrollierten Bedingungen) verschiedene Zemente aus drei Betriebsrohmehlen hergestellt. Vor dem Brennen wurden den Rohmehlmischungen teilweise Schwermetalle (in Form ihrer Oxide) zugemischt. Die Dotierungen lagen zwischen 200 und 5000 ppm. Mit Ausnahme der höchsten Schwermetalldotierungen findet durch diese Schwermetallzugabe keine Beeinflussung der Klinkerbildung und Zementhydratation statt, so daß auch die aus den Zementen hergestellten Mörtel einheitliche Eigenschaften aufweisen.

Aus Literaturdaten war bereits bekannt, daß die Löslichkeit von Chrom(VI) durch Zementsuspensionen kaum beeinflußt wird, die Löslichkeiten von Nickel und Zink jedoch in starkem Maße vom pH-Wert und der Anwesenheit anderer Ionen in der Zementsuspension abhängen.

Zur Untersuchung der Auslaugung während der Bauphase (auch als Auswaschung bezeichnet) wurde der zu untersuchende Zement 15 min in Wasser suspendiert und dann das abfiltrierte Eluat auf den Schwermetallgehalt hin untersucht. Dieser Test ist von Interesse, da es bei händischer Verarbeitung der Zemente zu allergischen Hautirritationen kommen kann, die auch schon durch geringe Spuren von Schwermetallen verursacht werden können (bekanntestes Beispiel ist die Chromatallergie). Die Analysendaten machen deutlich, daß auch bei extrem hohen Dotierungen von Nickel und Zink der Schwermetallgehalt dieser Elemente in den Eluaten am Rande der Nachweisgrenze liegt, bzw. häufig sogar darunter. Diese extrem geringe Löslichkeit dieser Schwermetalle ist in erster Linie auf den hohen pH-Wert der Lösung zurückzuführen, aber auch die Anwesenheit von Calcium- und anderen Ionen in der

Zementsuspension führt zu einer reduzierten Löslichkeit der Schwermetalle. Anders sieht es hingegen bei Chrom aus. Dieses wird sehr schnell aus den Klinkerphasen herausgewaschen und bleibt auch bei hohen pH-Werten in Lösung. Die 'Auswaschrates' des Chroms liegt beim normalen Portlandzement unabhängig vom Chromgehalt im Zement bei ca. 25 %. Deutlich abhängig ist die Auswaschrates jedoch von der Zementart. Beim HS-Zement lag die Auswaschrates nur bei ca. 2 % und beim Weißzement lag diese bei nur ca. 1%.

Die Versuche zur Auslaugung während der Nutzungsphase wurden mit einem Standtest durchgeführt, der von verschiedenen europäischen Instituten entwickelt wurde und voraussichtlich die Grundlage für geplante EU-Normen bilden wird. Die Prüfungen wurden an Normprismen aus Zementmörteln durchgeführt, zu deren Herstellung wieder die teilweise dotierten Zemente aus den drei Betriebsrohmehlen herangezogen wurden. Bei den Versuchen wurden die Normprismen in Wasser gelagert, das in bestimmten Intervallen gewechselt wurde. Die Proben wurden dann wieder auf den Schwermetallgehalt hin untersucht. Auch bei diesem Standtest liegen die gemessenen Konzentrationen an Nickel und Zink in den Eluaten fast immer unterhalb der Nachweisgrenze der Graphitrohr-AAS. Grund dafür ist einerseits vermutlich wiederum der hohe pH-Wert in den Porenlösungen und im Eluat, andererseits sind Nickel und Zink auch teilweise in die Hydratphasen eingebaut. Sogar bei den extrem hohen Schwermetallkonzentrationen von 5000 ppm im Zement waren nur unbedeutende Schwermetallgehalte in den Eluaten festzustellen. Die Messungen des Chromgehaltes zeigen hingegen wieder, daß dieses Element deutlich besser löslich ist. Die Bestimmung der Schwermetallkonzentration zu verschiedenen Zeitpunkten bestätigt weitgehend die in der Literatur beschriebene Diffusionskontrolle der Auslaugung im Standtest. Nach 56 Tagen liegt die durchschnittliche Auslaugung von Chrom aus den Normprismen deutlich < 1%, und es sind keine Abhängigkeiten von der Zementzusammensetzung festzustellen (Differenzen, die aus unterschiedlichen Gefügestrukturen resultieren, wurden in dieser Studie nicht erfaßt). Unter der Voraussetzung, daß sich der Auslaugmechanismus im Laufe der Zeit nicht verändert, ergeben Hochrechnungen nach 10 Jahren eine Auslaugrate für Chrom von < 3 %. Diese Daten verdeutlichen, daß nach dem sogenannten 'wash off' zwar eine Auslaugung von Chrom stattfindet, diese jedoch bei natürlichen oder nur leicht erhöhten Chromgehalten auf lange Sicht ohne größere Bedeutung ist.

Die Versuche zur Auslaugung in der Abbruch- und Recyclingphase wurden nach dem DEV-S4-Verfahren (DIN 38414) durchgeführt. Dabei wird das gebrochene Probengut (< 10 mm) 24 Stunden lang mit Wasser geschüttelt und dann wiederum das Eluat auf die Schwermetalle hin untersucht. Die Ergebnisse ähneln denen des Standtests. Die Gehalte an Nickel und Zink in den Eluaten sind wiederum sogar bei extremen Dotierungen sehr gering. Die durchschnittliche Chromauslaugung bei PZ-Mörteln liegt unabhängig vom Absolutgehalt an Chrom bei 2,6 %, und auch die Auslaugrate bei den beiden anderen Zementen liegt in ähnlicher Höhe. Die Zementzusammensetzung hat also auch hier keinen deutlichen Einfluß auf den Grad der Schwermetallauslaugung. Auch wenn in der Praxis solch extrem ungünstige

Umstände während des Abbruchs und Recyclings herrschen sollten, so gehen bei der Verwendung von Zementen mit normalen oder nur leicht erhöhten Schwermetallgehalten keinerlei Gefahren für die Umwelt aus.

Nach den Versuchen zur direkten Auslaugung der Zemente lag der Verdacht nahe, daß die Chromauswaschung in starkem Maße durch den Kaliumgehalt der Zemente beeinflusst wird. Da sich die Zemente jedoch nicht nur in ihren Kaliumgehalten, sondern auch sehr stark in der Zusammensetzung der Haupt- und Nebenbestandteile unterschieden, mußte diese Vermutung durch zusätzliche Untersuchungen belegt werden. Dazu wurden Zemente aus Reinchemikalien mit verschiedenen Gehalten an Kalium und Chrom hergestellt. Die Auslaugung der Zement zeigte einen linearen Zusammenhang zwischen dem Kaliumgehalt im Zement und der Auswaschung des Chroms. Bei Zementen ohne Kalium lag die Auswaschung von Chrom < 1 %. Bei Zementen bei deren Herstellung ca. 2 M.-% Kalium (als K_2SO_4) zugesetzt wurden, stieg die Auswaschung auf über 30 %. In ergänzenden Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, daß es für die Auswaschung von Nickel aus dem Zement ohne Bedeutung ist, ob Nickel als Oxid oder in Form des wasserlöslichen $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ zum Rohmehl zudosiert wird.

Fazit: Die Untersuchungen haben gezeigt, daß bei den Schwermetallen Nickel und Zink die natürlichen Gehalte im Zement, aber auch Gehalte die um ein Vielfaches höher liegen, unter normalen Umweltbedingungen keinerlei Gefahren für die Umwelt darstellen. Die Freisetzung von Chrom hängt hingegen sehr stark vom absoluten Chromgehalt im Zement ab. Die Freisetzung von Chrom bei der Zementverarbeitung hängt weiterhin davon ab, wie hoch der Kaliumgehalt im Zement ist. Alkaliarme Zemente sind hier von Vorteil. Die Verwendung von Zementen mit natürlichen Chromgehalten dürfte hinsichtlich der Auslaugung von daraus hergestellten Baustoffen unproblematisch sein, eine deutlich Erhöhung des Chromgehaltes sollte jedoch vermieden werden.

8 Zusammenfassung

Zemente enthalten neben den Haupt- und Nebenbestandteilen (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , SO_3 , K_2O etc.), welche die grundlegenden Eigenschaften des Bindemittels bestimmen, auch Spurenbestandteile (meist Schwermetalloxide). Durch rohstoffbedingte Schwankungen und vermehrten Einsatz alternativer Brennstoffe kann es zu zeitlich und/oder örtlich erhöhten Gehalten an Spurenbestandteilen kommen. Ziel dieser Arbeit war es, mögliche Auswirkungen einiger Schwermetalle auf Klinker und dessen Folgeprodukte zu untersuchen.

Da die Wirkung der Schwermetalle in den verschiedenen Phasen von der Klinkerherstellung bis zum Recycling des Baustoffes sehr unterschiedlich sein kann, wurde die Arbeit zur systematischen Behandlung in drei Teilbereiche gegliedert.

- **Reine Klinkerphasen:** Einflüsse von Schwermetallen auf reine Klinkerphasen definierter Zusammensetzung (Untersuchung der Brennprozesse, des Fremdioneneinbaus und der Hydratationseigenschaften der aufgemahlten reinen Klinkerphasen)
- **Klinker und Zement:** Einflüsse von Schwermetallen auf Klinker/Zement aus verschiedenen Betriebsrohmehlen (Untersuchung der Brennprozesse von Klinkern, des Fremdioneneinbaus und der Hydratationseigenschaften von daraus hergestellten Zementen)
- **Auslaugung:** Auslaugung von Schwermetallen aus Zementen und daraus hergestellten Mörteln.

