

KfK 3413  
Oktober 1982

# **Auslaug- und Korrosionsuntersuchungen an zementierten LAW/MAW- Abfallprodukten**

P. Vejmelka, G. Rudolph, R. Köster  
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

KfK 3413

Auslaug- und Korrosionsuntersuchungen an zementierten  
LAW/MAW-Abfallprodukten

P. Vejmelka, G. Rudolph, R. Köster

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003

## Zusammenfassung

Die Ergebnisse der durchgeführten Korrosionsuntersuchungen zeigen, daß MAW-Zementprodukte aus Hochofenzement, unter der Voraussetzung, daß die Proben genügend lange hydratisiert sind (mindestens 56 Tage, besser länger), bedeutend korrosionsbeständiger sind als Produkte aus Portlandzement.

Die Herstellungsbedingungen (unverdichtet, verdichtet) ergeben bei keinem der untersuchten MAW-Zementsteinprodukte einen Einfluß auf die Korrosionsbeständigkeit. Bei den angewandten Wasser/Zement-Werten (0,32-0,4) sind die Mischungen nach dem Vermischen bereits so dicht, daß z.B. durch Rütteln keine weitere Verdichtung mehr möglich ist. Von großer Bedeutung ist dagegen die Verdichtung bei der Herstellung zementarmer Mörtel- oder Betonmischungen mit einem entsprechend hohen Anteil an Sand bzw. Kieszuschlag und geringem Wasseranteil. Die Korrosion der Zementprodukte in quinärer Lösung wird durch Temperaturerhöhung deutlich beschleunigt. Proben aus Portlandzement sind z.B. bei 90°C bzw. 100°C bereits nach wenigen Wochen weitgehend zerstört. Erhöhter Druck (max. 130 bar) ergab dagegen unter den Versuchsbedingungen keine Beeinflussung des Korrosionsverlaufs und der Cs-Auslaugung. Dies bedeutet, daß die bisher vorliegenden Ergebnisse von Experimenten bei Normaldruck zur Auslaug- und Korrosionsbeständigkeit von MAW-Zementprodukten weiterhin als Eingangsdaten z.B. für Sicherheitsbetrachtungen verwendet werden können. Die Langzeitauslaug- und Korrosionsuntersuchungen mit einem Untersuchungszeitraum von ca. 3 Jahren zeigen ebenfalls, daß quinäre Lösung gegenüber MAW-Zementprodukten ausgesprochen korrosiv wirkt. Für Produkte mit unterschiedlicher Zusammensetzung ergab sich, daß Proben mit hohem Anteil an Zusätzen (20% Bentonit oder 10% Bentonit mit 6% Bariumsilikathydrat) unabhängig von der Zementsorte stark korrodiert waren. Proben mit einem Bentonitgehalt von 5% bzw. 10% zeigen keine sichtbare Korrosion.

Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Auslaugung ergaben Aktivierungsenergien für Cs von 14 Kcal/Mol bzw. 25 Kcal/Mol für Produkte ohne bzw. 10% Bentonit. Für Sr wurden Werte von 18 Kcal/Mol bzw. 15 Kcal/Mol für die entsprechenden Proben erhalten.

## Summary

### Leach and Corrosion Investigation on Cemented LLLW/JLLW-Waste Forms

The results of the corrosion tests performed show that MLW-cemented products prepared from blast furnace slag cement are much more resistant to corrosion than products prepared from Portland cement, provided that the specimens have been hydrated for a sufficiently long period (at least 56 days, longer duration even better).

The conditions of fabrication (non-compacted, compacted) reveal for none of the MLW hydrated cement products investigated an influence on corrosion resistance. With the water/cement values (0.32-0.4) used the mixtures after mixing are already so compact that e.g. by vibration further compaction cannot be achieved. By contrast, compaction is of high importance in the fabrication of low-cement water or concrete mixtures with a correspondingly high fraction of sand or gravel added and a low water content. The corrosion of the cemented products in quinary brine is markedly accelerated by temperature rise. For instance, at temperatures of 90° C and 100° C, respectively, specimens made of Portland cement get largely destroyed as early as after a few weeks. By contrast, elevated pressures (130 bar at the maximum) did not reveal an influence on the development of corrosion and on Cs-leaching under the test conditions. This means that the results so far derived from experiments on the leach and corrosion resistance of MLW-cemented products performed at standard pressure can be used furthermore as data e.g., in safety considerations. The long-term leach and corrosion studies, period of study about three years, likewise show that quinary brine is very corrosive on MLW cemented products. It appeared for products of different compositions that specimens with a high percentage of additives (20 % bentonite or 10 % bentonite with 6 % barium silicate hydrate) had suffered from strong corrosion independent of the type of cement used. Specimens containing 5 % or 10 % bentonite do not exhibit visible corrosion.

Investigations into the dependence of leaching on the temperature furnished activation energies for Cs of 14 Kcal/mol and 25 Kcal/mol, respectively, for products without and with 10 % bentonite, respectively. The values obtained for Sr and the corresponding specimens were 18 Kcal/mol and 15 Kcal/mol, respectively.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>1. Einleitung</u>	1
<u>2. Beschreibung möglicher RN-Mobilisierungsprozesse</u>	2
2.1 Beschreibung der Zementmatrix	3
2.2 Mögliche Auslaug- und Korrosionsprozesse	6
2.3 Untersuchungsmethoden	8
<u>3. Durchgeführte Untersuchungen</u>	10
3.1 Korrosionsuntersuchungen bei $p = 1$ bar und $T = 40^{\circ}\text{C}$	10
3.1.1 Charakterisierung der Proben	10
3.1.2 Durchführung der Versuche	14
3.1.3 Diskussion der Ergebnisse	14
3.1.3.1 Salzfremde Mörtelproben	14
3.1.3.2 Salzbeladene Proben	17
3.1.4 Schlußfolgerungen	22
3.2 Korrosionsuntersuchungen bei $p = 1$ bar und $T = 100^{\circ}\text{C}$	23
3.2.1 Charakterisierung der Proben	23
3.2.2 Durchführung der Versuche	23
3.2.3 Diskussion der Ergebnisse	24
3.3 Korrosionsuntersuchungen bei erhöhtem Druck ( $p=100$ bar)	25
3.3.1 Charakterisierung der Proben	25
3.3.2 Durchführung der Versuche	26
3.3.3 Diskussion der Ergebnisse	27
3.4 Langzeit-Auslaug-/korrosionsversuche	28
3.5 Ergänzende Untersuchungen zum Auslaugverhalten von MAW-Zementprodukten	33
3.5.1 Einfluß von Röhren auf die Auslaugung	33
3.5.2 Vergleichende Untersuchungen zur Auslaugung von unter- schiedlich zusammengesetzten MAW-Zementprodukten	34
3.5.2.1 Untersuchungen nach IAEA- bzw. ISO-Empfehlung	34
3.5.2.2 Temperaturabhängigkeit der Auslaugung	35
<u>4. Literatur</u>	37

Auslaug- und Korrosionsuntersuchungen an zementierten  
LAW/MAW-Abfallprodukten

1. Einleitung

Die in einer Wiederaufarbeitungsanlage anfallenden mittelaktiven Abfallkonzentrate sollen nach dem derzeitigen Planungskonzept zementiert werden.

In einem ersten Bericht über Untersuchungen zu MAW-Zementprodukten wurden vor allem Ergebnisse von Untersuchungen beschrieben, die die Bestimmung und Verbesserung des Auslaugverhaltens von MAW-Zementprodukten betreffen /1/.

Für Sicherheitsbetrachtungen zur Endlagerung von radioaktiven Abfallprodukten ist es darüber hinaus notwendig, die längerfristige Aktivitätsfreisetzung aus den Produkten unter den zu betrachtenden Störfallbedingungen zu ermitteln (Kontakt der Produkte mit gesättigten Salzlösungen unterschiedlicher Zusammensetzung, erhöhte Drucke und Temperaturen).

Da diese Untersuchungen jedoch aufwendig und langwierig sind, können in diese Untersuchungen nur optimierte Produkte eingesetzt werden. Zur Produktoptimierung ist es wiederum notwendig, vergleichende Untersuchungen mit unterschiedlich zusammengesetzten Produkten durchzuführen um die Einflüsse von z.B. Zementart, Zusätzen, Herstellungsbedingungen, Angriffsmedium, Temperatur und Druck auf die Auslaug- und Korrosionsstabilität der Produkte zu ermitteln.

Aus diesem Grund wurde ein umfangreiches Untersuchungsprogramm zur Ermittlung der Korrosionsbeständigkeit von Zementstein, Mörtel und Beton in Salzlösungen erarbeitet, bei dem der Einfluß der zahlreichen Parameter ermittelt werden soll. Um die Zahl der gleichzeitig zu untersuchenden Proben einzuengen, wurde dieses Programm in ein Vorprogramm (Dauer 6 Monate) und ein Hauptprogramm (Dauer ca. 2 Jahre) aufgeteilt. Im Vorpro-

gramm werden die Einflüsse von Zementart, Herstellungsbedingungen, Sandzusatz und Auslaugmedium erfaßt. Im Hauptprogramm erfolgt dann eine Einschränkung auf ein Auslaugmedium (quinäre Lösung, Pkt. Q), wobei der Einfluß der Produktzusammensetzung (unterschiedlicher W/Z-Wert, Bentonitzusatz) und der Temperatureinfluß ermittelt wird. Diese Untersuchungen werden bei 1 bar durchgeführt. Die Durchführung dieses Untersuchungsprogramms erfolgt im Auftrag von KfK/INE am Institut für Baustofftechnologie der Universität Karlsruhe (Leitung Prof. H. K. Hilsdorf).

Über die Ergebnisse des 6-monatigen Vorprogramms wird hier u.a. zusammenfassend berichtet. Die Ergebnisse des Hauptprogramms werden in einem später folgenden Bericht beinhaltet sein.

Untersuchungen zur Ermittlung des Druckeinflusses auf die Auslaug- und Korrosionsbeständigkeit zementierter Abfallprodukte wurden von KfK/INE durchgeführt. Dabei wurden die Proben am Institut für Baustofftechnologie hergestellt, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.

Darüber hinaus werden die nun seit nunmehr ca. 3 Jahren bei INE laufenden Untersuchungen zum Auslaugverhalten unterschiedlich zusammengesetzter Zementprodukte weitergeführt, um aus dem Verlauf der Auslaugkurven zusätzliche Informationen über den Langzeitverlauf der Aktivitätsfreisetzung und die chemische Stabilität der Produkte zu erhalten. Ergänzend zu diesen Untersuchungen wurden weitere Auslaugversuche durchgeführt um den Einfluß unterschiedlicher Produktzusammensetzungen (Zementsorte, Bentonitzusatz, Zusatz von Fällchemikalien) auf die Cs- und Sr-Auslaugung zu ermitteln.

## 2. Beschreibung möglicher RN-Mobilisierungsprozesse

Die chemische Beständigkeit von Zementstein bzw. Mörtel oder Beton in wäßrigen Salzlösungen ist von zahlreichen Faktoren abhängig. Es erscheint deshalb sinnvoll, zunächst eine kurze Beschreibung der Matrix Zementstein durchzuführen, um die beim Angriff wäßriger Salzlösungen ablaufenden Reaktionen besser verstehen zu können.

## 2.1 Beschreibung der Zementmatrix

Betrachtet man zementierte Verdampferkonzentrate mit einem Salzgehalt von ca. 10 Gew.-%, die darüber hinaus Zusätze (z.B. Bentonit) bis max. 5 Gew.-% enthalten, so läßt sich das Produkt in seinem strukturellen Aufbau durch reinen Zementstein hinreichend beschreiben. Bei zementierten Festabfälle, wie z.B. BE-Hülsen, liegt als Matrix reiner Zementstein bzw. Mörtel vor.

In Tabelle 1 sind die Hauptbestandteile handelsüblicher Portlandzemente aufgeführt.

Tabelle 1: Klinkerminerale des Portlandzementklinkers

<u>Name</u>	<u>Bezeichnung</u>	<u>Anteil in %</u>	<u>Zusammensetzung</u>
Alit	C <sub>3</sub> S	30 - 60	3 CaO · SiO <sub>2</sub>
Belit	C <sub>2</sub> S	15 - 37	2 CaO · SiO <sub>2</sub>
Celit I	C <sub>3</sub> A	7 - 15	3 CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Celit II	C <sub>4</sub> AF	8 - 10	4 CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Die Klinkerminerale reagieren beim Vermischen mit Wasser unter gleichzeitiger Wärmeabgabe. Der Vorgang des Erhärtens setzt sich aus Hydratation und Hydrolyse zusammen, wobei die Hydratation hauptsächlich zu Beginn der Reaktion abläuft, die weiteren Vorgänge können als Hydrolyse betrachtet werden.

Tabelle 2 gibt die wesentlichen Reaktionen wieder, die beim Erhärten von Zement bei Temperaturen zwischen 20°C und 40°C ablaufen /2/.

Tabelle 2: Wesentliche Reaktionen, die beim Erhärten von Zement bei Temperaturen zwischen 20°C und 40°C ablaufen /2/

Klinkermaterial	Wasser	Hydratisiertes Klinkermineral
C <sub>3</sub> S Alit 3 CaO · SiO <sub>2</sub>	+ n H <sub>2</sub> O	→ 2 CaO · SiO <sub>2</sub> (n - 2) · H <sub>2</sub> O + 2 Ca(OH) <sub>2</sub> * CaO · SiO <sub>2</sub> (n - 1) · H <sub>2</sub> O + Ca(OH) <sub>2</sub>
C <sub>2</sub> S Belit 2 CaO · SiO <sub>2</sub>	+ m H <sub>2</sub> O	→ CaO · SiO <sub>2</sub> (m - 1) · H <sub>2</sub> O + Ca(OH) <sub>2</sub>
3 CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Celit I) in der "dunklen" Zwischenmasse (C <sub>3</sub> A)	+ 6 H <sub>2</sub> O	→ 3 CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O (vorübergehend auch 4 CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 14 H <sub>2</sub> O - Bezeichnung: C <sub>4</sub> AH <sub>14</sub> )
4 CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Celit II) in der "hellen" Zwischenmasse (C <sub>4</sub> AF)	+ z H <sub>2</sub> O	→ 3 CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 12 H <sub>2</sub> O + CaO · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5 H <sub>2</sub> O auch [Fe(OH) <sub>3</sub> ] (Sundius 1936)

Begleit-Substanzen	Wasser	Hydratationsprodukt
Aus Brennfehlern stammendes freies CaO	+ H <sub>2</sub> O	→ Ca(OH) <sub>2</sub>
Zwecks Bindezeitregulierung zugegebenes CaSO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	+ n H <sub>2</sub> O	→ 3 CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3 CaSO <sub>4</sub> · 31 H <sub>2</sub> O (Trisulfat)** 3 CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · CaSO <sub>4</sub> · 12 H <sub>2</sub> O (Monosulfat)**
Aus den Rohstoffen stammendes freies MgO	+ H <sub>2</sub> O	→ Mg(OH) <sub>2</sub> (Brucit)***

\* Die Hydratationsprodukte vom Alit und Belit haben wechselnde Zusammensetzung. Sie bilden die sogenannte Tobermoritische Phase, in der das Verhältnis CaO/SiO<sub>2</sub> zwischen 0,8 - 1,8 variiert, mit einem Mittelwert von 1,5. Der Ca(OH)<sub>2</sub> wird als Portlandit bezeichnet.

