

FuE-Vorhaben

***„Abdichtung von Wegsamkeiten in
Salzformationen mit kristallisierenden
Evaporitmineralien
(AISKRISTALL)“
(02 S 8112)***

Abschlussbericht

DBE TECHNOLOGY GmbH
Eschenstraße 55
D-31224 Peine

Die diesem Bericht zu Grunde liegenden Arbeiten wurden im Auftrag des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit (BMWA), vertreten durch den Projektträger für Wassertechnologie und Entsorgung im Forschungszentrum Karlsruhe, durchgeführt (FKZ 02 S 8112). Die Verantwortung für den Inhalt liegt jedoch allein bei den Autoren.

Dieser Bericht unterliegt samt Inhalt dem Schutz des Urheberrechts und darf nur mit Zustimmung der DBE TECHNOLOGY GmbH oder ihrer Auftraggeber ganz oder in Teilen vervielfältigt werden.

Zuwendungsgeber:	Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technik
Projektträger:	Forschungszentrum Karlsruhe GmbH Projektträger Wassertechnologie und Entsorgung (PtWt+E) Postfach 36 40 76021 Karlsruhe
Zuwendungsempfänger:	DBE TECHNOLOGY GmbH Eschenstraße 55 31224 Peine
Projektbearbeiter:	Dr. Hans-Joachim Engelhardt Dipl.-Geol. Peter Amelung Dr. Nina Müller-Hoeppe Dipl.-Ing. Mirko Polster Dipl.-Ing. Christian Lerch

Peine, Dezember 2006

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	4
Zusammenfassung	7
1 Einleitung	9
2 Rezepturentwicklung	11
2.1 Auswahl der Ausgangsstoffe	12
2.2 Geochemische Modellierungen	18
2.3 Schütt- und Rütteldichten	20
2.4 Korngrößenanalysen	22
2.5 Entwicklung von Indexmischungen	24
3 Vergleich mit konventionellen Baustoffsystemen	25
3.1 Hydraulisch abbindende Baustoffe (Baustoffe auf Zementbasis)	25
3.2 Magnesiabinder	26
3.3 Gelsysteme	29
3.4 Gips-/Anhydritbinder	31
3.5 Spülversatz	31
3.6 Selbstverheilender Versatz (SVV)	35
4 Versuchsdurchführung	37
4.1 Qualitätssichernde Maßnahmen	38
4.1.1 Visuelle Prüfungen	38
4.1.2 Wassergehaltsbestimmung	39
4.1.3 Mikroskopische Untersuchung von Streupräparaten	39
4.1.4 Dichte der Ausgangsstoffe	40
4.1.5 Chemische Analytik	41
4.1.6 Mineralogische Analytik	42
4.2 Baustoffherstellung (Mischen der Ausgangsstoffe)	43
4.3 Rheologische Untersuchungen	49
4.3.1 Grundlagen zum rheologischen Verhalten von Baustoffsuspensionen	50
4.3.2 Konsistenzprüfungen	52
4.3.2.1 Indexuntersuchungen in Anlehnung an das Ausbreitverfahren nach Hägermann /4-31/	54

4.3.2.2	Ausbreitmaß in Anlehnung an DIN 1048, Teil 1 /4-33/ bzw. DIN EN 12350, Teil 5 /4-34/	55
4.3.2.3	Setzfließmaß nach SVB-Richtlinie /4-32/	56
4.3.3	Relative Fließgrenze und relative Viskosität (BT2-Messungen)	61
4.3.4	Indexuntersuchungen zum Einsatz von Stabilisierern	63
4.3.5	Sedimentationsstabilität	64
4.3.6	Förderversuche im Rohrviskosimeter	70
4.3.6.1	Versuchsaufbau und Messgeräte	70
4.3.6.2	Durchführung der Messungen	74
4.3.6.3	Exemplarische Berechnung des Druckverlustes in hydraulischen Förderanlagen	85
4.3.7	Ausfüllen bzw. Verfüllen von Hohlräumen	91
4.4	Bestimmung thermischer Materialeigenschaften	92
4.4.1	Wärmekapazität	93
4.4.2	Temperaturerhöhung im adiabatischen Kalorimeter	95
4.4.3	Wärmeleitfähigkeit	99
4.4.4	Wärmeausdehnungskoeffizient	102
4.5	Kristallisationsdruck/Volumenzunahme	105
4.5.1	Messung der Volumenzunahme	108
4.5.2	Messung des Kristallisationsdruckes	110
4.6	Physikalisch-mechanische Baustoffeigenschaften	113
4.6.1	Herstellung von Probekörpern	113
4.6.2	Einaxiale Druckfestigkeit	115
4.6.3	Triaxiale Druckfestigkeit	120
4.6.4	Einaxiale bzw. zentrische Zugfestigkeit	125
4.6.5	Spaltzugfestigkeit	126
4.6.6	Statischer Elastizitätsmodul	129
4.6.7	Querkontraktionszahl	137
4.6.8	Kompaktions- und Relaxationsmessungen	137
4.6.9	Schwind- bzw. Quellverhalten	146
4.7	Hydraulische Baustoffeigenschaften	148
4.7.1	Porosität	148
4.7.2	Porenradienverteilung	157

4.7.3	Gas- und Lösungspermeabilität	161
5	Zusammenfassung der Messresultate	175
6	Tabellenverzeichnis	177
7	Abbildungsverzeichnis	180
8	Literaturverzeichnis	186

Band 2

Anlagenband

Zusammenfassung

Bei der Endlagerung radioaktiver oder umweltgefährdender (chemischer) Abfälle in einer Untertagedeponie im Salz kommt dem sicheren und dauerhaften Verschluss der Deponie eine besondere Relevanz zu. Des Weiteren sind gegebenenfalls zur Gewährleistung der Integrität des Wirtsgesteins Resthohlräume der Deponie mit Baustoffen zu verfüllen. Für die Erstellung von Verschlussbauwerken sowie zur Hohlraumverfüllung werden derzeit insbesondere „künstliche“ Baustoffe, wie Betone oder Magnesiabinder in Betracht gezogen. Ziel dieses FuE-Vorhabens war die Entwicklung großtechnisch einbringbarer Konstruktionswerkstoffe unter Verwendung arteigener Ausgangsstoffe.

Basierend auf den Kenntnissen der Baustofftechnologie, geochemischen Modellierungen und rheologischen Untersuchungen wurden Salzgemenge entwickelt, die mit salinaren Lösungen oder Wasser angemischt als Pumpversatz in die zu versiegelnden Hohlräume eingebracht werden können. Die Mischungen erhärten in Folge der Bildung kristallwasserhaltiger Salzminerale, wie Magnesiumsulfat-Hydraten zu homogenen Festkörpern und werden somit bereits in der Bauphase in den mineralogisch stabilen Endzustand überführt.

Verschlusselemente müssen ein ausreichendes Tragverhalten aufweisen sowie eine hohe Dichtheit bzw. eine hinreichend geringe Permeabilität, um den Nachweis des dichten Einschlusses der toxischen Stoffe über ausreichend lange Zeiträume führen zu können. Als Grundlage zum Verständnis des Baustoffverhaltens und für quantitative Sicherheitsnachweise erfolgten daher von zahlreichen Rezepturen Untersuchungen der mechanischen, hydraulischen und thermischen Baustoffeigenschaften. Die Messbefunde zeigten, dass die Grundlagen zur gezielten Entwicklung von Rezepturen mit spezifischen Eigenschaften möglich ist und die erhärteten Salzgemenge mechanische Eigenschaften aufweisen, die mit natürlichen Steinsalzen und kieseritischen Hartsalzen vergleichbar sind. Vorteilhaft in Bezug auf die Gebirgsanbindung und den Spannungszustand in Auflockerungszonen des Gebirges ist, dass die Baustoffe beim Erhärten eine Volumenexpansion aufweisen bzw. die Entwicklung eines Kristallisationsdruckes. Die Laborbefunde zur Gas- und Lösungspemeabilität bestätigten die Eignung der Rezepturen für den Einsatz als Verschlussmaterial. Untersuchungen der thermischen Materialeigenschaften, wie die Wärmeentwicklung beim Erhärten sowie darauf basierende thermische Berechnungen ergaben, dass die Baustoffe im Sinne eines „Massenbetons“ einsetzbar sind.

Als Grundlage für Sicherheitsnachweisführungen wurden für hydraulisch abbindende Baustoffe mathematische Modelle (Hydratationsmodelle) hergeleitet, die die Entwicklung der mechanischen Materialeigenschaften und der Temperatur- bzw. Wärmeentwicklung mathematisch beschreiben. Diese Modelle oder Stoffgesetze verknüpfen die Materialeigenschaften mit dem Erhärtungs- oder Hydratationsgrad als einheitenfreie Größe. Die Auswertung der Messbefunde zeigte, dass diese Stoffgesetze auf die entwickelten Salzgemenge übertragbar sind, wobei für zwei ausgewählte Rezepturen (Referenzmaterialien) die zur Durchführung der numerischen Berechnungen erforderlichen Stoffgesetzparameter bestimmt wurden.

Wesentliches Ziel der Stoffgesetzentwicklungen war die Auslegung einer standortspezifischen Permeationsbarriere. Als Randbedingungen der Barriere wurde eine Teufe von 775 m im Salzgebirge, ein Streckenquerschnitt von ca. 4 x 5 m sowie nach der Fertigstellung eine Flutung mit Salzlösung zu Grunde gelegt. Die Berechnungen erfolgten unter Berücksichtigung des deviatorischen und volumetrischen Kriechens der Materialien und ergaben, dass die ausgewählte Rezeptur die aus dem aufkriechenden Salzgebirge resultierenden Druckspannungen erträgt und steif genug ist, um ein Ausbreiten der Auflockerungszone im angrenzenden Gebirge zu verhindern. Eine Permeationsbarriere mit der erforderlichen mechanischen und hydraulischen Integrität kann somit hergestellt werden.

Die Umsetzung einer Baumaßnahme erfordert neben der Durchführung von Sicherheitsnachweisen eine umfangreiche baubegleitende Qualitätssicherung sowie eine abschließende Bauabnahme. Aufgabe der Qualitätssicherungsmaßnahmen ist der Nachweis, dass die Konformität des Bauwerks mit den geforderten Materialeigenschaften in-situ erreicht wird. Da die entwickelten Baustoffe als Konstruktionswerkstoff eingesetzt werden können, sind anerkannte Verfahren zur Werkstoffprüfung im Labor und in-situ, d.h. an Baustoffproben sowie an der gesamten Konstruktion anwendbar. In der Baustofftechnologie übliche Qualitätssicherungssysteme, die aus einer werkseigenen Produktionskontrolle sowie Fremdüberwachung bestehen, wurden geprüft, auf die Salzgemeinde übertragen und in einem Katalog von Qualitätssicherungsmaßnahmen zusammengestellt.

In Bezug auf die Langzeitstabilität ist ein wesentlicher Vorteil der entwickelten Baustoffe gegenüber zahlreichen konventionellen Baustoffen, dass sie aus definierten Mineralphasen bestehen, deren Reaktionen mit Gasen und Lösungen auf der Grundlage von natürlichen Analoga sowie geochemischen Modellierungen sicher prognostizierbar sind. So können Wechselwirkungen mit Gasen, die in natürlichen Evaporitgesteinen auftreten, ausgeschlossen werden. Eine Betrachtung des Redoxmilieus kann entfallen, da die Baustoffe keine redoxsensiblen Elemente enthalten. Hervorzuheben ist ebenso die Beständigkeit gegenüber Nebenkomponten bzw. Spurenbestandteilen in natürlichen Salzlösungen, z.B. Ammonium, deren Aggressivität gegenüber Baustoffen, wie Beton, bekannt ist. Die Wechselwirkungen mit niedrigrsalinaren Wässern und Salzlösungen, wie NaCl- oder MgCl₂-dominierte Lösungen, und ihre Auswirkungen auf die Materialeigenschaften der Rezepturen können im Einzelfall im erforderlichen Umfang geprüft und ermittelt werden.

Im Rahmen des durchgeführten FuE-Vorhabens wurde eine Familie von Baustoffen entwickelt, die aus arteigenen Ausgangsstoffen des Salzgebirges hergestellt werden und die Palette an Materialien erweitern, die derzeit zum Verfüllen von Hohlräumen und zum Erstellen von Permeationsbarrieren im Salinar in Betracht gezogen werden. Des Weiteren konnten die Voraussetzungen zur Durchführung von Sicherheitsnachweisen und von Qualitätssicherungsmaßnahmen während und nach Abschluss von Baumaßnahmen geschaffen werden, so dass sämtliche Grundlagen für eine praktische Nutzung der Baustoffe vorliegen.

1 Einleitung

Bei der Endlagerung radioaktiver oder umweltgefährdender (chemischer) Abfälle in einer Untertagedeponie im Salz kommt dem sicheren und dauerhaften Verschluss der Deponie eine besondere Relevanz zu. Des Weiteren sind gegebenenfalls zur Gewährleistung der Integrität des Wirtsgesteins Resthohlräume der Deponie mit Baustoffen zu verfüllen. Für die Erstellung von Verschlussbauwerken sowie zur Hohlraumverfüllung werden derzeit insbesondere „künstliche“ Baustoffe, wie Betone oder Magnesiabinder in Betracht gezogen. Ziel dieses FuE-Vorhabens war die Entwicklung großtechnisch einbringbarer Konstruktionswerkstoffe unter Verwendung arteigener Ausgangsstoffe.

Basierend auf den Kenntnissen der Baustofftechnologie, geochemischen Modellierungen und rheologischen Untersuchungen wurden Salzgemenge entwickelt, die mit salinaren Lösungen oder Wasser angemischt als Pumpversatz in die zu versiegelnden Hohlräume eingebracht werden können. Die Mischungen erhärten in Folge der Bildung kristallwasserhaltiger Salzminerale, wie Magnesiumsulfat-Hydraten zu homogenen Festkörpern und werden somit bereits in der Bauphase in den mineralogisch stabilen Endzustand überführt.

Verschlusselemente müssen ein ausreichendes Tragverhalten aufweisen sowie eine hohe Dichtheit bzw. eine hinreichend geringe Permeabilität, um den Nachweis des dichten Einschlusses der toxischen Stoffe über ausreichend lange Zeiträume führen zu können. Als Grundlage zum Verständnis des Baustoffverhaltens und für quantitative Sicherheitsnachweise erfolgten daher von zahlreichen Rezepturen Untersuchungen der mechanischen, hydraulischen und thermischen Baustoffeigenschaften. Die Messbefunde zeigten, dass die Grundlagen zur gezielten Entwicklung von Rezepturen mit spezifischen Eigenschaften möglich ist und die erhärteten Salzgemenge mechanische Eigenschaften aufweisen, die mit natürlichen Steinsalzen und kieseritischen Hartsalzen vergleichbar sind. Vorteilhaft in Bezug auf die Gebirgsanbindung und den Spannungszustand in Auflockerungszonen des Gebirges ist, dass die Baustoffe beim Erhärten eine Volumenexpansion aufweisen bzw. die Entwicklung eines Kristallisationsdruckes. Die Laborbefunde zur Gas- und Lösungspemeabilität bestätigten die Eignung der Rezepturen für den Einsatz als Verschlussmaterial. Untersuchungen der thermischen Materialeigenschaften, wie die Wärmeentwicklung beim Erhärten sowie darauf basierende thermische Berechnungen ergaben, dass die Baustoffe im Sinne eines „Massenbetons“ einsetzbar sind.

Als Grundlage für Sicherheitsnachweisführungen wurden für hydraulisch abbindende Baustoffe mathematische Modelle (Hydratationsmodelle) hergeleitet, die die Entwicklung der mechanischen Materialeigenschaften und der Temperatur- bzw. Wärmeentwicklung mathematisch beschreiben. Diese Modelle oder Stoffgesetze verknüpfen die Materialeigenschaften mit dem Erhärtungs- oder Hydratationsgrad als einheitenfreie Größe. Die Auswertung der Messbefunde zeigte, dass diese Stoffgesetze auf die entwickelten Salzgemenge übertragbar sind, wobei für zwei ausgewählte Rezepturen (Referenzmaterialien) die zur Durchführung der numerischen Berechnungen erforderlichen Stoffgesetzparameter bestimmt wurden.

Wesentliches Ziel der Stoffgesetzentwicklungen war die Auslegung einer standortspezifischen Permeationsbarriere. Als Randbedingungen der Barriere wurde eine Teufe von 775 m im Salzgebirge, ein Streckenquerschnitt von ca. 4 x 5 m sowie nach der Fertigstellung eine Flutung mit Salzlösung zu Grunde gelegt. Die Berechnungen erfolgten unter Berücksichtigung des deviatorischen und volumetrischen Kriechens der Materialien und ergaben, dass die ausgewählte Rezeptur die aus dem aufkriechenden Salzgebirge resultierenden Druckspannungen erträgt und steif genug ist, um ein Ausbreiten der Auflockerungszone im angrenzenden Gebirge zu verhindern. Eine Permeationsbarriere mit der erforderlichen mechanischen und hydraulischen Integrität kann somit hergestellt werden.

Die Umsetzung einer Baumaßnahme erfordert neben der Durchführung von Sicherheitsnachweisen eine umfangreiche baubegleitende Qualitätssicherung sowie eine abschließende Bauabnahme. Aufgabe der Qualitätssicherungsmaßnahmen ist der Nachweis, dass die Konformität des Bauwerks mit den geforderten Materialeigenschaften in-situ erreicht wird. Da die entwickelten Baustoffe als Konstruktionswerkstoff eingesetzt werden können, sind anerkannte Verfahren zur Werkstoffprüfung im Labor und in-situ, d.h. an Baustoffproben sowie an der gesamten Konstruktion anwendbar. In der Baustofftechnologie übliche Qualitätssicherungssysteme, die aus einer werkseigenen Produktionskontrolle sowie Fremdüberwachung bestehen, wurden geprüft, auf die Salzgemeinde übertragen und in einem Katalog von Qualitätssicherungsmaßnahmen zusammengestellt.

In Bezug auf die Langzeitstabilität ist ein wesentlicher Vorteil der entwickelten Baustoffe gegenüber zahlreichen konventionellen Baustoffen, dass sie aus definierten Mineralphasen bestehen, deren Reaktionen mit Gasen und Lösungen auf der Grundlage von natürlichen Analoga sowie geochemischen Modellierungen sicher prognostizierbar sind. So können Wechselwirkungen mit Gasen, die in natürlichen Evaporitgesteinen auftreten, ausgeschlossen werden. Eine Betrachtung des Redoxmilieus kann entfallen, da die Baustoffe keine redoxsensiblen Elemente enthalten. Hervorzuheben ist ebenso die Beständigkeit gegenüber Nebenkomponten bzw. Spurenbestandteilen in natürlichen Salzlösungen, z.B. Ammonium, deren Aggressivität gegenüber Baustoffen, wie Beton, bekannt ist. Die Wechselwirkungen mit niedrigrsalinaren Wässern und Salzlösungen, wie NaCl- oder MgCl₂-dominierte Lösungen, und ihre Auswirkungen auf die Materialeigenschaften der Rezepturen können im Einzelfall im erforderlichen Umfang geprüft und ermittelt werden.

Im Rahmen des durchgeführten FuE-Vorhabens wurde eine Familie von Baustoffen entwickelt, die aus arteigenen Ausgangsstoffen des Salzgebirges hergestellt werden und die Palette an Materialien erweitern, die derzeit zum Verfüllen von Hohlräumen und zum Erstellen von Permeationsbarrieren im Salinar in Betracht gezogen werden. Des Weiteren konnten die Voraussetzungen zur Durchführung von Sicherheitsnachweisen und von Qualitätssicherungsmaßnahmen während und nach Abschluss von Baumaßnahmen geschaffen werden, so dass sämtliche Grundlagen für eine praktische Nutzung der Baustoffe vorliegen.

2 Rezepturentwicklung

Ziel einer Rezepturentwicklung ist eine Baustoffzusammensetzung zu entwickeln, die sämtliche Materialanforderungen an den frischen und festen Baustoff erfüllt. Da kein konkretes Projekt verfolgt wird und daher keine zahlenmäßig spezifizierten Anforderungen bestehen, konzentrieren sich die Entwicklungen auf das Erzielen

- ausreichender rheologischer Materialeigenschaften der frischen Baustoffe,
- einer niedrigen Wärmeentwicklung, da hohe Freisetzung thermischer Zwangsbeanspruchungen der erhärtenden Mischungen induzieren sowie
- ausreichende Festigkeitseigenschaften der erhärteten Baustoffe.

Bei pumpfähigen Suspensionen muss grobe Gesteinskörnung ausreichend von feinkörnigen Partikeln und Lösung umgeben sein, um beim Fließprozess eine Brückenbildung zwischen den Grobkornkomponenten und damit die Neigung zu Rohrverstopfungen zu minimieren. Andererseits darf der Anteil an Feinanteilen nicht zu hoch sein, da hierdurch der sog. Wasseranspruch eines Baustoffes ansteigt und als Folge die Konsistenz des Baustoffs negativ beeinflusst wird.

Zum Erzielen einer ausreichenden Festigkeit ist es erforderlich, dass der Baustoff soviel Bindemittel erhält, so dass ein Netzwerk an Erhärtungsprodukten entsteht, in dem inerte Baustoffphasen eingebettet sind. Darüber hinaus muss der Lösungsanteil zumindest nahezu vollständig in Feststoffphasen gebunden werden, d.h. dass das Verhältnis von Bindemitteln zu Lösung zu begrenzen ist.

Eine Rezepturentwicklung ist daher stets, vor dem Hintergrund der Leistungsfähigkeit des Bindemittelsystems, ein Kompromiss und das Ziel der Rezepturentwicklung ein ausgewogenes Verhältnis der Baustoffbestandteile zu finden. Wesentliche Grundlagen der Rezepturentwicklungen waren

- die Auswahl geeigneter Ausgangsstoffe,
- die Korngrößenverteilungen und Kornrohdichten der Feststoffe,
- die Schütt- bzw. Rütteldichten der Feststoffe und deren Gemische,
- geochemische Modellierungen und Indexuntersuchungen zu den Erhärtungsreaktionen der Bindemittelkomponenten sowie
- Berechnungen zur Wärme- und Temperaturentwicklung der erhärtenden Baustoffe.

Im Folgenden wird auf die einzelnen Entwicklungsphasen eingegangen.

2.1 Auswahl der Ausgangsstoffe

Hydraulisch abbindende oder zementhaltige Baustoffe bestehen aus den folgenden Hauptbestandteilen (vgl. DIN FB 100 /2-1/):

- Zement (Bindemittel),
- Betonzusatzstoffe des Typs I (nahezu inerte Betonzusatzstoffe, wie Kalkstein- oder Quarzmehl),
- Betonzusatzstoffe des Typs II (latent hydraulische bzw. puzzolanische Stoffe),
- grobe und/oder feine Gesteinskörnung (Zuschlag),
- Anmischwasser sowie
- ggf. Betonzusatzmitteln, d.h. Stoffe, die in kleinen Mengen, bezogen auf den Zementgehalt zugegeben werden, um die Eigenschaften des frischen oder festen Baustoffs zu verändern.

Die Ausgangsstoffe der Mischungen sollten in Analogie zu den zementhaltigen Baustoffen klassifizierbar sein. Des Weiteren war für sämtliche Stoffe von besonderer Relevanz, dass die Materialien in der erforderlichen Qualität in großen Mengen industriell hergestellt werden und daher für die Herstellung der Mischungen in ausreichenden Mengen zur Verfügung stehen. Nach Abschluss der Reaktionen sollten Mineralphasen im Baustoff vorliegen, die aus dem Bereich mariner Evaporite bekannt und detailliert untersucht wurden. Vorteilhaft für die Auswahl war des Weiteren die Möglichkeit der Anlieferung in Silo-LKW und per Bahn sowie eine kurzfristige Verfügbarkeit.

Bindemittel

Damit aus fließfähigen Suspensionen Festkörper mit geringer Permeabilität entstehen, müssen die Bindemittel die Kapazität haben, die zur hydraulischen Förderung benötigte Menge an Anmischlösung zumindest nahezu vollständig als Kristallwasser zu binden. Unter Berücksichtigung des Stoffbestandes mariner Salzvorkommen kamen als Reaktionsprodukte die in Tabelle 2-1 aufgeführten Minerale in Betracht. Es zeigt sich, dass die Minerale zu den Gruppen MgSO_4 - oder MgCl_2 -haltiger Phasen sowie FeCl_2 -haltiger Phasen gruppiert werden können. Auffällig ist, dass die kristallwasserhaltigen Minerale kein NaCl enthalten. Mirabilit ist unter den in einem Bergwerk zu beachtenden physiko-chemischen Rahmenbedingungen nicht stabil und wurde daher tabellarisch nicht erfasst. Eisenhaltige Minerale wurden aufgrund von Aspekten des Arbeitsschutzes nicht berücksichtigt.

Mineralname	Chemische Formel	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	H ₂ O
		[Massen-%]			
Chloride					
Bischofit	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,00	0,00	0,00	53,17
Carnallit	KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,00	0,00	0,00	33,52
Tachhydrit	CaCl ₂ ·2MgCl ₂ ·12H ₂ O	0,00	0,00	0,00	41,77
Sulfate					
Epsomit	MgSO ₄ ·7H ₂ O	48,84	0,00	0,00	51,16
Hexahydrit	MgSO ₄ ·6H ₂ O	52,69	0,00	0,00	47,31
Pentahydrit	MgSO ₄ ·5H ₂ O	57,20	0,00	0,00	42,80
Leonhardtit	MgSO ₄ ·4H ₂ O	62,55	0,00	0,00	37,45
	MgSO ₄ ·3H ₂ O*	69,01	0,00	0,00	30,99
Sanderit	MgSO ₄ ·2H ₂ O	76,96	0,00	0,00	23,04
	MgSO ₄ ·5/4H ₂ O*	84,24	0,00	0,00	15,76
Kieserit	MgSO ₄ ·H ₂ O	86,98	0,00	0,00	13,02
Na-Mg-Doppelsalze					
Blödit/Astrakanit	Na ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·4H ₂ O	35,99	42,47	0,00	21,54
Löweit	12Na ₂ SO ₄ ·7MgSO ₄ ·4H ₂ O	32,17	65,08	0,00	2,75
K-Mg-Doppelsalze					
Kainit	KCl·MgSO ₄ ·2,75H ₂ O	48,35	0,00	0,00	19,90
Leonit	K ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·4H ₂ O	32,83	0,00	47,52	19,65
Schönit	K ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·6H ₂ O	29,89	0,00	43,27	26,84
Weitere Evaporitminerale					
Polyhalit	K ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·2CaSO ₄ ·2H ₂ O	19,96	0,00	28,90	5,98
Syngenit	K ₂ SO ₄ ·CaSO ₄ ·H ₂ O	0,00	0,00	53,06	5,49

Tabelle 2-1: Auswahl von Evaporitminerale und MgSO₄-, Na₂SO₄-, K₂SO₄- und H₂O-Gehalt der Minerale.

Leonhardt wird auch als Starkeyit und Schönit als Picromerit bezeichnet. Im Hinblick auf die Auswahl der Ausgangsstoffe für die Baustoffmischungen ist von Relevanz, dass MgSO₄-haltige Minerale dominieren. Index*: Vgl. Von Hodenberg, R. & Kühn, R. /2-2/.

Basierend auf den Einzelkomponenten kristallwasserhaltiger Evaporitminerale wurden folgende Bindemittel für die Untersuchungen ausgewählt:

- Magnesiumsulfat-wasserfrei (calcinert),
- ESTA Kieserit „fein“ und „granular“,
- Natriumsulfat-wasserfrei (Thenardit),
- Kaliumsulfat-wasserfrei (Arkanit),
- Calciumsulfat-wasserfrei („Anhydritpulver“)

- Magnesiumchlorid-Schuppen (vgl. Bischofit),
- Kaliumchlorid (Sylvin).

Strukturell handelt es sich bei den kristallwasserhaltigen Mg-Sulfaten um sogenannte Vitriole. Epsomit ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Mg-Vitriol, Bittersalz) besitzt beispielsweise die Konstitution $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei das zum Sulfat-Ion gehörende Wassermolekül durch Wasserstoffbrücken gebunden wird. Mit einwertigen Ionen (z.B. K) können die Mg-Salze Doppelsulfate des Typus $\text{M}^{\text{I}}_2\text{M}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bilden (M^{I} =Alkalielement, M^{II} =Erdalkalielement).

Zuschlag (grobe und feine Gesteinskörnung)

Zuschlag wird Baustoffen vor allem zur Steuerung der Materialeigenschaften und zur Reduzierung des Bindemittelanteils zugegeben. Bei der Wahl des Zuschlagmaterials wurde die Möglichkeit einer in-situ-Verfügbarkeit berücksichtigt. Neben industriell hergestelltem Gewerbesalz wurde daher Salz eines ehemaligen Kalibergwerks („Haldensalz“), Aufbereitungsrückstände der Kalirohsalzaufbereitung eines produzierenden Kalibergwerkes sowie Salzgrus, das bei der Streckenauffahrung anfällt (Auffahr-/Frässalz) verwendet. Hierdurch eröffnete sich auch die Möglichkeit den Einfluss von Verunreinigungen des Salzzuschlages auf das Baustoffverhalten zu begutachten.

Die Zuschlagmaterialien sollten ein nicht zu großes Größtkorn aufweisen, da zuerst Indexversuche zur Ermittlung der Fließfähigkeit geplant waren, wobei geringe Probenvolumina eingesetzt werden sollten. Des Weiteren sind bei Verwendung von grobem Zuschlag größere Probekörper zur Bestimmung der Festmaterialeigenschaften erforderlich (vgl. Kapitel Druckfestigkeit, Permeabilität). Große Korngrößen können zudem zu Schwierigkeiten führen repräsentative Proben zur Ermittlung des mineralogischen Stoffbestandes und der spezifischen Wärmekapazität zu gewinnen. Als Grenzwert wurde daher ein Größtkorn von etwa 8 mm gewählt, obwohl bei gröberen Fraktionen aufgrund des geringeren Wasseranspruches bei identischer Zusammensetzung einer Rezeptur eine bessere Fließfähigkeit zu erwarten ist.

Zusatzstoffe

Bei konventionellen Baustoffen ist ein ausreichender bzw. ausgewogener Mehlkornanteil erforderlich um ein geschlossenes Frisch- und Festbetongefüge und eine gute Verarbeitbarkeit des frischen Baustoffes zu erhalten. Der Mehlkornanteil ist insbesondere wichtig für Beton, der über längere Strecken gefördert wird oder für wasserundurchlässigen Beton (WU-Beton). Bei sog. Selbstverdichtendem Beton wird dessen Formstabilität auch dem außergewöhnlich hohen Mehlkornanteil dieses Baustofftyps zugeschrieben. Die Höchstmenge ist abhängig vom Zementanteil, der ebenso ein Korngrößenspektrum entsprechend des Mehlkorns hat.

Charakteristisch für die AISKRISTALL-Materialien ist eine im Vergleich zu Zementen deutlich größere Korngröße der Bindemittel. Das hieraus resultierende Defizit im Feinkornbereich wurde durch die Zugabe von Zusatzstoffen ausgeglichen. Des Weiteren sollten diese Stoffe

- die Dichte der Suspensionen erhöhen, um Sedimentations- bzw. Entmischungerscheinungen aufgrund der Dichtedifferenzen der Feststoffe und der Porenlösung vorzubeugen,
- beim hydraulischen Transport eine „Schmierwirkung“ ausüben,
- bei ruhender Suspension ein Drainieren oder Abseigern von Porenlösung ebenso wie die Entstehung von Überstandslösung („Baustoffbluten“) minimieren,
- und das Kornspektrum der Baustoffe im Hinblick auf die Förderbarkeit und die Fest Materialeigenschaften verbessern, z.B. Zwickel zwischen groben Feststoffen zur Senkung der Permeabilität füllen.

Darüber hinaus ist bei unlöslichen Zusatzstoffen die positive Eigenschaften zu erwähnen, dass sie bei Kontakt mit ungesättigten Lösungen die Lösungsgeschwindigkeit der Baustoffe senken (vgl. Grüşchow 2001 /2-3/).

Die Auswahl der Feinstzuschlagstoffe erfolgte unter folgenden Gesichtspunkten:

- Geringe Sedimentationsgeschwindigkeit
Zur Reduzierung einer Sedimentation der groben Mischungsbestandteile soll die Sedimentationsgeschwindigkeit der Zusatzstoffe in den Anmischlösungen möglichst gering sein.
- Niedriger Wasseranspruch
Die Feinanteile sollen das Fließvermögen der frischen Baustoffmischungen möglichst wenig beeinträchtigen.
- Vermeidung von Thixotropieeffekten
Zur Reduzierung von Wiederanfahrdruckspitzen nach einer Stationierung der Baustoffsuspension in der Rohrleitung sind Thixotropieeffekte zu minimieren.
- Arteigene Materialien
Die mineralogische Zusammensetzung der Feinstanteile sollte zumindest mit Substanzen, die in natürlichen Evaporitgesteinen auftreten, verwandt sein oder chemisch ähneln. Aus der Arteigenheit der Materialien ist auch eine chemische Beständigkeit bzw. Inertheit abzuleiten.
- Verfügbarkeit
Die Substanzen müssen in ausreichender Menge und Qualität (Homogenität) erhältlich sein. Darüber hinaus sollten die Materialien einer werkseigenen Produktionskontrolle unterliegen oder nach einer Baustoffnorm hergestellt werden.
- Verarbeitbarkeit mit konventionellen Anlagen zur Herstellung von Baustoffen und Lagerfähigkeit in herkömmlichen Silosystemen und Bunkern.
- Geringer Anteil an organischen Substanzen.

Geprüft wurden zahlreiche Ton-/Schiefermehle, Gesteinsmehle (vgl. DIN 4226 /2-4/, DIN EN 12620 /2-5/, DIN EN 13055, Teil 1 /2-6/), Mehle oder Stäube von Carbonaten (Kalk, Dolomit, Magnesit, vgl. DIN EN 197, Teil 1 /2-7/), Anhydritmehle und Mikrosilica (Silikatstaub gemäß DIN 13263 /2-8/).

Im ersten Arbeitsschritt wurde auf der Basis der Korngrößenspektren dieser Stoffe, die bestimmt oder Technischen Informationen der Hersteller entnommen wurden, die Sinkgeschwindigkeit in Salzlösungen gemäß dem Gesetz nach Stokes berechnet. Hiernach ist zu erwarten, dass bei $MgCl_2$ -reichen Lösungen im Vergleich zu KCl- oder NaCl-Lösungen aufgrund der höheren Dichte und Viskosität eine geringere Menge an Zusatzstoffen zur Stützung des Grobkornanteils erforderlich ist. Da die Sinkgeschwindigkeit in Folge der Bildung von Kornagglomeraten („Ausflockung“, vgl. Ferreiro & Helmy /2-9/, Gibbs /2-10/) beeinflusst werden kann, schlossen sich Laborversuche in 1.000- und 2.000-mL-Messzylindern an, denen definierte Mischungen der Zusatzstoffe mit Salzlösungen zugegeben wurden. Abbildung 2-1 zeigt exemplarisch einen Versuchsaufbau. In die Messreihe wurde als Vergleichsmaßstab ebenso ein Zement einbezogen.



Abbildung 2-1: Messreihe zur Ermittlung der Sedimentationsrate von Salzzuschlag, Flugasche, Anhydritpulver, Zement und Mikrosilica in gesättigter NaCl-Lösung.

Zur Prüfung der des Wasseranspruches und der Thixotropie erfolgten Ausbreitversuche in Anlehnung an das Verfahren nach Hägermann /2-11/ (vgl. Kapitel 4.3.2.1). Die Untersuchungen ergaben unter anderem das quellfähige Tonminerale (Bentonite, Attapulgit, etc.) als Zusatzstoff ungeeignet sind. Nach Prüfung der weiteren Voraussetzungen konzentrierten sich die weiteren Laboruntersuchungen auf die Verwendung von

- Tonmehl Capsil 804-D100 der Fa. Stephan Schmidt KG,
- Schiefermehl VTS B0,09 der Fa. VTS Koop Schiefer GmbH & Co. Thüringen KG und

- Mikrosilica (Silikastaub gemäß DIN EN 13263 /2-8/),

Ein weiteres Kriterium zur Auswahl von Mikrosilica war, dass diese Substanz röntgenamorph ist und daher die mineralogische Identifizierung der weiteren Mineralphasen von Proben erhärteter Baustoffe vereinfacht. Bei der praktischen Anwendung von Mikrosilica ist jedoch zu beachten, dass sich diese Substanz leicht elektrostatisch auflädt. Dies kann zu Problemen bei der Mischtechnologie führen. Darüber hinaus ist in Mischanlagen der Einsatz spezieller Silos und Förderschnecken erforderlich, so dass meist nicht staubförmiges Mikrosilica, sondern eine Suspension („Slurry“) in Wasser zur Anwendung gelangt.

Mikrosilica besteht chemisch, wie Quarz, der in Evaporitserien auftritt, aus SiO_2 . Ton- und Schiefermehle sind dagegen verwandt mit den wasserunlöslichen Rückständen mariner Evaporite, beispielsweise Salztone. Hervorzuheben ist jedoch, dass die wasserunlöslichen Rückstände der Evaporite im Vergleich zu den Ton- und Schiefermehlen einen deutliche höheren Mg-Gehalt aufweisen, während das Fe^{2+}/Al -, Fe^{2+}/K -, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - und das Mn/Fe^{3+} -Verhältnis niedriger ist. Die chemischen Charakteristika können mit Befunden zum mineralogischen Stoffbestand korreliert werden. So enthalten die wasserunlöslichen Rückstände der Evaporite Mg-reiche Chlorite, Koenenit, Talk und Mg-reiche Wechsellagerungsminerale, wie Corrensit (vgl. Engelhardt & Brammer /2-12/, Engelhardt /2-13/). Diese Unterschiede wurden jedoch im Hinblick auf den Einsatzzweck der Ton- und Schiefermehle als vernachlässigbar angesehen.

Anmischlösung

Als Anmischlösung wurde Frisch-/Leitungswasser verwendet (vgl. DIN EN 1008 /2-14/), gesättigte Salzlösungen von NaCl, KCl und MgCl_2 sowie eine natürliche Salzlösung aus dem Forschungsbergwerk Asse, deren Chemismus einer Gleichgewichtslösung IP21 des Hexären Systems ozeaner Evaporite ähnelt. Die gesättigten NaCl-Lösungen wurden durch Auflösen von Salzzuschlag hergestellt, der ebenso zum Anmischen der Rezepturen verwendet wurde. Zur Herstellung gesättigter KCl- und MgCl_2 -Lösungen diente Sylvin bzw. Magnesiumchloridschuppen.

Die Prüfungen auf Sättigung der Lösungen erfolgten durch Wägung definierter Lösungsmengen in Messkolben sowie mittels Aräometer. Verwendet wurden schwebstofffreie, klare Lösungen.

Bei Verwendung von Haldensalz zur Herstellung NaCl-gesättigter Lösung erfolgten darüber hinaus Prüfungen gemäß DBV-Merkblatt „Zugabewasser“ /2-15/ und der Restwasser-Richtlinie des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton /2-16/.

2.2 Geochemische Modellierungen

Basierend auf den Erfahrungen zum Selbstverheilenden Versatz der GRS und den Grundlagen zur Reaktion natürlicher Evaporitminerale mit Salzlösungen wurde die Verwendung von vier Bindemittelfamilien favorisiert:

- MgSO_4 -wasserfrei + IP21-Lösung als Anmischflüssigkeit \pm Sylvin,
- Kieserit + NaCl-Lösung \pm Sylvin,
- Kieserit + Arcanit/Thenardit ($\text{K}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$) + IP21-Lösung,
- Kieserit + Bischofit ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) + Arcanit/Thenardit ($\text{K}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$) + NaCl-Lösung.

Des Weiteren erfolgten Untersuchungen zum Verhalten von Gemischen mit sulfathaltigen Mineralen (MgSO_4 -wasserfrei, Kieserit, Epsomit, Thenardit), Anhydrit und IP21-Lösung sowie von Varietäten der Bindemittelfamilien. Die IP21-Lösung steht in den angegebenen Fällen stellvertretend für MgCl_2 -reiche Lösungen, wobei auch Reaktionen mit MgCl_2 -gesättigter und Gleichgewichtslösung IP19 berechnet wurden. An Stelle einer reinen NaCl-Lösung wurde ferner der Einsatz einer NaCl-dominierten Lösung gemäß Tabelle 2-2 untersucht.

Komponente	Konzentration der Hauptkomponenten			Jänecke-Koordinaten	
	[mol/kg H_2O]	[mol/1000 mol H_2O]	Massen-%		
Na	6,0170	108,3988	10,1403	2K	32,83
K	0,0760	1,3684	0,2177	Mg	25,51
Mg	0,0295	0,5317	0,0526	SO_4	41,67
Ca	0,0256	0,4602	0,0751	2Na	2600
Cl	6,1067	110,0141	15,8706	Ca	22,08
SO_4	0,0482	0,8685	0,3394	H_2O	47976

Tabelle 2-2: Chemische Zusammensetzung der NaCl-dominierten Lösung, die durch Auflösen von Haldensalz des Kaliwerks Zielitz entsteht.
Dichte ca. 1,205 g/ccm.

Die Berechnungen erfolgten mit den geochemischen Rechenprogrammen Geochemist Workbench und EQ3/6, für Temperaturen von 10°C, 25°C und 40°C. Die Untersuchung eines Temperaturintervalls war erforderlich, da insbesondere in Systemen von Evaporitmineralen die Reaktionen und damit die Reaktionsprodukte stark temperaturabhängig sind. Ausgewählte Resultate der Berechnungen zeigen die Abbildung 2-2 und Abbildung 2-3.

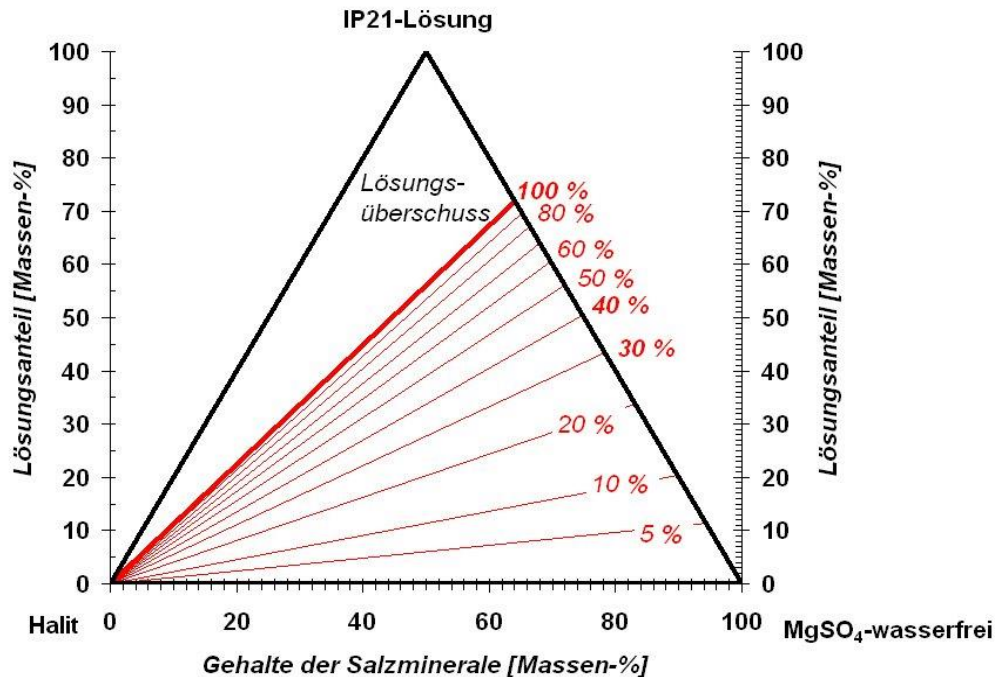


Abbildung 2-2: Ternäres Diagramm IP21-Lösung-Halit (inertler Zuschlag)-MgSO₄-wasserfrei für 25°C. Dargestellt ist das Feld in dem ein Lösungsüberschuss vorliegt sowie Linien des Verbrauchs an MgSO₄ in Prozent zum Reaktionsende.

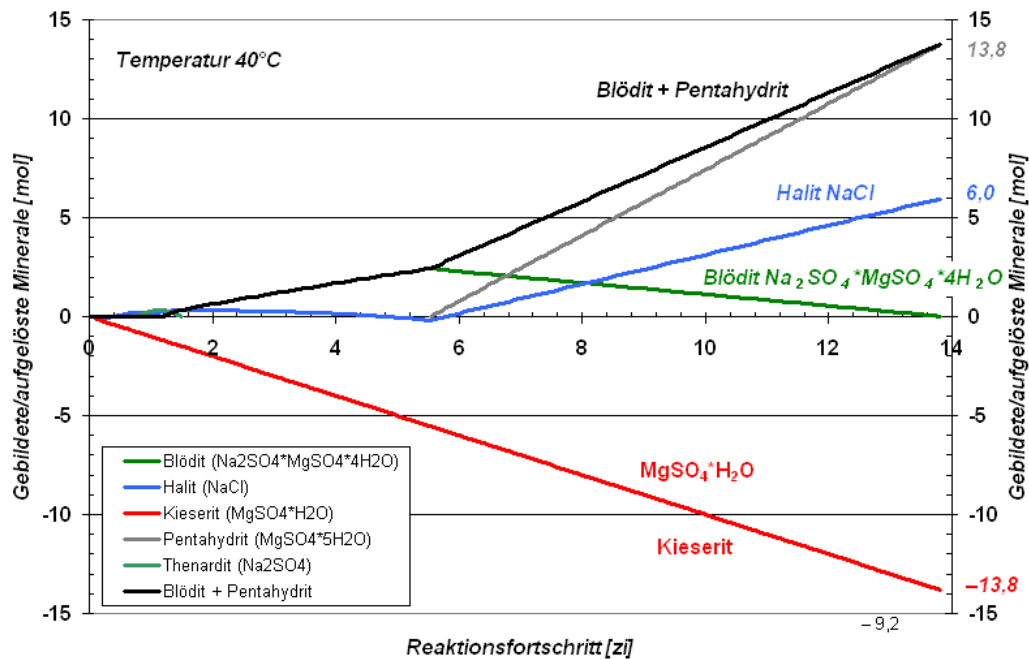


Abbildung 2-3: Geochemische Modellierung der Reaktion von Kieserit mit einer gesättigten NaCl-Lösung bei 40 °C in Abhängigkeit des Reaktionsfortschritts der EQ6-Berechnung.

Die Menge der stabilen Endprodukte und der Verbrauch an Kieserit zeigt die rechte Y-Achse.

Beide Abbildungen erlauben Rückschlüsse auf das Mischungsverhältnis der Bindemittel und der Anmischlösung. Des Weiteren verdeutlicht Abbildung 2-3, dass während der Reaktion Zwischenprodukte entstehen, die bei der Rezepturentwicklung zu berücksichtigen sind. Die Berechnungen zeigten zudem, dass in diesem Baustoffsystem mit zunehmender Temperatur Mg-Sulfate mit geringerem H₂O-Anteil entstehen. Bei der Restlösung handelt es sich hier um eine Gleichgewichtslösung IP18 des hexären Systems ozeaner Evaporite (Tabelle 2-3).

Komponente	Konzentration der Hauptkomponenten			Jänecke-Koordinaten	
	[mol/kg H ₂ O]	[mol/1000 mol H ₂ O]	Massen-%		
Na	0,4030	7,2607	0,6218	2K	2,16
K	0,2288	4,1222	0,6003	Mg	86,27
Mg	4,5624	82,1919	7,4410	SO ₄	11,57
Ca	0,0003	0,0060	0,0008	2Na	3,81
Cl	8,5283	82,1919	20,2889	Ca	0,006
SO ₄	0,6119	11,0227	3,9439	H ₂ O	1050

Tabelle 2-3: Chemische Zusammensetzung der Gleichgewichtslösung IP18_{25°C}. Dichte etwa 1,315 g/ccm.

2.3 Schütt- und Rütteldichten

Die Förderbarkeit in Rohrleitungen als auch das Erzielen ausreichender Festigkeiten erfordert, dass das Volumen der Bindemittel und der Anmischlösung größer sein muss als der Porenraum des Zuschlags, der aus der Schütt- und Rütteldichte berechnet wird. Darüber hinaus sollten zum Erreichen höherer Festigkeiten, bei Einsatz z.B. von Na₂SO₄ und K₂SO₄, diese Bindemittelkomponenten in den Zwickelräumen der Kieseritkörner passen. Das Volumen der Zusatzstoffe sollte im Vergleich zum Zuschlag und den Bindemitteln stets geringer sein. Des Weiteren sind Angaben zur Schütt- und Rütteldichte erforderlich im Hinblick auf eine spätere Konzeption einer Mischanlage und der Auslegung von Lager-, z.B. Silokapazitäten. Bei konventionellen Baustoffen können Angaben zu diesen Materialeigenschaften ebenso zur Bewertung einer möglichen Baustoffsetzung oder des Auftretens von Überstandslösung („Baustoffbluten“) herangezogen werden.

Die Schütt- und Rütteldichten wurden in Anlehnung an DIN 18126 /2-17/ und DIN EN 1097, Teil 3 /2-18/ in zylindrischen Stahlgefäßen (Innendurchmesser ca. 18,5 cm, Höhe ca. 18,5 cm) bestimmt. Das Volumen der Gefäße wurde mit einer Genauigkeit von 1 cm³ in Anlehnung an die DIN EN 12350, Teil 7 /2-19/ ermittelt.

Zur Messung der Schüttdichten wurden die Feststoffe oder Feststoff-Gemische ohne zusätzliche Energie aufzubringen in die Gefäße gefüllt und überstehende Körner mit einem Stahllineal möglichst bündig abgestriffen. Zum Bestimmen der Rütteldichten wurden die Feststoffe in mehreren Lagen in die Gefäße gefüllt und anschließend unterschiedlichen Amplituden auf einer Siebmaschine verdichtet. Abschließend wurden über die Kante der Gefäße herausragende Körner mit dem Lineal entfernt. Es wurden jeweils Fünffachbestimmungen durchgeführt, wobei die Schütt- und Rütteldichten als Mittelwert der drei niedrigsten bzw. höchsten Messwerte berechnet wurden. Die Werte dienen zur Berechnung des Porenanteils N gemäß Gl. (2.1), wobei ρ_{KD} die Korndichte des jeweiligen Feststoffs oder die durchschnittliche Korndichte des Bindemittel-Zuschlag-Gemisches ist (vgl. Kwan & Mora /2-20/):

$$N = 1 - (\min \rho_S / \rho_{KD}) \text{ bzw. } 1 - (\max \rho_R / \rho_{KD}) \quad (2.1)$$

Für ESTA Kieserit ‚fein‘ ergibt sich so ein Porenanteil von 0,46 bzw. 46 Vol.-% (Schüttdichte) oder 0,40 bzw. 40 Vol.-% (Rütteldichte). Bei einer Mischung von Kieserit mit gesättigter NaCl-Lösung müssten demnach beispielsweise 540 Liter Kieserit die Kapazität haben mindestens 460 Liter NaCl-Lösung zu binden, damit aus dem Feststoff-Lösungs-Gemisch ein Festkörper entsteht. Die geochemischen Modellierungen zeigen, dass bei Raumtemperatur 540 Liter Kieserit mit etwa 975 Liter NaCl-Lösung reagieren. Demnach werden nur ca. 47 % des Kieserits bei der Reaktion verbraucht und das Gemisch erhärtet zu einem Festkörper. Berücksichtigt man ferner, dass die Zugabe eines feinkörnigen Zusatzstoffes das Verhältnis von Lösung zu Kieserit senkt, so belegt dieses Beispiel, dass das System Kieserit-NaCl-Lösung als Grundbaustein von Baustoffen eingesetzt werden kann.

Vorliegende Untersuchungen an Steinsalzgrus ergaben bei lockerster Lagerung Porenanteile von 43 bis 47 % und bei dichtester Lagerung von 33 bis 35 %. Die Berechnung der einzusetzenden Substanzmengen sollen an folgendem Beispiel erläutert werden: Unter Annahme eines Porenanteils von 40 % und einer Salzgrusmenge von 10 kg ergibt sich ein Volumen des Schüttgutes von ca. 36 Liter und ein Porenvolumen von 14,4 Liter. Um dieses Volumen zu füllen, müssen dem Salzgrus ca. 9,952 Liter NaCl-Lösung und 5,512 Liter Kieserit zugegeben werden (Σ 15,464 L). Hieraus kristallisieren etwa 14,347 L Produktminerale, die 0,053 L der $MgCl_2$ -dominierten Restlösung einschließen (Σ 14,4 L).

2.4 Korngrößenanalysen

Damit Baustoffe im frischen Zustand gute rheologische Eigenschaften aufweisen und im erhärteten Zustand ein ausreichender Verbund zwischen den Kristallen besteht, müssen Anforderungen an das Kornspektrum der Baustoffbestandteile erfüllt werden. Angaben zur Korngrößenverteilung der Ausgangsstoffe sind demnach erforderlich,

- als Grundlage bei der Wahl der Ausgangsstoffe und zur Entwicklung eines optimalen Mischungsverhältnisses der Ausgangsstoffe,
- bei Zuschlag zur Auswahl geeigneter Kornfraktionen,
- zur Beurteilung des Wasseranspruches der Feststoffe (vgl. Bigas & Gallias /2-21/),
- zur Bewertung einer möglichen Kornzerkleinerung bei einem Rohrleitungstransportes in Folge der Scherung des frischen Baustoffes sowie
- als Bestandteil qualitätssichernder Maßnahmen.

Bei der Auswahl der Ausgangsstoffe wurde jedoch der Verfügbarkeit in ausreichender Menge und bei Bindemitteln einer ädequaten Qualitätssicherung (werkseigene Produktionskontrolle) eine größere Bedeutung beigemessen, als der Korngrößenverteilung der Stoffe.

Entsprechend der stofflichen Beschaffenheit und Angaben zur Korngröße anhand Technischer Datenblätter bzw. Informationen kamen unterschiedliche Verfahren zur Bestimmung der Korngrößenverteilung zur Anwendung.

Die Korngrößenverteilung von Zuschlag, MgSO_4 -wasserfrei und ESTA Kieserit ‚fein‘ wurde mit einer Laborsiebmaschine und Sieben mit Stahlgewebe (Durchmesser 200 mm) durchgeführt (vgl. DIN EN 933, Teil 1 /2-22/). Eingesetzt wurde der Grundsiebsatz und der Ergänzungssiebsatz 2 nach DIN EN 12620 /2-23/ (vgl. Grübl et al. /2-24/ 52 ff.). Die Siebe entsprachen der DIN ISO 3310, Teil 1 /2-25/. Des Weiteren kam ein Retsch-Camsizer zum Einsatz. Dieses Gerät arbeitet mit dem Messprinzip digitaler Bildverarbeitung und liefert daher neben der Korngrößenverteilung auch Informationen zur Kornform. Einzelne Analysen erfolgten mittels Luftstrahlsiebung (vgl. DIN EN 933, Teil 10 /2-26/). Die Proben wurden soweit erforderlich vor der Messung auf saugfähigen Tüchern und anschließend im Wärmeschrank getrocknet.

Die Befunde zu den Zusatzstoffen basieren auf Messungen mit einem Mastersizer und einem Cilas 1064-Messgerät, wobei die Stoffe in Alkohol mittels Ultraschall dispergiert wurden. Bei sehr feinkörnigen Ton- und Schiefermehlen erfolgten darüber hinaus Korngrößenanalysen mittels Sedimentation nach DIN 18123 /2-27/. Diese Probe wurden mittels Ultraschall in Wasser dispergiert; als Dispergierungsmittel diente Natriumpyrophosphat ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Ausgewählte Messergebnisse zur Korngrößenverteilung zeigt Abbildung 2-4 Basierend auf den Befunden erfolgten Berechnungen der Volumenverteilung sowie der Kennzahlen k und D, die Rückschlüsse zum Wasseranspruch der Materialien erlauben. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass aus der Baustofftechnologie bekannte Beziehungen zwischen diesen Kennzahlen und der Baustoffkonsistenz aufgrund der Verwendung von Salzlösung an Stelle von Wasser nur eingeschränkt auf die Salzgemenge übertragbar sind.

Die Körnungsziffer k ist die Summe der in Prozent angegebenen Rückstände auf dem vollständigen Siebsatz mit 9 Sieben bis 63 mm (ohne Sieb 0,125) geteilt durch 100:

$$k = \sum \text{Rückstände [Massen-\%]} / 100 \%. \quad (2.2)$$

Die D-Summe ist die Summe der Durchgänge durch die 9 Siebe. Zwischen Körnungsziffer k und D-Summe besteht die Beziehung:

$$100 \cdot k + D = 900. \quad (2.3)$$

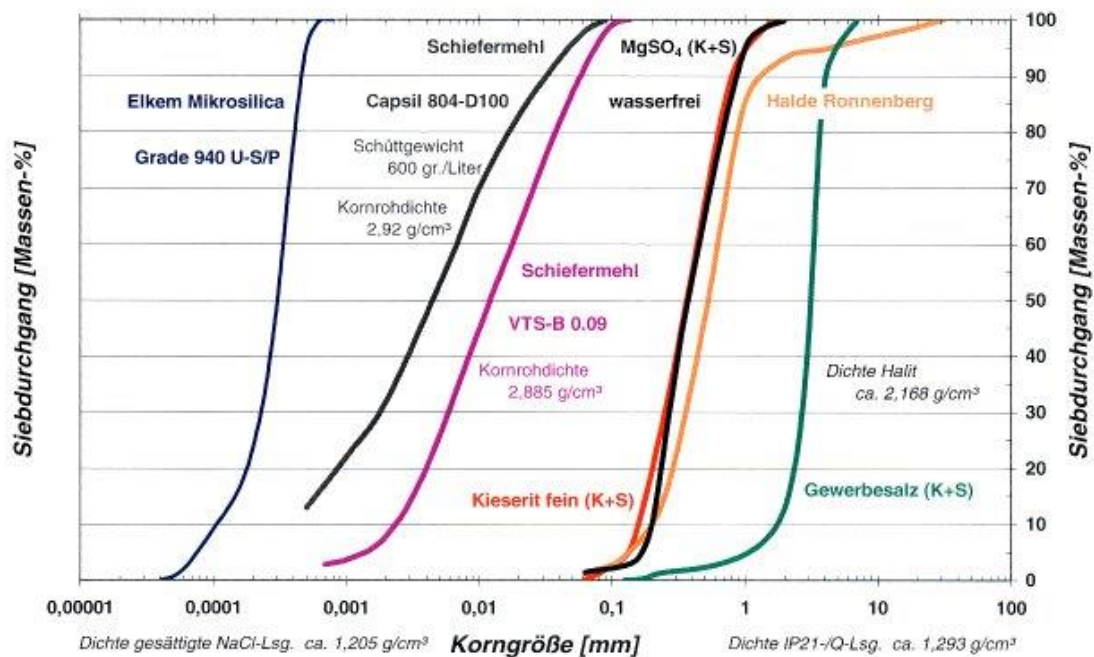


Abbildung 2-4: Korngrößenverteilungen ausgewählter Ausgangsstoffe (Elkem Mikrosilica, Tonmehl Capsil 804-D100, Schiefermehl VTS B0.09, MgSO₄-wasserfrei, ESTA Kieserit ‚fein‘, Aufbereitungsrückstände der Halde Ronnenberg, Hannover sowie Gewerbesalz der Kali und Salz AG).

2.5 Entwicklung von Indexmischungen

Konventionelle Baustoffe enthalten feinkörnige Bindemittel, so dass im erhärteten Material stets die inerten Komponenten mit Bindemittelprodukten umhüllt werden. Nach den Korngrößenanalysen sind jedoch die Bindemittel der AISKRISTALL-Materialien deutlich gröber. Zum Erzielen eines ungestörten Verbundes der Reaktionsprodukte, vorausgesetzt eine Aufbereitung des Minerale unterbleibt, ist demzufolge ein höherer Bindemittelanteil erforderlich. Auswertungen der Schütt- und Rütteldichten und der Korngrößenanalysen in Kombination mit den geochemischen Modellierungen zeigen, dass die Rezepturen so zu konzipieren sind, dass theoretisch – im Gegensatz zu konventionellen Baustoffen – ein Bindemittelüberschuss vorliegt. Hierbei ist zusätzlich zu berücksichtigen, dass die geochemischen Modellierungen keine Bildung metastabiler Mineralphasen berücksichtigen und ein homogenes Gemenge der Reaktionskomponenten voraussetzen, d.h. nicht die aus dem Baustoffgefüge resultierenden Einschränkungen der Baustoffreaktionen berücksichtigen.

Anzustreben ist ein Kornspektrum der Feststoffanteile vergleichbar der Fuller- bzw. EMPA-Kurve, wie in Abbildung 2-5 dargestellt. Unter Berücksichtigung dieser Vorgaben wurden Indexmischungen der bereits genannten Baustofffamilien entworfen.

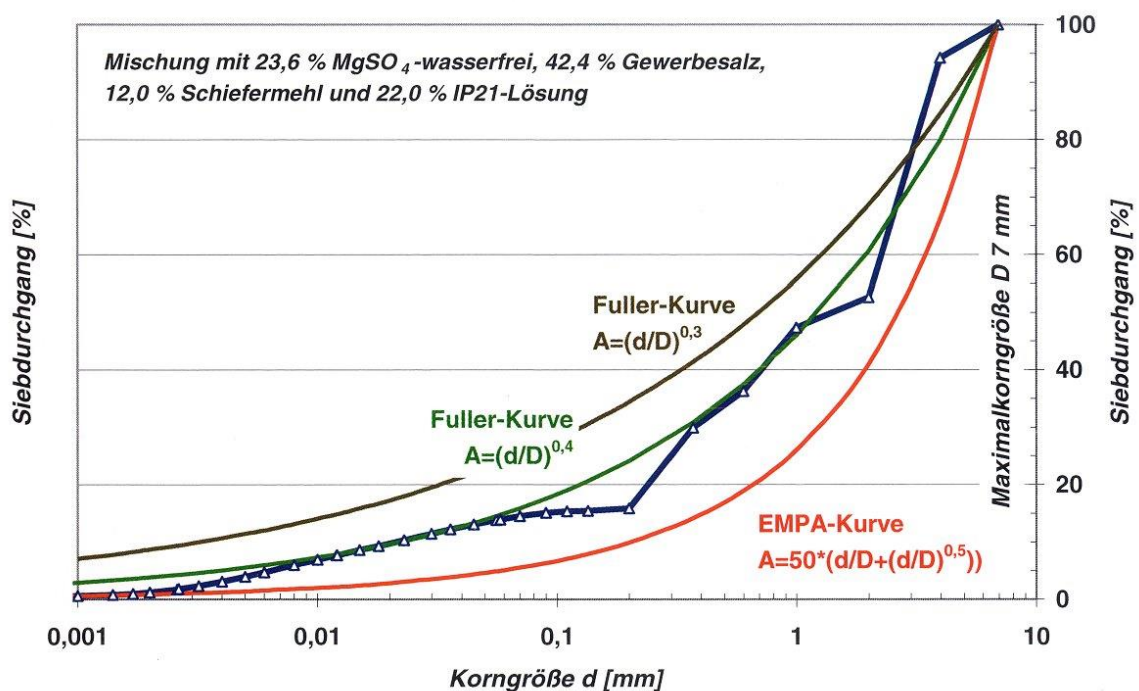


Abbildung 2-5: Korngrößenverteilung einer Mischung mit MgSO_4 -wasserfrei, Gewerbesalz, Schiefermehl (VTS-B 0.09) und IP21-Lösung im Vergleich zu Fuller-Kurven und der EMPA-Kurve.

3 Vergleich mit konventionellen Baustoffsystemen

Im Folgenden werden Charakteristika von Baustoffsystemen beschrieben, wobei neben den konventionellen auf traditionell im Kalibergbau eingesetzte Materialien eingegangen wird. Des Weiteren wird auf den von GRS-entwickelten Selbstverheilenden Versatz eingegangen, der als Abdichtungsmaterial eingesetzt werden soll.

3.1 Hydraulisch abbindende Baustoffe (Baustoffe auf Zementbasis)

Grundlage hydraulisch abbindender Baustoffe ist die Reaktion von Zement, sowie falls eingesetzt, latent-hydraulischer oder puzzolanischer Stoffe mit Wasser. Hydraulisch abbindende Materialien sind das am besten untersuchte Baustoffsystem und sind auch in einem Endlager als Strukturmaterial bzw. als Abfallmatrix vorhanden (z.B. Kienzler & Altenhein-Haese /3-1/, Kienzler et al. /3-2/ /3-3/, Vejmelka /3-4//3-5/). Zement besteht zum großen Teil aus kristallwasserfreien Calcium-Silikaten. Die anderen Bestandteile sind hauptsächlich Aluminiumverbindungen. Eine Zugabe von Gips und/oder Anhydrit ist erforderlich, um den Abbindeprozess zu steuern. Abbildung 3-1 zeigt die Zusammensetzung hydraulischer Bindemittel im ternären System mit den drei Komponenten SiO_2 , $\text{CaO}+\text{MgO}$ (Oxide zweiwertiger Metalle) und $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Oxide dreiwertiger Metalle, Sesquioxide).

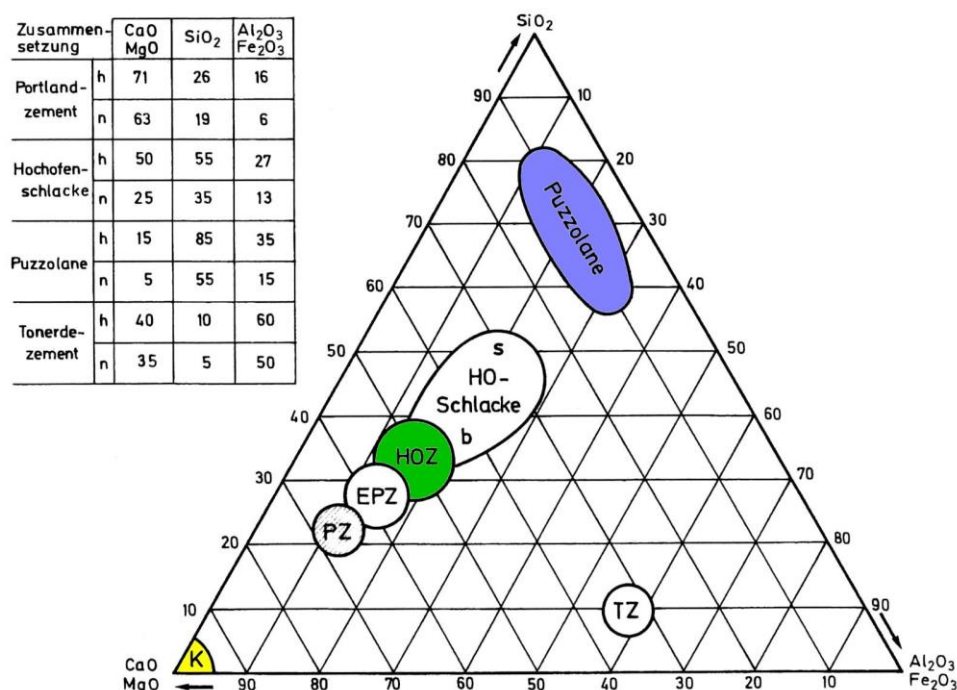


Abbildung 3-1: Rankinsches Diagramm hydraulischer Bindemittel (Zemente, Betonzusatzstoffe Typ II, gebrannter Kalk).

Maßgeblich für das Abbindeverhalten sind die Gehalte der sog. Klinkerphasen (vgl. Tabelle 3-1). Eine Beschreibung chemisch-mineralogischer Eigenschaften von Zement findet sich beispielsweise bei Lea /3-6/.

Klinker-Phase	Wasser	Hydratisierte Phase	Notation
C_3S	$+ n H_2O$	$2CaO \cdot SiO_2 \cdot (n-1)H_2O + 2Ca(OH)_2$	
		$CaO \cdot SiO_2 \cdot (n-1)H_2O + Ca(OH)_2$	
C_2S	$+ m H_2O$	$CaO \cdot SiO_2 \cdot (m-1)H_2O + Ca(OH)_2$	
C_3A	$+ 6 H_2O$	Anfänglich: $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 14H_2O$	C_4AH_{14}
		Später: $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$	
C_4AF	$+ z H_2O$	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 12H_2O + CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 5H_2O$	
CaO	$+ H_2O$	$Ca(OH)_2$	Portlandit
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$+ n H_2O$	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$	Trisulfat
		$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 31H_2O$	Monosulfat

Tabelle 3-1: Hydraulische Reaktionen von Klinker-Phasen nach Atkins et al. /3-7/.