Die Arbeit konzentriert sich dabei auf die Schwermetalle Chrom, Nickel und Zink. Um meßbare Effekte erzielen und klare Aussagen treffen zu können, wurden die Dotierungen zum Teil um ein Vielfaches höher gewählt als die üblichen Schwermetallgehalte von ca. 50 ppm bei Chrom und Nickel und ca. 200 ppm bei Zink.

Reine Klinkerphasen

Es wurde der Einfluß der Schwermetalloxide auf Stabilität, Modifikation und Reaktivität der Phasen C_3S , C_3A und C_4AF untersucht. Neben reinen Phasen wurden auch schwermetallhaltige Phasen hergestellt, denen die Schwermetalle in Konzentrationen von 200, 1000, 5000 und 25000 ppm (teilweise bis 50000 ppm, jeweils auf das Metall bezogen) zudotiert wurden.

Mit Ausnahme eines 25 %-igen Abdampfverlustes von Zink aus C_3S verblieben die Schwermetalle vollständig in den Klinkerphasen. Nennenswerte Veränderungen des Freikalkgehaltes bei steigender Schwermetalldotierung waren nur bei den C_3S -Proben festzustellen. Bei 25000 ppm Nickel und Zink stieg der Freikalkgehalt langsam von 0,33 M.-% bis auf 1,2 bzw. 1,8 M.-% an, bei Chrom verminderte er sich zunächst (auf ca. 0,1 M.-% bei 1000 und 5000 ppm Chrom) und stieg dann bis auf 4,1 M.-% (bei 25000 ppm Chrom). Mittels Röntgendiffraktometrie ließen sich bei hohen Dotierungen mit allen Schwermetallen Modifikationsänderungen im C_3S nachweisen. Bei 25000 ppm Chrom kommt es sogar zu einer Behinderung der Alitbildung und einem stark erhöhten

Freikalkgehalt. Die Phasen C_3A und C_4AF ändern auch bei sehr hohen Schwermetalldotierungen ihre Modifikation nicht, dafür kommt es teilweise zu Phasenneubildungen. In einigen Fällen lassen sich chromhaltige Verbindungen identifizieren ($Ca_4Al_6O_{12}CrO_4$, $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$), meist sind die Konzentrationen für einen sicheren Nachweis jedoch zu gering.

Mit der Wärmeflußkalorimetrie lassen sich Einflüsse der Schwermetalle auf die frühe Hydratationskinetik feststellen. Deutliche Unterschiede ergeben sich nur bei Schwermetalldotierungen > 5000 ppm, bei Gehalten < 1000 ppm lassen sich generell keine Unterschiede zu den reinen Phasen feststellen. Chrom hat bei 25000 ppm eine stark beschleunigende Wirkung auf die C_3S -Hydratation, die leicht beschleunigende Wirkung des Nickels ist zumindest teilweise auf den erhöhten Gehalt an Freikalk zurückzuführen. Zink wirkt verzögernd. Bei C_3A wirken 25000 ppm Chrom und Zink verzögernd, bei geringeren Konzentrationen gibt es kaum Einflüsse. Chrom unterdrückt die Hydratation von C_4AF bei 25000 ppm fast vollständig, bei geringeren Konzentrationen nimmt dieser Einfluß jedoch rasch ab. Die anderen Metalle haben auch bei hohen Konzentrationen nahezu keinen Einfluß. Bei hydratisierten C_3S -Proben waren die Schwermetalle in den C-S-H-Phasen aufkonzentriert, der Schwermetallgehalt im Portlandit lag nahe der Nachweisgrenze. Gut kristallisierte Bereiche des Portlandits und der C-S-H-Phasen sind bei den Proben mit hohem Nickel- oder Chromgehalten kleiner als in der Nullprobe, bei den zinkhaltigen Proben sind sie etwas größer. Mit dem REM ist zu erkennen, daß sich die Morphologie des hydratisierten C_3A mit hohem Chromgehalt stark ändert (Plättchen und Oktaeder), bei Nickel und Zink ändert sich diese gegenüber der undotierten Probe prinzipiell nicht (Ikositetraeder und vereinzelt Plättchen). Im Hydratationsprodukt mit Zink tritt eine Verbindung auf, die vermutlich die Zusammensetzung $Ca[Zn(OH)_3]_2 \cdot 2 H_2O$ hat.

Klinker und Zement

Für die Untersuchungen wurden drei unterschiedliche Betriebsrohmehle (Standard-Portlandzement = PZ, HS-Zement = HS und Weißzement = WZ) für die Zementherstellung verwendet. Den Rohmehlen wurden die Schwermetalloxide zudotiert (200, 1000, 5000 und 25000 ppm auf das Metall bezogen), anschließend granuliert, im Laborofen gebrannt und unter Zusatz von Sulfatträger zu Zementen gleicher Feinheit gemahlen.

Wichtigstes Ergebnis bei den Untersuchungen an den Klinkern ist, daß Schwermetallgehalte bis 1000 ppm keinen signifikanten Einfluß auf die Phasengehalte der Zemente ausüben. Auch bei 5000 ppm waren nur geringe Einflüsse zu messen. Für die Praxis der Zementherstellung bedeutet dies, daß auch deutlich erhöhte Schwermetallkonzentrationen weder einen positiven noch einen negativen Einfluß auf die Zementherstellung haben.

Bei hohen Dotierungen von 25000 ppm ergeben sich verschiedene Einflüsse auf den Klinker. Am stärksten wirken sich hohe Gehalte an Chrom aus, das bevorzugt in Belit und in geringerem Umfang auch in Alit eingebaut wird. Dadurch kommt es bei 25000 ppm zu einer

Verschiebung der Phasengehalte von Alit zum Belit und Freikalk, die um so stärker ausfällt, je höher der Alitgehalt und je niedriger der Belitgehalt in der Nullprobe ist. Bei Klinkern mit hohem Kaliumgehalt wurden außerdem K_2CrO_4 und/oder $K_2Cr_2O_7$ gebildet. Nickel hat auch in hoher Konzentration kaum Einfluß auf die Gehalte der Hauptklinkerphasen. Abweichungen in der Zusammensetzung der Klinker kommen durch die Bildung von $MgNiO_2$ zustande, die zu einer Verminderung des Magnesiumgehaltes in den anderen Phasen führt. Zink wird in die Aluminatphase und etwas weniger gut in die Ferratphase eingebaut, wobei sich neue, nichtstöchiometrische Phasen bilden, die reich an Aluminium und Zink sind. Abhängig vom Klinkertyp bewirkt Zink einen leichten Rückgang des Freikalkgehaltes und gleichzeitig einen höheren Gehalt an Alit. Die Quecksilber-Druckporosimetrie zeigt bei 25000 ppm Chrom eine deutlich erhöhte Porosität im Porenbereich zwischen 3 und 30 μm , bei 25000 ppm Zink ist die Porosität in diesem Bereich geringer. Diese Unterschiede sind vermutlich auf eine Beeinflussung der Viskosität bei hoher Dotierung und damit auf ein verändertes Sinterverhalten zurückzuführen.

Wie schon bei den reinen Phasen konnte bei den Hydratationsuntersuchungen der Zemente bei keiner Schwermetalldotierung bis zu 1000 ppm eine Veränderung festgestellt werden. Auch bei 5000 ppm sind die Einflüsse nur sehr gering, und es kommt durch die drei Schwermetalle in der Frühphase der Hydratation zu einer leichten Beschleunigung, was vermutlich auf eine erhöhte Anzahl von Gitterstörungen im Alit zurückzuführen ist. Bei 25000 ppm führt Chrom zu einer Beschleunigung der Hydratation, Nickel verhält sich neutral und Zink bewirkt eine starke Verzögerung, die auf eine passivierende Schicht auf den Zementpartikeln zurückzuführen ist. Die Verbindung $MgNiO_2$ wird während der Hydratation im Untersuchungszeitraum nicht angegriffen. Ein wichtiges Ergebnis ist der gegenüber dem Portlandit bevorzugte Einbau der Schwermetalle in die C-S-H-Phasen, der zu einer festen Einbindung führt. Eine feste Einbindung ist von großer Bedeutung für eine geringe Auslaugbarkeit von Schwermetallen.

Bei den physikalischen Untersuchungen kommt es zu einer guten Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Biegezug- und Druckfestigkeit sowie dem dyn. E-Modul. Schwermetallgehalte bis 1000 ppm haben keinen Einfluß auf die Festigkeit. Bis auf die Ausnahme der chromhaltigen PZ-Probe kommt es durch die Dotierung mit 5000 ppm Schwermetall tendenziell zu einer Festigkeitssteigerung. 25000 ppm Chrom führen immer zu einem Festigkeitsverlust, was auf den hohen Freikalkgehalt und den verminderten Alitgehalt zurückzuführen ist. Nickel verhält sich bei dieser Konzentration unterschiedlich, und Zink führt, abgesehen von der Festigkeit nach einem Tag, zu höheren Festigkeiten.

Auslaugung

Im Rahmen der Arbeit wurde die Auslaugbarkeit der Schwermetalle aus dem Baustoff Zement und seinen Folgeprodukten nach drei Verfahren untersucht. Dazu wurden Zemente aus drei verschiedenen Betriebsrohmehlen (PZ, HS und WZ) verwendet, denen vor dem Brennen Schwermetalloxide in unterschiedlicher Konzentration zudosiert wurden (200 bis 5000 ppm bezogen auf das Metall). Die Schwermetallanalytik erfolgte mit Hilfe der Graphitrohr-AAS.