\*\* In Verbindung mit C<sub>3</sub>A (Candlot, Michaelis, 1901).

\*\*\* Die Hydratisierung des in kristallinischer Form vorhandenen MgO (Periklas) ist ein sehr langsamer Vorgang, infolgedessen wirkt eine durch Treiben begleitete Hydratation in dem erstarrten Beton zerstörend.

Das frische Gemisch aus Zement und Wasser wird als Zementleim bezeichnet. Beim Erstarren wird der Zementleim fest und geht in Zementstein über. Der Zementstein wird nach dem Powers'schen Modell /2/ als eine Substanz mit porösen Strukturen betrachtet. In dem aus einem äußerst feinverteilten kolloidalen Kalziumsilikathydrat-Gel bestehenden körnigen Teil - den T.C. Powers Zement-Gel benannte - ist ein aus wesentlich größeren Körnern bestehender Kristallanteil eingebettet. Die Poren sind teils durch Luft, teils durch Wasser ausgefüllt. Bei einem 100%-igen relativen Feuchtigkeitsgehalt ist der gesamte Porenraum durch Wasser ausgefüllt, während bei einer sich vermindernenden relativen Feuchtigkeit ein Teil des Wassers die Poren verläßt. Die Porosität des Zement-Gels hängt einerseits vom Ausgangswasserzementwert, andererseits von der Hydratation ab.

Nach T.C. Powers besteht das Porensystem aus Poren von zweierlei Typen. Die Abmessungen der zwischen den Teilchen des Zementgels befindlichen Poren, der Gelporen, sind mit den Abmessungen der Gelkörnchen nahezu identisch. Die Abmessungen der Gelporen betragen somit etwa 25 Å, wobei die Gelporen etwa bis 20 - 30 Prozent des Zementsteinvolumens beanspruchen. Der weitere Teil des Porensystems besteht aus den wesentlich größeren Kapillarporen, die eine Größe von 1 bis 10 µm erreichen. Ihr Anteil am Volumen des Zementsteins liegt zwischen 0 und 40 %. Die Kapillarporen sind um so kleiner, je kleiner der Wasserzementwert ist. Neben den Abmessungen der Poren ist auch die Verbindung unter den Poren ein wichtiger Faktor.

Vom Gesichtspunkt der Korrosion schalten die Gelporen des Zementsteins aus, weil die durch sie hervorgerufene Wasserdurchlässigkeit sehr gering ist und in der Größenordnung derjenigen des Basalts gleichkommt; demgemäß ist also der Zementstein - trotz der Anwesenheit der Gelporen - praktisch noch wasserundurchlässig. Korrosionsangriffspunkte bedeuten jedoch die Mikrokanälchen, die ein Kapillarsystem bilden können, da sie dem aggressiven Wasser das Eindringen in den Betonkörper ermöglichen.

Abbildung 1 zeigt die Abhängigkeit der Wasserdurchlässigkeit von Wasser/Zement-Wert (W/Z).

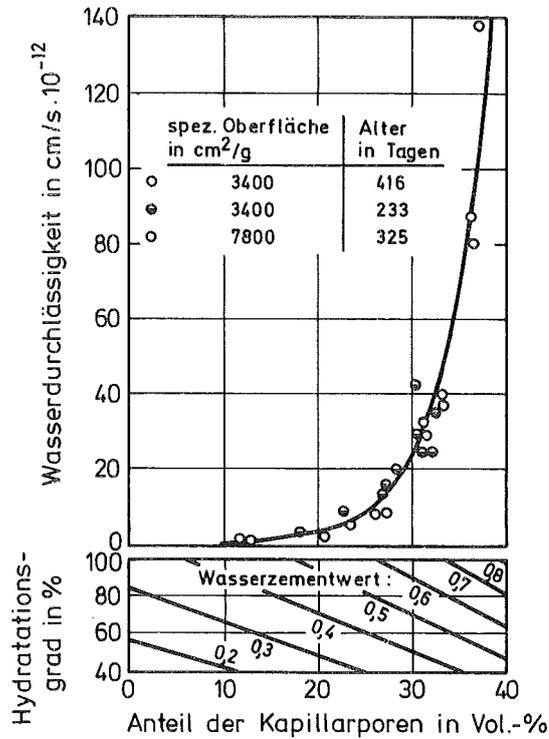


Abb. 1: Wasserdurchlässigkeit von Zementstein in Abhängigkeit von der Kapillarporosität und vom Wasserzementwert (nach T.C. Powers /2/)

Der Wasser/Zement-Wert stellt somit die wesentliche Größe dar, durch die die Eigenschaften von Zementsteinprodukten bestimmt wird.

Zur vollständigen Hydratation von Zementklinker ist ein W/Z-Wert von 0,25 notwendig, aus verarbeitungstechnischen Gründen wird meist ein Wert von ca. 0,4 angewandt. Dies bedeutet, das auch bei vollständiger Hydratation noch freies Wasser im Zementstein vorliegt, das die Kapillarporen füllt.

## 2.2 Mögliche Auslaug- und Korrosionsprozesse

Nach den chemischen Reaktionen, die bei den Korrosionsvorgängen ablaufen, lassen sich drei Arten der Einwirkung unterscheiden

- I. Korrosion durch Auslaugung
- II. Korrosion durch Austauschreaktionen und Auslaugung leicht löslicher Umsetzungsprodukte
- III. Korrosion durch Treibvorgänge, hervorgerufen durch die Bildung neuer, fester Verbindungen im Zementstein.

Ein Beispiel für die Korrosion I. Art stellt der Angriff von Wasser dar. Dadurch wird das  $\text{Ca(OH)}_2$  herausgelöst. Korrosion II. Art wird z.B. durch Angriff von  $\text{MgCl}_2$ -Lösung hervorgerufen.

Durch die Austauschreaktion



entsteht leicht lösliches  $\text{CaCl}_2$ , welches dann herausgelöst wird.

Korrosion III. Art tritt z.B. bei der Einwirkung von  $\text{MgSO}_4$ -Lösungen auf.



Die in den Poren entstehenden Kristalle von  $\text{CaSO}_4$  wachsen und üben eine treibende Wirkung aus.

Bei den Salzlösungen, die bei Störfallbetrachtungen in einem Salzbergwerk betrachtet werden müssen, handelt es sich neben  $\text{NaCl}$ -Lösung hauptsächlich um Lösungen mit wechselndem Gehalt an  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{NaCl}$ .

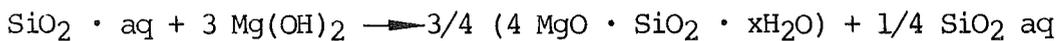
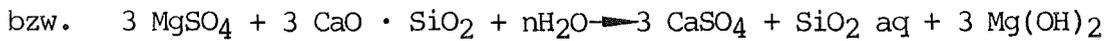
Tabelle 3 zeigt die Zusammensetzung von Gleichgewichtslösungen, die sich in einem vollgelaufenen Salzbergwerk ausbilden können.

Tabelle 3: Zusammensetzung von Gleichgewichtslösungen bei  $55^\circ\text{C}$  (Bezeichnung nach D'Ans /3/ Angaben in Gew.-%)

Bestandteil	Bezeichnung der Gleichgewichtslösungen				
	E	D	Q	R'	Z
NaCl	1,66	0,21	1,5	0,72	0,25
KCl	3,14	0,48	3,6	1,35	0,47
$\text{MgCl}_2$	26,17	35,18	24,56	29,41	33,98
$\text{MgSO}_4$			2,32	3,48	2,32
$\text{H}_2\text{O}$	69,02	64,14	68,02	65,05	62,99

Bei Lösungen dieser Zusammensetzung tritt entweder reine Magnesia-Korrosion auf (wenn kein  $\text{MgSO}_4$  enthalten ist) oder Magnesia-Sulfat-Korrosion.

Die wesentlichen Reaktionen, die hierbei ablaufen, lassen sich folgendermaßen formulieren /4/



Durch die Kristallisation von Gips kommt es zu Treibvorgängen, das parallel entstehende  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Magnesiumsilikathydrat) besitzt keine mechanische Festigkeit mehr.

Die Geschwindigkeit, mit der die Zerstörung der Proben erfolgt, ist abhängig von der Probenzusammensetzung, der Lösungszusammensetzung und der Versuchstemperatur.

### 2.3 Untersuchungsmethoden

Für vergleichende Korrosionsuntersuchungen sind die im folgenden aufgeführten Methoden allgemein gebräuchlich

- äußere Betrachtung des Schadensbildes  
(Rißbildung, Quellung, Kristallisation)
- Untersuchung der chemischen Änderungen in den Probekörpern  
(Röntgenbeugung, Mikrosondeaufnahmen)
- Untersuchung der chemischen Änderungen in den Auslaugmedien  
( $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{Mg}^{2+}$ -,  $\text{SO}_4^{2-}$  -Bestimmung)
- Messung von Längen- und Volumenänderung der Probekörper

- Messung der Festigkeitsänderung der Probekörper  
(Druckfestigkeit, Biegezugfestigkeit)
- Messung der Änderung des dyn. E-Moduls

Durch die Ermittlung des zeitlichen Verlaufs der mechanischen Festigkeit der Probekörper (Bestimmung von Druck- und Biegezugfestigkeit) läßt sich der Korrosionsfortschritt recht gut verfolgen. Nachteil dieser Methode ist, daß es sich um eine zerstörende Prüfung handelt, und daß daher zahlreiche Probekörper benötigt werden. Es wurde deshalb auch bei Korrosionsuntersuchungen der Weg der zerstörungsfreien Untersuchung eingeschlagen. Eine dieser Möglichkeiten ist die Ermittlung des zeitlichen Verlaufs des dyn. Elastizitätsmoduls (E-Modul). Die Bestimmung des dyn. E-Moduls kann entweder durch Messen der Resonanzfrequenz der Probekörper bei Anregung mit Schallwellen oder durch Messung der Dämpfung der Resonanzfrequenz bei mechanischer Anregung erfolgen /5, 6/.

Für beide Meßmethoden gilt, daß ihre Anwendung in Frage gestellt ist, wenn die Probekörper Risse oder größere Abplatzungen aufweisen.

Durch die Ermittlung des dyn. E-Moduls, der mit fortschreitender Korrosion erniedrigt wird, lassen sich Gefügeveränderungen, die durch Reaktion mit dem angreifenden Medium erfolgen, relativ schnell bestimmen. Bei vergleichenden Untersuchungen ist es dabei schon ausreichend, wenn der Meßwert der Resonanzfrequenz bzw. der Dämpfung der Resonanzfrequenz in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen wird.

### 3. Durchgeführte Untersuchungen

#### 3.1 Korrosionsuntersuchungen bei $p = 1$ bar und $T = 40^\circ\text{C}$

Um das Langzeitkorrosionsverhalten von Zementstein und Mörtel mit und ohne Salzzusatz (Zementierung wäßriger,  $\text{NaNO}_3$ -haltiger Abfallkonzentrate) gegenüber Salzlösungen zu ermitteln wurde ein umfangreiches Untersuchungsprogramm erarbeitet.

Dabei wird der Einfluß von Zementart, Sandgehalt, Zusatzstoffen, Schutzüberzügen, Salzbeladung, Verdichtung, Alter vor dem Angriff, Temperatur und 3 Aggressionsmedien, nämlich quinärer Gleichgewichtslauge, gesättigter Natriumchloridlösung und destilliertem Wasser untersucht.

Die Zahl der zu variierenden Parameter wurde durch ein Vorprogramm eingeschränkt. In diesem Vorprogramm wurden besonders die Probenparameter Zementart, Sandgehalt und Verdichtung sowie die 3 Aggressionsmedien untersucht. Die Dauer des Vorprogramms wurde auf 6 Monate festgelegt.

Zur Untersuchung wurden Proben aus Zementstein und Mörtel in der Größe  $2 \times 2 \times 8$  cm hergestellt und in den oben genannten Medien bei  $40^\circ\text{C}$  gelagert. An diesen Proben wurden die Abgabe von  $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{OH}^-$ -,  $\text{Sr}^{2+}$ - und  $\text{Cs}^+$ -Ionen an die umgebende Lösung gemessen, die Gewichtsänderung registriert sowie der dynamische E-Modul, die Biegezug- und Druckfestigkeit der Proben zu bestimmten Zeitpunkten ermittelt. Der Wechsel der Auslaugemedien erfolgte in dem von Hesse /7/ vorgeschlagenen Rhythmus. Über die bei diesem Vorprogramm erzielten Ergebnisse wird hier berichtet.

##### 3.1.1 Charakterisierung der Proben

Untersucht wurden salzfreie Produkte ( $\bar{w}/Z = 0,45$ ), die unter Verwendung von dest. Wasser hergestellt wurden. Für die Herstellung der salzhaltigen MAW-Produkte ( $\bar{w}/Z = 0,32$ ) wurde das in Tabelle 4 angegebene MAW-Simulat verwendet.

Die Proben wurden einheitlich 28 Tage vorgelagert, wobei die salzfreien Proben bei 100% rel. Luftfeuchtigkeit und die salzhaltigen Proben über MAW-Simulat gelagert wurden. Durch diese Art der Vorlagerung wird eine Gewichtskonstanz der Proben während dieser Zeit erreicht.

Die chemische Analyse der 4 verwendeten Zemente zeigt Tabelle 5. Die nach Blaine bestimmten spezifischen Oberflächen der Zemente sind in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 4      Zusammensetzung des MAW-Simulats

<u>Element/Verbindung</u>	<u>Konz. in g/l</u>
NaNO <sub>3</sub>	300
Al	0,23
Ca	1,5
Cr	0,08
Cu	0,15
Fe	0,38
K	0,08
Mg	0,75
Mn	0,08
Mo	0,38
Ni	0,08
Ru	0,15
Zr	0,15
<hr/>	
Natrium oxalat	5
Natrium tartrat	5
EDTA	1
NaF	1
Marlox FK 64	1
Marlophen 812	1
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	5
Natrium citrat	5
TBP	0,2 (ges.)
DBP	0,2
Kerosin	0,02 (ges.)

Alle Elemente in Nitratform einsetzen; Mo als Na-Molybdat.

Bei inaktiven Versuchen werden jeweils 10 g/l inaktives Cs bzw. Sr eingesetzt.

Tabelle 5 Chemische Analyse der verwendeten Zemente  
nach DIN 1164

%	PZ 35 F	PZ 45 F	HOZ 35 L	TrZ 35 L
Glühverl.	1.62	1.34	0.70	3.74
Unlös1.	0.73	0.17	0.80	14.11
CaO	63.20	63.44	48.30	43.07
SiO <sub>2</sub>	18.40	19.77	28.30	23.47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.94	3.92	13.10	7.48
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.91	6.30	1.50	3.61
SO <sub>3</sub>	3.08	2.11	1.70	2.61
MgO	2.40	0.84	3.50	2.20
Na <sub>2</sub> O	0.29	0.12	0.36	0.81
K <sub>2</sub> O	1.61	0.59	0.71	1.70
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.39	0.29	0.44	0.06
Sulfid	-	-	0.60	-
Summe	99.57	98.89	100.01	102.86

Tabelle 6: Spezifische Oberflächen der verwendeten Zemente (cm<sup>2</sup>/g)

	PZ 35 F	PZ 45 HS	HOZ 35 L	TrZ 35 L
Oberfl.	3570	4030	3410	4580

Tabelle 7 zeigt die für die Portlandzemente ermittelten Phasenzusammensetzungen nach Bogue.