Hydraulisch abbindende Baustoffe werden nach der Korngröße des Zuschlags in Betone, Mörtel und Suspensionen gegliedert. Im Kali- und Steinsalzbergbau wird ferner unterschieden

- Solebeton bzw. -mörtel
(zementhaltiger Baustoff mit salinarer Anmischlösung und silikatischem Zuschlag) und
- Salzbeton bzw. -mörtel
(zementhaltiger Baustoff mit salinarer Porenlösung (salinare Anmischlösung und/oder Wasser und Salzzuschlag).

Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die salinare Porenlösung nicht nur die Eigenschaften des Baustoffs aufgrund der Kristallisation von Halit beeinflusst, sondern darüber hinaus die Abbindereaktionen und damit die Art der Erhärtungsprodukte (z.B. Suzuki et al. /3-8/). So finden sich beispielsweise in Sole- oder Salzbetonen bzw. -mörteln häufig charakteristische Mineralphasen, wie Friedelsches Salz.

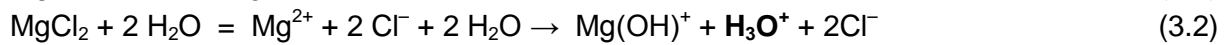
Über die Eigenschaften und den Einsatz von Salzbeton berichten beispielsweise Engelhardt et al. /3-9/, Fischer et al. /3-10/, Köster et al. /3-12/, Preuss et al. /3-12/ und Raab et al. /3-13/.

3.2 Magnesiabinder

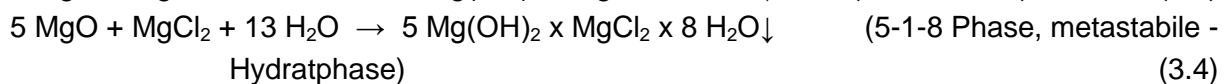
Obwohl Magnesiabinder zu den traditionellen Baustoffen im Kalibergbau zählen, gibt es derzeit keine Literatur, die einen detaillierten Überblick über das Verhalten und charakteristi-

scher Eigenschaften dieser Baustoffgruppe gibt. Aus diesem Grund wird im Folgenden auf diese Aspekte eingegangen (vgl. DBETEC /3-14/).

Die Erhärtung von Magnesiabindern basiert auf der Reaktion von Magnesiumoxid [MgO] mit Mg-reichen Salzlösungen zu Magnesiumoxichloriden (MOC-Phasen). Die Nutzung dieser Reaktion zur Herstellung von Baustoffen wurde erstmals vom französischen Chemiker Sorel /3-15/ beschrieben. Der Erhärtungsprozess ist als Neutralisation beschreibbar mit den Teilreaktionen nach Gl.(3.1) und Gl.(3.2), wobei die Teilreaktion nach Gl.(3-2) für die schwach sauren pH-Werte Mg-reicher Salzlösungen verantwortlich ist:



Die basischen Mg-Hydroxidchloridhydraten fallen bei Übersättigung aus einer gallertartigen Masse aus. Allgemeine Reaktionsgleichungen sind nach Gl.(3.3) und Gl.(3.4):



Die Zusammensetzung zahlreicher Rezepturen zeigt Abbildung 3-2.

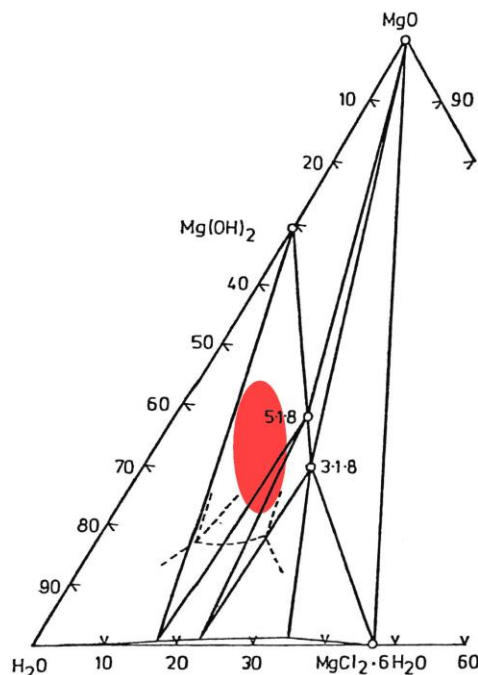


Abbildung 3-2: MgO-H₂O-MgCl₂-Diagramm mit den darstellenden Punkten der 3-1-8- (vgl. Gl. 3.1) und 5-1-8-Phase sowie von MgCl₂·6H₂O (Bischofit). Die darstellenden Punkte lastabtragender Rezepturen fallen nach Krauke /3-16/ in das rote Feld.

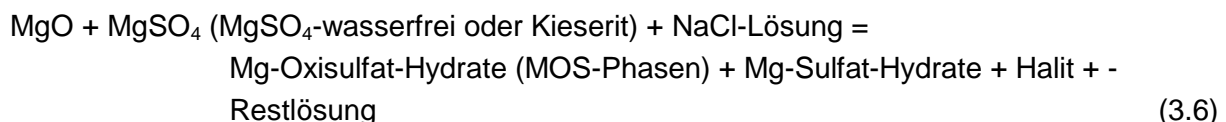
In Tabelle 3-2 ist die Zusammensetzung gebräuchlicher Anmischlösungen dargestellt.

	Q-Gleichgewichtslösung		Z-Gleichgewichtslösung		Gesättigte MgCl ₂ -Lsg.	
	[g/kg H ₂ O]	[Ma-%]	[g/kg H ₂ O]	[Ma-%]	[g/kg H ₂ O]	[Ma-%]
Na ⁺	10,64	0,728	2,22	0,143		
K ⁺	21,75	1,489	0,87	0,055		
Mg ²⁺	103,27	7,069	142,01	9,108	140,04	9,043
Cl ⁻	315,25	21,578	407,01	26,163	408,55	26,382
SO ₄ ²⁻	10,05	0,688	6,12	0,393		
H ₂ O	1.000	68,448	1.000	64,138	1.000	64,575

Tabelle 3-2: Chemischer Stoffbestand einer Gleichgewichtslösung Q und Z (Quinäres System ozeaner Evaporite; Na-K-Mg-Cl-SO₄-H₂O) sowie einer gesättigten MgCl₂-Lösung bei 25 °C.

Wesentlich ist, dass zur Herstellung konzentrierte MgCl₂-Lösungen verwendet werden müssen. Charakteristisch für die Baustoffe ist ferner eine starke Wärmeentwicklung während des Erhärtens und eine geringe Beständigkeit in ungesättigten Salzlösungen und in NaCl-Lösungen. Hervorzuheben ist ebenso, dass Magnesiabinder sehr hohe Festigkeiten aufweisen können und in Rohrleitungen förderbar sind.

Von besonderer Relevanz ist, dass in Analogie zu den MOC-Phasen im System MgO-MgSO₄-H₂O (vgl. Abbildung 3-3) Magnesiumoxisulfate (MOS-Phasen) entstehen, die im Vergleich zu MOC-Phasen eine geringere Härte und Hygroskopizität aufweisen. Eine mögliche Erhärtungsreaktion verdeutlicht die Gleichung (3.5). Über diese Verbindung besteht eine Verwandtschaft zu den AISKRISTALL-Materialien, wie Gleichung (3.6) und die Abbildung 3-3 belegt.



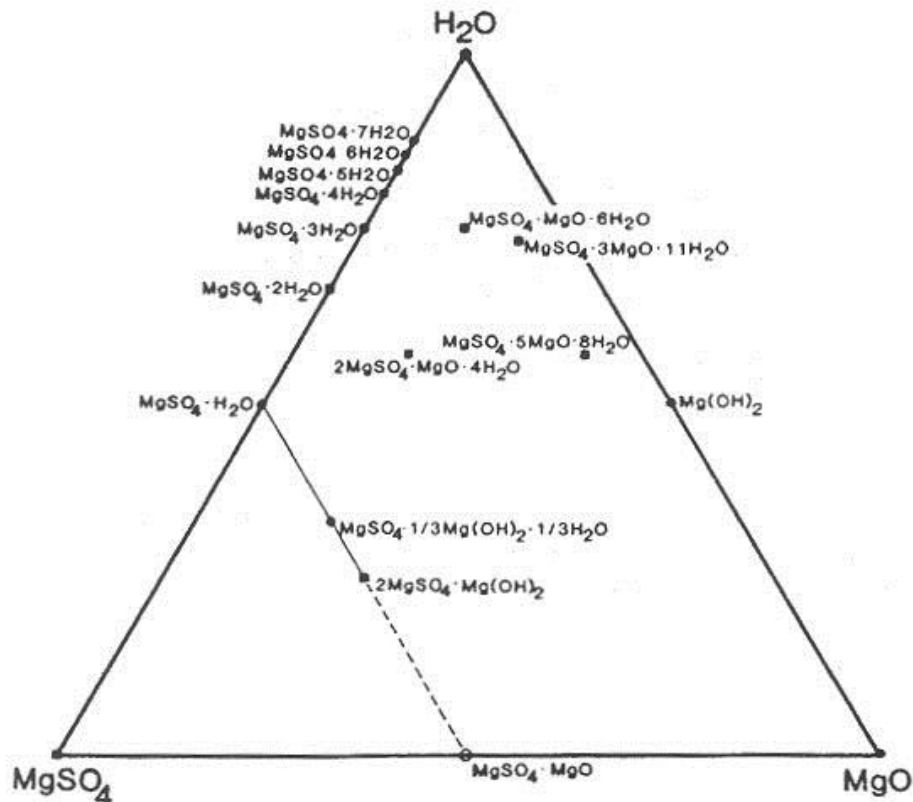


Abbildung 3-3: Ternäres Diagramm MgSO_4 - MgO - H_2O mit den darstellenden Punkten der Magnesiumsulfat-Hydrate und Magnesiumoxisulfate.

Magnesiabinder werden primär zur Verfüllung von Bohrungen in Salinarformationen eingesetzt. Des Weiteren liegen jedoch ebenso zum Einsatz der Magnesiabinder zur Verfüllung untertägiger Hohlräume vor.

3.3 Gelsysteme

Gelbaustoffe sind mit Magnesiabindern verwandt, unterscheiden sich jedoch von dieser Baustoffgruppe

- durch das Hinzufügen einer CaO und/oder Ca(OH)_2 -Komponente und
- das Auftreten eines MgSO_4 - oder CaCl_2 -Anteils in der Anmischlösung und
- durch das niedrigere Verhältnis von Bindemittel zu Anmischlösung.

Der Ca-Anteil wird in Form von Calciumoxid (gebranntem Kalk), Calciumhydroxid (Portlandit) und/oder Dolomitmalkhydrat zugefügt. Das gelöste MgSO_4 reagiert mit dem Ca-Anteil zu Gips. Im Gegensatz zu Magnesiabindern ist bei Gelsystemen keine so hohe Wärmeentwicklung während der Erhärtung zu erwarten, die zu thermischen Zwangsbeanspruchungen und zur Rissbildung führen kann. Krauke /3-16/ gliedert die Gelbaustoffe entsprechend ihrer

Konsistenz im Einbauzustand und der erzielbaren Festigkeiten in weich- bis steifplastische, plastische bis druckplastische und druckplastische Systeme mit einer elastischen Komponente.

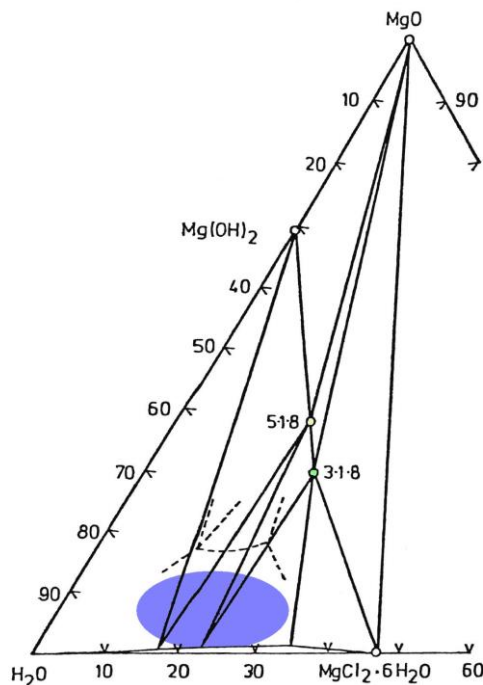


Abbildung 3-4: Ausschnitt des Diagramms $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ (20°C). Gelbaustoffe (dauerhaft plastische bzw. gelantinierende Systeme) liegen nach Krauke /3-16/ im blau markierten Feld.

Die Rezeptur eines Gelbaustoffes ist aufgeführt in Tabelle 3-3.

Komponente	Massen-%	Spezifikation
Steinsalz	50 ± 3	Körnung < 1 mm
Gelsystem	50 ± 3	
Das Gelsystem hat folgende Zusammensetzung:		
Dolomitkalkhydrat	$7,0 \pm 1,5$	
Magnesiumoxid	$5,0 \pm 1,5$	
MgCl_2 -Lösung	$88,0 \pm 2,0$	MgCl_2 -Gehalt > 300 g/l

Tabelle 3-3: Gelbaustoffrezeptur zur Verfüllung von Hohlräumen in Salzbergwerken.

Im Hinblick auf eine Einbettung und Sorption schadstoffhaltiger Abfallstoffe wurden unterschiedliche Gelsysteme untersucht (K-UTEC 2002 /3-17/). Den Arbeiten lagen zwei Grundrezepturen zu Grunde:

Rezeptur 1: 10 Massen-% Dolomitkalkhydrat
90 Massen-% Q-Lösung (Quinäres System ozeaner Evaporite)

Rezeptur 2: 7 Massen-% Dolomitkalkhydrat
3 Massen-% Magnesiumoxid
90 Massen-% Q-Lösung (Quinäres System ozeaner Evaporite)

3.4 Gips-/Anhydritbinder

Gips-/Anhydritbinder sind anorganisch-mineralische Bindemittelsysteme, die auf der Bildung von Hydratphasen des Systems $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ basieren. Informationen zu ihrer Herstellung, Verwendung und den Erhärtungsmechanismen enthalten zahlreiche Lehrbücher, wie Benedix /3-18/, Knoblauch & Schneider /3-19/ oder Schulze et al. /3-20/. Bei der Verwendung salinarer Anmischlösungen ist zu berücksichtigen, dass der Umwandlungspunkt von Anhydrit zu Gips von ca. 42°C in Frischwasser auf etwa 18°C in NaCl-Lösung abnimmt und bei MgCl_2 -Lösungen auf noch geringere Werte. Die Baustoffe sind demnach unter Tage (Gebirgs- und Umgebungstemperatur) bei der vorgesehenen Anmischlösung nur verwendbar, wenn sog. Anreger, wie MgSO_4 , KCl, K_2SO_4 und/oder Kaliumhydrogensulfat zugegeben werden. Mit zunehmendem Gehalt weiterer Evaporitminerale, wie MgSO_4 , besteht eine Verbindung der Gips-/Anhydritbinder mit den SVV- und modifizierten SVV-Materialien (vgl. Kapitel 3.6). Baustoffe auf Steinsalz-Anhydrit-Basis wurden von Mischo /3-21/, Kühn /3-22/ und Langefeld /3-23/ beschrieben.

Aufgrund der NaCl-Dominanz der Porenlösungen sollten Gips-/Anhydritbinder nicht mit Magnesiabinder kombiniert werden. Eine Kontaktkorrosion wäre durch Austauschprozesse der Porenlösung nicht auszuschließen. Über geologische Zeiträume ist eine Umwandlung der Calciumsulfat-Hydrate in Anhydrit nicht auszuschließen (Wasserabgabe). Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist jedoch sehr gering.

3.5 Spülversatz

Bei Spülversatz handelt es sich im engeren Sinne nicht um eine Baustoffgruppe, sondern um ein Einbringverfahren. So werden als Spülversatz im Kali- und Steinsalzbergbau Aufbereitungsrückstände bezeichnet, die durch Rohrleitungstransport gezielt in untertägige Hohlräume verbracht wurden oder werden, um eine Stützwirkung auf das Gebirge auszuüben. Charakteristisch für den Spülversatz ist eine turbulente Strömung beim Rohrleitungstransport, während hydraulisch abbindende Baustoffe und Magnesiabinder laminar durch die Rohrlei-

tungen transportiert werden. Des Weiteren ist hervorzuheben, dass die Spülversatzsuspensionen meist einen hohen Lösungsanteil und einen geringen Anteil an Feststoffen mit geringer Korngröße aufweisen. Bei ruhender Suspension drainiert somit Salzlösung aus dem Spülversatzkörper (vgl. Abbildung 3-5). Dieser Prozess ist mit einer Setzung des Materials verbunden.

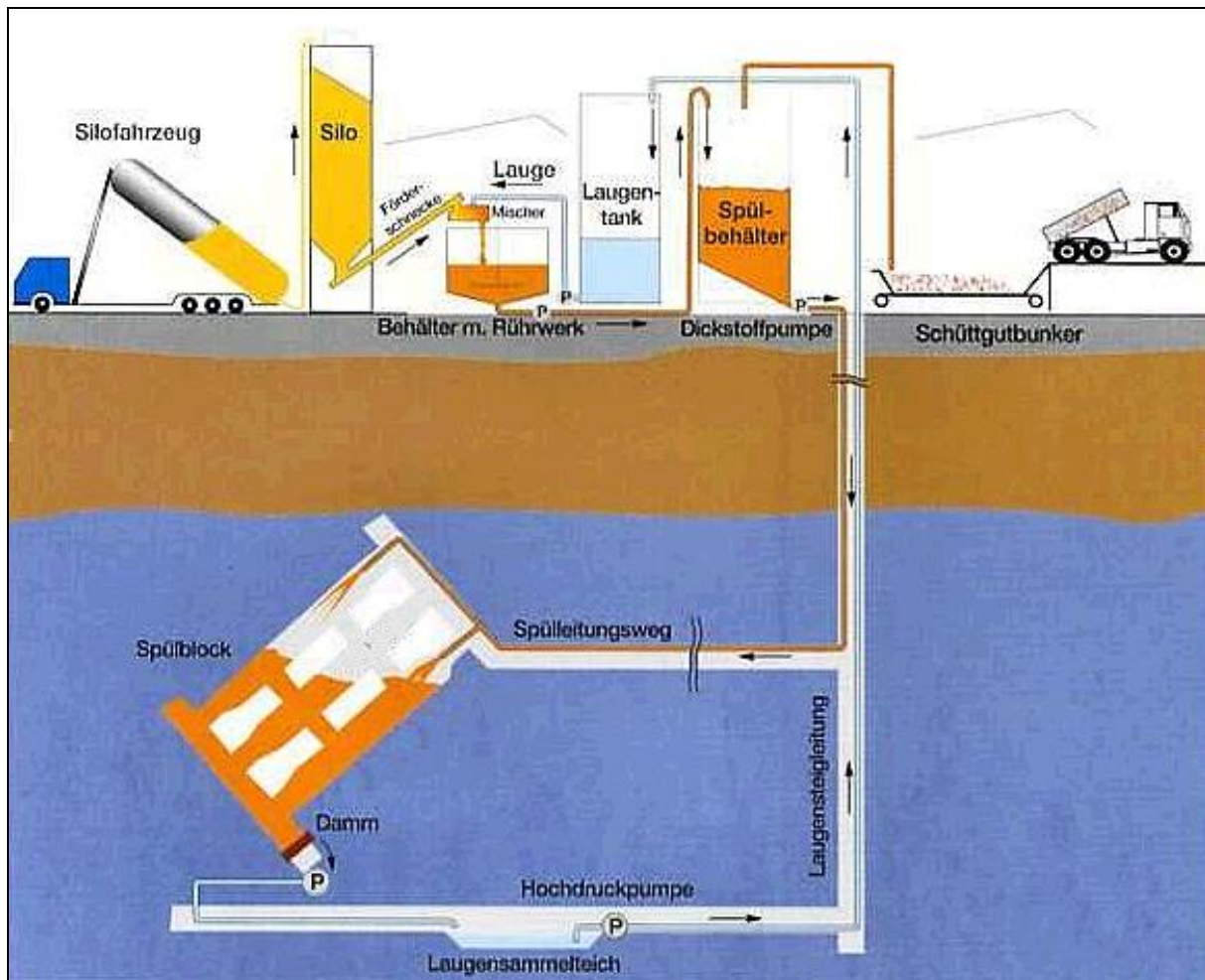


Abbildung 3-5: Schematische Darstellung zum Einbringen von Spülversatz in ein Bergwerk. Charakteristisch für den Spülversatz ist das Drainieren von Lösung, die unter Tage gefasst, nach über Tage gepumpt und zum Anmischen des Spülversatzes wieder verwendet wird.

Obwohl der chemisch-mineralogische Stoffbestand von Spülversätzen nicht gezielt eingestellt wird, um definierte Festmaterialeigenschaften zu erzielen, so ist auch bei diesen Materialien eine Erhärtung festzustellen. Der Prozess ist insbesondere auf die Bildung kristallwasserhaltige Salzhydrate und Rekristallisationseffekte zurückzuführen. Aufgrund der Gebirgskonvergenz, der hieraus resultierenden Druckbelastung der Spülversatzkörper und deren Lösungsgehalt treten häufig im erhärteten Material Drucklösungserscheinungen auf. Die Drucklösungserscheinungen verursachen, im Verbund mit Rekristallisationen sowie den sich

neubildenden Mineralphasen einen kompakten Kornverbund der Salzpartikel (Rauche & Mierdel 2001).

Sitz et al. /3-24/ (vgl. Eulenberger /3-25/, /3-26/) führten Untersuchungen an Spülversatzmaterialien des Südharzkalibezirkes sowie der Kaliwerkes Zielitz durch, die hauptsächlich aus Halit bestehen. Unterschieden wurde aufgrund des Auftretens an Nebenkomponten anhydritischer, kieseritischer und polyhalitischer Versatz. Die Untersuchungen ergaben, dass die Versatzkörper nach ca. 10 Jahren aufgrund ihres Verformungsverhaltens, der hohen Festigkeit, des Korrosionswiderstandes gegenüber Lösungen und der Durchlässigkeit die Anforderungen an ein Verschlussmaterial in Untertagedeponien erfüllen. Insbesondere wird hervorgehoben die hohe Qualität des Verbundes vom Versatzkörper mit dem umgebenden Gebirge. In diesem Bereich kam es durch Löse- und Rekristallisationsvorgänge zu einer mineralischen Verwachsung von Versatz und Salinargebirge. Bei fehlender Gebirgskonvergenz, wie es in bereits länger stehenden Strecken der Fall sein kann, erreichte der Spülversatz mittels einer im Versatzmassiv sich ausbildenden hydraulischen Drucksäule (Konsolidations-säule) durch Eigenverdichtung eine Rohdichte von $> 2,1 \text{ g/ccm}$. Ein Gestein bestehend aus ca. 75 Massen-% Halit, jeweils 10 Massen-% Anhydrit und Polyhalit sowie 5 Massen-% Kieserit hat im Vergleich hierzu eine Dichte von etwa $2,33 \text{ g/cm}^3$. In-situ Untersuchungen ergaben Permeabilitäten von $6,8 \cdot 10^{-18}$ bis $8,1 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$.

Angaben zur chemischen Zusammensetzung von Spülversätzen der Kaliwerke Bischofferode und Roßleben sind aufgeführt in Tabelle 3-4. Leider fehlen in der Originalliteratur Angaben zum Wassergehalt der Versatzmaterialien. Darüber hinaus wurde offensichtlich in der Mehrzahl der Analysenresultate eine Normierung auf 100 Massen-% vorgenommen. Eine Berechnung der Phasenanteile in den Proben ist somit nur eingeschränkt möglich. Anhand der K_2SO_4 -Anteile kann jedoch abgeschätzt werden, dass die Proben höhere Anteile an Polyhalit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) enthalten. Auch unter Berücksichtigung einer Kainit-Komponente ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2,75 \text{ H}_2\text{O}$) dürften in den Proben Anteile von Mg-Sulfaten von teilweise über 10 Massen-% vorliegen.

	NaCl	CaSO ₄	MgSO ₄	KCl	MgCl ₂	K ₂ SO ₄	Unlös.	Summe
	Massenanteile in %							
„Kieseritischer Versatz“								
Bischofferode	74,2	9,3	8,9	3,1	1,0	2,5	1,0	100,0
	74,0	18,0	3,0	3,0	1,0	—	1,0	100,0
„Polyhalitischer Versatz“								
Roßleben	57,3	7,3	20,7	6,6	1,3	6,3	1,1	100,6
	48,4	11,9	23,0	6,3	1,3	7,0	2,1	100,0
	59,2	5,5	19,7	7,0	1,5	5,8	1,3	100,0
	58,4	8,9	19,4	3,9	2,0	6,3	1,1	100,0
	59,4	9,5	16,0	1,9	0,1	13,1	—	100,0
	62,0	5,6	20,4	3,0	1,2	7,0	0,8	100,0

	NaCl	CaSO ₄	MgSO ₄	KCl	MgCl ₂	K ₂ SO ₄	Summe
	Mol.-%						
„Kieseritischer Versatz“							
Bischofferode	85,9	4,6	5,0	2,8	0,7	1,0	100,0
	85,9	9,0	1,7	2,7	0,7	—	100,0
„Polyhalitischer Versatz“							
Roßleben	72,9	4,0	12,8	6,6	1,0	2,7	100,0
	66,5	7,0	15,3	6,8	1,1	3,2	100,0
	74,5	3,0	12,0	6,9	1,2	2,4	100,0
	74,8	4,9	12,1	3,9	1,6	2,7	100,0
	77,0	5,3	10,1	1,9	0,1	5,7	100,0
	77,7	3,0	12,4	2,9	0,9	2,9	100,0

Tabelle 3-4: Chemische Zusammensetzung von Spülversätzen (Südharz-Kalirevier) in Massenanteile in % und Mol.-%. Die Benennungen *„kieseritischer“* bzw. *„polyhalitischer Versatz“* beziehen sich auf Angaben der Originalliteratur.

3.6 Selbstverheilender Versatz (SVV)

Der sog. selbstverheilende Versatz besteht aus Mischungen von MgSO_4 -wasserfrei, Steinsalz und ggf. Sylvin sowie weiterer Zusatzstoffe. Die Gemische werden pneumatisch in die zu versiegelnden Hohlräume eingebracht und liegen demnach zuerst als lose Schüttung vor. Die Massenverhältnisse der Ausgangsstoffe werden so eingestellt, dass eine ausreichende Reaktion mit einer großen Bandbreite an wässrigen Lösungen sichergestellt ist. Die Reaktion zu einem Barrierekörper mit hohen Festmaterialeigenschaften kann kontrolliert durch Zugabe von Salzlösungen erfolgen oder findet bei einem späteren Lösungszutritt statt.

Aufgrund der Verwendung von MgSO_4 als Bindemittel ist der selbstverheilende Versatz mit AISKRISTALL-Baustoffen verwandt und mit diesen Materialien uneingeschränkt kombinierbar. Die vergleichbaren Reaktionsmechanismen und das Verhalten in Bezug auf die Langzeitstabilität ermöglicht die Nutzung von Synäreseeffekten bei der Baustoffentwicklung. Im Gegensatz zu AISKRISTALL, das hydraulisch förderbar sein soll, ist jedoch bei SVV eine schnelle Reaktion mit der Lösung gewünscht. Weitere Unterschiede sind, dass

- SVV als Barrierematerial eingesetzt wird, jedoch nicht als Widerlager oder als stützender Versatz,
- beim Konzept der Reaktion mit Zutrittslösungen die Schüttungen bis zum Lösungskontakt gaspermeabel sind,
- SVV-Mischungen als Folge hoher Anteile an MgSO_4 höhere Reaktionswärmen entwickeln,
- aufgrund der höheren Packungsdichte (keine hydraulische Förderung) bei der Erhärtungsreaktion große Kristallisationsdrücke entstehen (vgl. Abbildung 3-6).

Da sich die Anwendungsspektren von SVV und AISKRISTALL nur im geringen Umfang überschneiden, sich aber beide Materialgruppen sinnvoll ergänzen, wurde die Entwicklung der Baustoffe aufeinander abgestimmt.

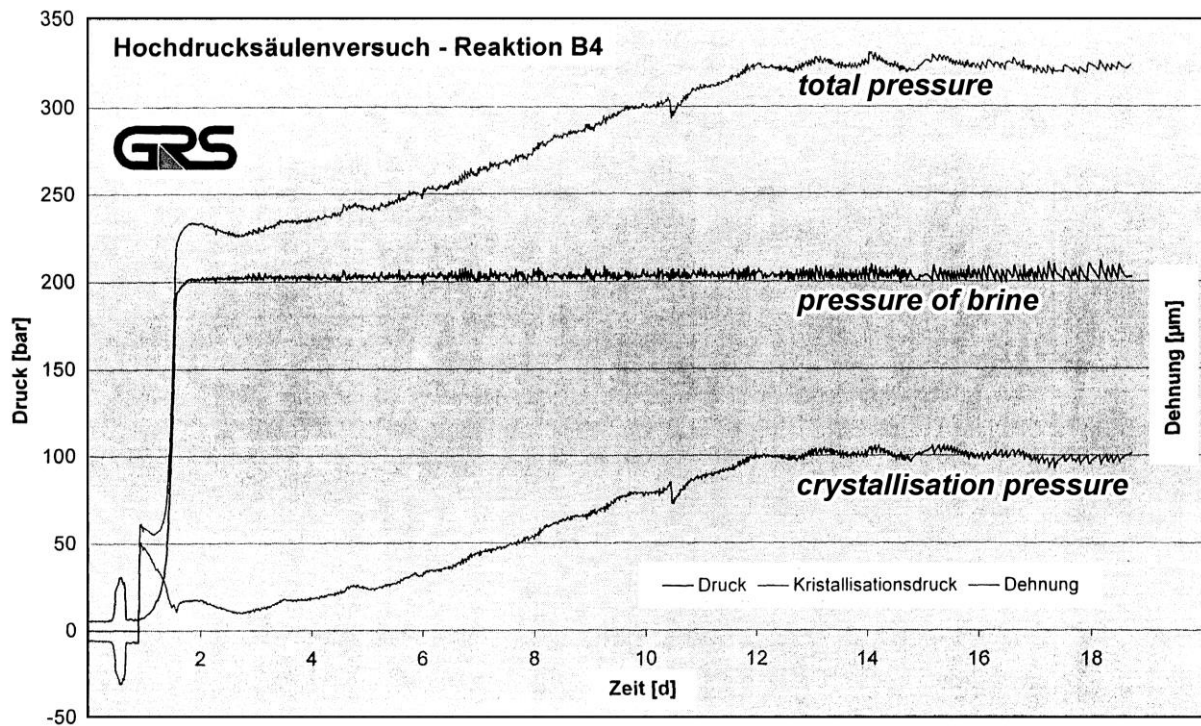


Abbildung 3-6: Entwicklung des Kristallisationsdruckes ("crystallisation pressure") und des Gesamtdruckes ("total pressure") bei Druckbeaufschlagung ("pressure of brine") von SVV-Material mit Salzlösung in einem Hochdrucksäulenversuch.

4 Versuchsdurchführung

Voruntersuchungen und Recherchen zum geochemisch-mineralogischen Verhalten von Evaporitmineralen ergaben, dass deren Gemische mit Salzlösungen bei Gewährleistung einer Fließfähigkeit die Kapazität haben zu einem Festkörper zu erhärten. Basierend auf den Untersuchungsergebnissen der Ausgangsstoffe konnten erste Rezepturen entwickelt werden.

Ziel des im Folgenden beschriebenen Untersuchungsprogramms, war

- Baustoffrezepturen unter Berücksichtigung vorgegebener Materialanforderungen zu optimieren,
- Aussagen zum Anwendungsbereich von Rezepturen zu erhalten sowie
- quantitative und qualitative Aussagen zu den Materialeigenschaften zu erhalten.

Die Ermittlung von Zahlenwerten zu Materialeigenschaften ist erforderlich, da sie eine Grundlage für Sicherheitsnachweise sind. Meist werden diese Nachweise rechnerisch geführt, so dass die Zahlenwerte auch als Basis genutzt werden sollten, um

- Abhängigkeiten der Materialeigenschaften untereinander und von der Rezepturzusammensetzung zu identifizieren,
- die Gültigkeit von Beziehungen und Gesetzmäßigkeiten konventioneller Baustoffe zu prüfen und
- Materialmodelle zur mathematischen Beschreibung der Materialeigenschaften zu entwickeln.

Zur Identifizierung von Kopplungen der Materialeigenschaften und zur Entwicklung von Materialmodellen sollten möglichst frühzeitig jeweils eine Referenzmischung mit MgSO_4 -wasserfrei und Kieserit festgelegt werden. Über die Materialanforderungen hinaus, müssen diese Referenzmischungen eine geringe Anzahl an Ausgangsstoffen enthalten (einfache Zusammensetzung) und unproblematisch herzustellen sein. Als Ausgangsstoffe sollten ausschließlich möglichst gut definierte Materialien verwendet werden.

Da es sich bei den hier entwickelten Baustoffen, um ein Novum handelt, war ein Schwerpunkt der Untersuchungen die Durchführung zügig und einfach zu realisierender rheologischer Prüfungen. Sofern die Rezepturen die Anforderungen an die rheologischen Materialeigenschaften erfüllen, wurden die Untersuchungen auf Prüfungen der Festmaterialeigenschaften ausgedehnt. Sämtliche Arbeiten erfolgten nach Arbeitsanleitungen in Anlehnung an DIN-Normen und Richtlinien der Baustofftechnologie, wobei die Charakteristika der Evaporitminerale, wie deren Wasserlöslichkeit berücksichtigt wurden.

4.1 Qualitätssichernde Maßnahmen

Die Baustoffherstellung und die Prüfung von Frisch- und Festmaterialeigenschaften wurden stets von qualitätssichernden Maßnahmen begleitet, wobei ein Schwerpunkt die Ermittlung von Qualitätsschwankungen der Ausgangsstoffe war. Der besondere Umfang der Prüfungen im Vergleich zur konventionellen Baustoffproduktion ist insbesondere darauf zurückzuführen, dass die verwendeten Materialien für andere Anwendungsbereiche, jedoch nicht für die Herstellung von Baustoffen produziert werden. Die qualitätssichernden Maßnahmen umfassten beispielsweise

- Visuelle Prüfungen der Ausgangsstoffe
- Wassergehaltsbestimmungen der Feststoffe
- Mikroskopische Untersuchung von Streupräparaten der Feststoffe
- Bestimmungen der Korngrößenverteilung
- Messungen der Feststoff- und Lösungsdichten
- Bestimmungen des chemischen und mineralogischen Stoffbestandes der Ausgangskomponenten und erhärteter Probekörper

Bestimmungen der Korngrößenverteilung waren bereits im Rahmen der Voruntersuchungen zur Festlegung von Indexrezepturen erforderlich. Die Durchführung der Bestimmung wurde daher in Kapitel 2.4 beschrieben.

Um detailliertere Vergleichsuntersuchungen durchführen zu können und als Hilfsmittel der visuellen Stoffprüfungen wurden von den Lieferungen der Ausgangsstoffe repräsentative Rückstellproben genommen und in luftdicht verschließbaren, chemisch inerten Gefäßen bei Raumtemperatur aufbewahrt.

4.1.1 Visuelle Prüfungen

Visuelle Prüfungen sind erforderlich, da hierdurch das gesamte Ausgangsmaterial einer Mischung geprüft werden kann, während die weiterhin genannten Methoden (z.B. Wassergehaltsbestimmung, chemisch-mineralogische Untersuchungen, etc.) ausschließlich die Eigenschaften von Einzelproben erfassen. Neben visuell erkennbaren Verunreinigungen können auch Fremdkörper erkannt und ggf. entfernt werden. Festgestellt wurden, beispielsweise Beimengungen von Kieserit ‚gran.‘ im ESTA Kieserit ‚fein‘, das nicht zur Baustoffherstellung geeignet ist. Im Rahmen der Labor- und Technikumsversuche waren die Mengen an Kieserit ‚gran.‘ vernachlässigbar; bei einer Baustoffproduktion sind jedoch entsprechende Qualitätsvereinbarungen zu treffen, so dass diese Beimengungen ausgeschlossen sind.

4.1.2 Wassergehaltsbestimmung

Die als Bindemittel eingesetzten Stoffe sind hygroskopisch. Diese Eigenschaft kann bei einer Lagerung der Salze bei erhöhter Luftfeuchtigkeit deren Einsatzfähigkeit beeinträchtigen, da dann bereits kristallwasserhaltige Salze entstehen. Des Weiteren ist zu berücksichtigen, dass die Feuchte der Ausgangsstoffe den Lösungsanteil und damit Rezeptur eines Baustoffes maßgeblich beeinflusst.

Vor der Verwendung der Materialien erfolgten daher Prüfungen auf Feuchtigkeit nach der Calciumcarbid-Methode mit einem CM-Gerät. Dieses Verfahren eignet sich auch zur Prüfung der hygroskopischen Bindemittel, da das Kristallwasser von zahlreichen Evaporitmineralen teilweise erfasst wird. Diese Menge an nachweisbarem Kristallwasser wurde durch Vorversuche ermittelt. Flüssigkeitseinschlüsse in Evaporitmineralen, die vor allem bei grobkörnigem Salzzuschlag auftreten können, werden mit der CM-Methode nicht erfasst. Bei feuchter Gesteinskörnung (Salzzuschlag) wurden die Messwerte des CM-Gerätes zur erforderlichen Korrektur der Ausgangsstoffmengen herangezogen, damit die Massenverhältnisse der Ausgangsstoffe der Rezepturvorgabe entsprechen.

Das CM-Gerät ist ein im Bereich der Baustofftechnologie gebräuchliches Messverfahren zur Prüfung der Genauigkeit von Feuchtemesseinrichtungen. Die Genauigkeit des CM-Gerätes wurde durch den Einsatz sog. Prüfampullen geprüft. Das Manometer entspricht der Güteklasse 1,6, d.h. dass die maximale Abweichung des Manometers 1,6 % bezogen auf den Endwert der Druckskala ist. Die Bestimmungen erfolgten nach einer speziell für die untersuchten Stoffe angepassten Arbeitsanleitung (DBETEC /4-1/, vgl. Brokamp /4-2/; Hadjar /4-3/, Leschnik /4-4/).

4.1.3 Mikroskopische Untersuchung von Streupräparaten

Zur Herstellung von Streupräparate wurde eine Spatelspitze des zu untersuchenden Stoffes auf Glasträger im Format 50 · 50 mm aufgestreut. Größere Stoffe wurden zuvor im Achatmahlbecher mit einem Achatpistell vorsichtig zerdrückt oder gemahlen. Danach wurden wenige Tropfen einer Immersionsflüssigkeit auf das Prüfgut aufgegeben. Die Auswahl der Immersionsflüssigkeit erfolgte in Abhängigkeit der Lichtbrechung des Prüfguts. Nach dem Abdecken mit einem Deckglas erfolgte die lichtmikroskopische Untersuchung bei parallelen und gekreuzten Polarisatoren.

Für Dauerpräparate wurden an Stelle der Immersionsflüssigkeit die lichthärtenden Einkomponentenkleber Technovit 7.210 VLC (Lichtbrechung 1,461) oder 7.200 VLC (Lichtbrechung 1,485) eingesetzt. Das Erhärten des Klebers erfolgte nach dem Auflegen des Deckglases bei UV-Bestrahlung.

Abbildung 4-1 zeigt beispielhaft Partikel von Mahlgut des Gewerbesalzes (Halit).

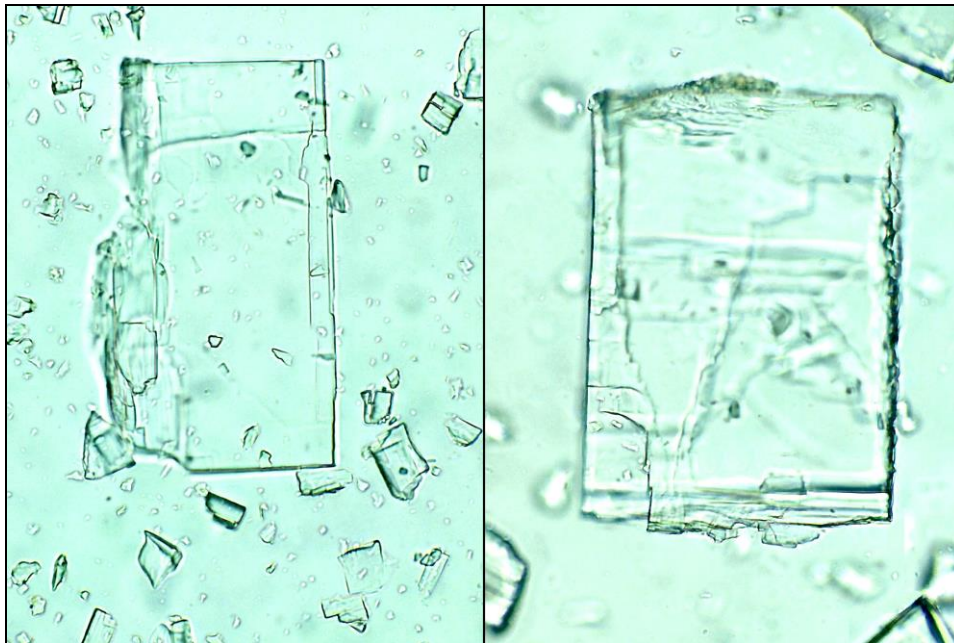


Abbildung 4-1: Mikroskopische Aufnahmen von Bruchstücken des Gewerbesalzes der K+S AG (Halit).

4.1.4 Dichte der Ausgangsstoffe

Dichtebestimmungen dienten neben der Qualitätssicherung als Grundlage

- zu den Stoffraumrechnungen der Rezepturen und
- als Eingangsparameter zur Berechnung der Rohkorndichte sowie der Trockenrohndichte und damit der Baustoffporositäten (vgl. Kapitel 4.7.1).

Die Messungen erfolgten nach einer Arbeitsanleitung /4-1/ in Anlehnung an DIN EN 196, Teil 6 (Abschnitt 4.5.3) /4-5/, DAfStb /4-6/ und DIN 18124 (Abschnitt 6.2 /4-7/, vgl. DIN EN 1097, Teil 6 /4-8/). Bei feineren Stoffen kam ein Kapillarpiknometer zum Einsatz und bei den Zuschlagmaterialien geeichte Glasmesskolben. Die Dichte der Zusatzstoffe wurde nicht ermittelt. Als Grundlage der Arbeiten dienten die Angaben der Technischen Informationen bzw. Produktdatenblätter.

Die Dichtebestimmung der Anmischlösungen erfolgte durch Wägung definierter Volumina (Füllen geeichter Messkolben bis zur Eichmarke) oder mit Aräometern (vgl. DIN 18123 /4-9/). Dichtebestimmungen von Lösungen, die darüber hinaus chemisch analysiert wurden, erfolgten nach der Biegeschwingermethode.

Die gemessenen Dichten wurden mit Literaturdaten bzw. mit Produktangaben verglichen. Sofern sich in der Literatur oder in den Produktangaben keine Dichtewerte fanden – dies betraf ausschließlich Salzlösungen –, so wurden die Dichten auf der Grundlage des chemi-

schen Stoffbestandes, d.h. des Anteils an den fiktiven Komponenten (NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, Na₂SO₄, K₂SO₄, MgSO₄, CaSO₄) berechnet. Eingesetzt wurde das auf den Dichte-Isothermen der fiktiven Komponenten basierende Additionsverfahren (von Borstel /4-10/). Die Dichte einer reinen NaCl-gesättigten Lösung ergibt sich in Abhängigkeit der Temperatur gemäß Gl. (4.1):

$$\text{Dichte NaCl-gesättigte Lösung [kg/m}^3\text{]} = 1.209 - 0,429 \cdot \text{Temperatur [}^\circ\text{C]} \quad (4.1)$$

4.1.5 Chemische Analytik

Die Analysenresultate dienten zusätzlich der Beurteilung der Qualität von Ausgangsstoffen

- als Grundlage zur Durchführung ergänzender geochemischer Modellierungen der Erhärtungsprozesse und
- zur eindeutigen Charakterisierung der Stoffe.

Bei Salzen wurden die Einzelkomponenten der fiktiven Komponenten in Anlehnung an DIN EN ISO 14911 /4-11/ (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) mittels ICP-OES (Ion Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer) des Typs JY50 P von ISA JOBIN YVON, DIN EN ISO 10304, Teil 1 /4-12/ (SO₄²⁻), Cl⁻ argentometrisch durch potentiometrische Titration nach DIN 38405 /4-13/ (vgl. DIN 19570 /4-14/) und teilweise der Anteil unlöslicher Rückstände bestimmt. Spurenbestandteile der Salze wurden nicht analysiert.

Bei Stoffen, die in Wasser nicht löslich sind, wurde dagegen der Glühverlust in Anlehnung an DIN 18121 bei 950 °C (vgl. DIN 38409 /4-15/, Teil 1, DIN EN 14016, Teil 2 /4-16/, Heinrichs & Herrmann /4-17/ 455 ff.) und der chemische Stoffbestand mittels Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelt. Die Messungen der Haupt-, Neben- und Spurenbestandteile erfolgten an Press-tabletten. Hierzu wurden nach einer Feinmahlung in Isopropanol und anschließender Trocknung auf dem Sandbad 1,5 g Probenpulver mit 0,3 g Bindemittel (Wachs C, Fa. Hoechst) homogenisiert und in Al-Ringe gepresst. Die Messungen erfolgten an einem Sequenz-Röntgenspektrometer der Fa. Philips.

Des Weiteren wurde die Viskosität von Lösungen mit dem MicroVisko2-Viskosimeter der Fa. Thermo-Haake bestimmt.

Die Analysenresultate bestätigten die Konformität mit den Angaben der Technischen Informationen bzw. Produktdatenblätter der Hersteller.

4.1.6 Mineralogische Analytik

Mineralogische Untersuchungen wurden durchgeführt,

- zur Qualitätsüberwachung der Ausgangsstoffe sowie
- zur Ermittlung des mineralogischen Stoffbestandes erhärteter Probekörper und damit der Überprüfung von Befunden der geochemischen Modellierungen.

Soweit erforderlich, z.B. im Falle der Bindemittel und der Zuschlagmaterialien (Gesteinskörnung), erfolgte eine Feinmahlung manuell in einem Achatmahlbecher mit Achatpistell. Die Feinmahlung wurde in einer luftdichten Glovebox durchgeführt, der zuvor zur Senkung der Luftfeuchtigkeit MgSO_4 -wasserfrei zugegeben wurde. Erhärtete Probekörper wurden in einem Kunststoffbeutel mit einem Hammer zerschlagen, die Bruchstücke ebenso homogenisiert und eingeengt. Nach der Probeteilung erfolgte in Analogie zu den Ausgangsstoffen eine Feinmahlung in einer Glovebox, der jedoch zuvor nicht MgSO_4 -wasserfrei, sondern die verbleibenden Bruchstücke der Grobzerkleinerung zugegeben wurde. Die weitere Lagerung des Prüfguts erfolgte in luftdichten Schnappdeckelgläsern bei Raumtemperatur.

Die Untersuchungen können gegliedert werden in infrarotspektrometrische (IR) und röntgendiffraktometrische (XRD, vgl. DIN EN 13925 /4-18/) Analysen. Die Messungen an erhärteten Proben beschränkten sich auf Mischungen mit Mikrosilica, da Mikrosilica im IR-Spektrum nur eine geringe Anzahl an Peaks aufweist und darüber hinaus röntgenamorph ist. Dies vereinfachte wesentlich die Identifizierung der Evaporitminerale, vor allem der relevanten Erhärtungsprodukte.

Röntgendiffraktometrisch wurden ausschließlich Pulverpräparate untersucht. Die Röntgendiagramme wurden an einem Siemens D-500 Diffraktometer nach Bragg-Brentano unter folgenden Bedingungen gemessen:

- Messbereich $4,0^\circ$ bis $70,0^\circ$,
- Strahlung $\text{Cu K}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$, 40 kV, 30 mA,
- Halbautomatischer Divergenzschlitz (entsprechend 1°),
- Schrittweite $4,0^\circ 2\theta$ bis $5,5^\circ 2\theta$: $0,04^\circ 2\theta$; $5,5^\circ 2\theta$ bis $70^\circ 2\theta$: $0,02^\circ 2\theta$.

Die Messzeiten für die Aufnahme der Röntgendiffraktogramme wurden entsprechend Tabelle 4-1 gewählt.

Winkelbereich [$^\circ 2\theta$]	4,0 – 5,5	5,51 – 9,49	9,51 – 13,99	14,01 – 70,01
Messzeit pro Schritt	28,1 s	14,4 s	7,2 s	3,6 s

Tabelle 4-1: Messzeiten für die Aufnahme der Röntgendiffraktogramme (Pulverpräparate).

Zudem wurde für Einzelanalysen ein Diffraktometer X'Pert-MPD der Fa. Phillips eingesetzt. Die Messung erfolgte im 2 θ -Winkelbereich zwischen maximal 5° und 75° unter Verwendung einer Cu-K α -Kathode und die Auswertung mit der Software X'Pert für Windows 1.0 auf Basis des ASTM-Standards.

Für die IR-Spektrometrie wurde ein Zweistrahl-Spektrometer 883 der Firma Perkin-Elmer eingesetzt. Der Mineralnachweis erfolgte aus 1 %- und ¼ %-KBr-Presslingen. Der Druck betrug 100 kN und die Presszeit 6 Minuten. Die Aufnahmebedingungen waren:

- Wellenzahlbereich 200 bis 4.000 cm⁻¹,
- Spaltprogramm 3 und Filtereinstellung 16,
- Registriergeschwindigkeit 1,44 s/cm⁻¹.

4.2 Baustoffherstellung (Mischen der Ausgangsstoffe)

Die Herstellung eines Baustoffes basiert im Wesentlichen auf drei Arbeitsschritten, dem Dosieren, Wägen und Mischen der Ausgangsstoffe, wobei sämtliche Stoffe in einer Mischanlage dosiert, gewogen und danach gemischt werden können oder die Möglichkeit besteht eine bereits hergestellte „Vormischung“ zu verarbeiten. Des Weiteren ist es bei der Herstellung von Betonen gebräuchlich einzelne Fraktionen des Zuschlages zu verarbeiten, um eine bessere Kontrolle über das Kornspektrum des produzierten Baustoffes zu erhalten.

Damit bei Betonen nach Zusammensetzung (vgl. DIN EN 206, Teil 1 /4-19/, DIN Fachbericht 100 /4-20/, DAfStb 2003 /4-21/) eine Konformität mit der spezifizierten Rezeptur und bei Betonen nach Eigenschaften mit den festgelegten Materialeigenschaften gewährleistet werden kann, wurden in Baustoffnormen und -richtlinien Vorgaben an die Funktionsweise der Dosier-, Wäge- und Mischeinrichtungen getroffen. So gibt die DIN EN 206 /4-19/, Teil 1 (Abschnitt 9.6.2.2, 9.7) vor (vgl. Gröbl et al. /4-22/ 181 ff.), dass unter praktischen Betriebsbedingungen

- bei Zement, gesamte Gesteinskörnung (Zuschlag) und Zusatzstoffe bei einem Massenanteil von > 5 % Zement für alle Betonmengen von 1 m³ oder mehr eine Toleranz von ± 3 % der erforderlichen Menge (Differenz zwischen Zielwert und Messwert) nicht überschritten werden darf.
- bei Zusatzmitteln und -stoffen im Falle eines Massenanteils von ≤ 5 % Zement eine Toleranz von ± 5 % der erforderlichen Menge nicht überschritten werden darf.
- die Genauigkeit von Wägeeinrichtungen den Anforderungen der Richtlinie 90/384/EWG /4-23/ entsprechen muss und zwar mindestens der Waagenklasse (III) für Zement, Gesteinskörnung, Wasser, Zusatzmittel und -stoffe.
- Zement, Gesteinskörnung und pulverförmige Zusatzstoffe nach Masse dosiert werden müssen. Andere Verfahren sind nur zulässig, falls die geforderte Dosiergenauigkeit erreicht und dokumentiert werden kann.

- Zugabewasser, Leichtgesteinskörnung (ofentrockene Kornrohddichte $\leq 2.000 \text{ kg/m}^3$ oder ofentrockene Schüttdichte $\leq 1.200 \text{ kg/m}^3$), Zusatzmittel und flüssige Zusatzstoffe nach Masse oder nach Volumen zu dosieren sind.
- Mischer in der Lage sein müssen, mit ihrem Fassungsvermögen innerhalb der Mischdauer eine gleichmäßige Verteilung der Ausgangsstoffe und eine gleichmäßige Verarbeitbarkeit des Betons zu erzielen. Fahrmischer und Rührwerk müssen so ausgestattet sein, dass der Beton in gleichmäßig gemischtem Zustand ausgeliefert werden kann (Abschnitt 9.6.2.3).
- das Mischen der Ausgangsstoffe in einem Mischer nach Abschnitt 9.6.2.3 erfolgen muss und so lange zu dauern hat, bis die Mischung gleichförmig erscheint. Mischer dürfen nicht über ihr angegebenes Fassungsvermögen beschickt werden.

Bei der Herstellung der Baustoffmischungen wurde sich an den Vorgaben der DIN EN 206 /4-19/, Teil 1 orientiert. Hervorzuheben ist jedoch, dass die Ausgangsstoffe stets nach Masse dosiert wurden. Die Dosierung erfolgte darüber hinaus ausschließlich manuell, wobei auf eine möglichst geringe Abweichung der Waagenmesswerte von den Sollvorgaben geachtet wurde. Der Dosierfehler dürfte demnach bei sämtlichen Rezepturen vernachlässigbar sein und für Abweichungen der Mischungszusammensetzung von den Rezepturvorgaben dürften ausschließlich Waagenfehler in Betracht kommen. Eingesetzt wurden Laborwaagen mit einer deutlich besseren Genauigkeit als die Waagenklasse IIII der Richtlinie 90/384/EWG /4-23/, um die Auswirkungen der nach DIN EN 206 /4-19/, Teil 1 resultierenden Schwankungen der Rezepturzusammensetzung auf die Materialeigenschaften untersuchen zu können.

Zu beachten ist, dass zur Herstellung der meisten Mischungen Salzlösungen verwendet wurden, die Mineralsättigungen aufwiesen. Diese Salzlösungen wurden mit wenigen Ausnahmen bei Raumtemperatur hergestellt und/oder gelagert. Sollen die Salzlösungen bei Temperaturen hergestellt werden, die von der Raumtemperatur abweichen, so können daher Abweichungen der chemisch-mineralogischen Baustoffzusammensetzung resultieren.

Die Abweichungen sind umso größer, je höher die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit der zu verwendeten Minerale ist. Gesättigte KCl-, NaCl- und MgCl_2 -Lösungen enthalten beispielsweise bei 40°C im Vergleich zu 20°C 3,15 Massen.-%, 0,28 Massen.-% bzw. 1,06 Massen.-% mehr Salz und entsprechend geringere Mengen an Wasser. Dies führt dazu, dass eine Rezeptur mit 20 Massen.-% Lösung beim Anmischen von einem Kubikmeter Baustoff (Dichte: 2.000 kg/m^3) bei 40 °C +12,6 kg KCl (–12,6 kg H_2O), +1,12 kg NaCl (–1,12 kg H_2O) bzw. +4,24 kg MgCl_2 (–4,24 kg H_2O) enthält. Diese Zahlenbeispiele belegen jedoch ebenso, dass die Abweichungen, mit Ausnahme von KCl, im Bereich des Toleranzbereiches der Dosierung nach DIN EN 206 /4-19/, Teil 1, liegen.

In Bezug auf den Mischprozess wird bei der Herstellung von Betonen des Weiteren zwischen der Werks- und Fahrzeugmischung unterschieden. Bei der Fahrzeugmischung wird erst im Fahrmischer der Beton in seinen endgemischten Zustand überführt. Sämtliche Suspensionen wurden im Rahmen dieses Vorhabens in Analogie zu einem werksgemischtem Beton

produziert, d.h. dass die Anforderungen der DIN EN 206 /4-19/, Teil 1, bereits nach dem Verlassen des Mixers erfüllt wurden. „Nachmischeffekt“, die beim Transport des Baustoffes, beispielsweise auch in einer Rohrleitung auftreten, wurden nicht im Hinblick auf eine gleichmäßige Verteilung der Baustoffkomponenten ausgenutzt. Ebenso wurden keine statischen Mischer verwendet, die in Rohrleitungen installiert werden. Einer ausreichenden Mischintensität wurde aber darüber hinaus auch eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet, um einen Einfluss auf die Eigenschaften der frischen und festen Baustoffe und die Erhärtungsprozesse weitestgehend auszuschließen.



Abbildung 4-2: Stahleinsatz eines statischen Rohrmischers. Breite ca. 12 cm.

Nach Angaben der Produzenten von Betonmischern soll die Mischdauer bei Maschinenmischung mit besonders guter Mischwirkung mindestens 30 Sekunden, sonst allgemein 1 bis 1 ½ Minuten, bei zementreichen Mischungen in Freifallmischern 1,5 bis 2 min betragen. Eine Mischdauer über 2 min ergibt i.a. keine bessere Durchmischung, außer bei zusatzmittelhaltigen Selbstverdichtenden Betonen oder Betonen mit speziellen Zusatzstoffen, wie Mikrosilica (Silikastaub). Bei den im Rahmen dieses Projektes untersuchten Baustoffen ist jedoch zu berücksichtigen,

- die geringe Dichte des Zuschlags, die bei Steinsalz ca. 2.160 kg/m³ beträgt und die
- hieraus folgenden geringen Dichtedifferenzen des Zuschlags zur Restsuspension sowie
- die angestrebte sehr gute Fließfähigkeit der Suspensionen.

Aufgrund dieser Charakteristika sind für Betone gültige Richtwerte nicht übertragbar. Zur Bestimmung optimierter Gesamtnassmischzeiten wurden je nach verwendetem Mischertyp

rheologische Untersuchungen durchgeführt (vgl. DIN 459 /4-24/, Teil 2, ISO/DIS 18650 /4-25/, Teil 2). Hierbei wurde nach definierten Mischzeiten der Suspension Probematerial entnommen, um das Setzfließmaß in Anlehnung an die SVB-Richtlinie zu ermitteln (vgl. Kapitel 4.3.2.3). Nahm das Setzfließmaß zu, so wurden weitere Misch-/Messzyklen durchgeführt. Die Suspension wurde als vollständig gemischt oder homogenisiert angesehen, wenn sich das Setzfließmaß bei drei aufeinanderfolgenden Misch-/Messzyklen nicht veränderte.

Weiterhin erfolgten Untersuchungen zur Bestimmung des Einflusses unterschiedlicher Dosierreihenfolgen auf die Mischzeiten und -resultate. Als wesentliche Befunde ist hierbei hervorzuheben, dass MgSO_4 -wasserfrei nicht vor Zusatzstoffen und Zuschlag der Anmischlösung zugegeben werden sollte. Der Grund ist hierfür die Neigung des MgSO_4 zur Klumpenbildung. Dieser Effekt kann bei der beschriebenen Dosierreihenfolge verhindert werden, da dann Zuschlagpartikel gegebenenfalls entstehende Klumpen aus MgSO_4 zerschlagen. Bei Mischungen mit Kieserit ergaben Variationen der Dosierreihenfolge keine derart signifikanten Unterschiede der Mischqualität, obwohl sich ebenso die anfängliche Dosierung der Zusatzstoffe als vorteilhaft erwies. Bei zementgebundenen Betonen wird empfohlen vor der letzten Korngruppe des Zuschlags den Zement in den Mischer zu geben, um ein Aufstäuben des Zements während des Mischbeginns möglichst gering zu halten. In Analogie erfolgte bei den hier entwickelten Materialien eine Dosierung der Zusatzstoffe vor der abschließenden Zugabe gröberer Ausgangsstoffe. Bei Baustoffen ohne Zusatzstoff, die den „Aussalzeffekt“ von feinen NaCl-Kristallen aus einer gesättigten NaCl-Lösung bei Zugabe von Magnesiumchloridschuppen ausnutzen, wurden stets zuerst diese Komponenten miteinander vermengt, bevor die weiteren Materialien dosiert wurden.

Die erstellten Mischanweisungen (Arbeitsanweisungen zur Herstellung von Baustoff Suspensionen) berücksichtigten demnach die Art der verwendeten Ausgangsstoffe und den Mischertyp. Vier Mischertypen kamen in Abhängigkeit der Menge an Baustoff Suspension und der Zielsetzung der Untersuchungen zum Einsatz:

- Labormischer mit Mischerflügel (Abbildung 4-3),
- Mörtelmischer mit Bohrmaschinenantrieb (Abbildung 4-3),
- Baustoffzwangsmischer (Abbildung 4-4) sowie
- ein Lödige-Pflugscharmischer (siehe Kapitel 4.3.6.1).



Abbildung 4-3: Mischvorrichtungen zur Erstellung von Suspensionen. Links: Mörtelmischer mit Bohrmaschinenantrieb; rechts: Labormischer mit Mischerflügel.



Abbildung 4-4: Laborzwangsmischer gemäß DIN 459 /4-26/, Teil 1 (vgl. ISO D15 18650 /4-27/, Teil 1, Ferraris /4-28/).

Der Labormischer mit Mischerflügel wurde ausschließlich bei einigen Indexuntersuchungen des Ausbreitmaßes nach Hägermann eingesetzt (vgl. Kapitel 4.3.2.1), d.h. nur bei sehr begrenzten Baustoffvolumina. Der Lödige-Pflugscharmischer fand nur Anwendung im Rahmen der Förderversuche im Rohrviskosimeter. Der Baustoffzwangsmischer diente der Herstellung größerer Baustoffvolumina, die für die Messungen im adiabatischen Kalorimeter (vgl. Kapitel 4.4.2) und zur Präparation von Probekörperserien erforderlich waren. Das Standardverfahren war jedoch das Anmischen von Suspensionen mit einem Mörtelmischer. Dieses Verfahren hat zwar den Nachteil, dass es aufgrund des eingeschränkten Einwirkungsbereiches des Mörtelmischers zu längeren Mischzeiten führt, erwies sich jedoch am praktikabelsten. Während des Mischprozesses erfolgte bereits stets eine augenscheinliche Konsistenzprüfung. Die Mischwerkzeuge wurden ebenso wie die Ausgangsstoffe so temperiert, dass die gewünschte Suspensionstemperatur zielgerichtet eingestellt werden konnte.

Wesentlich ist, dass bei der Anwendung konventioneller Baustoffmischer von Mischanlagen für diese Einrichtungen im Rahmen einer Erstprüfung (vgl. DIN 1045 /4-29/, Teil 2) aufgrund der veränderten Rahmenbedingungen eine geeignete Dosier- und Mischanweisung entwickelt werden muss (DIN EN 206 /4-19/, Teil 1, Abschnitt 9.7). In diesem Fall ist es gegebenenfalls möglich die Mischzeiten auf der Basis der Leistungsaufnahme des Mixers zu bestimmen.

4.3 Rheologische Untersuchungen

Der Transport von Baustoffen in Rohrleitungen im Sinne oder als „Pumpbeton“ wird angewendet, wo die räumlichen Verhältnisse es erfordern. Gegenüber anderen Einbringverfahren, wie dem Transport auf Förderbändern, kann sich darüber hinaus beim Betonieren eine deutliche Zeitersparnis ergeben. Damit eine Förderung in Rohrleitungen und die hydraulische Einbringung in die Hohlräume gewährleistet werden kann, sind folgende Kriterien vom frischen Baustoff zu erfüllen:

- **Ausreichende Fließfähigkeit.**
Der frische Baustoff muss mit dem zur Verfügung stehenden Pumpensystem in ausreichender Menge förderbar sein. Hierbei sind unter anderem als Rahmenbedingungen der maximale Pumpendruck der Förderpumpe und die Druckauslegung der Rohrleitung zu beachten.
- **Sedimentationsstabilität.**
Während des Baustofftransportes und bei ruhender Suspension, z.B. bei Förderunterbrechungen nach dem Eintrag in den Hohlraum dürfen keine Entmischungserscheinungen, d.h. eine bevorzugte Sedimentation grober und schwerer Feststoffpartikel auftreten.
- **Geringe Lösungsabgabe.**
Die Suspension muss die Porenlösung binden, d.h. dass sich beispielsweise auf der Baustoffoberfläche keine signifikante Lösungsschicht („Baustoffbluten“, vgl. DIN EN 480 /4-30/, Teil 4) bilden darf.

Von Relevanz ist hierbei, dass es sich um konkurrierende Ansprüche an den frischen Baustoff handelt. So kann z.B. ein Erhöhen des Lösungsanteils zwar die Fließfähigkeit einer Suspension verbessern; die Neigung zum Entmischen der Feststoffpartikel und zu einem Baustoffbluten steigt jedoch an.

Die Baustoffzusammensetzung, d.h. unter anderem die Korngrößenverteilung, das Größtkorn und das Feststoff-/Lösungsverhältnis sind demnach zu optimieren. Können die Materialanforderungen nicht vereinbart werden, z.B. in Folge zu schnellen Erhärtens der Mischung, so ist der Baustoff nicht pumpfähig. Ein zu hoher Lösungsanteil des Baustoffs kann nicht nur zu einem Baustoffbluten und zur Sedimentation führen, sondern auch zu einem Verlust der Festmaterialeigenschaften. Aus diesem Grund wurden während der rheologischen Untersuchungen Probekörper hergestellt, deren Festigkeit und Bruchbild nach Zerschlagen geprüft wurden. Zur Bewertung des Erhärtungsfortschrittes erfolgten Temperaturmessungen. Des Weiteren wurden bei zeitaufwendigen Versuchen darauf geachtet, dass die Umgebungsfuchte niedriger als die Gleichgewichtsfeuchte des Baustoffes ist.

4.3.1 Grundlagen zum rheologischen Verhalten von Baustoffsuspensionen

Grundsätzlich wird die Rheologie fluiden Medien durch sog. Fließgesetze beschrieben. Sie ermöglichen eine Systematisierung der Fluide. Bei Flüssigkeiten, die vernachlässigbare Wechselwirkungen ihrer Moleküle aufweisen, steigt die Schubspannung bzw. der Scherwiderstand, den das Fluid der Bewegung entgegensetzt, proportional mit dem Geschwindigkeitsgefälle innerhalb des Fluids, vergleichbar der Strömungsgeschwindigkeit. Die Viskosität (μ) bzw. Zähigkeit ist daher von der Schubspannung (τ) und vom Schergefälle (γ) unabhängig. Dieses idealviskose Verhalten gibt das Newtonsche Fließgesetz nach Gl. (4.2) wieder:

$$\tau = \mu \cdot \gamma, \text{ oder } \mu = \tau / \gamma. \quad (4.2)$$

Sind Partikel in einer Lösung (Matrixflüssigkeit, Dispersionsmittel) dispergiert, so können Partikel-Wechselwirkungen zur Ausbildung einer inneren Struktur (Gerüst, Netzwerk) führen. Die Strukturen bewirken, dass sich die Schubspannungen und damit auch die Viskositäten gegenüber den entsprechenden Fließkurven der Matrixflüssigkeit zu höheren Werten hin verschieben. Zum Fließen der Suspension ist eine Anfangsschubspannung, die sog. Fließgrenze (τ_0), erforderlich. Ist die Schubspannung geringer als die Strukturkräfte des Mediums, so verhält sich dieses als Festkörper. Es gilt das Bingham'sche Fließgesetz nach Gl. (4.3):

$$\tau = \tau_0 + \mu \cdot \gamma. \quad (4.3)$$

Die Fließgrenze steht im funktionalem Zusammenhang mit der Partikelgröße, der Partikelform, der Partikel-Größenverteilung und dem Feststoff-Anteil der dispersen Phase.

Konzentrierte Feststoff-Lösungsgemische weisen darüber hinaus ein nicht-Newtonsches Fließverhalten auf, d.h. dass die Viskosität – auch in diesem Fall als scheinbare Viskosität – vom Schergefälle abhängig ist. Steigt die Viskosität überproportional mit dem Schergefälle, so ist das Fließverhalten dilatant. Es tritt eine sog. Scherverdickung auf. Bei einem strukturviskosem oder pseudoplastischem Fluid flacht dagegen der Viskositätsanstieg mit zunehmendem Schergefälle („Scherverdünnung“) ab. Ursache der Strukturviskosität ist die Auflösung von Kornverzahnungen und Agglomeraten, die Bildung anisotroper Strukturen und/oder die Orientierung anisotroper Partikel bei Anstieg des Schergefalles. Hierdurch wird der Strömungswiderstand erniedrigt. Die Fluide sind beschreibbar durch das Ostwald-Modell oder bei Vorhandensein einer Fließgrenze nach Herschel-Bulkley durch Gl. (4.4):

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \gamma^n, \quad (4.4)$$

wobei K als Newtonscher Anteil der Viskosität oder Steifigkeitszahl und n als Strukturexponent, -ziffer oder Fließindex bezeichnet wird und die Abweichung vom Newtonschen

Verhalten beschreibt. Bei dilatantem Fließen ist $n > 1$; für strukturviskose Fluide gilt $0 < n < 1$.