Die Untersuchung zur Auslaugung während der Bauphase (auch als **Auswaschung** bezeichnet) ergaben, daß auch bei extrem hohen Dotierungen von Nickel und Zink die Konzentration dieser Elemente in den Eluaten im Bereich der Nachweisgrenze liegen. Diese extrem geringe Löslichkeit wird zum einen durch den hohen pH-Wert verursacht, zum anderen durch die hohe Konzentration unterschiedlicher Ionen in der Porenlösung. Chrom dagegen wird sehr schnell aus dem Zement ausgewaschen und bleibt auch bei hohen pH-Werten in Lösung. Der ausgewaschene Anteil der zugesetzten Chrommenge hängt von der Zementzusammensetzung ab und nicht vom absoluten Chromgehalt. Beim untersuchten Portlandzement lag sie bei der angewandten Prüfmethode bei 25 %, beim HS-Zement bei 2 % und beim Weißzement bei 1 %. Durch zusätzliche Untersuchungen an Laborklinkern mit erhöhten Kalium- und Chromdotierungen konnte nachgewiesen werden, daß die Chromauswaschung (bei gleichem Chromgehalt im Zement und sonst vergleichbaren Randbedingungen) linear mit dem zudosierten Kaliumgehalt ansteigt.

Der durchgeführte **Standtest**, der voraussichtlich die Grundlage einer geplanten EU-Norm bildet, wurde zur Simulation der Nutzungsphase des Baustoffes durchgeführt. Nach der Wasserlagerung der Normprismen lagen die Konzentrationen für Nickel und Zink in den Eluaten fast immer unterhalb der Nachweisgrenze. Sogar bei 5000 ppm Schwermetall waren die Schwermetallgehalte in den Eluaten nur unbedeutend, was zum einen auf den hohen pH-Wert in der Lösung und zum anderen vermutlich auf die Einbindung in die C-S-H-Phasen zurückzuführen ist. Die Bestimmung des Chromgehaltes in den Eluaten zeigt hingegen wieder, daß dieses Element deutlich besser löslich ist. Bei den Arbeiten wurde eine Diffusionskontrolle der Auslaugung bestätigt. Die Auslaugung von Chrom aus Normprismen liegt nach 56 Tagen < 1 % und ist dabei weitgehend unabhängig von der Zementzusammensetzung. Falls sich der Auslaugmechanismus im Laufe der Zeit nicht verändert, ergeben Hochrechnungen nach 10 Jahren eine Auslaugrate von < 3 %.

Die Auslaugung nach dem **DEV-S4 Verfahren** diente zur Simulation der Abbruch- und Recyclingphase und eingeschränkt auch als Verfügbarkeitstest. Wiederum sind die Gehalte an Nickel und Zink in den Eluaten auch bei extremer Dotierung sehr gering. Die durchschnittliche Auslaugrate des Chroms aus den PZ-Mörteln liegt unabhängig vom Absolutgehalt bei 2,6 %, und auch die Auslaugrate bei den HS- und Weißzement-Mörteln liegt in ähnlicher Höhe.

Fazit

Die durchgeführten Arbeiten haben gezeigt, daß die Schwermetalle Chrom, Nickel und Zink Veränderungen bei der Herstellung der reinen Klinkerphasen bzw. Klinker verursachen können und Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit der Bindemittel bei der Hydratation haben. Entscheidend ist jedoch, daß diese Einflüsse erst ab einer Konzentration nachweisbar sind, die um ein Vielfaches höher liegen als die natürlichen Konzentrationen dieser Schwermetalle. Bei der Auslaugung hat sich gezeigt, daß Nickel und Zink auch bei erhöhter Konzentration unter üblichen Umweltbedingungen nur in unbedeutendem Maße ausgelaugt werden. Chrom wird hingegen deutlich leichter ausgelaugt. Die Konzentrationen in den Eluaten steigt dabei proportional mit dem Gesamtgehalt an Chrom. Bei natürlichen oder nur leicht erhöhten Chromgehalten sind jedoch keine negativen Auswirkungen für die Umwelt zu erwarten.

9 Literaturverzeichnis

- Akatsu 1968 Akatsu, K.; Ikawa, K.; Meada, K.
Some effects of zinc oxide in the raw mix on the portland cement and clinker, Review of the 22nd general meeting of the Chemical Association of Japan, Tokyo, 1968, S. 40-43.
- Arliguie 1990 Arliguie, G.; Grandet, J.
Influence de la composition d'un ciment portland sur son hydratation en presence de zink, Cement and Concrete Research, 20, 1990, S. 517-524.
- Balasoiu 1994 Balasoiu, H.; Teoreanu, I.
Changes in composition of major phases in portland cement clinker induced by microaddition of Cr₂O₃, MnO₂, and TiO₂, Revue Roumaine de Chimie, 39, 1994, S. 899- 907.
- Barnes 1983 Barnes, P. (Hrsg.)
Structure and Performance of Cements, Applied Science Publishers, Barking, 1983.
- Bhatty 1993 Bhatty, J. I.
Chromium in portland cement, Literature review, Portland Cement Association (PCA), Research and Development Information, 1993
- Bigaré 1967 Bigaré, M; Guinier, A.; Mazières, C.; Regourd, M.; Yannaquis, N.; Eysel, W.; Hahn, Th.; Woermann, E.
Polymorphism of tricalcium silicate and its solid solutions, Journal of The American Ceramic Society, 50, 1967, S. 609-619.
- Boikova 1968 Boikova, A. I.
The effects of chromium oxide on the structural informations in tricalcium silicate, 5th International Symposium on the Chemistry of Cement and Concrete, Suppl. Paper I, 1968, S. 234.
- Boikova 1978 Boikova, A. I.; Degen, M. G.; Paramonava, V.A.; Sud'ina, V.V.;
Defects and hydration activity of tricalcium silicate - zinc oxide solutions (Russ.), Tsement (Cement), 5, 1978, S. 3-5.
- Boikova 1986 Boikova, A. I.
Chemical composition of raw materials as the main factor responsible for the composition, structures and properties of clinker phases, Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement, 1986, Vol. I, S. 19-33.
- Bolio-Arceo 1998 Bolio-Arceo, H.; Glasser, F. P.
Zinc oxide in cement clinkering: part 1. Systems CaO-ZnO-Al₂O₃

- and CaO-ZnO-Fe₂O₃, *Advances in Cement Research*, 10, 1998, S. 25-32.
- Bordoloi 1998 Bordoloi, D.; Baruah, A. Ch.; Barkakati, P.; Borthakur, P. Ch.
Influence of ZnO on clinkerization and properties of VSK cement, *Cement and Concrete Research*, 28, 1998, S. 329-333.
- Breitenbücher 1992 Breitenbücher, R.
Auslaugbarkeit von Beton - Prüfverfahren und Wertung von Versuchungsergebnissen, *Beton- und Stahlbetonbau*, 89, 1994, S. 237-243.
- Breitenbücher 1992 Breitenbücher, R.; Springenschmid, R.; Dorner, H. W.; Handke, D.
Verringerung der chemischen Auslaugungen aus Spritzbetonauskleidungen zum Schutz von Tunneldränagen und Umwelt, *Berichte aus dem Baustoffinstitut*, Nr. 2, 1992, S. A87-A90.
- Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BbodSchV) 1999, vom 12 Juli 1999
Bundesgesetzblatt Jahrgang 1999 Teil I Nr. 36, S. 1554.
- Butt 1968 Butt, Yu, M.; Timashev, V.V.; Malozhon, L.I.
Crystallization of minerals in clinkers containing chromium oxide, transl. from: *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, 4, 1968, S. 431-435.
- Butt 1969 Butt, Yu, M.; Timashev, V.V.; Malozhon, L.I.
The Crystallization of compounds in the presence of Cr₂O₃, P₂O₅ or SO₃ and the properties of the resultant cement, 5th ISCC, Suppl. Paper I-136, 1969, S. 340-347.
- BUWAL 1997 Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL), (Hrsg.)
Abfallentsorgung in Zementwerken (Thesenpapier), *Umwelt-Materialien* Nr. 70, Abfälle, Bern, 1997.
- Cioffi 1993 Cioffi, R.; De Vito, B.; Palumbo, F.
Building Materials: A study on the kinetics of toxic metals release, *Materials Engineering*, 4, 1993, S. 379-386.
- De Groot 1997 de Groot, G. J.; Hohberg, I.; Lamers, F. J. M.; Van der Veen, A. M. H.; Wassing, W.; Quevauviller, Ph.
Development of a leaching method for the determination of the environmental quality of concrete, bcr information, European Commission, EUR 17869 EN, Brüssel, 1997.
- Ehrenberg 1998 Ehrenberg, A.; Bialucha, R.; Geiseler, J.
Ökologische Eigenschaften von Hochofenzement, Lebensphase Nutzung: Auslaugung und Radioaktivität; *Beton-Information*, 38, 1998, S. 3-19.