Tabelle 7: Phasenzusammensetzung der Portlandzemente

Phase (%)	PZ 35 F	PZ 45 HS
C <sub>3</sub> S	71,2	65,9
C <sub>2</sub> S	2,0	7,0
C <sub>3</sub> A	3,9	0
C <sub>4</sub> AF	11,9	19,5
CaO <sub>frei</sub>	3,3	0
CaSO <sub>4</sub>	5,2	3,6
Glühverlust	1,6	1,3
Summe	99,1	97,3

Für den Hochofenzement und den Traßzement ist eine Phasenermittlung wegen der röntgenamorphen Struktur der Hochofenschlacke und des Trasses nicht möglich.

Für die Mörtelproben wurde ausschließlich Normsand verwendet. Die Sieblinie des Sandes ist in Abbildung 2 dargestellt.

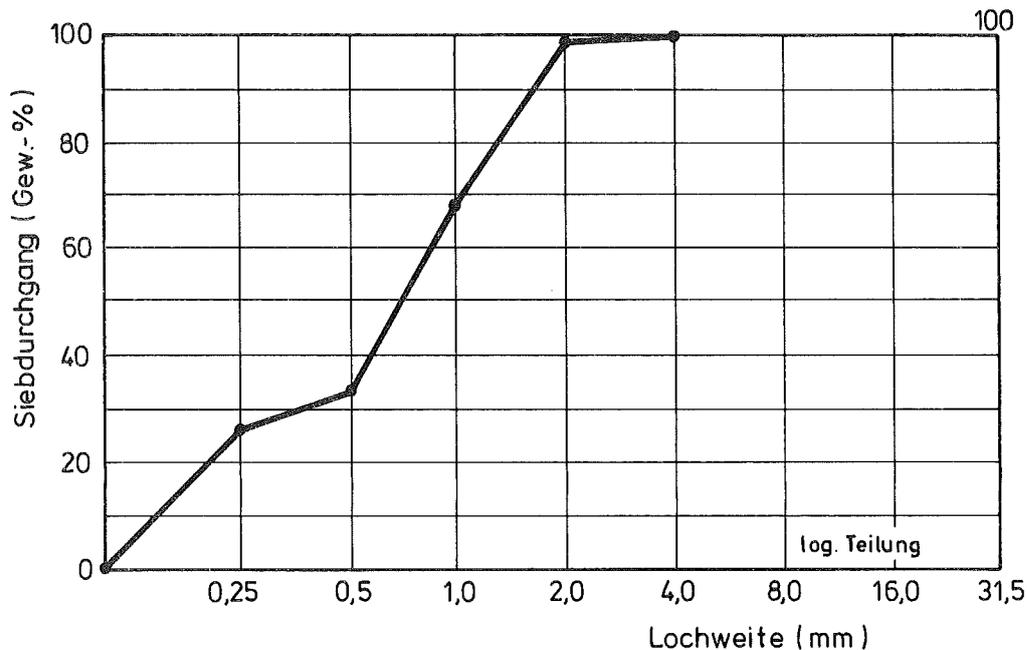


Abbildung 2: Sieblinie des verwendeten Normsand

### 3.1.2 Durchführung der Versuche

Bei den durchgeführten Untersuchungen wurde dest. Wasser, ges. NaCl-Lösung und quinäre Lösung (Pkt. Q) als Korrosionsmedium verwendet. Die Zusammensetzung der quinären Lösung beträgt  $MgCl_2$  24,7,  $MgSO_4$  2,3, NaCl 1,9, KCl 3,0,  $H_2O$  67,9 (Angaben in Gew.%).

Jede Probe (2x2x8 cm) wurde in 200 ml der entsprechenden Lösung gelagert. Der Wechsel der Lösungen erfolgte in dem von Hesse vorgeschlagenen Wechselrhythmus.

### 3.1.3 Diskussion der Ergebnisse

#### 3.1.3.1 Salzfreie Mörtelproben

Für die Herstellung der salzfreien Mörtelproben wurde ein W/Z-Wert von 0,45 und ein Sand/Zement-Verhältnis (S/Z) von 3 gewählt. Diese Zusammen-

setzung entspricht baustellenüblichen fetten Mörtelmischungen mit für alle Zemente normalen Erstarrungs- und Verarbeitungseigenschaften. Es wurden verdichtete und unverdichtete Proben untersucht. In Tabelle 8 sind die Porositäten und spez. Oberflächen (Hg-Druckporosimeter) der Proben angegeben.

Tabelle 8: Porositäten und spez. Oberflächen der Mörtelproben

Probenart	Porosität cm <sup>3</sup> /g	spez. Oberfläche m <sup>2</sup> /g
PZ 35 F, unverdichtet	0,06	10,3
dto. verdichtet	0,05	4,5
PZ 45 HS, verdichtet	0,04	5,6
HOZ 35 L, unverdichtet	0,06	11,3
dto. verdichtet	0,06	14,6
TrZ 35 L, verdichtet	0,03	10,03

Aufgrund der Vielzahl der durchgeführten Einzelmessungen ist es nicht möglich, die Ergebnisse hier ausführlich darzustellen und zu diskutieren. Als Beispiel zeigen die Abbildungen 3 bis 8 die Ergebnisse der durchgeführten Messungen bei der Lagerung der Proben in quinärer Lösung. Die insgesamt bei den Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse werden in der Folge zusammenfassend bewertet.

Das Ergebnis der 6monatigen Untersuchungen zeigt, daß für die salzfreien Proben destilliertes Wasser und gesättigte Natriumchloridlösung unabhängig von der Zementsorte in etwa gleich stark auslaugend wirken. Die quinäre Lauge reagiert stärker mit dem Zementstein unter Bildung von Magnesiumhydroxid und Magnesiumoxidchloriden /8, 9/, so daß die Festigkeit aller Zemente mit der Zeit abnehmen.

Zum Einfluß der Verdichtung läßt sich sagen, daß die Mörtelmischungen mit einem W/Z-Wert von 0,45 gut verdichtbar sind. Werden sie nicht verdichtet, so entstehen Produkte mit vielen Löchern und einer sehr großen spezifischen Oberfläche. Verdichtete und unverdichtete Proben unterscheiden sich bei diesen Serien sehr stark in ihren Eigenschaften.

Die beiden unverdichteten Serien mit dem Portland- und dem Hochofenzement in quinärer Lauge sind nach 180 Tagen mechanisch völlig zerstört, während die Biegezugfestigkeiten aller anderen Proben nach 180 Tagen noch größer als ihre Ausgangsfestigkeit sind.

Aus dem Verlauf des dyn. E-Moduls läßt sich bei allen Zementen in quinärer Lauge ein sehr starker Abfall am Anfang beobachten, die unverdichteten Proben zeigen wegen der zum jeweiligen Zeitpunkt weiter fortgeschrittenen Reaktion den höchsten Abfall. Bei den Hochofenzement-Proben kann in Natriumchloridlösung und Wasser ein Anstieg beobachtet werden, der von der weiteren Hydratation der Hochofenschlacke herrühren dürfte. Ein Einfluß der Verdichtung ist dabei nicht festzustellen. Die Gewichtsänderungen in Wasser und Natriumchloridlösung lassen keinen Einfluß der Verdichtung erkennen. In quinärer Lauge nimmt das Gewicht anfangs ab, um dann nach einer für die jeweilige Probenart charakteristischen Zeit wieder anzusteigen. Bei den unverdichteten Serien liegt dieser Zeitpunkt unter 50 Tagen, während er bei den verdichteten Proben noch nicht festgelegt werden kann.

Bei den Portlandzementen zeigt sich der Einfluß der Verdichtung auf die Auslaugung an  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen sowohl in wesentlich höheren Auslaugungen zur gleichen Zeit bei den unverdichteten Proben, als auch darin, daß die Kurven in diesem Fall keinem Grenzwert zustreben.

Zudem kann bei den unverdichteten Proben etwa zum Zeitpunkt der Gewichtszunahme in quinärer Lauge ein Sprung in der  $\text{Ca}^{2+}$ -Auslaugung festgestellt werden, was ebenfalls auf eine Gefügezerstörung durch treibende Reaktionsprodukte hinweist.

Bei dem Hochofenzement sind diesbezüglich keine Unterschiede festzustellen. Auslaugung und Grenzwertverhalten verdichteter und unverdichteter Proben sind ähnlich. Beim Traßzement wurden nur verdichtete Proben untersucht.

Im Hinblick auf die Korrosionsbeständigkeit der Proben aus den unterschiedlichen Zementen ergibt sich, daß sich in quinärer Lauge der PZ 35 F, was die Festigkeiten betrifft, am besten verhält. Danach folgen der TrZ 35 L und der PZ 45 HS.

Der nur 28 Tage vorgelagerte Hochofenzement hat naturgemäß die geringsten Festigkeiten und auch die schlechteste Festigkeitsentwicklung, da eine weitere Hydratation in der quinären Lauge nicht mehr möglich ist. In Natriumchloridlösung schneidet der TrZ 35 L am besten ab, gefolgt von HOZ 35 L und vom PZ 35 F. Der PZ 45 HS, der eine hohe Reaktivität besitzt, unterliegt in diesen Lösungen einer starken Ionenaustauschreaktion, was seine Festigkeitsentwicklung stark beeinträchtigt.

In Wasser gilt prinzipiell dasselbe wie in Natriumchloridlösung, nur wird hier die Druckfestigkeit etwas stärker beeinflusst als die Biegezugfestigkeit.

In Natriumchloridlösung und in Wasser geht die Entwicklung des dynamischen E-Moduls i.a. parallel mit der Festigkeitsentwicklung, in quinärer Lauge fällt der E-Modul aller Zementarten stark ab.

### 3.1.3.2 Salzbeladene Proben

Bei den Untersuchungen MAW-beladener Proben wurden zwei Probenzusammensetzungen untersucht und zwar Zementsteinproben ( $W/Z = 0,32$ , 8 Gew.-% Salz im Endprodukt) und Mörtelproben ( $W/Z = 0,32$ ;  $S/Z = 0,5$ , 6 Gew.-% Salz im Endprodukt).

In Tabelle 9 sind die Porositäten und spez. Oberflächen der Proben aufgeführt. Die Mörtelproben sind mit MO5 bezeichnet.

Tabelle 9: Porositäten und spezifische Oberflächen der Proben  
(Hg-Druckporosimeter)

Probenart	Porosität	spez. Oberfläche
	cm <sup>3</sup> /g	m <sup>2</sup> /g
PZ 35 F; ZS MAW; verdichtet	0,171	16,94
dto., unverdichtet	0,111	11,17
PZ 35 F; MO5; MAW; verdichtet.	0,09	11,30
dto., unverdichtet	0,09	9,55
PZ 45 HS MAW; verdichtet	0,11	17,9
PZ 45 HS; MO5 MAW; verdichtet	0,09	15,7
TrZ 35 L, MO5 MAW; verdichtet	0,12	14,1
TrZ 3 L, ZS MAW; verdichtet	0,15	17,9
HOZ 35 L, ZS MAW; verdichtet	0,12	15,6
dto., unverdichtet	0,12	21,2
HOZ 35 L, MO5 MAW; verdichtet	0,11	12,2
dto., unverdichtet	0,09	8,2

Wie bei den salzfreien Mörtelprodukten ist es aufgrund der Vielzahl der durchgeführten Einzelmessungen nicht möglich, die Ergebnisse ausführlich darzustellen und zu diskutieren. Als Beispiel zeigen wiederum die Abbildungen 9 bis 15 die erhaltenen Ergebnisse bei der Lagerung von MAW-Zementsteinprodukten in quinärer Lösung. Für die untersuchten MAW-Mörtelprodukte werden vergleichbare Ergebnisse erhalten.

Die insgesamt erhaltenen Ergebnisse werden deshalb im folgenden wieder zusammengefaßt wiedergegeben.

Es zeigt sich, daß in Wasser die Hochofen- und Traßzementproben gegenüber den Portlandzementen die höhere Biegezugfestigkeit haben, in Natriumchloridlösung und quinärer Lauge ist dies umgekehrt. Die Druckfestigkeiten zeigen fast alle das gleiche Verhalten in allen Auslaugmedien.

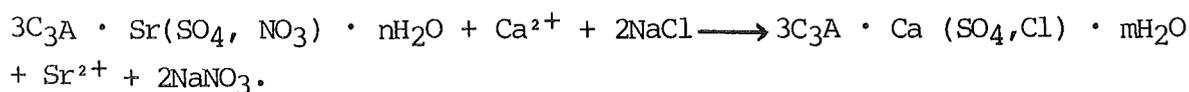
Der dynamische E-Modul nimmt in quinärer Lauge bei allen Proben stark ab, was wie bei den salzfreien Proben auf die austrocknende Wirkung der Lauge zurückzuführen ist. In Wasser und Natriumchloridlösung nehmen der E-Modul bei Hochofenzement i.a. stärker und bei Traßzement schwächer zu, was auf eine Nachhydratation dieser Zemente schließen läßt. Zwischen Wasser und Natriumchloridlösung kann kein Unterschied festgestellt werden. Das Gewicht der Proben nimmt in allen Fällen ab, in quinärer Lauge am stärksten, in Natriumchloridlösung am schwächsten. Die mechanisch sehr schlechten Hochofen- und Traßzement-Proben zeigen einen Anstieg der Gewichte, d.h. die Zerstörung ist auf die Bildung von Reaktionsprodukten in den Proben zurückzuführen.

Die Abgaben von  $\text{OH}^-$ -Ionen ist bei den Hochofenzementen geringer als bei den anderen Zementen, und zwar in allen Medien, d.h. dieser Effekt rührt allein von dem geringeren Alkaligehalt des Hochofenzementes her.

Bei der Abgabe von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen haben in Wasser und Natriumchloridlösung die Portlandzemente die höchsten Raten, während in quinärer Lauge die Hochofenzemente am meisten abgeben. Die Unterschiede zwischen den Zementarten sind allerdings gering.

Die  $\text{Cs}^+$ -Abgabe der Portlandzemente liegt um einen Faktor 2 bis 7 über dem der anderen Zemente in allen Medien. Die Werte aller Zemente in Wasser sind etwa doppelt so groß wie in quinärer Lauge.

Daraus kann man schließen, daß die in der quinären Lauge entstehenden festen Reaktionsprodukte die Cs<sup>+</sup>-Abgabe aus dem Probeninnern behindern. Dies kann allerdings keine Verstopfung der Poren sein, wie die in allen Medien etwa gleich großen Ca<sup>2+</sup>-Auslaugungen zeigen, sondern muß eine spezifische Adsorption oder ein Einbau des Cs<sup>+</sup> in entstehende Reaktionsprodukte sein. Die hohen Auslaugungen in Wasser dürften in dem osmotischen Gefälle ihre Ursache haben. Im Gegensatz zu Cs<sup>+</sup> ist die Sr<sup>2+</sup>-Auslaugung in Natriumchloridlösung bei den Portlandzementen deutlich höher als in Wasser, nicht jedoch bei den Hochofen- und Traßzement-Proben, d.h. bei den Portlandzementen kann eine Reaktion des Typs ablaufen:



Beim Traßzement und den Hochofenzementen werden das Cs<sup>+</sup> und Sr<sup>2+</sup> vom Traß oder vom Hüttensand gebunden.