Die Strömungsform nicht-Newtonscher Fluide ist beim Rohrleitungstransport oder im Rotationsviskosimeter in der Regel laminar. Die bei der Förderung in einer Rohrleitung auftretenden Druckverluste (Δp) ergeben sich in Abhängigkeit von der Rohrleitungslänge (Δl), dem Schergefälle (γ) und dem Rohrdurchmesser (D) nach Gl. (4.5):

$$\Delta p / \Delta l = 4 \cdot (\tau_0 + K \cdot \gamma^n) / D. \quad (4.5)$$

Hierbei ist zu berücksichtigen, dass das Schergefälle (γ) nicht nur von der Förderleistung und dem Rohrdurchmesser abhängig ist bzw. der Strömungsgeschwindigkeit, sondern im praktischen Betrieb ebenso Ein- und Auslaufteffekte, beispielsweise am Rohrleitungsende, Temperaturvariationen und Wirbelbildungen (Bereiche turbulenter Strömungen) in Folge von Unebenheiten der Rohrleitungswandung das Schergefälle beeinflussen.

Der bei reduzierter Förderleistung bzw. Scherrate auftretende Mindestdruckverlust $(\Delta p / \Delta l)_{\min}$ berechnet sich in Analogie zu Gl. 4.4 nach Gl. (4.6), wobei die Schubspannung (τ) durch die Fließgrenze (τ_0) ersetzt wird:

$$(\Delta p / \Delta l)_{\min} = 4 \cdot \tau_0 / D. \quad (4.6)$$

Die experimentelle Bestimmung der Fließgesetzparameter erfolgte in einem Rohrviskosimeter durch Aufnahme von Druckverlustkurven. Dazu erhöht man die Fließgeschwindigkeit stufenweise und misst die sich bei jeder Stufe ergebenden Druckverluste. Nach Gl. (4.7) lässt sich anschließend die Wandschubspannung berechnen.

$$\tau = \Delta p / \Delta l \cdot D / 4 \quad (4.7)$$

Die Ermittlung des zu jeder Fließgeschwindigkeit gehörenden Schergefalles ist schwierig, da dieses nicht direkt berechnet werden kann. Die Berechnung erfolgt daher durch Approximation der Messpunkte durch das Druckverlustintegral des Fließgesetzes mit Hilfe der Fehlerquadratsummenminimierung. Ergebnis dieser numerischen Rechnung sind die Fließkurve ($\tau = f(\gamma)$), die Viskositätskurve (Viskosität vs. γ) und die Fließgesetzparameter. Die Scherrate kann jedoch näherungsweise nach Gl. (4.8) berechnet werden, sofern der Strukturexponent bekannt ist:

$$\gamma = (0,498 \cdot V / 225) / (\pi \cdot D^{2,95}) \cdot (3 + 1/n) \quad (4.8)$$

mit V : Volumenstrom (Förderrate, z.B. 47 m³/h),
 D : Rohrdurchmesser, z.B. 0,125 m bei einer DN 125-Rohrleitung und
 n : Strukturexponent bzw. -ziffer.

Der Einfluss des Strukturexponenten kann nicht vernachlässigt werden, da er ein Ausdruck des Fließprofils der Suspension in der Rohrleitung ist (vgl. Abbildung 4-5).

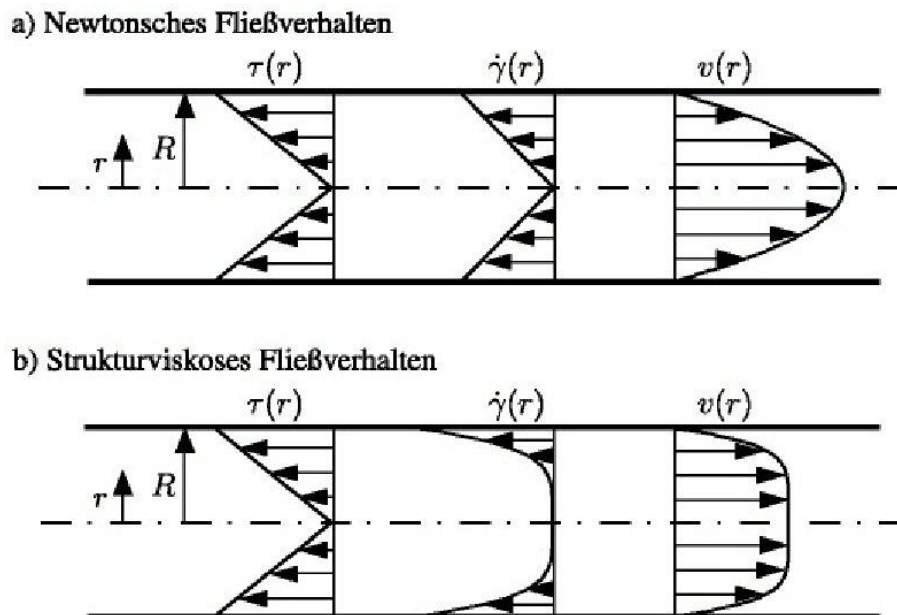


Abbildung 4-5: Schergrad- und Geschwindigkeitsprofil eines Fluids mit Newtonschem Fließverhalten (a; Strukturexponent = 1) und mit strukturviskosem Fließverhalten (b; Strukturexponent < 1).

4.3.2 Konsistenzprüfungen

Aufgrund ihrer einfachen und schnellen Durchführbarkeit waren Konsistenzprüfungen ein wesentlicher Bestandteil der Baustoffentwicklungen. Des Weiteren wurden sie als vorbereitende Arbeiten für die Förderversuche im Rohrviskosimeter durchgeführt und um Veränderungen des Fließverhaltens bei Rezepturmodifizierungen quantifizieren zu können. Die Auswahl der Prüfverfahren basierte insbesondere auf deren Genauigkeit bzw. Reproduzierbarkeit sowie deren Verbreitung im Bereich der Baustofftechnologie.

Die Untersuchungen konzentrierten sich zu Beginn auf Indexuntersuchungen in Anlehnung an das Ausbreitverfahren nach Hägermann /4-31/. Schwerpunkte waren anschließend

- Bestimmungen des Setzfließmaßes in Anlehnung an die SVB-Richtlinie /4-32/,
- Messungen des Ausbreitmaßes in Anlehnung an DIN 1048, /4-33/ Teil 1 bzw. DIN EN 12350 /4-34/, Teil 5
- die Messung der relativen Fließgrenze und Viskosität mit einem Betontester
- Untersuchungen zur Sedimentationsstabilität und
- die Ermittlung der Ausfließzeit aus dem V-Trichter in Verbund mit den Förderversuchen im Rohrviskosimeter.

Um weitere Erfahrungen zum Fließverhalten der Baustoffe unter unterschiedlichen Rahmenbedingungen zu gewinnen, erfolgten weiterhin im eingeschränkten Umfang Bestimmungen des Fließrinnenmaßes, auf die jedoch im Folgenden nicht eingegangen wird.

Bei Ausfließverfahren, wie der V-Trichter-Prüfung, sollen die Messresultate vor allem von der Viskosität des Fluids bestimmt werden, während bei Ausbreitverfahren (Ausbreit- und Setzfließmaß) die Fließgrenze einen größeren Einfluss auf die Messresultate haben soll. Des Weiteren werden bei sämtlichen Verfahren die Befunde von der Suspensionsdichte beeinflusst. Nimmt die Dichte bei identischer Fließgrenze und Viskosität der Suspension zu, so sinkt beispielsweise die Ausfließzeit aus dem V-Trichter und steigt das Setzfließmaß nach SVB-Richtlinie /4-32/. Der Dichteinfluss kann die Vergleichbarkeit der Messbefunde beeinträchtigen. So haben beispielsweise konventionelle Betone mit silikatischem Zuschlag im Vergleich zu den hier untersuchten Materialien höhere Dichten und sollten daher bei vergleichbaren Fließgesetzparametern größere Setzfließmaße aufweisen.

Basierend auf Messreihen bestehend aus jeweils 6 Einzelmessungen kann für die Konsistenzprüfverfahren Setzfließ- und Ausbreitmaß sowie die V-Trichter-Prüfung eine Reproduzierbarkeit von ca. 3 % angenommen werden.

4.3.2.1 Indexuntersuchungen in Anlehnung an das Ausbreitverfahren nach Hägermann /4-31/

Erste systematische Untersuchungen zur Ermittlung der Fließfähigkeit bzw. Konsistenz von Salzgemengen erfolgten in Anlehnung an das Ausbreitverfahren nach Hägermann /4-32/ (DIN 18555 /4-35/) auf einer Ausbreitplatte aus Glas (Probenvolumen ca. 0,4 Liter). Abweichend vom Verfahren nach Hägermann unterblieb ein Heben und Senken der Ausbreitplatte. Die Messresultate und visuelle Befunde ergaben, dass

- mit zahlreichen Ausgangsstoffen fließfähige und suspensionsstabile Suspensionen mit geringer Neigung zum Baustoffbluten hergestellt werden können,
- quellfähige Tonminerale nicht als Feinstzuschlagstoff eingesetzt werden sollten,
- auch bei längerer Standzeit nur geringe Lösungsmengen am Boden des Trichters austraten und
- bei Verwendung von MgSO_4 -wasserfrei (calciniert) zur Herstellung von Suspensionen, die längere Zeit fließfähig sind, ein Abtrennen von Feinanteilen erforderlich ist. Darüber hinaus kann MgSO_4 ausschließlich in Kombination mit MgCl_2 -reichen Lösungen verwendet werden, da Mischungen mit NaCl- oder KCl-Lösungen zu schnell erhärten.

Untersucht wurden die Fraktionen $> 0,15 \mu\text{m}$, $> 0,20 \mu\text{m}$ und $> 0,50 \mu\text{m}$ wasserfreien Magnesiumsulfats. Da bei Verwendung der Fraktion $> 0,50 \mu\text{m}$ größere Reststoffmengen beseitigt werden müssten, wurde entschieden die Fraktion $> 0,20 \mu\text{m}$ zu betrachten. Bei der Fraktion $> 0,15 \mu\text{m}$ wurde befürchtet, dass bei längerer Stationierung des frischen Baustoffs in der Rohrleitung aufgrund des Ansteifens ein Anpumpen nicht mehr möglich wäre.

Die Prüfungen wurden nach der Festlegung von Indexrezepturen für weiterführende Untersuchungen aufgrund der geringen Probemenge und der hieraus resultierenden Problematik einer eingeschränkten Repräsentativität des Probematerials nicht fortgesetzt. Die Zusammensetzung der entwickelten Referenzmischungen Kieserit und MgSO_4 zeigt Tabelle 4-2.

Referenzmischung Kieserit			Referenzmischung MgSO_4		
	[Massen-%]	[kg/m ³]		[Massen-%]	[kg/m ³]
ESTA Kieserit ,fein'	48,60	977,0	MgSO_4 - wasserfrei	23,61	469,7
Gewerbesalz	27,20	545,7	Gewerbesalz	42,36	842,7
Mikrosilica (Silicastaub)	6,00	120,3	VTS- Schiefermehl	12,01	238,9
Gesättigte NaCl-Lösung	18,20	363,2	IP21-Lösung (FB Asse)	22,02	438,0

Tabelle 4-2: Zusammensetzung der Referenzmischungen Kieserit und MgSO_4 .

Erste Bestimmungen der Baustofffestigkeiten ergaben ferner, dass Mischungen mit Talk im Vergleich zu Ton-/Schiefermehl oder Mikrosilica eine geringere Festigkeit aufweisen. Auf die Verwendung von Talk wurde daher ebenso im Folgenden verzichtet.

4.3.2.2 Ausbreitmaß in Anlehnung an DIN 1048, Teil 1 /4-33/ bzw. DIN EN 12350, Teil 5 /4-34/

Die DIN EN 206, Teil 1 /4-19/ definiert sog. Konsistenzklassen, die auf der Bestimmung des Ausbreitmaßes nach DIN 1048, Teil 1 /4-33/ und DIN EN 12350, Teil 5 /4-34/ basieren (vgl. Tabelle 4-3).

Konsistenz	Klasse	Ausbreitmaß	Konsistenz	Klasse	Ausbreitmaß
steif	F1	≤ 340 mm	sehr weich	F4	490 – 550 mm
plastisch	F2	350 – 410 mm	fließfähig	F5	560 – 620 mm
weich	F3	420 – 480 mm	sehr fließfähig	F6	≥ 630 mm

Tabelle 4-3: Konsistenzklassen nach DIN EN 206, Teil 1 /4-19/, Abschnitt 4.2.1.

Wesentliches Ziel war Baustoffe zu entwickeln, die im frischen Zustand eine fließfähige Konsistenz aufweisen. Demzufolge waren Bestimmungen des Ausbreitmaßes und die Prüfung der erzielten Konsistenz nach DIN EN 206, Teil 1 /4-19/ eine Grundlage der Arbeiten.

Die Messresultate entsprachen den Konsistenzklassen F5 (fließfähig) und F6 (sehr fließfähig). Nach DIN EN 12350, Teil 5 /4-34/ (vgl. DIN 1048, Teil 1 /4-33/), ist der Ausbreitversuch geeignet für Änderungen der Konsistenz von Beton, die einem Ausbreitmaß zwischen 340 mm und 600 mm entsprechen. Auch die DIN EN 206, Teil 1 /4-19/ (Abschnitt 5.4.1) weist darauf hin, dass wegen der fehlenden Empfindlichkeit das Ausbreitmaß im Bereich > 340 mm und ≤ 620 mm einzusetzen ist. Über diese Werte hinaus kann die Messung des Ausbreitmaßes ungeeignet sein, und es sollten andere Verfahren für die Bestimmung der Konsistenz berücksichtigt werden. Während des Untersuchungsprogramms gesammelte Erfahrungen bestätigten diese Einschätzungen. So konnten bei Suspensionen der Konsistenzklasse F6 Veränderungen des Fließvermögens nur unzureichend mit dem Ausbreitmaß erfasst werden. Aus diesem Grund dienten die Bestimmungen des Ausbreitmaßes nur der Bewertung, ob eine Fließfähigkeit der frischen Baustoffe gegeben ist. Für umfangreichere Konsistenzprüfungen der frischen Baustoffe wurde dagegen das Setzfließmaß herangezogen.

4.3.2.3 Setzfließmaß nach SVB-Richtlinie /4-32/

Das Setzfließmaß ist eine Kombination des Slump- und Ausbreitmaßes gemäß DIN EN 12350, Teil 2 /4-36/ bzw. DIN EN 12350, Teil 5 /4-34/ (vgl. DIN 1048, Teil 1 /4-33/). Das Setzfließmaß wurde in Anlehnung an die SVB-Richtlinie /4-32/ (Ergänzung zu DIN 1045: 1988-07 /4-37/) bestimmt, wobei abweichend von der SVB-Richtlinie /4-32/ die Messungen auf einer trockenen Ausbreitplatte erfolgten und der Setzfließmaßtrichter („Abrams-Cone“) vor dem Füllen mit Suspension mit der jeweiligen Anmischlösung der Rezeptur (z.B. IP21-Lösung, gesättigte NaCl-Lösung) befeuchtet wurde. Der Trichter (Hohlkegelstumpfform) wurde mit der großen Öffnung auf die Ausbreitplatte gestellt. In diesem Fall wurde insbesondere bei dickflüssigeren Suspensionen eine bessere Reproduzierbarkeit festgestellt, als bei einem Ausfließen der Suspension aus der kleinen Trichteröffnung (Durchmesser 10 cm). Dieser Unterschied wurde darauf zurückgeführt, dass bei einem Ausfließen aus der kleinen Trichteröffnung die Ziehgeschwindigkeit des Trichters einen größeren Einfluss auf das Messresultat hat. Diese Art der Durchführung hat jedoch den Nachteil, dass der Trichter nicht gegen Auftrieb gesichert ist und die Messungen daher von zwei Prüfern durchgeführt werden müssen. Beim lotrechten Ziehen des Trichters darf der Baustoff nur unter dem Einfluss der Schwerkraft fließen, d.h. dass im Gegensatz zum Ausbreitmaß keine zusätzliche Verdichtungsenergie aufgebracht werden darf. Das Setzfließmaß wird daher – im Vergleich zum Ausbreitmaß – im größeren Ausmaß von der Dichte der Suspension beeinflusst. Als weiterer Unterschied zum Ausbreitmaß ist das größere Probenvolumen hervorzuheben. Zusätzlich zu den eigentlichen Setzfließmaßprüfungen, wurde nach dem Einfüllen in den Trichter die Suspensionstemperatur sowie die Fließzeit der Suspension vom Heben des Trichters bis zum Stillstand des Ausbreitkuchens auf der Ausbreitplatte gemessen.

Eine Förderbarkeit in Rohrleitungen wurde angenommen, wenn die Suspensionen ein Setzfließmaß von mindestens 40 cm aufweisen. Im Rahmen der Prüfungen des Setzfließmaßes wurde daher das Mengenverhältnis der Ausgangsstoffe so eingestellt, dass diese Voraussetzung auch nach längeren Versuchszeiten und bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur erfüllt wird. Das Verhältnis Bindemittel zu Anmischlösung wurde jedoch nur soweit variiert, dass nach den geochemischen Modellierungen zumindest ein nahezu vollständiger Verbrauch der Anmischlösung vorausgesetzt werden konnte. Des Weiteren wurde

- das visuelle Erscheinungsbild der Suspensionen,
- die Kapazität der frischen Baustoffe die Anmischlösung zu binden,
- die Blockierneigung mit dem sog. J-Ring und
- das Auftreten möglicher Thixotropieeffekte

geprüft. Thixotropie ist die Verfestigung einer Suspension während einer Ruhephase und deren Verflüssigung bei mechanischen Einwirkungen. Der Effekt bewirkt demnach eine Abnahme des Fließvermögens und damit einen Anstieg von Wiederanfahrdruckspitzen bei der Stationierung in einer Rohrleitung. Thixotropie wird jedoch durch den Aufbau interner Strukturen und nicht durch Erhärtungsreaktionen des Baustoffs verursacht.

Da die Prüfungen nicht das Ziel hatten Setzfließmaße definierter Rezepturen zu bestimmen, sondern im Rahmen von Rezepturoptimierung eingesetzt wurden, werden im Folgenden nicht sämtliche Einzelbefunde oder ausgewählte Resultate vorgestellt, sondern generelle Zusammenhänge, die für die weiteren Rezepturentwicklungen und den Einsatz der Baustoffe von Relevanz sind.

Die Untersuchungen zeigten, dass die auf ein Setzfließmaß von mindestens 40 cm eingestellten Mischungen zumindest über eine Zeitdauer von 6 Stunden verarbeitbar bzw. förderbar sein sollten. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass bei einem Rohrleitungstransport hohe Scherkräfte auftreten können, die im Rahmen der Setzfließmaßprüfungen nicht zu simulieren waren. Bei einigen Rezepturen konnten jedoch unter den gegebenen Rahmenbedingungen sogar mögliche Förderzeiten von 9 Stunden nachgewiesen werden.

Des Weiteren war häufig im direkten Anschluss des Mischprozesses eine Zunahme der Fließfähigkeit festzustellen. Dieser Effekt wird bei zementgebundenen Baustoffen auf erste Reaktionen der Baustoffkomponenten und eine Veränderung des Suspensionsgefüges, z.B. in Folge einer Veränderung der Größenverteilung an Luftporen zurückgeführt. Hierzu erfolgten jedoch keine Detailuntersuchungen. Einzelne Untersuchungen belegten darüber hinaus, dass in Analogie zu konventionellem Beton die Fließfähigkeit der Suspensionen mit zunehmender Mischintensität ansteigt. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass ab einem Grenzwert des Misch- oder Schergrades eine Kornzerkleinerung, vor allem des Zuschlages auftreten sollte, die aufgrund der Zunahme des Wasseranspruches die Fließfähigkeit der Suspension sinkt. Dieser Effekt konnte jedoch im Verlauf des Einsatzes von Konsistenzprüfverfahren nicht festgestellt werden und sollte daher im Rahmen der Messungen im Rohrviskosimeter (Kapitel 4.3.6) näher betrachtet werden. Des Weiteren wurde beobachtet, dass

- bei Rezepturen mit Kieserit nur vernachlässigbare Temperaturvariationen auftreten, die auf Schwankungen der Umgebungstemperatur und auf den Eintrag von Mischenergie zurückzuführen sein sollten, jedoch nicht auf eine Wärmeentwicklung als Folge exothermer Erhärtungsreaktionen.
- bei Mischungen mit MgSO_4 -wasserfrei dagegen bereits während des Anmischprozesses und auch der nachfolgenden Untersuchungsphase die Suspensionstemperatur ansteigt. Bei Rezepturen identischer Zusammensetzung setzt die Temperaturerhöhung früher ein, wenn Fraktionen mit größerem Feinkornanteil verwendet werden, beispielsweise die Fraktion $> 0,15 \mu\text{m}$ an Stelle der Fraktion $> 0,20 \mu\text{m}$.
- Mischungen mit MgSO_4 im Vergleich zu Rezepturen mit Kieserit bei identischem Setzfließmaß im Durchschnitt längere Fließzeiten aufweisen. Hieraus wurde geschlussfolgert, dass bei vergleichbarer Fließgrenze die MgSO_4 -Rezepturen eine höhere Viskosität aufweisen und damit auch einen höheren Druckverlust bei einem Rohrleitungstransport.
- Rezepturen mit Kieserit eher dazu neigen, beim Verdichten eine geringfügige Lösungsschicht auf der Baustoffoberfläche zu bilden. Es zeigte sich gelegentlich eine spiegelnde Oberfläche des frischen Baustoffes. Dieser Effekt wurde vor allem durch eine gezielte

Einstellung der Menge an Zusatzstoff minimiert. Sämtliche Rezepturen sollten Ausbreitkuchen mit einer strukturierten Oberfläche bilden, auf der Einzelkörner des Zuschlages erkennbar sind (vgl. Abbildung 4-6 und Abbildung 4-7).

- bei hohen Mikrosilica-Anteilen und bei der Verwendung von Ton-/Schiefermehl neben Mikrosilica die Suspensionen dazu neigen eine „Klebrigkeit“ aufzuweisen. Darüber hinaus nahm die zur Herstellung einer homogenen Suspension erforderliche Mischzeit zu. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit Erfahrungen bei hydraulisch abbindenden Baustoffen.
- bei Verwendung von Betonzusatzmitteln (Stabilisierer, Fließmittel) bei gleich bleibender Fließfähigkeit die Menge an Anmischlösung reduziert werden kann. Auf die Durchführung weiterer detaillierter Untersuchungen in Verbund mit Bestimmungen von Festmaterialeigenschaften wurde jedoch verzichtet. Die eingesetzten Stabilisierer und Fließmittel enthielten organische Komponenten. Über sehr lange Zeiträume ist jedoch ein Zersetzen dieser Substanzen, z.B. in Folge mikrobieller Aktivität und die damit verbundene Gasbildung nicht auszuschließen, insbesondere da die Porenlösungen der untersuchten Rezepturen kein alkalisches Milieu aufweisen, das die mikrobielle Zersetzung hemmt.



Abbildung 4-6: Ausbreitkuchen einer Mischung mit MgSO_4 -wasserfrei (calciniert, Gewerbesalz, Mikrosilica, und einer natürlichen IP21-Lösung. Die Kunststoffplatte wurde in diesem Fall mit einer Mischung aus Mikrosilica und IP21-Lösung befeuchtet. Eine gleichmäßige „mattfeuchte“ Oberfläche der Ausbreitplatte konnte jedoch nicht erzielt werden.



Abbildung 4-7: Ausbreitkuchen einer Mischung mit Kieserit („fein“), Auffahr-/Frässlösung, Tonmehl und Wasser. Das Wasser wurde zuerst mit dem Steinsalzzuschlag, zur Erzielung einer NaCl-Sättigung, vermischt.

Die Begutachtung der Bindekapazität der Suspensionen für Lösungen basierte auf

- visuelle Prüfungen der frischen Baustoffe (z.B. Rand des Ausbreitkuchens „ausblutend“ oder „geschlossen“),
- Untersuchung auf Lösungsabgabe am unteren Rand des Setzfließmaßtrichters (Abbildung 4-8) sowie
- durch die Prüfung auf einen Lösungsrand am Außenriss der Ausbreitkuchen.

Die Bindekapazität der frischen Baustoffe sollte möglichst groß bzw. ein Lösungsverlust gering sein, da bei einem Lösungsverlust das Erhärtungsverhalten des Baustoffes gestört wird und im Rahmen einer Verfüllmaßnahme die Lösung in das Salzgebirge drainieren könnte. In diesem Fall wäre gegebenenfalls auch eine Reaktion mit dem Salzgebirge nicht auszuschließen, wenn beispielsweise NaCl- oder KCl-reiche Porenlösung des Baustoffes auf Carnallit trifft. Die hieraus resultierende Reaktion würde wiederum die $MgCl_2$ -Konzentration der Lösung erhöhen und im konturnahen Bereich eines Hohlraums das Erhärtungsverhalten des Baustoffes und den Kontakt des Baustoffes mit dem Gebirge beeinflussen.

Abbildung 4-8: zeigt den Austritt von Suspension, einer Mischung mit Kieserit, grobem Salzzuschlag, NaCl-Lösung und Mikrosilica am unteren Rand des Setzfließtrichters. Durch Optimierung der Mengenverhältnisse der Ausgangsstoffe und Einstellung der Korngrößenvertei-

lung der Feststoffkomponenten konnte die Lösungsmenge minimiert oder vollständig beseitigt werden.

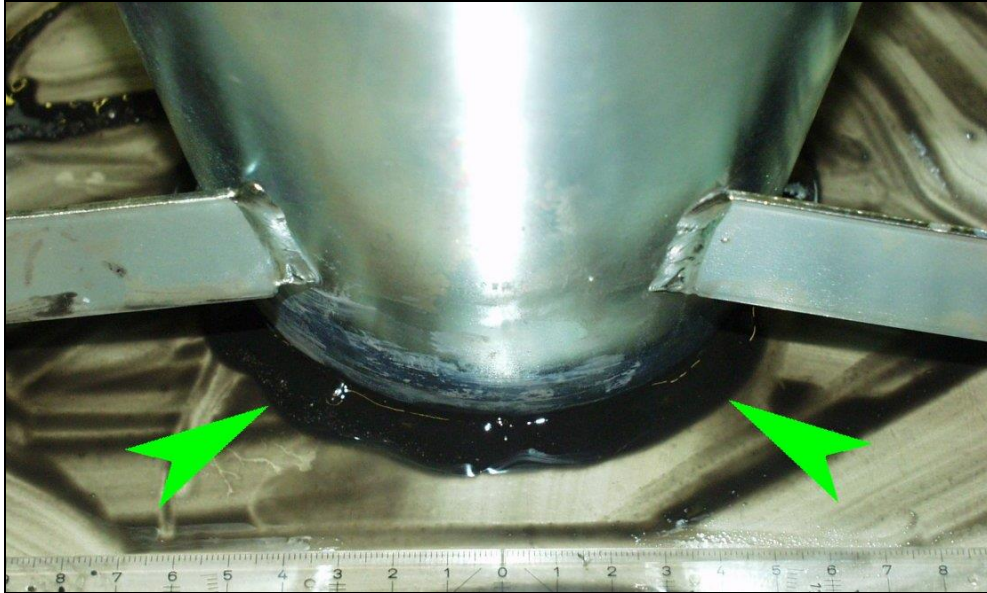


Abbildung 4-8: Am unteren Rand des Setzfließmaßtrichters ausfließende Suspension, bestehend aus Mikrosilica und NaCl-gesättigter Lösung.

Der Setzfließmaßversuch mit Blockierring („J-Ring“) ist eine Zulassungsprüfung für die Erteilung bauaufsichtlicher Zulassungen Selbstverdichtender Betone (SVB). Mit dieser Prüfung wird die sog. Blockierneigung untersucht, die bei SVB aufgrund der Verwendung von Bewehrung relevant ist. Instabile Betone, die zum Blockieren neigen, zeigen beim Durchfließen des Blockierrings eine Trennung der suspendierten Fein- und Grobanteile. Dieser Effekt wurde jedoch im Falle der untersuchten Rezepturen nicht festgestellt. Die Suspensionen waren homogen. Des Weiteren wird angenommen, dass ein SVB nicht blockiert, wenn die Differenz der Setzfließmaße aus der Setzfließmaßprüfung und aus der Blockierprüfung < 50 mm ist. Dieses Kriterium wurde von den untersuchten Rezepturen erfüllt.

Zur Prüfung thixotroper Effekte wurden jeweils zwei Setzfließmaßtrichter mit Suspension befüllt; ein Trichter ca. 30 Minuten nach dem Anmischen, der zweite im Anschluss eines erneuten Mischens des Baustoffs nach 60 Minuten. Ergeben die Prüfungen nach einer Gesamtversuchsdauer von ca. 65 Minuten vergleichbare Setzfließmaße, so sind Thixotropieeffekte vernachlässigbar. Je geringer das Setzfließmaß der Suspension, die längere Zeit im Trichter stand, gegenüber der frisch aufgemischten Probe ist, umso stärker ist der Thixotropieeinfluss auf das Fließverhalten des Baustoffs.

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses wurde der Zuschlag, der Zusatzstoff und die Anmischlösung der jeweiligen Rezeptur in einem wärmeisolierten Eimer vorgemischt und mit dem Mörtelmischer in einem Wärme- (Temperaturerhöhung) oder Kühltank (Temperaturerniedrigung) gelagert. Die Bindemittel wurden ebenso getrennt von der Mischung in den

Wärme- oder Kühltisch gestellt. Nach Erreichen der Thermokonstanz wurden die Bindemittel mit der Vormischung vermischt. Anschließend erfolgten nach definierten Zeitstufen die Prüfungen des Setzfließmaßes, wobei in den Zeitphasen zwischen den Prüfungen der Eimer mit der Suspension mit einem Deckel geschlossen wurde.

Die Prüfungen ergaben, dass

- in einem Temperaturintervall von ca. 8 °C bis 40 °C bei Rezepturen mit Kieserit der Temperatureinfluss vernachlässigbar ist. Es konnten keine deutlichen Unterschiede der Messwerte, auch bei längeren Versuchszeiten festgestellt werden.
- erhöhte Temperaturen bei Mischungen mit MgSO_4 -wasserfrei zu Beginn der Messreihen keinen signifikanten Einfluss auf das Fließverhalten der Suspension haben, jedoch nach längerer Versuchsdauer ein stärkerer Einfluss der Erhärtungsreaktionen und damit eine Abnahme des Setzfließmaßes festzustellen ist. Dieser Effekt nahm mit zunehmendem Anteil an MgSO_4 -wasserfrei zu.

4.3.3 Relative Fließgrenze und relative Viskosität (BT2-Messungen)

Da zur vollständigen Beschreibung der Fließfähigkeit einer Suspension Angaben zur Fließgrenze und zur Viskosität sind, Konsistenzprüfungen jedoch nur ein Messresultat liefern, in das sowohl die Fließgrenze als auch die Viskosität eingeht, erfolgten darüber hinaus Bestimmungen der relativen Fließgrenze und Viskosität mit einem Betontester BT2. Des Weiteren ermöglicht dieses Prüfverfahren eine größere Prüffrequenz, so dass bessere Aussagen zur zeitlichen Veränderung dieser Materialparameter getroffen werden können. Von Nachteil ist jedoch bei diesem Verfahren, dass der Schergrad während der Versuche vernachlässigbar ist, d.h. der Einfluss eines Rohrleitungstransportes auf die Suspension und das Korngefüge des Baustoffes nicht erfasst werden kann.

Der Betontester BT2 besteht aus einem zylindrischen Probetopf mit einem Volumen von ca. 20 Liter, in dem mittig eine Nabe zur Aufnahme eines Dreharmes angeordnet ist. Die Messvorrichtung befindet sich in diesem Dreharm. Während der Messung wird dieser Arm manuell um 360° gedreht und an zwei Messsensoren, die im unterschiedlichen Abstand von der Drehnabe angeordnet sind der Druck aufgezeichnet. Die Druckregistrierung erlaubt in Abhängigkeit der unterschiedlichen Geschwindigkeiten mit denen sich die Sensoren in der Suspension bewegen die Berechnung der relativen Fließgrenze und Viskosität. Da nur zwei Messsensoren eingesetzt werden, wird die relative Fließgrenze und Viskosität gemäß dem Fließgesetz nach Bingham beschrieben.

Abbildung 4-9 zeigt das Messgerät, das mit einer Suspension bestehend aus MgSO_4 -wasserfrei, Mikrosilica, Gewerbesalz und IP21-Lösung befüllt wurde. Als Beispiel sind in Abbildung 4-10 die Rohmessdaten und in Abbildung 4-11 die Resultate dieser Mischung in Abhängigkeit der Versuchszeit dargestellt. Deutlich sind zwar Schwankungen der relativen

Fließgrenze und Viskosität zu erkennen, jedoch kein eindeutiger Trend dieser Materialparameter. Es waren bei sämtlichen Messungen keine Hinweise auf eine eingeschränkte Förderbarkeit der Suspensionen zu erkennen.

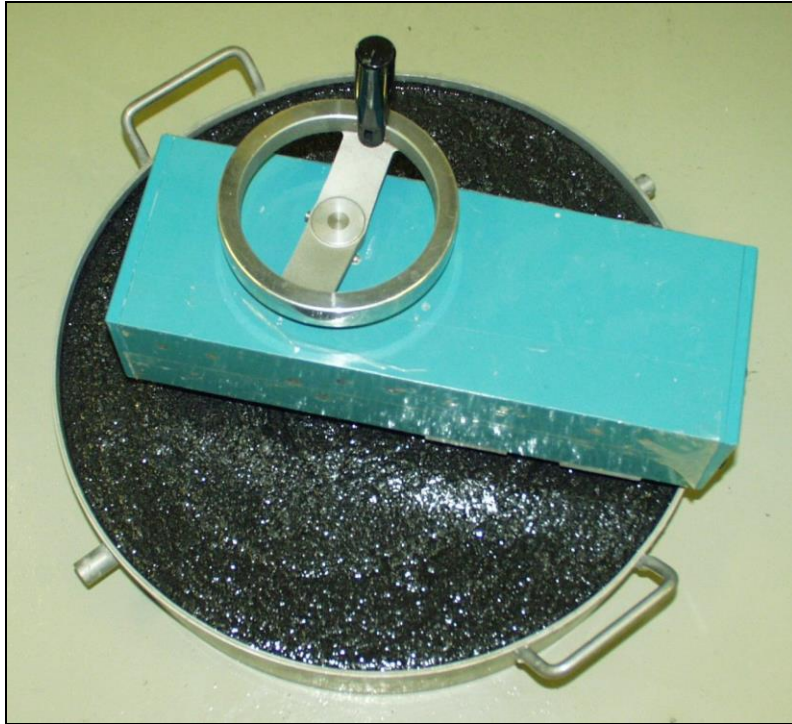


Abbildung 4-9: Betontester BT2 mit einer Suspension, die MgSO_4 -wasserfrei, Mikrosilica, Gewerbesalz und IP21-Lösung enthält.

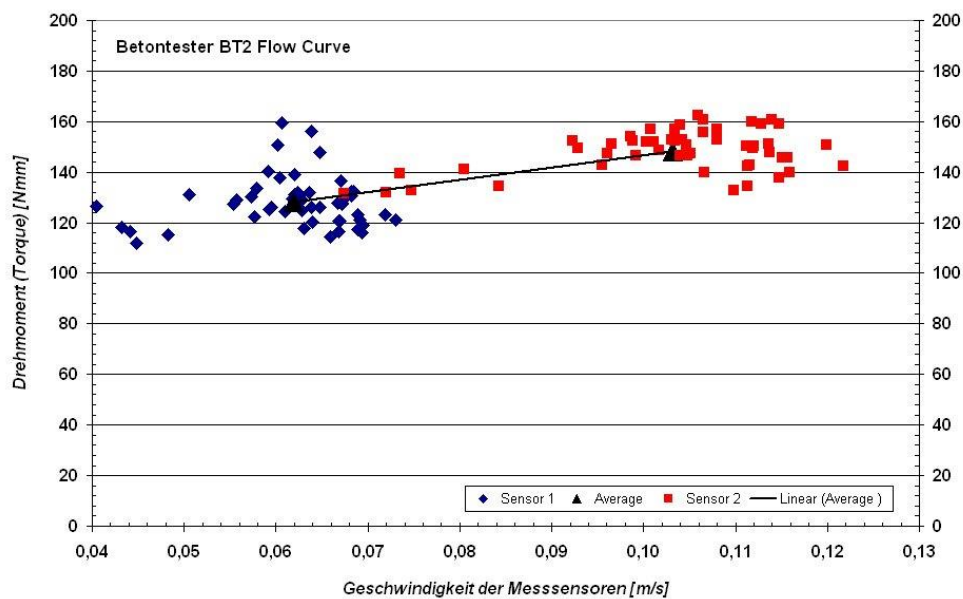


Abbildung 4-10: Messresultate zum Drehmoment und der Geschwindigkeit des inneren (blaue Rauten) und des äußeren (rote Quadrate) Messsensoren.

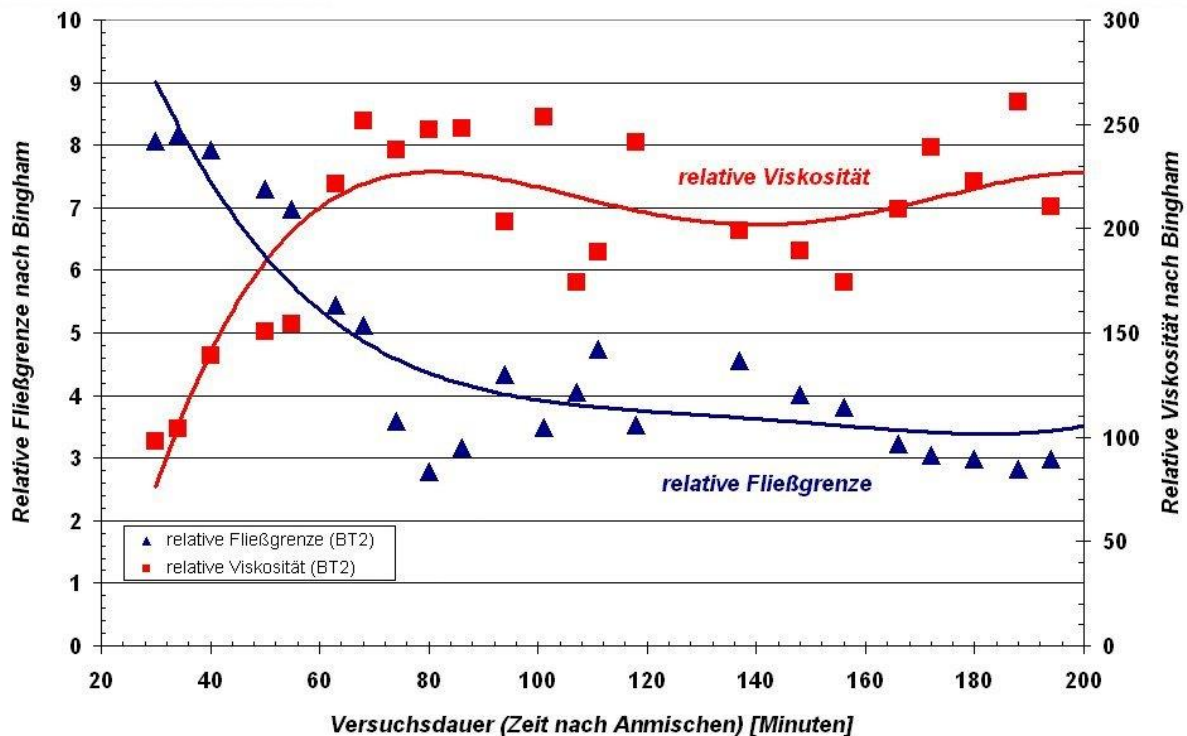


Abbildung 4-11: Messresultate des Betontesters BT2. Relative Fließgrenze und Viskosität in Abhängigkeit der Versuchszeit.

4.3.4 Indexuntersuchungen zum Einsatz von Stabilisierern

Stabilisierer sind Zusatzmittel, die Betonen zugegeben werden, um ein Absondern von Wasser („Baustoffbluten“) bzw. ein Entmischen des Frischbetons zu verhindern und das Zusammenhaltevermögen des Betons zu verbessern (besseres Kohäsionsvermögen). Des Weiteren können sie zu einer Verflüssigung von Baustoffen führen. Aus diesem Grund erfolgten Indexuntersuchungen, um die Veränderung des Fließvermögens einzelner Baustoffrezepturen bei Zugabe pulverförmiger Stabilisierer gemäß DIN EN 934 /4-38/ auf der Basis von Celluloseether und Nanosilica zu ermitteln.

Prüfungen des Setzfließmaßes in Anlehnung an die SVB-Richtlinie /4-32/ ergaben, eine Verbesserung des Ausbreitverhaltens der Mischungen, wobei ebenso festgestellt wurde, dass in Analogie zu Betonen die Wirkungszeit der Stabilisierer begrenzt ist. Nachgewiesen wurde jedoch, dass Betonzusatzmittel in speziellen Anwendungsfällen eingesetzt werden können, um das Fließvermögen der Suspensionen zu verbessern oder den Lösungsanteil der Rezepturen zu verringern.

4.3.5 Sedimentationsstabilität

Die Sedimentations- oder Suspensionsstabilität beschreibt den Widerstand eines frischen Baustoffes gegen das Entmischen von Feststoff- und Lösungsphase. Ursache für das Entmischen der Phasen sind die Dichte- und Korngrößenunterschiede der Feststoffanteile des Baustoffs und die höheren Feststoffdichten im Vergleich zur Porenlösung. Ist ein Baustoff sedimentationsstabil, so erhärtet er zu einem homogenen Festkörper.

Ein Entmischen der Baustoffbestandteile kann vor allem bei ruhender Suspension auftreten, d.h. beispielsweise in einem Vorlagebehälter oder in der Rohrleitung bei Förderunterbrechungen, bei einem Verstürzen über größere Fallhöhen oder im verfüllten Hohlraum. Der Prozess ist aber auch beim Durchströmen von Krümmern nicht auszuschließen, wenn die Suspension schwere und damit träge Partikel enthält, die sich im Krümmer vom Restbaustoff trennen. Die Sedimentationsstabilität kann sowohl am frischen als auch an erhärteten Materialien bestimmt werden. Folgende Prüfverfahren stehen zur Verfügung:

- „Drei-Zylinder-Test“
- Visuelle Bemusterung von Probekörpern
- Dichtebestimmungen an Probekörpern
- Berechnung der „Sedimentationsstabilen Korngröße“

„Drei-Zylinder-Test“

Der Versuchsaufbau für diesen Test besteht aus drei übereinander stehenden Zylinderschaltungen (Durchmesser 150 mm, Höhe je 300 mm), die mit Schraubzwingen miteinander verbunden werden (vgl. Brameshuber & Uebachs /4-39//4-40/). Zum Prüfen einer Rezeptur werden die Zylinder mit Suspension befüllt. Beim Befüllen wird der Versuchsaufbau schräg gehalten und die Suspension fließt an der Innenwandung der Zylinder, um einen Eintrag von Luftporen zu minimieren. Die befüllten Zylinder werden 30 Minuten erschütterungsfrei gelagert, um das Eintragen von Verdichtungsenergie zu vermeiden. Anschließend werden die Schraubzwingen gelockert, Trennbleche zwischen den Zylindern eingesetzt und der Inhalt der einzelnen Zylinder über Siebe mit einer Maschenweite von 4 mm ausgewaschen. Nach dem Abtropfen wird die gewonnene Kornfraktion getrocknet und abschließend gewogen. Ein Baustoff gilt als sedimentationsstabil, wenn die ermittelten Massen der abgesiebten Kornfraktionen zur Sollmasse um nicht mehr als 15 Massen-% abweichen. Hierbei ist die Sollmasse die Gesamtmasse der verwendeten groben Kornfraktion dividiert durch drei.

Abweichend von der im Bereich der Baustofftechnologie üblichen Vorgehensweise wurde zum Auswaschen der Grobanteile eine gesättigte NaCl-Lösung verwendet. Das Trocknen des Siebgutes erfolgte bei 40°C im Vakuum. Es wurden Mischungen mit Kieserit, jedoch nicht mit wasserfreiem MgSO_4 untersucht. Um Schwankungen bei der Dosierung der Ausgangsstoffe im Verlauf eines Produktionsbetriebes zu berücksichtigen, wurden die Mischungen im Vergleich zur Sollrezeptur mit einem um 5 % höheren Anteil an Anmischlösung her-

gestellt. Die Prüfungen, d.h. das Befüllen des Versuchsaufbaus und die Probenlagerung, erfolgten bei Raumtemperatur. Eine bevorzugte Sedimentation von Gesteinskörnung war nicht nachweisbar, wobei als Grenzwert eine Abweichung von 10 Massen-% und nicht von 15 Massen-% zu Grunde gelegt wurde.

Visuelle Bemusterung von Probekörpern

Zur visuellen Prüfung der Sedimentationsstabilität wurden Materialproben im frisch angemischten Zustand sowie Proben, die nach einstündiger Erhärtungszeit aufgemischt wurden, in Rohre nach DIN 1451, Teil 1 /4-41/, gefüllt, die einen Innendurchmesser von ca. 100 mm und eine Höhe von 1 m hatten. Untersucht wurden Sollrezepturen sowie Mischungen, die im Vergleich zur Sollrezeptur einen um 5 % oder 10 % erhöhten Lösungsanteil aufwiesen. Nach dem Füllen der Rohre wurden die Suspensionen verdichtet, da das Einbringen von Verdichtungsenergie die Sedimentation fördert (vgl. Abbildung 4-12). Nach dem Erhärten wurden die Rohre entfernt, die zylindrische Mantelfläche der Prüfkörper mechanisch entfernt und/oder die Kerne senkrecht zur Längserstreckung am oberen und unteren Rand trocken geschnitten.

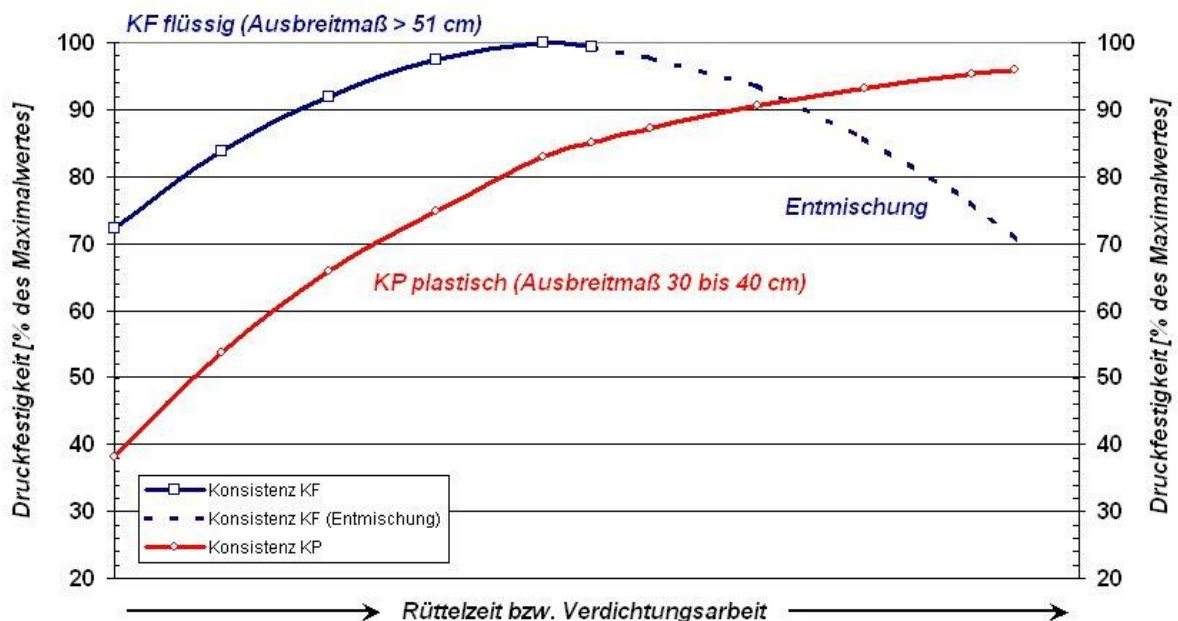


Abbildung 4-12: Neigung von frischen Baustoffen zur Entmischung (Auftreten von Sedimentationserscheinungen) in Abhängigkeit der Rüttelzeit bzw. Verdichtungsarbeit bei unterschiedlicher Konsistenz (Fließfähigkeit).

Abbildung 4-13 zeigt beispielhaft einen bearbeiteten Probezylinder und Abbildung 4-14 Schnittflächen eines Probezylinders.

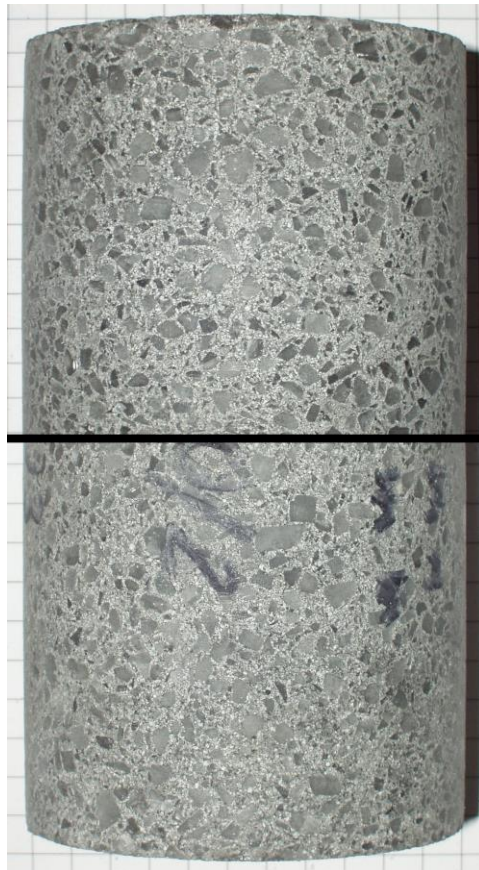


Abbildung 4-13: Oberer und unterer Kernabschnitt der MgSO_4 -Referenzmischung. Der Zylinderdurchmesser beträgt ca. 100 mm.

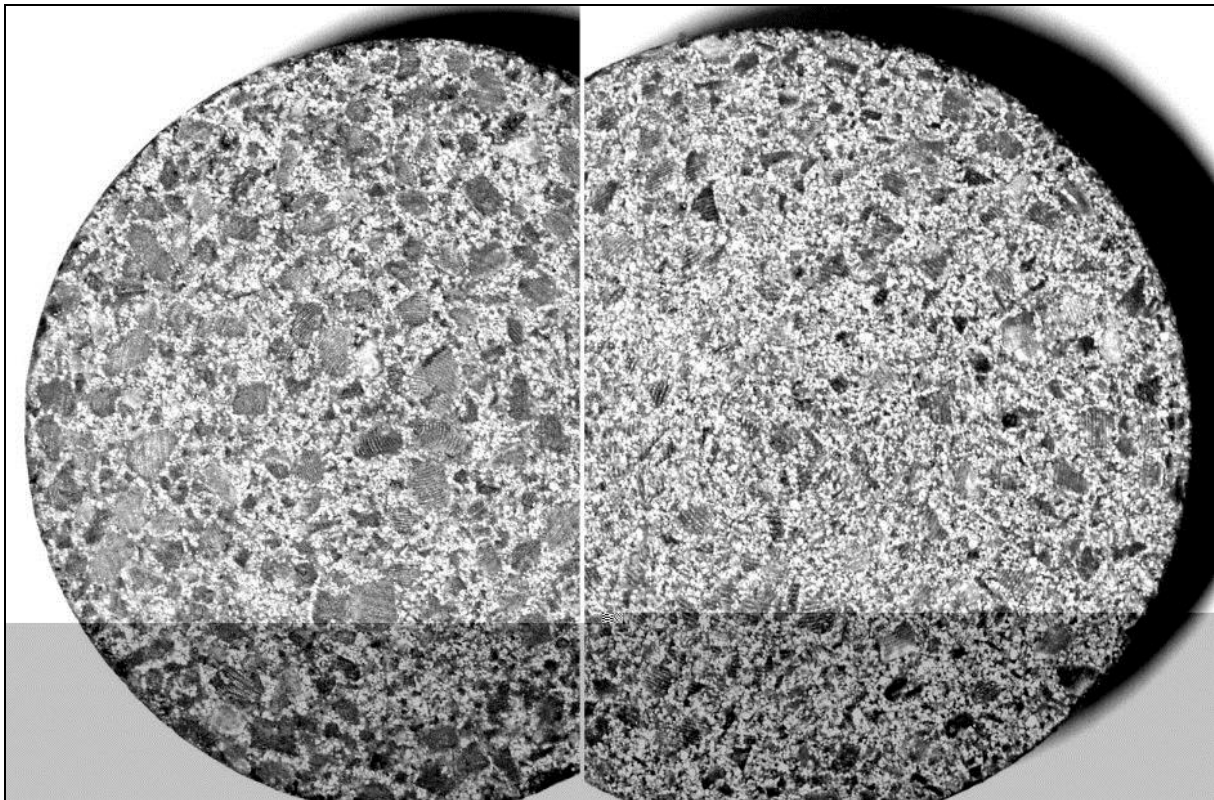


Abbildung 4-14: Schnittflächen eines Probekörpers zur Untersuchung der Sedimentationsstabilität (Kontrast erhöht).

Links: Fläche nahe dem unteren Ende des Probekörpers (hoher Anteil der Gesteinskörnung). Rechts: Schnittfläche nahe des oberen Endes des Probekörpers (geringer Grobkornanteil). MgSO_4 -Referenzmischung mit einem gegenüber der Sollrezeptur um 10 % erhöhten Lösungsanteil. Die Sedimentation groben Zuschlages wurde durch eine lange Zeitdauer des Verdichtungsprozesses erzwungen.

Die visuelle Beurteilung der Probeoberflächen ergab, unabhängig vom Lösungsanteil der Rezeptur und von der Korngrößenverteilung des Salzzuschlages, ein einheitliches Korngefüge der Materialproben und folglich keine Anzeichen für Sedimentations- bzw. Absetzerscheinungen. Ausschließlich bei deutlich erhöhten Lösungsanteilen (+ 10 %) und Einbringen von Verdichtungsenergie konnten bei einzelnen Rezepturen eine Anreicherung von Gesteinskörnern im Bodenbereich festgestellt werden.

Mikroskopische Untersuchungen an Gesteinsdünnschliffen bestätigen diese Befunde. Sie ergaben darüber hinaus, dass

- keine Vorzugsorientierung länglicher und plattiger Partikel im Festkörper auftritt,
- die Gesteinskörnung in einer Grundmasse an Bindemittel und Mineralneubildungen, wie Magnesiumsulfat-Hydrate, „schwimmt“ (keine Brückenbildung der Gesteinskörnung),
- die Bindemittelanteile gleichmäßig von Mineralneubildungen umhüllt werden,

- eine Kornzerkleinerung der Feststoffe oder ein Kornbruch vernachlässigbar ist und
- die Zusatzstoffe, wie Ton-/Schiefermehl oder Mikrosilica in Zwickeln oder auf Korngrenzen der Mineralneubildungen auftreten.

Sofern als Mineralneubildungen längliche Kristalle auftreten, weisen diese ebenso keine Vorzugsorientierung auf.

Dichtebestimmung an Probekörpern

Die Untersuchung der Sedimentationsstabilität auf der Basis von Dichtebestimmungen erhärteter Probekörper nutzt die unterschiedlichen Dichten der Baustoffkomponenten. Kiesbetone enthalten beispielsweise grobe Kiesanteile, die in einer feinkörnigen Zementmatrix geringerer Dichte „schwimmen“. Bei der Sedimentation grober Kiese nimmt daher die Baustoffdichte mit zunehmender Tiefe eine Baustofflage zu. Fehler können jedoch bei dieser Methode aufgrund einer Anreicherung von Luftporen im oberen Bereich der Probekörper resultieren. Des Weiteren ist zu berücksichtigen, dass die Gesteinskörnung (ca. 2.650 kg/m³) konventioneller Betone im Vergleich zum hier verwendeten Zuschlag aus Steinsalz (ca. 2.160 kg/m³) oder Carnallit (ca. 1.602 kg/m³) deutlich niedriger ist.

Im Rahmen des Untersuchungsprogramms wurden 1 m lange Kunststoffrohre nach DIN 1451, Teil 1 /4-41/ (Innendurchmesser ca. 100 mm) mit frisch angemischter Suspension befüllt (vgl. /4-42/), wobei der Lösungsanteil gegenüber den jeweiligen Sollrezepturen um 5 % erhöht war. Die Rohre wurden beim Füllen geneigt, so dass die Suspensionen an der Innenwandung der Rohre entlang floss. Danach wurden die Rohre luftdicht versiegelt und 56 Tage bei Raumtemperatur gelagert. Aus den Probekörpern wurden 1,5 cm bis 2,0 cm dicke Scheiben ca. 5 cm unterhalb der Oberseite und oberhalb der Unterseite (Standfläche) trocken herausgesägt. Die Scheiben wurden auf visuelle Unterschiede in der Kornstruktur bemustert. Zusätzlich erfolgte nach einem Glätten der Scheiben auf Schleifpapier deren Dichtebestimmung gemäß DIN 1048, Teil 5 /4-43/. Signifikante Unterschiede waren sowohl visuell als auch durch die Dichtebestimmung nicht nachweisbar. Sedimentations- bzw. Entmischungserscheinungen konnten demnach nicht festgestellt werden.

„Sedimentationsstabile Korngröße“

Die Bewertung einer möglichen Sedimentation/Entmischung von Baustoffkomponenten kann ferner mit Hilfe der „Sedimentationsstabilen Korngröße“ erfolgen (Gl. 4.9). Die „Sedimentationsstabile Korngröße“ ist proportional der Fließgrenze der Suspension und berechnet sich wie folgt:

$$d_{\max} = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot \pi \cdot \tau_0}{(\Delta\rho \cdot g)}} \quad (4.9)$$

mit

d_{\max} maximale sedimentationsstabile Korngröße [m],

g	Gravitationsbeschleunigung [m/s ²],
τ_0	Fließgrenze [Pa] nach dem Fließgesetz von Herschel-Bulkley,
$\Delta\rho$	Dichtedifferenz Suspension zu Zuschlag (Gesteinskörnung).

Hat der Zuschlag eine größere Dichte als der Gesamtbaustoff, so ist die Dichte der Restsuspension, in der die Zuschlagkörner suspendiert sind im Vergleich zum Gesamtbaustoff geringer. Die Dichtedifferenz der Restsuspension zum Zuschlag ($\Delta\rho_{RSZ}$) ist demnach größer als die Dichtedifferenz des Gesamtbaustoffes und des Zuschlages ($\Delta\rho$). Diese Verhältnisse sind bei sämtlichen der hier entwickelten Baustoffe gegeben und wurden genutzt eine konservative Abschätzung der maximalen sedimentationsstabilen Korngröße ($d_{max,k}$) gemäß Gl. (4.10) durchzuführen.

$$d_{max,k} = \sqrt[3]{\frac{2}{3} \cdot \pi \cdot \tau_0 / (\Delta\rho_{RSZ} \cdot g)} \quad (4.10)$$

Die Dichte der Restsuspension wurde hierbei nach Gl. (4.11) berechnet.

$$\Delta\rho_{RSZ} = [(100 \cdot \rho_{BS}) - (x_2 \cdot \rho_Z)] / (100 - x_2) \quad (4.11)$$

mit

ρ_{BS}	Dichte des Gesamtbaustoffs (der Suspension) [kg/m ³],
ρ_Z	Dichte des Zuschlags [kg/m ³],
x_2	Massenanteil des Zuschlags am Gesamtbaustoff [Massen-%].

Im Anlagenband sind graphische Darstellungen der nach Gl. (4.9) berechneten „Sedimentationsstabilen Korngröße“ in Abhängigkeit der Fließgrenze für Materialien, die bei der Herstellung der hier entwickelten Baustoffe verwendet wurden, sowie konventioneller Baustoffe zusammengestellt.

Zur Bestimmung der Fließgrenze gibt es zahlreiche Verfahren beispielsweise die „Kugelhärf“, bei der das Eindringen von Kugeln definierter Masse und Durchmesser in eine Suspension untersucht wird. Im Rahmen dieses Untersuchungsprogramms wurden die Werte der Untersuchungen im Rohrviskosimeter verwendet. Eine Auswertung und Diskussion erfolgt in daher in Kapitel 4.3.6.3. Die Messresultate des Betontesters BT2 (vgl. Kapitel 4.3.6.3) können nicht genutzt werden, da dieses Verfahren eine relative Fließgrenze bestimmt.

Bei fließenden Suspensionen wird die sedimentationsstabile Korngröße nach den Gl. (4.12) und Gl. (4.13) berechnet.

$$d_{max} = \sqrt[3]{\frac{2}{3} \cdot \pi \cdot (\Delta\rho/\Delta l \cdot D/4) / (\Delta\rho \cdot g)} \quad (4.12)$$

$$d_{max} = \sqrt[3]{\frac{2}{3} \cdot \pi \cdot \tau / (\Delta\rho \cdot g)} = \sqrt[3]{\frac{2}{3} \cdot \pi \cdot (\tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n) / (\Delta\rho \cdot g)} \quad (4.13)$$

Die zum Fließen erforderliche Schubspannung τ ist größer als die Fließgrenze τ_0 . Eine Sedimentation grober Gesteinskörnung im fließenden Material kann daher ausgeschlossen

werden, wenn der Nachweis der Sedimentationsstabilität für die ruhende Suspension erbracht wurde. Ein Entmischen der Feststoffe ist in diesem Fall nur beim Durchfließen von Krümmern, d.h. beim Auftreten einer Zentrifugalkraft möglich. In diesem Fall auf das Auftreten einer „Sedimentation“ nach Gl. (4.14) geprüft werden.

$$d_{\max} = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot \pi \cdot \tau_0}{(\Delta \rho \cdot v^2/R)}} \quad (4.14)$$

mit

v Fließgeschwindigkeit der Suspension,
R Radius des Krümmers.

4.3.6 Förderversuche im Rohrviskosimeter

Ziel der Untersuchungen war die Bestimmung des Förderverhaltens von zwei Rezepturen im Rohrviskosimeter. Die Untersuchungsschwerpunkte waren

- die Ermittlung der Fließkurven und der entsprechenden Fließgesetzparameter nach Bingham und Herschel-Bulkley zu definierten Zeitstufen,
- die regelmäßige Bestimmung weiterer Baustoffparameter, wie Luftporengehalt, Setzfließmaß in Anlehnung in die SVB-Richtlinie /4-32/, die Auslaufzeit aus einem V-Trichter, die Suspensionsdichte und -temperatur.

Im Folgenden werden der Versuchsaufbau, die Messgeräte und die Durchführung der Messungen beschrieben, bevor auf die Messresultate eingegangen wird. Abschließend werden die Resultate im Hinblick auf die Beurteilung der Förderbarkeit der Suspensionen diskutiert.

4.3.6.1 Versuchsaufbau und Messgeräte

Die Suspensionen wurden in einem Lödige-Technikums-mischer (Abbildung 4-15) angemischt. Dieser Pflugschar-Chargenmischer arbeitet nach dem Verfahren des mechanisch erzeugten Wirbelbetts. In der horizontalen, zylindrischen Trommel rotieren wandnahe Pflugschar-Schaufeln, die die Komponenten aus dem Gutbett in den freien Mischraum schleudern.

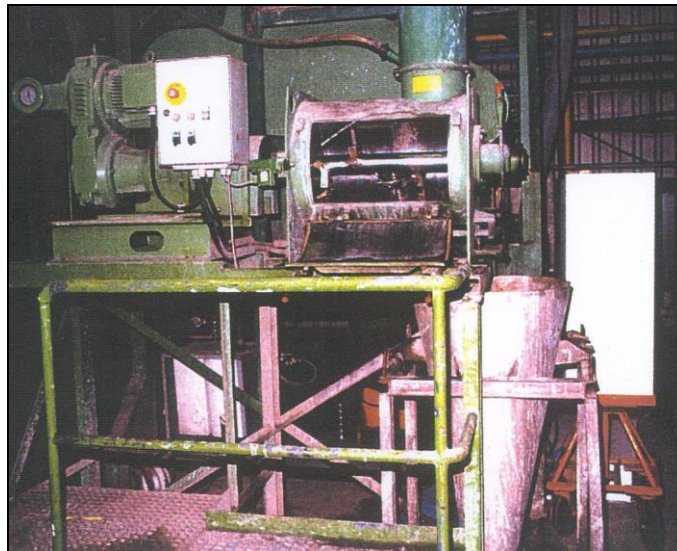


Abbildung 4-15: Lödige-Technikmischer (reguläres Füllvolumen 110 Liter) mit geöffneter Reinigungsklappe und Steuereinheit (links).

Die Förderversuche erfolgten in einem Rohrviskosimeter, das aus einer drehzahlgesteuerten Pumpe mit offenem Vorlagebehälter und einer DN 40-Rohrschleife, die von der Pumpe in den Vorlagebehälter führt. Die Rohrschleife besteht aus Stahlrohren und in den Umbiegungen aus flexiblem Hochdruckschlauch. In den geraden Abschnitten der Rohrschleife sind Messgeräte zur Druckmessung (Messbereich 0 bis 16 bar) eingebaut sowie ein Coriolis-Durchflussmesser zur Bestimmung des Volumenstroms und der Baustoffdichte. Die Druckverlustmessstrecke betrug 6,25 m mit einem Innendurchmesser von 41,2 mm. Abbildung 4-16 zeigt schematisch den Aufbau des Rohrviskosimeters, das bei den hier durchgeführten Versuchen nicht mit einem Rührwerk im Vorlagebehälter ausgestattet war.

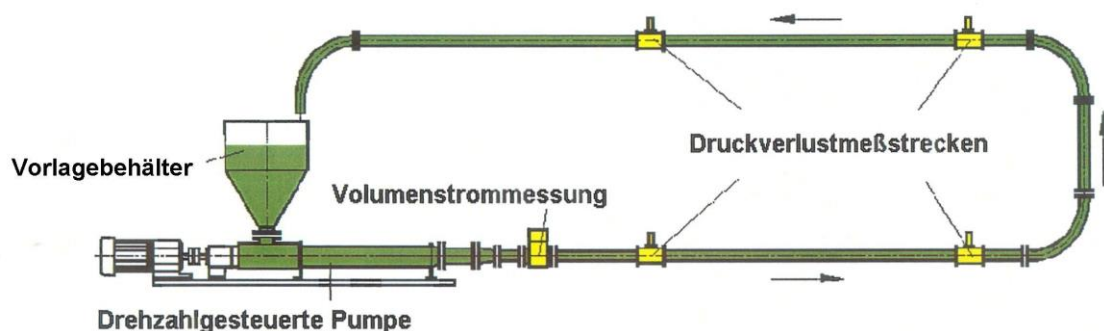


Abbildung 4-16: Rohrviskosimeter zur Bestimmung des Fließverhaltens von Suspensionen (schematischer Versuchsaufbau).



Abbildung 4-17: Überblick des Messsystems (links, A) und Detailaufnahme der drehzahlgesteuerten Pumpe (rechts, B).

Der Messablauf im Rohrviskosimeter ist vergleichbar mit dem in einem Rotationsviskosimeter. An Stelle der Drehgeschwindigkeiten werden jedoch axiale mittlere Strömungsgeschwindigkeiten gemessen und anstatt der Drehmomente zur Bestimmung der zugehörigen Schubspannungen die Drücke in der Druckverlustmessstrecke. Zur Ermittlung der Druckverlustkurven und Bestimmung der Fließgesetzparameter wird die Suspension mit mindestens 4 unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten im Bereich von 0 bis ca. 1,5 m/s (je 1 Minute lang) transportiert.