- Fierens 1963 Fierens, P.; Verhaegen, J.P.
Structure and reactivity of chromium-doped tricalcium silicate, *Journal of The American Ceramic Society*, 55, 1972, S. 309-312.
- Franke 1941 Franke, B.
Bestimmung von Calciumoxid und Calciumhydroxid neben wasserfreiem und wasserhaltigem Calciumsilikat, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 241, 1941, S. 180-184.
- Frias 1991 Frias, M.; Sanchez de Rojas, M. I.; Luxan, M. P.; Garcia, N.
Determination of specific surface area by the laser diffraction technique – Comparison with the blaine permeability method, *Cement and Concrete Research*, 21, 1991, S. 709-717.
- Fuhr 1994 Fuhr, C
Belitreiche Zemente – Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit und Anwendbarkeit in der Praxis, Dissertation, Siegen 1994.
- Gauglhofer 1984 Gauglhofer, J.
Chrom, Metalle in der Umwelt - Verteilung, Analytik und biologische Relevanz, Hrsg. Merian, E., Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 409-424.
- Gesetz zum Schutz des Bodens 1998, vom 17. März 1998
Bundesgesetzblatt 1998 Teil I Nr. 16, S. 502.
- Ghose 1979 Ghose, A.; Barnes, P.
Electron microprobe analysis of portland cement clinkers, *Cement and Concrete Research*, 9, 1979, S. 747-755.
- Glasser 1958 Glasser, F. P.; Osborn, E. F.
Phase equilibrium studies in the system $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$; *Journal of The American Ceramic Society*, 41, 1958, S. 358-367.
- Glasser 1998 Glasser, F. P.
The burning of portland cement, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*; Hrsg. Hewlett, P. C., Arnold, London, 1998, S. 194-240.
- Guangllang 1992 Guangllang, X.; Wenxi, H.; Zhongyuan, L.; Guangren, Q.
The effect of ZnO on burning of portland cement clinker in rapid heating-up burning, 9th International Congress on the Chemistry of Cement, 1992, S. 372-378.
- Hahn 1969 Hahn, Th.; Eysel, W.; Woermann, E.
Crystal chemistry of tricalcium silicate solid solutions, *Proceedings of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement*, 1969, S. 61-66.
- Harrison 1985 Harrison, A. M.; Taylor, H. F. M.
Electron-optical analysis of the phases in a portland cement clinker,

- with some observations on the calculation on quantitative phase composition, *Cement and Concrete Research*, 15, 1985, S. 775-780.
- Henkin 1984 Henkin, R. J.
Zink, Metalle in der Umwelt - Verteilung, Analytik und biologische Relevanz, Hrsg. Merian, E., Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 597-629.
- Henning 1997 Henning, O; Knöfel, D.
Bauchemie: Eine Einführung für Bauingenieure und Architekten, Verlag für Bauwesen, Berlin, 1997.
- Herrera 1992 Herrera, E.; Tittlebaum, M.; Cartledge, F.; Eaton, H.
Evaluation of the leaching properties of solidified heavy metal wastes, *Journal of the Environmental Science Health*, A27, 1992, S. 999-1005.
- Heuer 1984 Heuer, M.; Leschonski, K.
Erfahrungen mit einem neuen Gerät zur Messung von Partikelgrößenverteilungen aus Beugungsspektren, Preprints zum 3. Europäischen Symposium Partikelmeßtechnik, Nürnberg, 8.-11. Mai, 1984, Nürnberg, S. 515-538.
- Hewlett 1998 Hewlett, P. C. (Hrsg.)
Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Arnold, London, 1998.
- Hillier 1999 Hillier, S.R.; Sangha, C.M.; Plunkett, B.A.; Walden, P.J.
Long-term leaching of toxic trace metals from Portland cement concrete, *Cem. Concr. Res.*, 29, 1999, S. 515-521.
- Hills 1993 Hills, C. D.; Sollars, C. J.; Perry, R.
Ordinary portland cement based solidification of toxic wastes: The role of OPC reviewed, *Cement and Concrete Research*, 23, 1993, S. 196-212.
- Hohberg 1996 Hohberg, I.; Müller, C.; Schießl, P.; Volland, G.
Umweltverträglichkeit zementgebundener Baustoffe, Sachstandsbericht, Deutscher Ausschuß für Stahlbeton – Heft 458, Beuth Verlag, Berlin, 1996.
- Hornain 1972 Hornain, H.
Sur la répartition des éléments de transition et leur influence sur quelques propriétés du clinker et du ciment, *Revue des Matériaux de Construction* No 671-672, 1972, S. 203-218.
- Imlach 1975 Imlach, J. A.
Assessment of the role of chromium in portland cement manufacture, *Ceramic Bulletin*, 54, 1975, S. 519-522.

- Ivey 1992 Ivey, D. G.; Mikula, R. J.; Lam, W. W.; Neuwirth, M.; Conrad D. J.; Heimann, R. B.
Heavy metall containment in alite, Cement Industry Solutions to Waste Management, 1, 1992, S. 271-288.
- Jackson 1998 Jackson, P. J.
Portland cement: Classification and manufacture, Lea's Chemistry of Cement and Concrete; Hrsg. Hewlett, P. C., Arnold, London, 1998, S. 25-94.
- Jawed 1983 Jawed, I.; Skalny, J.; Young, J. F.
Hydration of portland cement, Structure and Performance of Cements, (Hrsg.) Barnes, P., Applied Science Publishers, Barking, 1983, S. 237-317.
- Jeffery 1952 Jeffery, J. W.
The Crystal Structure of Tricalcium Silicate, Acta Crystallographica, 5, 1952, S. 26-35.
- Johansen 1972 Johansen, V.
Solid solutions of chromium in Ca_3SiO_5 , Cement and Concrete Research, 2, 1972, S. 33-42.
- Kakali 1995 Kakali, G.; Parissakis, G.
Investigation of the effect of Zn oxide on the formation of portland cement clinker, Cement and Concrete Research, 25, 1995, S. 79-85.
- Kakali 1998 Kagali, G.; Tsivilis, S.; Tsialtas, A.
Hydration of ordinary portland cements made from raw mix containing transition element oxides, Cement and Concrete Research, 28, 1998, S. 335-340.
- Knöfel 1978 Knöfel, D.
Beeinflussung einiger Eigenschaften des Portlandzementklinkers und des Portlandzementes durch ZnO und ZnS, Zement-Kalk-Gips, 31, 1978, S. 157-161.
- Koenne 1961 Koenne, W.
Erstarrungsstörungen durch Metalloxyde, Zement-Kalk-Gips, 14, 1961, S. 158-160.
- Kottas 1964 Kottas, H.
Das Resonanzverfahren zur Messung mechanischer Schwingungen und Materialeigenschaften, Zeitschrift für Instrumentenkunde, 72, 1964, S. 65-70.
- Lawrence 1998 Lawrence, C. D.
The constitution and specification of portland cements, Lea's

- Chemistry of Cement and Concrete; Hrsg. Hewlett, P. C., Arnold, London, 1998, S. 131-191.
- Lieber 1967 Lieber, W.
Einfluß von Zinkoxyd auf das Erstarren und Erhärten von Portlandzementen, Zement-Kalk-Gips, 20, 1967, S. 91-95.
- Lieber 1969a Lieber, W.; Gebauer, J.
Einbau von Zink in Calciumsilicathydrate, Zement-Kalk-Gips, 22, 1969, S. 161-164.
- Lieber 1969b Lieber, W.
The influence of lead and zinc compounds on the hydration of portland cement, 5th ISCC, 1969, Paper II-22 S. 444-454.
- Locher 1976 Locher, F. W.; Richartz, W.; Sprung, S.
Erstarren von Zement, Teil I: Reaktionen und Gefügeentwicklung, Zement-Kalk-Gips, 29, 1976, S. 435-442.
- Locher 1980 Locher, F. W.; Richartz, W.; Sprung, S.
Erstarren von Zement, Teil II: Einfluß des Calciumsulfatzusatzes, Zement-Kalk-Gips, 33, 1980, S. 271-277.
- Locher 1982 Locher, F. W.; Richartz, W.; Sprung, S., Sylla, H.-M.
Erstarren von Zement, Teil II: Einfluß des Calciumsulfatzusatzes, Zement-Kalk-Gips, 35, 1982, S. 669-676.
- Lopez 1998 Lopez, P.; Bolio-Arceo, H.
Effect of large intakes of nickel in the mineralogical composition of clinker, Proceedings of the 20th International Conference on Cement Microscopy, 1998, S. 8-17.
- Macphee 1998 Macphee, D.E.; Lachowski, E.E.
Cement Components and their phase relations, Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Hrsg. Hewlett, P. C., Arnold, London, 1998, S. 131-191.
- Malozon 1971 Malozon, L.I.; Butt, Yu. M.; Timashev, V.V.
Properties of cements prepared from chromium containing raw meal, (Russ.), Tr. Mosk. Khim.-Tekhnol. Inst., 68, 1971, S. 160-163.
- Märten 1995 Märten, A.
Phasenanalyse an Portlandzementklinkern mit elektronischer Bildanalyse, Dissertation, Verlag Shaker, Aachen, 1995.
- Merian 1984 Merian, E. (Hrsg.)
Metalle in der Umwelt - Verteilung, Analytik und biologische Relevanz, Verlag Chemie, Weinheim, 1984.

- Möller 1995 Möller, H.
Standardless quantitative phase analysis of Portland cement clinkers, *World Cement*, 26, 1995, S. 75-84
- Moir 1992 Moir, G. K.; Glasser, F. P.
Mineralisers, modifiers and activators in the clinkering process, *Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cements*, 1992, S. 125-152.
- Mtschedlow-Petrossian 1974 Mtschedlow-Petrossian, O. P.; Stschotkiana, T. J.,
Jerschow, L. D., Starominskaja, P. A.
Untersuchung der Rolle geringer Fremdoxidgehalte im Trikalziumsilikat, *Silikattechnik*, 25, 1974, S. 55-58.
- Murat 1996a Murat, M.; Sorrentino, F.
Effect of large intakes of Cd, Pb, Cr, Zn to cement raw meal on the mineralogical composition of the clinker, *Proceeding of the 18th International Conference on Cement Microscopy*, 1996, S. 272-283.
- Murat 1996b Murat, M.; Sorrentino, F.
Effect of large additions of Cd, Pb, Cr, Zn, to cement raw meal on the composition and properties of the clinker and the cement, *Cement and Concrete Research*, 26, 1996, S. 377-385
- Neubauer 1997 Neubauer, J.; Pöllmann, H.; Meyer, H.W.
Quantitative X-ray analysis of OPC clinker by Rietveld refinement, *10th International Congress of the Chemistry of Cement and Concrete*, Göteborg, 1997, 3v007.
- Nishi 1984 Nishi, F.; Takéuchi, Y.
The rhombohedral structure of tricalcium silicate at 1200 °C; *Zeitschrift für Kristallographie*, 168, 1984, S. 197-212.
- Nishi 1985 Nishi, F.; Takéuchi, Y.; Maki, I.
Tricalcium silicate $\text{Ca}_3\text{O}[\text{SiO}_4]$: The monoclinic superstructure; *Zeitschrift für Kristallographie*, 172, 1985, S. 297-314.
- Odler 1980a Odler, I.; Abdul-Maula, S.
Einfluß von Mineralisatoren auf das Brennen des Portlandzementklinkers, Teil 1: Kinetik des Prozesses, *Zement-Kalk-Gips*, 33, 1980, S. 132-136.
- Odler 1980b Odler, I.; Abdul-Maula, S.
Einfluß von Mineralisatoren auf das Brennen des Portlandzementklinkers, Teil 2: Wirkungsweise der Mineralisatoren, *Zement-Kalk-Gips*, 33, 1980, S. 178-182.