Hochofen- und Traßzement zeigen auch ein deutlich besseres Sr<sup>2+</sup>-Rückhaltevermögen als die Portlandzemente. Die Reihenfolge der Auslaugungen für Cs<sup>+</sup> ist destilliertes Wasser > Natriumchloridlösung > quinäre Lauge und für Sr<sup>2+</sup> Natriumchloridlösung > dest. Wasser.

Im Hinblick auf die Korrosionsbeständigkeit der Proben aus unterschiedlichen Zementen ergeben sich bezüglich des zeitlichen Verlaufs der Druckfestigkeit kaum Unterschiede zwischen den Proben im betrachteten Zeitraum von 180 Tagen.

Die Biegezugfestigkeiten der Hochofen- und Traßzementproben in Natriumchloridlösung nehmen stärker als die der Portlandzementproben ab. Auch in quinärer Lauge sind die Portlandzemente bezüglich der Biegezugfestigkeit besser.

Die deutliche Abnahme der Biegezugfestigkeit der Hochofenzementproben in Natriumchloridlösungen muß auf die Bildung voluminöser Kristallisationsprodukte zurückgeführt werden. Die Cs<sup>+</sup>- und Sr<sup>2+</sup>-Auslaugung für die Hochofen- und Traßzementproben ist in allen Auslaugmedien deutlich geringer als die der Portlandzementproben.

Im Gegensatz zu den salzfreien Proben läßt sich bei den salzbeladenen Proben sowohl beim Zementstein als auch bei den Mörteln, die allerdings nur sehr wenig Sand enthielten, kein Einfluß der Verdichtung bzw. des Rüttelns der Proben erkennen. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Mischungen aufgrund ihrer Zusammensetzung nach dem Vermischen bereits so dicht sind, daß durch Rütteln der Proben keine weitere Verdichtung mehr erreicht werden kann.

Zwischen den untersuchten Mörteln ( $S/Z = 0,5$ ) und den Zementsteinproben waren bis auf eine Ausnahme keine Unterschiede festzustellen. Die Hochofen- und Traßzementsteinproben zeigen in Natriumchloridlösung einen starken Abfall der Biegezugfestigkeit (um 80%). Bei den Mörteln ist der Festigkeitsabfall viel geringer, da dieser durch eine Reaktion des Zementsteins bewirkt wird. Der Sand reduziert den Volumenanteil des Zements, d.h. in den Mörtelproben läuft die festigkeitsmindernde Reaktion in geringerem Maße ab. Gleichzeitig behindern die Sandkörner das Wachstum der Risse, wodurch die Biegezugfestigkeit weniger stark abfällt als beim Zementstein.

Weiterhin ist anzumerken, daß außer beim dynamischen E-Modul die Streuungen bei den Mörtelproben geringer sind als bei Zementsteinproben, was vor allem auf den in diesen Proben reduzierten Zementsteinanteil zurückzuführen ist.

#### 3.1.4 Schlußfolgerungen

Aufgrund der während des 6 monatigen Untersuchungsprogramms erzielten Ergebnisse können die folgenden Schlußfolgerungen gezogen werden:

- Bis zu einer Einlagerungszeit von 180 Tagen verhalten sich destilliertes Wasser und gesättigte Natriumchloridlösung etwa gleich stark auslaugend und korrodierend.
- Quinäre Lauge ist wesentlich aggressiver als destilliertes Wasser und gesättigte Natriumchloridlösung.
- Werden alle Proben 28 Tage bei 100% r.F. vorgelagert, so weisen Portlandzemente gegenüber Traß- und Hochofenzementen nach 180 Tagen in den Aggressivmedien deutlich bessere mechanische Eigenschaften auf.
- Die Auslaugung an Cäsium und Strontium ist bei 28 Tage bei 100% r.F. vorgelagerten Proben bis zu einer Einlagerungszeit von 180 Tagen bei Traß- und Hochofenzement um einen Faktor 2 bis 7 geringer als bei Portlandzementen.
- Der Hochofenzement zeigt auch in gesättigter Natriumchloridlösung eine Nachhydratation. Dasselbe gilt für den Traßzement.
- In quinärer Lauge ist aufgrund der hygroskopischen Eigenschaft dieser Lösung keine Nachhydratation möglich.  
Für Proben aus Hochofenzement ist aus diesem Grund eine Vorlagerzeit von 90 Tagen empfehlenswert.
- Unter den gewählten Versuchsbedingungen ist eine Versuchszeit von 6 Monaten nicht ausreichend, um belastbare Aussagen über die längerfristige Korrosionsstabilität der verschiedenen Produkte treffen zu können. Aus diesem Grunde wurden für das z.Zt. durchgeführte Anschlußprogramm (Dauer ca. 2 Jahre) Produkte aus drei Zementen ausgewählt (PZ 35 F, TrZ 35 L, HOZ 35L-NW/HS).

### 3.2 Korrosionsuntersuchungen bei p = 1 bar und T = 100°C

Die Ergebnisse der bei 40°C durchgeführten Korrosionsuntersuchungen zeigen, daß unter diesen Bedingungen Versuchszeiten von 6 Monaten noch nicht hinreichend lange sind, um eindeutige Aussagen über die Korrosionsstabilität unterschiedlich zusammengesetzter Zementprodukte zu erhalten. Aus diesem Grunde wurden Korrosionsuntersuchungen bei 100°C durchgeführt, um in kürzeren Zeiträumen zu Aussagen über die Beständigkeit der untersuchten Produkte zu gelangen. Bei diesen Untersuchungen wurden salzfreie Zementstein- und Mörtelprodukte sowie salzbeladene Zementsteinprodukte eingesetzt.

#### 3.2.1 Charakterisierung der Proben

Für die Probenherstellung wurden zwei Zemente, PZ 45 HS und HOZ 35 L - NW/HS, verwendet. Die Probenherstellung erfolgte wie in Kap. 3.1 beschrieben, die Zusammensetzung der Proben entspricht den in Kap. 3.1.1 beschriebenen Proben.

Um den Einfluß unterschiedlicher Herstellungsbedingungen zu erfassen, wurden unverdichtete, verdichtete sowie unverdichtete und verdichtete Proben, die entgast wurden, hergestellt.

#### 3.2.2 Durchführung der Versuche

Als Korrosionsmedium wurde nur quinäre Lösung (Pkt. Q, bei 25°C gesättigt) verwendet. Durch den hohen  $MgCl_2$ -Anteil und das gleichzeitige Vorhandensein von  $SO_4^{2-}$ -Ionen ist diese Lösung äußerst zementaggressiv.

Die eingesetzten Proben waren mindestens 90 Tage vorgelagert, um vor allem bei den Hochofenzementproben sicherzustellen, daß die Hydratation der Proben ausreichend weit fortgeschritten war.

Jeweils 2 Parallelproben wurden in 700 ml Salzlösung eingesetzt und dann bei 100°C gelagert. Zu Beginn der Versuche wurden die Proben wöchentlich

gewogen, im Verlauf der Untersuchungen wurden die Messungen dann in längeren Abständen durchgeführt. Parallel zur Wägung wurde mit der in Kap. 2.3 angeführten zerstörungsfreien Meßmethode die Dämpfung der Resonanzfrequenz der Probekörper ermittelt. Bei Zementsteinproben aus dem Portlandzement PZ 45 HS, die unter den gewählten Versuchsbedingungen sehr starke Korrosionserscheinungen aufweisen, mußte nach einer bestimmten Zeit jeweils der auf den Proben befindliche Belag von Korrosionsprodukten entfernt werden, um diese Messungen durchführen zu können. Aus diesem Grund ergeben sich für diese Produkte insgesamt Gewichtsabnahmen, obwohl gerade die Korrosion von Portlandzementprodukten in quinärer Lösung von einer deutlichen Gewichtszunahme begleitet ist.

### 3.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Abbildung 16 zeigt den zeitlichen Verlauf der Meßwerte für die Dämpfungsmessung für salzfreie und salzbeladene Zementsteinproben aus PZ 45 HS und HOZ 35L-NW/HS.

Die erhaltenen Kurvenverläufe sind typisch für die jeweiligen Produktzusammensetzungen, unabhängig von den unterschiedlichen Herstellungsbedingungen.

Die salzfreien Zementsteinproben aus PZ 45 HS zeigen bereits nach ca. 2 - 3 Wochen Anzeichen von Korrosionsschäden, was sich in der Ausbildung eines weißen Kristallbelags auf den Proben und einer deutlichen Gewichtszunahme äußert. Gleichzeitig nimmt die Dämpfung der Resonanzfrequenz stark zu. Nach ca. 2 Monaten sind die Proben bereits sehr weich und nach 3 Monaten Versuchszeit zerfallen die Proben.

Salzbeladene Zementsteinprodukte aus diesem Zement sind unter diesen Versuchsbedingungen stabiler. Dabei muß jedoch beachtet werden, daß die Probenzusammensetzungen im Hinblick auf den W/Z-Wert unterschiedlich sind. Bei den salzfreien Proben beträgt der W/Z-Wert 0,45, bei den salzbeladenen Proben 0,32. Eine deutliche Zunahme der Dämpfung, die eine Auflockerung der Proben anzeigt, tritt nach ca. 10 Wochen ein. Die Proben sind nach ca. 4 - 5 Monaten dann total zerfallen. Am stabilsten von den untersuchten Portlandzementproben sind die salzfreien Mörtelproben, die dem Angriff der quinären Lösung bis zu einem Zeitraum von ca. 6 Monaten widerstehen.

Im Gegensatz zu den Portlandzementproben zeigen die Hochofenzementproben eine bedeutend erhöhte Korrosionsbeständigkeit. Auch nach einem Untersuchungszeitraum von mehr als 6 Monaten sind diese Produkte noch weitgehend stabil. Es tritt lediglich eine langsame aber kontinuierlich verlaufende Gewichtszunahme auf. Unbegrenzt beständig gegenüber dem Angriff der quinären Lösung sind diese Proben jedoch auch nicht.

Auch bei den Hochofenzementproben zeigt sich, daß die untersuchten salzbeladenen Proben korrosionsbeständiger sind als die salzfreien Zementsteinproben. Der Unterschied zwischen den salzfreien Zementstein- und Mörtelprodukten ist bei den Hochofenzementproben nicht so ausgeprägt wie bei den Portlandzementproben.

Für alle untersuchten Proben gilt, daß keine Abhängigkeit der Korrosionsbeständigkeit von den Herstellungsbedingungen festzustellen ist.

### 3.3 Korrosionsuntersuchungen bei erhöhtem Druck (p = 100 bar)

Um die Korrosionsbeständigkeit von Zementprodukten unter störfallspezifischen Bedingungen aufzuzeigen, wurden Auslaug- und Korrosionsuntersuchungen bei erhöhter Temperatur und unter Druck durchgeführt. Die Versuchsbedingungen lassen sich aus einem angenommenen Lösungszutritt in ein Endlagerbergwerk ableiten.

#### 3.3.1 Charakterisierung der Proben

Bei den Korrosionsuntersuchungen unter erhöhtem Druck wurden unterschiedliche Proben verwendet. Es wurden eingesetzt

- Laborproben aus Portlandzement 45 HS und Hochofenzement 35 L-NW/HS, W/Z = 0,32, 8 Gew.-% Salz im Endprodukt unverdichtet, verdichtet sowie zusätzlich entgast.
- Proben aus Kernbohrungen von 200 l-Produkten aus Portlandzement 35 F, unverdichtet und verdichtet W/Z = 0,4, S/Z = 0,5, 6 Gew.-% Salz im Endprodukt

Die Proben wurden mit dem in Kap. 3.1.1 beschriebenen MAW-Simulat angesetzt, zur Ermittlung der Cs-Freisetzung wurde inaktives CsNO<sub>3</sub> zugeetzt. Die Vorlagezeit der Proben betrug wiederum mindestens 90 Tage.

### 3.3.2 Durchführung der Versuche

Die Proben wurden in 250 ml Plastikbehälter gegeben, die dann vollständig mit der Salzlösung gefüllt wurden. Die Behälter wurden sorgfältig luftfrei verschlossen und dann in Autoklaven eingesetzt, die mit destilliertem Wasser gefüllt waren. Abbildung 17 zeigt die Versuchsanordnung, die aus 4 2 l-Autoklaven besteht.

Über eine angeschlossene Dosierpumpe wurden die Autoklaven nach dem Verschließen mit Wasser gefüllt, bis der gewünschte Druck erreicht war. Durch diese Art der Druckaufgabe wird ein hydrostatischer Druck erzeugt und evtl. mögliche Einflüsse, die bei der Anwendung eines Gasdruckes auftreten könnten, werden ausgeschlossen.

Für die Autoklavenversuche ist eine Wechselfrequenz des Auslaugmediums entsprechend den IAEA- oder ISO-Empfehlungen /7/ nicht praktikabel. Aus diesem Grund wurde ein veränderter Wechselrhythmus angewandt, der jedoch auch die Ermittlung des zeitlichen Verlaufs der Cs-Freisetzung gestattet. Gewechselt wurde die Salzlösung am 5., 15., 30. 50. und 90. Tag, danach dann alle 90 Tage. Dieser Wechselrhythmus wurde vom Arbeitskreis LAW/MAW-Produkte für die Durchführung von Auslauguntersuchungen bei erhöhtem Druck vorgeschlagen.

Als Korrosionsmedium wurde bei den Untersuchungen unter erhöhtem Druck nur quinäre Lösung verwendet. Aus allen bisher vorliegenden Ergebnissen zur Korrosionsbeständigkeit von Zementprodukten in Salzlösungen unterschiedlicher Zusammensetzung ergibt sich, daß Salzlösungen dieser Zusammensetzung am korrosivsten auf Zementprodukte einwirken /8/.

### 3.3.3 Diskussion der Ergebnisse

Abbildung 18 zeigt den zeitlichen Verlauf der Cs-Freisetzung bei der Lagerung verdichteter salzbeladener Zementsteinproben in quinärer Lösung bei  $T = 40^{\circ}\text{C}$  und  $p = 1 \text{ bar}$  und  $100 \text{ bar}$ . Analoge Ergebnisse werden bei der Lagerung unverdichteter und unverdichteter/verdichteter, zusätzlich entgaster Proben erhalten. Die mittleren Auslaugraten nach 1 Jahr betragen  $9,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm/d}$  für die Portlandzementproben und  $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm/d}$  für die Hochofenzementproben.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Cs-Freisetzung unter den angewandten Versuchsbedingungen unabhängig von den Herstellungsbedingungen und unabhängig vom Druck ist. Hochofenzementprodukte ergeben geringere Cs-Freisetzungen als Portlandzementprodukte.

Bei Portlandzementproben, die ohne Lösungswechsel 90 Tage in der Salzlösung gelagert wurden, werden bei 1 bar ebenfalls vergleichbare integrale Cs-Freisetzungen erhalten. Bei der Lagerung unter 100 bar sind die Cs-Freisetzungsraten unter diesen Bedingungen etwa um die Hälfte niedriger als bei der Lagerung unter 1 bar. Dies läßt sich mit der Ausbildung eines relativ dichten, fest haftenden Kristallüberzugs (Hauptbestandteil  $\text{CaSO}_4$ ) erklären, dessen Bildung bei ungestörter Lagerung der Produkte unter Druck offensichtlich begünstigt ist.