Im Verlauf des Förderprozesses ist aufgrund der Verwendung eines offenen Vorlagebehälters zu erwarten, dass sich die Verteilung und Größe von Luftporen verändert und der Gesamtluftporenanteil sinkt. Der Luftporenanteil von Relevanz, da er die Festigkeit, den Elastizitätsmodul und ebenso das Kriech- sowie Kompaktionsverhalten der erhärteten Baustoffe beeinflusst. So soll bei Betonen die charakteristische Druckfestigkeit um ca. 1 bis 2 MPa sinken, wenn der Luftporenanteil um 1 Vol.-% ansteigt (Cemsuisse /4-44/). Des Weiteren soll der Luftporenanteil nach der empirischen Beziehung (4.15) bei Betonen Rückschlüsse zur Gesamtporosität erlauben:

$$N = (w_0 - 0,25 \cdot \alpha \cdot z) \cdot 100 / \rho_w + LP_0. \quad (4.15)$$

Hierbei ist N die Gesamtporosität in Vol.-%, w_0 der Wassergehalt des Frischbetons, α der Hydratationsgrad (vgl. Band 2), z der Zementgehalt des Frischbetons, ρ_w die Dichte des Wassers und LP_0 der Luftporenanteil des Frischbetons.

Während der Förderversuche wurde daher der Luftporengehalt und die Dichte der Suspensionen in Anlehnung an DIN 1048, Teil 1 /4-33/ bzw. DIN EN 12350, Teil 7 /4-45/ ermittelt. Abweichend von diesen Normen wurde die Druckkammer mit gesättigter NaCl-Lösung ge-

füllt, um ein Anlösen von Salzen und die hieraus resultierende Volumenabnahme des Baustoffes zu verhindern. Die Fehlergrenze des Druckmessgerätes muss bis zu einem Messwert von 6 % mindestens 0,1 % (absolut), darüber hinaus mindestens 0,5 % (absolut) betragen.

Um eine Basis zu haben, die Fließgesetzparameter mit den Setzfließmaßen zu vergleichen, die vorab in Anlehnung an die SVB-Richtlinie /4-32/ im Labor der DBE ermittelt wurden, erfolgten in Analogie versuchsbegleitend Bestimmungen dieses Konsistenzmaßes. Das Setzfließmaß erlaubt jedoch als sog. Ausbreitverfahren insbesondere Rückschlüsse auf die Fließgrenze einer Suspension und weniger auf deren Viskosität. Aus diesem Grund erlauben Setzfließmaße nur sehr eingeschränkt Rückschlüsse auf den Druckverlust bei einem Rohrleitungstransport von Baustoffen. Eine bessere Korrelation ermöglicht häufig die sog. Ausbreitgeschwindigkeit, d.h. der Quotient aus Setzfließmaß und Ausfließzeit aus einem V-Trichter aus Beton. Aus diesem Grund wurden ebenso Bestimmungen der Ausfließzeit in das Versuchsprogramm aufgenommen.

Der V-Trichter ist in keiner Norm beschrieben, wird jedoch häufig angewendet zur Untersuchung und Entwicklung sehr fließfähiger Betone, wie Selbstverdichtender Betone (vgl. Holcim /4-46/, Kordts & Breit /4-47/, Kordts /4-48/, Okamura & Ozawa /4-49/). Abbildung 4-18 zeigt das Messgerät und deren schematische Darstellung.

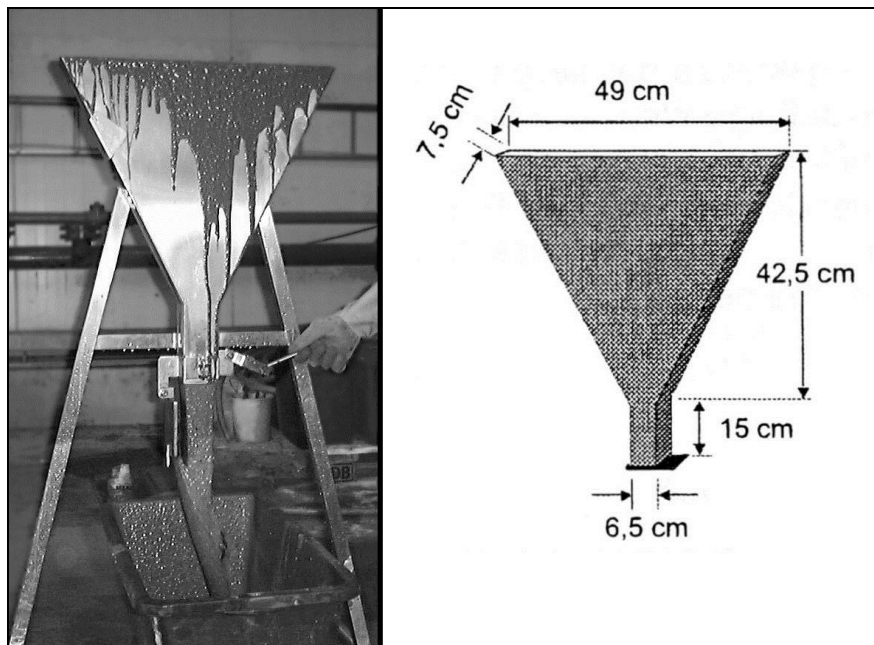


Abbildung 4-18: V-Trichter zur Ermittlung der Ausfließzeit von frischem Beton (Volumen 9.577 cm³).

Der Förderversuch einer Rezeptur endete mit der Untersuchung des Ausbreitverhaltens der Suspensionen in einer Plexiglasrinne. Die Rinne war ca. 2 m lang und 27,7 cm breit. Diese Prüfungen sollen einen Eindruck zum Fließverhalten der Suspensionen in einem untertägigen

gen Hohlraum vermitteln, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, dass der Fließwinkel in einer Rinne mit der Rinnenbreite abnimmt.

Die Rinne wurde von einer schmalen Endseite aus einem Schlauchabschnitt der Rohrschleife des Rohrviskosimeters ca. 50 Sekunden lang befüllt. Ein Volumen von ca. 38 Liter wurde bei einer Leistung von 45,5 l/min (2,73 m³/h) in die Rinne gefüllt.

4.3.6.2 Durchführung der Messungen

Die Zusammensetzung der Rezepturen beschreibt Tabelle 4-4, wobei die Angaben in der Einheit kg/m³ bereits die Messresultate zum Luftporenanteil berücksichtigen, die im direkten Anschluss des Anmischprozesses ermittelt wurden. Bei Untersuchungen im Labor der DBE TEC kam die Rezeptur 1 zuvor auf Setzfließmaße zwischen 52 cm und 56 cm, während die Rezeptur 2 nur Setzfließmaße um 44 cm erzielte. Von der Rezeptur 1 wurde demnach ein für den Rohrleitungstransport günstiges Fließverhalten erwartet, während der Einsatz der Rezeptur 2 dazu diente Grenzen der Förderbarkeit festzustellen und Effekte hoher Scherraten beim Rohrleitungstransport auf den Baustoff zu ermitteln. Des Weiteren sollte ermittelt werden, ob zwischen den Mischungen ausschließlich Unterschiede im Druckverlust auftreten oder zusätzlich ein grundsätzlich anderes Förderverhalten eintritt. Das bessere Fließvermögen der Rezeptur 1 im Vergleich zur Rezeptur 2 beruht vor allem auf

- der Verwendung von gröberem Gewerbesalz an Stelle von Flotationsrückstand (geringer Wasseranspruch)
- des Einsatzes von Mikrosilica an Stelle des Tonmehls Capsil,
- der insgesamt günstigeren Kornverteilung sowie
- auf dem geringfügig höheren Verhältnis von Lösung zu Feststoff.

Rezeptur 1, Referenzmischung Kieserit			Rezeptur 2		
	[Massen-%]	[kg/m³]		[Massen-%]	[kg/m³]
ESTA Kieserit	48,70	977,0	ESTA Kieserit	43,30	825,4
Gewerbesalz (Zuschlag)	27,20	545,7	Flotationsrückstand (Kaliwerk Zielitz)	32,69	623,1
Mikrosilica	6,00	120,3	Tonmehl Capsil	8,60	163,9
Gesättigte NaCl-Lösung	18,10	363,2	Gesättigte NaCl-Lösung	8,50	162,0
			Wasser	6,91	131,6
Summe	2.006 kg/m³		Summe	1.906 kg/m³	
Luftporenanteil	1,9 Vol.-%		Luftporenanteil	6,8 Vol.-%	
Verhältnis Lösung/Feststoff	0,221		Verhältnis Lösung/Feststoff	0,218	

Tabelle 4-4: Zusammensetzung der untersuchten Rezepturen.

Im Folgenden werden die Versuche und die Resultate zur Rezeptur 1 beschrieben, bevor auf die Befunde zur Rezeptur 2 eingegangen wird. Vor den Förderversuchen im Rohrviskosimeter wurde sog. Schmier- oder Vorlagesuspension verpumpt, um ein „Entwässern“ der Materialfront der Rezepturen in der trockenen Rohrleitung und damit die Möglichkeit zur Bildung von Rohrverstopfern zu verhindern. Die Schmiersuspensionen wurden aus dem Rohrkreislauf des Viskosimeters entfernt, bevor das Füllen mit den frischen Baustoffen erfolgte.

Das Untersuchungsprogramm kann in folgende Arbeitsschritte gegliedert werden

- Anmischen der Suspension,
- Warte-/Stationierungszeit entsprechend einer Anlieferung der Baustoffe und Lagerung im Vorlagebehälter einer Förderanlage im Rahmen einer Verfüllmaßnahme gekoppelt mit Messungen des Luftporengehalts, der Baustoffdichte und des Setzfließmaßes,
- eine 30minütige Pumpphase inkl. Bestimmung der Fließgesetzparameter,
- eine 30minütige Pumpphase entsprechend einer Förderrate von 46 m³/h in einer DN 100-Rohrleitung,
- Bestimmungen der Fließgesetzparameter,
- eine 30minütige Warte-/Stationierungsphase,
- eine 30minütige Pumpphase entsprechend einer Förderrate von 46 m³/h in einer DN 100-Rohrleitung,
- Bestimmungen der Fließgesetzparameter,
- eine 60minütige Warte-/Stationierungsphase,
- eine 30minütige Pumpphase entsprechend einer Förderrate von 46 m³/h in einer DN 100-Rohrleitung,
- Bestimmungen der Fließgesetzparameter,
- eine 90minütige Warte-/Stationierungsphase,
- eine 30minütige Pumpphase entsprechend einer Förderrate von 46 m³/h in einer DN 100-Rohrleitung sowie
- Druckverlustmessungen.

Zum Abschluss der Pumpphasen, während denen die Fließgesetzparameter ermittelt wurden, fanden die Konsistenzprüfungen sowie die Messungen des Luftporenanteils und der Baustoffdichte statt. Die Umgebungstemperatur variierte während der Versuche zwischen etwa 21°C und 24°C; die relative Luftfeuchtigkeit von 45 % bis 63 %.

Rezeptur 1 (Referenzmischung Kieserit)

Die Herstellung der Suspension erfolgte gemäß der folgenden Anweisung:

1. Einwaage des Salzzuschlags (trockenes Gewerbesalz),
2. Zugabe der gesättigten NaCl-Lösung und Mischen über eine Zeitdauer von 1 Minute,
3. Zugabe von Mikrosilica und erneutes Mischen über eine Zeitdauer von 1 Minuten,
4. Zugabe von Kieserit und Mischen über eine Zeitdauer von 2 Minuten.

Insgesamt wurden ca. 205 kg Material eingewogen, so dass die resultierende Suspension ein Volumen von ca. 102 Liter hatte.

Eine Gesamtdarstellung der Messresultate enthält der Anlagenband. Die Resultate zum Luftporengehalt, zur Baustoffdichte, die Mittelwerte der Messungen des Setzfließmaßes, der Ausfließzeit aus dem V-Trichter und die berechneten Werte der Ausbreitgeschwindigkeit zeigt Tabelle 4-5.

Uhrzeit	Versuchsdauer [h:min]	Luftporengehalt	Dichte	Setzfließmaß	Ausfließzeit V-Trichter	Ausbreitgeschwindigkeit
		[Vol.-%]	[kg/m³]	[cm]	[s]	[cm/s]
09:05	00:10	1,9*	1.990*	54		
10:53	01:58	2,6	2.030	48	2,27	21,2
11:40	02:45	0,6	2.032	48	2,31	20,8
12:50	03:55	0,6	2.039	46	2,39	19,3
14:25	05:30	nicht bestimmt		55	1,89	29,1
16:35	07:40			58	1,87	31,0

Tabelle 4-5: Messresultate des Luftporengehalts, der Baustoffdichte sowie der Konsistenzprüfungen (Rezeptur 1).

Index*: Messresultate werden als kritisch betrachtet, da ein Eintrag von Luft unwahrscheinlich ist und bei geringerem Luftporenanteil im Vergleich zur zweiten Messung eine höhere Baustoffdichte zu erwarten wäre.

Die Messreihen zeigen,

- mit Ausnahme der ersten Messung eine Abnahme des Luftporengehaltes und eine damit korrespondierende Zunahme der Baustoffdichte,
- eine vorerst geringfügige Senkung und anschließenden Anstieg des Setzfließmaßes,
- einen „Sprung“, d.h. Abnahme der Ausfließzeit aus dem V-Trichter nach einer Versuchsdauer von 5 Stunden und 30 Minuten, der sich ebenso in der Ausfließgeschwindigkeit widerspiegelt sowie
- gegenläufige Trends des Setzfließmaßes und der Ausfließzeit aus dem V-Trichter, d.h. eine Abnahme der Ausfließzeit bei einem Anstieg des Setzfließmaßes.

Die Abnahme des Luftporengehaltes ist zurückzuführen auf die gute Fließfähigkeit der Suspension, die ein „Entlüften“ erlaubt und den offenen Rohrleitungskreislauf des Viskosimeters (offener Vorlagebehälter der Pumpe). Dieser Effekt dürfte daher in herkömmlichen Baustoffpumpenanlagen nur im Vorlagebehälter, jedoch nicht im geschlossenen Rohrleitungssystem auftreten. In diesem Fall sollte sich jedoch als Folge der Scherung die Baustoffstruktur und damit der Verteilung und Größe der Luftporen verändern. Meist nimmt die Festigkeit und der

statische Elastizitätsmodul eines Baustoffes zu, wenn die Suspension in Rohrleitungen gefördert wurde. Dieser Effekt ist besonders ausgeprägt, wenn des Weiteren der Luftporenanteil sinkt. So soll bei Betonen die Festigkeit um etwa 1 bis 2 MPa ansteigen, wenn der Luftporenanteil um 1 Vol.-% sinkt. Bei der untersuchten Rezeptur zeigten anschließende Prüfungen eine deutliche Zunahme der einaxialen Druckfestigkeit von etwa 20 MPa auf durchschnittlich 36 MPa, bei Herstellung der Probekörper nach Abschluss des Förderversuches.

Abbildung 4-19 zeigt die darstellenden Punkte zur relativen Trichtergeschwindigkeit ($1/\text{Ausfließzeit}$ aus dem V-Trichter) und des Setzfließmaßes. Das Diagramm wurde für sehr fließfähige, sogenannte Selbstverdichtende Betone entwickelt. Es ist ersichtlich, dass bei der Rezeptur Sedimentations- bzw. Entmischungserscheinungen auszuschließen sind. Dies bestätigen die berechneten Werte für die maximale Sedimentationsstabile Korngröße, die abhängig ist von der Fließgrenze der Suspension und der Dichtedifferenz des grobkörnigen Zuschlages und der Suspension. Die maximale Sedimentationsstabile Korngröße steigt von 82 mm zu Beginn des Pumpprozesses im Rohrviskosimeter auf 176 mm am Versuchsende. Basierend auf der Dichte der Suspension ohne Zuschlag („Restsuspension“) ergibt sich ein minimaler Wert von 58 mm.

Aufgrund zuvor gesammelter Erfahrungen, die zeigten, dass die Verwendung eines Größtkorns von 20 mm im Rohrviskosimeter (DN 40-Rohrleitung) problematisch sein kann, wurde ein Größtkorn der Suspensionen von 8 mm gewählt. Die Werte belegen jedoch, dass Sedimentations- bzw. Entmischungserscheinungen auch bei einer deutlichen Erhöhung des Größtkorns der Mischung sicher ausgeschlossen werden können. Diese Modifizierung hätte jedoch die Vorteile, dass die Fließfähigkeit und damit Förderbarkeit in Rohrleitungen sich verbessern würde und das Kornspektrum eine wesentlich bessere Verteilung, beispielsweise im Hinblick auf die Festmaterialeigenschaften und den Widerstand gegen Durchströmung, aufweisen würde. Die Wahl eines gröberen Kornspektrums des Zuschlages wäre demnach eine Maßnahme der Rezepturmodifizierung, die bei der Verwendung gebräuchlicher Rohrleitungen von Baustoffpumpenanlagen und bei Einsatz großkalibriger Kolbenpumpen durchzuführen wäre. Bei Verwendung von Kreiselpumpen ist dagegen ebenso, unabhängig vom Rohrdurchmesser, eine geringe Korngröße des Zuschlages erforderlich.

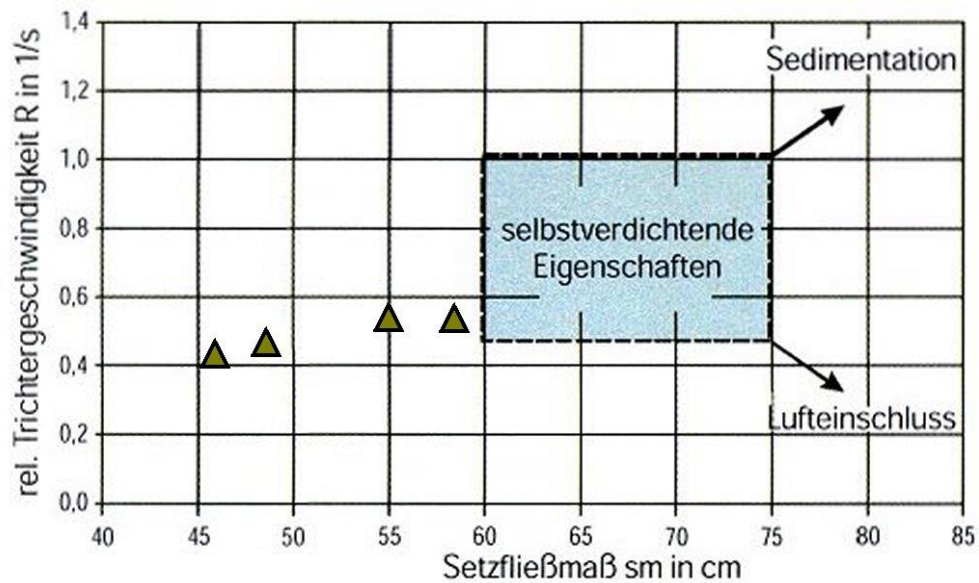


Abbildung 4-19: Feld Selbstverdichtender Betone (SVB-Betone) und darstellende Punkte der Rezeptur 1 (Referenzmaterial Kieserit) im Diagramm Setzfließmaß nach SVB-Richtlinie /4-32/ gegen relative Trichtergergeschwindigkeit.

Sämtliche Fließgesetzparameter sind zusammengestellt in Anlagenband. Die auf der Grundlage der Fließgesetze nach Herschel-Bulkley tatsächlich berechneten Druckverluste zeigt Tabelle 4-6.

Uhrzeit	Versuchsdauer [h:min:s]	DN 100	DN 125	DN 150	DN 200
10:36:30	01:41:30	6,29	3,26	1,95	0,93
10:40:30	01:45:30	6,24	3,23	1,94	0,92
10:44:30	01:49:30	5,75	2,98	1,79	0,85
10:48:30	01:53:30	5,93	3,08	1,84	0,88
10:52:30	01:57:30	6,19	3,21	1,92	0,91
11:31:20	02:36:20	6,76	3,50	2,10	1,00
11:35:20	02:40:20	6,91	3,58	2,15	1,02
12:41:30	03:46:30	7,99	4,14	2,48	1,18
12:46:00	03:51:00	8,28	4,29	2,57	1,22
14:20:50	05:25:50	7,85	4,07	2,44	1,16
14:24:50	05:29:50	8,02	4,16	2,49	1,19
16:25:30	07:30:30	8,15	4,22	2,53	1,20
16:32:20	07:37:20	8,11	4,20	2,52	1,20

Tabelle 4-6: Druckverluste der Rezeptur 1 (Referenzmischung Kieserit) in bar/100 m Rohrleitungslänge bei einer Förderrate von $45 \text{ m}^3/\text{h}$ bei unterschiedlichen Rohrdurchmessern.

Entsprechend der Konsistenzprüfungen sollte nach einer initialen Zunahme der Druckverlust nach etwa 4 bis 5stündiger Versuchsdauer sinken. Dies ist jedoch bei den Zahlenwerte der Tabelle 4-6 nicht zu erkennen, nach denen der Druckverlust von anfänglich etwa 3 bar/100 m (DN 125) auf geringfügig oberhalb 4 bar/100 m steigt. Trotz guter Korrelation der Konsistenzprüfverfahren untereinander, ist keine gute Korrelation mit den Fließgesetzparametern und dem Druckverlust festzustellen (vgl. Anlagenband). Der Anstieg des Druckverlustes scheint insbesondere von einer Zunahme der Fließgrenze zu resultieren. Abbildung 4-20 zeigt die Suspension nach etwa 4stündiger Versuchsdauer beim Einfließen in den Vorlagebehälter des Rohrviskosimeters.



Abbildung 4-20: Suspension der Rezeptur 1 nach etwa 4stündiger Versuchsdauer beim Einfließen in den Vorlagebehälter des Rohrviskosimeters.

Deutlich ist die in der Schwebelohung gehaltene Gesteinskörnung (Gewerbesalz) zu erkennen.

Die Mindestdruckverluste, d.h. die Druckverluste, die im Anschluss einer Stationierung beim „Wiederauffahren“ der Suspension mit reduziertem Volumenstrom auftreten, nahmen während des Förderversuches von 0,9 bar/100 m Rohrleitungslänge, bezogen auf eine DN 125-Rohrleitung auf 2,0 bar/100 m zum Ende des Förderprozesses zu und können demnach als unkritisch eingestuft werden.

Rezeptur 2

Die Herstellung der Suspension musste nach einer von der Rezeptur 1 abweichenden Anweisung erfolgen, da neben gesättigter NaCl-Lösung auch Wasser (Frischwasser) als An-

mischlösung verwendet wurde und der eingesetzte Steinsalzzuschlag feucht war. Der teilweise Ersatz der NaCl-Lösung gegen Wasser hatte zum Ziel die Korrektur der Zuschlagfeuchte zu vereinfachen und ist bei einer großtechnischen Baustoffproduktion unabdingbar, wenn feuchtes Salz zum Anmischen verwendet wird.

1. Einwaage des Salzzuschlags (feuchter Flotationsrückstand Kaliwerk Zielitz),
2. Homogenisieren des Zuschlags im Mischer (Mischdauer 2 Minuten),
3. Probenahme und Feuchtebestimmung des Zuschlags mit einem Schnelltrockner (3,94 Massen-%) und entsprechende Korrektur der Zuschlagmasse,
4. Zugabe des um die Zuschlagfeuchte korrigierten Frischwasseranteils und Mischen über eine Zeitdauer von 1 Minute,
5. Zugabe der gesättigten NaCl-Lösung (1 Minuten Mischen),
6. Zugabe von Tonmehl Capsil und Mischen über eine Zeitdauer von 1 Minuten,
7. Zugabe von ESTA Kieserit ‚fein‘ und abschließendes Mischen (1 Minute).

Insgesamt wurden ca. 210 kg Material eingewogen, so dass die resultierende Suspension ein Volumen von ca. 111 Liter hatte.

Eine Übersicht der Messresultate befindet sich im Anlagenband. Die Resultate zum Luftporengehalt, zur Baustoffdichte, die Mittelwerte der Messungen des Setzfließmaßes, der Ausfließzeit aus dem V-Trichter und die berechneten Werte der Ausbreitgeschwindigkeit zeigt Tabelle 4-7.

Uhrzeit	Versuchsdauer [h:min]	Luftporengehalt	Dichte	Setzfließmaß	Ausfließzeit V-Trichter	Ausbreitgeschwindigkeit
		[Vol.-%]	[kg/m ³]	[cm]	[s]	[cm/s]
08:20	00:10	6,8	1.896	46	nicht bestimmt	
09:10	01:00	5,6	1.924	47	3,00	15,7
10:00	01:50	4,8	1.941	46	3,05	15,1
11:10	03:00	5,7	1.928	38	9,00	4,2
13:00	04:50	4,8	1.945	37	25,6	1,4

Tabelle 4-7: Messresultate des Luftporengehalts, der Baustoffdichte sowie der Konsistenzprüfungen (Rezeptur 2).

Hervorzuheben ist, dass

- sich der Luftporenanteil kaum verändert. Der Luftporenanteil scheint im Gegensatz zur Rezeptur 1 (von 2,6 auf 0,6 Vol.-%) nur zu Beginn des Förderprozesses geringfügig abzunehmen und variiert dann zwischen 4,8 und 5,7 Vol.-% (vgl. Abbildung 4-21).
- die gemessenen Dichten sehr gut mit den berechneten Werten übereinstimmen (2.006 kg/m³ bei einem Luftporenanteil von 6,8 Vol.-%),

- die Dichten negativ mit den Werten zum Luftporengehalt korrelieren,
- zwischen ca. 2 und 3 Stunden Versuchsdauer der Setzfließmaß abnimmt, die Ausfließzeit aus dem V-Trichter stark ansteigt und damit ebenso die Ausbreitgeschwindigkeit sinkt,
- Das Setzfließmaß bei Rezeptur 2 geringer ist als bei Rezeptur 1, die Ausfließzeit aus dem V-Trichter höher und die Ausbreitgeschwindigkeit deutlich niedriger. Im Durchschnitt ergeben sich beispielsweise bei den Rezepturen 1 und 2 Werte von 52 cm bzw. 43 cm (Setzfließmaß), 2,1 s bzw. 10,2 s (Ausfließzeit V-Trichter) und 24,3 cm/s bzw. 9,1 cm/s (Ausbreitgeschwindigkeit).

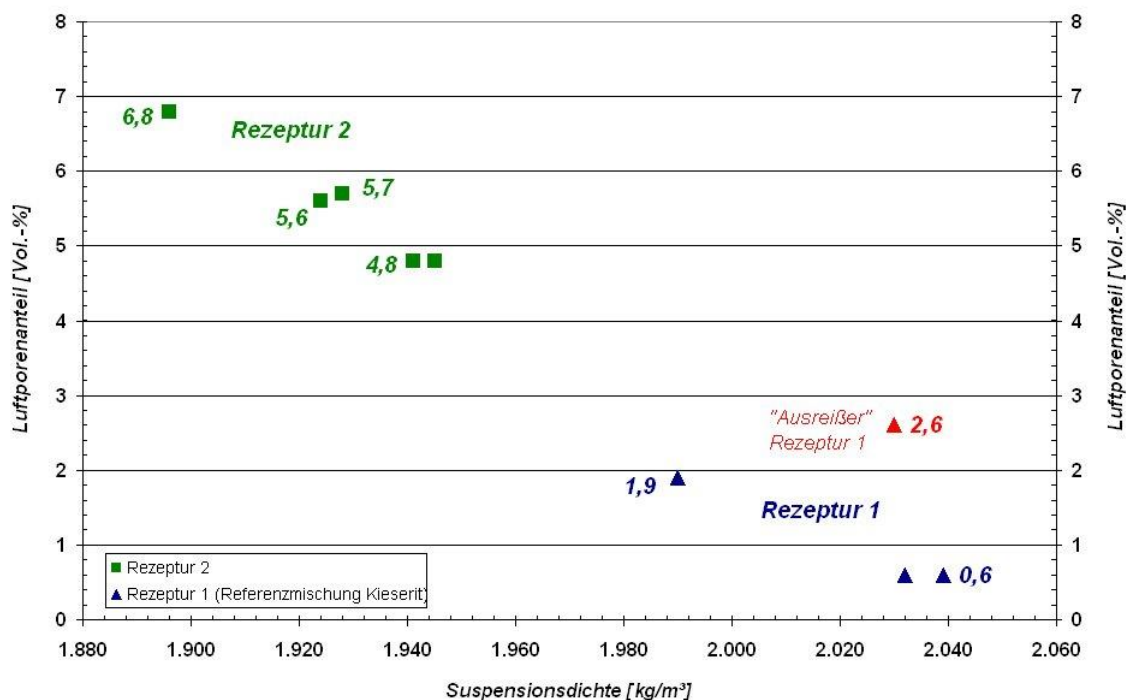


Abbildung 4-21: Suspensionsdichte der Rezepturen 1 und 2 in Abhängigkeit des Luftporenanteils. Die Suspensionsdichte ohne Luftporenanteil beträgt für beide Rezepturen etwa 2.045 kg/m³.

Abbildung 4-22 zeigt die Suspension nach 30minütigem Förderprozess in der Rohrschleife des Rohrviskosimeters. Nach der Veränderung des Setzfließmaßes, der Ausfließzeit aus dem V-Trichter und der Ausbreitgeschwindigkeit sollte der Druckverlust beim Rohrleitungstransport nach 2 bis 3stündiger Versuchsdauer ansteigen. Des Weiteren sollten die Druckverluste beim Rohrleitungstransport von Rezeptur 2 während des gesamten Versuches höher sein als bei Rezeptur 1. Die auf der Basis der ermittelten Fließgesetze berechneten Werte für Rohrleitungen unterschiedlichen Durchmessers zeigt Tabelle 4-8 und bestätigen diese Annahmen.



Abbildung 4-22: Suspension der Rezeptur 2 nach 30minütigem Förderprozess im Rohrviskosimeter.

Uhrzeit	Versuchszeit	DN 100	DN 125	DN 150	DN 200
08:43:40	00:33:40	11,56	5,99	3,59	1,71
08:47:40	00:37:40	11,53	5,98	3,58	1,70
08:51:40	00:41:40	12,26	6,35	3,81	1,81
08:55:40	00:45:40	12,27	6,36	3,81	1,81
08:59:40	00:49:40	11,86	6,15	3,69	1,75
09:04:15	00:54:15	11,28	5,85	3,51	1,67
09:55:30	01:45:30	12,41	6,43	3,86	1,83
09:59:30	01:49:30	12,85	6,66	3,99	1,90
11:03:40	02:53:40	15,60	8,09	4,85	2,31
11:07:40	02:57:40	15,60	8,09	4,85	2,31
12:11:15	04:01:15	21,25	11,01	6,60	3,14
12:15:15	04:05:15	20,44	10,59	6,35	3,02
12:52:00	04:42:00	21,77	11,28	6,77	3,22
12:56:00	04:46:00	22,07	11,44	6,86	3,26

Tabelle 4-8: Druckverluste der Rezeptur 2 (Referenzmischung Kieserit) in bar/100 m Rohrleitungslänge bei einer Förderrate von 45 m³/h bei unterschiedlichen Rohrdurchmessern.

Der Druckverlust steigt nach Tabelle 4-8 nur geringfügig von ca. 6 bar/100 m nahezu 7 bar nach 2stündiger Versuchsdauer bezogen auf eine DN 125-Rohrleitung. Danach nahm der Druckverlust deutlich auf etwa 11 bar/100 m zu.

Als Ursache für die Erhöhung des Druckverlustes kommen in Betracht

- eine Abnahme des Luftporengehalts, da Luftporen oder -einschlüsse einen „Kugellager-effekt“ ausüben können,
- Erhärtungs- bzw. Abbindereaktionen oder Ansteifeffekte und
- eine Kornzerkleinerung oder -zertrümmerung in Folge der Scherbeanspruchung beim Förderprozess.

Thixotropieeffekte beeinflussen Wiederanfahrdruckspitzen nach einer Stationierungszeit und können daher als Ursache ausgeschlossen werden, zumal ein Thixotropieeinfluss nach Konsistenzprüfungen mit dem Setzfließmaßtrichter vernachlässigbar sein sollte. Visuelle Prüfungen des Grobkornanteils nach Siebung zeigten, dass die Zunahme auf eine Kornzerkleinerung des Flotationsrückstandes (Steinsalzzuschlag) zurückzuführen ist, der als Folge des Eintrages von Scherenergie von den härteren Kieseritkörnern zermahlen wurde. Kieserit hat nach Mohs eine Härte von 3,5, während Halit nur auf einen Wert von 2 kommt. Demnach ist bei Suspensionen, die ein geringeres Fließvermögen aufweisen die Förderrate und damit der Eintrag von Scherenergie entsprechend zu begrenzen bzw. ein Effekt der Kornzerkleinerung bei der Baustoffentwicklung zu berücksichtigen.

Berechnungen der Sedimentationsstabilen Korngröße ergaben Werte von 80 mm nach dem Anmischen bis 350 mm zum Versuchsende. Nach der Dichte der Restsuspension (ohne Zuschlag) sollen Steinsalzkörner mit einer Größe zwischen 56 mm (Versuchsanfang) bis 244 mm nicht sedimentieren. Die Werte belegen, dass eine Optimierung der Rezeptur zu geringeren Druckverlusten beim Rohrleitungstransport und damit zu einer Vermeidung einer Kornzerkleinerung des Steinsalzzuschlages unproblematisch möglich wäre.

Eine Optimierung hin zu geringeren Druckverlusten hätte darüber hinaus eine Senkung der Fließgrenze und damit der Mindestdruckverluste ($\Delta p / \Delta l$)_{min} zur Folge, die zum Anfahren der Suspension in der Rohrleitung erforderlich ist. Der berechnete Wert für ($\Delta p / \Delta l$)_{min} betrug zum Zeitpunkt der ersten Messung 1,4 bar/100 m Rohrleitungslänge, bezogen auf eine DN 125-Rohrleitung. Während des Förderversuches stiegen die Mindestdruckverluste auf maximal 5,1 bar/100 m.

Das Selbstnivellierungsvermögen der Suspension wurde in der trockenen Plexiglasrinne nach einer Versuchszeit von 1 Stunden und 10 Minuten ermittelt. Abbildung 4-23 zeigt die Suspension beim Fließen in der Rinne (keine Verdichtungsenergie). Der durchschnittliche Fließwinkel betrug 3,6 Grad, entsprechend einem Gefälle von 6,3 Prozent. Auf der Grundlage dieser Werte kann für die Rezeptur 1 ein Fließwinkel von 3,8 Prozent – 3,9 Prozent, entsprechend 2,1° bis 2,2° abgeschätzt werden.



Abbildung 4-23: Rezeptur 2 beim Fließen in der Plexiglasrinne (Länge 2 m, Breite 27,7 cm). Insgesamt wurde ein Volumen von ca. 38 Liter bei einer Leistung von 45,5 l/min (2,73 m³/h) in die Rinne gefüllt.

4.3.6.3 Exemplarische Berechnung des Druckverlustes in hydraulischen Förderanlagen

Der Umfang der rheologischen Untersuchungen wurde so gewählt, dass auf der Basis der Messbefunde die Förderbarkeit der Baustoffe bei einer vorgegebenen Förderanlagenkonzeption geprüft werden kann bzw. die Auslegung einer Baustoffpumpanlage möglich ist. Im Folgenden werden der Druckverlauf in einem realistischen Rohrleitungssystem und die maximale Förderweite berechnet. Als Ausgangsgrößen wurden dabei gewählt

- eine Baustoffpumpe mit einem maximalen Pumpendruck von 100 bar,
- 500 m übertägige Rohrleitung DN 125 (Volumen 6,136 m³; 8 Minuten 11 Sekunden)
- 500 m vertikale Schachtleitung DN 125 (Volumen 6,136 m³; 16 Minuten 22 Sekunden) sowie
- horizontal verlegte Rohrleitung DN 100.

Als wesentliche Eingangsparameter sind ferner die Druckverluste beim Rohrleitungstransport erforderlich, die in Tabelle 4-6 dargestellt sind sowie die Baustoffdichte, die konstant mit 2.030 kg/m³ angenommen wurde. Die weiteren Arbeitsschritte sind dann

- Berechnung der Förderzeit in der DN 125-Rohrleitung,
- Ermittlung der Druckverluste in der DN 125-Rohrleitung,
- Bestimmung der maximalen Förderweite unter Berücksichtigung der Versuchsdauer, die nicht die maximale Förderbarkeit des Baustoffes wieder gibt sowie eines Pumpendruckes von 100 bar.

Während der Baustoffförderung muss unabhängig von der Fördermenge an der Einlauföffnung vertikaler Rohrleitungsabschnitte stets ein positiver Druck herrschen, da ansonsten ein Abriss der Baustoffsäule erfolgt.

Die Förderzeit in der DN 125-Abschnitt ergibt sich aus dem Durchmesser (12,5 cm) und der Länge (Länge 1.000 m, Volumen ca. 12,27 m³) der Rohrleitung sowie der Förderrate (45 m³/h) zu ca. 16 Minuten und 22 Sekunden. Zur Ermittlung der Druckverlustwerte nach Tabelle 4-6 ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Förderversuche unter den Rahmenbedingungen erfolgte, dass der Baustoff in einer DN 100-Rohrleitung mit einer Förderrate von 46 m³/h transportiert wird. Die Scherrate ist in diesem Fall etwa doppelt so hoch wie bei einem Transport in einer DN 125-Rohrleitung (45 m³/h). Aus diesem Grund sollte zuerst zur Voraussetzung einer vergleichbaren Scherbeanspruchung die Förderzeit halbiert werden (8 Minuten, 11 Sekunden). Nach Tabelle 4-9 resultiert dann nach Addition der Versuchsdauer vor Beginn des Förderversuches (6 Minuten und 30 Sekunden) ein durchschnittlicher Druckverlust von 3,2 bar/100 m.

Versuchsdauer [h:min:s]	Dimension Rohrleitung		Versuchsdauer [h:min:s]	Dimension Rohrleitung	
	DN 100	DN 125		DN 100	DN 125
00:06:30	6,29	3,26	01:41:30	7,99	4,14
00:10:30	6,24	3,23	01:46:00	8,28	4,29
00:14:30	5,75	2,98	02:20:50	7,85	4,07
00:18:30	5,93	3,08	02:24:50	8,02	4,16
00:22:30	6,19	3,21	02:55:30	8,15	4,22
01:01:20	6,76	3,50	03:02:20	8,11	4,20
01:05:20	6,91	3,58	Versuchsende		

Tabelle 4-9: Druckverluste der Rezeptur 1 (Referenzmischung Kieserit) in bar/100 m bei einer Förderrate von 45 m³/h in Rohrleitungen der Dimension DN 100 und DN 125.

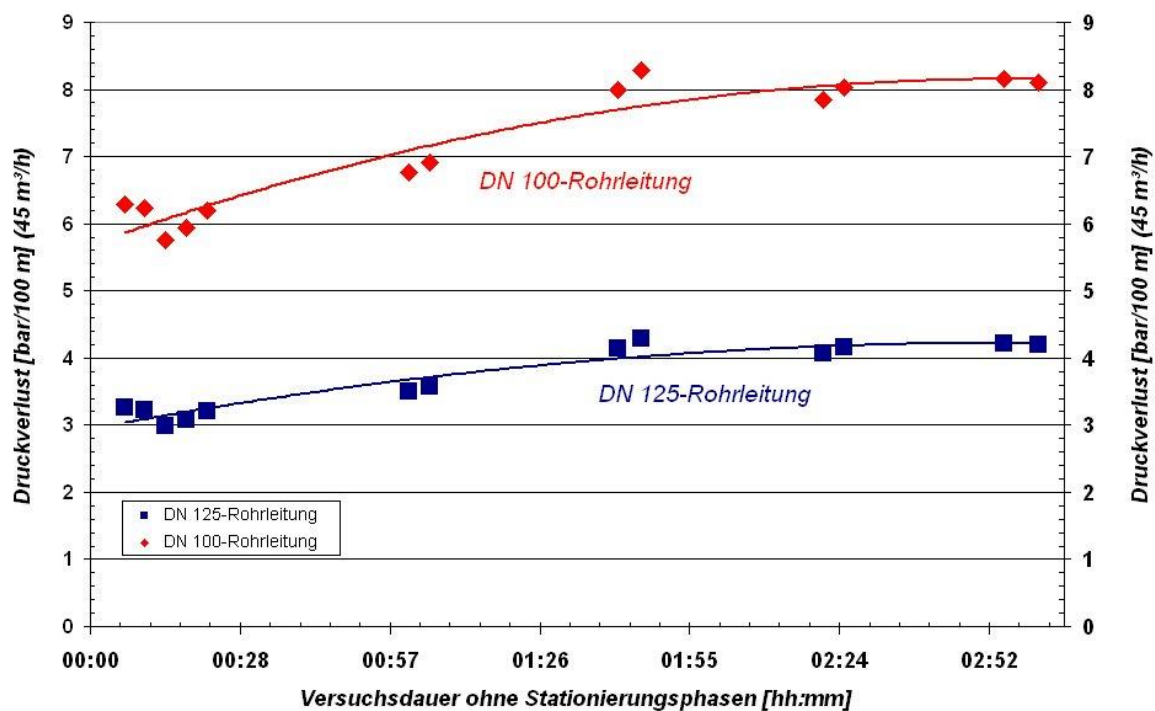


Abbildung 4-24: Druckverlust bei Förderung der Rezeptur 1 in Rohrleitungen der Dimension DN 100 und DN 125 in bar/100 m. Die Stationierungszeiten des Versuchsprogramms blieben unberücksichtigt.

Gemäß Gl. (4.16) folgt, dass der Druck am Ende der übertragigen DN 125-Rohrleitung (p_1) 84 bar beträgt und nach Gl. (4.17) am unteren Ende der vertikalen Schachtleitung 168 bar.

$$p_1 = 100 \text{ bar (Pumpendruck)} - 3,2 \text{ bar} / 100 \text{ m} \cdot 500 \text{ m} = 100 - 16 \text{ bar} = 84 \text{ bar.} \quad (4.16)$$

$$p_2 = 84 \text{ bar} + 100 \text{ bar} - 3,2 \text{ bar} / 100 \text{ m} \cdot 500 \text{ m} = 184 \text{ bar} - 16 \text{ bar} = 168 \text{ bar.} \quad (4.17)$$

Der zu addierende Druck von 100 bar stammt dabei aus der Baustoffsäule in der Schachtleitung und ist abhängig von der Höhe und Dichte des Materials.

Der Förderversuch im Rohrviskosimeter ergab für den weiteren Förderprozess einen durchschnittlichen Druckverlust ($\Delta p / \Delta l_{\text{DN}100}$) von 7,4 bar/100 m (DN 100-Rohrleitung), wobei der Unterschied im Schereinfluss zwischen den Förderraten von 45 m³/h und 46 m³/h vernachlässigt wird. Um die Förderweite zu ermitteln, sind des Weiteren im geringen Umfang Druckverluste an Rohrverengungen und -krümmern zu berücksichtigen sowie von Auslauffeffekten am Ende der Rohrleitung (p_v). Diese werden mit 2 bar angenommen und der Druck an der Auslauföffnung mit 10 bar (Injektionsdruck p_E). Nach dem Druck am Fuß der Schachtleitung (p_2), den zusätzlichen Druckverlusten bzw. zu berücksichtigenden Drücken ergibt sich gemäß Gl. (4.18) eine Förderweite (Δw) von 2.100 m in der DN 100-Rohrleitung, so dass das Material insgesamt über 3.100 m transportiert wird.

$$\Delta w = (p_2 - (p_v + p_E)) / \Delta p / \Delta l_{\text{DN}100} = 168 \text{ bar} - (2 + 10 \text{ bar}) / 7,4 \text{ bar} \cdot 100 \text{ m} = 2.100 \text{ m} \quad (4.18)$$

Zusammenfassend zeigt Abbildung 4-25 den Druckverlust in der gesamten Rohrleitung in Abhängigkeit der Förderweite und Abbildung 4-26 in Abhängigkeit der Förderzeit.

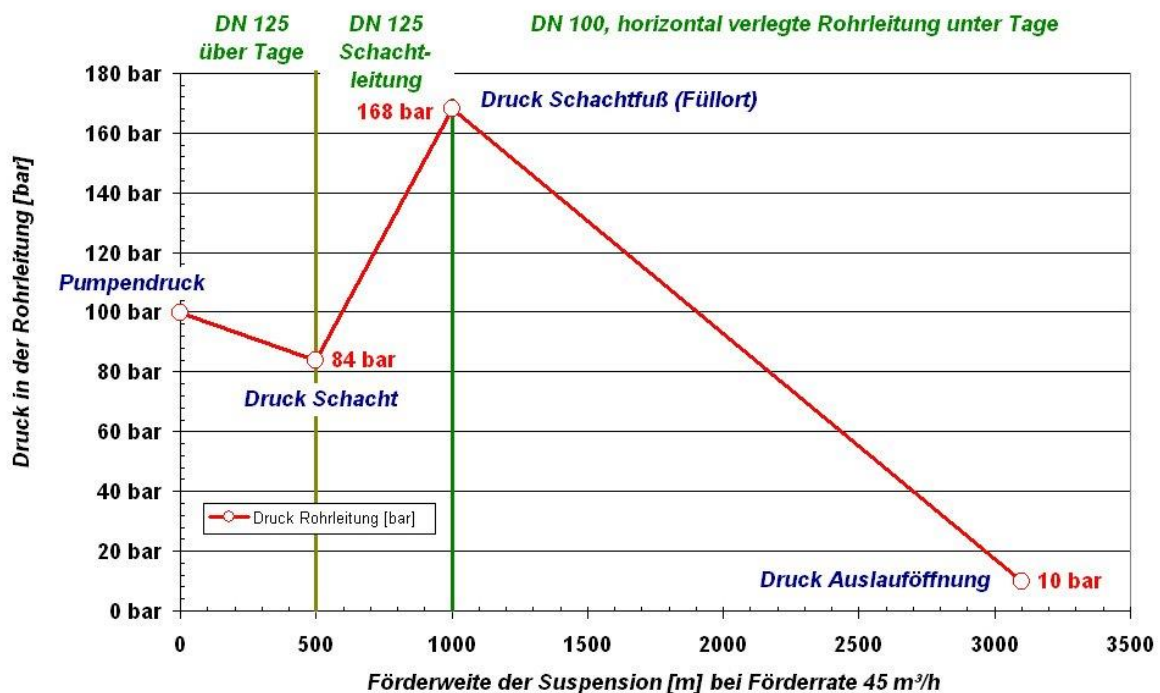


Abbildung 4-25: Druckprofil im Rohrleitungssystem der Förderanlage in Abhängigkeit der Förderweite bei einer Förderrate von 45 m³/h.

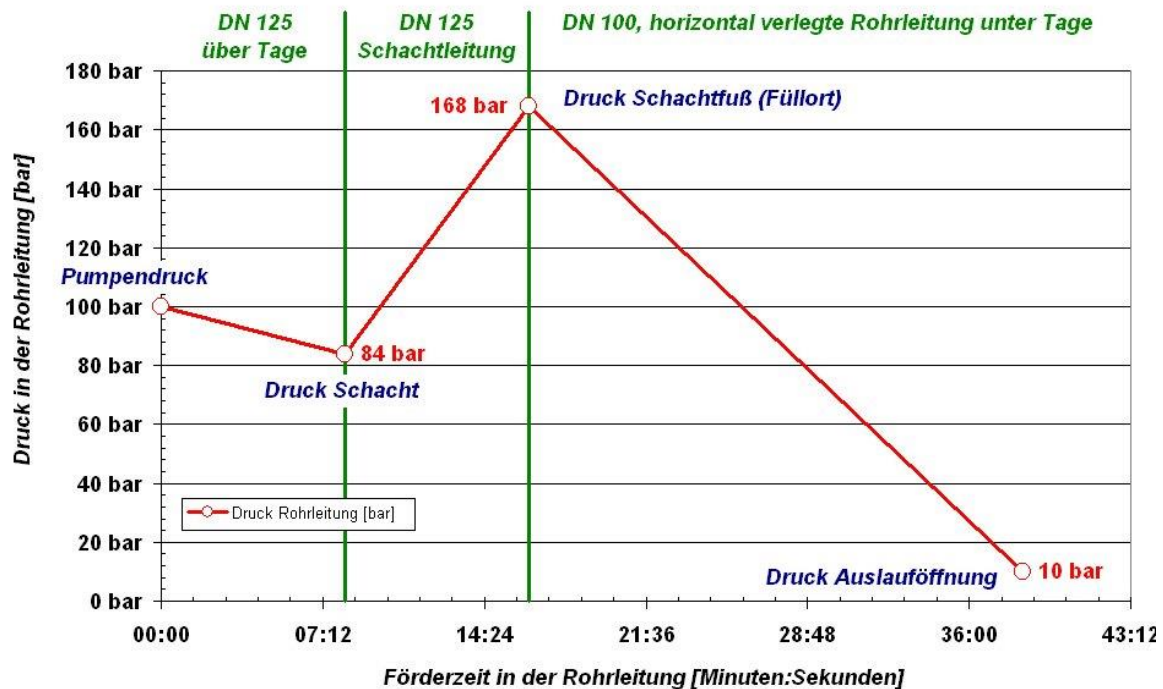


Abbildung 4-26: Druckprofil im Rohrleitungssystem der Förderanlage in Abhängigkeit der Förderweite bei einer Förderrate von 45 m³/h.

Nach Abbildung 4-26 ist die Förderzeit bei der angenommenen Anlagenkonzeption deutlich geringer als im Rohrviskosimeter während des Technikumsversuches (vgl. Tabelle 4-9).

Tabelle 4-10 zeigt die berechneten Mindestdruckverluste pro 100 m Rohrleitung, die aufgrund der vorhandenen Fließgrenze mindestens überwunden werden müssen, um eine Förderung des Materials im Anschluss einer Stationierung wieder aufnehmen zu können, die entsprechenden Druckverluste für den DN 125- und DN 100-Rohrleitungsabschnitt sowie den resultierenden Gesamtdruckverlust im gesamten Rohrleitungsstrang. Die Angaben zum Mindestdruckverlust in der gesamten Rohrleitung belegen, dass ein Wiederaufahren im praktischen Betrieb unproblematisch ist. Während des Förderversuches im Rohrviskosimeter wurde das Material 30, 60 und 90 Minuten stationiert. Auch nach diesen Stationierungsphasen konnte das Material bereits bei geringem Pumpendruck in den Fließzustand überführt werden.

Versuchsdauer (Δt)	$(\Delta p/\Delta l)_{\min}/100 \text{ m}$		$(\Delta p/\Delta l)_{\min}/\text{Rohrleitungsabschnitt}$		$\Sigma(\Delta p/\Delta l)_{\min}$ Rohrleitung
	DN 100	DN 125	Über Tage, Schacht	Unter Tage	
1:41:30	1,2	0,9	9,0	25,2	34,2
1:45:30	1,4	1,2	12,0	29,4	41,4
1:49:30	1,4	1,2	12,0	29,4	41,4
1:53:30	1,4	1,1	11,0	29,4	40,4
1:57:30	1,4	1,1	11,0	29,4	40,4
2:36:20	1,4	1,2	12,0	29,4	41,4
2:40:20	1,4	1,1	11,0	29,4	40,4
3:46:30	2,3	1,8	18,0	48,3	66,3
3:51:00	2,4	1,9	19,0	50,4	69,4
5:25:50	2,3	1,9	19,0	48,3	67,3
5:29:50	2,4	1,9	19,0	50,4	69,4
7:30:30	2,4	2,0	20,0	50,4	70,4
7:37:30	2,5	2,0	20,0	52,5	72,5

Tabelle 4-10: Mindestdruckverluste pro 100 m Rohrleitung
 $((\Delta p/\Delta l)_{\min}/100 \text{ m}, \text{DN } 100, \text{DN } 125)$, Mindestdruckverluste im DN 100- und DN 125-Rohrleitungsabschnitt (1.000 m bzw. 2.100 m) sowie für die gesamte Rohrleitung ($\Sigma(\Delta p/\Delta l)_{\min}$, Länge 3.100 m) in Abhängigkeit von der Dauer des Förderversuches (Einheit: bar).

Die rheologischen Untersuchungen und die Beispielberechnung belegen demnach, dass die untersuchte Rezeptur mit einer herkömmlichen Baustoffmischanlage produziert, mit einer Baustoffförderanlage über Förderweiten von mehreren Kilometern nach unter Tage in ein Bergwerk verbracht und in die untertägigen Hohlräume verfüllt werden kann. Die Untersuchungen zum Ausbreitverhalten von Suspensionen in Becken (Kapitel 4.3.7) sowie ein Vergleich mit dem Fließwinkel in der Plexiglasrinne von Rezeptur 2 weisen zudem darauf hin, dass sich die Suspension im Hohlraum bei einem vernachlässigbarem Fließwinkel ausbreiten dürfte, so dass eine gute Gebirgs- und insbesondere Firstanbindung vorausgesetzt werden kann.

Zu berücksichtigen ist, dass im praktischen Betrieb aufgrund von Variationen des Wasseranspruches der Ausgangsstoffe und damit der Rezeptur Schwankungen des Druckverlustes unvermeidbar sind. Dieser Effekt wird meist durch eine konsistenzgesteuerten Herstellung der Baustoffe, d.h. durch ein gezieltes Einstellen des Wasser-/Lösungsanteils, kompensiert. Dabei darf nicht außer Acht gelassen werden, dass Veränderungen des Wasser-/Lösungsanteils Auswirkungen auf die Festmaterialeigenschaften des Baustoffes haben.

Systematische Untersuchungen zeigten jedoch, dass Variationen im Lösungsanteil der untersuchten Rezeptur im normalerweise erforderlichen Umfang die Festmaterialeigenschaften nicht signifikant beeinflussen.

Während eines Verfüllbetriebes ist zudem der Verbleib von Spül- und Reinigungslösungen der Förderanlage zu klären. Bei Betonen werden diese Lösungen unter Berücksichtigung der Restwasserrichtlinie für Beton und der DIN EN 1008 /4-50/ soweit möglich zur Herstellung des Baustoffs wieder verwendet. Bei den entwickelten Salzgemengen können bei dieser Vorgehensweise insbesondere MgSO_4 -Anteile dieser Spül- und Reinigungslösungen das Erhärtungsverhalten der Baustoffe beeinträchtigen. Aus diesem Grund sind Untersuchungen zur Quantifizierung dieses Effekts durchzuführen und gegebenenfalls geeignete Maßnahmen zu entwickeln, damit die Materialeigenschaften der Baustoffe nicht negativ beeinflusst werden und die Konformität mit den Materialanforderungen weiterhin gewahrt bleibt. Die Maßnahmen sind abhängig von der Baustoffrezeptur, vor allem der Bindemittelanteile und der gewählten Anmischlösung. Da nicht nur einzelne Baustoffe entwickelt wurden, sondern eine Baustoffpalette wurde auf die Durchführung systematischer Untersuchungen zu dieser Fragestellung verzichtet. Möglich wäre aber beispielsweise bei den im Rahmen der Förderversuche im Rohrviskosimeter untersuchten Rezepturen eine Fällung gelöster MgSO_4 -Anteile durch entsprechende Zugabe von Calciumchlorid-Lösung.

4.3.7 Ausfüllen bzw. Verfüllen von Hohlräumen

Bei der Bestimmung des Fließrinnenmaßes /4-51/ oder des Fließwinkels in einer Plexiglasrinne (Kapitel 4.3.6.2) wird das Fließen des frischen Baustoffes durch die Reibung an den Rinnenwandungen behindert. Ist die Fließenergie identisch, so steigt der Fließwinkel je schmaler die Rinnenbreite ist. Die sich ergebenden Fließwinkel sind größer als bei Bestimmungen des Setzfließmaßes, da nur ein begrenztes Volumen auf die Ausbreitplatte ausfließt.

Zur Beurteilung des Fließverhaltens größerer Baustoffvolumina erfolgten daher Untersuchungen des Ausbreitverhaltens ausgewählter Rezepturen mit MgSO_4 -wasserfrei, beispielsweise der Referenzmischung MgSO_4 in quadratischen Kunststoffbecken mit einer Kantenlänge von 70 cm. Die Becken wurden mit Kunststofffolie ausgelegt, um die Entnahme der erhärteten Baustoffkörper zu erleichtern. Die Suspensionen (jeweils ca. 75 Liter) wurden aus Eimern, in denen das Anmischen erfolgte, an einer Beckenkante eingefüllt. Zwischen den einzelnen Befüllungsschritten verstrich eine Zeitphase von etwa 0,5 Stunden. Ein „Bluten“, der Mischungen konnte bei der Beckenbefüllung nicht festgestellt werden. Die befüllten Becken wurden mit Kunststofffolie abgedeckt und luftdicht mit Klebeband versiegelt.

Nach einer Erhärtungszeit von 2 Wochen wurden die Baustoffkörper entschalt, mit einem Hammer zerschlagen und die Baustoffoberflächen sowie Bruchkanten visuell bemustert. Festzustellen war, dass

- auf der Baustoffoberfläche die Fließrichtung der Suspensionen aufgrund der Ausbildung kleiner Wellen erkennbar war, jedoch sich kein Fließwinkel ausbildete,
- Falten der Kunststofffolie und die Beckenkanten gut mit Baustoff ausgefüllt wurden,
- der Baustoffkörper homogen ausgebildet war (keine Schichtung) und
- nur im geringen Umfang Luftblasen im Baustoff eingeschlossen wurden.

4.4 Bestimmung thermischer Materialeigenschaften

Bei Einsatz im Sinne eines Massenbetons erwärmt sich der Baustoff beim Erhärten in Folge der exothermen Reaktionen und kühlt aufgrund der Wärmeleitfähigkeit des Baustoffs und der in Kontakt stehenden Medien anschließend ab (vgl. Haegermann /4-52/). Die Wärmeleitfähigkeit führt darüber hinaus in Abhängigkeit der Freisetzung von Reaktionswärme und der Wärmekapazität zu Temperaturgradienten im Bauwerk.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient (Wärmeausdehnungskoeffizient) verursacht Im Verlauf der Aufwärmphase eine Volumenexpansion und während des Abkühlens eine Volumenkontraktion. Die Folge sind thermische Zwangsbeanspruchungen, die soweit die mechanischen Festigkeitseigenschaften des Baustoffs überschritten werden, die Integrität des Bauwerks beeinträchtigen. Kritisch ist hierbei insbesondere der Zeitabschnitt des Abkühlens, da Baustoffe im Vergleich zur Druck- eine wesentliche niedrigere Zugfestigkeit besitzen.

Die während der sog. Bauzustände auftretenden Spannungen sind demnach im Rahmen eines Sicherheitsnachweises zu prüfen und das Vorhandensein der erforderlichen Materialeigenschaften bzw. die Rissfreiheit im Anschluss der thermisch beeinflussten Phase nachzuweisen, zumal bei den entwickelten Baustoffen ein Einsatz von Bewehrung zur Aufnahme der Zugspannungen nicht in Betracht gezogen wird. Darüber hinaus sind die beschriebenen Zusammenhänge bei der Dimensionierung eines Bauteils oder Bauwerkes zu berücksichtigen, wie Abbildung 4-27 belegt. Zur Durchführung des Sicherheitsnachweises ist die Kenntnis der zuvor genannten Materialeigenschaften zwingend erforderlich. Vorliegende Untersuchungsergebnisse werden im Folgenden zusammengefasst.

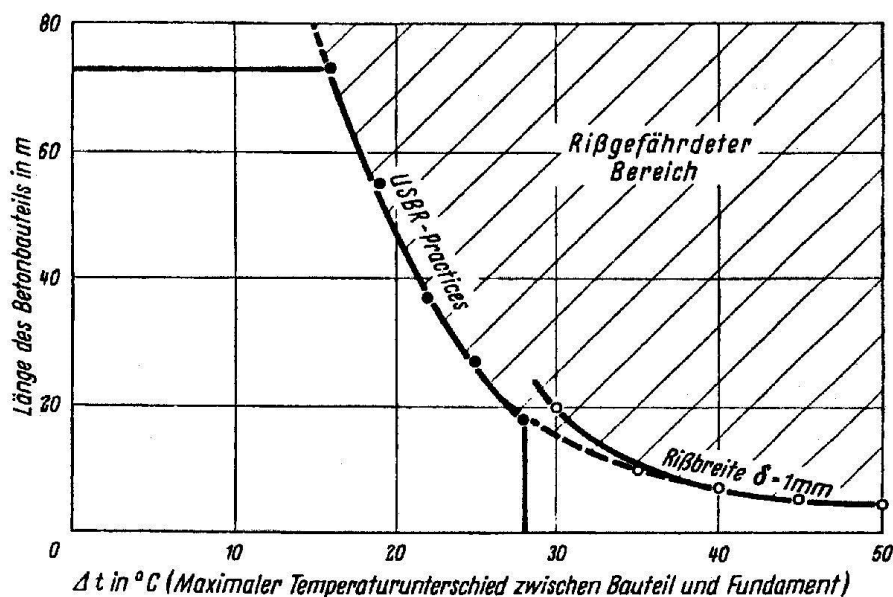


Abbildung 4-27: Begrenzung der Länge von Bauteilen in Abhängigkeit des maximalen Temperaturunterschiedes zwischen Bauteil und Fundament bei konventionellem Beton.

Neben dem thermischen Einfluss kann eine Volumenkompaktion oder -expansion des Baustoffs auch durch Veränderungen des Baustoffgefüges bedingt sein. Die Ursache hierfür ist der Verbrauch an Porenlösung und bei Bindemittelverbrauch die Entstehung von Reaktionsprodukten. Sprossen beim Erhärten vor allem größere Kristalle, so ist häufig aufgrund der Verzahnung von Kristallen eine Volumenexpansion festzustellen. Diese Expansion kann, wenn die thermische Kontraktion kompensiert wird thermische Zwangsbeanspruchungen mindern. Volumenänderungen in Folge der chemisch-mineralogischen Erhärtungsprozesse sind im engeren Sinne keine thermischen Materialeigenschaften. Da die Auswirkungen der thermischen und der mineralogischen Prozesse im Zusammenhang zu betrachten sind, werden jedoch die Untersuchungsergebnisse zur mineralogischen Volumenänderung und der hiermit verbundenen Drücke („Kristallisationsdrücke“) ebenso in diesem Kapitel beschrieben.

4.4.1 Wärmekapazität

Die Wärmekapazität ist definiert als die Wärmemenge Q , die je Masseneinheit m bei einer Temperaturänderung ΔT von einem Stoff aufgenommen wird. Die spezifische Wärmekapazität eines Stoffes in $J/(g \cdot K)$ ist demnach die Energiemenge, die benötigt wird, um 1 g eines Stoffes um 1 K zu erwärmen. Entsprechend den Rahmenbedingungen wird eine Wärmekapazität bei konstantem Volumen (c_v) und konstantem Druck (c_p) unterschieden. Letztere ergibt sich nach Gl. (4.19):

$$c_p = \Delta Q / (m \cdot \Delta T). \quad (4.19)$$

Der Materialparameter ist zu ermitteln, da er über die Verknüpfung von Wärme (exotherme Reaktionswärme der Erhärtungsreaktionen) und Temperatur die Temperaturentwicklung im Verlauf der Baustoffhärtung nachhaltig beeinflusst. Der Parameter ist demnach ein Eingangswert thermischer Berechnungen. Die spezifische Wärmekapazität nimmt linear mit dem Erhärtungsgrad ab, da Kristallwasser eine geringere spezifische Wärmekapazität besitzt als freies, d.h. in der Poren- oder Salzlösung vorliegendes Wasser. Diese Abhängigkeit kann jedoch, insbesondere bei einer langsamen Baustoffhärtung, vernachlässigt werden. Ist vorgesehen bei thermischen oder thermo-mechanischen Berechnungen die Abhängigkeit vom Hydratationsgrad zu berücksichtigen, so kann als Näherung eine lineare Verknüpfung von c_p mit dem Hydratationsgrad α verwendet werden:

$$c_p(\alpha) = c_{p,0} - (c_{p,0} - c_{p,R}) \cdot \alpha \quad (4.20)$$

mit $c_{p,0}$: spezifische Wärmekapazität der frisch vermengten Ausgangsstoffe (Hydratations-/Erhärtungsgrad = 0 bzw. 0 %) und

$c_{p,R}$: spezifische Wärmekapazität des vollständig erhärteten Baustoffes (Hydratations-/Erhärtungsgrad = 1 bzw. 100 %).

Die Differenz von $c_{p,0}$ und $c_{p,R}$ steigt mit dem Rezepturanteil an Anmischlösung.

Die spezifische Wärmekapazität eines beliebigen Baustoffes kann zu jedem Hydratations-/Erhärungsgrad berechnet werden, wenn die spezifische Wärmekapazität und die Massenanteile der Komponenten (Feststoffanteile, Lösungsphase) bekannt sind. Die Wärmekapazität Baustoffes ergibt sich dann nach Gl. (4.21) aus den spezifischen Wärmekapazitäten der Einzelkomponenten A bis Z multipliziert mit dem Massenanteil [Massen-%] der Komponenten A bis Z am Baustoff sowie Division durch 100 (Summe der Anteile der Einzelkomponenten).

$$c_p = (c_{p,A} \cdot A + c_{p,B} \cdot B + \dots + c_{p,Z} \cdot Z) / 100 \quad (4.21)$$

In der Literatur finden sich zahlreiche Angaben zu spezifischen Wärmekapazitäten chemischer Verbindungen und mineralogischer Phasen. Demzufolge wurde zuerst eine Recherche und Auswertung der Literaturlisten durchgeführt. Soweit erforderlich wurden die Wärmekapazitäten von Salzlösungen berechnet und der Rechenalgorithmus durch Nachrechnen von Literaturangaben verifiziert. Auf der Grundlage der Datensammlung wurden wesentliche Baustoffkomponenten identifiziert, deren Werte zur Ermittlung der spezifischen Wärmekapazität der Baustoffe nicht mit hinreichender Genauigkeit bekannt sind. Es handelte sich um

- $MgSO_4$ -wasserfrei (Zu $MgSO_4$ liegen Literaturwerte vor, Dünnschliffuntersuchungen sowie mineralogische Phasenanalysen ergaben jedoch, dass im eingesetzten Produkt neben $MgSO_4$ Reste von Magnesiumsulfat-Hydraten auftreten),
- Schiefermehl VTS,
- Tonmehl Capsil 804-D100 und
- Elkem Mikrosilica (Silicastaub).

Des Weiteren wurden die spezifischen Wärmekapazitäten der Referenzmischungen Kieserit und $MgSO_4$ gemessen, um die Rechenresultate prüfen zu können. Die Bestimmungen können somit gegliedert werden in

- Messungen an Stoffen, die zur Baustoffherstellung Verwendung fanden und
- in Messungen an erhärteten Proben.

Da zur Bestimmung der Wärmekapazität geringe Probemengen von 25 bis 30 mg erforderlich sind, wurde bei der Präparation eine besondere Relevanz auf die Repräsentativität des Prüfgutes gelegt. Proben der Ausgangsstoffe wurden aus Säcken nach deren Öffnung gemäß DIN EN 932, Teil 1 /4-53/, genommen. Diese Proben wurden homogenisiert und eingengt in Anlehnung an DIN EN 932, Teil 2 /4-54/.

Probekörper erhärteter Baustoffe (Lagerung 56 Tage bei Raumtemperatur in luftdicht versiegelten Kunststoffzylindern) wurden mit einem Hammer zerkleinert und anschließend eine Teilmenge der Bruchstücke in einer Kugelmühle schonend zermahlen. Nach einer erneuten

Probeteilung fand die Feinmahlung manuell in einem Achatmahlbecher mit Achatpistell statt. Damit die Probesubstanz nicht durch Luftfeuchtigkeit verändert wird, erfolgte die Feinmahlung in einer luftdichten Glovebox, wobei zur Einstellung der Luftfeuchtigkeit vor dem Mahlvorgang Baustoffgrus in der Glovebox gelagert wurde. Die weitere Lagerung des Prüfguts erfolgte in luftdichten Schnappdeckelgläsern bei Raumtemperatur.

Die Messungen erfolgten in Anlehnung an DIN 51007 /4-55/ mittels dynamischer Differenzkalorimetrie DDK (Differential-Scanning-Calorimetry, DSC), wobei eine Thermoanalysestation der Firma Netzsch/DSC 2004 Phoenix mit Stickstoffspülung zum Einsatz kam. Jede Untersuchung bestand aus drei Einzelmessungen bei Anwendung identischer Temperatur-/Zeitprogramme ($T=f(t)$):

- Blindkurve.
- Referenzsubstanz (Saphir) mit bekannter $c_p = f(T)$ –Funktion.
- Messung der Probesubstanz.

Das Messprogramm bestand aus einem Isothermsegment bei Starttemperatur, einem dynamischen Aufheizsegment (10 K/min) und einem Isothermsegment bei Endtemperatur. Der Temperaturbereich wurde für jede Prüfsubstanz individuell gewählt, damit Mineralumwandlungen ausgeschlossen werden können. Sämtliche Messwerte waren im Vergleich zu Literaturwerten plausibel und zeigten einen Anstieg der Wärmekapazität mit der Temperatur. Bei den Magnesiumsulfaten zeigt sich eine lineare Abhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität vom molaren Anteil an Kristallwasser.