- Odler 1980c Odler, I.; Schmidt, O.
Structure and properties of portland cement clinker doped with zinc oxide, *Journal of The American Ceramic Society*, 63, 1980, S. 13-16.
- Odler 1983 Odler, I.; Abdul-Maula, S.
Polymorphism and hydration of tricalcium silicate doped with ZnO, *Journal of The American Ceramic Society*, 66, 1983, S. 1-4.
- Odler 1998 Odler, I.
Hydration, setting and hardening of portland cement, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Hrsg. Hewlett, P. C., Arnold, London, 1998, S. 241-297.
- Omotoso 1995 Omotoso, O. E.; Ivey, D. G.; Mikula, R.
Characterization of chromium doped tricalcium silicate using SEM/EDS, XRD and FTIR, *Journal of Hazardous Materials*, 42, 1995, S. 87-102.
- Omotoso 1996 Omotoso, O. E.; Ivey, D. G.; Mikula, R.
Quantitative X-ray diffraction analysis of chromium(III) doped tricalcium silicate pastes, *Cement and Concrete Research*, 26, 1996, S. 1369-1379.
- Oskarsson 1984 Oskarsson, A.
Nickel, *Metalle in der Umwelt - Verteilung, Analytik und biologische Relevanz*, Hrsg. Merian, E., Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 487-497.
- Poon 1985 Poon, C. S.; Peters, C. J.; Perry, R.; Barnes, P.; Barker, A. P.
Mechanisms of metal stabilization by cement based fixation processes, *The Science of the Total Environment*, 41, 1985, S. 55-71.
- Regourd 1983 Regourd, M.
Crystal chemistry of portland cement phases, *Structure and Performance of Cements*; Hrsg. Barnes, P., Applied Science Publishers LTD, Barking, 1983, S. 109-139.
- Roberts 1969 Roberts, M.H.
Calcium aluminates hydrates and related basic salt solid solutions, *Proceedings of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement*, 1969, Vol. II, S. 104-117.
- Romberg 1978 Romberg, H.
Zementsteinporen und Betoneigenschaften, *Beton-Information*, 18, 1978, S. 50-55.

- Rösler 1976 Rösler, H. J.; Lange, H.
Geochemische Tabellen, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1976.
- Rühl 1995 Rühl; Kluger
Zement (IV-3), Handbuch der Bau-Chemikalien,
Berufsgenossenschaften der Bauwirtschaft, 1995.
- Sakurai 1969 Sakurai, T.; Sato, T.; Yoshinaga, A.
The effect of minor componets on the early hydraulic activity of
the major phases of portland cement clinker, Proceedings of the 5th
International Symposium on the Chemistry of Cement, 1969, S.
300-321.
- Scheller 1976 Scheller, H.T.; Kuzel, H.J.
Proceedings of the 6th International Congress on the Chemistry of
Cement, 1976, Vol. 2, S. 217.
- Schießl 1995 Schießl, P.; Hohberg, I.
Umweltverträglichkeit zementgebundener Baustoffe –
Untersuchungen zum Auslaugverhalten, Forschungsbericht Nr.
414, Aachen 1995.
- Schießl 1999 Schießl, P.; Hohberg, I.
Umweltverträglichkeit von zementgebundenen Baustoffen, Forum
Bauchemie - 20.1.1999 in München, S. 1-17.
- Segnit 1954 Segnit, E. R.
The system CaO-ZnO-SiO₂, Journal of The American Ceramic
Society, 37, 1954, S. 273-277.
- Shirasaka 1996 Shirasaka, T.; Hanehara, S.; Uchikawa, H.
Influence of six minor and trace elements in raw material on the
composition and structure of clinker, World Cement, 27, 1996, S.
102-115.
- Singh 1976 Singh, N. B.
Effect of nickel doping on the solid state properties of C₃S, Cem.
Concr. Res., 6, 1976, S. 409-412.
- Sprung 1978 Sprung, S.; Rechenberg, W.
Die Reaktionen von Blei und Zink beim Brennen von
Zementklinker, Zement-Kalk-Gips, 31, 1978, S. 327-329.
- Sprung 1983 Sprung, S.; Rechenberg, W.
Reaktionen von Blei und Zink bei der Zementherstellung, Zement-
Kalk-Gips, 36, 1983, S. 539-548.
- Sprung 1984 Sprung, S.; Kirchner, G.; Rechenberg, W.
Reaktionen schwer verdampfbarer Spurenelemente beim Brennen
von Zementklinker, Zement-Kalk-Gips, 37, 1984, S. 513-518.

- Sprung 1988a Sprung, S.
Spurenelemente – Anreicherung und Minderungsmaßnahmen,
Zement-Kalk-Gips, 41, 1988, S. 251-257.
- Sprung 1988b Sprung, S., Rechenberg, W.
Einbindung von Schwermetallen in Sekundärrohstoffe durch
Verfestigen mit Zement, beton, 38, 1988, S. 193-198.
- Sprung 1997 Sprung, S., Rechenberg, W.
Schwermetalle im Klinker und Zement, Zement-Kalk-Gips, 47,
1994, S. 258-263.
- Stark 1998 Stark, J.; Wicht, B.
Anorganische Bindemittel, Zement - Kalk - Spezielle Bindemittel,
Schriften der Bauhaus-Universität Weimar 109, Weimar 1998.
- Subba Rao 1987 Subba Rao, V.V.; Narang, K.C.
Potentials of making active belite cements with chromium oxide as
modifier, Zement-Kalk-Gips, 40, 1987, S. 434-437.
- Sychev 1963 Sychev, M.M.; Korneev, V.I.
Chromalite in portland cement clinker, Übersetzung aus: Zhurnal
Prikladnoi Khimii, 36, 1963, S. 2642-2647.
- Tashiro 1979a Tashiro, C.; Oba, J.
The effect of Cr_2O_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, ZnO and PbO on the compressive
strength and the hydrates of the hardened C_3A pastes, Cement and
Concrete Research, 9, 1979, S. 253-258.
- Tashiro 1979b Tashiro, C.; Oba, J.; Akama, K.
The effects of several heavy metal oxides on the formation of
ettringite and the microstructure of hardened ettringite, Cement and
Concrete Research, 9, 1979, S. 303-308.
- Tashiro 1980 Tashiro, C.
The effects of several heavy metal oxides on the hydration and the
microstructure of hardened mortar of C_3S , Proceedings of the 7th
International Congress on the Chemistry of Cement, 1980,
S. II-37 – II-42.
- Taylor 1989 Taylor, H. F. W.
Modification of the Bogue calculation, Advances in Cement
Research, 2, 1989, S. 73-77.
- Taylor 1990 Taylor, H. F. W.
Cement Chemistry, Academic Press, London, 1990.
- Teoreanu 1979 Teoreanu, I.; Balasoiiu, Salageanu, I.; Balasoiiu, M.
The influence of Cr_2O_3 on the formation process of portland
cement clinker, Revue Roumaine de Chimie, 24, 1979, S. 224-235.

- Teoreanu 1981 Teoreanu, I.; Balasoiu, H.; Radovici, C.; Ciomartan, D.
The influence of chromium sesquioxide microadditions on the chemical and mineralogical composition of portland cement clinkers, 7th International Congress on the Chemistry of Cement, 1997, S. I-90 – I-94.
- Teramoto 1972 Teramoto, H.
Manufacture of superhigh early strength portland cement, Ceramic Bulletin, 51, 1972, S. 625-629.
- Teramoto 1975 Teramoto, H.; Koie, S.
The chromium-containing phase in a super-high early strength portland cement, Yogyo-Kyokai-Shi, 83, 1975, S. 184-190.
- Teramoto 1976 Teramoto, H.; Koie, S.
Early hydration of a superhigh-early-strength portland cement containing chromium, Journal of The American Ceramic Society, 59, 1976, S. 522-525.
- Tsivilis 1997 Tsivilis, S.; Kakali, G.
A study on the grindability of portland cement clinker containing transition metal oxides, Cement and Concrete Research, 27, 1997, S. 673-678.
- Tumidajski 1994 Tumidajski, P.J.; Thomson, M.L.
Influence of Cadmium on the hydration of C₃A, Cement and Concrete Research, 24, 1994, S. 1359-1372.
- VDZ 1965 Verein Deutscher Zementwerke e. V. (Hrsg.)
Mikroskopie des Zementklinkers, Bilderatlas, Beton-Verlag, Düsseldorf, 1965.
- VDZ 1990 Verein Deutscher Zementwerke e. V. – Forschungsinstitut der Zementindustrie
Tätigkeitsbericht 1987-90, Beton-Verlag, Düsseldorf, 1990.
- VDZ 1993 Verein Deutscher Zementwerke e. V. – Forschungsinstitut der Zementindustrie
Tätigkeitsbericht 1990-93, Beton-Verlag, Düsseldorf, 1993.
- VDZ 1993 Verein Deutscher Zementwerke e. V. – Forschungsinstitut der Zementindustrie (Hrsg.)
Bestimmung von Spurenelementen in Stoffen der Zementherstellung, Schriftenreihe der Zementindustrie Heft 55, Beton-Verlag, Düsseldorf, 1993.
- Wang 1990 Wang, P.
REM-Untersuchungen der Hydrate von reinen Klinkermineralien,