Bei allen untersuchten Proben zeigen die Ergebnisse der zerstörungsfreien Dämpfungsmessungen keine oder nur geringe Unterschiede für die Entwicklung der mechanischen Stabilität der Proben bei der Lagerung mit und ohne Druck.

Die Proben aus den Kernbohrungen von 200 l-Produkten wurden in quinärer Lösung (Pkt. Q) bei 55°C und 1 bzw. 110 bar untersucht. Bei diesen Versuchen wurde lediglich der Druckeinfluß auf die Cs-Freisetzung quantitativ erfaßt.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Cs-Freisetzung auch bei diesen Proben druckunabhängig ist, und daß die unterschiedlichen Herstellungsbedingungen ebenfalls keinen Einfluß auf die Cs-Freisetzung ausüben.

Dies kann, wie in Kap. 3.1.3.2 bereits aufgeführt, damit erklärt werden, daß die verarbeiteten Mischungen so fließfähig und damit dicht sind, daß eine zusätzliche Verdichtung, z.B. durch Anwendung eines Rütteltisches, nicht erreicht werden kann.

Abbildung 19 zeigt Proben aus PZ 45 HS nach 12-monatiger Lagerung in quinärer Lösung bei 40°C und 1 bar bzw. 100 bar. Der Kristallbelag, der sich während der Lagerung auf der Probenoberfläche ausbildet, besteht zum Großteil aus  $\text{CaSO}_4$ . Dies konnte durch Röntgenbeugungsaufnahmen nachgewiesen werden.

Diese Ergebnisse, die zeigen, daß die Korrosion der Zementprodukte durch Druck nicht beschleunigt wird, stehen damit in guter Übereinstimmung mit bisher veröffentlichten Versuchsergebnissen zur Ermittlung der Korrosionsbeständigkeit von Tiefbohrzementen /10/.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß aufgrund dieser Ergebnisse sowohl die Auslaugung als auch die Korrosion der MAW-Zementprodukte unter den gewählten Versuchsbedingungen druckunabhängig sind. Dies bedeutet, daß die Ergebnisse der zahlreichen bisher durchgeführten Untersuchungen bei Normaldruck weiterhin als Eingangsdaten z.B. für Sicherheitsbetrachtungen verwendet werden können.

#### 3.4 Langzeit-Auslaug-/Korrosionsversuche

Neben den in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Untersuchungen zur Korrosionsbeständigkeit unterschiedlich zusammengesetzter Zementpro-

Produkte wurden bereits früher zahlreiche Produktmischungen in Auslaugversuche eingesetzt mit dem Ziel, die Auswirkungen verschiedener Zusätze auf die Auslaugung von Cs und Sr zu untersuchen. Diese vergleichenden Auslaugversuche, die bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck durchgeführt werden, werden laufend weitergeführt, um zusätzliche Informationen über das Langzeit-Auslaug- und Korrosionsverhalten der Produkte zu erhalten. Im folgenden werden einige Schlußfolgerungen dargestellt, die sich nach einer Versuchszeit von 2 bis 3 Jahren ergeben haben. Über die Ergebnisse der Cs/Sr-Auslaugung nach kürzeren Versuchszeiten wurde bereits berichtet /1/. Veränderungen bei der Auslaugung im Verhältnis untereinander haben sich bei der Weiterführung der Versuche nicht ergeben.

Verläuft die Nuklidfreisetzung nach Mechanismen, die sich im langsamsten Schritt durch einen Diffusionsansatz beschreiben lassen, ergibt sich bei der graphischen Darstellung der Ergebnisse eine Gerade, wenn die freigesetzte Menge gegen die Wurzel aus der Versuchszeit aufgetragen wird. Die Steigung der Geraden ist proportional der Wurzel aus der Diffusionskonstante. Derartige Diffusionsansätze können zur Beschreibung der Auslaugmechanismen nur dann zugrunde gelegt werden, solange die freigesetzte Nuklidmenge nur einen geringen Teil der insgesamt in der Probe vorliegenden Menge beträgt. Unter diesen Voraussetzungen deuten Abweichungen von einem geradlinigen Verlauf der Auslaugung auf andere Auslaugmechanismen hin, was formal durch einen zeitlich variablen Diffusionskoeffizienten oder durch eine Zeitabhängigkeit der freigesetzten Menge nach  $t^x$  mit  $x$  0,5 beschrieben werden kann.

Im folgenden werden die bei der Lagerung unterschiedlich zusammengesetzter Zementprodukte in verschiedenen Auslaugmedien erhaltenen Ergebnisse diskutiert.

#### Verlauf der Cäsium-Auslaugung in Leitungswasser

Die in Leitungswasser aus dem Kernforschungszentrum Karlsruhe lagerten Proben zeigen im bisherigen Untersuchungszeitraum von ca. 2,5 Jahren

keine sichtbaren Veränderungen. Bei den Proben, die mit einem der verschiedenen Portlandzement-Typen hergestellt wurden, bildet sich ein weißer Niederschlag, der vermutlich aus Calcium- und Magnesiumcarbonat besteht.

Bei der Darstellung der Cäsium-Auslaugung in Leitungswasser ergeben sich in der Regel S-förmige Kurven, wie sie in typischer Form Abb. 20 zeigt. Zu Beginn erfolgt eine stärkere Abnahme der in der Zeiteinheit ausgelaugten Menge als von der Diffusionstheorie gefordert wird. Nach etwa einem Jahr erfolgt eine Umkehrung der Auslaugkurve in die entgegengesetzte Richtung. Dieser Verlauf tritt bei praktisch allen Proben in mehr oder weniger ausgeprägter Form auf, unabhängig davon, ob die Auslaugrate hoch oder niedrig ist.

Zur Deutung des Kurvenverlaufs lassen sich beim gegenwärtigen Kenntnisstand nur Vermutungen anstellen. Aus Korrosionsuntersuchungen an Zement weiß man, daß die Einwirkung von Magnesiumionen zunächst zu einer Verdichtung des Zementsteins führt. Dadurch könnte die Ionendiffusion behindert werden. Auf der anderen Seite ist zu beachten, daß die Produkte einen hohen Salzgehalt von 10 Gew.-% haben, der bei der Auslaugung herausgelöst wird, was zu chemischen Veränderungen in der Zementmatrix führen kann. Ein Zusammenwirken derartiger Effekte könnte dann zu den beschriebenen Kurvenverläufen führen.

#### Verlauf der Cäsium-Auslaugung in quinärer Lauge

Die Zusammensetzung der verwendeten quinären Salzlösung in Gew.-% beträgt

34,0 MgCl<sub>2</sub>, 2,30 MgSO<sub>4</sub>, 0,25 NaCl, 0,45 KCl, 63,0 H<sub>2</sub>O

(entsprechend Punkt Z nach D'Ans /3/). Sie enthält dieselben Bestandteile wie die sonst meist verwendete Lösung Q (Tabelle 3, S. 7) und ist dieser in der Reaktivität sehr ähnlich.

Über die Korrosivität einer ähnlich zusammengesetzten Salzlösung gegenüber verschiedenen Zementprodukten wurden Untersuchungen in der Kaliindustrie durchgeführt /8/.

Dabei zeigt sich, daß C<sub>3</sub>A-freier Portlandzement in dieser Lauge eine geringere Beständigkeit hat als normaler Portlandzement, und daß Hochofenzemente mit Schlackenanteilen zwischen 45 und 65 % am stabilsten sind.

Die korrosive Wirkung der Z-Lauge ist auch gegenüber MAW-haltigem Zementstein sehr ausgeprägt. Tab. 10 zeigt die Proben, die für Auslaugversuche längere Zeit in Z-Lauge gelagert haben, eingeteilt in korrodierte und nicht korrodierte Proben. Die Bewertung des Korrosionsfortschritts erfolgte dabei durch die äußere Betrachtung des Schadensbildes, d.h. Ribildung, Quellvorgänge, Zerfall der Proben.

Die Zusammenstellung in der Tabelle kann folgendermaßen interpretiert werden:

- Proben, die 20% Bentonit oder 10% Bentonit + 6% Bariumsilylathydrat enthalten, sind fast ausnahmslos korrodiert (Ausnahme: Probe aus Traßzement).
- Proben, die 5% oder 10% Bentonit enthalten, zeigen keine sichtbare Korrosion.
- Von den Proben ohne Bentonit sind diejenigen aus Portlandzement und Traßzement intakt, die aus sulfatbeständigem Portlandzement und aus Hochofenzement sind zerfallen.

Die hier beobachtete Korrosionsempfindlichkeit der Hochofenzementproben, die im Widerspruch zu den oben erwähnten Literaturangaben als auch zu den Ergebnissen aus Korrosionsversuchen bei erhöhtem Druck und Temperatur steht (siehe Kap. 3.2), kann auf die zu geringe Vorlagerzeit der Proben (28 Tage) zurückgeführt werden. Wie die Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen zeigen (Kap. 3.1), müssen Hochofenzementproben mindestens 56 Tage, besser 90 Tage vorgelagert werden, um sicherzustellen, daß die Hydratation weitgehend abgeschlossen ist. Derart vorgelagerte Hochofenzementprodukte sind dann korrosionsbeständiger als Portlandzementprodukte.

Die Auslaugkurven in Z-Lauge ergeben beim Auftragen gegen die Wurzel aus der Zeit meistens Geraden und entsprechen somit dem von dem Diffusionsansatz geforderten Verlauf.

Ein plötzlicher steiler Anstieg der Auslaugkurve nach einem geradlinigen Verlauf von etwa einem Jahr tritt bei denjenigen Proben auf, die einen deutlichen korrosiven Angriff der Z-Lauge zeigen. Ein typisches Beispiel dafür zeigt Abb. 21.

#### Verlauf der Cäsium-Auslaugung in dest. Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung

In diesen beiden Auslaugmitteln sind die Auslaugraten sehr ähnlich und liegen bei IAEA-Auslaugtest um den Faktor 5 höher als in Leitungswasser oder Z-Lauge.

Auch die Form der Auslaugkurven ist in beiden Medien sehr ähnlich. Beim Auftrag gegen die Wurzel aus der Zeit haben fast alle Kurven die in Abb. 22 und 23 gezeigte Form, also eine angenäherte Gerade mit einer schwachen Neigung nach unten. Im Falle von Abb. 23 und in einigen anderen Beispielen bei der Auslaugung mit dest. Wasser ist wieder eine Andeutung eines S-förmigen Kurvenverlaufs zu erkennen.

Korrosionserscheinungen sind in diesen beiden Auslaugmedien bisher nicht zu beobachten.

#### Verlauf der Strontium-Auslaugung

Das im Spaltproduktgemisch vorliegende  $^{90}\text{Sr}$  mit einer Halbwertszeit von 28,5 Jahren ist für die Verwendung bei Auslaugversuchen wenig geeignet, da es, ebenso wie sein Folgeprodukt  $^{90}\text{Y}$ , praktisch ein reiner Beta-Strahler ist. Es wird daher durch das Isotop  $^{85}\text{Sr}$  ersetzt, das sich durch seine spezifische Gamma-Strahlung leicht neben  $^{137}\text{Cs}$  nachweisen läßt, allerdings nur eine Halbwertszeit von 64,9 Tagen hat. Daher ist die Beobachtung der Auslaugung von Strontium auf etwa ein Jahr beschränkt.

Die Abb. 24 zeigt als Beispiel die Auslaugkurve von Strontium in NaCl-Lösung. Signifikante Unterschiede bei der Auslaugung in den verschiedenen Auslaugmedien treten in dem zu beobachtenden Zeitraum von max. 1 Jahr nicht auf.

Um die Sr-Freisetzung aus MAW-Zementprodukten auch über längere Zeiträume verfolgen zu können, wurden inzwischen Untersuchungen mit Proben begonnen, die Sr-90 ( $T_{1/2}$  30 Jahre) enthalten.

### 3.5 Ergänzende Untersuchungen zum Auslaugverhalten von MAW-Zementprodukten

#### 3.5.1 Einfluß von Rühren auf die Auslaugung

Die meisten Vorschriften für die Auslaugtests, einschließlich der in diesen Untersuchungen verwendeten, sehen vor, daß die Auslauguntersuchungen mit ruhenden Auslaugmedien durchgeführt werden. Um festzustellen, ob durch ständiges Rühren des Aulaugmediums eine deutliche Beeinflussung der Auslaugung stattfindet, wurden einige orientierende Versuche durchgeführt. Dabei wurde das Auslaugmedium mit einem Magnetrührer ständig gerührt, die dabei auftretenden Strömungsgeschwindigkeiten wurden zu 10 - 20 cm/s abgeschätzt.

Bei Untersuchungen unter Schnelltestbedingungen /1/ ergaben sich keine signifikanten Unterschiede für die Auslaugung von Cs und Sr. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 aufgeführt. Versuche zum Einfluß des Rührens unter IAEA-Testbedingungen wurden mit Leitungswasser als Auslaugmedium über einen Zeitraum von mehreren Monaten durchgeführt. Auch bei diesen Versuchen zeigen die Ergebnisse, daß die Cs-Auslaugung unabhängig davon ist, ob das Auslaugmedium gerührt wird oder nicht.

#### 3.5.2 Vergleichende Untersuchungen zur Auslaugung von unterschiedlich zusammengesetzten MAW-Produkten

### 3.5.2.1 Untersuchungen nach IAEA- bzw. ISO-Empfehlung

Tabelle 12 zeigt für verschiedene Zementsorten ohne und mit Gehalten von Naturbentonit und Bariumsilicathydrat die Auslaugbarkeit von Cäsium und Strontium. Dabei wurde neben dem bisher verwendeten IAEA-Auslaugverfahren /7/ auch das von der ISO +) vorgeschlagene Verfahren angewendet. Dieses Verfahren unterscheidet sich von dem IAEA-Verfahren dadurch, daß der Probekörper dem Angriff des Auslaugmediums von allen Seiten ausgesetzt ist. Als Maß für die Auslaugbarkeit wird weiterhin der formale Diffusionskoeffizient verwendet, der aus der Steigung der den Werten am besten angepaßten Geraden (bei Auftragung gegen die Wurzel aus der Zeit) berechnet wird, wobei bei diesen Vergleichsbetrachtungen die tatsächliche Form der Kurve nicht berücksichtigt wird.

Die in Tab. 12 zusammengefaßten Ergebnisse erlauben folgende Schlußfolgerungen:

- Traßzement zeigt ein etwas besseres Auslaugverhalten sowohl bei Cäsium als auch bei Strontium als die Portlandzemente, die ihrerseits untereinander keine Unterschiede aufweisen.
- Naturbentonit (Ca-Bentonit) reduziert die Auslaugbarkeit von Cäsium bedeutend.
- Bariumsilicathydrat bewirkt bei höheren Temperaturen eine Erniedrigung der Auslaugbarkeit von Strontium; wird bei Raumtemperatur ausgelaut, ist kein Einfluß festzustellen.

Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen von früher durchgeführten Auslaugversuchen.

Ein Vergleich der Ergebnisse der beiden angewandten Testverfahren zeigt, daß keine signifikanten Unterschiede auftreten.