4.4.2 Temperaturerhöhung im adiabatischen Kalorimeter

Beim Erhärten von Baustoffen wird Wärme freigesetzt, die einen Temperaturanstieg bewirkt und als Folge thermischer Expansion bzw. Kontraktion zu thermomechanischen Zwangsbeanspruchungen führt und damit eine Rissbildung im Baustoff sowie in angrenzenden Materialien (Salzgebirge) induzieren kann. Beim Verfüllen von Hohlräumen, die an Gesteinen mit kristallwasserhaltigen Mineralen angrenzen, ist zusätzlich die Wärme/Temperaturerhöhung im Hinblick auf eine mögliche Dehydratation der Mineralphasen zu beachten. Vorteilhaft ist daher eine geringe Wärmefreisetzung sowie auf Grund des Wärmetransportes ein langsamer Temperaturanstieg.

Ziel der Untersuchungen war daher,

- die Temperatur- und Wärmeentwicklung sowie die maximale Temperatur- und Wärmemenge der Baustoffe zu quantifizieren,
- nähere Aussagen zu den Erhärtungsmechanismen der Baustoffe zu erhalten sowie
- Grundlagen zur Entwicklung eines Modells zu schaffen, das die Entwicklung der miteinander gekoppelten Festmaterialeigenschaften und der Wärmefreisetzung beschreibt.

Des Weiteren bildeten die Messungen im Verbund mit rheologischen Untersuchungen und Bestimmungen der einaxialen Druckfestigkeit eine wesentliche Grundlage der Rezepturenentwicklung.

Bei der adiabatischen Kalorimetrie wird jeglicher Wärmeaustausch der Probe mit der Umgebung verhindert, d.h. die gesamte freigesetzte Wärme führt zu einer Temperaturerhöhung der Probe. Dieses wird erreicht durch kontinuierliche Messung der Probetemperatur und eine Nachregulierung der Umgebungstemperatur. Das Anmischen der Probesubstanz erfolgt außerhalb des Kalorimeters, so dass während des Anmischens entstehende Wärme abgeführt wird. Die Durchführung einer adiabatischen Temperaturmessung ähnelt demnach der praktischen Baustoffproduktion und -einbringung. Die Wärmeabgabe wird jedoch durch das sofortige Befüllen des Kalorimeters nach dem Anmischprozess weitestgehend minimiert. Im Vergleich zu semiadiabatischen Versuchen hat diese Methode den wesentlichen Vorteil, dass definierte Rahmenbedingungen während der Messung vorliegen. Im Vergleich zu isothermen Methoden entsprechen die Messbedingungen eher den Rahmenbedingungen in einem Bauwerk.

Der Aufbau des Kalorimeters entsprach im wesentlichen dem vom Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf, herausgegebenen „Vorläufigen Merkblatt für die Messung der Temperaturerhöhung des Betons mit dem adiabatischen Kalorimeter“ /4-56/. Die Ausgangsstoffe wurden entsprechend den gewünschten Starttemperaturen der Messungen gelagert und auch bei diesen Temperaturverhältnissen gemischt. Die Ausgangstemperatur des Kalorimeters wurde den Suspensionstemperaturen zum Zeitpunkt des Mischvorganges angepasst.

Bei Kalorimetermessungen wird stets nicht das gesamte Potential der Wärmeentwicklung von Baustoffen erfasst, da die Anmischlösung nicht vollständig mit den Bindemitteln reagieren kann. Die Messungen erfolgten daher im Verbund mit Berechnungen der maximal möglichen Wärmefreisetzung auf der Basis thermodynamischer Rahmendaten.

Die Abbildung 4-28 zeigt Messkurven ausgewählter Rezepturen mit Kieserit und MgSO_4 -wasserfrei. Bei der Abbildung 4-28 sind die Daten gegen die lineare Zeitachse aufgetragen. Des Weiteren zeigt die Abbildung 4-29 die berechneten Temperaturdifferenzen zur Starttemperatur für einige Rezepturen mit MgSO_4 bei logarithmischer Darstellung der Messzeit.

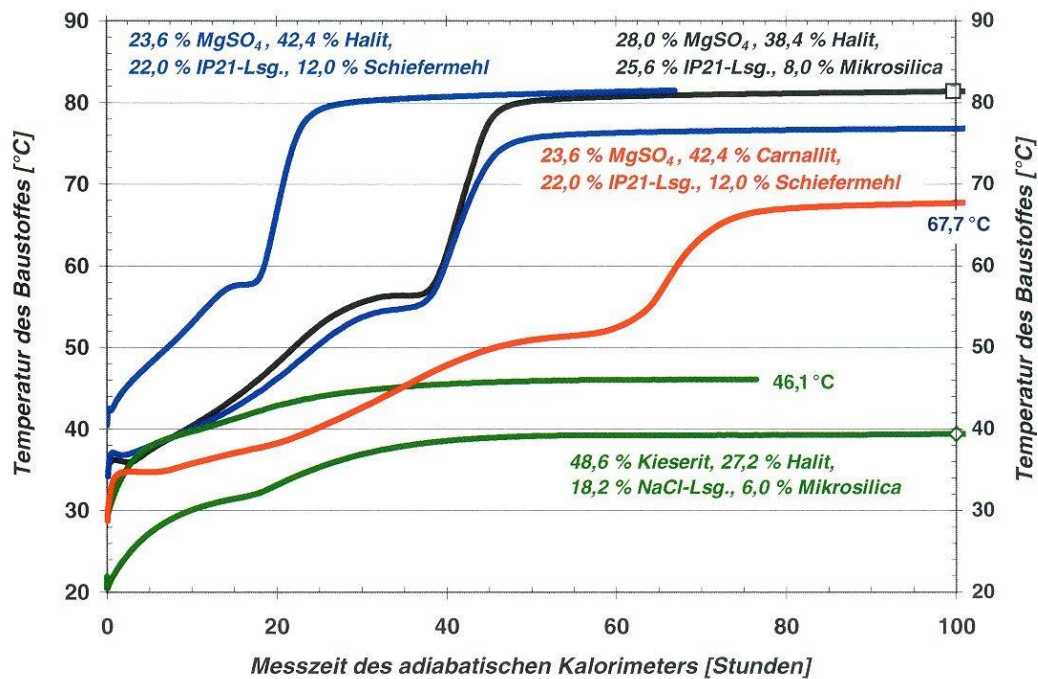


Abbildung 4-28: Messreihen des adiabatischen Kalorimeters in Abhängigkeit der Messzeit – Referenzmischung Kieserit sowie ausgewählte Rezepturen mit MgSO_4 .

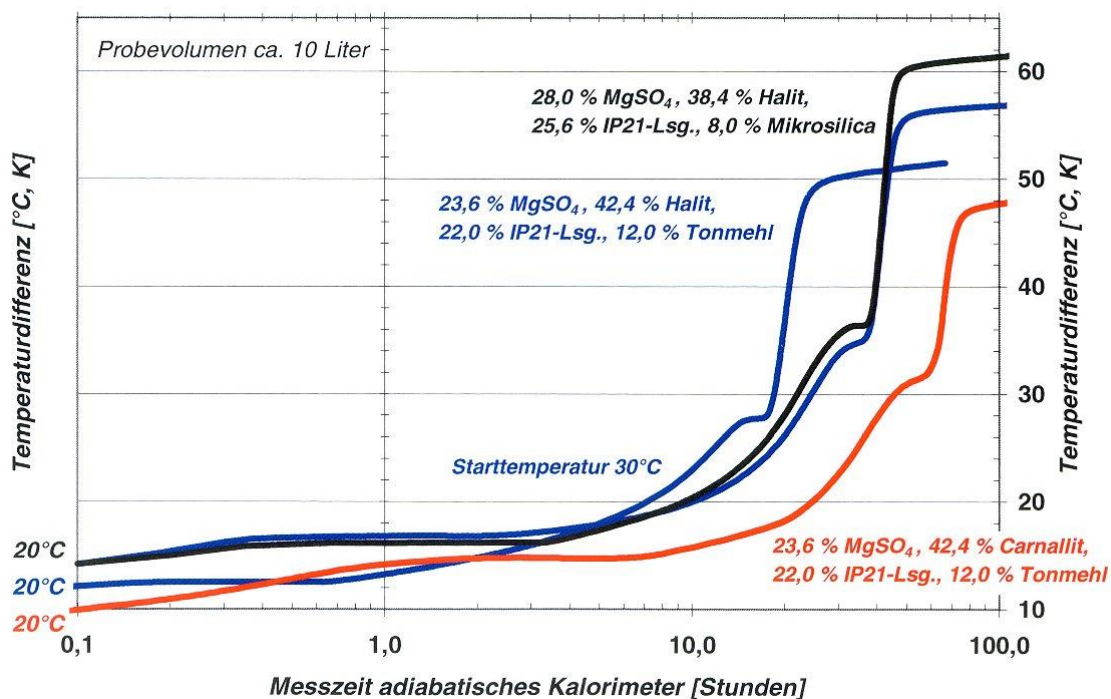


Abbildung 4-29: Messreihen des adiabatischen Kalorimeters. Beispielrezepturen mit MgSO_4 -wasserfrei (calciniert).

Die Messungen ergaben, dass

- im Gegensatz zu konventionellen Baustoffen AISKRISTALL-Rezepturen eine zweistufige Temperaturentwicklung zeigen,
- MgSO_4 -haltige Mischungen bei vergleichbaren Starttemperaturen mehr Wärme entwickeln als Salzgemenge mit Kieserit,
- mit zunehmender Starttemperatur die Temperaturdifferenz zur Endtemperatur abnimmt,
- wie zu erwarten, die ermittelten geringer als die berechneten maximal möglichen Temperaturanstiege sind,
- Mineralbeimengungen mit hoher Wärmekapazität, wie Bischofit, Carnallit oder Epsomit, genutzt werden können die Temperaturerhöhung zu senken und aufgrund der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur das Erhärten der Baustoffe zu verlangsamen und
- bei Mischungen mit Kieserit im Temperaturbereich eines Salzbergwerkes die Temperaturerhöhung stets $< 20 \text{ K}$ ist.

Anhand der zweistufigen Entwicklung der Temperatur ist erkennbar, dass – wie die geochemischen Modellierungen bereits zeigten – die chemischen Reaktionen und die Reaktionsprodukte von der Temperatur abhängig sind. So bilden sich in den Baustoffen beispielsweise mit zunehmender Temperatur Magnesiumsulfat-Hydrate mit einem geringeren Anteil an Kristallwasser.

Die geringen Temperaturdifferenzen von Baustoffen mit Kieserit weisen darauf hin, dass Rissbildungen in Folge thermomechanischer Zwangsbeanspruchung im Stadium der Bauzustände ausgeschlossen werden können.

Abschätzung der maximalen Wärmemenge und Temperaturerhöhung

Eine Abschätzung der maximal möglichen Temperaturerhöhung, d.h. des Temperaturanstieges bei einem Erhärungsgrad von 100 % oder zum Zeitpunkt des Abschlusses der chemischen Reaktion $\text{MgSO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O} = \text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ist möglich bei Verwendung der Standardbildungsenthalpien (ΔH°_m), der am Reaktionsablauf beteiligten Verbindungen:

MgSO_4 (kristallin)	$\Delta H^\circ_m = -1261,2 \text{ kJ/mol } (-10478,34 \text{ J/g})$
H_2O (flüssig)	$\Delta H^\circ_m = -285,8 \text{ kJ/mol } (6 \text{ H}_2\text{O} = -1714,8 \text{ kJ/mol})$
$\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (kristallin)	$\Delta H^\circ_m = -3085,4 \text{ kJ/mol } (-13505,58 \text{ J/g})$

sowie der Wärmekapazitäten c_p .

Aus der genannten Reaktionsgleichung resultiert eine Reaktionsenthalpie ($\Delta_r H^\circ$) unter Standardbedingungen von:

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= 1 \text{ mol} \cdot (-3085,4 \text{ kJ/mol}) - [6 \text{ mol} \cdot (-285,8 \text{ kJ/mol}) + 1 \text{ mol} \cdot (-1261,1 \text{ kJ/mol})] \\ &= -3085,4 \text{ kJ} + 2975,9 \text{ kJ} = -109,5 \text{ kJ}.\end{aligned}$$

Eine Masse von 1 kg der Rezeptur mit 16,03 % MgSO_4 (160,3 g MgSO_4/kg oder 1,332 mol MgSO_4/kg) würde demnach bei vollständiger Reaktion des gesamten MgSO_4 eine Wärmemenge von 145,83 kJ (1,332 mol \cdot 109,5 kJ) abgeben, die unter Berücksichtigung einer spezifischen Wärmekapazität c_p der Mischung von ca. 1,1 kJ/(kg \cdot K) einen Temperaturanstieg von 132,6 K bewirkt (145,83 kJ/1,1 kJ/(kg \cdot K)). Es ist jedoch zu beachten, dass in dieser Salzmischung auf Grund der begrenzten Lösungsmenge nur etwa 55 % des MgSO_4 mit Wasser reagieren kann. Auf Grund geochemischer Modellierungen bindet 2.555,5 g IP21-Lösung 1 kg MgSO_4 . Der maximale Temperaturanstieg dieser Rezeptur liegt daher bei einem Erhärungsgrad von 100 % bei ca. 72,9 K (132,6 K \cdot 0.55).

4.4.3 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit gibt an, welche Wärmemenge in der Zeiteinheit t durch die Flächeneinheit A eines Materials von der Dicke $d = 1 \text{ m}$ bei einer Temperaturdifferenz von 1 K hindurchgeht.

Die Wärmeleitfähigkeit eines Baustoffes ist abhängig z.B. vom Hydratations-/Erhärungsgrad, von der Porenart und -gehalt, von Feuchte-/Lösungsgehalt, dem Gefüge sowie vom chemisch und mineralogischen Stoffbestand (vgl. Grübl et al. /4-22/: 531; Lohmeyer /4-57/: 66). Die Porigkeit kommt in der Rohdichte des Baustoffes zum Ausdruck. Aus diesem Grund sinkt die Wärmeleitfähigkeit mit der Rohdichte und wird bei konventionellen Betonen für die praktische Anwendung allgemein nach der Trockenrohdsichte gestaffelt (Grübl et al. /4-22/: 531, 568). Des Weiteren sollen kristalline Materialien die Wärme besser leiten als solche mit amorpher oder glasiger Struktur.

Messwerte zur Wärmeleitfähigkeit müssen vorliegen, da der Materialparameter den Abbau von Temperaturgradienten und damit die Abkühlung von Baustoffen bestimmt, wobei jedoch auch die Wärmeleitfähigkeit angrenzender Materialien, wie dem umgebenden Salzgebirge, zu berücksichtigen sind. Die Wärmeleitfähigkeit ist demnach ein Eingangsparameter thermischer und thermo-mechanischer Berechnungen zur Ermittlung der Zwangsbeanspruchungen während der Bauzustände.

Für praktische Berechnungen kann die Wärmeleitfähigkeit λ als konstant angenommen werden. Der Grund ist vor allem darin zu sehen, dass die Anfangsphase der Erhärtung unter annähernd adiabatischen Bedingungen verläuft, unter denen die Wärmeleitung von untergeordneter Bedeutung ist. Wenn der Anteil der Wärmeleitung auf Grund des sich mit der Zeit einstellenden Temperaturgradienten an Bedeutung gewinnt, ist die Veränderlichkeit der Wärmeleitfähigkeit geringer. Soll die Hydratationsabhängigkeit nicht vernachlässigt werden,

wird als Näherung eine lineare Verknüpfung von λ mit dem Hydratationsgrad α vorgeschlagen:

$$\lambda(\alpha) = \lambda_0 - (\lambda_0 - \lambda_R) \cdot \alpha \quad (4.22)$$

Die Wärmeleitfähigkeit wurde

- mit einem Heizplattengerät nach DIN 52612 /4-58/ (T01-79-B) sowie
- nach der sogenannten Hot Disk-Methode.

Bei der Hot Disk-Methode wird ein flacher, scheibenförmiger Sensor, der eine Doppelspirale aus Nickel enthält zwischen zwei dickeren Probestücken des zu untersuchenden Materials positioniert. In Folge eines elektrischen Stroms wird die Doppelspirale erwärmt, die Temperaturerhöhung des Materials in Abhängigkeit der Messzeit registriert und zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit ausgewertet (vgl. Gustafsson /4-59/, Log & Gustafsson /4-60/, Gustafsson et al. /4-61/). Für die Methoden waren unterschiedliche Vorgehensweisen bei der Probenherstellung erforderlich.

Bei der Probeherstellung für das Heizplattengerät wurden die Suspensionen der untersuchten Rezepturen nach ca. 2stündiger Stationierungszeit und kurzem Aufmischen in HT-Rohre (Durchmesser 150 mm) nach DIN EN 1451, Teil 1 /4-41/ gefüllt, manuell verdichtet und die Rohre abschließend luftdicht versiegelt. Die Lagerung erfolgte bei Raumtemperatur. Als Probe dienten Scheiben mit einem Durchmesser von 150 mm, die aus den Zylindern nach 60tägiger Lagerung trocken herausgeschnitten wurden. Die anschließende Trocknung erfolgte im Wärmeschrank bis zur Massekonstant. Gewählt wurden im Vergleich zu konventionellen Betonen oder Mörteln geringere Trocknungstemperaturen (110 °C), um eine Dehydratation von Evaporitmineralen zu verhindern.

Die Probekörper für die Hot Disk-Methode erhärteten in Styropor-Würfelformen (Kantenlänge 15 cm) über eine Zeitdauer von 60 und 123 Tagen bei Raumtemperatur. Die Würfel wurden ca. 14 Tage vor der Prüfung trocken mittig zersägt und anschließend in Kunststoffolie luftdicht verpackt. Auf eine Trocknung der Probekörper wurde verzichtet. Die Messungen erfolgten auf den Schnittflächen, wobei aufgrund der geringen Sensorgröße ein Mittelwert von zahlreichen Einzelmessungen berechnet werden musste.

Abbildungen von Probekörpern nach der Messung im Heizplattengerät sind zusammengestellt im Anlagenband. Die Messresultate zeigt Tabelle 4-11. Eine Überprüfung der Messresultate anhand von Literaturwerten war nur eingeschränkt möglich, da keine Angaben zur Wärmeleitfähigkeit von Magnesiumsulfat-Hydrate vorliegen.

	Rezepturzusammensetzung		Trocknungs- Temperatur	Wärme- leitfähigkeit
	[Massen-%]	[kg/m³]	[°C]	[W/(m·K)]
ESTA Kieserit ,fein'	26,83	557,1 (561,7)	40	1,623 (10°C)
Thenardit (Na ₂ SO ₄)	10,93	227,1 (228,9)		1,439 (90°C)
Anhydrit (CaSO ₄)	10,93	227,1 (228,9)	60	1,640 (10°C)
Schiefermehl VTS	7,33	152,3 (153,5)		1,400 (90°C)
Frischwasser (NaCl-Lösung)	11,33 (15,39)	235,3 (322,3)	70	1,638 (10°C)
Auffahrsalz (nach Auflösung)	32,65 (28,59)	678,2 (598,7)		1,431 (90°C)
<i>Referenzmischung Kieserit</i>				
ESTA Kieserit ,fein'	48,70	977,0	40	0,742 (10°C)
Mikrosilica	6,00	120,3		0,806 (90°C)
Ges. NaCl-Lösung	18,10	363,2	50	0,691 (10°C)
Gewerbesalz (K+S)	27,20	545,7		0,755 (90°C)
<i>Referenzmischung MgSO₄</i>				
MgSO ₄ -wasserfrei	23,61	469,7	40	0,786 (10°C)
Schiefermehl VTS	12,01	238,9		0,862 (90°C)
IP21-Lösung	22,02	438,0	50	0,730 (10°C)
Gewerbesalz	42,36	842,7		0,831 (90°C)
Untersuchung nach der Hot Disk-Methode				
ESTA Kieserit ,fein'	36,14	708,9 (715,6)	1,41 ± 0,01	
Tonmehl Capsil	8,99	176,3 (178,0)		
Frischwasser (NaCl-Lösung)	13,90 (18,89)	272,6 (373,9)		
Auffahrsalz (nach Auflösung)	40,96 (35,98)	803,4 (712,3)		
ESTA Kieserit ,fein'	37,97	763,5 (769,6)	1,68 ± 0,07	
Tonmehl Capsil	7,46	150,0 (151,2)		
Frischwasser (NaCl-Lösung)	11,53 (15,66)	231,8 (317,4)		
Auffahrsalz (nach Auflösung)	43,04 (38,91)	865,3 (788,5)		

Tabelle 4-11: Messresultate zur Wärmeleitfähigkeit erhärteter Probekörper.
Bei der Mischung mit Kieserit und Thenardit wurde ein Luftporenanteil von 2,0 Vol.-% angenommen, bei der Referenzmischung Kieserit von 1,9 Vol.-% und bei der Referenzmischung MgSO₄ von 1,5 Vol.-%.

Die Messungen ergaben im Vergleich zu reinem Steinsalz (ca. 5,3 W/(m·K)) geringere Werte. Ein Grund dürfte hierfür sein, dass der Einbau von Kristallwasser in die Struktur von Evaporitmineralen zu einer Senkung der Wärmeleitfähigkeit führt. Die kristallwasserhaltigen Evaporitminerale sollten daher im Vergleich zu Halit geringere Wärmeleitfähigkeiten aufweisen. Zudem beeinflusst der Luftporenanteil erheblich die Wärmeleitfähigkeit. Der Anteil an Luftporen wurde in Folge der Trocknung zusätzlich erhöht. Die Werte dürften jedoch im Bereich von Carnalliten bis kieseritreichen Hartsalzen liegen. Weitere Befunde sind

- die bei den Referenzmischungen auftretende Abnahme der Wärmeleitfähigkeit bei Erhöhung der Trocknungstemperatur und
- die Abnahme der Messwerte bei zunehmender Messtemperatur.

Unter Berücksichtigung der Rahmenbedingungen in einem Bauwerk wird daher vorgeschlagen für Berechnungen zur Temperaturverteilung und -entwicklung bei den nach DIN 52612 /4-58/ ermittelten Resultaten, die Mittelwerte der Messwerte von Probekörpern zu verwenden, die bei 40°C lagerten.

4.4.4 Wärmeausdehnungskoeffizient

Wird im zu betrachtenden Temperaturbereich als linear angesehen.

Der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient beschreibt die thermische, d.h. in Folge Erhitzung bzw. Abkühlung, hervorgerufene Längenänderung eines Materials in Bezug auf die Ursprungslänge. Der Materialparameter ist abhängig vom mineralogischen Stoffbestand der Rezeptur, d.h. insbesondere von der Mineralogie des Zuschlages und von der Temperatur. Des Weiteren nimmt der Wärme- oder Temperatúrausdehnungskoeffizient (α_T) mit zunehmendem Erhärtingsgrad ab. Der Materialparameter ist zu bestimmen, um thermisch induzierte Spannungen (σ_Z) in einem Bauteil ermitteln zu können, wie Gleichung (4.23) mit $E_{b,t}$ dem Elastizitätsmodul zum Zeitpunkt t und der Kriechzahl φ_t belegt (vgl. Lohmeyer /4-57/: 99).

$$\sigma_Z = \Delta T \cdot \alpha_T \cdot E_{b,t} / (1 + \varphi_t) \quad (4.23)$$

Die Bestimmungen erfolgten nach DIN 51045, Teil 1 /4-62/ an 50 bis 137 Tage alten Zylindern (Lagerung bei Raumtemperatur) mit einem Durchmesser von 100 mm. Die Suspensionen wurden nach 2stündiger Stationierungszeit und einem kurzen Aufmischen in HT-Rohre nach DIN EN 1451, Teil 1 /4-41/ gefüllt, manuell verdichtet und die Rohre luftdicht versiegelt. Die entschalteten Zylinder wurden mit Messzapfen nach DIN 52450 /4-63/ versehen und während einer Xstündigen Aufheizphase von 20 auf 50 °C (MgSO₄-Mischungen) bzw. 55 °C (Kieserit-Mischungen) erwärmt und danach über eine Zeitdauer von X Stunden auf 20 °C gekühlt. Abschließend fand eine Messung bei 20 °C statt (Abkühlphase). Der Auswertung lag Gleichung (4.24) zu Grunde

$$\alpha = 1/l_0 \cdot (l_T - l_0) / (T - T_0) = \Delta l / (l_0 \cdot \Delta T), \quad (4.24)$$

wobei

T_0 die jeweilige Bezugs- oder Ausgangstemperatur,

T die Temperatur nach der Temperaturänderung (Aufheizung oder Abkühlung),

l_0 der Messwert, z.B. Probenkörperlänge bei T_0 ,

l_T der Messwert, z.B. Probenkörperlänge bei der Temperatur T und

Δl die korrigierte Längenänderung, z.B. Probenkörperlänge bei der Temperaturänderung ΔT ist (siehe DIN 51045, Teil 1, Abschnitt 6.3 und 6.4).

Die Resultate der Messungen und die berechneten Mittelwerte für die Aufheiz- und Abkühlphase zeigt Abbildung 4-30. Die Linien stehen für jeweils einen Probekörper (keine Doppelbestimmung).

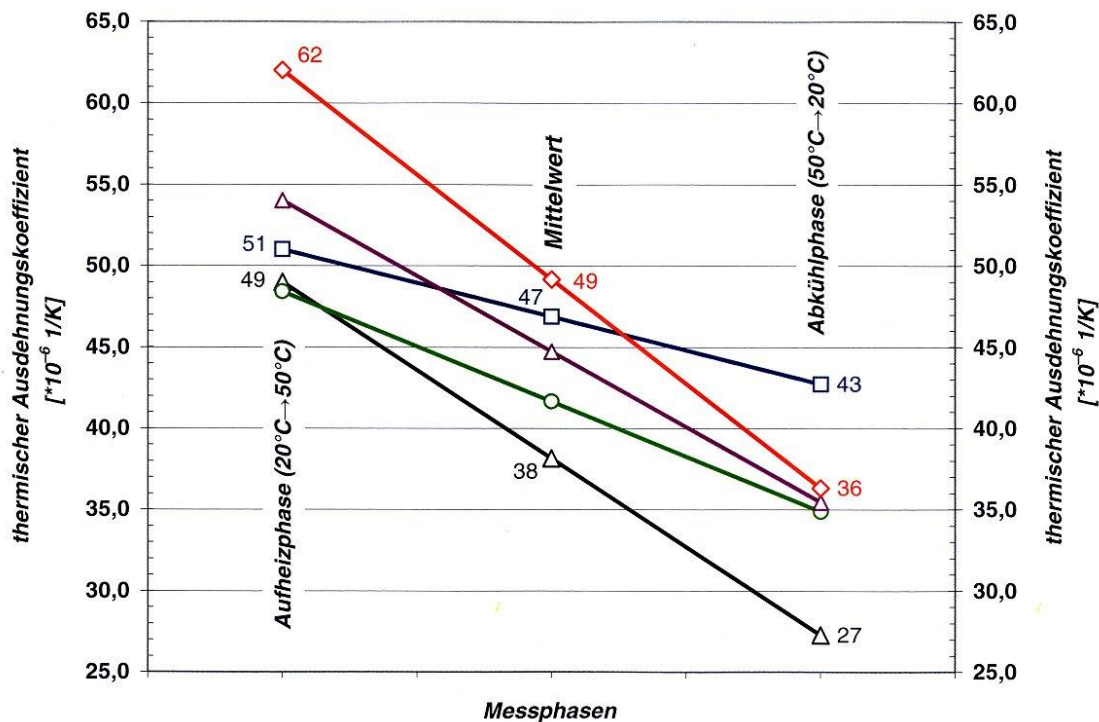


Abbildung 4-30: Resultate zum Wärmeausdehnungskoeffizienten der AISKRISTALL-Probekörper. Reines Steinsalz kommt zum Vergleich auf ca $40 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$.

Festzustellen ist, dass

- der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient während der Aufheiz- im Vergleich zur Abkühlphase größer ist,
- die Prüfkörper nach Abschluss der Messungen eine bleibende Dehnung aufwiesen,
- Mischungen mit Kieserit und Salzzuschlag im Mittel auf einen Wert von $42 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ kommen (Minimal-/Maximalwert $32 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ / $48 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$),

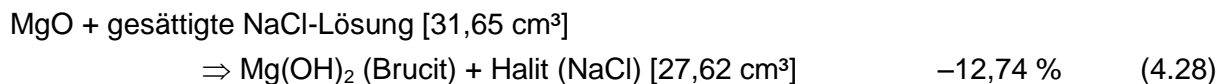
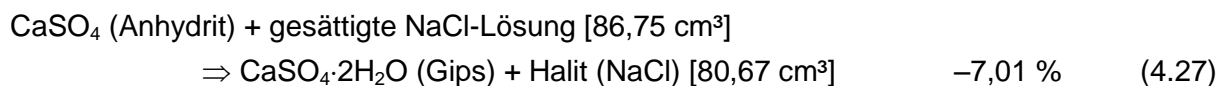
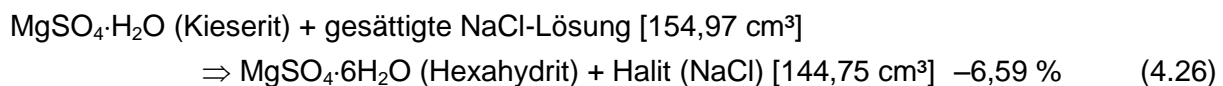
- Rezepturen mit MgSO_4 und Steinsalzzuschlag einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von etwa $50 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ haben (Minimal-/Maximalwert $49 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ / $51 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$) und
- demnach bei MgSO_4 -Mischungen ein Trend zu höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten vorzuliegen scheint.

Weitere Abhängigkeiten, z.B. von der Erhärungszeit, Menge der Ausgangsstoffe oder von der Art des Feinstzuschlages (Schiefer-/Tonmehl, Mikrosilica) konnten nicht festgestellt werden. Für die Referenzmischung mit MgSO_4 ist ein Wert von $51 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ und für die Referenzmischung Kieserit von $48 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ (Mittelwert Aufheiz- und Abkühlphase) anzunehmen.

Mit Ausnahme der Messwerte von $32 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ und $38 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$, die eine Rezeptur mit Kieserit, Auffahr-/Frässalz FB Asse (Salzzuschlag), Anhydrit, einem geringen Anteil an Thenardit und Wasser als Anmischlösung ergab, liegen somit die Resultate geringfügig höher als bei reinem Steinsalz ($40 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$). Weitere Angaben zum Wärmeausdehnungskoeffizienten unterschiedlicher Materialien und Baustoffe enthält der Anlagenband (vgl. Gröbl et al. /4-22/: 568). Zu weiteren Evaporitgesteinen, wie z.B. kieseritischen Hartsalzen oder Carnallit liegt keine gesicherte Datenbasis vor.

4.5 Kristallisationsdruck/Volumenzunahme

Erhärtert ein Baustoff, so nimmt in Folge der Fixierung von Wasser in der Kristallstruktur das Volumen der Erhärtungsprodukte zu, das Gesamtvolumen von Lösung und reagierenden Feststoffen jedoch ab. Es ist demnach ohne weitere Beeinflussung durch die Bedingungen der Umgebung (Luftfeuchtigkeit, Temperatur) eine irreversible Volumenkontraktion festzustellen. Die Summe der an der Hydratation beteiligten Ausgangsvolumina ist größer als das Volumen der Hydratationsprodukte sowie der Restlösung. Das Ausmaß der Volumenkontraktion ist vom Massenverhältnis und der Art der reagierenden Stoffe abhängig, wie die Gl. (4.25) bis (4.28) verdeutlichen.



Bei der Referenzmischung Kieserit nimmt rechnerisch das Volumen beim Erhärten um 3,35 Vol.-% ab, wenn ein vollständiger Verbrauch der Anmischlösung angenommen und der Luftporenanteil des Baustoffes vernachlässigt wird. Hierbei sinkt die mittlere Dichte der Feststoffe in Folge der Fixierung von Wasser von ca. 2.423 kg/m³ auf 2.116 kg/m³.

Die größte Volumenkontraktion tritt auf, wenn Bindemittel und Lösung vollständig verbraucht werden. Bei Baustoffen, die im Vergleich zum optimalen stöchiometrischen Verhältnis von Bindemittel und Ausgangslösung einen Lösungsüberschuss haben, steigt das Ausmaß der Volumenkontraktion mit dem Bindemittelanteil. Bei AISKRISTALL-Mischungen nimmt dagegen theoretisch die Volumenkontraktion zu, wenn der Bindemittelanteil sinkt, da Bindemittel im Überschuss vorliegt. Des Weiteren sinkt das Ausmaß der Volumenkontraktion, wenn der Anteil an reagierenden Stoffen am Gesamtbaustoff reduziert wird, d.h. mit dem Anteil an inerten Gesteinskörnung und/oder Zusatzstoffen. Abbildung 4-31 verdeutlicht diese Zusammenhänge, am Beispiel von Zement, Mörtel und konventionellem Beton. Der Prozess wird im Bereich der Baustofftechnologie auch als autogenes Schwinden bezeichnet und ist bei der Auslegung von Bauteilen zu berücksichtigen, da er zur Bildung von Schwindrissen führen kann.

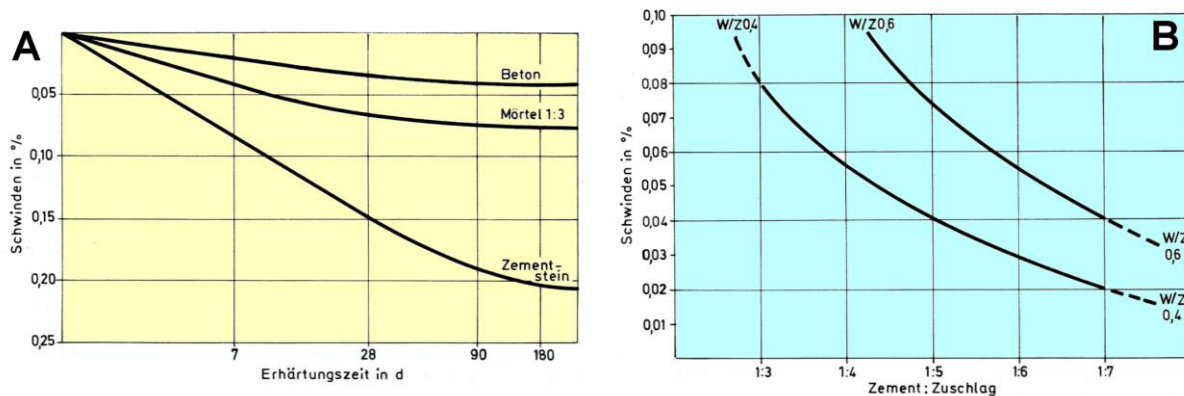
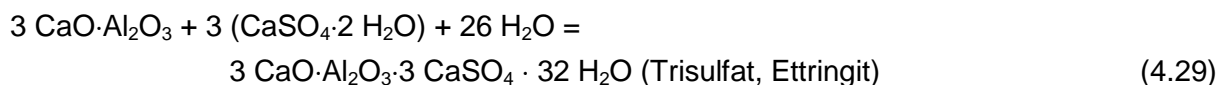


Abbildung 4-31: Schwinden von Zement, Mörtel und Beton (A) sowie Abhängigkeit des autogenen Schwindens von der Zuschlagmenge (B) nach Krenkler /4-64/.

Bei Zementstein ist jedoch häufig festzustellen, dass in der initialen Abbindephase eine kurzfristige Volumenvergrößerung erfolgt, die als „Rückverlängerung“ bzw. chemisches oder autogenes Quellen bezeichnet wird. Dieser Prozess ist zurückzuführen auf die Reaktion der C_3A -Klinkerphase mit dem Sulfatträger (Anhydrit/Gips) des Zements zu Calciumaluminatsulfathydraten (z.B. Ettringit) gemäß Gl. (4.29) bzw. G. (4.30) (vgl. Benedix /4-65/: 305):



Der Effekt der „Rückverlängerung“ wird beispielsweise bei Quellzementen oder schwindkompensierten Betonen und Mörteln durch gezielte Veränderung der Baustoffzusammensetzung zu einem dauerhaften Quellen gesteigert und wurde auch bei Baustoffen auf der Basis von CaSO_4 untersucht. Nach dem Gips-Datenbuch des Bundesverbandes der Gipsindustrie e.V. sind bei Baugipsen je nach verwendeter Gipssorte bei freier Ausdehnungsmöglichkeit Quellmaße von ca. 1 mm/m möglich.

Die Ursache für die „Rückverlängerung“ und das Quellen ist ein nicht lückenloses Wachstum von Kristallen. Es überlagern sich demnach bei der Baustoffhärtung zwei konträre Vorgänge, die Volumenkontraktion, insbesondere durch Bindung von freiem Wasser der Anmischlösung als Kristallwasser und eine Volumenzunahme, die bei einem Quellen dem Betrag nach überwiegt (z.B. Brückner & Sattler /4-66/). Günstig für den Quellprozess ist, wenn die Reaktionsprodukte dazu neigen idiomorphe Kristallformen zu bilden, die eine ausgeprägte Vorzugsrichtung aufweisen, z.B. stängelige Kristalle. Diese Vorzugsrichtung des Kristallwachstums und der sich dabei entwickelnde Kristallisationsdruck führen jedoch nicht zu einer Anisotropie im Baustoff, da bei homogenen Mischungen die zahlreichen Kristalle richtungslos verteilt sind.

Während der rheologischen Untersuchungen durchgeführte Voruntersuchungen sowie bei der Herstellung von Probekörpern gesammelte Erfahrungen zeigten, dass die meisten AISKRISTALL-Baustoffe Quellen und das beim Quellprozess und eingeschränkter Möglichkeit der Volumenexpansion ein Druck erzeugt wird (Abbildung 4-32). Mikroskopische Untersuchungen erhärteter Probekörper belegen (Abbildung 4-33), dass sich häufig gutkristalline Reaktionsprodukte, teilweise auch radialstrahlige Kristallaggregate bilden, die den Quellprozess fördern sollten.



Abbildung 4-32: Volumenvergrößerung im Verlauf des Erhärtungsprozesses der Referenzmischung MgSO_4 . Probekörperform mit einem Durchmesser von 150 mm.

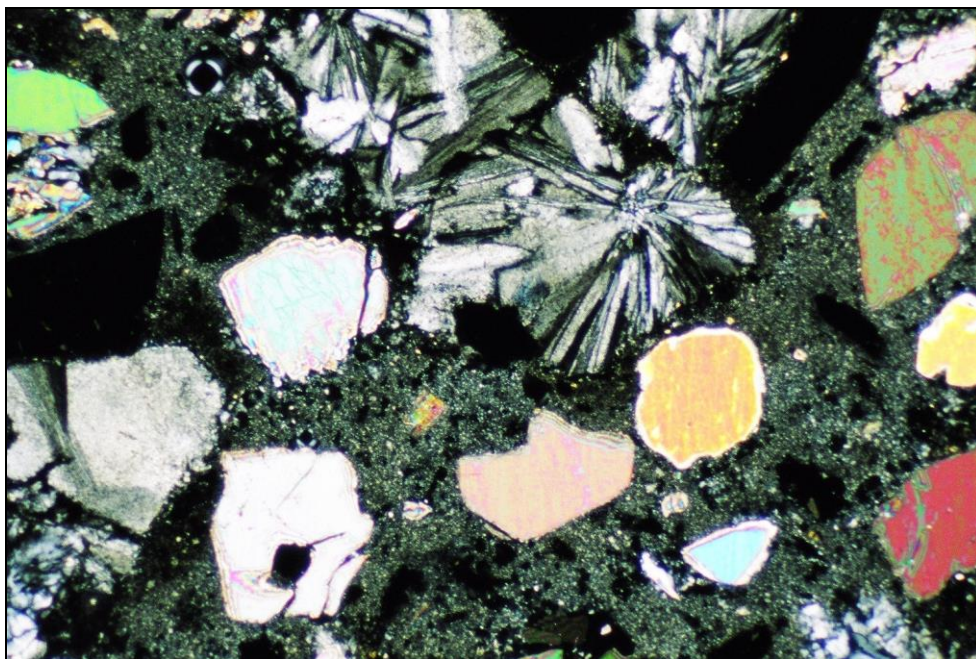


Abbildung 4-33: Dünnschliffmikroskopische Aufnahme eines Baustoffes mit hohem Kieseritanteil und Steinsalzzuschlag (gekreuzte Polarisatoren).

Beim Erhärten bildeten sich radialstrahlige Aggregate, die mikroskopisch nicht näher identifiziert werden konnten.

Von konventionellen Baustoffen ist bekannt, dass

- Quellen aufgrund der Zunahme des Porenraums die Festmaterialeigenschaften, wie die Druck- und Zugfestigkeit sowie den statischen und dynamischen Elastizitätsmodul reduziert (z.B. Heier /4-67/),
- die hydraulische Durchlässigkeit der Baustoffe erhöht und
- Quellen bei der Auslegung von Schalungen und Widerlagern, d.h. während der Bauzustände zu beachten ist.

Erfolgt das Quellen, wenn der Baustoff bereits hohe Festigkeiten erreicht hat, so können die Mineralkristallisationen das Baustoffgefüge schädigen (vgl. Magnesia- oder Sulfattreiben).

Als positiv ist zu werten, dass Quellen

- die Anbindung der Baustoffe an das Salzgebirge verbessert und damit Wegsamkeiten in der Kontaktzone und im konturnahen Hohlraumbereich reduziert,
- vergleichbar einer Vorspannung dazu beiträgt thermische Zwangsbeanspruchungen während der Abkühlphase von Bauwerken zu reduzieren oder zu vermeiden (thermische Kontraktion),
- sowie die Entstehung von Schwindrissen vermindert bzw. verhindert. So konnten im Rahmen der mikroskopischen Untersuchungen in den Probekörpern keine Schwindrisse nachgewiesen werden.

Bei Permeationsbarrieren kann somit gezieltes Quellen genutzt werden den Umfang von Injektionen zu reduzieren.

Diese Punkte waren der wesentliche Anlass das Ausmaß des Quellens sowie den Kristallisationsdruck bei behinderter Volumenexpansion durch Messungen zu quantifizieren.

4.5.1 Messung der Volumenzunahme

Zur Bestimmung der Volumenzunahme der Baustoffmischungen wurden Styroporformen (Innenabmessung 15·15·15 cm) nach Abschluss der rheologischen Untersuchungen, d.h. nach Zeitphasen von ein bis drei Stunden, mit Suspension befüllt. Mit wenigen Ausnahmen wurde auf ein Verdichten der Suspensionen verzichtet. Die Formen wurden nach dem Füllen versiegelt und 56, 90 und 150 Tage bei Raumtemperatur gelagert. Einzelne Probekörper wurden darüber hinaus bei ca. 10 °C gelagert. Nach dem Entschalen wurden die Kantenlängen der Würfel (Abbildung 4-34) mit einer elektronischen Schieblehre vermessen. Vorteilhaft bei diesem Verfahren ist, dass die Gesamtheit der Volumenveränderungen in der plastischen

Phase und vom Festmaterial erfasst wird sowie Behinderungen der Volumenveränderung vollständig ausgeschlossen werden können.



Abbildung 4-34: Probewürfel zur Bestimmung der Volumenzunahme von Baustoffen.

Im Rahmen der rheologischen Untersuchungen wurde teilweise die Dichte und der Luftporenanteil der Suspensionen bestimmt sowie die Festmaterialdichte der hieraus hergestellten Probekörper. Aus den Messwerten wurde die Volumenveränderung des Baustoffs ($\varepsilon_{q,vol}$) und die entsprechende prozentuale Längenänderung ($\varepsilon_{q,L}$) gemäß Gl. (4.31) und Gl. (4.32) anhand der Messwerte zur Dichte der Suspension (ρ_{SUS}) und der Probekörper (ρ_{FEST}) berechnet.

$$\varepsilon_{q,vol} = \rho_{SUS} / \rho_{FEST} - 1 \quad [-] \quad (4.31)$$

$$\varepsilon_{q,L} = \varepsilon_{q,vol} / 3 \cdot 100 \quad [\%] \quad (4.32)$$

Folgende wesentliche Resultate wurden festgestellt:

- Das Volumen der Baustoffe (Mischungen mit $MgSO_4$ -wasserfrei und Kieserit) nahm um 0,030 bis 0,054 entsprechend einer Längenänderung von 1,0 bis 1,8 % zu.
- Die Volumenzunahme war gleichmäßig, d.h. dass sich die Probekörper nicht verformten und keine Risse auftraten.
- Signifikante Unterschiede zwischen den Baustoffgruppen wurden nicht beobachtet.
- Eine Abhängigkeit der Volumenzunahme von der Erhärtungszeit, der Temperatur bei der Probekörperlagerung oder soweit Messdaten vorliegen vom Luftporenanteil war nicht nachweisbar.

Die Auswirkungen der festgestellten Volumenzunahme auf die Festmaterialeigenschaften der Baustoffe ist abhängig vom Anteil der Erhärtungsprodukte (die Festmaterialeigenschaften bestimmenden Phasen) am Gesamtbaustoff. Bei Betonen soll bei einer Zunahme des Luftporenanteils von 1 Vol.-% – entsprechend dem gemessenen Minimalwert der Volumen-

zunahme – die Druckfestigkeit um 1 bis 2 MPa sinken (Cemsuisse /4-44/). Einige Autoren geben an, dass die Druckfestigkeit bei 1 Vol.-% Porenanteil um rund 10 % sinkt.

4.5.2 Messung des Kristallisationsdruckes

Die messtechnische Ermittlung von Kristallisationsdrücken ist im Hinblick auf bautechnische Materialprüfungen nicht normiert. Zur Bestimmung des Kristallisationsdruckes kamen daher zwei Messverfahren zum Einsatz, die von der GRS und der DBE TEC entwickelt wurden. Den Verfahren ist gemeinsam, dass die Baustoff Suspensionen in ein verschleißbares zylindrisches Stahlgefäß gefüllt werden, das mit Druck- und Temperatursensoren ausgestattet ist. Das verschlossene Stahlgefäß wird während der Messung in einem Klimaschrank gelagert, so dass eine signifikante Beeinflussung der Messresultate aufgrund von thermischer Expansion und Kontraktion ausgeschlossen werden kann (Abbildung 4-35).

Zur Gewährleistung geringer Temperaturvariationen wurden die Ausgangsstoffe und die Druckzellen bei der gewünschten Messtemperatur im Wärmeschrank temperiert. Das Anmischen der Suspensionen erfolgte maschinell mit einem Mörtelmischer. Die Druckzellen wurden sofort nach dem Anmischen der Suspensionen befüllt. Die Messungen erfolgten bei etwa 24°C sowie im Temperaturintervall von 33°C bis 37°C.



Abbildung 4-35: GRS-Druckzelle (rechts) zur Messung des Kristallisationsdruckes erhärtender Baustoffmischungen.
Neben der Druckzelle wurde stets Probematerial der Suspension in einer PE-Flasche gelagert.

Aus den Messresultate können folgende wesentliche Befunde hergeleitet werden:

- Die Entwicklung eines Quelldruckes (positiven Druckes) tritt erst nach einer initialen Phase ein, während der negative Druckwerte auftreten.
- Die Kristallisationsdrücke betrugen nach Abbruch der Messungen zwischen ca. 0,6 bar und etwa 3,0 bar. Einzelwerte von über 10 bar sind offensichtlich auf messtechnische Einflüsse (Konstruktion der Messmembran bei der GRS-Druckzelle) zurückzuführen.
- Die Entwicklung des Kristallisationsdruckes erfolgt nicht gleichmäßig, sondern ist vielmehr durch Phasen unterschiedlicher Zeitdauer mit steigenden und fallenden Werten gekennzeichnet.

Aus den Befunden kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass zu Beginn des Erhärtens die Volumenkontraktion aus dem Einbau von Wasser in die Reaktionsprodukte gegenüber dem nicht lückenlosen, sperrigen Wachstum der Kristalle dominiert. Insbesondere nach dieser initialen Phase ist zu beachten, dass Lufteinschlüsse im Baustoff die Entwicklung positiver Drücke beeinflussen. So lassen die Versuchsergebnisse vermuten, dass das Ausmaß des Kristallisationsdruckes bei zunehmendem Luftporenanteil abnimmt. Ebenso sollte volumetrisches Kriechen sowie das Auftreten von Drucklösungserscheinungen die Entwicklung der Kristallisationsdrücke beeinflussen. Ein Trend zu höheren Kristallisationsdrücken ist darüber hinaus zu erkennen, wenn der Anteil inerter Baustoffanteile sinkt und auch eine Beeinflussung über die Korngrößenverteilung der Baustoffe scheint gegeben zu sein.

Vergleichsmessungen, bei denen die Feststoffe der AISKRISTALL-Mischungen in Druckzellen geschüttet und anschließend die befüllten Druckzellen mit Anmischlösung geflutet wurden, ergaben deutlich höhere Kristallisationsdrücke. Die initiale Phase der Volumenkontraktion war geringer ausgeprägt oder unterblieb vollständig. Diese Unterschiede sind darauf zurückzuführen, dass bei Schüttungen die Kristalle direkten Kontakt haben, während bei Baustoff Suspensionen zur Gewährleistung der Fließfähigkeit ein Mindestabstand zwischen den Festkörperpartikeln erforderlich ist. Aus diesem Grund – neben dem geringeren Bindemittelanteil – ergeben sich bei den AISKRISTALL-Materialien auch im Vergleich zum Selbstverdichtenden Versatz (SVV) der GRS wesentlich geringere Druckwerte. Im Vergleich zu Literaturwerten der reinen Mineralen, die als Reaktionsprodukt in den Mischungen zu erwarten sind (Pentahydrat, Hexahydrat, etc., vgl. Winkler /4-68/ Knoblauch & Schneider /4-69/) wurde nur ein Bruchteil der Kristallisationsdrücke festgestellt. Nach den publizierten Werten sollte bei Mg-Sulfaten der Kristallisationsdruck bei einer Abnahme des Kristallwasseranteils des Ausgangsminerals steigen. Diese Abhängigkeit spiegeln die Messresultate jedoch nicht wider.

Bei einer Baustoffdichte von ca. 2.000 kg/m³ entsprechen 5 m Füllhöhe (Höhe der frischen Baustoffsäule) einem Druck von nahezu 1 bar. Dieser Zahlenvergleich belegt, dass der Kristallisationsdruck bei der Auslegung der Schalungen zu berücksichtigen ist und den Anpressdruck des Baustoffes an das Salzgebirge signifikant erhöht. Abbildung 4-36 zeigt schematisch, die Veränderung der Baustoffdichte bei möglicher und behinderter Volumenexpansion

sowie die Entwicklung des Kristallisationsdruckes für das Referenzmaterial Kieserit. Es wird angenommen, dass zum Zeitpunkt des Minimums vom Kristallisationsdruck die Verzahnung der Einzelkristalle beginnt und damit erste Festkörpereigenschaften auftreten.

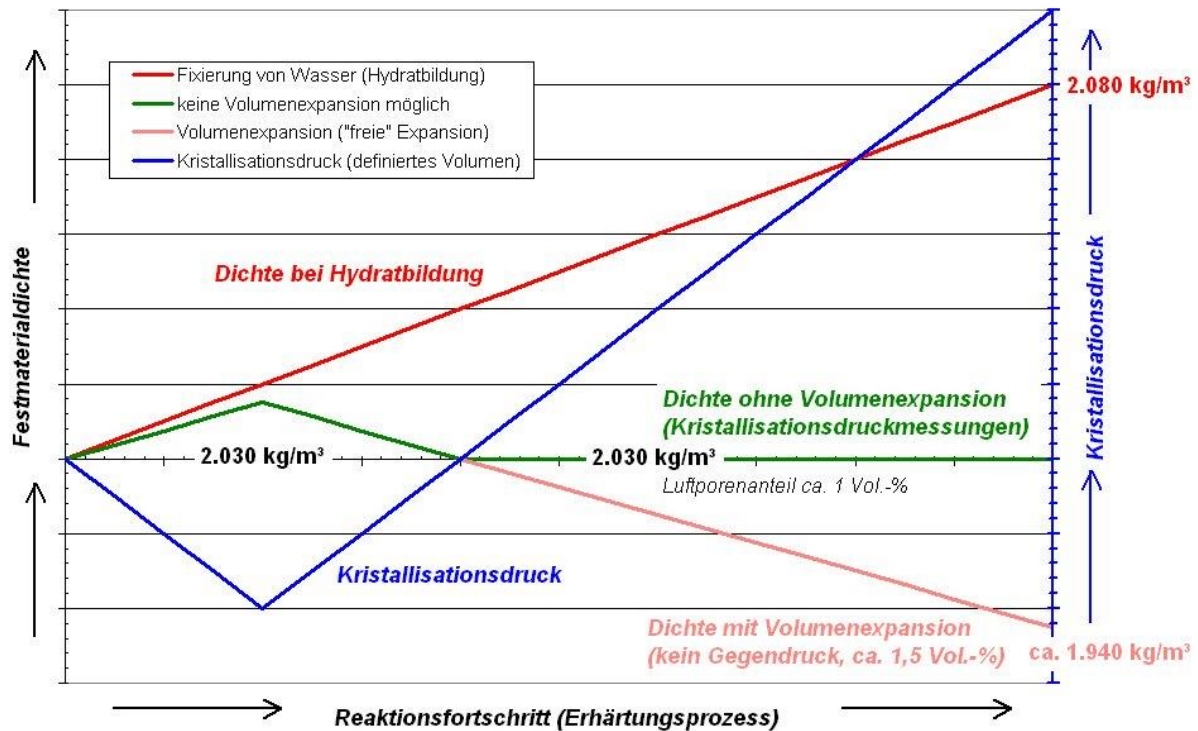


Abbildung 4-36: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Baustoffdichte von der Hydratbildung (Einbau von Wasser in der Struktur der Reaktionsprodukte, vollständige Volumenexpansion) sowie bei eingeschränkter Volumenexpansion in der Druckzelle vom Kristallisationsdruck bei der Referenzmischung Kieserit.

Zeitkorrelation mit Festigkeit und rheologischen Eigenschaften: Fließfähigkeit in der Zeitphase, wenn Volumen abnimmt. Ab Zunahme Volumen. Eintritt von Festmaterialeigenschaften.

Nach den Vorstellungen der Kristallisationstheorie (Metha /4-70/) treiben nadelförmige Etringitkristalle die Zementmatrix auseinander.

4.6 Physikalisch-mechanische Baustoffeigenschaften

Als physikalisch-mechanische Eigenschaften der erhärteten Baustoffe haben die einaxiale und triaxiale Druckfestigkeit, der statische Elastizitätsmodul sowie die Zugfestigkeit eine besondere Relevanz. Des Weiteren wurden Untersuchungen zur Ermittlung der Spaltzugfestigkeit und Messungen zur Bestimmung der Dilatanzgrenze durchgeführt. Die Resultate zur Druck- und Spaltzugfestigkeit sowie zum Elastizitätsmodul dienen insbesondere zur Entwicklung von Materialmodellen, die den Anstieg dieser Festmaterialeigenschaften in Abhängigkeit des Erhärungsgrades beschreiben sollen.

Als wesentliche Befunde der Untersuchungen kann vorweggenommen werden, dass

- die nach den theoretischen Grundlagen, z.B. geochemischen Modellierungen entwickelten Rezepturen Festmaterialeigenschaften im Bereich mariner Evaporitgesteine entwickelten, d.h. Rezepturen gemäß spezifizierten Anforderungen gezielt entworfen werden können,
- die Festmaterialeigenschaften der Einzelkomponenten und deren Mengenverhältnis Rückschlüsse auf die Eigenschaften des Gesamtbaustoffs erlauben und
- Unterschiede in der Erhärtungsgeschwindigkeit der Rezepturen bestanden, wobei Mischungen mit MgSO_4 -wasserfrei im Vergleich zu Kieserit-Baustoffen deutlich schneller erhärten.

4.6.1 Herstellung von Probekörpern

Die Prüfkörpermaße und -geometrien entsprachen DIN EN 12390, Teil 1 /4-71/. Ausschließlich bei Indexuntersuchungen zur Bestimmung der Druckfestigkeit einzelner Rezepturen wurde von den Vorgaben zur Probegröße nach DIN EN 12390, Teil 1 /4-71/ abgewichen, jedoch entsprach auch in diesen Fällen das gewählte Grundmaß der Probekörperform (Würfel, Zylinder, Prisma) mindestens dem dreieinhalbfachen Größtkorn. Darüber hinaus wurden auch bei diesen Prüfkörpern geringerer Größe die zulässigen Abweichungen der Ebenheit der Lasteintragsflächen nicht überschritten und die Anforderungen an die Rechtwinkligkeit der Seitenflächen zur Grundfläche der Probekörper eingehalten.

Bezüglich der Formen musste von DIN EN 12390, Teil 1 /4-71/ abgewichen werden, da die verwendeten Materialien während des Erhärtens eine Volumenvergrößerung aufweisen. Ein Erhärten der Mischungen in kalibrierten Formen aus Stahl oder Hartguss hätte daher zur Folge gehabt, dass die Probekörper nur bei starker mechanischer Einwirkung entschalt werden können. Hierdurch wären Beschädigungen der Probekörper zu befürchten gewesen. Eine plötzliche Entlastung, d.h. Druckabnahme während des Entschalens könnte ferner zu Spannungen und damit zur Rissbildung führen. Zur Herstellung intakter Probekörper wurden daher vier Verfahrensweisen gewählt:

- Herstellung von Zylindern in Formen gemäß DIN EN 12390, /4-71/ wobei die Formen vor dem Füllen eingefettet und mit Moosgummi ausgelegt wurden. Die Moosgummiplatte wurde im Anschluss ebenso mit einem Schalöl bzw. Fett bestrichen (Abbildung 4-37).
- Herstellung von Zylindern in Kunststoffrohren gemäß DIN EN 1451, Teil 1 /4-41/ oder DIN EN 1401, Teil 1 /4-72/ (Abbildung 4-38).
- Herstellung von 150 mm-Würfeln in Kunststoffformen, die in Analogie zu den Zylinder-Hartgussformen mit Moosgummi ausgelegt wurden.
- Herstellung von 150 mm-Würfeln in Styroporformen.

Durch diese Vorgehensweise konnten die Materialien während des Erhärtens expandieren und die Prüfkörper ohne unzulässige mechanische Belastung gewonnen werden. Nahezu sämtliche Baustoffmischungen wurden nach der Befüllung in die Prüfkörperformen verdichtet (vgl. DIN 4235, Teil 1 /4-73/).

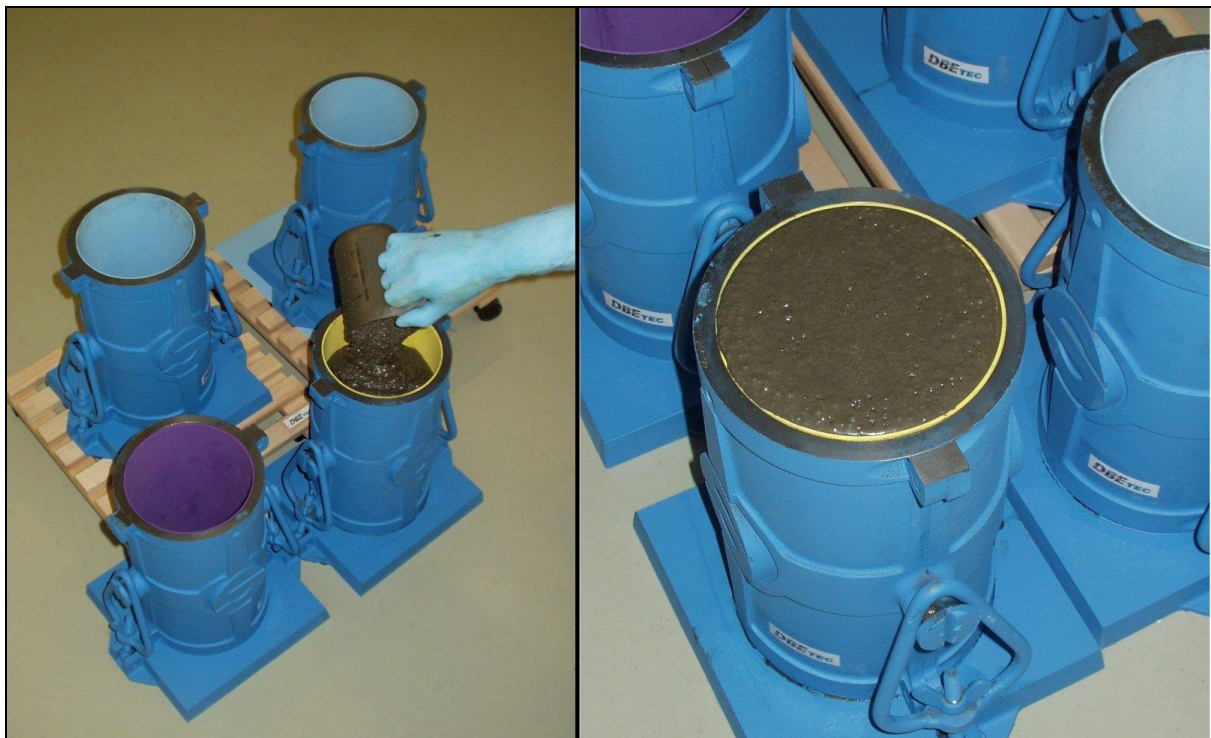


Abbildung 4-37: Herstellung von Probekörpern zur Bestimmung der Festmaterialeigenschaften.

Die Formen haben eine Höhe von 300 mm und einen Durchmesser von 150 mm. Sie werden mit einer Moosgummiplatte ausgelegt, um eine Volumenausdehnung der Mischung beim Erhärten zu ermöglichen und ein Verkleben der Probekörper in der Form zu verhindern. Salzmischung mit MgSO_4 , Auffahrsalz und Tonsuspension.



Abbildung 4-38: Herstellung von Probekörpern zur Bestimmung der einaxialen Druckfestigkeit sowie des statischen Elastizitätsmoduls (Innendurchmesser der Kunststoffrohre 100 mm).

Die Volumenzunahme bzw. der Kristallisationsdruck verursacht jedoch auch während der Erhärtung ein Verkleben von Proben in Prüfkörperformen. Zur Herstellung der Zylinder für die Bestimmungen der Druck- und Zugfestigkeit, des Elastizitätsmoduls sowie der Querkontraktionszahl wurde daher eine Technik zur Herstellung einer ausreichenden Anzahl an Prüfkörpern entwickelt. Die Prüfkörperformen erlauben eine Entspannung (Volumenzunahme) des Baustoffes.

4.6.2 Einaxiale Druckfestigkeit

Die Druckfestigkeit zählt zu den bautechnisch wichtigsten Materialeigenschaften. Sie wird bei den AISKRISTALL-Rezepturen insbesondere von den Festigkeiten der Einzelkomponenten bestimmt. Eine grobe Einschätzung der zu erwartenden Festigkeiten kann daher auf der Grundlage der Härten der verwendeten Evaporitminerale gegeben werden. Magnesiumsulfat-Hydrate haben nach Mohs im Vergleich zu Halit und Sylvinit eine größere Härte, wobei innerhalb der Reihe der Magnesiumsulfat-Hydrate die Festigkeit mit zunehmendem Anteil an Kristallwasser abnimmt. Demnach haben die Mischungen die Kapazität eine im Vergleich zu Steinsalz oder Sylvinit größere Festigkeit zu entwickeln.

Für Steinsalz finden sich in der Literatur Werte zwischen 11 MPa und 48 MPa, wobei häufig die Festigkeit bei zunehmender Korngröße des Halits abnimmt, häufig eine Tendenz zur Abnahme der Festigkeit mit sinkender Teufe und ein Einfluss der Schichtung festzustellen ist. Im Falle von Anhydrit werden Druckfestigkeiten von ca. 80 MPa bis 150 MPa bei massigem Anhydrit angegeben. Carnallit führt meist zu einer Abnahme der Festigkeit. Menzel et al. /4-

74/ geben die axiale Druckfestigkeit von Carnalliten in Abhängigkeit vom Manteldruck an. Die einaxiale Druckfestigkeit beträgt bei Trümmern carnallit mit 65 % Carnallit ca. 12,5 MPa und bei „glasigem“ Carnallit (90 % Carnallit) ca. 8,8 MPa.

Einschränkend ist jedoch zu bemerken, dass – vorausgesetzt die Messungen erfolgen unter identischen Rahmenbedingungen - die Festigkeit neben den Ausgangsstoffen und der Materialrezeptur, die bestimmend für den mineralogischen Stoffbestand des erhärteten Materials sind, vom Korngefüge, den Kornverzahnungen, von den Lagerungsbedingungen und insbesondere vom Lösungs- und Luftporenanteil eines Baustoffes beeinflusst wird. Der Luftporenanteil ist hierbei wiederum vom Grad der Verdichtung abhängig.

Abbildung 4-39 zeigt Untersuchungsergebnisse zur Druck- und Biegezugfestigkeit eines konventionellen Betons in Abhängigkeit des Luftporenanteils. Die Befunde belegen die deutliche Abnahme der Festigkeit bei zunehmendem Luftporenanteil. Abbildung 4-40 verdeutlicht die Veränderung der Festigkeit bei variierendem Verdichtungsgrad. Sie zeigt, dass bei gut fließfähigen Suspensionen weniger Energie benötigt wird, um die Luftporen aus dem frischen Baustoff zu entfernen. Des Weiteren ist ersichtlich, dass bei unverdichteten Suspensionen fließfähiger Konsistenz eine geringe Abnahme der Festigkeit zu erwarten ist als bei steifer Konsistenz. Dies ist auf den bereits ohne Verdichtungseinfluss geringeren Luftporenanteil der fließfähigen Baustoffe zurückzuführen.

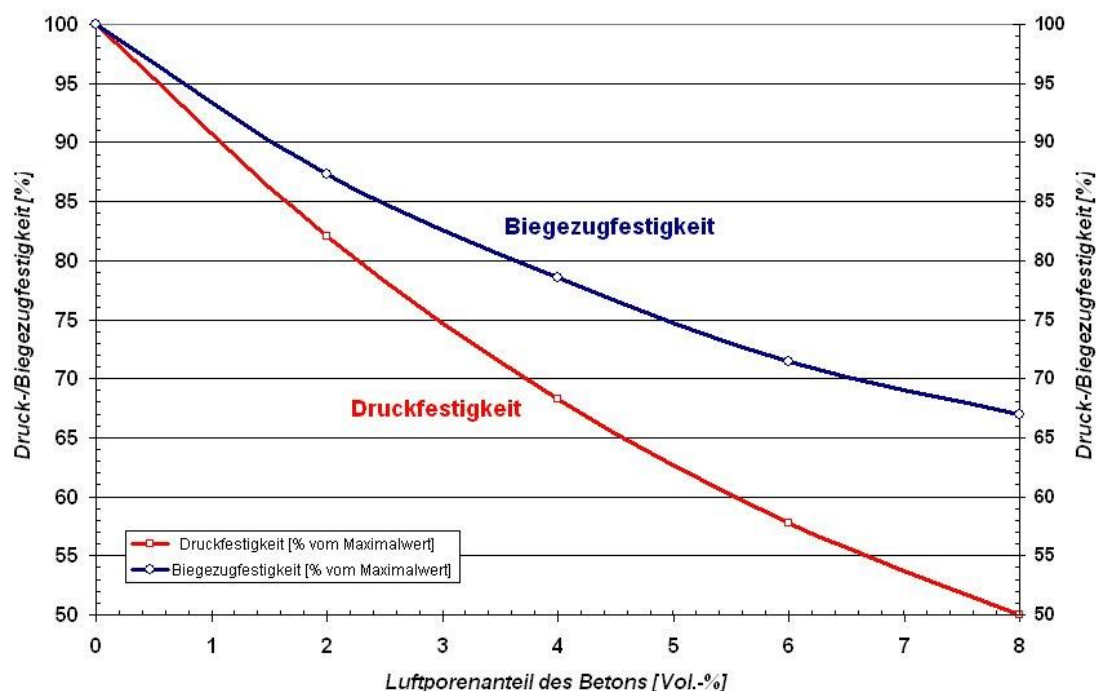


Abbildung 4-39: Verhältnis der Druck- und Biegezugfestigkeit bei variierendem Luftporenanteil zur Druck- bzw. Biegezugfestigkeit bei Probekörpern ohne Luftporen (Beton nach DIN EN 206, Teil 1 /4-19/, mit Kieszuschlag).