- Portlandzementklinkern und Zementen, Dissertation, Clausthal, 1990.
- Washburn 1921 Washburn, E. W.
The dynamics of capillary flow, The Physical Review, Second Series, 17, 1921, S. 273-282.
- Weisweiler 1990 Weisweiler, W.; Linner, B.; Krcmar, W.;
Chrom-Speciesanalyse von Filterstäuben der Zementindustrie, Zement-Kalk-Gips, 43, 199, S. 597-600.
- Woermann 1963 Woermann, E.; Hahn, Th., Eysel, W.
Chemische und strukturelle Untersuchungen der Mischkristallbildung von Tricalciumsilicat – 1. Bericht, Zement-Kalk-Gips, 16, 1963, S. 370-375.
- Wolter 1982 Wolter, A.
Zur Bildung und Stabilität von Tricalciumsilikat und Aliten, Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 3092, Westdeutscher Verlag, Opladen 1982.
- Xiuji 1986 Xiuji, F.; Shizong, L.
Investigation of the effect of minor ions on the stability of β -C₂S and the mechanism of stabilization, Cem. Concr. Res., 16, 1986, S. 584-601.
- Xiuji 1986 Xiuji, F.; Peiyu, Y.
Effect of the states of chromium ion on the colour characteristics of doped β -C₂S, Advances. Cem. Res., 3, 1990, S. 85-88.
- Yousuf 1995 Yousuf, M.; Mollah, A.; Vempati, R. K.; Lin, T.-C.; Cocke, D. L.
The interfacial chemistry of solidification/stabilization of metals in cement and pozzolanic material systems, Waste Management, 15, 1995, S. 137-148.

10 Anhang

Tabelle 44: Temperaturprogramme der Graphitrohr-AAS

Element	T1	T2	T3	T4 (Messung)	T5
Chrom	90 °C	130 °C	1250 °C	2500 °C	2650 °C
	Anst. Halt.	Anst. Halt.	Anst. Halt.	Anst. Halt.	Anst. Halt.
	1 20	10 20	15 20	S 5	1 15
Nickel	90 °C	130 °C	1300 °C	2500 °C	2650 °C
	Anst. Halt.	Anst. Halt.	Anst. Halt.	Anst. Halt.	Anst. Halt.
	1 20	10 30	30 30	S 5	1 15
Zink	90 °C	130 °C	1300 °C	2500 °C	2650 °C
	Anst. Halt.	Anst. Halt.	Anst. Halt.	Anst. Halt.	Anst. Halt.
	1 20	20 25	10 10	1 5	1 10

Anst. = Anstieg in s; Halt. = Haltezeit in s; S = superschnelle Heizrate

Tabelle 45: Freikalkgehalte bei der Einstellung der Brennbedingungen

Rohmehl	Vorbereitung	Temperatur [°C]	Zeit [min]	Freikalk [M.-%]
PZ	nicht granuliert	1450	90	0,27
PZ	granuliert	1450	75	0,18
PZ	granuliert	1450	60	0,26
PZ	granuliert	1450	45	0,33
PZ	granuliert	1400	60	0,72
PZ	granuliert	1400	40	1,22
HS	granuliert	1450	90	0,55
HS	granuliert	1450	60	1,03
HS	granuliert	1450	45	1,45
HS	granuliert	1450	50	1,29
WZ	nicht granuliert	1450	90	9,90
WZ	nicht granuliert	1450	210	7,35
WZ	nicht granuliert	1500	90	8,80
WZ	granuliert	1450	180	5,96
WZ	granuliert	1500	180	4,12
WZ	granuliert	1550	90	4,82
WZ	granuliert	1550	240	3,40
WZ	nachgem., nicht granuliert	1550	90	2,14
WZ	nachgem., nicht granuliert	1550	180	1,45
WZ	nachgemahlen, granuliert	1550	240	0,73
WZ	nachgemahlen, granuliert	1550	180	0,89
WZ	nachgemahlen, granuliert	1550	120	1,36
WZ	nachgemahlen, granuliert	1550	130	1,07

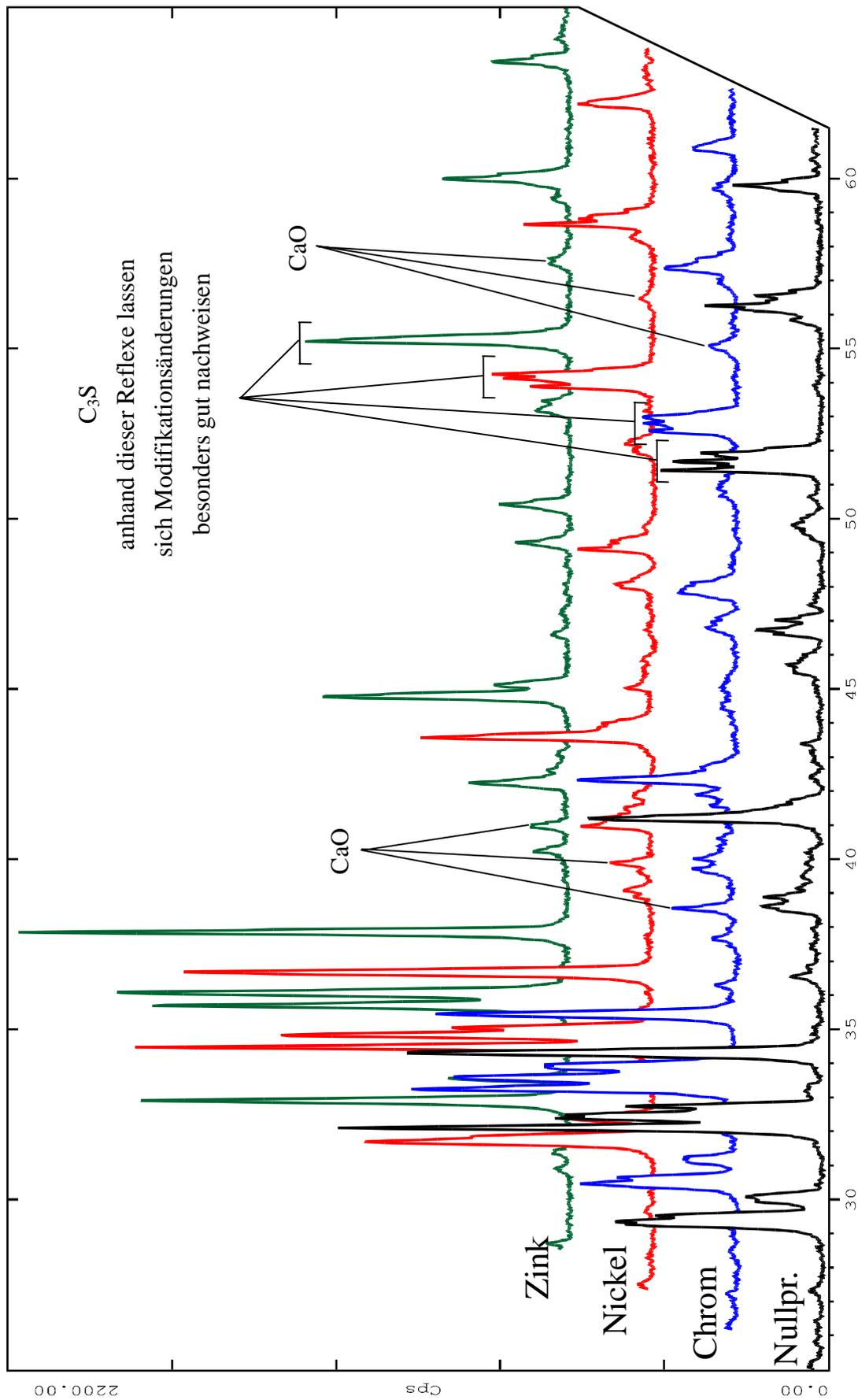


Abbildung 74: XRDs von reinem C_3S und C_3S mit 25000 ppm Schwermetall; in den XRDs sind Freikalk und Modifikationsänderungen des C_3S zu erkennen