Beim ISO-Test liegen die Werte allgemein etwas tiefer. Dies kann wahr-

---

+ ) ISO /Tc 85 / SC 5 / WG 5 N 38

scheinlich darauf zurückgeführt werden, daß beim IAEA-Test stets eine Lücke zwischen Produkt und Behälter vorliegt, in die Wasser eindringen kann, so daß eine zu kleine Oberfläche in die Berechnung der Diffusionskoeffizienten eingesetzt wird. Daneben kann auch die unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit eine Rolle spielen: IAEA-Proben haben eine unbehandelte Oberfläche, die Rauigkeiten aufweist und bei der infolge Absetzens vor dem Abbinden eine Veränderung der Zusammensetzung möglich ist. Bei den ISO-Proben überwiegt eine glatte Oberfläche, die bei der Herstellung an der Gefäßwand angelegen hatte.

Als Ergänzung zu den mit den beiden Testverfahren untersuchten Produkten wurde noch die Cs- und Sr-Auslaugung von Produkten nach dem ISO-Verfahren untersucht, die mit dem Spezialzement PZ 35 L/NW-HS hergestellt wurden. Dieser Zement weist im Vergleich zu den normalen Portlandzementen eine deutlich geringere Hydratationswärme auf, was für bestimmte Produkteigenschaften vorteilhaft sein kann (z.B. Vermeidung von Ribbildung aufgrund zu großer Temperaturgradienten im Produkt).

Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 aufgeführt. Die erhaltenen Werte stimmen mit den Werten überein, die bei der Auslaugung von Produkten, hergestellt mit normalen Portlandzementen, gefunden wurden.

### 3.5.2.2 Temperaturabhängigkeit der Auslaugung

Für die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten gilt eine Arrhenius-Gleichung der Form

$$D = D_0 \cdot \exp(-Q/RT)$$

oder

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$$

Dabei stellt Q die Aktivierungsenergie dar. Trägt man die Logarithmen der Diffusionskonstanten gegen die reziproken absoluten Temperaturen auf, bei denen sie gelten, so muß sich eine Gerade ergeben, aus deren Steigung sich die Aktivierungsenergie Q berechnen läßt.

Diffusionskonstanten bei verschiedenen Temperaturen sind nach der Schnelltest-Methode gemessen worden; die Ergebnisse sind bereits veröffentlicht /1/. Tabelle 14 zeigt noch einmal die Daten zusammen mit den daraus berechneten Aktivierungsenergien  $Q$ .

Der niedrige Wert für Strontium in Gegenwart von Bariumsilicathydrat drückt die geringe Temperaturabhängigkeit der Strontiumauslaugung bei diesem Produkt aus. Im übrigen liegen die Werte in der gleichen Größenordnung wie veröffentlichte Werte von Aktivierungsenergien in verschiedenen Gläsern /11/.

4. Literatur

- /1/ G. Rudolph, R. Köster  
Stoffliche Untersuchungen zur Verfestigung mittelaktiver Abfall-  
lösungen mit Zement: Auslaugbarkeit von Cäsium und Strontium  
KfK 2842 (1979)
- /2/ I. Biczok  
Betonkorrosion, Betonschutz  
Bauverlag GmbH, Wiesbaden - Berlin (1968)
- /3/ J. D'Ans  
Die Lösungsgleichgewichte der Systeme ozeanischer Salzablage-  
rungen  
Berlin 1933, Verlagsanstalt für Ackerbau
- /4/ W. Riedel, Ch. Göhring  
Zementsteinkorrosion in Kalisalzlösungen  
Wiss. Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen,  
Weimar  
14. Jhrg., Heft 4, 329 (1967)
- /5/ I. Biczok  
siehe /2/, S. 163
- /6/ Gerätebeschreibung "Grindo sonic"  
J.W. Lemmens-Elektronika  
Lindelaan 2, B-3030 Heverlee
- /7/ E.D. Hespe  
"Leach testing of immobilized radioactive waste solids",  
A proposal for a standard method  
Atomic Energy Reviews, 9, 195 (1971)

- /8/ W. Riedel  
Die Korrosionsbeständigkeit von Zementmörteln in Magnesiumsalz-  
lösungen  
Zement, Kalk, Gips, 6, 286 - 296 (1973)
- /9/ H.G. Smolczyk  
Chemical Reactions of Strong Chloride Solutions with Concrete  
Proc. 5th Int. Symp. Chem. Cem, Tokio 1968, Vol. III, 274
- /10/ J. Heppner, S. Peter u. O. Weickhardt  
Zur Beständigkeit von Tiefbohrzementen gegenüber Formations-  
wässern mit höherem Gehalt an Magnesiumsalzen  
Erdöl-Erdgas-Zeitschrift, 84. Jhg. Oktober 1968, 371
- /11/ G. Mallow, et al.  
European Appl. Res. Rept.  
Nucl. Sci. Technol. 2, 453 (1980)

Tabelle 10

Einteilung unterschiedlich zusammengesetzter MAW-Zementprodukte in korrodierte und nicht korrodierte Proben bei der Lagerung in quinärer Lösung

Lagerzeit > 2 Jahre		Lagerzeit > 1,4 Jahre	
nicht korrodiert	korrodiert	nicht korrodiert	korrodiert
PZ 35 F	PZ 35 F + 20 % NB	PZ 35 F + 10 % NB	PZ 35 F + 10 % NB + 6 % BSH
PZ 35 F	PZ 35 F + 20 % BSH	PZ 45 F-HS + 10 % NB	PZ 45 F-HS
PZ 35 F + 5 % BSH		HOZ 45 L + 10 % NB	PZ 45 F-HS + 10 % NB + 6 % BSH
TrZ 35 L		HOZ 35 L-NW-HS + 10 % NB	HOZ 45 L
		TrZ 35 L + 10 % NB	HOZ 45 L + 10 % NB + 6 % BSH
		TrZ 35 L + 10 % NB+6 %BSH	HOZ 35 L-NW-HS

Tabelle 11 Einfluß von Rühren auf die Auslaugung von Cs und Sr beim Schnelltest (80° C)

Produkt	Auslaugmedium	$D(m^2 \cdot s^{-1})$			
		Cs		Sr	
		ohne Rühren	mit Rühren	ohne Rühren	mit Rühren
PZ 35F	dest. Wasser	7,5 E-11	8,8 E-11	2,2 E-12	3,4 E-12
PZ 35F + 10 % NB	dest. Wasser	2,5 E-14	4,3 E-14	6,3 E-12	7,2 E-12
PZ 35F + 10 % NB	Q-Lauge	2,1 E-15	1,1 E-15	3,2 E-14	6,5 E-14

Tabelle 12 Auslaugung von Cs und Sr in dest. Wasser aus unterschiedlich zusammengesetzten MAW-Produkten nach der IAEA- und ISO-Methode (Diffusionskoeffizienten in  $\text{cm}^2/\text{d}^+$ )

Zusammensetzung	W/Z	PZ 35 F		PZ 45 F-HS		TrZ 35 L		PZ 35 L-NW-HS	
		IAEA	ISO	IAEA	ISO	IAEA	ISO	IAEA	ISO
<b>Cs-Auslaugung</b>									
Zement	0,38	1,1 E-3	4,9 E-4	1,2 E-4	7,4 E-4	4,4 E-5	2,7 E-5	6,9 E-4	4,3 E-4
+ 10 % NB	0,52	1,2 E-7	8,2 E-8	2,4 E-7	2,1 E-7	4,1 E-8	3,8 E-8	1,6 E-7	9,8 E-8
+ 10 % NB+6% BSH	0,88	1,6 E-7	1,2 E-7	3,6 E-7	2,3 E-7	8,0 E-8	4,9 E-8	1,9 E-7	9,6 E-8
<b>Sr-Auslaugung</b>									
Zement	0,38	6,9 E-6	3,6 E-6	3,6 E-5	1,7 E-5	4,5 E-6	1,6 E-6	1,1 E-5	4,7 E-6
+ 10 % NB	0,52	9,4 E-6	6,8 E-6	3,8 E-5	1,8 E-5	7,6 E-6	4,7 E-6	1,5 E-5	7,9 E-6
+ 10 % NB+6% BSH	0,88	4,9 E-5	2,1 E-5	2,4 E-5	1,1 E-5	8,8 E-6	4,5 E-6	1,3 E-5	4,4 E-6

NB = Naturbentonit

BSH = Bariumsilikathydrat

+ ) Umrechnungsfaktor in die SI-Einheit  $\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$   $1,1574 \cdot 10^{-9}$

Tabelle 13 Auslaugung von Cs und Sr aus PZ 35 L-NW-HS nach dem ISO-Verfahren (Diffusionskoeffizienten in  $\text{cm}^2/\text{d}^+$ )

	dest. Wasser	Leitungs- wasser	Q-Lauge
<u>Cäsium-Auslaugung</u>			
Zement	4,4 E-4	2,7 E-4	6,3 E-5
+ 10 % NB	6,8 E-8	3,8 E-9	4,7 E-9
+ 10 % NB + 6 % BSH	6,9 E-8	1,5 E-9	5,9 E-8
<u>Strontium-Auslaugung</u>			
Zement	5,2 E-6	1,4 E-7	5,9 E-7
+ 10 % NB	7,3 E-6	4,2 E-8	3,7 E-7
+ 10 % NB + 6 % BSH	4,5 E-6	1,7 E-8	2,8 E-7

NB = Naturbentonit

BSH = Bariumsilikathydrat

+ ) Umrechnungsfaktor in die SI-Einheit  $\text{m}^2 \text{s}^{-1} = 1,157 \cdot 10^{-9}$

Tabelle 14 Auslaugung von Cäsium und Strontium bei verschiedenen Temperaturen (Schnelltest, dest. Wasser, Diffusionskoeffizient in  $(m^2 d^{-1} +)$ )

Temperatur	t ( $^{\circ}C$ )	25	40	60	80	Q	
	T (K)	298,2	313,2	333,2	353,2		
	reziproke Temp. $1/T$ ( $K^{-1}$ )	3.35 E-3	3.19 E-3	3.00 E-3	2.83 E-3	kcal/mol	J/mol
Portlandzement (W/Z = 0,38)	Cs	1.8 E-3	8.3 E-3	2.2 E-2	7.8 E-2	13.7	3.3E 3
	Sr	1.2 E-5	8.3 E-5	3.6 E-4	1.6 E-3	18.3	4.4E 3
PZ + 10 % NB <sup>x</sup> (W/Z = 0,52)	Cs	7.1 E-8	1.3 E-6	7.5 E-6	5.9 E-5	24.7	5.9E 3
	Sr	4.4 E-5	1.6 E-6	5.7 E-4	2.4 E-3	15.0	3.6E 3
PZ + 10 % NB+6% BSH (W/Z = 0,88)	Cs	6.6 E-8	1.2 E-6	2.5 E-6	2.8 E-5	21.2	5.1E 3
	Sr	7.4 E-5	1.7 E-4	3.9 E-4	8.5 E-4	9.2	2.3E 3

<sup>x</sup>NB = Naturbentonit, BSH = Bariumsilikathydrat

+) Umrechnungsfaktor in die SI-Einheit  $m^2 s^{-1} = 1,157 \cdot 10^{-9}$

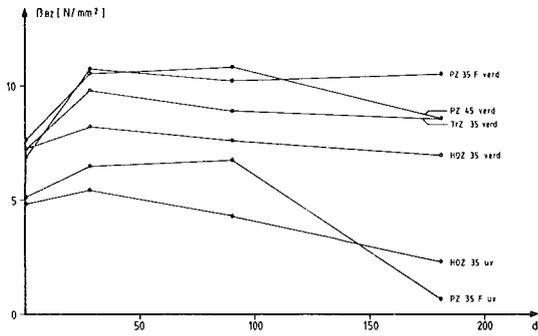


Abb. 3

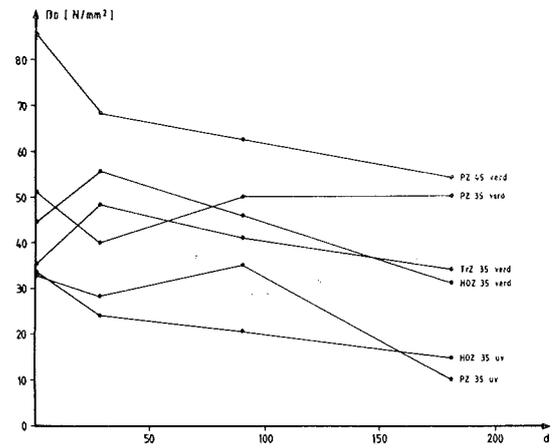


Abb. 4

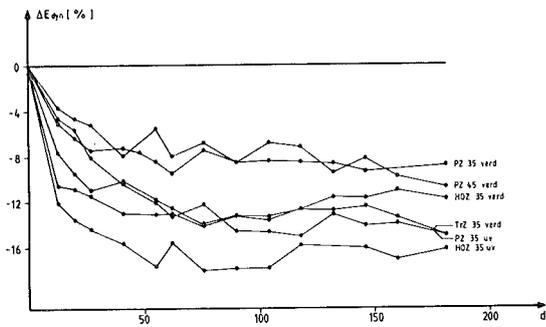


Abb. 5

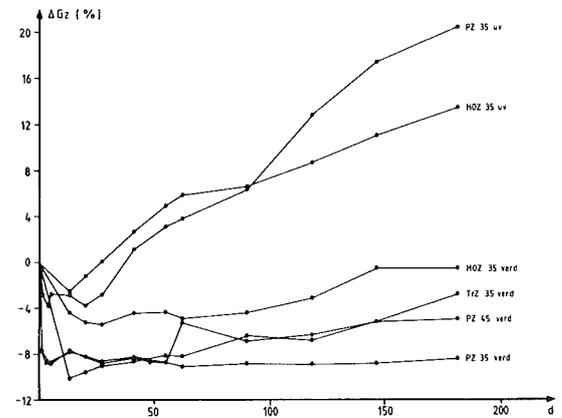


Abb. 6

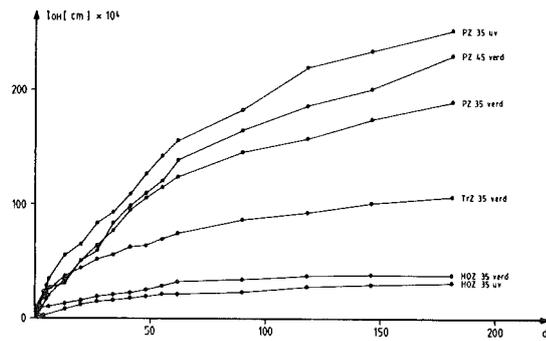


Abb. 7

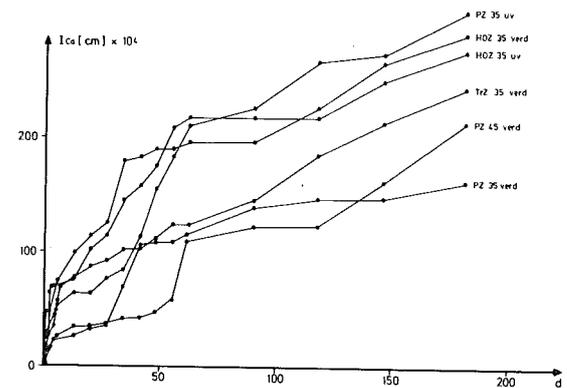


Abb. 8

Erläuterungen zu S. 44

Zeitlicher Verlauf der unten angegebenen Meßgrößen bei der Lagerung von salzfreien Mörtelproben (W/Z = 0,45, S/Z = 3, O/V = 2,25 cm<sup>-1</sup>) in quinärer Salzlösung bei 40°C und 1 bar.