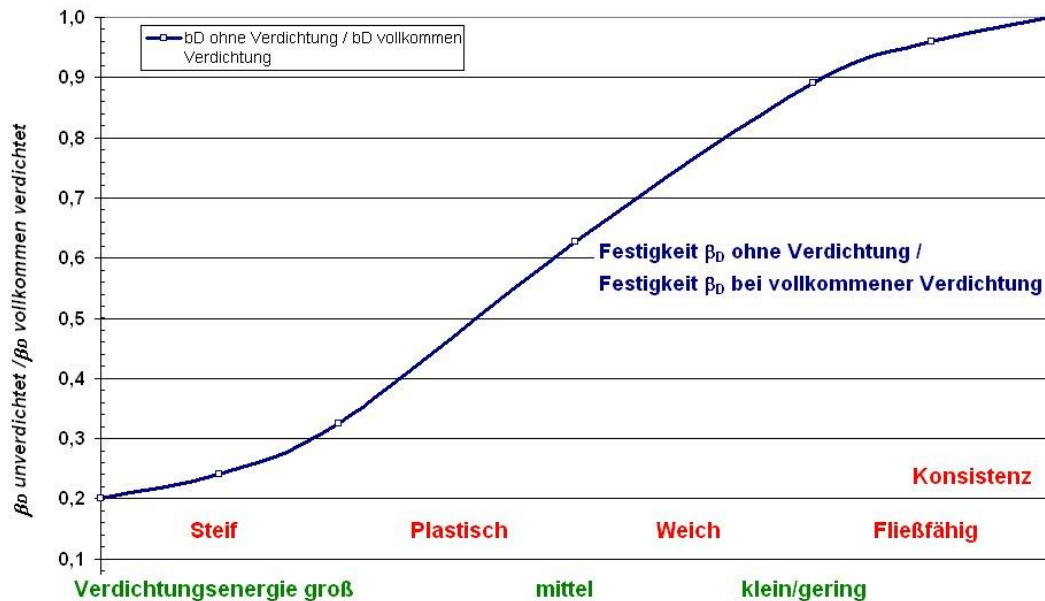


Abbildung 4-40: Abhängigkeit der Energie, die zum Verdichten des frischen Baustoffes erforderlich ist, von der Baustoffkonsistenz sowie Verhältnis der Festigkeit erhärteter Probekörper ohne und nach vollkommener Verdichtung in Abhängigkeit der Baustoffkonsistenz.

Die Festigkeit von Baustoffen wird neben dem Luftporenanteil maßgeblich von der Gesamtporosität beeinflusst. So wird bei Beton der theoretische Zusammenhang zwischen der Zementsteinfestigkeit (f_{cst}) und der Kapillarporosität (p_k) nach Gl. (4.33) angenommen (Feret-Gesetz):

$$f_{\text{cst}} = f_{\text{cst0}} \cdot (1 - p_k)^n, \quad (4.33)$$

mit f_{cst0} Druckfestigkeit des porenfreien Zementsteins von ca. 240 MPa und
 n empirischer Wert (≈ 3).

Da ein Luftporenanteil bei Baustoffen nicht zu vermeiden ist und gegenüber natürlichen Evaporitgesteinen ein höherer Lösungsanteil angenommen werden kann, dürften daher die Festigkeiten der AISKRISTALL-Mischungen niedriger sein als bei Evaporitgesteinen mit vergleichbarem chemisch-mineralogischen Stoffbestand. Im Folgenden werden die Durchführung und die Resultate der Messungen beschrieben.

Ziel war der Untersuchungen war insbesondere,

- ein grundsätzliches Verständnis der Festigkeitsentwicklung der Baustoffe zu erhalten,
- Zusammenhänge zwischen der Rezepturzusammensetzung und Festigkeit zu erkennen,

- Grundlagen zu schaffen, um ein Materialmodell zu entwickeln, das die Abhängigkeit der Festmaterialeigenschaften vom Erhärtungs-/Hydratationsgrad beschreibt und
- Beziehungen zu anderen Materialeigenschaften identifizieren zu können.

Ausreichende rheologische Eigenschaften, wie eine Förderbarkeit in Rohrleitungen und das Erreichen einer Festigkeit im Bereich natürlicher Evaporitgesteinen, waren wesentliche Voraussetzungen, die die Baustoffrezepturen zu erfüllen hatten. Aus diesem Grund bildeten die Druckfestigkeitsprüfungen auch eine wesentliche Grundlage bei der Rezepturentwicklung und bei der Auswahl von Rezepturen für die Untersuchungen weiterer Materialeigenschaften.

Geprüft wurden Zylinder mit einem Verhältnis der Höhe zum Durchmesser von 2,0 in Anlehnung an DIN 1048, Teil 5, Abschnitt 7.2 /4-43/ (vgl. Wischers /4-75/ /4-76/), in Ausnahmefällen Zylinder mit einer Höhe identisch dem Durchmesser sowie Würfel mit einer Kantenlänge von 15 cm. Von sämtlichen Probekörpern wurde die Ausbildung der Bruchflächen begutachtet und mit den Bruchtypen nach DIN EN 12390, Teil 3 /4-77/, verglichen.

Folgende wesentliche Resultate können zusammengefasst werden:

- Auf der Grundlage der theoretischen Zusammenhänge (z.B. Kornaufbau der Rezeptur) und geochemischen Modellierungen können Rezepturen entwickelt werden, die Festigkeiten im Bereich natürlicher Evaporitgesteine erreichen.
- Bei hohem Anteil an Steinsalz stellt ein Wert von ca. 40 MPa die Grenze dar, die von AISKRISTALL-Rezepturen erreicht wird.
- Längere Verarbeitungszeiten – wie die Förderversuche im Rohrviskosimeter – beeinflussen nicht negativ die Festigkeiten der erhärteten Materialien. Beim Referenzmaterial Kieserit scheint vielmehr der Förderprozess einen positiven Einfluss auf die Entwicklung der Festmaterialeigenschaften zu haben.
- Es wurden Bruchtypen der Probekörper festgestellt, die nach DIN EN 12390, Teil 3 /4-77/ als gewöhnlich bezeichnet werden.
- Bei Zylindern scheinen die für Beton bekannten Schlankheitsfaktoren auf AISKRISTALL-Baustoffe übertragbar zu sein.
- Bei hydraulisch abbindenden Baustoffen wird die Gl. (4.34) als Zusammenhang zwischen der Druck- und Zylinderdruckfestigkeit zu Grunde gelegt. Die Gl. (4.34) ist auf die AISKRISTALL-Baustoffe nicht übertragbar, da für Probezylinder mit einem Verhältnis der Höhe zum Durchmesser von 2 zu 1 und Probewürfel vergleichbare Druckfestigkeiten ermittelt wurden.

$$\beta_C = \beta_{W,20cm}/1,18 = \beta_{W,15cm} \cdot 0,95/1,18 = \beta_{W,15cm}/1,24 \quad (4.34)$$

β_C Einaxiale Druckfestigkeit eines Zylinders (Durchmesser 15 cm, Höhe 30 cm)

$\beta_{W,15cm}$ Einaxiale Druckfestigkeit eines Würfels (Kantenlänge 15 cm)

$\beta_{W,20cm}$ Einaxiale Druckfestigkeit eines Würfels (Kantenlänge 20 cm)

- Die Druckfestigkeit in Analogie zu hydraulisch abbindenden Baustoffen als logarithmisch normalverteilt angenommen werden kann.
- Bei Probekörpern die nach dem Entschalen und der Präparation geprüft wurden sowie nach der Bestimmung des statischen Elastizitätsmoduls, konnten keine Unterschiede der Druckfestigkeit festgestellt werden. Dies zeigt, dass die elastische Beanspruchung bei der Messung des Elastizitätsmoduls keinen Einfluss auf die Druckfestigkeit der Materialien hat.
- Die Entwicklung der Druckfestigkeit von Rezepturen mit MgSO_4 ist vergleichbar mit herkömmlichen hydraulisch abbindenden Baustoffen oder Magnesiabindern.

Abbildung 4-41 zeigt die Festigkeitsentwicklung ausgewählter Rezepturen mit Kieserit, die eine Zylinderdruckfestigkeit von etwa 34 MPa erzielen, wobei angenommen werden kann, dass dieser Wert noch nicht die maximale Endfestigkeit der Rezepturen darstellt. Die Bandbreite an Druckfestigkeiten belegt, dass nach einer Erhärtungszeit von 28 Tagen die Rezepturen im Durchschnitt nur ca. 50 % des bestimmten Maximalwertes von 34 MPa erreichen und nach 56 Tagen etwa 65 %.

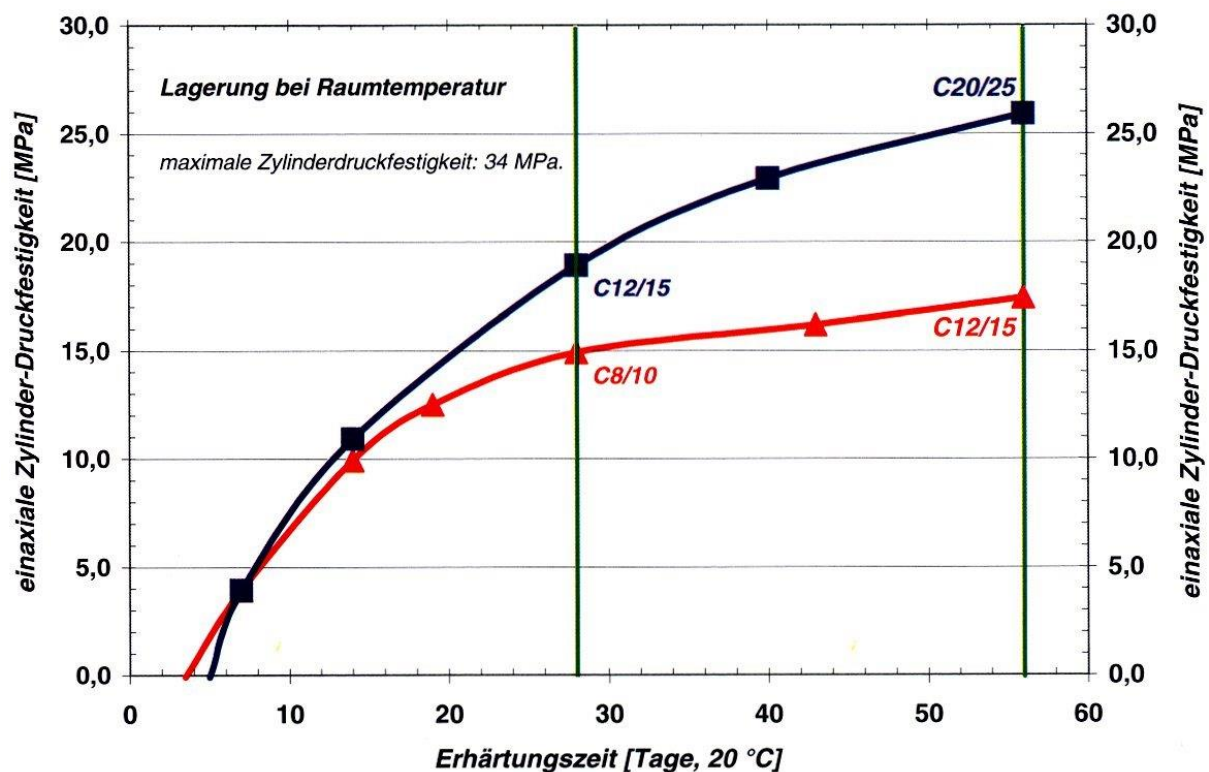


Abbildung 4-41: Bandbreite der ermittelten einaxialen Druckfestigkeiten nach Erhärtungszeiten von 5 bis 56 Tagen bei Baustoffen mit Kieserit.

Betone werden gemäß DIN EN 206, Teil 1 /4-19/ auf der Basis der 28-Tage-Werte nach Klassen der charakteristischen Festigkeit eingeteilt, da diese Werte bereits nahe an der Endfestigkeit der Betone liegen und damit sichere Rückschlüsse zur Endfestigkeit erlauben. Die Betonfestigkeitsklasse gibt damit den charakteristischen Wert (5 %-Fraktilwert) und den Mittelwert der Druckfestigkeit (50 %-Fraktilwert) vor. Zur Beurteilung der Festigkeitsentwicklung dienen ferner die 2-Tage- und 28-Tage-Festigkeit gemäß Tabelle 4-12.

Festigkeitsentwicklung	Schätzwert des Festigkeitsverhältnisses $f_{cm,2} / f_{cm,28}$
Schnell	$\geq 0,5$
Mittel	$\geq 0,3$ bis $< 0,5$
Langsam	$\geq 0,15$ bis $< 0,3$
Sehr langsam	$< 0,15$

Tabelle 4-12: Einteilung der Festigkeitsentwicklung von Beton bei 20°C nach DIN EN 206, Teil 1 /4-19/, Abschnitt 7.2 auf der Grundlage der einaxialen Druckfestigkeit nach 2 ($f_{cm,2}$) und 28 Tagen ($f_{cm,28}$).

Ein Vergleich zur Festlegungen zu Betonen und den Daten der Abbildung 4-41 belegt, dass die Mischungen mit Kieserit im Vergleich zu herkömmlichen Betonen langsamer erhärten und die Anwendung der Tabelle 4-12 (DIN EN 206, Teil 1, /4-19/ Tabelle 12) nur bei Rezepturen mit $MgSO_4$, jedoch nicht bei Mischungen mit Kieserit sinnvoll ist.

Systematische Einzelserien von Druckfestigkeitsbestimmungen ergaben darüber hinaus, dass

- bei einer Abnahme der Korngröße inerter Rezepturbestandteile (Gesteinskörnung) der Anteil an Bindemitteln zu erhöhen ist, damit ein ausreichender Verbund zwischen den Partikeln erzielt werden kann, die nicht an den Erhärtungsreaktionen teilnehmen (Rissbildung in „Inseln“ nicht verkitteter Einzelpartikel),
- optimale Mischungen mit $MgSO_4$ als Kompromiss der Wärmeentwicklung (Reduzierung des Bindemittelanteils) und der gewünschten Festigkeit zu entwickeln sind.
- durch Verwendung feinerer Kornfraktionen von Kieserit gut verarbeitbare Rezepturen mit hohen Endfestigkeiten entwickelt werden können, die deutlich schneller erhärten.

4.6.3 Triaxiale Druckfestigkeit

Triaxialversuche lassen sich in konventionelle und wahre Triaxialversuche einteilen (Haufe /4-78/, Hofstetter & Mang /4-79/). Im ersten Fall kommen Zylinder zur Anwendung, die in axialer Richtung belastet und in Querrichtung durch Flüssigkeitsdruck beaufschlagt werden. Dadurch sind die beiden Hauptspannungskomponenten aus der Querbelastrung jeweils von gleicher Größe, womit sich im Vergleich mit der axialen Hauptspannungskomponente die Unterscheidung in Extensions- ($\sigma_1 > \sigma_2 = \sigma_3$) und Kompressionsversuche ($\sigma_1 = \sigma_2 > \sigma_3$)

ergibt. Im Gegensatz hierzu lassen sich bei wahren Triaxialversuchen alle drei Hauptspannungskomponenten steuern. Bei diesen Versuchen werden nur Probewürfel eingesetzt.

Triaxiale Druckversuche an Betonen (van Mier et al. /4-80/, Mills & Zimmermann /4-81/, Kotsovos & Newman /4-82/, Ottosen /4-83/) ergaben, dass die Probekörper mit steigendem Umschnürungsdruck höhere Festigkeiten entwickeln. Der prinzipielle Spröbruch bei einaxialer Belastung, zurückzuführen auf instabiles Risswachstum, wandelt sich hin zu einem duktilen Versagen unter mäßigem Querdruck, welches hauptsächlich durch ein „Zerquetschen“ der Zementgelmatrix durch die Zuschläge erklärt werden kann (Haufe /4-78/).

Im Folgenden werden triaxiale Druckversuche beschrieben, die das Ziel hatten das Spannungs-/Verformungsverhalten und das Dilatanzverhalten der Salzgemische zu ermitteln. Die Untersuchungen erfolgten in einer Triaxialprüfanlage (Karman-Prinzip) an zylindrischen Probekörpern mit einer Höhe und einem Durchmesser von 100 mm, deren Abbindezeit 56 Tage (Referenzmischung Kieserit) betrug. Die Herstellung der Probekörper erfolgte gemäß Kapitel 4.6.1. Die Zylinder lagerten in Kunststoffzylindern bei Raumtemperatur.

Der Versuchsdurchführung lag die DIN 18137, Teil 2 /4-84/ bzw. die Technische Prüfvorschrift Boden und Fels im Straßenbau, Teil C2 /4-85/ zu Grunde. Die Messungen erfolgten bei einer Lastzunahme von 2,5 MPa pro Minute und bei Manteldrücken von 2,1 MPa, 4,9 MPa und 10,3 MPa.

Die Zylinder wurden nach dem Einbau in die Triaxialzelle hydrostatisch, bis zur Höhe des jeweiligen Manteldrucks (σ_3) belastet (Kompaktions- oder Temperierphase). Ausgehend von diesem Spannungsniveau ($\sigma_1 = \sigma_3$) und der Ursprungsverformung ($\varepsilon_1 = 0$) wurden die Prüfkörper mit den angegebenen Raten verformt. Bei jeweils konstantem Manteldruck wurde die Axialkraft in Wegregelung bis zum Bruch gesteigert. Die Längenänderung der Zylinder wurde mit Wegaufnehmern bestimmt. Während der mechanischen Beanspruchung wurde die Volumenänderung der Probekörper mit Hilfe der Messung der Öl-Volumenänderung in der Triaxialzelle gemessen.

Die Bestimmung der Dilatanzfestigkeit erfolgte als diejenige Deviatorspannung, bei der mit zunehmender Axialverformung die Volumenverformung ein Minimum aufweist, d.h. eine Volumenzunahme des Prüfkörpers einsetzt. Je größer die Volumendilatanz, desto größer ist die schädigungsbedingte Auflockerung des Materials. Ergänzende Untersuchungen erfolgten an Probekörpern der Referenzmischung MgSO_4 ohne das Aufbringen eines Manteldruckes (σ_1). Diese Probekörper wurden ebenso gemäß Kapitel 4.6.1 hergestellt, verdichtet und lagerten 28 Tage bei Raumtemperatur. Die Probekörper der Referenzmischung Kieserit kamen im Durchschnitt auf eine Dichte von 2.060 kg/m^3 und die Probekörper der Referenzmischung MgSO_4 auf 1.980 kg/m^3 . Diese Werte liegen bei der Referenzmischung Kieserit geringfügig über den theoretischen Werten und im Falle der Referenzmischung MgSO_4 geringfügig niedriger. Die Messresultate sind aufgeführt in Tabelle 4-13 und dargestellt in Abbildung 4-42.

Mantel- druck σ_3 [MPa]	$\varepsilon_{1,DIL}$	Radial- verform. [$\cdot 10^{-3}$]	$\varepsilon_{V,DIL}$	$\sigma_{1,DIL}$ [MPa]	$\varepsilon_{1,MAX}$	Radial- verform. [$\cdot 10^{-3}$]	$\varepsilon_{V,MAX}$	$\sigma_{1,MAX}$ [MPa]
Referenzmischung $MgSO_4$								
0,00	-4,081	+1,2924	-1,5055	25,16	-6,576	3,1681	-0,2712	28,41
	-5,298	+1,5687	-2,1752	27,10	-8,146	3,9317	-0,3317	31,54
Referenzmischung Kieserit								
2,06	-5,811	+1,3596	-3,1052	27,56	-9,614	3,9207	-1,8324	30,81
4,83	-6,574	+1,5947	-3,4026	35,99	-35,225	23,0360	+9,7360	48,15
10,29	-21,782	+7,3120	-7,4247	55,57	-52,580	28,9250	-3,0195	60,88

Tabelle 4-13: Resultate zum Festigkeits- und Dilatanzverhalten der Referenzmischungen $MgSO_4$ und Kieserit nach Untersuchungen in der Triaxialzelle.
Im Volumenminimum vorliegende Axialverformung ($\varepsilon_{1,DIL}$), Radialverformung, Volumenabnahme ($\varepsilon_{V,DIL}$) und Axialspannung ($\sigma_{1,DIL}$); im Bruch- bzw. Versagenszustand vorliegende Axialverformung ($\varepsilon_{1,MAX}$), Radialverformung, Volumenveränderung ($\varepsilon_{V,MAX}$) und Axialspannung ($\sigma_{1,MAX}$).

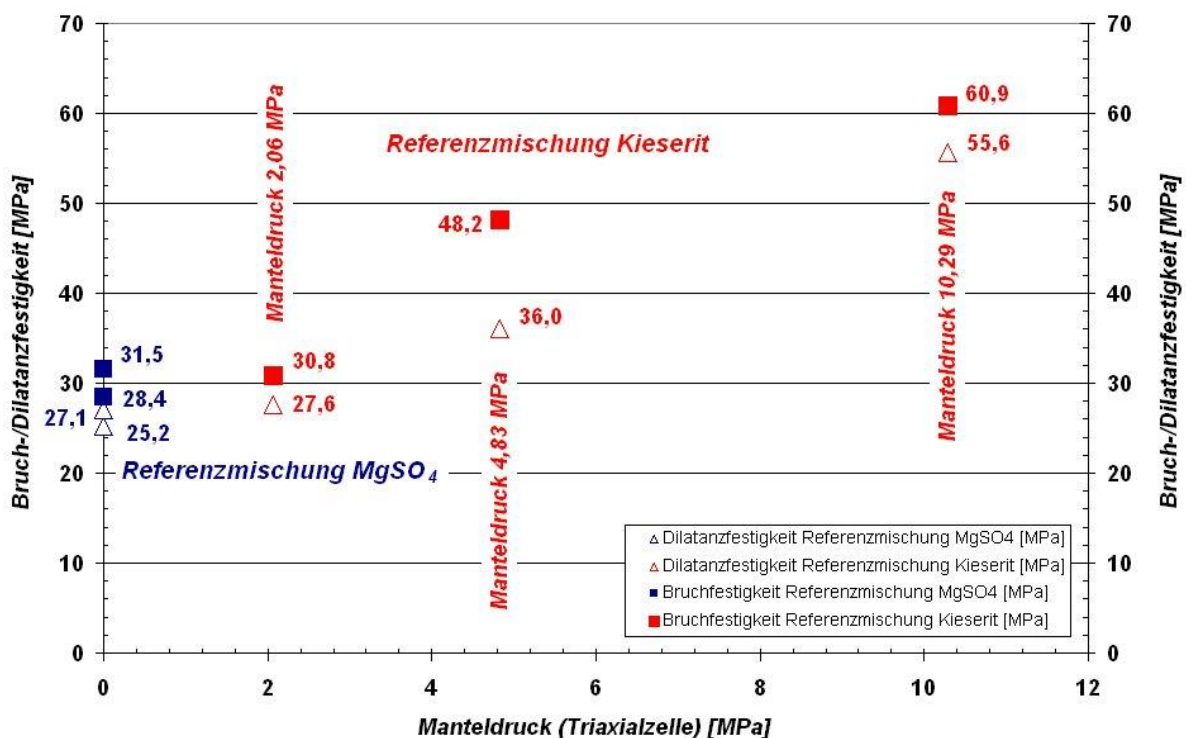


Abbildung 4-42: Festigkeits- und Dilatanzverhalten der Probekörper in Abhängigkeit des Manteldruckes. Messwerte der Referenzmischung $MgSO_4$ ($\sigma_3 = 0$) sind blau dargestellt und der Referenzmischung Kieserit rot.

Die Messresultate zeigen, dass

- die die Veränderungen der Axial- und Radialverformung sowie des Volumens bei Auftreten von Dilatanz,
- die Veränderung der Axialverformung beim Bruch der Probekörper sowie
- die Dilatanz- und Bruchfestigkeit mit zunehmendem Manteldruck ansteigen sowie
- bei sämtlichen Probekörpern ein signifikanter Unterschied zwischen der Dilatanz- und Bruchfestigkeit besteht.

Basierend auf den Angaben zum Manteldruck und der Axialspannungen wurden die entsprechenden Oktaederspannungen (τ) und die mittleren Spannungen (σ) nach Gl. (4.35) und Gl. (4.36) für die Bruchfestigkeit (triaxiale Druckfestigkeit) und die Dilatanzfestigkeit (Dilatanzgrenze) berechnet. Die Resultate enthält Tabelle 4-14; ihre graphische Darstellung die Abbildung 4-43.

$$\tau = \frac{1}{3} \cdot [(\sigma_1 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2]^{0,5} = \left(\frac{2}{9}\right)^{0,5} \cdot (\sigma_1 - \sigma_3) \quad (4.35)$$

$$\sigma = \frac{1}{3} \cdot (\sigma_1 + \sigma_3 \cdot 2) = (\sigma_1 - \sigma_3) / 3 + \sigma_3 \quad (4.36)$$

Manteldruck	Dilatanzfestigkeit			Triaxiale Bruchfestigkeit		
	$\sigma_{1,DIL}$	τ_{DIL}	σ_{DIL}	$\sigma_{1,MAX}$	τ_{MAX}	σ_{MAX}
[MPa, N/mm ²]						
<i>Referenzmischung MgSO₄</i>						
0,0	25,16	11,86	8,39	28,41	13,39	9,47
	27,10	12,78	9,03	31,54	14,87	10,51
<i>Referenzmischung Kieserit</i>						
2,06	27,56	12,02	10,56	30,81	13,55	11,64
4,83	35,99	14,69	15,22	48,15	20,42	19,27
10,29	55,57	21,35	25,38	60,88	23,85	27,15

Tabelle 4-14: Manteldruck (σ_3), Axialspannung im Volumenminium (Dilatanzfestigkeit) und im Bruchzustand (Bruchfestigkeit) sowie berechnete Oktaederspannungen und mittlere Spannungen der Probekörper (Referenzmischung MgSO₄ und Kieserit).

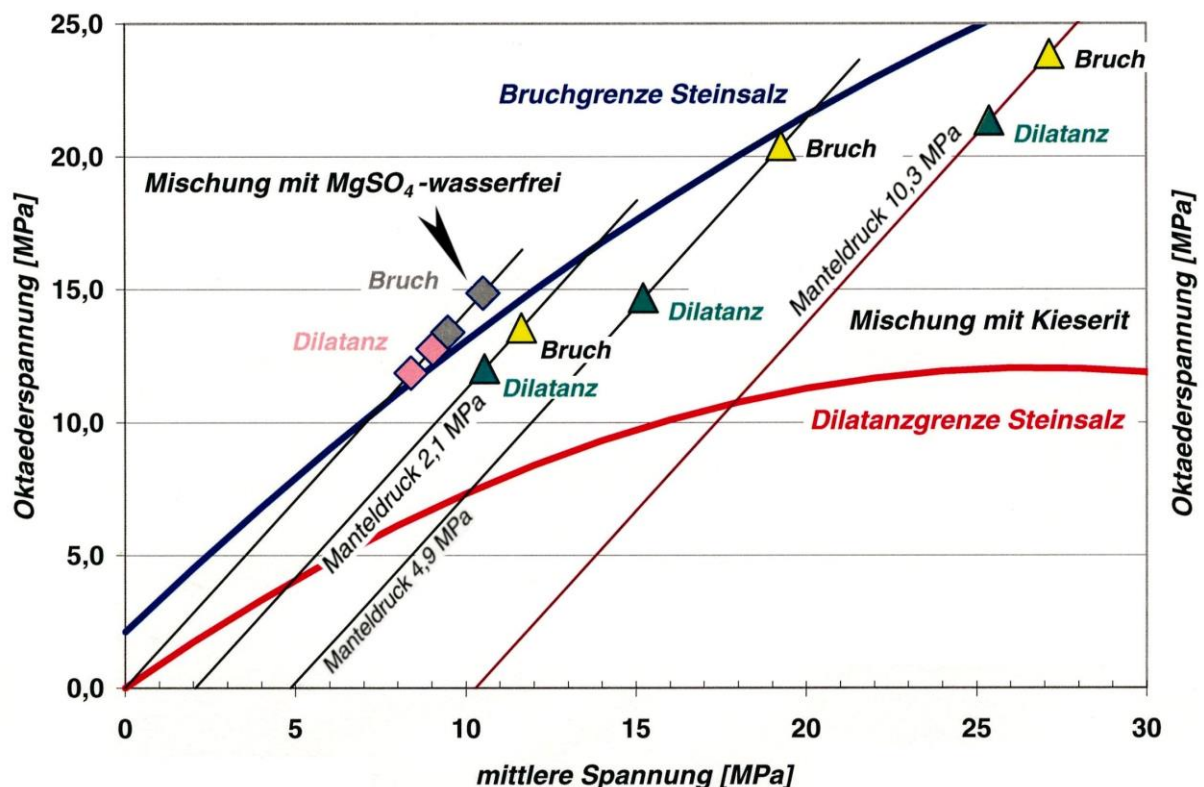


Abbildung 4-43: Abhängigkeit der Oktaederspannung im Bruchzustand und im Volumenminium (Dilatanzgrenze) von der mittleren Spannung bei den untersuchten Probekörpern sowie von Steinsalz (vgl. Cristescu & Hunsche /4-86/ Eicke-meier et al. /4-87/, Müller-Hoeppel /4-88/).

Die berechneten Werte ergeben, dass

- bei beiden Referenzmischungen im Vergleich zu Steinsalz der Bruch eher auf die Dilatanz folgt,
- die Bruch- und Dilatanzgrenze der Referenzmischung MgSO_4 ähnlich ist der Bruchgrenze von Steinsalz,
- bei der Referenzmischung Kieserit die ermittelten Bruch- und Dilatanzgrenzen unabhängig vom Manteldruck im Dilatanzfeld von Steinsalz liegen
- bei ansteigendem Manteldruck und damit wachsender mittlerer Spannung die aufnehmbare Oktaederspannung zunimmt und
- auch bei hohen Manteldrücken noch eine Dilatanzgrenze bestimmt werden kann.

4.6.4 Einaxiale bzw. zentrische Zugfestigkeit

Die Rissempfindlichkeit von Baukörpern ist im Wesentlichen abhängig von der Zugfestigkeit des Baustoffes zum Zeitpunkt der Zugbeanspruchung, die aus Last- oder thermischen Beanspruchungen resultieren kann (vgl. Rostásy & Ranisch /4-89/). In Anlehnung an Eurocode 2 können die Werte der Zugfestigkeit bei hydraulisch abbindenden Baustoffen aus Gl. (4.37) ermittelt werden:

$$\text{cal } \beta_Z = 0,7 \cdot 0,30 \cdot \beta_{ck}^{2/3} [\text{MPa}] \quad (4.37)$$

Hierbei sind:

- cal β_Z rechnerische Längszugfestigkeit als 5 % Quantil
 (unterer Grenzwert der charakteristischen Zugfestigkeit β_{ctk})
- β_{ck} charakteristische Zylinderdruckfestigkeit des Betons
 (z.B. 30 MPa für Betonfestigkeitsklasse C30/37).

Versuchstechnisch ist das Messen der zentrischen Zugfestigkeit aufwendig, da das Aufbringen der Zugkraft schwierig ist. Häufig werden zur Prüfung Probekörper eingesetzt, deren Geometrie von der DIN EN 12390, Teil 1 /4-71/ abweicht, beispielsweise axialsymmetrische knochenartig verjüngte oder gekerbte Probekörper, wodurch der Vergleich von Literaturwerten zur Zugfestigkeit erschwert wird. Die hier verwendeten Probekörper waren Zylinder mit einer Länge von 280 mm. Zwei Herstellungsverfahren sind zu unterscheiden:

- Die Suspension wurde in Kunststoffröhren mit einem Innendurchmesser von 80 mm gefüllt und die Probekörper nach dem Entschalen und dem Bearbeiten der Endflächen mit Bohrungen versehen. In diesen Bohrungen wurden Schrauben eingeklebt, mit denen beidseitig Lastaufnahmeplatten fixiert wurden.
- Die Suspension wurde in Kunststoffröhren mit einem Innendurchmesser von 100 mm gefüllt. In die untere Öffnung des Rohres wurde vor dem Füllen mit Suspension eine Lastaufnahmeplatte mit Schrauben eingesetzt und der Zwischenraum zum Kunststoffrohr versiegelt, damit keine Anmischlösung ausfließen kann. Nach dem Füllen des Rohres

wurde in die obere Öffnung ebenso eine Lastaufnahmeplatte mit Schrauben eingesetzt und der Probekörper luftdicht versiegelt.

Die Prüfung der Probekörper erfolgte gemäß Heft 422 des DAfStb /4-90/. Häufig wurde jedoch festgestellt, dass die Probekörper im Bereich der Schraubverbindungen zu den Lastaufnahmeflächen brachen. Die Bruchflächen entwickelten sich ausschließlich an Korngrenzen. Darüber hinaus war die Präparation der Probekörper bei beiden Verfahren sehr aufwendig. Da die einaxiale Zugfestigkeit im Vergleich zu den anderen Festmaterialeigenschaften niedrig ist, in der Literatur teilweise größere Unsicherheiten bei der Bestimmung beschrieben werden, wurde auf die Durchführung umfangreicherer Messserien verzichtet und alternativ die Spaltzugfestigkeit bestimmt. Ein weiterer wesentlicher Vorteil der Spaltzugfestigkeit ist, dass die DIN EN 206, Teil 1 /4-19/ (Abschnitt 8.2.2.3) Konformitätskriterien für diese Materialeigenschaft bei der Produktion von Betonen festlegt.

Da nahezu ausschließlich Probekörper der Referenzmischungen MgSO_4 und Kieserit geprüft wurden, flossen die Resultate in die Entwicklung der „Hydratationsmodelle“ (Materialmodelle) für diese Rezepturen ein und werden im Band 2 beschrieben.

4.6.5 Spaltzugfestigkeit

Die Spaltzugfestigkeit wurde an Zylindern mit einem Durchmesser von 100 mm, 110 mm oder 150 mm bestimmt. Um Rückschlüsse auf die Entwicklung der Spaltzugfestigkeit in Abhängigkeit des Erhärungsgrades zu erhalten, erfolgten die Prüfungen nach unterschiedlichen Lagerungszeiten der Probekörper. Des Weiteren wurden die Probekörper bei unterschiedlichen Temperaturen gelagert.

Die Prüfungen erfolgten bei Rezepturen mit Kieserit gemäß DIN 1048, Teil 5 /4-91/ und bei Mischungen mit MgSO_4 -wasserfrei nach einer Arbeitsvorschrift der Deutschen Gesellschaft für Erd- und Grundbau /4-92/ (vgl. DIN EN 12390, Teil 6 /4-93/). Bei beiden Verfahren werden die Zylinder entlang zweier gegenüberliegender Mantellinien der Zylinderoberfläche mit einer Druckkraft beansprucht. Dadurch wird im Zylinder ein zweiachsiger Spannungszustand erzeugt mit Druckspannungen in Richtung der Linienbelastung und Zugspannungen rechtwinklig dazu. Da die Zugfestigkeit eines Probekörpers wesentlich kleiner als seine Druckspannung ist, bewirkt die Zugspannung ein Aufspalten des Zylinders.

Nach DIN 1048, Teil 5 /4-91/ (vgl. Reinhardt /4-94/), ist die Zugspannung während der Prüfung um $0,05 \text{ N/mm}^2$ pro Sekunde (MPa/s) zu erhöhen. Das Verhältnis der Länge zum Durchmesser der Probekörper soll 2:1 betragen. Die Deutsche Gesellschaft für Erd- und Grundbau /4-92/ fordert dagegen

- ein Verhältnis von Länge zu Durchmesser der Probekörper von $0,5 \leq l/d \leq 1,0$. So wird die Einspannung der Probekörper an den Belastungsstreifen verringert.
- das Bestimmen der Bruchlast bei der Bildung des ersten diametralen Längsrisses,
- das Einstellen der Belastungsgeschwindigkeit entsprechend einer Versuchsdauer von ca. 5 Minuten (Dauer bis zum Auftreten der Bruchlast). Bei einer Spaltzugfestigkeit von 2 N/mm² wäre eine Belastungsrate von 0,0067 N/mm² pro Sekunde zu wählen. Die Belastungsrate ist somit geringer als in DIN 1048-5 /4-91/.

Aufgrund der unterschiedlichen Prüfbedingungen sollten die Messresultate bei der Durchführung gemäß DIN 1048, Teil 5 /4-91/ höher sein als nach den Vorgaben der Deutschen Gesellschaft für Erd- und Grundbau /4-92/. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die eingesetzten Prüfkörper ein Verhältnis von Länge zu Durchmesser von 1,25 bis 1,30 : 1,10 hatten. Stets ist die Spaltzugfestigkeit aufgrund der auftretenden Spannungszustände etwas höher als die zentrische Zugfestigkeit. Bei Betonen darf Beziehung gemäß Gl. (4.38) zwischen zentrischer Zugfestigkeit f_{ctm} und Spaltzugfestigkeit $f_{ct,sp}$ unterstellt werden:

$$f_{ctm} = 0,9 \cdot f_{ct,sp} \quad (4.38)$$

Grübl et al. (2001: 564) geben für Leicht- und Normalbetone Gl. (4.39) an.

$$f_{(SZ),28} = c_{SZ} \cdot (f_{c,28})^{2/3} \text{ bzw. } f_{(SZ),1500} = c_{SZ} \cdot (f_{c,1500})^{2/3} \quad (4.39)$$

Wobei $f_{(SZ),28}$ die Spaltzugfestigkeit und $f_{c,28}$ die Würfeldruckfestigkeit (10 cm) im Alter von 28 Tagen ist, $f_{(SZ),1500}$ die Spaltzugfestigkeit und $f_{c,1500}$ die Grenzdruckfestigkeit bei Normalbetonen im Alter von 1.500 Tagen. Im Falle der Würfeldruckfestigkeit liegt der Faktor c_{SZ} bei ca. 0,22 und bei der Grenzdruckfestigkeit sowohl bei Leicht- als auch bei Normalbetonen zwischen 0,22 und 0,33.

Bei den dargestellten Beziehungen ist zu berücksichtigen, dass das Verhältnis der zentrischen Zugfestigkeit oder Druckfestigkeit zur Spaltzugfestigkeit auch abhängig ist vom Erhärtungs- bzw. Hydratationsgrad des Baustoffes. So sollte sich die Spaltzugfestigkeit in Abhängigkeit des Erhärtungsgrades schneller entwickeln als die Druckfestigkeit. Demnach ist das Ansetzen eines konstanten Proportionalitätsfaktors stets mit Unsicherheiten behaftet.

Das Aufbringen der Last erfolgte, nachdem durch langsames Anfahren die Druckplatten, die Lastverteilungsstreifen und der Prüfkörper gleichmäßig aneinander anlagen. Probekörper der Referenzmischung Kieserit ergaben Spaltzugfestigkeiten von 0,3 bis 1,7 MPa. Die Spaltzugfestigkeiten stiegen bei identischer Lagerungstemperatur mit zunehmendem Alter an, bis schließlich ein Plateau der Messwerte erreicht wurde. Probekörper, die bei ca. 5°C, bei 30°C oder bei 37°C lagerten, kamen im Vergleich zu den Probekörpern, die bei Raumtemperatur lagerten bei vergleichbarer Lagerungsdauer auf geringere Werte.

Probekörper der Referenzmischung MgSO_4 kamen auf Spaltzugfestigkeiten bis 4,0 MPa, wobei auch in diesem Fall in Analogie zu konventionellen Baustoffen ein Anstieg der Festigkeiten mit der Lagerungsdauer festzustellen war. Für Betone liegt die Spaltzugfestigkeit zwischen 2 und 6 MPa. Für Staßfurt-Steinsalz wurden Werte von ca. 1,8 MPa bis 2,4 MPa publiziert (z.B. Menzel & Schreiner /4-95/).

Die Messwerte zur Spaltzugfestigkeit dienten zur Entwicklung eines Materialmodells, das die Kopplung der Festmaterialeigenschaften und der Temperatur- bzw. Wärmeentwicklung beim Erhärten beschreibt. Eine detailliertere Darstellung der Befunde findet sich daher im Band 2.

Die Probekörper wurden nach der Prüfung visuell bemustert, um die Homogenität des Materials zu prüfen. Probekörper der Referenzmischung Kieserit zeigt die Abbildung 4-44.



Abbildung 4-44: Probezylinder der Referenzmischung Kieserit im Anschluss der Prüfung der Spaltzugfestigkeit (Durchmesser 100 mm, Höhe 200 mm).

Zur Abhängigkeit der Spaltzugfestigkeit von der zentrischen Zugfestigkeit erfolgten keine systematischen Untersuchungen. Die Übertragbarkeit ist fragwürdig, da ein unterschiedliches Materialverhalten von Betonen und Salzgemengen, insbesondere bezogen auf das Kriech- und Kompaktionsverhalten vermutet wird. Einzelmesswerte weisen jedoch darauf hin, dass die für Betone entwickelte Beziehung weitestgehend auf die erhärteten Salzgemenge übertragbar ist.

4.6.6 Statischer Elastizitätsmodul

Bei kurzzeitiger Belastung und niedrigen Spannungen kann bei Baustoffen der Zusammenhang zwischen Spannungen und Dehnungen näherungsweise durch das Hookesche Gesetz beschrieben werden. Der Elastizitätsmodul ist ein Maß für das elastische Verhalten bei Druck- oder Zugbeanspruchung und gibt beim einachsigen Spannungszustand das Verhältnis der wirkenden Spannung σ zur zugehörigen elastischen Verformung ε an.

$$E = \sigma / \varepsilon \quad (4.40)$$

Als Elastizitätsmodul wird dabei die Neigung der Spannungs-Dehnungslinie, definiert als Tangenten- oder Sekantenmodul verwendet. Bei hydraulisch abbindenden Baustoffen kann der Elastizitätsmodul als Tangentenmodul aus der Druckfestigkeit nach Gl. (4.41) abgeschätzt werden:

$$E_C = \alpha_E \cdot E_{CO} \cdot (f_{cm} / f_{cmo})^{1/3} \quad (4.41)$$

mit E_{CO} einem Grundwert mit $2,15 \cdot 10^4$ MPa,
 f_{cm} der mittleren Druckfestigkeit,
 f_{cmo} einem Rechenwert von 10 MPa und
 α_E einem Beiwert, der von der Gesteinskörnung abhängig ist (z.B. 1,2 bei dichtem Kalkstein und 1,0 bei Quarz).

Im Eurocode 2 (EC2) wird für die Berechnung des Mittelwertes des Sekantenmoduls aus der mittleren Betondruckfestigkeit f_{cm} ein ähnlicher Zusammenhang angegeben:

$$E_C = \alpha_E \cdot 9,5 \cdot 10^3 \cdot f_{cm}^{1/3} \quad (4.42)$$

Interessant zur Beurteilung des Elastizitätsmoduls von AISKRISTALL-Baustoffen ist ebenso der von Grübl et al. /4-22/ aufgeführte Zusammenhang nach Gl. (4.43), der für Leichtbetone einen Anhaltspunkt geben soll:

$$E_{LC} = 0,04 \cdot (\rho_{LC}^3 \cdot f_{LC})^{0,5} \quad (4.43)$$

Gl. (4.43) nimmt an, dass die Rohdichte der Baustoffkomponenten und damit die Festmaterieldichte des Baustoffs positiv mit dem Elastizitätsmodul korreliert und die Dichte reduzierende Luftporen den Elastizitätsmodul reduzieren.

Gewöhnliche Betone kommen auf Dichten von ca. 2.300 bis 2.450 kg/m³, während AISKRISTALL-Baustoffe aufgrund der geringen Dichte von Evaporitmineralen nur Werte um rund 2.000 kg/m³ erreichen. Setzt man diese Werte in Gl. (4.43) ein, so ergeben sich bei einer Druckfestigkeit von 20 MPa für die Baustoffe mit hohem Salzanteil Werte um 16.000 MPa, während für Betone Werte von ca. 19.750 MPa bis 21.700 MPa berechnet werden.

Da die Spannungs-Dehnungslinien von Baustoffen gekrümmt sind, ist der Sekantenmodul niedriger als der Tangentenmodul im Ursprung der Spannungs-Dehnungslinie. Zwischen dem Tangenten- bzw. Ursprungsmodul E_0 und dem Sekantenmodul E_s kann für Beton die Beziehung gemäß Gl. (4.44) angenommen werden (vgl. Rostásy /4-96/):

$$E_s \approx 1,25 \cdot E_0 - 19.000 \quad (4.44)$$

Üblicherweise ist ein hoher Elastizitätsmodul des Betons erwünscht. Bei druckbeanspruchten Konstruktionen soll die Verformung möglichst gering sein. Das ist bei einem hohen Elastizitätsmodul der Fall. Bei zugbeanspruchten Bauteilen sollte der Elastizitätsmodul jedoch klein sein. Damit würden bei Zugbeanspruchung durch Zwang geringere Zugspannungen entstehen. Beides lässt sich nicht erreichen, da der Elastizitätsmodul für Zug- und Druckbeanspruchung im Bereich der Gebrauchsspannungen praktisch gleich groß ist.

Der statische Elastizitätsmodul kann an Probezylindern in einaxialen Druckmessungen nach

- der Empfehlung Nr. 1 des Arbeitskreises „Versuchstechnik Fels“ der Deutschen Gesellschaft für Geotechnik /4-97/,
- nach ASTM C469 /4-98/ (Spannungsbereich 0 MPa bis ca. 40 % der Druckfestigkeit) oder
- nach DIN 1048, Teil 5 /4-91/ (Spannungsbereich 0,5 MPa bis ca. 33 % der Druckfestigkeit)

bestimmt werden.

Nach DIN 1048, Teil 5 /4-91/ und nach ASTM C469 /4-98/ wird der statische Druck-Elastizitätsmodul als Sekantenmodul aus den Dehnungen ermittelt, die bei Erreichen der oberen und der unteren Spannungsgrenze auftreten. Die Messungen erfolgten nahezu ausschließlich nach DIN 1048, Teil 5 /4-91/ an Probekörpern der Referenzmischungen Kieserit und $MgSO_4$ und dienten als Basis zur Entwicklung eines Modells, das die Entwicklung der Festmaterialeigenschaften in Abhängigkeit des Erhärungsgrades beschreibt. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperaturen, da im zu erwartenden Temperaturbereich eine vernachlässigbare Abhängigkeit des statischen Elastizitätsmoduls von der Temperatur erwartet wird /4-99/. Da die im Rahmen der Bestimmungen erzielten Messwerte neben der Elastizität weitere Rückschlüsse auf das Materialverhalten ermöglichen, wird im folgenden das Messverfahren und anschließend eine detaillierte Auswertung der Messdaten vorgestellt.

Abbildung 4-45 zeigt den Aufbau und die Belastungsabfolge für die Bestimmung des statischen Elastizitätsmoduls nach DIN 1048 Teil 5 /4-91/.

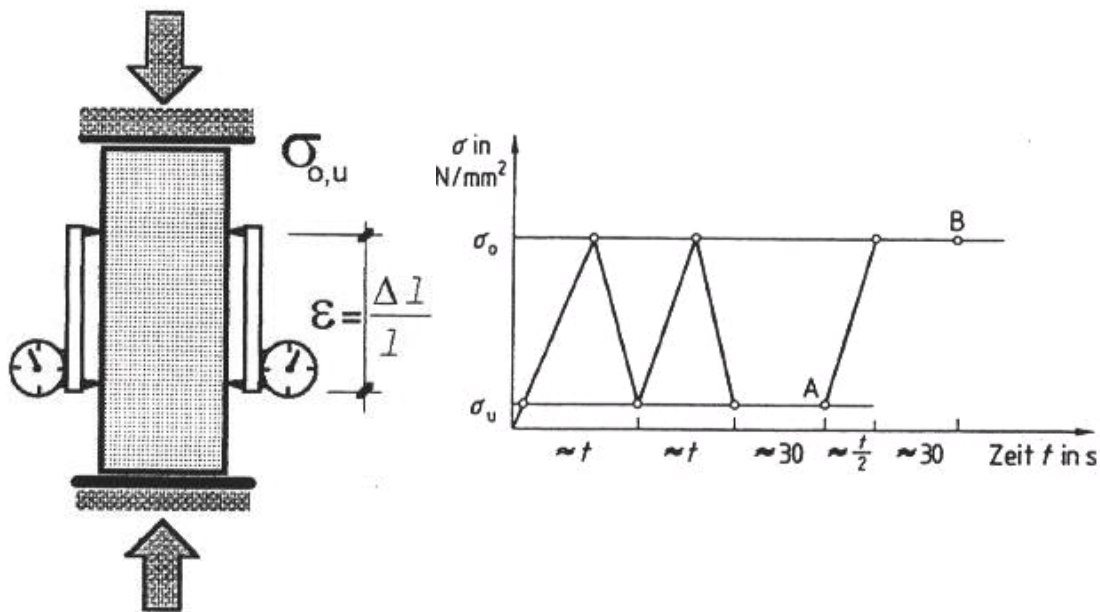


Abbildung 4-45: Versuchsaufbau zur Bestimmung des statischen Druckelastizitätsmoduls nach DIN 1048, Teil 5 /4-91/ (links) sowie Belastungsabfolge (rechts); σ_u : untere Spannungsgrenze 0,5 MPa, σ_o : obere Spannungsgrenze 33 % der einaxialen Druckfestigkeit).

Nach Abbildung 4-45 besteht die Messung aus der Abfolge mehrerer Be- und Entlastungszyklen und eine abschließenden Belastungsphase. Der Elastizitätsmodul nach DIN 1048, Teil 5 /4-91/ ist der anhand der Dehnungen $\varepsilon_{o,B}$ und $\varepsilon_{u,A}$ in den Punkten A und B ermittelte Wert (Gl. 4.45):

$$E = \frac{\sigma_o - \sigma_u}{\varepsilon_{o,B} - \varepsilon_{u,A}} \quad (4.45)$$

Ausgewertet wurden die Resultate des 1., 2. und 3. Belastungszyklus sowie der statische Elastizitätsmodul nach DIN 1048, Teil 5 /4-91/, der die abschließende Belastungsphase einschließt (vgl. Abbildung 4-46).

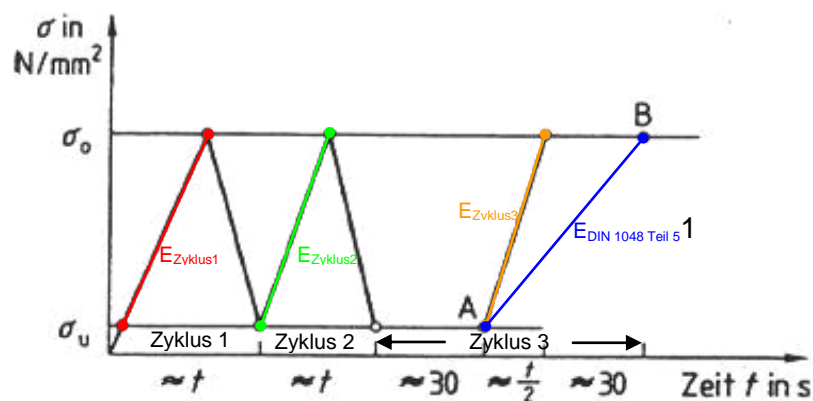


Abbildung 4-46: Darstellung der ausgewerteten Belastungszyklen zwischen der unteren und oberen Spannungsgrenze (σ_u , σ_o).

Zur Bestimmung des statischen Elastizitätsmoduls nach DIN 1048, Teil 5 /4-91/ werden die Verformungen in den Punkten A und B verwendet.

Die Auswertung der einzelnen Belastungszyklen ergab, dass im Vergleich zum Elastizitätsmodul nach DIN 1048, Teil 5 /4-91/ für den 1. Belastungszyklus im Durchschnitt geringfügig niedrigere Werte und für den 2. und 3. Belastungszyklus deutlich höhere Werte zu verzeichnen sind. Bei einer Normierung auf den Elastizitätsmodul nach DIN 1048, Teil 5 /4-91/ erhält man im Durchschnitt 98 % (1. Zyklus) bzw. 124 % (2. Zyklus) und 122 % (3. Zyklus). In Tabelle 4-15 sind beispielhaft Daten für junge Probekörper zusammengefasst.

Lagerungs- dauer temperatur		Einaxiale Druckfestigkeit	Statischer Elastizitätsmodul [GPa]			
[Tage]	[°C]		1. Zyklus	2. Zyklus	3. Zyklus	DIN 1048
8	30	2,83	4,17	5,76	5,70	4,29
21	30	7,58	9,33	11,41	11,42	10,21
8	20	6,06	4,81	6,20	6,42	5,36
20	20	13,49	13,76	15,35	15,31	14,60
9	5	2,22	3,75	4,68	4,39	3,08
14	5	4,12	3,43	4,44	4,36	3,34
21	5	7,83	7,62	9,53	9,50	8,42

Tabelle 4-15: Lagerungsdauer und -temperatur, Druckfestigkeit und statische Elastizitätsmoduli getrennt nach den 1., 2. und 3. Be- und Entlastungszyklen sowie nach DIN 1048, Teil 5 /4-91/ von Probekörpern der Referenzmischung Kieserit.

Offensichtlich ist, dass in den Probekörpern Kriechprozesse stattfinden, die den statischen Elastizitätsmodul des Materials beeinflussen. In Tabelle 4-16 sind an jungen Probekörpern der Referenzmischung Kieserit ermittelte Kriechverformungen bei Erreichen der unteren und der oberen Spannung im dritten Belastungszyklus angegeben (vgl. Tabelle 4-15).

Lagerungs-		Kriechverformung		Prüfspannung	
dauer	temperatur	$\varepsilon(\sigma_o)$	$\varepsilon(\sigma_u)$	σ_o	σ_u
[Tage]	[°C]	[mm/m]	[mm/m]	[MPa]	[MPa]
8	30	0,0449	-0,0028	1,15	0,38
21	30	0,0217	-0,0082	2,4	0,38
8	20	0,0406	-0,0078	1,8	0,49
20	20	0,0139	-0,0058	4,70	0,38
9	5	0,0388	-0,0049	0,77	0,38
14	5	0,0645	-0,0070	1,30	0,38
21	5	0,0299	-0,0110	2,60	0,38

Tabelle 4-16: Lagerungsdauer und -temperatur, Kriechverformungen $\varepsilon(\sigma_o)$ und $\varepsilon(\sigma_u)$ mit den zugehörigen Prüfspannungen σ_u und σ_o (Referenzmischung Kieserit).

Von Probekörpern des Referenzmaterials MgSO_4 wurde zusätzlich, abweichend von DIN 1048, Teil 5 /4-91/, für diverse aufeinanderfolgende Be- und Entlastungszyklen und unterschiedliche obere und untere Prüfspannungen der statische Elastizitätsmodul ermittelt. Eine Auswahl der Resultate dieser Prüfungen ist zusammengestellt in Tabelle 4-17.

Prüfspannung				Statischer Elastizitätsmodul	
absolut		Anteil f_{cm}			
σ_o [MPa]	σ_u [MPa]	σ_o [%]	σ_u [%]		
Probekörper 1 (Einaxiale Druckfestigkeit f_{cm} 28,41 MPa)					
9,5	1,8	33%	6%	13,99	Belastung
9,5	3,5	33%	12%	26,52	Entlastung
11,4	3,5	40%	12%	19,77	Belastung
11,0	3,7	39%	13%	24,45	Entlastung
11,5	4,0	40%	14%	22,33	Belastung
11,4	3,6	40%	13%	24,35	Entlastung
13,0	3,2	46%	11%	20,38	Belastung
13,0	3,0	46%	11%	23,75	Entlastung
13,0	3,0	46%	11%	21,84	Belastung
13,0	3,0	46%	11%	23,83	Entlastung
18,0	3,0	63%	11%	15,30	Belastung
17,0	3,0	60%	11%	22,36	Entlastung
Probekörper 2 (Einaxiale Druckfestigkeit f_{cm} 31,54 MPa)					
8,5	2,5	27%	8%	9,58	Belastung
8,5	2,5	27%	8%	16,55	Entlastung
11,0	3,5	35%	11%	14,15	Belastung
11,0	3,5	35%	11%	16,73	Entlastung
14,0	4,0	44%	13%	13,76	Belastung
14,0	4,0	44%	13%	17,82	Entlastung
17,0	6,0	54%	19%	13,86	Belastung
16,0	6,0	51%	19%	17,41	Entlastung
19,0	7,0	60%	22%	14,05	Belastung
19,0	9,0	60%	29%	19,12	Entlastung
22,0	9,0	70%	29%	12,08	Belastung
22,0	11,0	70%	35%	19,86	Entlastung
25,0	14,0	79%	44%	11,45	Belastung
23,0	15,0	73%	48%	20,41	Entlastung

Tabelle 4-17: Obere und untere Prüfspannungen (σ_o , σ_u), absolut und als Anteil der einaxialen Druckfestigkeit sowie berechnete statische Elastizitätsmoduli bei Be- und Entlastung der Probekörper (Referenzmischung $MgSO_4$).

Die Werte der Tabelle 4-17 zeigen, dass der Elastizitätsmodul beim Entlastungszyklus stets größer als bei Belastungszyklus ist. Für den Entlastungszyklus ergeben sich relativ einheitliche Werte, während für den Belastungszyklus bei der ersten Messung und bei hohen

Abbildung 4-47 belegt, dass der Beton, wie das Referenzmaterial Kieserit, bei der ersten Belastung weicher reagiert. Die Spannungs-Dehnungslinie weist eine stärkere Krümmung auf und die Dehnwege zwischen unterer und oberer Belastungsgrenze sind größer als im zweiten und dritten Belastungszyklus. Da ein Teil der Dehnungen in den Materialien verbleibt, reagieren beide Baustoffe im zweiten Be- und Entlastungszyklus steifer. Unabhängig von der Art und der Menge des Bindemittels ist bei Baustoffen mit Salzzuschlag ein Fließen des Materials bei längerer Belastung zu beobachten. Im Versuch zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls entstehen bei der 30 Sekunden andauernden Belastung mit der oberen bzw. der unteren Prüfspannung bleibende Verformungen, die bei einem Normalbeton mit silikatischer Gesteinskörnung nicht zu beobachten sind. Die in Abbildung 4-47 aufgetragene Spannungs-Dehnungslinie für das Referenzmaterial Kieserit ist typisch für Baustoffe mit Salzanteilen. So zeigen Baustoffe wie Salzbeton und Magnesiabinder ein ähnliches Spannungs-Dehnungsverhalten.

Folgende wesentliche Befunde können somit aus den Messungen zum statischen Elastizitätsmodul zusammengefasst werden:

- Bei sämtlichen Rezepturen, die geprüft wurden, nimmt bei identischer Lagerungstemperatur der statische Elastizitätsmodul mit steigender Lagerungsdauer zu.
- Während der Erstbelastung der Probekörper bei der Prüfung werden im Vergleich zu den nachfolgenden Be- und Entlastungszyklen geringere Werte ermittelt, da ein Teil der Dehnungen im Material verbleibt.
- Bei Belastungen wird im Vergleich zu der nachfolgenden Entlastung geringere Elastizitätsmoduli ermittelt.
- Kriechverformungen führen bei der Bestimmung nach DIN 1048, Teil 1 /4-33/ im Vergleich zum 2. und 3. Be-/Entlastungszyklus zu niedrigeren Werten.
- Die ermittelten Elastizitätsmoduli erreichen Werte natürlicher Evaporitgesteine, wobei hohe Bischofitanteile der Rezepturen zu Werten im Bereich von Carnallititen führen und Mischungen mit hohem Anteil an Kieserit und Halit mit Steinsalz und kieseritischem Hartsalz vergleichbar sind.

Des Weiteren wurde festgestellt, dass in der Literatur für Beton beschriebene Abhängigkeiten der einaxialen Druckfestigkeit und des Elastizitätsmoduls nicht uneingeschränkt auf Baustoffe mit hohem Salzanteil übertragbar sind. So konnte beispielsweise ein Zusammenhang zwischen der Druckfestigkeit f_{cm} und dem Elastizitätsmodul E_{cm} gemäß Gl. (4.46) entwickelt werden:

$$E_{cm} = 3.800 \cdot f_{cm}^{0,5} \quad (4.46)$$

Diese Diskrepanz ist zumindest teilweise darauf zurückzuführen, dass die meisten Evaporitminerale – wie Halit – im Vergleich zu karbonatischer oder silikatischer Gesteinskörnung von Beton deutlich geringere Elastizitätsmodule aufweisen (vgl. Tabelle 4-18). Indexuntersuchungen, bei denen Anhydrit- und Kalkzuschlag sowie Sand und Kies AISKRISTALL-Mischungen beigemischt wurden, bestätigen diesen Befund und weisen darauf hin, dass karbonatische und silikatische Stoffe genutzt werden können bei AISKRISTALL-Rezepturen das Verhältnis von Druckfestigkeit und Elastizitätsmodul zu erhöhen.

Gesteinsart	Elastizitätsmodul	Gesteinsart	Elastizitätsmodul
Basalt	96 GPa	Quarzporphyr	25 – 65 GPa
dichter Kalkstein	81,6 GPa	Anhydrit	65 – 85 GPa
Quarzit, Grauwacke	59,9 GPa		

Tabelle 4-18: Statischer Elastizitätsmodul von Zuschlag bzw. Gesteinskörnung, abhängig von der Gesteinsart nach Lohmeyer (/4-57/: 62) bzw. Dahms /4-100/ sowie von Anhydrit.

4.6.7 Querkontraktionszahl

Ein Bauteil, das auf Zug beansprucht wird, erfährt eine Verlängerung. Gleichzeitig wird der Querschnitt des Bauteils kleiner. Es entsteht eine Querkontraktion bzw. -dehnung. Man kann die Querdehnung ε_q auf die Längsdehnung ε_l beziehen. Damit erhält man die Querkontraktionszahl μ

$$\mu = \varepsilon_q / \varepsilon_l \quad (4.47)$$

Nach DIN 1045 /4-37/ soll bei Formänderungen unter Gebrauchslast die Querkontraktionszahl mit 0,20 berücksichtigt werden, wenn bei Formänderungen unter Gebrauchslast der Einfluss der Querdehnung von wesentlicher Bedeutung ist. Tatsächlich liegt die Querdehnung bei hydraulisch abbindenden Baustoffen zwischen 0,10 und 0,35, im Allgemeinen zwischen 0,15 und 0,25.

Die Querkontraktionszahl wurde im Rahmen der Untersuchungen des Elastizitätsmoduls nach DIN 1048, Teil 5 /4-91/ ermittelt. Eine Abhängigkeit der Querkontraktionszahl von der Lagerungstemperatur und/oder der Erhärtungszeit war nicht nachweisbar. Die Messresultate variierten zwischen ca. 0,2 und 0,3.

4.6.8 Kompaktions- und Relaxationsmessungen

Beim Verfüllen von Hohlräumen und insbesondere beim Erstellen von Permeationsbarrieren ist von besonderer Relevanz, dass die Abdichtfunktion im Kontaktbereich zum Gebirge von der Entwicklung von Auflockerungszonen und dem Kompaktions- und Relaxationsverhalten des Baustoffs abhängig ist. Je größer das Kompaktionsvermögen des Baustoffs, umso später bauen sich im Kontaktbereich die die Abdichtwirkung erzielenden Spannungen auf.

Ziel dieser Messungen war, das langzeitliche Spannungs-Verformungsverhalten beispielhaft an Baustoffprobekörpern der Referenzmischung Kieserit zu bestimmen. Die Prüfungen erfolgten an zylindrischen Probekörpern mit einem Durchmesser von 100 mm und einer Höhe von 200 mm, die nach der Empfehlung Nr. 16 der Deutschen Gesellschaft für Geotechnik /4-101/ endbearbeitet wurden.

Die Füllen der Kunststoffrohre mit Suspension erfolgte nach Abschluss der rheologischen Untersuchungen im Rohrviskosimeter. Die Dauer des Förderversuches betrug 7 Stunden und 40 Minuten. Im Hinblick auf das volumetrische Kriechen ist der Luftporengehalt der Probekörper von Relevanz. Dieser betrug nach Messungen während des Förderversuches 0,6 Vol.-% (Baustoffdichte 2.039 kg/m³, vgl. $\varepsilon_{q,vol}$).

Die dreiaxialen Spannungs-Verformungs-Untersuchungen erfolgten in einer in die Prüfmaschine integrierten Triaxialzelle gemäß /4-101/ bzw. /4-102/. Sechs Messungen wurden durchgeführt. Sie können in fünf Einzelschritte gegliedert werden, die den Versuchsphasen Kompaktion, triaxiale Relaxation und Messung elastischer Konstanten zugeordnet werden können:

Kompaktionsmessungen

- 1) Die hydrostatische Belastung wurde bis zu hydrostatischen Drücken von 0,5 MPa, 1,5 MPa und 4,5 MPa ($\sigma_1 = \sigma_3$) mit einer Rate von $0,2 \cdot 10^3$ MPa/s aufgebracht.
- 2) Nach Erreichen des hydrostatischen Drucks wurde die Kompaktion der Probekörper 60 Tage aufgezeichnet.

Triaxiale Relaxationsmessungen

Die triaxialen Relaxationsmessungen erfolgten an den Probekörpern im Anschluss an die Kompaktionsmessungen.

- 3) Es wurde eine zusätzliche Axialdehnung ε_1 mit einer Dehnungsrate von 10^{-6} 1/s aufgebracht, bis entweder eine vorgegebene Axialspannung σ_1 oder Axialdehnung ε_1 erreicht war. Der Manteldruck σ_3 wurde dabei konstant gehalten. Die Relaxationsphase wurde für jeden hydrostatischen Druck zugehörigen Manteldruck σ_3 (siehe oben) nur einmal durchlaufen. Für den Beginn der Relaxationsphase war dabei die Dehnung ε_1 maßgebend, die zuerst erreicht wurde.
- 4) Nach diesem Verfahrensschritt wurde die axiale Dehnung ε_1 konstant gehalten und die axialen Spannungen σ_1 bei konstantem Manteldruck σ_3 und konstanter axialer Verformung über mindestens 24 Stunden aufgezeichnet.

Messung elastischer Konstanten

- 5) Unmittelbar im Anschluss an die Relaxationsphase wurden die elastischen Konstanten der Probekörper und des Prüfsystems bestimmt. Im Einzelnen waren dies
 - die Steifigkeit des Systems aus Probekörper und Belastungsrahmen,
 - der Elastizitätsmodul der Probekörper,
 - der Kompressionsmodul K und
 - die Querkontraktionszahl ν .

Folgende wesentliche Befunde der Messungen können zusammengefasst werden:

Resultate zum Kompaktionsmodul, der das Verhältnis von hydrostatischer Spannung zu volumetrischer Dehnung ist, zeigt Abbildung 4-48. Die Messkurven belegen, dass bei geringeren Belastungsraten größere Volumenverformungen und daraus geringere Kompaktionsmoduli bestimmt wurden. Zusätzlich konnte in einem hydrostatischen Spannungsbereich von bis zu 10 MPa ein Ansteifen des Materials festgestellt werden. Beim Durchlaufen dreier Belastungsschleifen nahm mit zunehmender oberer Spannungsgrenze der Kompaktionsmodul zu. Bei einer Belastungsrate von 0,1 MPa/s nahm der Kompaktionsmodul linear zu, bei geringeren Spannungsraten fiel die Zunahme infolge des hydrostatischen Kriechens geringer aus.

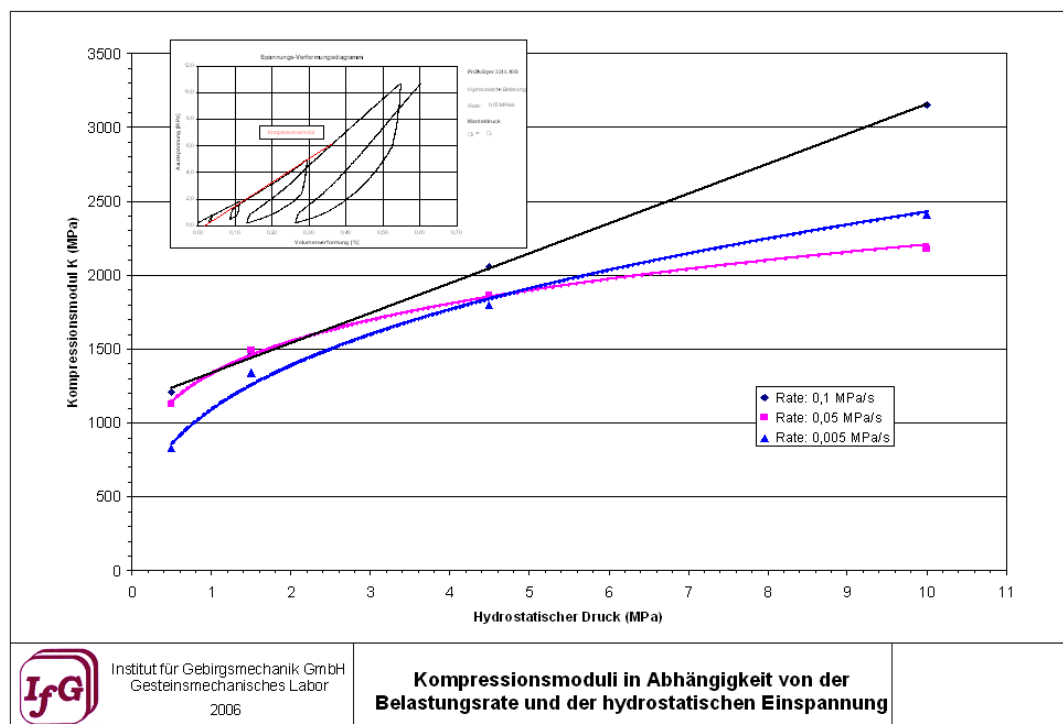


Abbildung 4-48: Kompaktionsmodul der Referenzmischung Kieserit in Abhängigkeit von Belastungsrate und hydrostatischer Belastung.