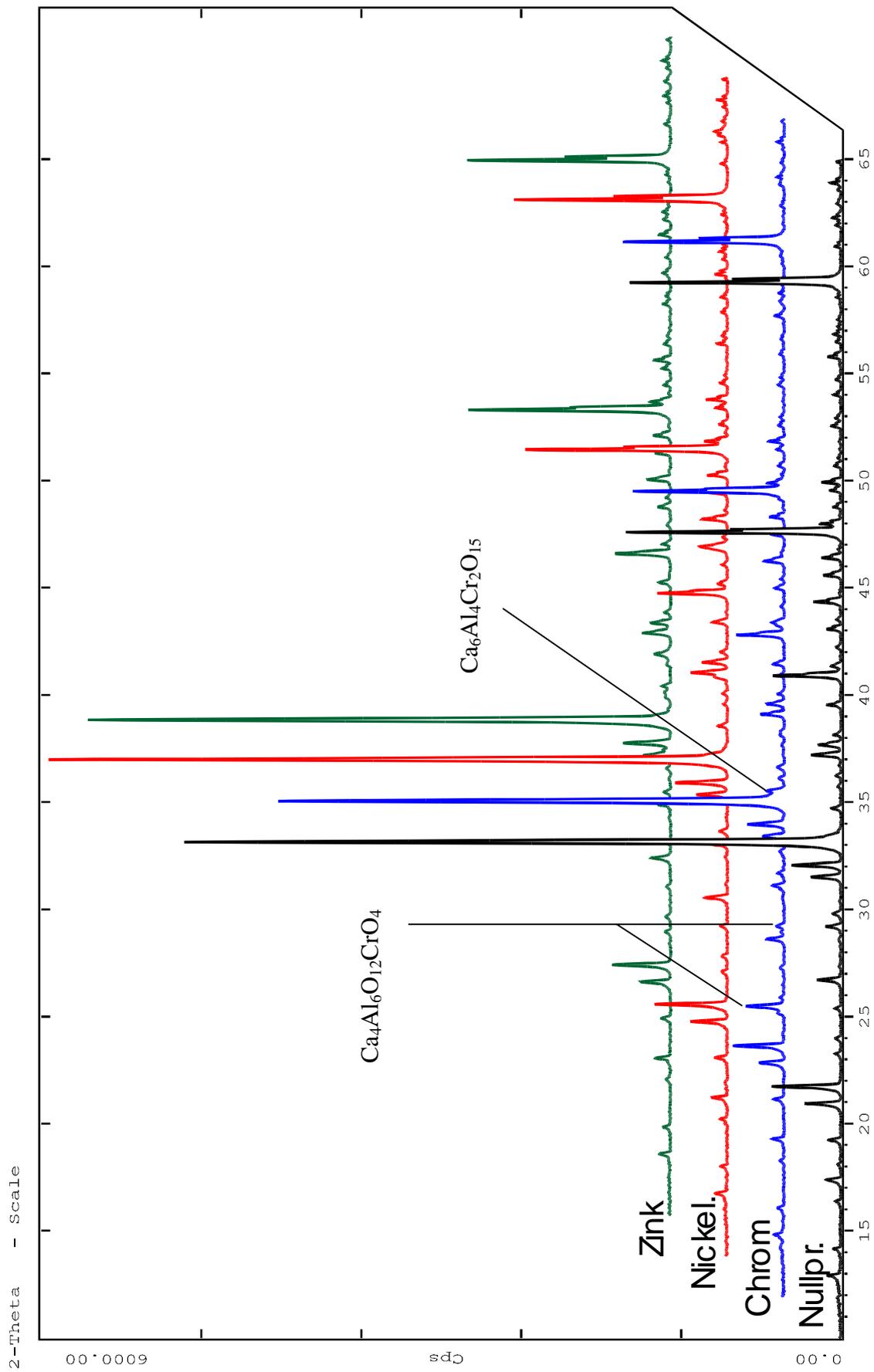


Abbildung 75: XRDs von reinem C_3A und C_3A mit 25000 ppm Schwermetall; bei der chromhaltigen Probe sind geringe Mengen an Phasenneubildungen erkennbar

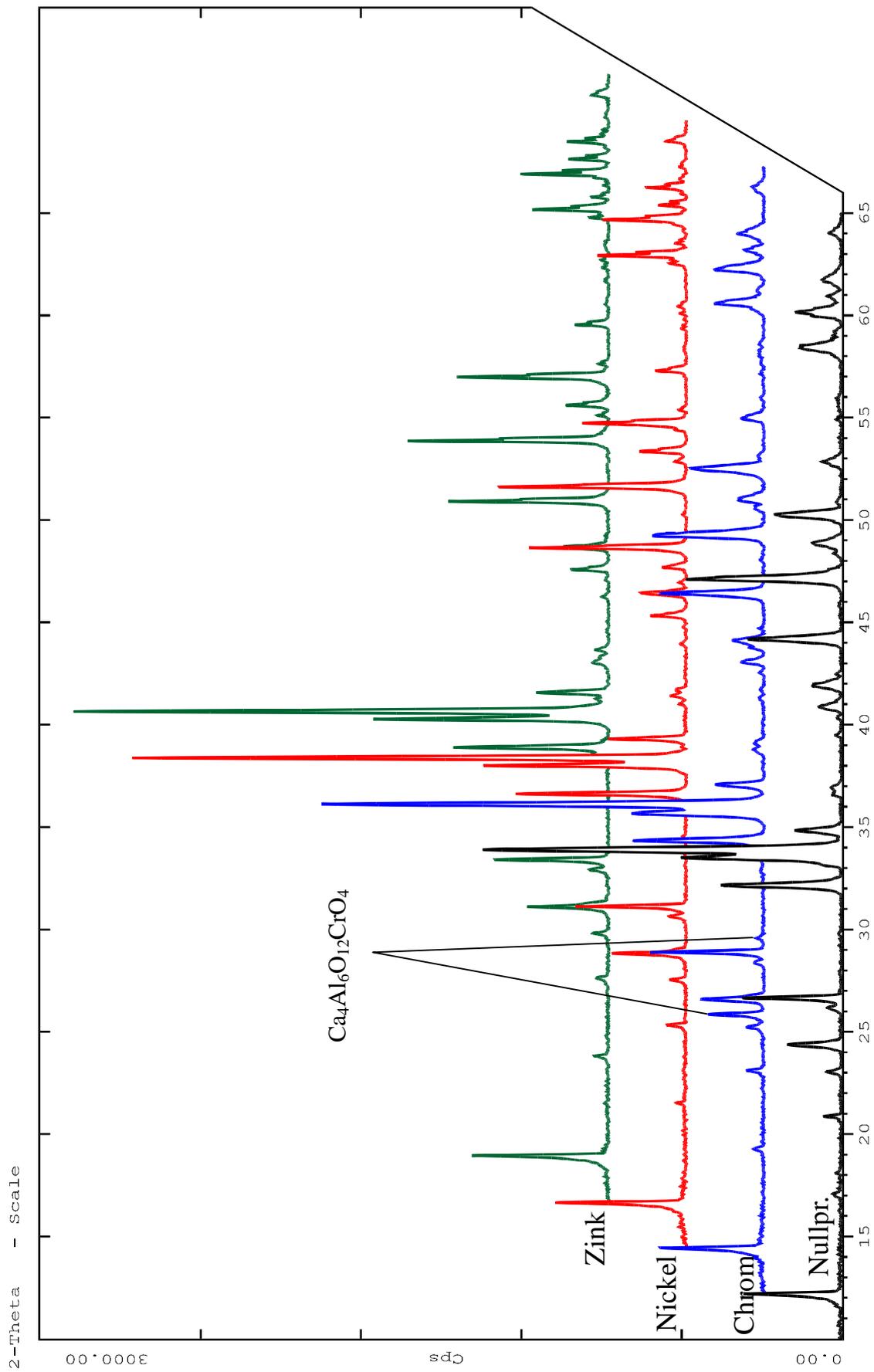


Abbildung 76: XRDs von reinem C_4AF und C_4AF mit 25000 ppm Schwermetall; bei der chromhaltigen Probe sind geringe Mengen an Phasenneubildung erkennbar