Abb. 3	Biegezugfestigkeit	[N/mm <sup>2</sup> ]
Abb. 4	Druckfestigkeit	[N/mm <sup>2</sup> ]
Abb. 5	dyn. E-Moduländerung	[%]
Abb. 6	Gewichtsänderung	[%]
Abb. 7	OH <sup>-</sup> -Auslaugung	[cm]
Abb. 8	Ca <sup>2+</sup> -Auslaugung	[cm]

uv = unverdichtet

verd. = verdichtet

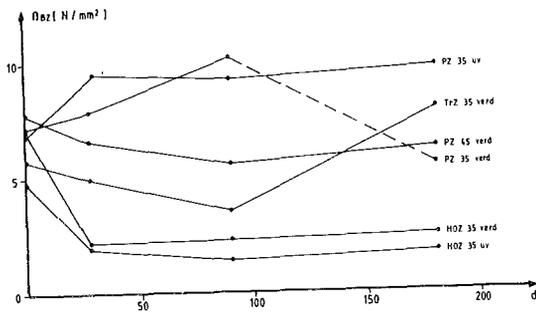


Abb. 9

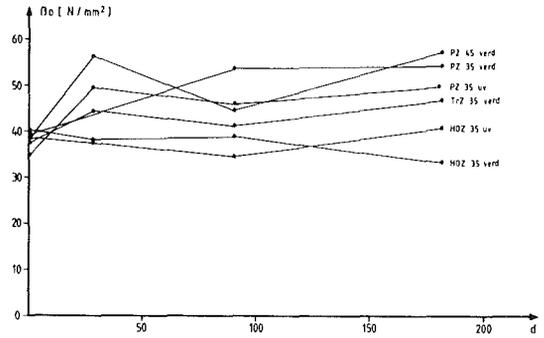


Abb. 10

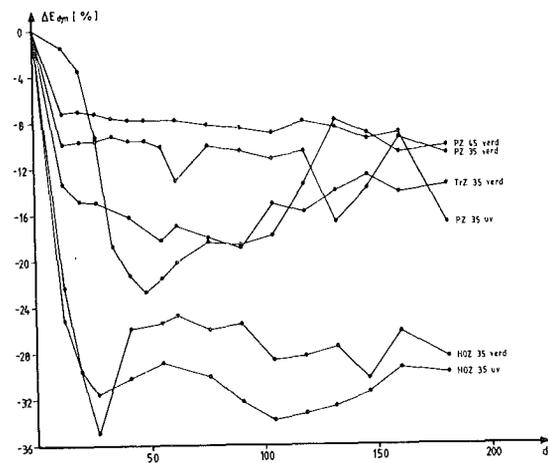


Abb. 11

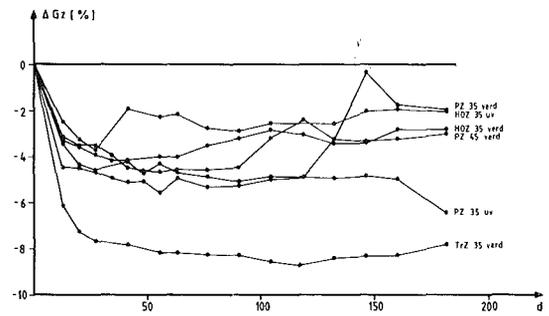


Abb. 12

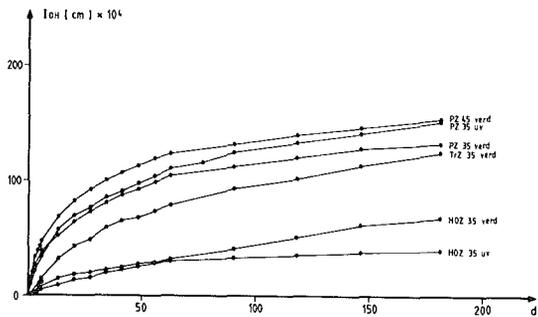


Abb. 13

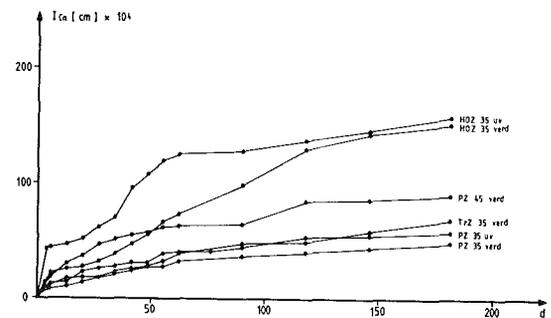


Abb. 14

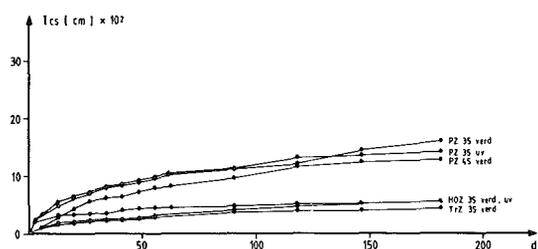


Abb. 15

Erläuterungen zu S. 46

Zeitlicher Verlauf der unten angegebenen Meßgrößen bei der Lagerung von MAW-Zementprodukten (W/Z = 0,32, 8 Gew.-% Salz, O/V = 2,25 cm<sup>-1</sup>) in quinärer Salzlösung bei 40°C und 1 bar.

Abb. 9	Biegezugfestigkeit	[N/mm <sup>2</sup> ]
Abb. 10	Druckfestigkeit	[N/mm <sup>2</sup> ]
Abb. 11	dyn. E-Moduländerung	[%]
Abb. 12	Gewichtsänderung	[%]
Abb. 13	OH <sup>-</sup> -Auslaugung	[cm]
Abb. 14	Ca <sup>2+</sup> -Auslaugung	[cm]
Abb. 15	Cs <sup>+</sup> -Auslaugung	[cm]

uv = unverdichtet

verd. = verdichtet

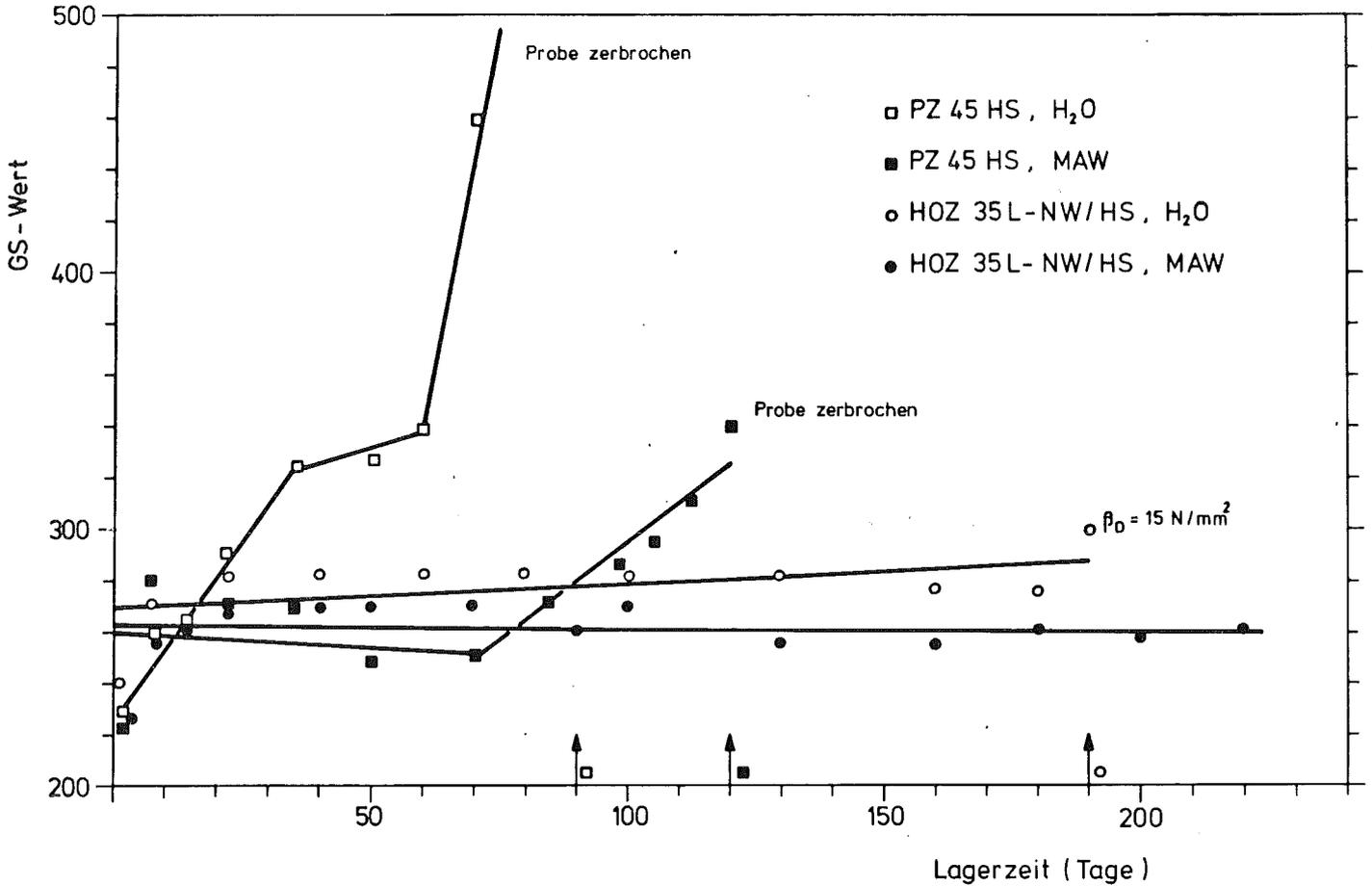


Abb. 16 Zeitlicher Verlauf der Dämpfung der Resonanzfrequenz (GS-Wert) von Zementsteinproben (W/Z = 0,45) und MAW-Zementproben (W/Z = 0,32, 8 Gew.-% Salz) bei der Lagerung in quinärer Salzlösung bei 90°C und 1 bar

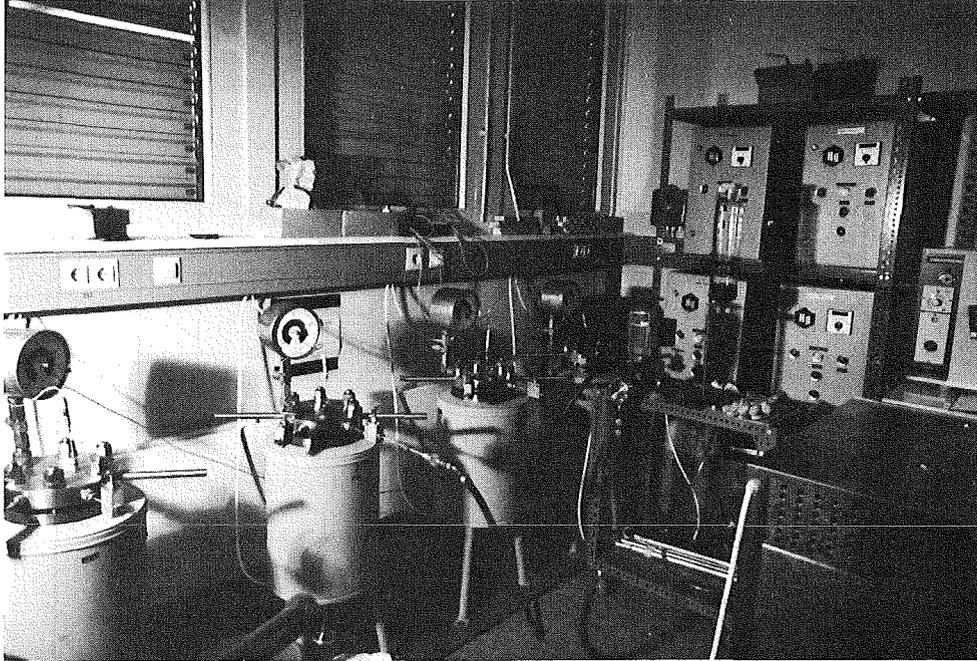


Abb. 17 Versuchsanordnung zur Durchführung von Auslaugversuchen bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur

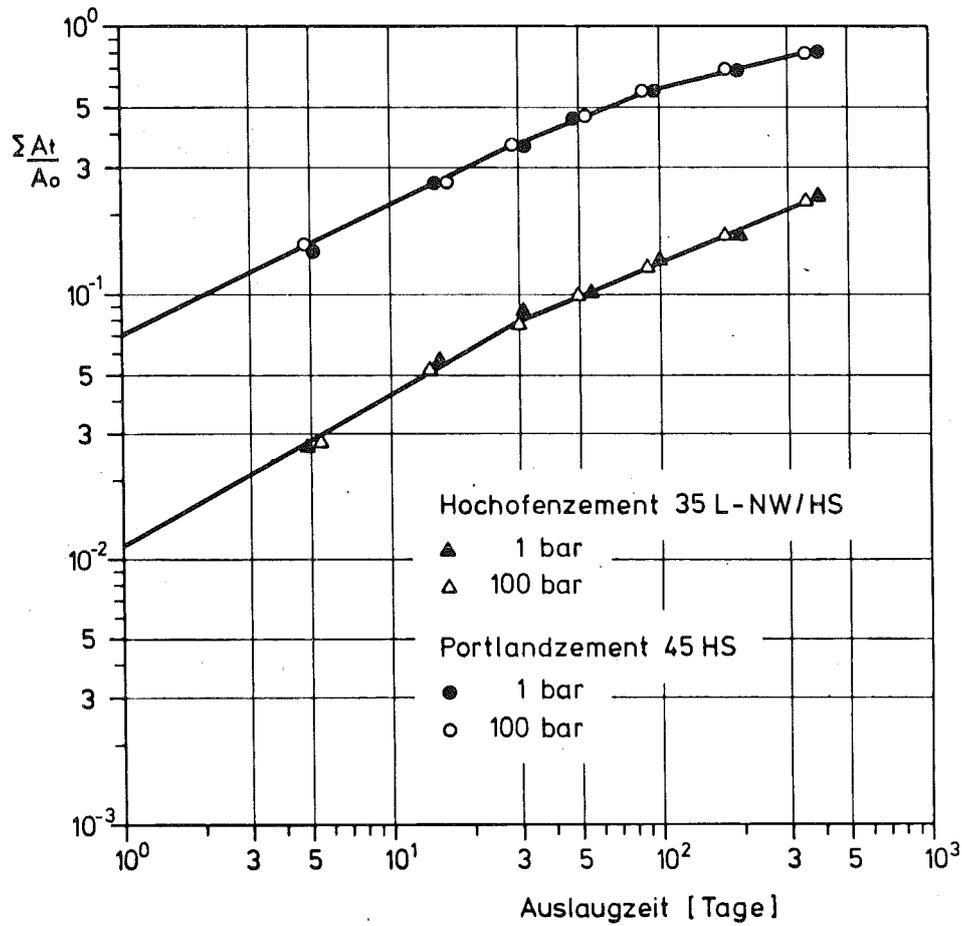


Abb. 18 Zeitlicher Verlauf der Cs-Freisetzung aus inaktiv simulierten MAW-Zementprodukten ( $W/Z = 0,32$ , 8 Gew.-% Salz,  $O/V = 2,25 \text{ cm}^{-1}$ ) bei der Lagerung in quinärer Salzlösung bei  $40^\circ\text{C}$  und 1 bzw. 100 bar (0,1 bzw. 10 MPa).