Die Referenzmischung Kieserit verhält sich demnach nicht ideal elastisch. Das Verhältnis von Spannung zu Dehnung ist abhängig von Belastungsgeschwindigkeit und vom Spannungsniveau. Die Abhängigkeit des Spannungs-Verformungsverhaltens von der Belastungsgeschwindigkeit ist auf volumetrisches Kriechen der Probekörper zurückzuführen.

In Abbildung 4-49 sind die in den Kompaktionsversuchen mit unterschiedlichen hydrostatischen Belastungen gemessenen Volumenverformungen in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Die hydrostatischen Kriechversuche ergaben, dass das volumetrische Kriechen mit steigender Belastung zunimmt.

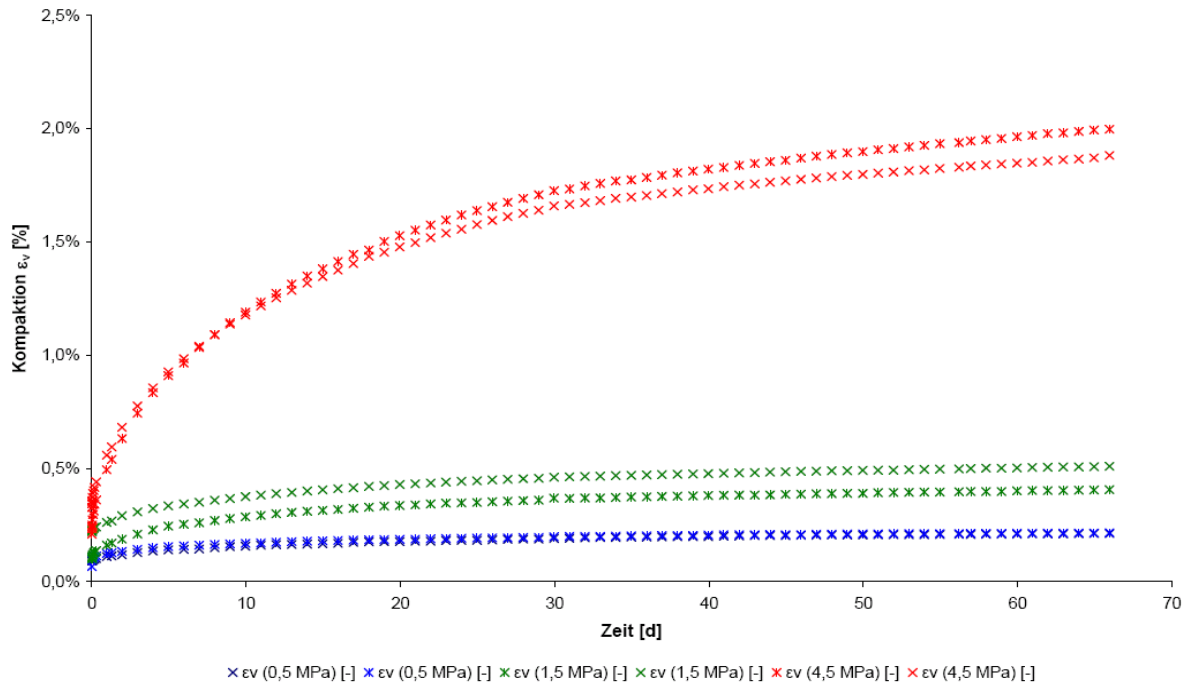


Abbildung 4-49: Kompaktion ϵ_v in Abhängigkeit von der Zeit bei hydrostatischen Drücken von 0,5 MPa bis 4,5 MPa.

Die volumetrische Kompaktion führt zu einer Dichtezunahme der Probekörper. Auf der Grundlage der Rohdichte zu Beginn der Messungen und der Volumenabnahme $V_0 \cdot \epsilon_v$ wurde die Rohdichte über den Versuchszeitraum berechnet. Die Rechenresultate sind dargestellt in Abbildung 4-50.

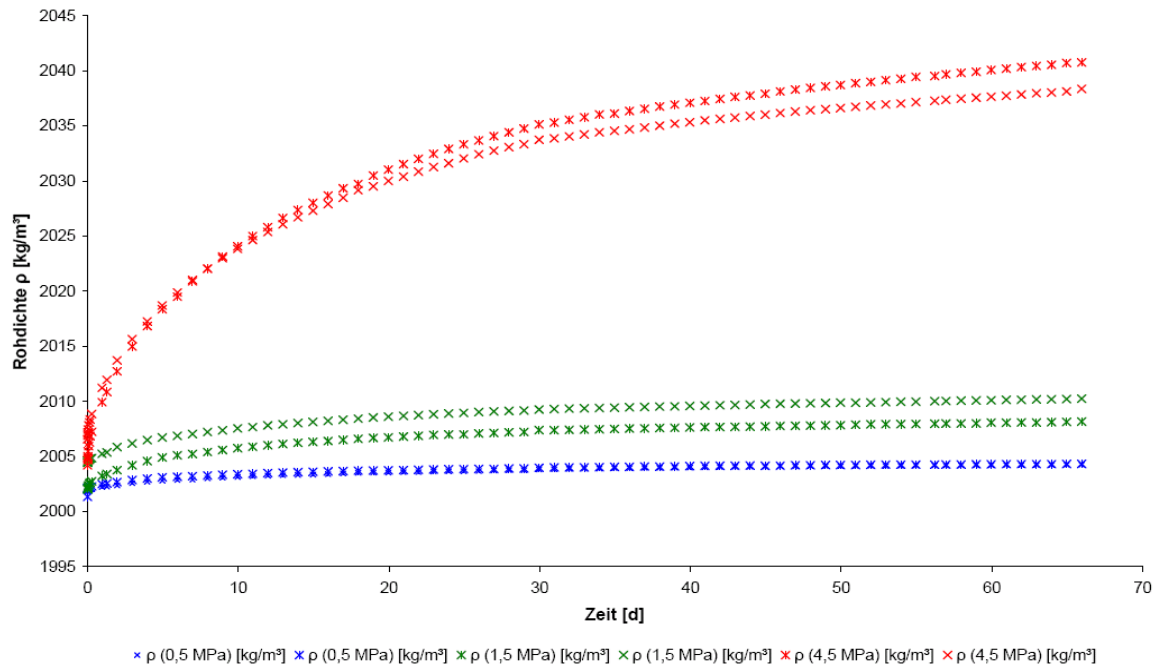


Abbildung 4-50: Rohdichte in Abhängigkeit von der Zeit bei hydrostatischen Drücken von 0,5 MPa bis 4,5 MPa.

Das volumetrische Kriechen wird mit einem Stoffgesetz beschrieben, dass eine Kriechrate in Abhängigkeit der Rohdichte und der hydrostatischen Spannung errechnet. Je geringer die Rohdichte und je höher die hydrostatische Spannung, desto größer wird die Verformungsgeschwindigkeit, bzw. die Kriechrate. Die numerische Ableitung der gemessenen Kompaktion ε_v über die Zeit liefert die Stauchungsraten, wie sie in Abbildung 4-51 wiedergegeben sind.

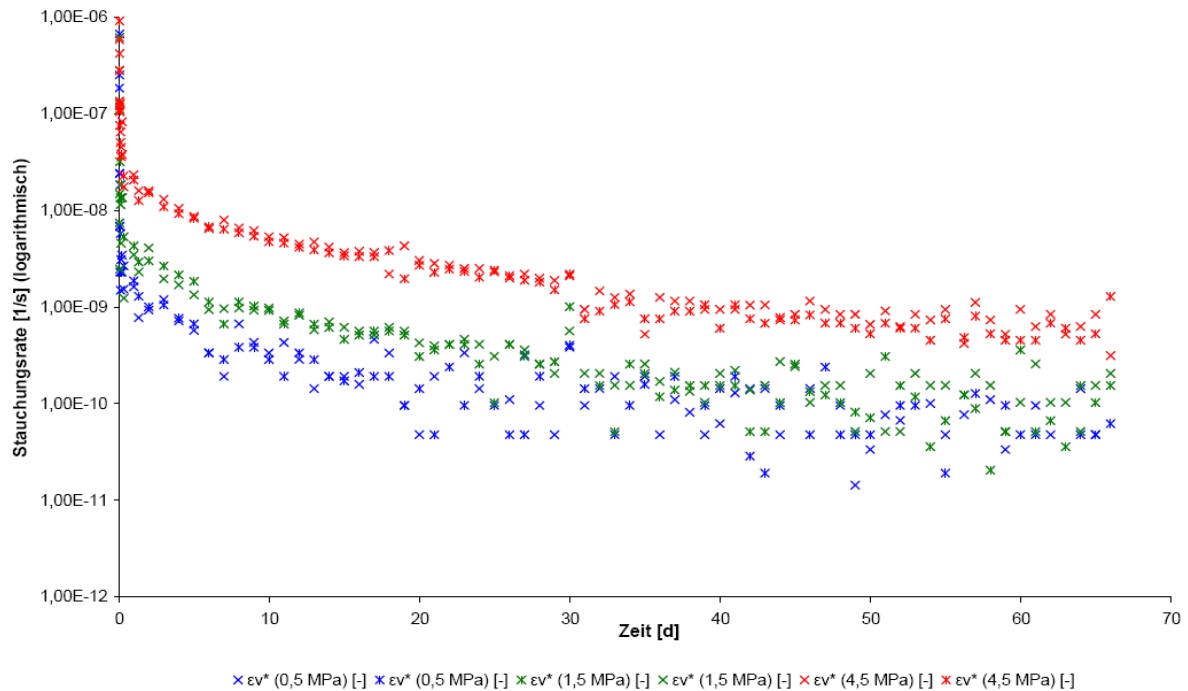


Abbildung 4-51: Stauchungsraten $\dot{\varepsilon}_v$ in Abhängigkeit von der Zeit bei hydrostatischen Drücken von 0,5 MPa bis 4,5 MPa.

Die volumetrische Stauchung ε_v setzt sich aus einem sofortelastischen Anteil $\varepsilon_{v,e}$ und einem viskosen Kompaktionsanteil $\varepsilon_{v,c}$ zusammen. Der elastische Kompaktionsanteil tritt unmittelbar nach dem Aufbringen der Last auf. Alle weiteren zeitabhängigen Verformungen sind nach dem unterstellten Stoffgesetz CWIPP (vgl. FLAC^{3D} User's Manual /4-103/) auf den viskosen Kompaktionsanteil der Verformungen $\varepsilon_{v,c}$ zurückzuführen. Dieser Kompaktionsanteil zur Beschreibung des Kompaktionskriechens wird dabei als volumetrische Stauchungsrate gemäß Gl. (4.48) formuliert.

$$\dot{\varepsilon}_v^c = \frac{1}{\rho} B_0 \left[1 - e^{-B_1 \sigma} \right] e^{B_2 \rho} \quad (4.48)$$

mit B_0 , B_1 und B_2 Parameter des Stoffgesetzes CWIPP.

Gl. (4.48) erlaubt es die Kompaktionsrate in Abhängigkeit von der hydrostatischen Spannung σ und der Rohdichte ρ auszudrücken und umgekehrt. Über die Extrapolation der Messergebnisse ist es damit möglich beispielsweise anzugeben bei welcher Spannung und bei welcher Rohdichte eine Kompaktionsrate von 10^{-10} 1/s erreicht wird. Das aus den Messergebnissen extrapolierte Verhältnis von Spannung zu Rohdichte zeigt Abbildung 4-52.

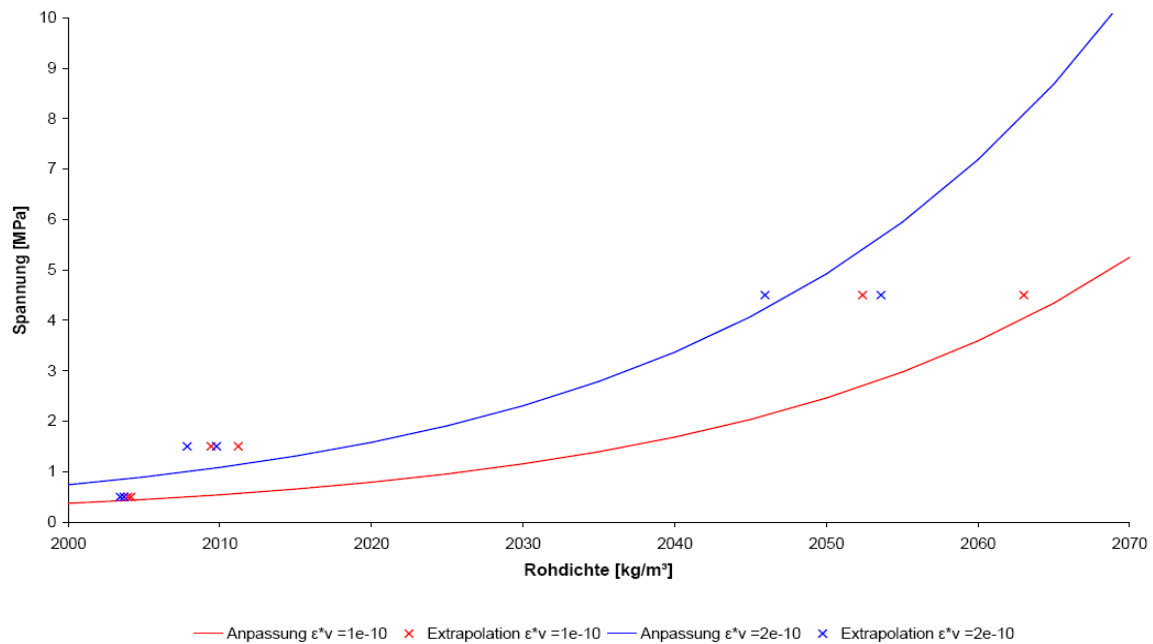


Abbildung 4-52: Hydrostatische Spannung im Verhältnis zur Rohdichte bei einer Stauungsrate von 10^{-10} 1/s und $2 \cdot 10^{-10}$ 1/s (extrapolierte Messwerte und Anpassung an das Stoffgesetz CWIPP).

Auf der Basis der ermittelten Abhängigkeit von Spannung und Rohdichte erfolgt die Anpassung der Stoffgesetzparameter B_0 , B_1 und B_2 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zu B_0 1,350E+30 m³/(kg·s), B_1 1,165E-04 1/MPa und B_2 -3,738E-02 m³/kg. Für diese Kompaktionsparameter stellen sich Kompaktionsraten in Abhängigkeit von Rohdichte und Spannung dar, wie sie in Abbildung 4-53 dargestellt sind.

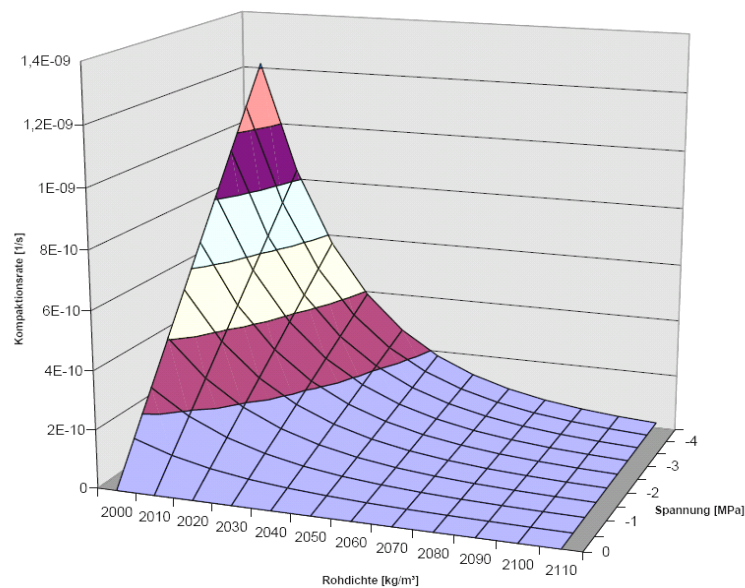


Abbildung 4-53: Kompaktionsraten $\dot{\epsilon}_v$ des Referenzmaterials Kieserit in Abhängigkeit von der Rohdichte und der Spannung.

Bei zunehmender Rohdichte und sinkender Spannung nehmen die Kompaktionsraten ab.

Die Kompaktionsfunktion (4.48) ist insbesondere zur Beschreibung der Kompaktion im fortgeschrittenen Stadium geeignet, wenn sich nahezu stationäre Raten einstellen und sich der Einfluss der zunehmenden Rohdichte auf die Kompaktionsrate bemerkbar macht. Bei einer hydrostatischen Spannung von 0,5 MPa stellt sich nach 52 bzw. 65 Tagen eine Kompaktionsrate von $2 \cdot 10^{-10}$ ein. Da die Rohdichte innerhalb dieses Zeitraums lediglich um 0,65 % zunimmt kann sich die Veränderung der Rohdichte nur im geringen Maße auf die nach Gl. (4.48) ermittelte Kompaktionsrate auswirken. Zu Beginn der Kompaktion sind die Stauchungsraten größer, als die Raten, die nach Gl. (4.48) ermittelt werden. Bei Nachrechnungen der Kompaktionsmessungen ist demnach der primäre Anteil der volumetrischen Kriechverformungen zu Beginn der Messungen durch eine zusätzliche Formulierung zu berücksichtigen.

Der primäre Anteil des volumetrischen Kriechens kann z.B. über eine Vergrößerung des Parameters B_0 (CWIPP) bis zum Erreichen einer Verformung $\epsilon_{v,sek}$ ($\sigma_{hydrost.}$) berücksichtigt werden. Als Vergrößerungsfunktion wird die Exponentialfunktion gemäß Gl. (4.49) mit dem neuen Parameter a genutzt:

$$B_{0,prim} = B_{0,sek} \cdot e^{a \cdot (\epsilon_{v,sek} + \epsilon_0)} \quad f \cdot |\epsilon_v| \leq \epsilon_{v,sek} \quad (4.49)$$

Für den Parameter $\epsilon_{v,sek}$ ergibt sich dann die Spannungsabhängigkeit nach Gl. (4.50) mit den zusätzlichen Parametern b und c :

$$\varepsilon_{v,sek} = b \cdot e^{c \cdot \sigma^{hydrost.}} \quad (4.50)$$

Der Parameter a ergibt sich aus der Gleichung (4.51), wobei zusätzlich die Parameter d und f eingeführt werden:

$$a = d \cdot e^{f \cdot \sigma^{hydrost.}} \quad (4.51)$$

Die Anpassung ergab die in Tabelle 4-19 aufgeführten Werte für die Parameter a und $\varepsilon_{v,sek}$. Für die weiteren Parameter wurden Werte von 0,0014 (b), 0,6695 (c), 5314,5 (d) und – 0,8027 (f) ermittelt.

Hydrostatische Spannung	0,5 MPa	1,5 MPa	4,5 MPa
Parameter $\varepsilon_{v,sek}$	0,0018933	0,00385678	0,02789126
Parameter a	1386,3036	671,808932	138,504223

Tabelle 4-19: Parameter $\varepsilon_{v,sek}$ und a bei hydrostatischen Spannungen von 0,5 MPa, 1,5 MPa und 4,5 MPa.

Die Nachrechnung der Kompaktionsmessungen mit dem Finite-Differenzen-Programm FLAC3D liefert mit diesen Parametern das in Abbildung 4-54 dargestellte Ergebnis:

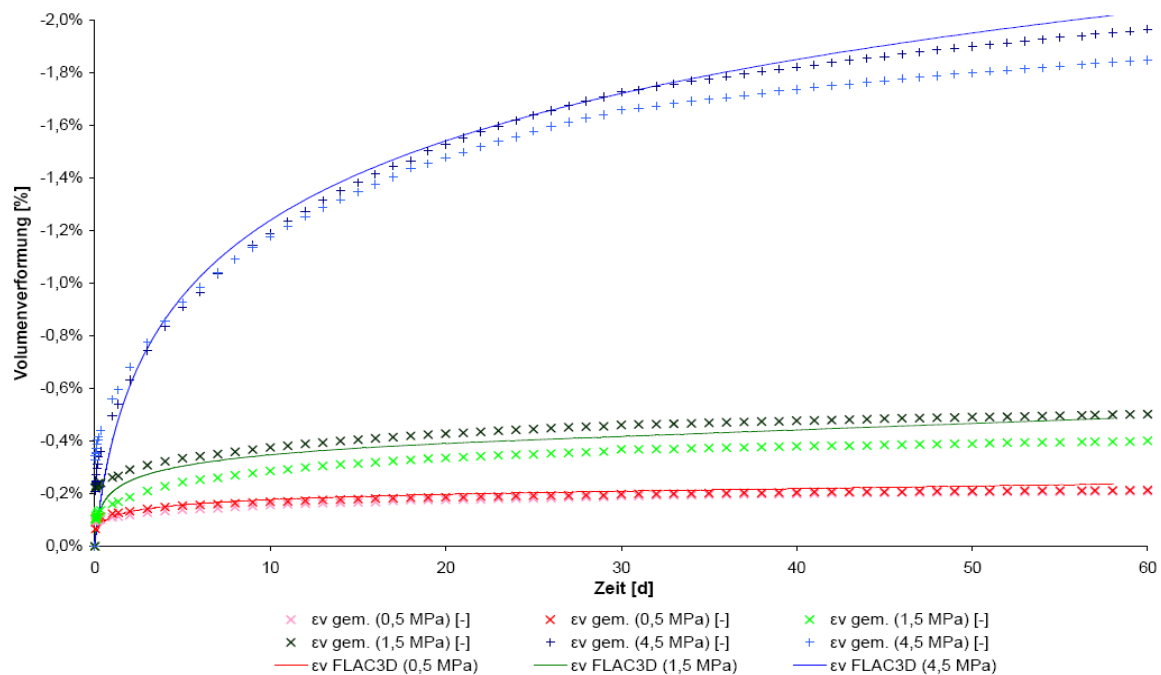


Abbildung 4-54: Messresultate zur Volumenverformung in Abhängigkeit der Zeit (Kreuze) im Vergleich zur mit dem Programm FLAC3D berechneten Anpassung (Linien) bei hydrostatischen Spannungen von 0,5 MPa, 1,5 MPa und 4,5 MPa.

4.6.9 Schwind- bzw. Quellverhalten

Bei Baustoffen können lastabhängige und lastunabhängige Verformungen die Integrität eines Bauwerkes beeinträchtigen. Die lastunabhängigen Verformungen können dabei zurückzuführen sein auf

- Variationen der Temperatur (vgl. thermischer Ausdehnungskoeffizient),
- die chemischen Reaktionen im Baustoff, d.h. die Reaktionen, die kennzeichnend sind für den Fortgang des Erhärtungs- oder Hydratationsgrades (vgl. autogenes Schwinden, z.B. Gutsch & Rostásy /4-104/, Lura et al. /4-105/), sowie
- Reaktionen mit Stoffen, die von außen in den Baustoff eindringen, wobei Reaktionen mit Wasser bzw. Lösungen (Abweichung der Umgebungsfeuchte von der Gleichgewichtsfeuchte des Baustoffes), Gasen (vgl. Carbonatisierung hydraulisch abbindender Baustoffe) und mit Inhaltsstoffen von Lösungen zu unterscheiden sind (vgl. Grube /4-106/).

Der Einfluss der Erhärtungsreaktionen auf die Baustoffverformung wird im Zusammenhang mit den Veränderungen des Volumens und dem Entstehen eines Kristallisationsdrucks beim Erhärten diskutiert. Als Grundlage zum Verständnis des Baustoffverhaltens bei unterschiedlichen Umgebungsfeuchten, die zu einer Veränderung des Feuchtehaushalts im Porensystem führen, wurden

- Gleichgewichtsfeuchten der Baustoffe berechnet und experimentell bestimmt sowie
- Probekörper bei relativen Luftfeuchtigkeiten von nahezu 100 % gelagert.

Bei hydraulisch abbindenden Baustoffen tritt ein teilweise reversibler Wechsel von Schwinden und Quellen auf, sofern die Materialien bei Feuchten gelagert werden, die niedriger (Schwinden, z.B. Kapillar- oder Trocknungsschwinden, vgl. DIN 1045, Teil 3 /4-107/) bzw. höher (Quellen) als deren Gleichgewichtsfeuchte gelagert werden. Das Schwinden ist bei diesen Materialien meist von größerer Relevanz, da die Gleichgewichtsfeuchte sehr hoch ist. Erfolgt jedoch eine Feuchtigkeitsaufnahme, wie bei der Wasserlagerung von Probekörpern, so ist das Quellmaß meist nicht vollständig reversibel, da Wasser mit Zementpartikeln des Baustoffs reagiert. Diese Reaktion von Restzement wurde im Detail untersucht, da sie zu einer Selbstheilung von Bauwerken führen kann (vgl. Tabelle 4-20), sofern die Risse oder Fehlstellen für eine zu erwartende Selbstheilung die Werte der Tabelle 4-21 nicht überschreiten sollten.

Chemisch-physikalische Vorgänge	Quellen des Zementsteins (< 10 %)
	Hydratation des Zementsteins (< 15 %)
	Bildung von Calciumcarbonat (> 75%)
Mechanisches Zusetzen	Feinststoffe im Wasser (in der Lösung)
	Lose Partikelchen aus dem Baustoff

Tabelle 4-20: Ursachen der Selbstheilung von Fehlstellen im Beton und ihre Einflussgrö-
ße nach Lohmeyer (/4-57/: 37).

Rechnerische Rissbreite [mm]	Verhältnis Druckwasserhöhe/Bauteildicke	
	Nach Lohmeyer (1993)	Nach Edvardsen (1996) & Ripphausen (1989)
$\leq 0,20$	$\leq 2,5$	≤ 10
$\leq 0,15$	≤ 5	≤ 15
$\leq 0,10$	> 5	≤ 25

Tabelle 4-21: Rechnerische Rissbreite für die „Selbstheilung“ von Rissen im Beton nach
Lohmeyer (/4-57/: 38).

Grundsätzlich erfolgen bei AISKRISTALL-Materialien vergleichbare Reaktionsmechanismen, wobei jedoch als Unterschiede hervorzuheben ist, dass

- der Salzanteil zu deutlich niedrigeren Gleichgewichtsfeuchten der Baustoffe führt und damit die Neigung zum Quellen erhöht sowie
- die Restmengen an Bindemittel im erhärteten Material deutlich höher sind, da stets ein Bindemittelüberschuss vorliegt.

Die absoluten Werte der Gleichgewichtsfeuchte wurden durch Berechnungen mit dem geochemischen Programm EQ3/6 berechnet und durch Lagerung von zerkleinerten Probekörpern im Exsikkator bestimmt. Durch den hohen Bindemittelanteil der AISKRISTALL-Baustoffe steigt das Potential zur Selbstheilung an, sofern die Kristallisationsdrücke der Reaktionsprodukte nicht die mechanische Integrität der Baustoffe schädigen. Die Untersuchungen zur Lagerung bei hoher Luftfeuchtigkeit ergaben, dass

- eine Rissbildung frühzeitiger auftritt, je jünger die Probekörper sind und
- Risse umso schneller auftreten, je niedriger die Gleichgewichtsfeuchte des Baustoffs ist.

Die frühere Rissbildung bei jungen Probekörpern dürfte dabei auf den höheren Bindemittelanteil zurückzuführen sein, der für Reaktionen zur Verfügung steht sowie auf die geringere mechanische Festigkeit. Stets war die Rissbildung bei Mischungen mit MgSO_4 -wasserfrei (niedrige Gleichgewichtsfeuchte) im Vergleich zu Rezepturen mit Kieserit ausgeprägter, bei denen sogar häufig keine Rissentstehung, sondern nur eine Feuchtigkeitsaufnahme (feuchte Oberfläche) festgestellt wurde.

Eine nähere Quantifizierung des Quellprozesses in Folge der Variation des Feuchtehaushaltes unterblieb ebenso wie nähere Untersuchungen zum Schwinden. Ein signifikantes Schwinden ist unwahrscheinlich, da in Kali- und Steinsalzbergwerken im Vergleich zur Gleichgewichtsfeuchte der Baustoffe höhere Umgebungsfeuchten zu erwarten sind.

4.7 Hydraulische Baustoffeigenschaften

Als hydraulische Eigenschaften der erhärteten Baustoffe, d.h. von den Eigenschaften, die für die Beurteilung der Durchlässigkeit für Lösungen und Gase von Relevanz sind, wurden die Porosität, die Porenradienverteilung und die Gas- und Lösungspermeabilität untersucht.

4.7.1 Porosität

Konventionelle Baustoffe haben im erhärteten Zustand ein komplexes Porensystem, das je nach Zusammensetzung 10 bis über 30 % des Volumens ausmachen kann. Die Porengröße variiert dabei von kleiner als ein Nanometer bis mehrere Millimeter, wobei Gelporen 10^{-9} bis 10^{-8} m ($< 0,1 \mu\text{m}$), Kapillarporen 10^{-8} bis 10^{-4} m ($0,1 \mu\text{m}$ bis $0,1 \text{ mm}$), Luftporen 10^{-4} mm bis 10^{-3} m ($> 0,1 \text{ mm}$) und Rüttelporen unterschieden werden (vgl. Abbildung 4-55). Häufig ist auch die Einteilung nach Mikroporen ($< 40 \text{ nm}$), Mesoporen (40 nm bis $40 \mu\text{m}$) und Makroporen ($> 40 \mu\text{m}$).

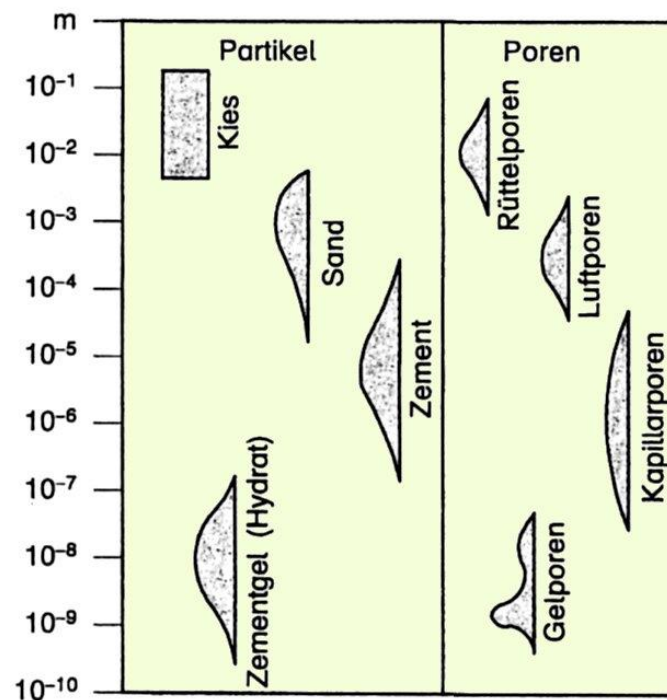


Abbildung 4-55: Größe der Partikel konventioneller Betone und von Baustoffporen. Verändert nach DAfStb /4-6/.

Die Porenmenge ist vor allem abhängig vom Wasser- bzw. Lösungs-/Bindemittel-Wert der Rezeptur und dem Ausmaß des Baustoffschumpfens. Gelporen sind auch bei sehr niedrigen Verhältnissen von Wasser zu Bindemittel nicht vermeidbar. Kenntnisse zur Porenmenge sind von Relevanz, da sie sowie die Ausbildung des Porensystems und deren Inhaltsstoffe (Gas, Lösung) den Wasser-/Lösungs- sowie Gastransport (Permeabilität) und somit die Dauerhaftigkeit beeinflussen. Die Dichtigkeit von Beton gegen Wasser und andere Flüssigkeiten wird im Wesentlichen durch den Gehalt an (offenen) Kapillarporen bestimmt. Da die Poren in der Bindemittelmatrix auftreten, beeinflussen sie zudem die mechanischen Baustoffeigenschaften negativ. So soll bei Betonen bei einer Zunahme des Luftporenanteils von 1 Vol.-% die Druckfestigkeit um 1 bis 2 MPa sinken (Cemsuisse /4-44/). Einige Autoren geben an, dass die Druckfestigkeit bei 1 Vol.-% Porenanteil um rund 10 % sinkt und bei 8 Vol.-% um ca. 50 %. Im Gegensatz hierzu soll ein geringer Porenanteil zu einer schlagartigen Rissausbreitung bei Zug- oder Druckbeanspruchung führen mit hohen Bruchenergien.

Bei Betonen wird für die Menge an Gel- und Kapillarporen folgende empirischen Beziehung (4.52) genannt:

$$N = (w_0 - 0,25 \cdot \alpha \cdot z) \cdot 100 / \rho_w + LP_0. \quad (4.52)$$

Hierbei ist N die Gesamtporosität in Vol.-%, w_0 der Wassergehalt des Frischbetons, α der Hydratationsgrad, z der Zementgehalt des Frischbetons und ρ_w die Dichte des Wassers. Demnach hat ein Beton mit einem Wassergehalt von 200 kg/m³ und einem Zementgehalt

von 400 kg/m^3 ($w/z = 0,5$) bei einem Hydratationsgrad von 0,5 einen Anteil an Gel- und Kapillarporen von 15 Vol.-% und bei einem Hydratationsgrad von 1,0 von 10 Vol.-%. Zu dieser Porenmenge ist der Anteil an Luft- und Rüttelporen zu addieren.

Während der rheologischen Untersuchungen durchgeführte Bestimmungen des Luftporenanteils gemäß DIN EN 12350, Teil 7 /4-108/ ergaben Werte zwischen 1,0 und 4,0 Vol.-%. Darüber hinaus zeigen geochemische Modellierungen, dass im Baustoff auch bei vollständiger Reaktion Lösungen verbleiben, die im Gleichgewicht mit den vorliegenden Mineralphasen liegen. Diese Befunde belegen, dass ebenso die hier entwickelten Baustoffe ein Porensystem enthalten. Zudem ist zu erwähnen, dass

- bei den vorliegenden Probekörpern ein Abschluss der Erhärtingsreaktionen ($\alpha = 1$) nicht vorausgesetzt werden kann,
- in Betonen und Mörteln trotz eines Überschusses an Wasser und sehr langer Lagerungszeiten (hohe Hydratationsgrade) aufgrund der räumlichen Trennung von Zementpartikeln und Restlösung noch unhydratisierter Zement vorliegt und dieser Befund ebenso bei den Salzgemengen vorausgesetzt werden kann,
- die Volumenexpansion während der Erhärtung der Salzgemenge den Porenanteil in den Probekörpern erhöhen dürfte.

Die Untersuchungen erfolgten mit folgender Zielsetzung:

- Erstmalige Charakterisierung des Porensystems der Baustoffe,
- Bestimmung des Einflusses der Korngrößenverteilung des Baustoffes, d.h. der Mengenverhältnisse der Ausgangsstoffe und ihres Kornspektrums, auf die Porosität der Materialien,
- Ermittlung des Einflusses der mineralogischen Zusammensetzung des Baustoffes, insbesondere des Bindemittelanteils auf die Porosität,
- Beurteilung der Porosität in Bezug auf die Gaspermeabilität der Baustoffe.

Ausgewählte Rezepturen zeigt Tabelle 4-22. Des Weiteren wurde die Referenzmischung Kieserit untersucht.

	W1,W7,W8	W1,W7,W8		W2,W3, W12-W15	W2,W3, W12-W15	
	[M.-%]	[kg/m³]		[M.-%]	[kg/m³]	
MgSO ₄	28,00	538,7		37,21	714,4	
Zuschlag	38,40	738,9		24,81	476,3	
Zusatzstoff	8,00	153,9		9,04	173,7	
IP21-Lsg.	25,60	492,6		28,94	555,7	
Summe		1.924,1		100,00	1.920,1	
	W4,W5	W4,W5		W6, W9-11	W6, W9-11	
MgSO ₄	36,36	706,6		23,61	463,9	
Zuschlag	28,79	559,4		42,36	832,3	
Zusatzstoff	8,30	161,2		12,01	236,0	
IP21-Lsg.	26,55	515,9		22,02	432,6	
Summe		1.943,0		100,00	1.964,7	
	W20	W20	W20	W21,W22	W21,W22	W21,W22
	[M.-%]	[M.-%]	[kg/m³]	[M.-%]	[M.-%]	[kg/m³]
Kieserit	34,88	34,88	730,4	34,23	34,23	690,5
Thenardit	1,86	1,86	39,0			
Zuschlag	35,97	31,65	662,6	38,75R	33,56R	677,0
Zusatzstoff	7,80S	7,80S	163,2S	12,53S	12,53	252,7
	7,44A	7,44A	155,8A			
Wasser	12,05			14,49		
Salzlösung		16,37Na	342,7		19,69Na	397,2
Summe	100,00	100,00	2.093,7	100,00	100,00	2.017,4
	W23	W23	W23	W24	W24	W24
	[M.-%]	[M.-%]	[kg/m³]	[M.-%]	[M.-%]	[kg/m³]
Kieserit	33,86	33,86	712,3	33,86	33,86	713,7
Thenardit	4,84	4,84	101,8	2,42	2,42	51,
Zuschlag	35,07	30,86	649,2	35,07	30,86	650,4
Zusatzstoff	9,67S	9,67S	203,4S	9,67S	9,67S	203,7S
	4,84A	4,84A	101,8A	7,26A	7,26A	152,9A
Wasser	11,74			11,74		
Salzlösung		15,95	335,5		15,95	
Summe	100,00	100,00	2.103,9	100,00	100,00	2.108,0

Tabelle 4-22: Rezepturen, an denen Untersuchungen der Baustoffporosität erfolgten. Zusammensetzung in Massenanteilen in Prozent (M.-%) sowie Kilogramm pro Kubikmeter (kg/m³). W4, W5 MgSO₄ > 0,5 mm. W1 bis W5 Mikrosilica. C: Tonmehl Capsil, S: Schiefermehl VTS B0.09, A: Anhydrit, Na: gesättigte NaCl-Lösung. W20, W23: Auffahrsalz FB Asse. W21,W22: Haldensalz Ronnenberg

	W25	W25				
	[M.-%]	[kg/m³]				
Kieserit	15,28	296,5				
Thenardit	14,32	277,9				
Zuschlag	36,92	716,5				
Zusatzstoff	7,00M	135,9M				
IP21-Lsg.	26,48	513,8				
Summe	100,00	1.940,6				
	W26	W26	W26	W27		
	[M.-%]	[M.-%]	[kg/m³]	[M.-%]	[M.-%]	[kg/m³]
Kieserit	31,81	31,81	614,6	31,75	31,75	615,8
Zuschlag	33,19	26,73	516,3	31,75	25,29	490,7
Sylvin	5,30	5,30	102,4	5,29	5,29	102,6
Zusatzstoff	11,66C	11,66C	225,3C	11,64C	11,64C	225,8C
				1,59MA	1,59MA	30,8MA
Wasser	18,03			17,99		
Salzlösung		24,49	473,2		24,44	474,1
Summe	100,00	100,00	1.931,8	100,00	100,00	1.939,9

Tabelle 4-23: Rezepturen, an denen Untersuchungen der Baustoffporosität erfolgten. Zusammensetzung in Massenanteilen in Prozent (M.-%) sowie Kilogramm pro Kubikmeter (kg/m³).
W25: Auffahrsalz Asse. W26: Gemisch Auffahrsalz Asse, Gewerbesalz. C: Tonmehl Capsil. MA: Magnesit

Für die Durchführung der Untersuchungen waren Probezylinder mit einem Durchmesser und einer Länge von 50 mm erforderlich. Als Ausgangsmaterial dienten Suspensionen, die im Rahmen der rheologischen Untersuchungen hergestellt und nach Abschluss der Prüfungen in Formen gefüllt wurden. Die ersten Probekörper wurden in einer zweiteiligen Schalungsform hergestellt. Ein Problem bei der Verwendung dieser Form war jedoch, dass die Probekörper in Folge der Volumenexpansion stark verklemmten und soweit möglich mit einem Gummihammer aus den Formen entfernt werden mussten. Häufig traten bei dieser Vorgehensweise bereits visuell deutliche Beschädigungen (Rissbildungen) der Probekörper auf. Auch bei einer frühzeitigen Entnahme konnten in Folge der Volumenexpansion häufig keine fehlerfreien Probekörper gewonnen werden. Teilweise zerbrachen die Probekörper bereits beim Entfernen einer Schalungsseite oder bei der anschließenden manuellen Entnahme.

Basierend auf diesen Befunden war es daher erforderlich eine Technik zur Herstellung von Probekörpern zu entwickeln. Ein geeignetes Verfahren war das Füllen von 15 cm bis 16 cm langen Kunststoffröhren mit einem Innendurchmesser von 50 mm, die mit Klebeband versie-

gelt wurden. Nahezu sämtliche Proben wurden auf der Siebmaschine vorsichtig verdichtet, da angenommen wurde, dass bei Einsatz der Baustoffe als Permeationsbarriere die eingebrachten Materialien verdichtet werden. Ein Verdichten nach DIN EN 12390, Teil 2 /4-109/ (vgl. DIN 1048, Teil 1 /4-33/, DIN 4235, Teil 1 /4-73/) konnte jedoch aufgrund der zu hohen Amplitude der Rüttleinrichtungen nicht erfolgen. Es ist daher fragwürdig, ob ein normkonformer Verdichtungsgrad erzielt werden konnte. Die versiegelten Proben lagerten bei Raumtemperatur oder im Wärmeschrank bei 30°C.

Während der Probelagerung wurde teilweise in Folge der Volumenexpansion der Baustoffe die Rohrdurchmesser Kunststoffrohre erweitert und bei sämtlichen Proben war ein „Aufbeulen“ der versiegelten Zylinderendflächen festzustellen. Es war daher erforderlich zur Durchführung der Messungen die Probezylinder auf einen Durchmesser von 50 mm abzdrehen und dann in Einzelstücke zu zersägen. Zuerst wurden die Zylinder mittig zerteilt, wobei eine Hälfte für die Untersuchungen der Porosität weiter verwendet wurde und die andere Hälfte für das Bestimmen der Porenradienverteilung (vgl. Kapitel 4.7.2). Die weitere Lagerung der Probekörper bis zum Beginn der Messungen erfolgte in einem Exsikkator; bei Rezepturen mit MgSO_4 -wasserfrei über einer gesättigten MgCl_2 -Lösung.

Die Bestimmung der totalen Porosität n erfolgte gemäß Gl. (4.53) bzw. Gl. (4.54), wobei ρ_T die Trockendichte (Trockenrohndichte), d.h. die Dichte des getrockneten Baustoffs, ist und ρ_S die Korndichte (Rohkorndichte, vgl. DIN 18125, Teil 1 /4-110/, DIN EN 772, Teil 4 /4-111/, DIN EN 992 /4-112/, DIN EN 993, Teil 1 /4-113/, Elliger /4-114/, Hölting /4-115/: 72 ff., Legget & Hatheway /4-116/: 13).

$$\text{Porosität } n = 1 - \rho_T / \rho_S \quad (4.53)$$

$$\text{Porosität } n = (\rho_S - \rho_T) / \rho_S \quad (4.54)$$

Nach DIN 18125, Teil 1 /4-110/, ist die Korndichte, die der durchschnittlichen Dichte der Feststoffanteile entspricht nach DIN 18124 /4-117/ zu ermitteln. Die beschriebenen Pyknometerverfahren setzen jedoch ein Trocknen des Probematerials voraus, die bei Baustoffen mit einer salinaren Porenlösung problematisch ist. So führt beim Trocknen die Evaporation von Wasser zu einer Ausfällung von Salzen, wodurch die Porosität abnimmt. In den meisten Fällen, d.h. wenn die mittlere Dichte der ausfallenden Salze geringer ist als die durchschnittliche Korndichte der primären Feststoffanteile, die Korndichte ρ_S senkt und damit verfälscht. Des Weiteren ist bei der Präsenz kristallwasserhaltiger Salze nicht auszuschließen, dass die Salze in Folge der erhöhten Trocknungstemperatur dehydrieren. Dieser Effekt bewirkt eine Erhöhung der Korndichte und der Porosität. Weitere Fehler können durch Lösungsreaktionen oder Umkristallisationen in Folge der Temperaturerhöhung beim Trocknen resultieren.

Der Einfluss der Salzausfällung beim Trocknen kann werden, wenn die Zusammensetzung der Porenlösung und der Massenverlust während des Trocknens bekannt ist, da dann die Menge an Kristallisaten und deren durchschnittliche Dichte ermittelt werden kann. Ist die Porenlösung beispielsweise eine gesättigte MgCl_2 -Lösung, so ist die wahre Masse der Po-

renlösung ca. 4,07mal höher als der bei 25°C festgestellte Massenverlust in Folge der Wasserverdunstung. Bei NaCl-Lösung ergibt sich dagegen nur ein Faktor von 1,36.

Im Rahmen dieses Messprogrammes erfolgte die Bestimmung der Korndichte

- an Bruchstücken der Proben in einem Gasverdrängungspyknometer (Pyknomatic 200, vgl. Tänzer /4-118/) sowie
- in Anlehnung an DIN 18124 /4-117/ und DAfStb /4-6/ in einem Kapillarpyknometer.

Die Messungen im Kapillarpyknometer erfolgten in Analogie zu den Prüfungen der Dichte von Ausgangsstoffen. Aufgrund der Unsicherheiten, die bei der experimentellen Porositätsbestimmung bestehen, erfolgten Plausibilitätsbetrachtung der Messbefunde. Die Durchführung wird im Folgenden am Beispiel der Referenzmischung Kieserit verdeutlicht.

Auf der Grundlage der Rezepturzusammensetzung, d.h. der Feststoffanteile und deren Dichte, ergibt sich für die Referenzmischung eine maximal mögliche Rohkorndichte von 2.423,3 kg/m³ ($\rho_{S,MAX}$) zu Beginn der Erhärtung, während der Minimalwert 2.116,3 kg/m³ ($\rho_{S,MIN}$) beträgt. Die Rohkorndichte $\rho_{S,MAX}$ ist dabei das Resultat nach Gl. (4.55), wobei m_{KS} , m_Z und m_{ZST} die Masse von Kieserit, Zuschlag bzw. Zusatzstoff ist und ρ_{KS} , ρ_Z und ρ_{ZST} die entsprechenden Dichten:

$$\rho_{S,MAX} = (m_{KS} + m_Z + m_{ZST}) / (m_{KS}/\rho_{KS} + m_Z/\rho_Z + m_{ZST}/\rho_{ZST}). \quad (4.55)$$

Die Rohkorndichte sinkt beim Erhärten, da Wasser in der Kristallstruktur der Magnesiumsulfate fixiert wird.

Die Trockenrohndichte berechnet sich aus dem Baustoffvolumen, das sämtliche Komponenten enthält und der Masse der Feststoffanteile (Gl. (4.56); m_{LSG} , ρ_{LSG} Masse und Dichte der Anmischlösung).

$$\rho_{T,MIN} = (m_{KS} + m_Z + m_{ZST}) / (m_{KS}/\rho_{KS} + m_Z/\rho_Z + m_{ZST}/\rho_{ZST} + m_{LSG}/\rho_{LSG}). \quad (4.56)$$

Da die Masse der Feststoffe beim Erhärten steigt (Fixierung von Wasser und ggf. gelöster Komponenten von den Bindemitteln sowie Ausfällung gelöster Salze) handelt es sich hierbei um einen minimalen Wert der Trockenrohndichte. Bei den Salzgemischen kann vom Gesichtspunkt der Chemie ein nahezu vollständiger Verbrauch an Anmischlösung unterstellt werden. Die Anfangsporosität ist demnach insbesondere abhängig vom Volumen der Anmischlösung, dem Luftporenanteil der Suspension und der Volumenexpansion im Verlauf des Erhärtens. Zu Beginn des Erhärtens resultiert dann ein Wert von 1.677,1 kg/m³ ($\rho_{T,1}$), bei einer Volumenexpansion von 1,5 % eine Trockendichte von 1.652,0 kg/m³ ($\rho_{T,2}$) sowie bei Annahme eines Luftporenanteils von 1 Vol.-% ein Wert von 1.635,4 kg/m³ ($\rho_{T,3}$).

Nach Einsetzen dieser Werte in Gl. (4.57) erhält man dann für die Referenzmischung Kieserit Werte der totalen Porosität zu Beginn des Erhärtens (maximale totale Porosität) von 0,31 ($\rho_{T,1}$), 0,32 ($\rho_{T,2}$) bzw. 0,33 ($\rho_{T,3}$).

Zum Abschluss der Erhärtung (25°C) enthält das Referenzmaterial neben den genannten Komponenten Hexahydrat. Vernachlässigt man die Restlösung an Gleichgewichtslösung und berücksichtigt zusätzlich das Magnesiumsulfat-Hydrat in Gl. (4.58), so ergibt sich eine Rohkorndichte von 2.116,3 kg/m³.

Die Messbefunde und die Rechenresultate der Plausibilitätsprüfungen enthält Tabelle 4-24.

	Porosität				ρ_s	ρ_T	Bemerkung
	o.Poren	Exp.	Exp.+LP	Messung	[kg/m³]		
Rezepturen mit MgSO ₄ -wasserfrei und IP21-Anmischlösung							
W1,7,8	0,39	0,40	0,40	0,24	2.390	1.461	verdichtet
W2,3	0,44	0,45	0,45	0,26	2.480	1.392	verdichtet
W4,5	0,41	0,41	0,42	0,29	2.456	1.456	verdichtet
Referenzmischung MgSO ₄							
Referenz	0,34	0,35	0,35	0,20	2.374	1.563	verdichtet
Rezepturen mit ESTA Kieserit ‚fein‘							
Referenz- mischung	0,31	0,32	0,33	0,22	2.423	1.677	verdichtet
				0,25			unverdichtet
W20	0,28	0,29	0,29	0,20	2.450	1.751	verdichtet
W21,22	0,33	0,34	0,34	0,20	2.420	1.620	verdichtet
W23	0,28	0,28	0,29	0,23	2.454	1.768	verdichtet
W24	0,28	0,28	0,29	0,21	2.460	1.772	verdichtet
W25	0,40	0,40	0,41	0,31	2.368	1.427	100 d erhärten
W26	0,39	0,40	0,49	0,20	2.404	1.459	200 d erhärten
W27	0,39	0,40	0,40	0,21	2.419	1.466	200 d erhärten

Tabelle 4-24: Berechnete Porositäten (Maximalwerte) zu Beginn des Erhärtens ohne Luftporenanteil sowie bei Annahme einer Volumenexpansion von 1,5 % sowie einem Luftporenanteil von 1 Vol.-%, Messresultate zur Porosität nach DIN 18125 /4-110/ oder DIN 66133 /4-119/ sowie berechnete Korndichten und Trockendichten Rezepturen zu Beginn des Erhärtens.

Da ein Teil der Lösung an den Feststoffen der Baustoffe adhäsiv gebunden ist und des Weiteren auch Lösung sowie Gase (Luft) in geschlossenen Poren vorliegen, ist die totale Porosität stets niedriger als der Anteil an Porenraum, der im Hinblick für die Baustoffpermeabilität maßgeblich ist. Dieser Anteil wird als effektive (wirksame) Porosität bezeichnet, kann jedoch auf der Grundlage der durchgeführten Messungen nicht bestimmt werden. In Analogie zur totalen Porosität ist jedoch mit zunehmendem Erhärtungs- bzw. Hydratationsgrad der Bau-

stoffe eine Abnahme der effektiven Porosität zu erwarten, darüber hinaus bei vergleichbaren totalen Porositäten bei einem Anstieg der Porenradien, da hierdurch die Anzahl der Poren sinkt und deren Abstand im Baustoffkörper ansteigt.

Informationen zur Porosität von Gesteinen, z.B. Evaporitgesteinen geben beispielsweise Folle /4-120/, Weiss & Schellhorn /4-121/, Rogers & Head /4-122/, Tollert /4-123/ und Zimmer & Yaramanci /4-124/. So soll nach Tollert /4-123/ die Porosität von Salzmineralen zwischen 0,5 Vol.-% (0,005) und 4 Vol.-% (0,04) variieren. In Bezug auf Baustoffe können Daten den Arbeiten von Ernst /4-125/, Jacobs /4-126/, Raab et al. /4-127/ entnommen werden.

4.7.2 Porenradienverteilung

Im Gegensatz von Angaben zur Gesamtporosität bzw. totalen Porosität erlaubt die Porenradienverteilung Porenarten zu identifizieren und damit das Porengefüge eines Baustoffes näher zu charakterisieren. Die Bestimmungen ermöglichen damit auch Rückschlüsse auf die Durchlässigkeit eines Baustoffes sowie Aussagen zum kapillaren Saugvermögen.

Die Bestimmung der Porenradienverteilung erfolgte mittels Quecksilberporosimetrie in Anlehnung an DIN 66133 /4-119/, einem im Bereich der Baustofftechnologie häufig eingesetzten Verfahren. Quecksilber hat eine hohe Oberflächenspannung (484 mN/nm) und ist daher bei Raumtemperatur eine nicht benetzende Flüssigkeit. Aus diesem Grund kann es nur unter Druck in poröse Festkörper eindringen. Die Methode nutzt diese Eigenschaft, wobei die druckabhängige Quecksilberintrusion, d.h. die Abhängigkeit des Quecksilbervolumens vom Druck registriert wird. Der aufgewendete Druck ist ein Maß für den Porenradius. Poren mit Radien von weniger als 0,0037 μm sind mit dieser Methode nicht nachweisbar.

Verwendet wurden zur Gewährleistung der Flüssigkeitsfreiheit bei 105°C getrocknete Proben, die aus den Zylindern (vgl. Kapitel 4.7.2) trocken herausgesägt wurden. Graphische Darstellungen der Befunde zeigen die Abbildung 4-56 bis Abbildung 4-58.

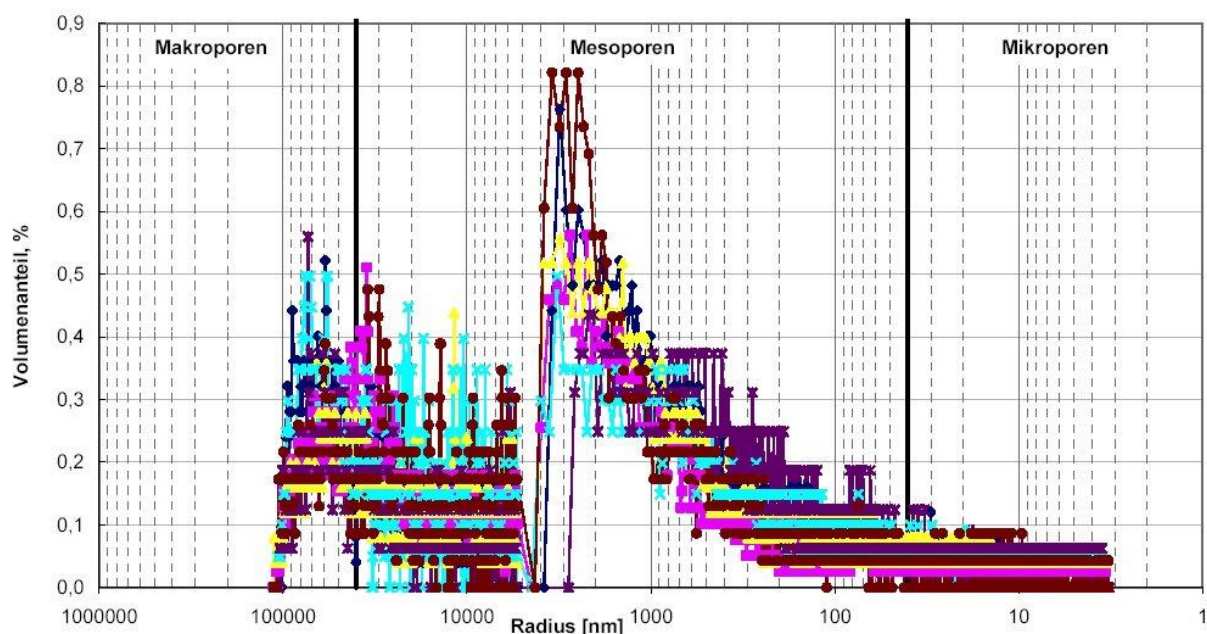


Abbildung 4-56: Porenradienverteilung der Rezepturen mit MgSO_4 -wasserfrei (Anmischlösung IP21) nach Analysen mittels Quecksilberporosimetrie.

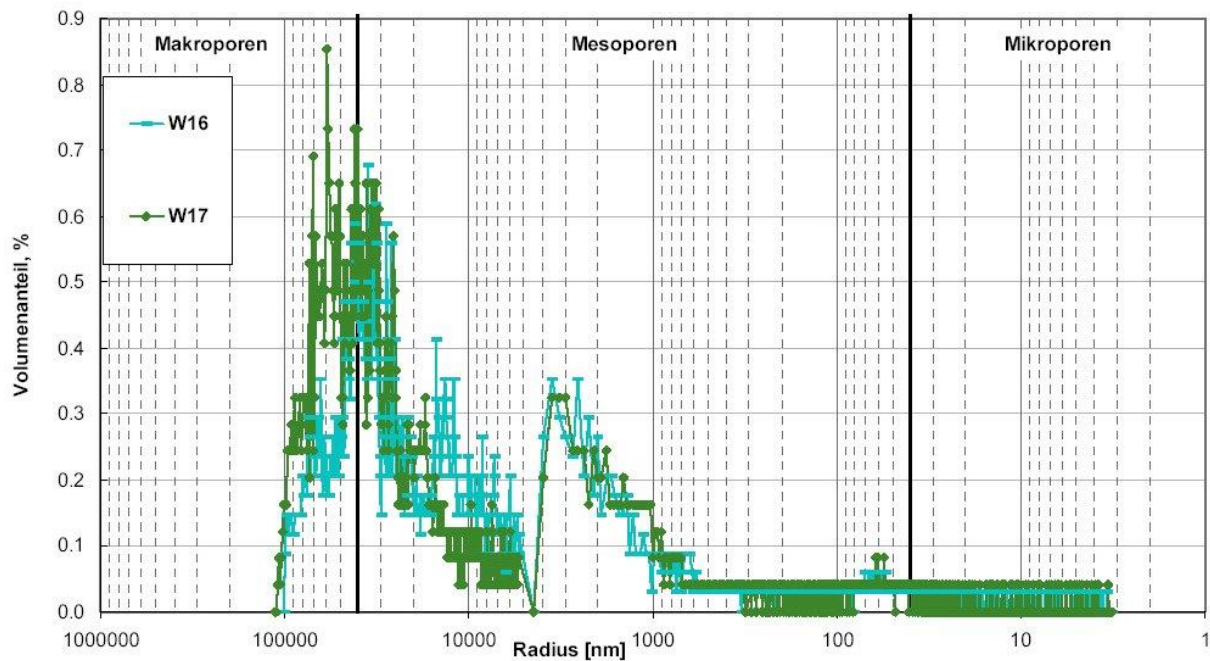


Abbildung 4-57: Porenradienverteilung von Proben der Referenzmischung Kieserit (Probe W16 verdichtet, Probe W17 unverdichtet) nach Analysen mittels Quecksilberporosimetrie.

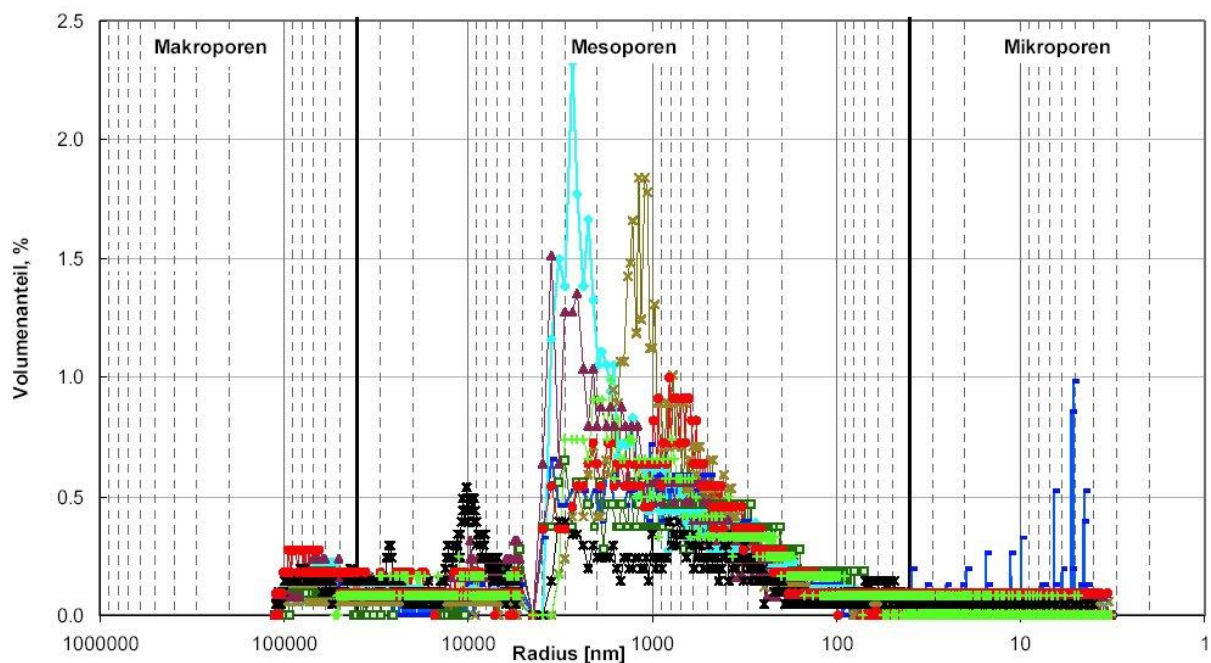


Abbildung 4-58: Porenradienverteilung der Rezepturen mit Kieserit mit Ausnahme der Referenzmischung Kieserit (vgl. Abbildung 4-57) nach Analysen mittels Quecksilberporosimetrie.

Festzustellen war, dass

- sämtliche Proben ein Maximum der Porenanzahl im Bereich der Mesoporen, d.h. zwischen ca. 0,5 µm und 4,0 µm haben,
- die Baustoffe aufgrund ihrer Porenradienverteilung in zwei Gruppen eingeteilt werden konnten, die den Rezepturen mit MgSO₄ und Kieserit entsprachen, wobei jedoch beim Referenzmischung Kieserit ein charakteristisches Porengefüge erkennbar ist,
- die Probekörper ein ähnliches Kapillardruckverhalten aufweisen, welches durch den bestimmenden Anteil an Mesoporen dominiert wird.

Eine Zusammenfassung der Messresultate findet sich in Tabelle 4-25.

Makroporen (> 40 µm)	Mesoporen	Mikroporen (< 40 nm)	
<i>Baustoffmischungen mit MgSO₄-wasserfrei und IP21-Anmischlösung</i>			
14,6 – 17,0 – 19,0	70,3 – 72,5 – 74,8	8,8 – 10,5 – 13,4	MgSO ₄ -Systeme
<i>Referenzmaterial Kieserit (Baustoffmischungen mit Kieserit)</i>			
22,1	75,8	2,1	verdichtet
33,3	64,3	2,4	unverdichtet
<i>Baustoffmischungen mit Kieserit mit Ausnahme des Referenzmaterials Kieserit</i>			
1,8 – 6,6 – 9,8	83,3 – 88,3 – 94,9	2,9 – 4,7 – 10,8	Kieserit-Systeme

Tabelle 4-25: Zusammenfassung der Porenradienverteilung untersuchter Baustoffmischungen nach Analysen mittels Quecksilberporosimetrie.

Charakteristisch für das Referenzmaterial Kieserit ist ein höherer Anteil im Grenzbereich der Makro- und Mesoporen (10 µm bis 100 µm). Der Kapillardruckverlauf weist demnach ebenso im Vergleich zu den anderen Baustoffen auch geringere Kapillardrücke auf. Darüber hinaus ist hervorzuheben, dass die Kornfraktion des MgSO₄ offensichtlich keinen Einfluss auf die Porenradienverteilung der erhärteten Probekörper hat, ebenso nicht die Verwendung von Schiefermehl bei der Referenzmischung MgSO₄ an Stelle von Mikrosilica, die bei den weiteren Rezepturen mit MgSO₄ als Zusatzstoff verwendet wurde. Die Unterschiede der Analysenresultate zum Referenzmaterial Kieserit weist jedoch darauf hin, dass ein Verdichten insbesondere zu einem Entfernen der Makroporen führt, während bei den Mikroporen keine Unterschiede festgestellt werden konnten. Auffällig ist ferner, dass die Unterschiede im Stoffbestand der weiteren Rezepturen mit Kieserit keine ausgeprägten Auswirkungen auf die Porenradienverteilung, obwohl als Zuschlag Gewerbesalz der K+S AG, Haldensalz und Auf-fahrsalz des FB Asse Verwendung fand, zudem sehr unterschiedliche Zusatzstoffe, wie Schiefermehl, Anhydrit- oder Magnesitpulver oder Mikrosilica, teilweise das Bindemittelsystem variiert wurde und an Stelle von NaCl-Lösung auch IP21-Lösung zum Anmischen verwendet wurde.

Zu berücksichtigen ist, dass

- zur Gewährleistung der Flüssigkeitsfreiheit sämtliche Proben bei 105°C getrocknet werden mussten,
- die Probekörpergröße im Vergleich zur Korngröße der Baustoffkomponenten (Größtkorn des Zuschlags ca. 8 mm) sehr gering ist und
- keine Probekörper zu Verfügung standen, deren Ausgangssuspensionen während eines Rohrleitungstransports einem höheren Schereinfluss unterlagen.

Die Trocknung bei erhöhter Temperatur kann zu einem Entweichen von Wasser aus der Struktur von Mineralphasen führen und damit zu einer Zunahme des Porenraums. Des Weiteren dürfte auch ein Rohrleitungstransport zu einer Abnahme der Partikelgrößen führen und damit die Porengrößenverteilung beeinflussen. Von Nachteil ist die geringe Probekörpergröße vor allem im Hinblick auf die Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messresultate.

Trotz der beschriebenen Effekte, die aus der erforderlichen Probenpräparation der Quecksilberporosimetrie resultieren, wird jedoch eine deutliche Veränderung der Porenradienverteilung ausgeschlossen, so dass die getroffenen Aussagen weiterhin Gültigkeit besitzen. Als Ursache für den größeren Anteil an Mesoporen im Vergleich zu konventionellen Baustoffen dürfte die größere Korngröße der Bindemittel, z.B. im Gegensatz zu Zement und Betonzusatzstoffen in Betracht kommen (vgl. Cook & Hover /4-128/, da Silva /4-129/, Hinrichsmeyer /4-130/, Krus /4-131/: 30 ff., Laskar /4-132/, Lichtner /4-133/, Rübner & Fritz /4-134/, Winslow & Diamond /4-135/). Bei identischem Porenanteil kann demnach auch eine geringere Porenanzahl und -vernetzung angenommen werden, aus der eine vergleichsweise geringe Permeabilität resultieren dürfte (vgl. Bhattacharjee & Laskar /4-136/, Kumar & Bhattacharjee /4-137/, Bhattacharjee & Krishnamoorthy /4-138/).

Ein wesentlicher Befund von Untersuchungen an zementgebundenen Baustoffen ist, dass die Porengröße und die Porosität mit zunehmendem Erhärtungs- bzw. Hydratationsgrad abnimmt. Diese Feststellung dürfte ebenso auf die Salzgemeinde übertragbar sein, da der Feststoffanteil durch den Lösungsverbrauch ansteigt und damit die Menge und/oder Größe lösungserfüllter Poren sinkt.