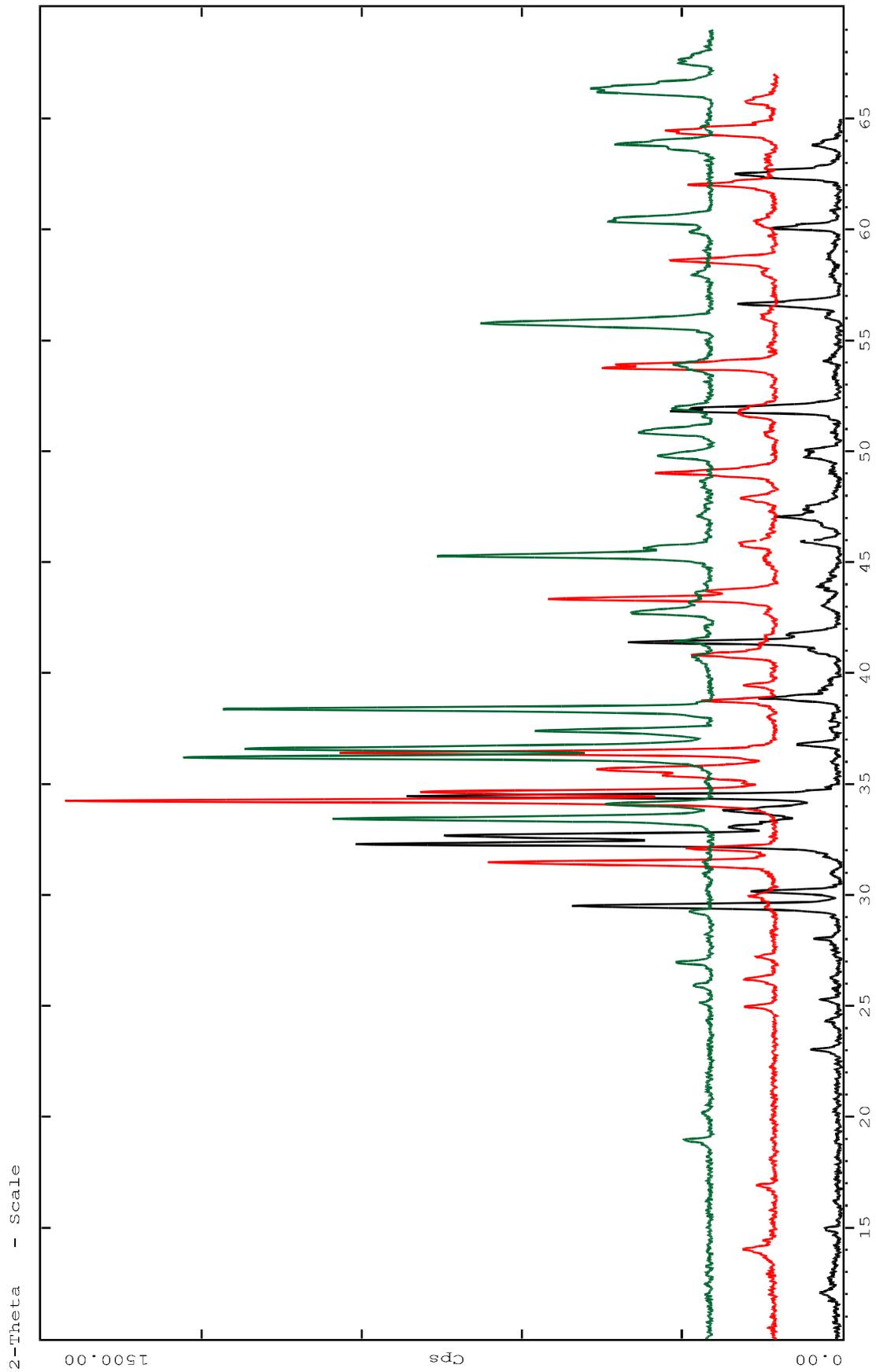


Abbildung 77: Röntgendiffraktogramme der PZ-, HS- und WZ-Klinker

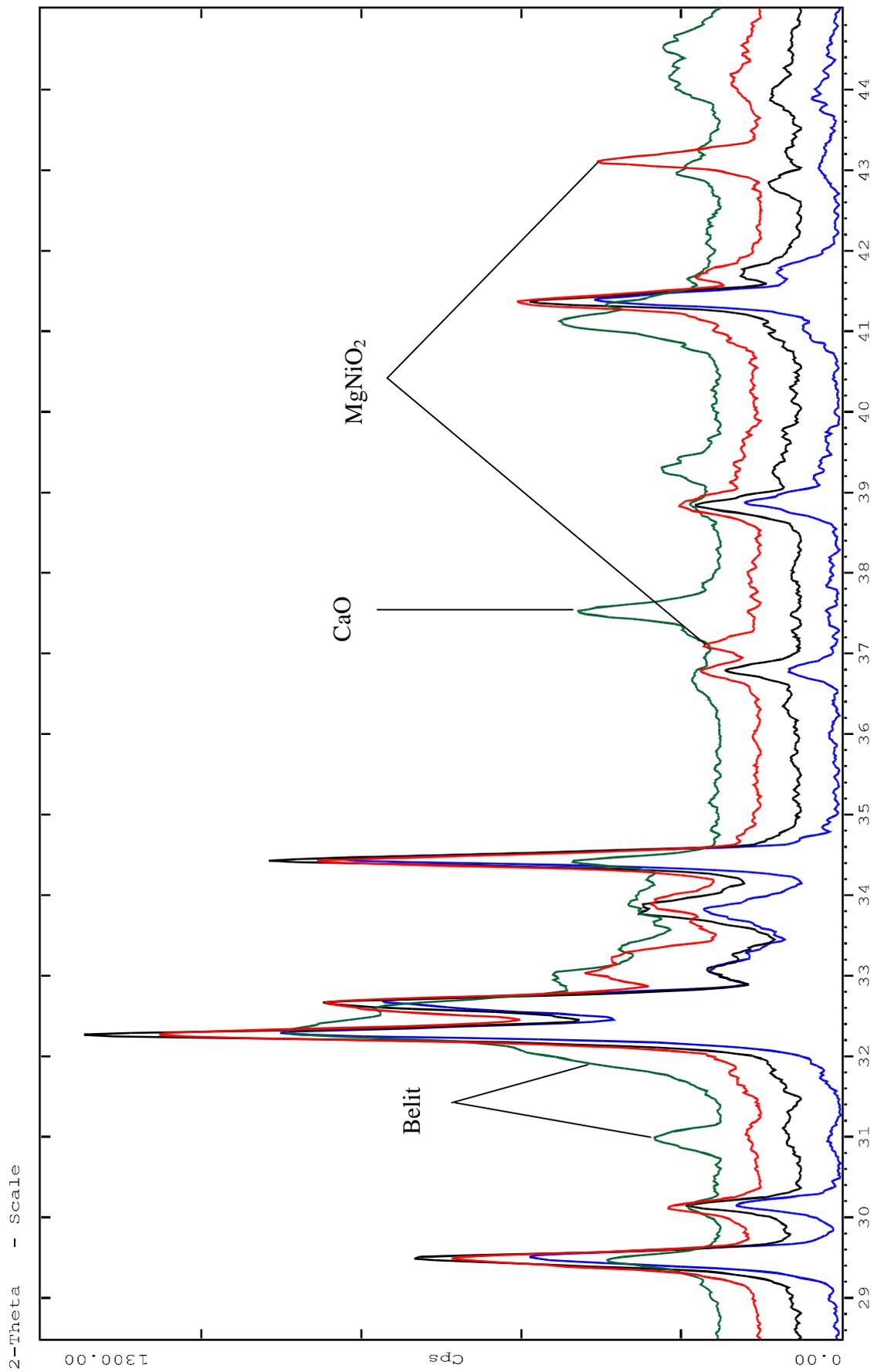


Abbildung 78: Röntgendiffraktogramme von reinem PZ-Klinker und den PZ-Klinkern mit 25000 ppm Chrom, Nickel und Zink

Tabelle 46: Biegezugfestigkeit von Kleinprismen aus Zementmörteln (B/Z-Wert= 1, W/Z-Wert= 0,32); Angaben in [N/mm²]

	Lagerung	β_{BZ} PZ-Zement	β_{BZ} HS-Zement	β_{BZ} WZ-Zement
Nullprobe	1 d	5,27	3,33	3,90
Cr 1000	1 d	-	-	-
Cr 5000	1 d	3,84	5,24	4,94
Cr 25000	1 d	0,36	1,72	2,56
Ni 5000	1 d	3,63	3,68	3,71
Ni 25000	1 d	3,95	3,70	3,06
Zn 5000	1 d	5,50	3,80	3,81
Zn 25000	1 d	2,01	0,73	3,93
Nullprobe	7 d	10,47	7,36	6,87
Cr 1000	7 d	9,70	-	-
Cr 5000	7 d	7,03	8,36	8,30
Cr 25000	7 d	6,10	2,12	5,01
Ni 5000	7 d	10,50	9,10	6,36
Ni 25000	7 d	10,37	8,21	6,81
Zn 5000	7 d	10,70	10,36	7,42
Zn 25000	7 d	11,11	9,30	7,95
Nullprobe	28 d	12,77	11,76	11,18
Cr 1000	28 d	12,77	-	-
Cr 5000	28 d	11,41	12,37	14,61
Cr 25000	28 d	10,32	6,23	8,30
Ni 5000	28 d	13,78	13,87	12,96
Ni 25000	28 d	13,67	13,81	12,65
Zn 5000	28 d	13,55	13,90	14,74
Zn 25000	28 d	11,34	13,97	13,62

Tabelle 47: Porosität und Porenverteilung bei den PZ-Klinkern
Luftporen: > 10µm; Kapillarporen: 10⁻² µm – 10 µm; Gelporen < 10⁻² µm

Probe	Rohdichte [g/ml]	Reindichte [g/ml]	Porosität [Vol.-%]	>10 µm [Vol.-%]	10 ⁻² -10 µm [Vol.-%]	<10 ⁻² µm [Vol.-%]
0	2,359	3,097	23,85	17,10	6,01	0,73
Cr 200	2,330	3,112	25,14	19,15	5,47	0,51
Cr 1000	2,365	3,105	23,84	17,29	5,98	0,57
Cr 5000	2,402	3,146	23,68	16,07	7,18	0,43
Cr 25000	2,091	3,127	33,16	24,63	8,34	0,19
Ni 200	2,363	3,094	23,63	15,83	7,26	0,54
Ni 1000	2,323	3,059	24,08	17,21	6,36	0,51
Ni 5000	2,383	3,054	21,97	15,49	5,43	1,05
Ni 25000	2,404	3,204	24,97	16,85	7,76	0,36
Zn 200	2,346	3,132	25,08	17,83	7,02	0,23
Zn 1000	2,333	3,089	24,45	17,99	5,86	0,61
Zn 5000	2,345	3,085	23,97	17,26	6,14	0,56
Zn 25000	2,396	3,057	21,61	15,74	5,20	0,67

Tabelle 48: Porosität und Porenverteilung bei den Zementmörteln
Luftporen: > 10µm; Kapillarporen: 10⁻² µm – 10 µm; Gelporen < 10⁻² µm

Probe	Rohdichte [g/ml]	Reindichte [g/ml]	Porosität [Vol.-%]	Luftporen [Vol.-%]	Kapillarp. [Vol.-%]	Gelporen [Vol.-%]	mitl. Porenradius [µm]
PZ NP*	2,1081	2,5262	16,55	4,11	7,13	5,31	0,960
PZ alle 200	2,0844	2,5286	17,57	3,98	7,52	6,7	0,0712
PZ alle 500	2,0204	2,3708	14,79	3,84	6,18	4,77	0,0798
PZ alle 1000	2,1039	2,5397	17,17	4,78	7,11	5,28	0,1079
PZ Cr 500	2,1121	2,5286	16,47	3,40	7,75	5,32	0,0783
PZ Ni 500	2,0950	2,5031	16,30	3,46	7,98	4,86	0,0903
PZ Zn 500	2,1260	2,5882	17,86	4,55	7,97	5,34	0,1400
PZ Cr 5000	2,0664	2,5071	17,59	3,53	9,32	4,73	0,0876
HS NP*	2,0743	2,5400	18,34	4,13	10,37	3,84	0,2603
HS alle 500	2,0629	2,5402	18,79	4,62	10,01	4,17	0,2596
WZ NP*	2,0994	2,4935	15,81	3,86	7,68	4,26	0,1608
WZ alle 500	2,0750	2,5132	17,43	4,54	8,51	4,38	0,2080

* NP = Nullprobe