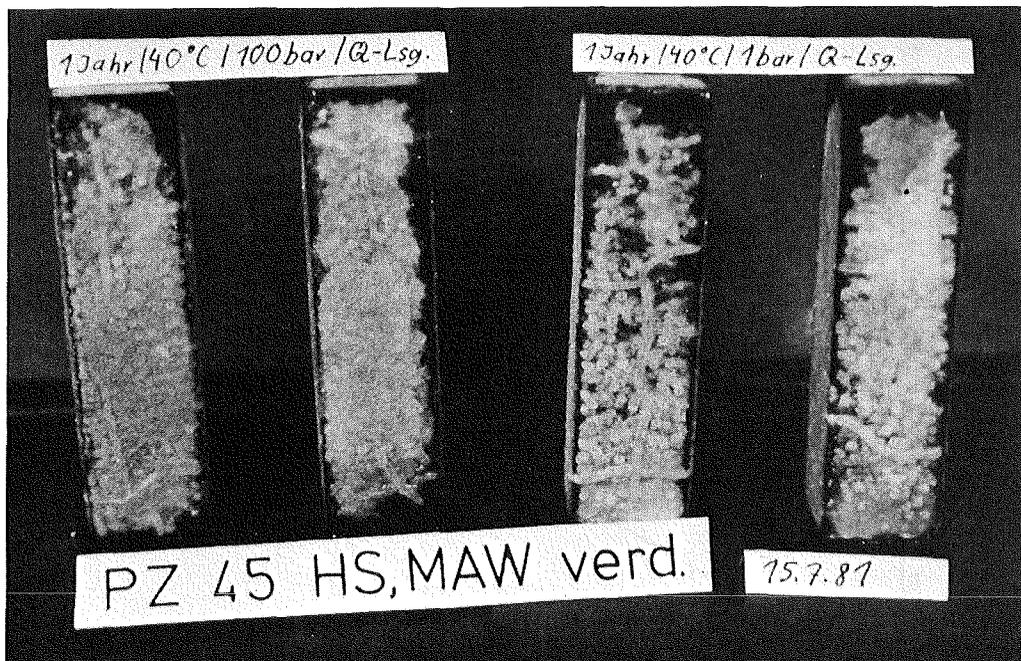


Abb. 19 MAW-Zementproben ( $W/Z = 0,32$ , 8 Gew.-% Salz,  $O/V = 2,25 \text{ cm}^{-1}$ , verdichtet) nach 12 Monaten Lagerung in quinäarer Salzlösung bei  $40^\circ\text{C}$  und 1 bzw. 100 bar

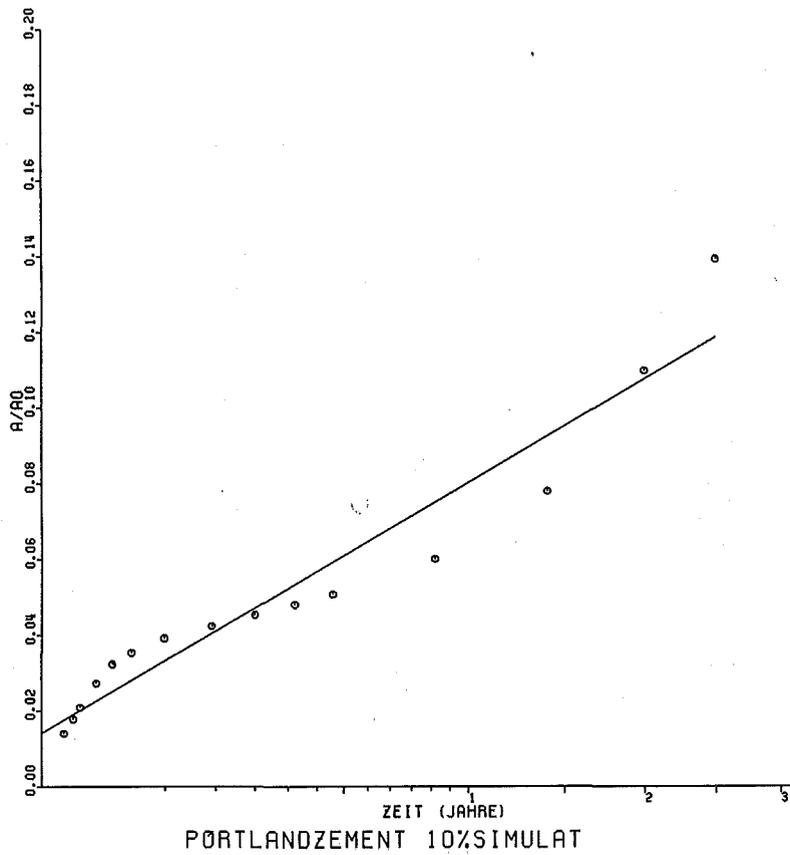


Abb. 20 Zeitlicher Verlauf der Cs-Auslaugung aus MAW-Zementprodukten (PZ 35F, W/Z = 0,4, 10 Gew.-% Salz, O/V = 1,2 cm<sup>-1</sup>) bei der Lagerung in KfK-Leitungswasser bei R.T.

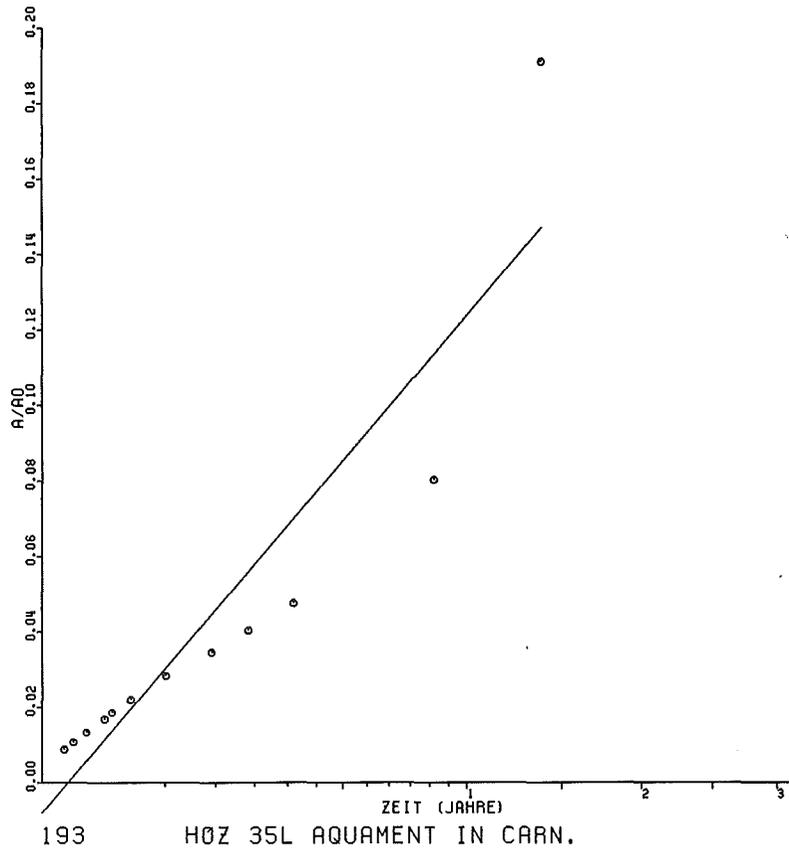


Abb. 21 Zeitlicher Verlauf der Cs-Auslaugung aus MAW-Zementprodukten (HOZ 35L-NW/HS, W/Z = 0,4, 10 Gew.-% Salz, O/V = 1,2 cm<sup>-1</sup>) bei der Lagerung in quinärer Salzlösung bei R.T.

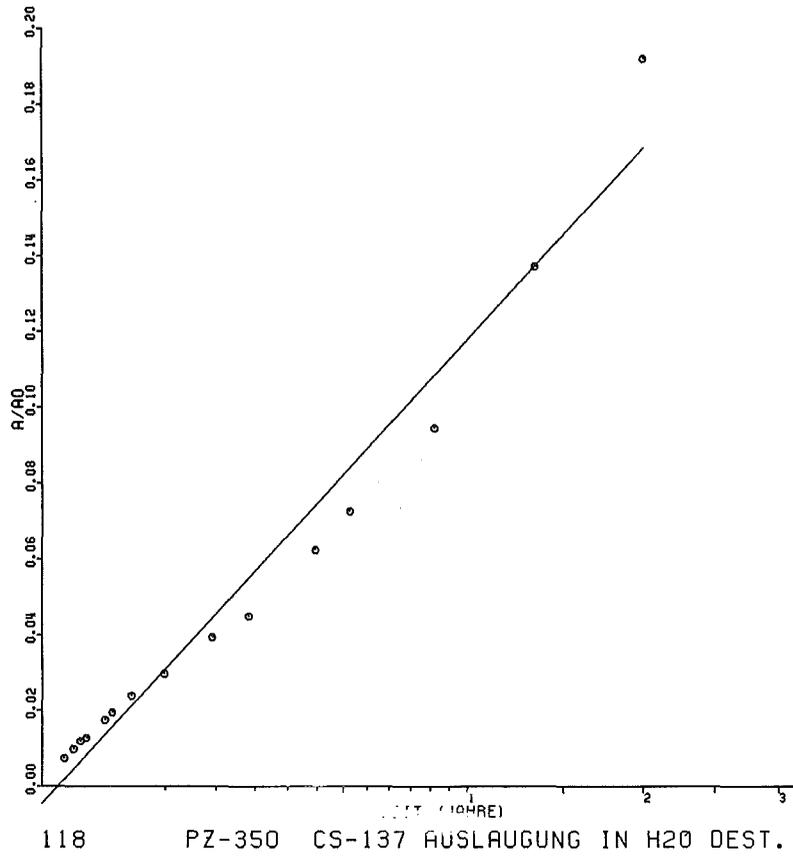


Abb. 22 Zeitlicher Verlauf der Cs-Auslaugung aus MAW-Zementprodukten (PZ-35F, W/Z = 0,4, 10 Gew.-% Salz, O/V = 1,2 cm<sup>-1</sup>) bei der Lagerung in dest. Wasser bei R.T.

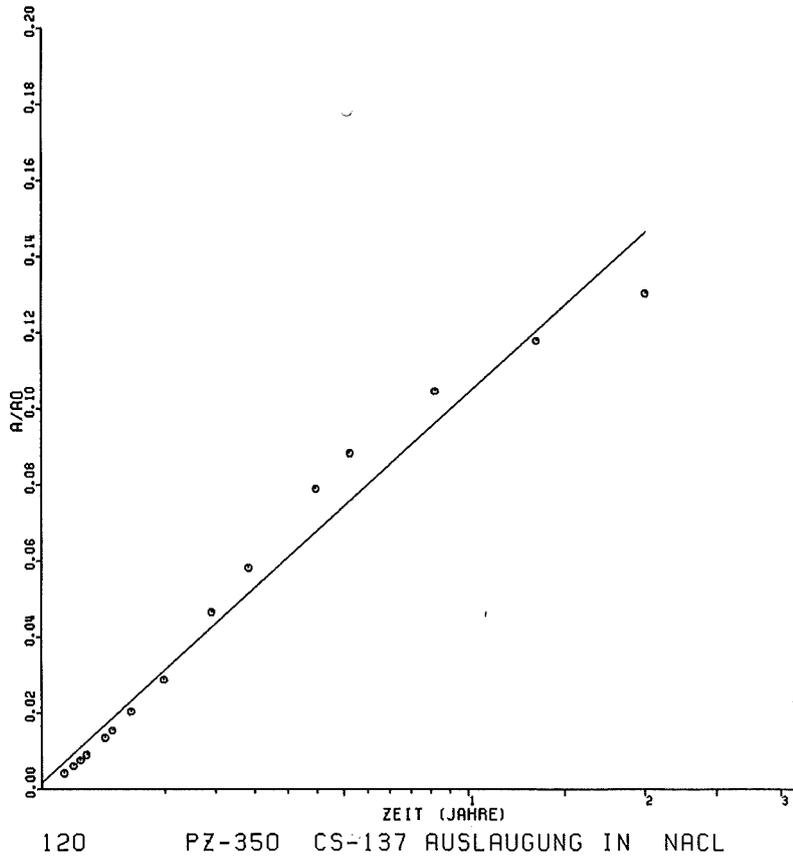


Abb. 23 Zeitlicher Verlauf der Cs-Auslaugung aus MAW-Zementprodukten (PZ-35F, W/Z = 0,4, 10 Gew.-% Salz, O/V = 1,2 cm<sup>-1</sup>) bei der Lagerung in ges. NaCl-Lösung bei R.T.

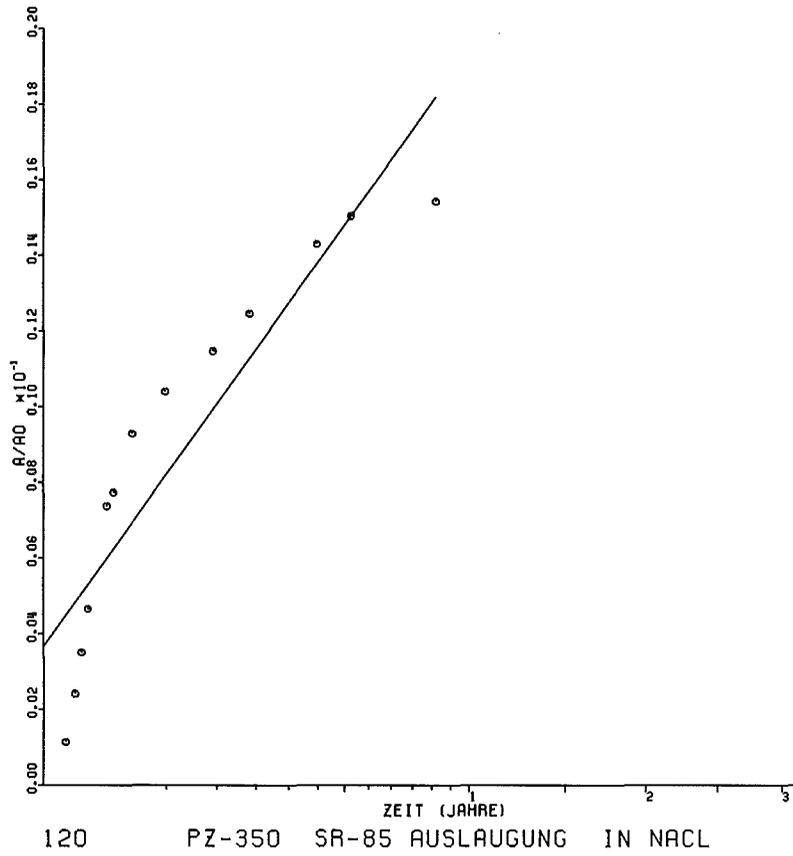


Abb. 24 Zeitlicher Verlauf der Sr-85-Auslaugung aus MAW-Zementprodukten (PZ-35F, W/Z = 0,4, 10 Gew.-% Salz, O/V = 1,2 cm<sup>-1</sup>) bei der Lagerung in gesättigter NaCl-Lösung bei R.T.