4.7.3 Gas- und Lösungspermeabilität

Die Permeabilität beschreibt den hydraulischen Widerstand eines Festkörpers gegenüber Fluiden. Sie ist daher eine wesentliche Eigenschaft von Baustoffen, die zur Herstellung technischer Barrieren (Permeationsbarrieren) eingesetzt werden. Im Bereich der Baustofftechnologie wird die Permeabilität genutzt um den Einfluss chemisch aggressiver Medien, d.h. der aus den Umwelteinflüssen resultierenden chemischen Auswirkungen auf die Materialeigenschaften der Baustoffe festzustellen und daher ein häufig untersuchter Parameter (z.B. Abbas /4-139/, Gallé & Daian /4-140/, Halamickova et al. /4-141/, Jacobs /4-142/, Martys /4-143/, Perraton & Aitcin /4-144/, Roy et al. /4-145/). Zur Trocknung von Baustoffen waren stets bis zum Erreichen der Massekonstanz sehr lange Lagerungszeiten der Probekörper, auch beim Einstellen eines Vakuums, erforderlich. Dies weist auf eine geringe Permeabilität der Baustoffe hin. Genaue Bestimmungen der Permeabilität erfolgten nach zwei unterschiedlichen Verfahren

- der Zwei-Kammer-Methode für die instationäre Durchströmung poröser Medien sowie
- einer von GRS entwickelten Methode, bei der die Suspensionen in Stahlrohren erhärten.

Bei der Anwendung beider Messverfahren ist zu berücksichtigen, dass die Messwerte zur Gaspermeabilität von der Sättigung des Porenraumes der Probekörper mit Flüssigkeit (Porenraumsättigung) und vom sogenannten Klinkenbergeffekt beeinflusst werden. So soll bei Betonen nach Jacobs /4-142/ (vgl. Abbas et al. /4-139/) im Bereich bis zu einer Flüssigkeitssättigung von 0,7 ($S_F = 0,7$) eine lineare Abhängigkeit der Gaspermeabilität von der Flüssigkeitssättigung bestehen. Die sich in Abhängigkeit von der Flüssigkeitssättigung einstellende Gaspermeabilität wird daher auch häufig normiert auf die Gaspermeabilität bei vollständiger Gassättigung des Porenraumes (absolute Gaspermeabilität) als relative Gaspermeabilität angegeben. Die entsprechenden Zusammenhänge beschreibt Gl. (4.57):

$$k_{\text{rel,G}} = k_{\text{eff,G}} / k_{\text{abs,G}} \quad (4.59)$$

Dabei ist

$k_{\text{rel,G}}$ die relative Gaspermeabilität,

$k_{\text{eff,G}}$ die effektive Gaspermeabilität bei einer Gassättigung des Porenraumes < 1 und

$k_{\text{abs,G}}$ die absolute Gaspermeabilität bei vollständiger Gassättigung des Porenraumes ($S_G = 1$).

Wie Abbildung 4-59 zeigt, nimmt bei gleich bleibendem Druckregime die relative Gaspermeabilität vom Wert 1,0 mit zunehmender Flüssigkeitssättigung des Porenraumes deutlich ab. Der Verlauf der Reduzierung der Gaspermeabilität wird dabei wesentlich durch die Oberflächenspannung der strömenden Fluide, von der Porosität und das zugehörige Kapillardruckverhalten bestimmt.

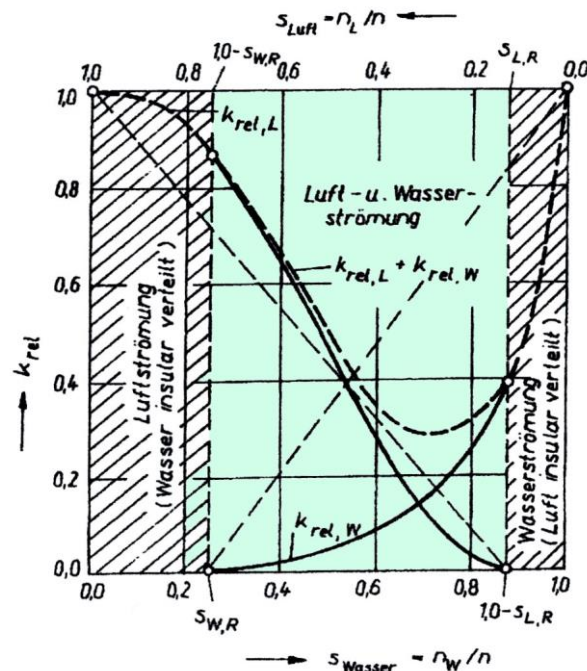


Abbildung 4-59: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der relativen Gaspermeabilität von der Porenraumsättigung (Luckner & Schestakov /4-146/, vgl. Jacobs /4-142/, Fig. 4, 6).

Bei den verwendeten Probekörpern ist stets eine Teilsättigung des Porenraumes vorauszusetzen. Auf ein Trocknen der Probekörper wurde verzichtet, da aufgrund der Präsenz hochsalinärer Porenlösungen ein Ausfällen von Salzen unvermeidbar wäre. Die Kristallisate könnten, insbesondere bei MgCl_2 -reichen Lösungen den Porenraum „verstopfen“ und damit die Gaspermeabilität reduzieren. Teilweise erfolgte jedoch zum Einstellen einer definierten Porenraumsättigung eine Lagerung von Probekörpern, die mittels der Zwei-Kammer-Methode untersucht wurden im Exsikkator über einer gesättigten MgCl_2 -Lösung, d.h. bei etwa 33 % relativer Luftfeuchtigkeit.

Der Klinkenbergeffekt beschreibt den Einfluss von Gleitströmungseffekten an den Porenwandung in der Gasphase, die zu Abweichungen vom reinen Darcy-Fluss führen. Der Effekt tritt auf, wenn die mittlere freie Weglänge der Brown'schen Molekularbewegung des Gases kleiner wird als der Porendurchmesser. Die Weglänge wird bestimmt durch den Druck, die Temperatur und die Gasart. Durch das ‚Gleiten‘ des Gases ist die ermittelte Permeabilität größer als die real wirksame Gaspermeabilität. Die Korrektur des Klinkenbergeffektes erfolgt gemäß Gl. (4.58):

$$k_k = k_{INT} \cdot (1 + b/p_m) \quad (4.60)$$

Dabei ist k_k die scheinbare (ermittelte) Gaspermeabilität mit Klinkenbergeinfluss [m^2],

- k_{INT} die Gaspermeabilität ohne Klinkenbergeinfluss (nach Korrektur des Klinkenbergeffektes) [m²]
 b der Klinkenbergfaktor [Pa] und
 p_m der mittlere absolute Gasdruck im Probekörper (mittlerer Absolutdruck) [Pa].

Die Klinkenbergkorrektur, d.h. die Ermittlung der Gaspermeabilität ohne Klinkenbergeinfluss, erfolgt über eine graphische Auftragung der ermittelten Messwerte über dem Reziproken des mittleren Druckabfalls gemäß Gl. (4.59):

$$1/p_m = 2 / (p_E + p_A), \quad (4.61)$$

mit p_E dem absoluten Eingangsdruck und
 p_A dem aktuellen Atmosphärendruck („Gegendruck“).

Der Klinkenbergfaktor b kann anschließend nach Umformung der Gl. (4.58) zur Gl. (4.60) berechnet werden:

$$b = p_m \cdot (k_k/k_{INT} - 1) \quad (4.62)$$

Mit dem Klinkenbergfaktor b ist es des Weiteren möglich das Verhältnis der Brown'schen Molekularbewegung (Q_{MOL}) zur Fließrate (Q_{TOTAL}) nach Gl. (4.61) zu kalkulieren:

$$Q_{MOL} / Q_{TOTAL} = b / (p_m + b) \quad (4.63)$$

Der Anteil der Brown'schen Molekularbewegung sinkt in der Regel bei ansteigender Permeabilität (Abbas et al. /4-147/).

Im Folgenden wird die Präparation der Prüfkörper, die Grundlagen und die Durchführung der Messungen sowie die Messresultate beschrieben.

GRS-Methode

Als Probenbehälter kamen Druckzellen vom sog. Typ HEINEMANN zum Einsatz /GRS-A-3170/. Diese Druckzellen bestehen aus 100 mm langen Stahl-Gewinderohren (M70x1,5 mm) mit einem Innendurchmesser von 60 mm und einem Außendurchmesser von 70 mm, die beidseitig mit Messingkappen verschlossen werden. Teilweise wurden Gewinderohre mit einer Innenbeschichtung aus Polyethylen (PE) verwendet, um eine Korrosion der Rohrinnenwandung bei Kontakt mit salinaren Lösungen zu verhindern. Die Messingkappen haben Gewindebohrungen für Schnellkupplungen zum Anschluss der Leitungen. Aufgrund des Einsatzes von Teflondichtungen kann eine druckdichte Verbindung zu den Rohren hergestellt werden. Die Probepreparation gliedert sich in folgende Arbeitsschritte:

- Einlegen der Teflondichtung und eines Kunststoffsiebgewebes mit einer Maschenweite von 30 µm (0,030 mm) und einer offenen Fläche von ca. 18 % (z.B. Produkt Fa. Sefar, SAFAR NITEX 03-30/18),
- Verschrauben der Messingkappe mit dem Gewinderohr,
- Verschließen der Schnellkupplung,
- Aufstellen der Vorrichtung auf ein Gestell, dass z.B. eine vertikale Ausrichtung des Rohres ermöglicht,
- Einfüllen der im Rahmen rheologischer Untersuchungen hergestellten Suspension,
- bündiges Abstreifen überstehenden Baustoffes mit einem Lineal,
- Auflegen des Kunststoffsiebgewebes,
- Aufdrehen der zweiten Messingkappe mit Teflondichtung (verschlossene Schnellkupplung) sowie
- ggf. Verdichten des Baustoffes.

Zum Verdichten der Suspension wurden die Druckzellen mit Gestell auf eine Analysensiebmaschine gestellt. Auf ein Verdichten gemäß DIN EN 12390, Teil 2 /4-109/ (vgl. DIN 1048, Teil 1 /4-33/, DIN 4235, Teil 1 /4-73/) wurde verzichtet (vgl. Kapitel 4.7.1). Abschließend wurden die Stahlrohre mit der Probebezeichnung, dem Namen des Präparators und dem Herstellungsdatum beschriftet.

Die Abdichtung der Kontaktfläche Salzmischung/Stahloberfläche erfolgt bei der Anwendung dieser Druckzellen ausschließlich durch den sich beim Erhärten aufbauenden Kristallisationsdruck. Das Aufbringen eines zusätzlichen Manteldruckes und damit ein manteldruckabhängiges Bestimmen der Permeabilität ist mit diesem Messsystem nicht möglich. Ein weiterer Nachteil des Verfahrens ist, dass ein Drainieren von Porenlösung aus der Suspension durch die Kunststoffsiebe nicht ausgeschlossen werden kann. Hierdurch kann der Erhärtungsprozess der Mischungen gestört und ggf. sogar ein „Trockenfallen“ der Baustoffoberfläche nicht ausgeschlossen werden. Mit diesem Prozess ist auch im geringen Umfang ein „Setzen“ der Baustoffsäule und damit eine Abnahme der Probenlänge verbunden.

Die untersuchten Rezepturen mit MgSO_4 sind dargestellt in Tabelle 4-26. An Mischungen mit Kieserit erfolgten umfangreiche Untersuchungen der Referenzmischung sowie einer Rezeptur mit 34,20 Massen-% Kieserit, 34,10 Massen-% Haldensalz (Zuschlag), 12,00 Massen-% Schiefermehl und 19,70 Massen-% gesättigter NaCl-Lösung.

Rezeptur	1*	2*	3**	4***	5
MgSO ₄ -wasserfrei	32,88	36,36	23,61	28,00	37,21
Zuschlag	34,93	28,79G	42,36	38,40	24,81
	Gewerbesalz (K+S AG)				
Zusatzstoff	7,27T	8,30M	12,01S	8,00M	9,04M
IP21-Lösung (FB Asse)	24,92	26,55	22,02	25,60	28,94
Probenummer	6	7	8	9	10
MgSO ₄ -wasserfrei	13,28	17,40	20,15	20,15	20,59
Zuschlag	50,00	46,64A	44,78	44,78	44,85
	Auffahrsalz FB Asse				
Zusatzstoff	12,24C	11,96S	10,99C	10,99S	11,52S
IP21-Lösung (FB Asse)	24,48	24,00	24,08	24,08	23,04

Tabelle 4-26: Zusammensetzung der untersuchten Baustoffrezepturen in Massen-% und Zuordnung zur Probenummer.

M: Mikrosilica, S: Schiefermehl VTS, C: Tonmehl Capsil, T: Talk. Index*: Anstelle der Fraktion > 0,2 mm wurde der Kornanteil > 0,5 mm zur Herstellung der Mischungen verwendet. Index**: Referenzmaterial MgSO₄.

Die verschlossenen Druckzellen wurden mit Ausnahme einer Probe (7 Tage) 28 Tage bei Raumtemperatur (ca. 25°C) gelagert. Vor Messbeginn erfolgten Dichtigkeitsprüfungen mit dem Inertgas Stickstoff (Injektionsdruck 2 bar), um eventuelle Randläufigkeiten in den Druckzellen zu identifizieren. Des Weiteren wurden die Messungen der Baustoffproben nach etwa dreimonatiger Erhärtungszeit wiederholt. Nach längeren Lagerungszeiten wurde erwartet, dass bei den Probekörpern in Folge von Drucklösungserscheinungen (Rekristallisationen) der Druck (Kristallisationsdruck) auf die Wandung des Stahlrohres abnimmt, so dass Umläufigkeiten entstehen, die zu einem Anstieg der Permeabilität führen. Aus diesem Grund wurden bei einer Rezeptur (Rezeptur 4) zusätzliche Wiederholungsmessungen nach einer Erhärtungszeit von 140 Tagen durchgeführt.

Die Auswertung der Messungen erfolgte nach dem verallgemeinerten Fließgesetz von DARCY, das für den Einphasenfluss in porösen Gesteinen gilt (vgl. /4-148/). Nach dem DARCY'schen Fließgesetz ist die Permeabilität (Proportionalitätsfaktor /k/) der Theorie nach ausschließlich eine Eigenschaft der Gesteinsmatrix und unabhängig vom strömenden Fluid. Zur Ermittlung der Einphasenpermeabilität wird eine Probe einer definierten Geometrie mit einem Fluid durchströmt. Aus der Druckdifferenz am Probeneingang und -ausgang, der Fließrate, der Probengeometrie sowie der Dichte / Viskosität des Fluids wurde die Permeabilität berechnet. Die Berechnungsvorschrift für kompressible Fluide unterscheidet sich dabei von der Berechnung der Permeabilität von inkompressiblen Phasen.

Die Gleichung für die Berechnung der Permeabilität von stationären Durchströmungsversuchen mit Lösung (inkompressible Phase) lautet:

$$k_{Lsg.} = \frac{q \cdot \mu \cdot l}{A \cdot \Delta p} \quad (4.64)$$

$k_{Lsg.}$	Lösungspermeabilität, m^2
q	Fließrate, $m^3 s^{-1}$
μ	dynamische Viskosität, Pa s
l	Probenlänge, m
A	Probenquerschnittsfläche, m^2
Δp	Differenzdruck, Pa

Die Auswertung der Durchströmungsversuche mit Stickstoff erfolgt mit dem für kompressible Phase erweiterten Gesetz von DARCY (Gl. 4.63, vgl. Gallé & Daian /4-140/: 254):

$$k_s = \frac{2 \cdot q \cdot \mu \cdot l}{A} \cdot \frac{p_{atm}}{(p_1^2 - p_{atm}^2)} \quad (4.65)$$

k_s	scheinbare Gaspermeabilität, m^2
q	Fließrate, $m^3 s^{-1}$
μ	dynamische Viskosität, Pa s
l	Probenlänge, m
A	Probenquerschnittsfläche, m^2
p_1	Injektionsdruck, Pa
p_{atm}	Atmosphärendruck, Pa

Druckabhängige Gleitströmungseffekte in der Gasphase, die zu Abweichungen vom reinen Darcy-Fluss führen (scheinbare Permeabilität k_s), können durch die Klinkenberg-Korrektur berücksichtigt werden. Von dieser Korrektur wurde abgesehen, da

- (A) der Manteldruck nicht variiert werden konnte,
- (B) die Vergleichbarkeit zwischen den untersuchten Prüfkörpern gewährleistet ist und
- (C) die ermittelte scheinbare Permeabilität den konservativen (höheren) Wert darstellt.

Nach Abschluss der Untersuchungen wurden die Messingkappen der Stahlrohre entfernt, die freiliegenden Oberflächen der Baustoffe mit Wachs versiegelt und die Proben nach dem Verschluss der Druckzellen archiviert.

Im Folgenden werden zuerst die Befunde zu Mischungen mit $MgSO_4$ vorgestellt und anschließend Messresultate zu Rezepturen mit Kieserit. Mittelwerte der Messresultate zur Gaspermeabilität von jeweils zwei bis drei Probekörper der $MgSO_4$ -Rezepturen fasst Tabelle

4-27 zusammen. An diesen Baustoffen erfolgten keine Untersuchungen der Lösungspermeabilität.

Rezeptur	1*	2*	3**	4	5
1. Messung	$> 10^{-15}$	$5,5 \cdot 10^{-16}$	$1,6 \cdot 10^{-18}$	$1,4 \cdot 10^{-17}$	$5,0 \cdot 10^{-17}$
2. Messung	nicht durchgeführt		$2,8 \cdot 10^{-17}$	$1,9 \cdot 10^{-17}$	$5,1 \cdot 10^{-17}$
3. Messung			n.d.	$8,6 \cdot 10^{-17}$	n.d.
Mittelwert	$> 10^{-15}$	$5,5 \cdot 10^{-16}$	$1,5 \cdot 10^{-17}$	$4,0 \cdot 10^{-17}$	$5,1 \cdot 10^{-17}$
Probenummer	6	7	8	9	10
1. Messung	$3,5 \cdot 10^{-18}$	$7,0 \cdot 10^{-17}$	$8,9 \cdot 10^{-17}$	$9,9 \cdot 10^{-17}$	$1,3 \cdot 10^{-16}$
2. Messung	n.d.	$2,6 \cdot 10^{-17}$	$8,4 \cdot 10^{-17}$	n.d.	n.d.
Mittelwert	$3,5 \cdot 10^{-18}$	$4,8 \cdot 10^{-17}$	$8,6 \cdot 10^{-17}$	$9,9 \cdot 10^{-17}$	$1,3 \cdot 10^{-16}$

Tabelle 4-27: Messresultate zur Gaspermeabilität nach Messungen mit der GRS-Methode in der Einheit m^2 . Index*: Herstellung mit der Fraktion $> 0,5 \text{ mm}$ von MgSO_4 . Index**: Referenzmischung MgSO_4 . Index***: Untersucht wurden verdichtete und unverdichtete Probekörper. Die Messresultate wurden aufgrund der vernachlässigbaren Unterschiede zusammengefasst; n.d.: nicht durchgeführt.

Insgesamt variierten die Messresultate von Rezepturen, die im Rahmen des Versuchsprogrammes näher untersucht wurden zwischen $9 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$ und $2 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ (konservativer Wert, da keine Durchströmung festgestellt wurde). Nach Tabelle 4-27 können folgende Schlussfolgerungen aus den Befunden gezogen werden:

- Bei Verwendung des Zusatzstoffs Talk erhöht sich die Permeabilität. Talk wurde daher im Verlauf des weiteren Untersuchungsprogramms nicht mehr verwendet.
- Probekörper, die mit der Fraktion $> 0,5 \text{ mm}$ von MgSO_4 hergestellt wurden, sind bei vergleichbarer Zusammensetzung wie Proben mit MgSO_4 der Fraktion $> 0,2 \text{ mm}$ permeabler. Untersuchungen von Mischungen mit der groben Fraktion wurden daher eingestellt.
- Ein Austausch von Mikrosilica gegen Schiefer- oder Tonmehl scheint keinen signifikanten Effekt auf die Permeabilität zu haben, ebenso nicht die Verwendung von Auffahrsalz aus dem Forschungsbergwerk Asse anstelle von Gewerbesalz.
- In Abhängigkeit der Menge an MgSO_4 , an Anmischlösung und/oder dem Verhältnis von MgSO_4 zu Lösung ergibt sich keine eindeutige Tendenz der Permeabilitäten. Auffällig ist die im Gegensatz zu den weiteren Rezepturen geringe Permeabilität der Mischung mit 20,59 Massen-% MgSO_4 . Offensichtlich ist dieser Wert ein „Ausreißer“ oder auf eine Beschädigung des Probekörpers zurückzuführen. Auf eine Wiederholungsmessung wurde verzichtet.
- Ein signifikanter Einfluss der Suspensionsverdichtung auf die Permeabilität war nicht nachweisbar.

- Bei der Rezeptur 4 nahm die Permeabilität im Verlauf des Erhärtungsprozesses nur geringfügig zu. Die Vermutung, dass Drucklösungserscheinungen zum Abbau des Druckes auf das Stahlrohr und damit zu Undichtigkeiten führen, ist somit nicht eindeutig belegbar.

Da bereits anhand der Befunde an MgSO_4 -Rezepturen Abhängigkeiten der Permeabilität von der Auswahl des Zuschlagmaterials und der Zusatzstoffe getroffen werden können, konzentrierten sich die Untersuchungen der Rezepturen mit Kieserit auf das Ermitteln einer weit gefassten Variation der Menge von Kieserit und des Bindemittel-Lösungs-Verhältnisses auf die Permeabilität.

Bei der Referenzmischung Kieserit ergaben die ersten Messungen (nach ca. 28. Tagen) eine durchschnittliche Gaspermeabilität von $1,6 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ und die Wiederholungsmessungen einen Mittelwert von $6,9 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$. Die Rezeptur mit einem deutlich niedrigeren Bindemittelanteil (34,20 Massen-% Kieserit) kam dagegen im Mittel auf einen Wert von $5,4 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$. Die Abweichungen von diesem Wert sind sehr gering und wurden daher vernachlässigt. Die deutliche Rezepturvariation bewirkte demnach keine auffällige Veränderung der Permeabilität.

Umfangreichere Untersuchungen wurden ebenso zur Prüfung der Lösungspermeabilität mit IP21-Lösung durchgeführt, jedoch erfolgte auch nach unterschiedlichen Erhärtungszeiten keine Durchströmung der Proben. Konservativ wurde daher für die Probekörper ein Wert von $1,0 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ festgelegt.

Zwei-Kammer-Methode für die instationäre Durchströmung poröser Medien

Bei der Zwei-Kammer-Methode für die instationäre Durchströmung poröser Medien wird der Prüfkörper in eine Druckzelle eingebaut (Abbildung 4-60, Häfner et al. /4-149/, v. d. Bruck et al. /4-150/). Die Endflächen des Zylinders sind mit Druckbehältern definierten Volumens verbunden (V_1 , V_2), die mit Gas, das nicht sorbiert wird, oder einer entgasten Flüssigkeit befüllt sind. Der Druck des Strömungsfluids in der sog. Eingangskammer (Startdruck p_E) ist höher als der Druck in der Ausgangskammer (Startdruck p_A). Nach dem Öffnen der Kammern liegt somit an den Endflächen des Zylinders ein Druckgefälle an. Ist der Probekörper hydraulisch durchlässig, erfolgt ein Druckausgleich, dessen zeitlicher Verlauf ein Maß für die Permeabilität ist. Ein Manteldruck (p_M) auf die den Probekörper umhüllende Gummimanschette, der stets größer als der Strömungsdruck ist, verhindert ein Umströmen und ermöglicht Untersuchungen der Probe in Abhängigkeit der Druckeinspannung. Das Verfahren ist insbesondere zur Permeabilitätsbestimmung geringdurchlässiger Festkörper prädestiniert, da eine Volumenstrommessung entfällt.

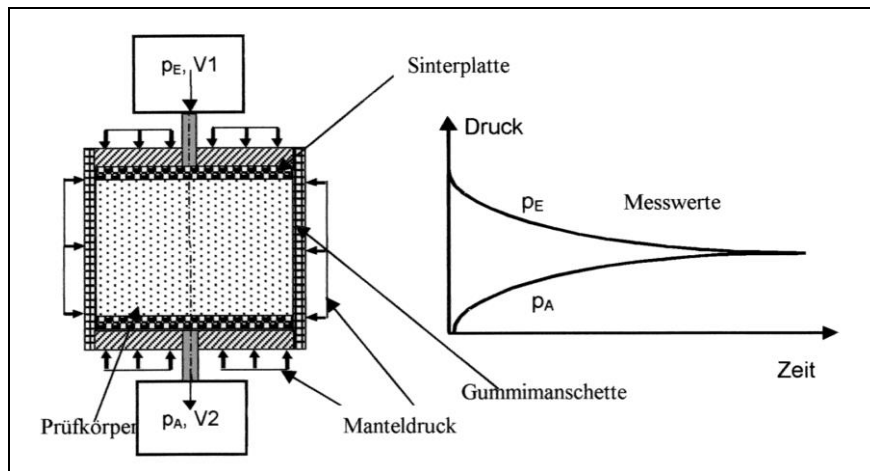


Abbildung 4-60: Schematische Darstellung der Zwei-Kammer-Methode.

In Folge der Probekörperpermeabilität sinkt der Druck in der Eingangskammer V1, während in der Ausgangskammer V2 ein Druckanstieg zu registrieren ist.

Wie Abbildung 4-60 zeigt, nähern sich bei identischem Volumen der Druckbehälter ($V_1 = V_2$) die Drücke p_E und p_A einem Enddruck (p_F) an. Die Kurven von p_E und p_A verlaufen dabei nahezu symmetrisch um eine horizontale Linie, wobei jedoch stets aufgrund der Druckeinspannung des Probekörpers p_F größer ist als der Mittelwert von p_E und p_A nach identischer Versuchsdauer.

Da die Druckdifferenz ($p_A - p_E$) und damit die Fließrate während der Messung sinkt, sind die Gl. (4.66) und (4.673) an die modifizierten Versuchsrahmenbedingungen (stationäre Durchströmung) anzupassen. Die Herleitung der Beziehungen beschreiben beispielsweise Hsieh et al. /4-151/ und Roy et al. /4-145/. Trägt man die Werte von $\ln(P_E - P_A)/k$ gegen die Versuchszeit auf, so erhält man eine Gerade.

Zur Durchführung der Prüfungen sind Probezylindern mit einer Höhe und einem Durchmesser von 50 mm erforderlich. Die Präparation der Probekörper erfolgte in Analogie zur der in Kapitel 4.7.1 beschriebenen Verfahrensweise. Des Weiteren wurden identische Rezepturen geprüft, wobei jedoch Unterschiede in der Lagerungsdauer und damit dem Erhärtungsgrad der Probekörper bestehen.

Bei der Zwei-Kammer-Methode werden die Messresultate zur Permeabilität von der Zeit (Einspannungsdauer in der Druckzelle), vom Mantel- und Strömungsdruck (effektive Spannung) und gegebenenfalls vom Klinkenberg-Effekt beeinflusst.

Zur Ermittlung zeitabhängiger Einflüsse erfolgten nach dem Einbau der Probekörper in die Druckzelle und Einstellen des jeweiligen Manteldruckes Wiederholungsmessungen der Gaspermeabilität. Festzustellen ist, dass

- bei sämtlichen Proben die Permeabilität mit der Zeit (Einspannungsdauer) deutlich abnimmt (Abnahme um ca. 2 Größenordnungen, z.B. von ca. 10^{-19} m^2 auf 10^{-17} m^2),
- bei Baustoffen mit MgSO_4 konstante Fließbedingungen nach einer Einspannungsdauer von ca. 12 bis 20 Tagen vorliegen, bei kieserithaltigen Baustoffen jedoch erst nach 45 Tagen bis 90 Tagen und
- ein Einfluss der Verdichtung der Suspension auf die zeitliche Veränderung der Permeabilität nicht zweifelsfrei nachweisbar ist.

Die Abbildung 4-61 zeigt beispielhaft Messwerte der Referenzmischung Kieserit, wobei hier jedoch Überlagerungen des Einflusses von Mantel- und Strömungsdruck zu berücksichtigen sind.

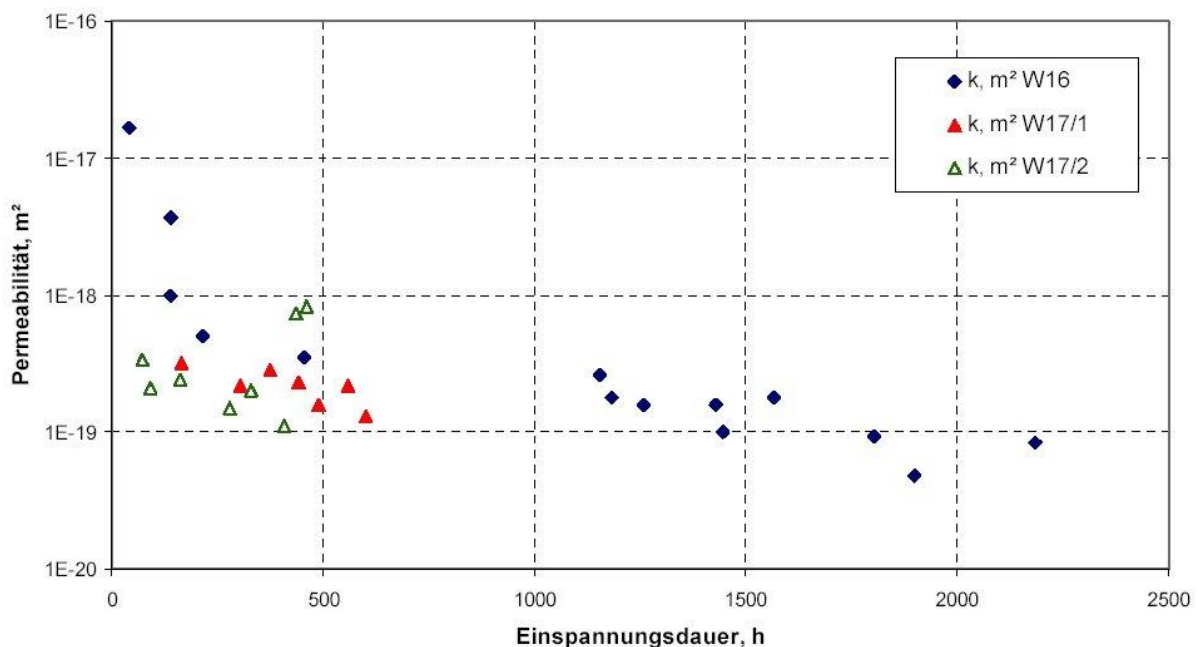


Abbildung 4-61: Messwerte zur Gaspermeabilität der Referenzmischung Kieserit in Abhängigkeit der Einspannungsdauer in der Druckzelle.

Messwerte zur Abhängigkeit der Gaspermeabilität vom Manteldruck bei Probekörpern der Referenzmischungen MgSO_4 und Kieserit zeigen die Abbildung 4-62 und Abbildung 4-63.

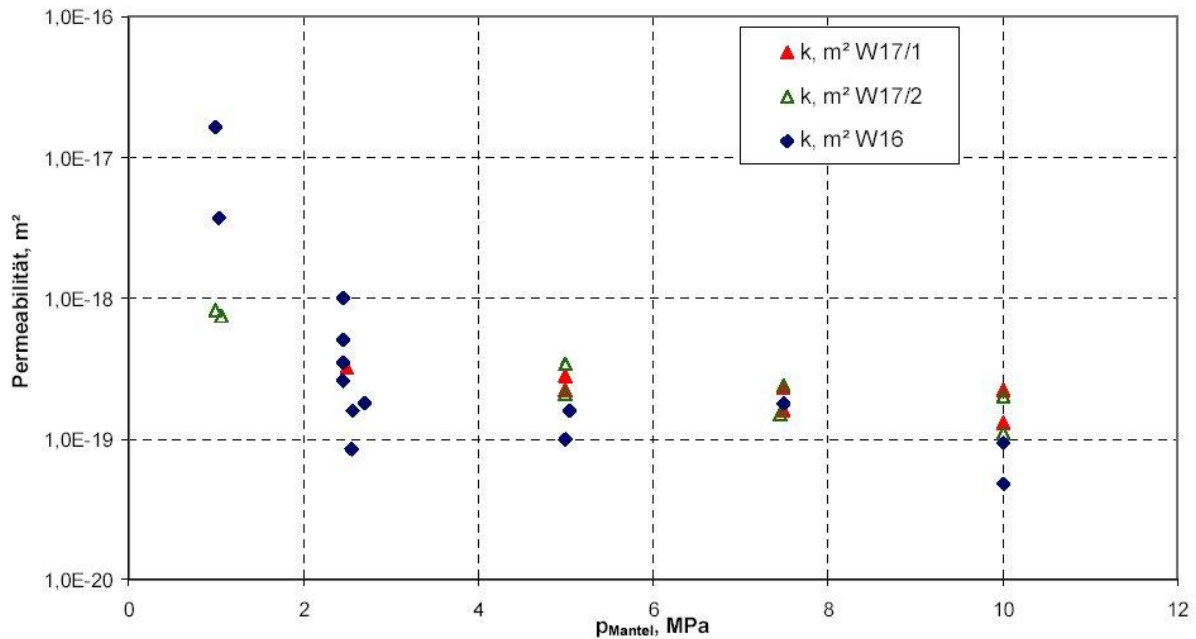


Abbildung 4-62: Messwerte zur Gaspermeabilität der Referenzmischung Kieserit in Abhängigkeit des Manteldruckes der Druckzelle (p_M).

Die Diagramme, die quantitativ auf sämtliche Rezepturen übertragbar sind, belegen, dass die Gaspermeabilität mit ansteigendem Manteldruck abnimmt; das Ausmaß der Senkung bei niedrigen Manteldrücken höher ist als bei größeren Manteldrücken. Ursachen hierfür dürften sein

- ein Verschließen von Wegsamkeiten in den Probekörpern sowie
- ein Einfluss der Phasenverschiebung, d.h. ein Anstieg der Porenraumsättigung mit zunehmendem Manteldruck.

Des Weiteren ist im Vergleich zu den Abbildung 4-60 und Abbildung 4-61 zu erkennen, dass der Einfluss der Einspannungsdauer zu Beginn des Messprogramms deutlich größer ist als der Einfluss des Manteldruckes.

Auch bei zunehmendem Strömungsdruck ($p_E - p_K$) und effektiver Spannung ($p_M - p_E$) war ein Trend zur Abnahme der Gaspermeabilitäten festzustellen (vgl. Abbildung 4-63). Als Ursache hierfür kommen beispielsweise folgende Effekte in Betracht, wobei sich wahrscheinlich die Einflüsse mehrerer Effekte überlagern:

- Veränderungen der Porenraumsättigung mit dem Strömungsdruck,
- eine Verformung bzw. Verringerung des verfügbaren effektiven Porenraumes sowie
- eine Abnahme des Klinkenberg-Effektes.

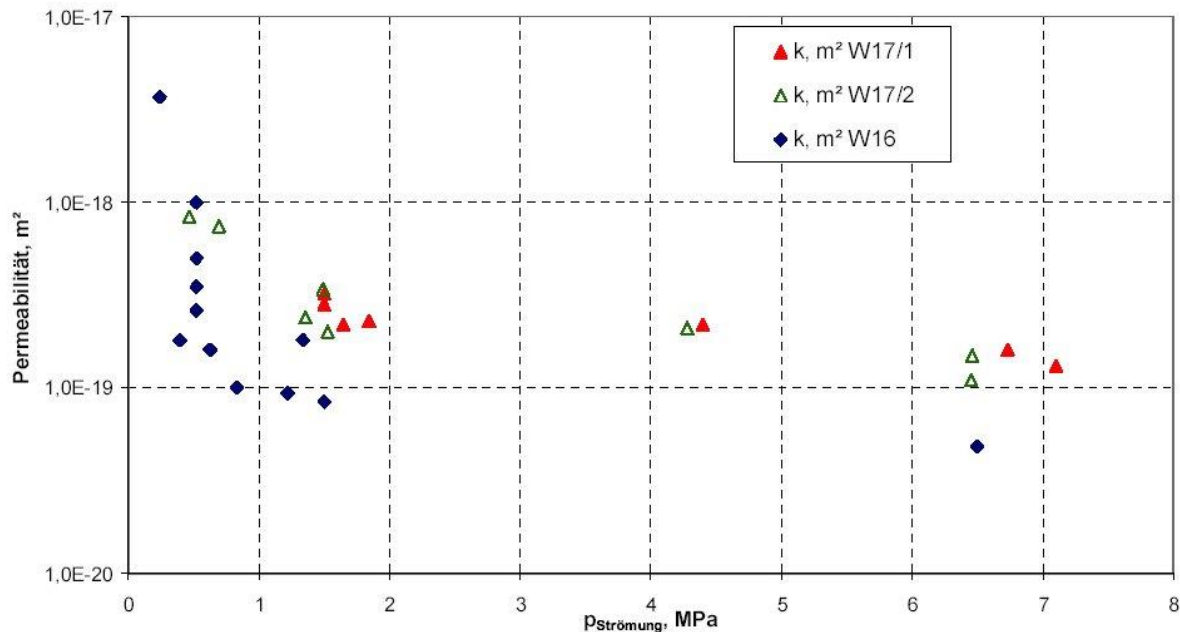


Abbildung 4-63: Messwerte zur Gaspermeabilität der Referenzmischung Kieserit in Abhängigkeit des Druckes vom Strömungsfluid ($p_E - p_K$).
Zu berücksichtigen ist die Variation des Manteldruckes und der Einspannungsdauer der Probekörper.

Unabhängig von diesen Einflüssen ist jedoch festzustellen, dass ein druckabhängiges Öffnen von Fließwegen mit zunehmendem Strömungsdruck ausgeschlossen werden kann.

Klinkenberg-korrigierte Werte bestätigen die bereits zuvor beschriebene Abnahme der Gaspermeabilität mit zunehmendem Manteldruck, wobei mit weiter ansteigendem Manteldruck der Einfluss dieses Effektes sinken dürfte, jedoch auch bei Manteldrücken über 10 MPa eine weitere Abnahme der Gaspermeabilität zu erwarten ist. Das Verhältnis der scheinbaren (ermittelten) Gaspermeabilitäten zur den Werten nach Korrektur des Klinkenberg-Effektes variiert zwischen 1,2 und 2,6, bei einem Mittelwert von 2,0 und belegt, dass der Einfluss des Klinkenberg-Effektes gering ist. Der Klinkenberg-Faktor b variiert zwischen 0,25 und 1,42. Berechnet man das Verhältnis der Brown'schen Molekularbewegung zur Fließrate, so ergeben sich Trends, die auf einen Anstieg des Verhältnisses von Q_{MOL} zu Q_{TOTAL} bei ansteigendem Manteldruck hinweisen.

Hinweise auf eine Abnahme des Klinkenberg-Effektes bei zunehmendem Strömungsdruck bzw. effektiver Spannung konnten nicht identifiziert werden, sind jedoch aufgrund der eingeschränkten Datengrundlage nicht ausgeschlossen. Auf eine weitere Untersuchung wurde im Rahmen dieses Messprogramms verzichtet, sollten jedoch erfolgen, wenn ein Baustoff zur Erstellung einer Permeationsbarriere ausgewählt wird.

An Probekörpern von Rezepturen mit Kieserit erfolgten nach Abschluss des Messprogramms und damit Ausbau aus der Druckzelle Wiederholungsmessungen der Gaspermeabilität in Abhängigkeit der Einspannungszeit sowie bei unterschiedlichen Mantel- und Strömungsdrücken. Während der zweiten Messreihe konnten keine signifikanten Unterschiede der Messwerte zur Erstprüfung festgestellt werden. So bestätigte sich auch der Trend abnehmender Permeabilitäten mit zunehmender Einspannungsdauer oder ansteigendem Manteldruck. Nach diesen Befunden dürfte die Kompaktion der Probekörper auf elastische Verformungen zurückzuführen sein. Bei der Dominanz einer plastischen Verformung wäre bei den Wiederholungsmessungen im Vergleich zum ersten Messprogramm insbesondere bei geringen Manteldrücken und kurzen Einspannungszeiten geringere Permeabilität zu erwarten.

Zusammenfassend ist demnach für die Untersuchungen zur Permeabilität der Baustoffe festzustellen, dass

- bei Mischungen mit MgSO_4 Gaspermeabilitäten im Bereich von 10^{-17} bis 10^{-18} m^2 zu erwarten sind und bei Mischungen mit Kieserit im Bereich von 10^{-19} bis 10^{-21} m^2 .
- die Messresultate unter Berücksichtigung der Versuchsbedingungen nach der GRS-Methode und der Zwei-Kammer-Methode gut übereinstimmen. So wurde nach der GRS-Methode für die Referenzmischung MgSO_4 eine Gaspermeabilität von im Mittel $1,5 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$ ermittelt und für die Referenzmischung Kieserit von durchschnittlich $1,2 \cdot 10^{-20}$, während nach der Zwei-Kammer-Methode für die Referenzmischung MgSO_4 bei zunehmendem Manteldruck Werte von $3,8 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$ bis $6,6 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ (unverdichtete Probekörper) und für die Referenzmischung Kieserit von $4,8 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ bis $9,0 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ bestimmt wurden.
- Die Gaspermeabilitäten bei zunehmendem Manteldruck, d.h. Kompaktion des Baustoffes abnehmen.
- ein druckabhängiges Öffnen von Fließwegen mit zunehmendem Strömungsdruck im Bereich der untersuchten Mantel- und Strömungsdrücke (effektive Spannung $\leq 9,8 \text{ MPa}$) ausgeschlossen werden kann.
- Variationen des Rezepturgehaltes von MgSO_4 oder Kieserit keinen signifikanten Einfluss auf die Gaspermeabilität der erhärteten Baustoffe haben.
- Eine Lösungspermeabilität im Rahmen dieses Messprogramms nicht nachweisbar war.

Des Weiteren ergeben ergänzende Untersuchungen, dass

- bei zunehmender Korngröße von MgSO_4 -wasserfrei die Gaspermeabilität ansteigt. Dieser Befund dürfte ebenso auf das Bindemittel Kieserit übertragbar sein.
- Zusatzstoffe die Gaspermeabilität der Baustoffe deutlich beeinflussen können und damit bei Austausch eines Zusatzstoffes, dessen Eignung stets neu nachzuweisen ist.

Bewertet man die Resultate zur Permeabilität in Zusammenhang mit den Befunden zur Porenradienverteilung (vgl. Kapitel 4.7.1), so zeigt sich, dass die Gaspermeabilität im Wesentlichen vom Anteil an Mesoporen beeinflusst wird, die demnach in Analogie zu konventionellen

Betonen als Kapillarporen fungieren. Der Anteil an Makroporen korreliert nicht mit der Gaspermeabilität. Die Makroporen dürften daher geschlossen sein und damit nicht für Strömungsprozesse zur Verfügung stehen.

Berücksichtigt man, dass bei konventionellen Baustoffen die Permeabilität mit zunehmendem Hydratationsgrad abnimmt und Baustoffe mit MgSO_4 schneller erhärten als Materialien mit Kieserit, so scheinen die Rezepturen mit Kieserit unter dem Aspekt der Permeabilität für die Erstellung von Permeationsbarrieren im Vergleich zu den Rezepturen mit MgSO_4 geeigneter zu sein.

5 Zusammenfassung der Messresultate

Im Folgenden werden die wesentlichen Resultate der Untersuchungen zusammengefasst, wobei die Befunde zu rheologischen und thermischen Materialeigenschaften, zum Kristallisationsdruck sowie zu physikalisch-mechanischen und hydraulischen Materialeigenschaften unterschieden werden.

Rheologische Materialeigenschaften

- Durch Mischen von Evaporitmineralen und Salzlösungen oder Wasser und ggf. feinkörnigen Zusatzstoffen lassen sich Suspensionen herstellen, die fließfähig und sedimentationsstabil sowie eine geringe Neigung zur Lösungsabgabe (z.B. „Baustoffbluten“) haben.
- Die Mischungen sind in Rohrleitungen unterschiedlicher Dimension über längere Förderstrecken und -zeiten transportierbar.
- Die Baustoffherstellung kann sowohl rezeptur- als auch konsistenzgesteuert erfolgen.

Thermische Materialeigenschaften

- Die Wärmekapazität der Rezepturen und ihre Veränderung im Verlauf des Erhärtens kann auf der Basis der Einzelkomponenten mit hinreichender Genauigkeit berechnet werden.
- Die Erhärtungsreaktionen der Baustoffe sind exotherm, wobei Mischungen mit MgSO_4 -wasserfrei eine größere Wärmemenge entwickeln, als Rezepturen auf der Basis von Kieserit. Dies ist bei Anwendungen als Massenbaustoff zu berücksichtigen.
- Die Wärmeleitfähigkeit ist bei Berücksichtigung des Porenanteils der Baustoffe vergleichbar mit natürlichen Evaporitgesteinen.

Kristallisationsdruck/Volumenzunahme

- Die Baustoffe expandieren beim Erhärten bzw. entwickeln einen Kristallisationsdruck, wenn eine Volumenexpansion nicht möglich ist. Hierdurch kann die Anbindung an das Gebirge verbessern und kurzzeitig ein Kraftschluss mit angrenzenden Materialien erzielt werden.

Physikalisch-mechanische Materialeigenschaften

- Die Rezepturen erreichen Festmaterialeigenschaften vergleichbar mit natürlichen Evaporitgesteinen.
- Bei mechanischer Belastung tritt im Gegensatz zu Steinsalz oder Hartsalz aufgrund des Porenraums eine Volumenkompaktion ein, die bei der Auslegung von Strömungsbarrieren zu berücksichtigen ist. Dabei kann angenommen werden, dass das Kompaktionsvermögen bei zunehmender Verdichtung des frischen Baustoffs und bei eingeschränkter Volumenzunahme während des Erhärtens sinkt.

Hydraulische Materialeigenschaften

- Die erhärteten Baustoffe weisen einen Porenraum auf, wobei im Vergleich zu konventionellen Baustoffen ein erhöhter Anteil an größeren Poren hervorzuheben ist.
- Die Gaspermeabilität liegt bei Mischungen mit MgSO_4 im Bereich von 10^{-17} bis 10^{-18} m^2 und bei Mischungen mit Kieserit im Bereich von 10^{-19} bis 10^{-21} m^2 .
- Die Porosität und damit auch die Permeabilität nimmt beim Aufbringen eines Manteldrucks und der hiermit verbundenen Baustoffkompaktion ab.

6 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1:	Auswahl von Evaporitminerale und MgSO_4 -, Na_2SO_4 -, K_2SO_4 - und H_2O -Gehalt der Minerale.	13
Tabelle 2-2:	Chemische Zusammensetzung der NaCl -dominierten Lösung, die durch Auflösen von Haldensalz des Kaliwerks Zielitz entsteht.	18
Tabelle 2-3:	Chemische Zusammensetzung der Gleichgewichtslösung IP18 _{25°C} . Dichte etwa 1,315 g/ccm.	20
Tabelle 3-1:	Hydraulische Reaktionen von Klinker-Phasen nach Atkins et al. /3-7/.	26
Tabelle 3-2:	Chemischer Stoffbestand einer Gleichgewichtslösung Q und Z (Quinäres System ozeaner Evaporite; $\text{Na-K-Mg-Cl-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$) sowie einer gesättigten MgCl_2 -Lösung bei 25 °C.	28
Tabelle 3-3:	Gelbaustoffrezeptur zur Verfüllung von Hohlräumen in Salzbergwerken.	30
Tabelle 3-4:	Chemische Zusammensetzung von Spülversätzen (Südharz-Kalirevier) in Massenanteile in % und Mol.-%. Die Benennungen „kieseritischer“ bzw. „polyhalitischer Versatz“ beziehen sich auf Angaben der Originalliteratur.	34
Tabelle 4-1:	Messzeiten für die Aufnahme der Röntgendiffraktogramme (Pulverpräparate).	42
Tabelle 4-2:	Zusammensetzung der Referenzmischungen Kieserit und MgSO_4 .	54
Tabelle 4-3:	Konsistenzklassen nach DIN EN 206, Teil 1 /4-19/, Abschnitt 4.2.1.	55
Tabelle 4-4:	Zusammensetzung der untersuchten Rezepturen.	74
Tabelle 4-5:	Messresultate des Luftporengehalts, der Baustoffdichte sowie der Konsistenzprüfungen (Rezeptur 1).	76
Tabelle 4-6:	Druckverluste der Rezeptur 1 (Referenzmischung Kieserit) in bar/100 m Rohrleitungslänge bei einer Förderrate von 45 m ³ /h bei unterschiedlichen Rohrdurchmessern.	78
Tabelle 4-7:	Messresultate des Luftporengehalts, der Baustoffdichte sowie der Konsistenzprüfungen (Rezeptur 2).	80
Tabelle 4-8:	Druckverluste der Rezeptur 2 (Referenzmischung Kieserit) in bar/100 m Rohrleitungslänge bei einer Förderrate von 45 m ³ /h bei unterschiedlichen Rohrdurchmessern.	82

Tabelle 4-9:	Druckverluste der Rezeptur 1 (Referenzmischung Kieserit) in bar/100 m bei einer Förderrate von 45 m³/h in Rohrleitungen der Dimension DN 100 und DN 125.	86
Tabelle 4-10:	Mindestdruckverluste pro 100 m Rohrleitung	89
Tabelle 4-11:	Messresultate zur Wärmeleitfähigkeit erhärteter Probekörper.	101
Tabelle 4-12:	Einteilung der Festigkeitsentwicklung von Beton bei 20°C nach DIN EN 206, Teil 1 /4-19/, Abschnitt 7.2 auf der Grundlage der einaxialen Druckfestigkeit nach 2 ($f_{cm,2}$) und 28 Tagen ($f_{cm,28}$).	120
Tabelle 4-13:	Resultate zum Festigkeits- und Dilatanzverhalten der Referenzmischungen $MgSO_4$ und Kieserit nach Untersuchungen in der Triaxialzelle.	122
Tabelle 4-14:	Manteldruck (σ_3), Axialspannung im Volumenminium (Dilatanzfestigkeit) und im Bruchzustand (Bruchfestigkeit) sowie berechnete Oktaederspannungen und mittlere Spannungen der Probekörper (Referenzmischung $MgSO_4$ und Kieserit).	124
Tabelle 4-15:	Lagerungsdauer und -temperatur, Druckfestigkeit und statische Elastizitätsmoduli getrennt nach den 1., 2. und 3. Be- und Entlastungszyklen sowie nach DIN 1048, Teil 5 /4-91/ von Probekörpern der Referenzmischung Kieserit.	132
Tabelle 4-16:	Lagerungsdauer und -temperatur, Kriechverformungen $\varepsilon(\sigma_o)$ und $\varepsilon(\sigma_u)$ mit den zugehörigen Prüfspannungen σ_u und σ_o (Referenzmischung Kieserit).	133
Tabelle 4-17:	Obere und untere Prüfspannungen (σ_o , σ_u), absolut und als Anteil der einaxialen Druckfestigkeit sowie berechnete statische Elastizitätsmoduli bei Be- und Entlastung der Probekörper (Referenzmischung $MgSO_4$).	134
Tabelle 4-18:	Statischer Elastizitätsmodul von Zuschlag bzw. Gesteinskörnung , abhängig von der Gesteinsart nach Lohmeyer (/4-57/: 62) bzw. Dahms /4-100/ sowie von Anhydrit.	136
Tabelle 4-19:	Parameter $\varepsilon_{v,sek}$ und a bei hydrostatischen Spannungen von 0,5 MPa, 1,5 MPa und 4,5 MPa.	145
Tabelle 4-20:	Ursachen der Selbstheilung von Fehlstellen im Beton und ihre Einflussgröße nach Lohmeyer (/4-57/: 37).	147

Tabelle 4-21:	Rechnerische Rissbreite für die „Selbstheilung“ von Rissen im Beton nach Lohmeyer (/4-57/: 38).	147
Tabelle 4-22:	Rezepturen, an denen Untersuchungen der Baustoffporosität erfolgten.	151
Tabelle 4-23:	Rezepturen, an denen Untersuchungen der Baustoffporosität erfolgten.	152
Tabelle 4-24:	Berechnete Porositäten (Maximalwerte) zu Beginn des Erhärtens ohne Luftporenanteil sowie bei Annahme einer Volumenexpansion von 1,5 % sowie einem Luftporenanteil von 1 Vol.-%, Messresultate zur Porosität nach DIN 18125 /4-110/ oder DIN 66133 /4-119/ sowie berechnete Korndichten und Trockendichten Rezepturen zu Beginn des Erhärtens.	155
Tabelle 4-25:	Zusammenfassung der Porenradienverteilung untersuchter Baustoffmischungen nach Analysen mittels Quecksilberporosimetrie.	159
Tabelle 4-26:	Zusammensetzung der untersuchten Baustoffrezepturen in Massen-% und Zuordnung zur Probennummer.	165
Tabelle 4-27:	Messresultate zur Gaspermeabilität nach Messungen mit der GRS-Methode in der Einheit m ² . Index*:	167

7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1:	Messreihe zur Ermittlung der Sedimentationsrate von Salzzuschlag, Flugasche, Anhydritpulver, Zement und Mikrosilica in gesättigter NaCl-Lösung.	16
Abbildung 2-2:	Ternäres Diagramm IP21-Lösung-Halit (inertter Zuschlag)-MgSO ₄ -wasserfrei für 25°C.	19
Abbildung 2-3:	Geochemische Modellierung der Reaktion von Kieserit mit einer gesättigten NaCl-Lösung bei 40 °C in Abhängigkeit des Reaktionsfortschrittes der EQ6-Berechnung.	19
Abbildung 2-4:	Korngrößenverteilungen ausgewählter Ausgangsstoffe (Elkem Mikrosilica, Tonmehl Capsil 804-D100, Schiefermehl VTS B0.09, MgSO ₄ -wasserfrei, ESTA Kieserit ‚fein‘, Aufbereitungsrückstände der Halde Ronnenberg, Hannover sowie Gewerbesalz der Kali und Salz AG).23	
Abbildung 2-5:	Korngrößenverteilung einer Mischung mit MgSO ₄ -wasserfrei, Gewerbesalz, Schiefermehl (VTS-B 0.09) und IP21-Lösung im Vergleich zu Fuller-Kurven und der EMPA-Kurve.	24
Abbildung 3-1:	Rankinsches Diagramm hydraulischer Bindemittel (Zemente, Betonzusatzstoffe Typ II, gebrannter Kalk).	25
Abbildung 3-2:	MgO-H ₂ O-MgCl ₂ -Diagramm mit den darstellenden Punkten der 3-1-8- (vgl. Gl. 3.1) und 5-1-8-Phase sowie von MgCl ₂ ·6H ₂ O (Bischofit).	27
Abbildung 3-3:	Ternäres Diagramm MgSO ₄ -MgO-H ₂ O mit den darstellenden Punkten der Magnesiumsulfat-Hydrate und Magnesiumoxisulfate.	29
Abbildung 3-4:	Ausschnitt des Diagramms MgO-MgCl ₂ -H ₂ O (20°C). Gelbaustoffe (dauerhaft plastische bzw. gelantinierende Systeme) liegen nach Krauke /3-16/ im blau markierten Feld.	30
Abbildung 3-5:	Schematische Darstellung zum Einbringen von Spülversatz in ein Bergwerk.	32
Abbildung 3-6:	Entwicklung des Kristallisationsdruckes (“crystallisation pressure”) und des Gesamtdruckes (“total pressure”) bei Druckbeaufschlagung (“pressure of brine”) von SVV-Material mit Salzlösung in einem Hochdrucksäulenversuch.	36
Abbildung 4-1:	Mikroskopische Aufnahmen von Bruchstücken des Gewerbesalzes der K+S AG (Halit).	40

Abbildung 4-2:	Stahleinsatz eines statischen Rohrmischers. Breite ca. 12 cm.	45
Abbildung 4-3:	Mischvorrichtungen zur Erstellung von Suspensionen. Links: Mörtelmischer mit Bohrmaschinenantrieb; rechts: Labormischer mit Mischerflügel.	47
Abbildung 4-4:	Laborzwangsmischer gemäß DIN 459 /4-26/, Teil 1 (vgl. ISO D15 18650 /4-27/, Teil 1, Ferraris /4-28/).	47
Abbildung 4-5:	Schergrad- und Geschwindigkeitsprofil eines Fluids mit Newtonschem Fließverhalten (a; Strukturexponent = 1) und mit strukturviskosem Fließverhalten (b; Strukturexponent < 1).	52
Abbildung 4-6:	Ausbreitkuchen einer Mischung mit MgSO_4 -wasserfrei (caliniert, Gewerbesalz, Mikrosilica, und einer natürlichen IP21-Lösung.	58
Abbildung 4-7:	Ausbreitkuchen einer Mischung mit Kieserit (,fein'), Auffahr-/Frässalz, Tonmehl und Wasser.	59
Abbildung 4-8:	Am unteren Rand des Setzfließmaßtrichters ausfließende Suspension, bestehend aus Mikrosilica und NaCl-gesättigter Lösung.	60
Abbildung 4-9:	Betontester BT2 mit einer Suspension, die MgSO_4 -wasserfrei, Mikrosilica, Gewerbesalz und IP21-Lösung enthält.	62
Abbildung 4-10:	Messresultate zum Drehmoment und der Geschwindigkeit des inneren (blaue Rauten) und des äußeren (rote Quadrate) Messsensoren.	62
Abbildung 4-11:	Messresultate des Betontesters BT2. Relative Fließgrenze und Viskosität in Abhängigkeit der Versuchszeit.	63
Abbildung 4-12:	Neigung von frischen Baustoffen zur Entmischung (Auftreten von Sedimentationserscheinungen) in Abhängigkeit der Rüttelzeit bzw. Verdichtungsarbeit bei unterschiedlicher Konsistenz (Fließfähigkeit).	65
Abbildung 4-13:	Oberer und unterer Kernabschnitt der MgSO_4 -Referenzmischung.	66
Abbildung 4-14:	Schnittflächen eines Probekörpers zur Untersuchung der Sedimentationsstabilität (Kontrast erhöht).	67
Abbildung 4-15:	Lödige-Technikmischer (reguläres Füllvolumen 110 Liter) mit geöffneter Reinigungsklappe und Steuereinheit (links).	71
Abbildung 4-16:	Rohrviskosimeter zur Bestimmung des Fließverhaltens von Suspensionen (schematischer Versuchsaufbau).	71

Abbildung 4-17: Überblick des Messsystems (links, A) und Detailaufnahme der drehzahlgesteuerten Pumpe (rechts, B).	72
Abbildung 4-18: V-Trichter zur Ermittlung der Ausfließzeit von frischem Beton (Volumen 9.577 cm ³).	73
Abbildung 4-19: Feld Selbstverdichtender Betone (SVB-Betone) und darstellende Punkte der Rezeptur 1 (Referenzmaterial Kieserit) im Diagramm Setzfließmaß nach SVB-Richtlinie /4-32/ gegen relative Trichtergeschwindigkeit.	78
Abbildung 4-20: Suspension der Rezeptur 1 nach etwa 4stündiger Versuchsdauer beim Einfließen in den Vorlagebehälter des Rohrviskosimeters.	79
Abbildung 4-21: Suspensionsdichte der Rezepturen 1 und 2 in Abhängigkeit des Luftporenanteils. Die Suspensionsdichte ohne Luftporenanteil beträgt für beide Rezepturen etwa 2.045 kg/m ³ .	81
Abbildung 4-22: Suspension der Rezeptur 2 nach 30minütigem Förderprozess im Rohrviskosimeter.	82
Abbildung 4-23: Rezeptur 2 beim Fließen in der Plexiglasrinne (Länge 2 m, Breite 27,7 cm).	84
Abbildung 4-24: Druckverlust bei Förderung der Rezeptur 1 in Rohrleitungen der Dimension DN 100 und DN 125 in bar/100 m.	86
Abbildung 4-25: Druckprofil im Rohrleitungssystem der Förderanlage in Abhängigkeit der Förderweite bei einer Förderrate von 45 m ³ /h.	87
Abbildung 4-26: Druckprofil im Rohrleitungssystem der Förderanlage in Abhängigkeit der Förderweite bei einer Förderrate von 45 m ³ /h.	88
Abbildung 4-27: Begrenzung der Länge von Bauteilen in Abhängigkeit des maximalen Temperaturunterschiedes zwischen Bauteil und Fundament bei konventionellem Beton.	92
Abbildung 4-28: Messreihen des adiabatischen Kalorimeters in Abhängigkeit der Messzeit – Referenzmischung Kieserit sowie ausgewählte Rezepturen mit MgSO ₄ .	97
Abbildung 4-29: Messreihen des adiabatischen Kalorimeters. Beispielrezepturen mit MgSO ₄ -wasserfrei (calciniert).	97
Abbildung 4-30: Resultate zum Wärmeausdehnungskoeffizienten der AISKRISTALL-Probe- körper.	103

- Abbildung 4-31: Schwinden von Zement, Mörtel und Beton (A) sowie Abhängigkeit des autogenen Schwindens von der Zuschlagmenge (B) nach Krenkler /4-64/. 106
- Abbildung 4-32: Volumenvergrößerung im Verlauf des Erhärtungsprozesses der Referenzmischung MgSO_4 . Probekörperform mit einem Durchmesser von 150 mm. 107
- Abbildung 4-33: Dünnschliffmikroskopische Aufnahme eines Baustoffes mit hohem Kieseritanteil und Steinsalzzuschlag (gekreuzte Polarisatoren). 107
- Abbildung 4-34: Probewürfel zur Bestimmung der Volumenzunahme von Baustoffen. 109
- Abbildung 4-35: GRS-Druckzelle (rechts) zur Messung des Kristallisationsdruckes erhärtender Baustoffmischungen. 110
- Abbildung 4-36: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Baustoffdichte von der Hydratbildung (Einbau von Wasser in der Struktur der Reaktionsprodukte, vollständige Volumenexpansion) sowie bei eingeschränkter Volumenexpansion in der Druckzelle vom Kristallisationsdruck bei der Referenzmischung Kieserit. 112
- Abbildung 4-37: Herstellung von Probekörpern zur Bestimmung der Festmaterialeigenschaften. 114
- Abbildung 4-38: Herstellung von Probekörpern zur Bestimmung der einaxialen Druckfestigkeit sowie des statischen Elastizitätsmoduls (Innendurchmesser der Kunststoffrohre 100 mm). 115
- Abbildung 4-39: Verhältnis der Druck- und Biegezugfestigkeit bei variierendem Luftporenanteil zur Druck- bzw. Biegezugfestigkeit bei Probekörpern ohne Luftporen (Beton nach DIN EN 206, Teil 1 /4-19/, mit Kieszuschlag). 116
- Abbildung 4-40: Abhängigkeit der Energie, die zum Verdichten des frischen Baustoffes erforderlich ist, von der Baustoffkonsistenz sowie Verhältnis der Festigkeit erhärteter Probekörper ohne und nach vollkommener Verdichtung in Abhängigkeit der Baustoffkonsistenz. 117
- Abbildung 4-41: Bandbreite der ermittelten einaxialen Druckfestigkeiten nach Erhärtungszeiten von 5 bis 56 Tagen bei Baustoffen mit Kieserit. 119
- Abbildung 4-42: Festigkeits- und Dilatanzverhalten der Probekörper in Abhängigkeit des Manteldruckes. 122

- Abbildung 4-43: Abhängigkeit der Oktaederspannung im Bruchzustand und im Volumenminimum (Dilatanzgrenze) von der mittleren Spannung bei den untersuchten Probekörpern sowie von Steinsalz (vgl. Cristescu & Hunsche /4-86/ Eickemeier et al. /4-87/, Müller-Hoeppe /4-88/). 124
- Abbildung 4-44: Probezylinder der Referenzmischung Kieserit im Anschluss der Prüfung der Spaltzugfestigkeit (Durchmesser 100 mm, Höhe 200 mm). 128
- Abbildung 4-45: Versuchsaufbau zur Bestimmung des statischen Druckelastizitätsmoduls nach DIN 1048, Teil 5 /4-91/ (links) sowie Belastungsabfolge (rechts); σ_u : untere Spannungsgrenze 0,5 MPa, σ_o : obere Spannungsgrenze 33 % der einaxialen Druckfestigkeit). 131
- Abbildung 4-46: Darstellung der ausgewerteten Belastungszyklen zwischen der unteren und oberen Spannungsgrenze (σ_u , σ_o). 132
- Abbildung 4-47: Spannungs-Dehnungs-Linie für die drei Be- und Entlastungszyklen (σ_o 6,35 MPa; σ_u 0,38 MPa) des Referenzmaterials Kieserit (durchgezogene Linien) und eines Betons mit silikatischem Zuschlag (gestrichelte Linien) vergleichbarer einaxialer Druckfestigkeit. 135
- Abbildung 4-48: Kompaktionsmodul der Referenzmischung Kieserit in Abhängigkeit von Belastungsrate und hydrostatischer Belastung. 139
- Abbildung 4-49: Kompaktion ε_v in Abhängigkeit von der Zeit bei hydrostatischen Drücken von 0,5 MPa bis 4,5 MPa. 140
- Abbildung 4-50: Rohdichte in Abhängigkeit von der Zeit bei hydrostatischen Drücken von 0,5 MPa bis 4,5 MPa. 141
- Abbildung 4-51: Stauchungsraten $\dot{\varepsilon}_v$ in Abhängigkeit von der Zeit bei hydrostatischen Drücken von 0,5 MPa bis 4,5 MPa. 142
- Abbildung 4-52: Hydrostatische Spannung im Verhältnis zur Rohdichte bei einer Stauchungsrate von 10^{-10} 1/s und $2 \cdot 10^{-10}$ 1/s (extrapolierte Messwerte und Anpassung an das Stoffgesetz CWIPP). 143
- Abbildung 4-53: Kompaktionsraten $\dot{\varepsilon}_v$ des Referenzmaterials Kieserit in Abhängigkeit von der Rohdichte und der Spannung. 144
- Abbildung 4-54: Messresultate zur Volumenverformung in Abhängigkeit der Zeit (Kreuze) im Vergleich zur mit dem Programm FLAC3D berechneten Anpassung (Linien) bei hydrostatischen Spannungen von 0,5 MPa, 1,5 MPa und 4,5 MPa. 145

Abbildung 4-55: Größe der Partikel konventioneller Betone und von Baustoffporen. Verändert nach DAfStb /4-6/.	149
Abbildung 4-56: Porenradienverteilung der Rezepturen mit MgSO_4 -wasserfrei (Anmischlösung IP21) nach Analysen mittels Quecksilberporosimetrie.	157
Abbildung 4-57: Porenradienverteilung von Proben der Referenzmischung Kieserit (Probe W16 verdichtet, Probe W17 unverdichtet) nach Analysen mittels Quecksilberporosimetrie.	158
Abbildung 4-58: Porenradienverteilung der Rezepturen mit Kieserit mit Ausnahme der Referenzmischung Kieserit (vgl. Abbildung 4-57) nach Analysen mittels Quecksilberporosimetrie.	158
Abbildung 4-59: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der relativen Gaspermeabilität von der Porenraumsättigung (Luckner & Schestakov /4-146/, vgl. Jacobs /4-142/, Fig. 4, 6).	162
Abbildung 4-60: Schematische Darstellung der Zwei-Kammer-Methode.	169
Abbildung 4-61: Messwerte zur Gaspermeabilität der Referenzmischung Kieserit in Abhängigkeit der Einspannungsdauer in der Druckzelle.	170
Abbildung 4-62: Messwerte zur Gaspermeabilität der Referenzmischung Kieserit in Abhängigkeit des Manteldruckes der Druckzelle (p_M).	171
Abbildung 4-63: Messwerte zur Gaspermeabilität der Referenzmischung Kieserit in Abhängigkeit des Druckes vom Strömungsfluid ($p_E - p_K$).	172

8 Literaturverzeichnis

- /2-1/ DIN Fachbericht 100
Beton - Zusammenstellung von DIN EN 206-1 Beton - Teil 1: Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität und DIN 1045-2 Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton - Teil 2: Beton; Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität, 1. Auflage 2001.
- /2-2/ Von Hodenberg, R. & Kühn, R. (1967):
Zur Kenntnis der Magnesiumsulfathydrate und der Effloreszenzen des Kieserits von Hartsalzen. Kali u. Steinsalz, 4, 10: 326-340.
- /2-3/ Grüschow, N. (2001):
Interpretation und Prognose von Lösungsprozessen im salinaren Gebirge, GGW Tagung "Aspekte der Langzeitsicherheit bei der Stilllegung von Kali- und Steinsalzbergwerken", 30. - 31.03.2001, Sondershausen.
- /2-4/ DIN 4226-1,2,4 EErl MV
Einführung technischer Baubestimmungen; DIN 4226 Teile 1, 2 und 4; Zuschlag für Beton; Ausgabe 04.83, Ausgabe: 1993-02-03.
- /2-5/ DIN EN 12620
Gesteinskörnungen für Beton; Deutsche Fassung EN 12620:2002. April 2003.
- /2-6/ DIN EN 13055-1
Leichte Gesteinskörnungen - Teil 1: Leichte Gesteinskörnungen für Beton, Mörtel und Einpressmörtel; Deutsche Fassung EN 13055-1:2002. August 2002.
- /2-7/ DIN EN 197-1
Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement; Deutsche Fassung EN 197-1:2000 + A1:2004. August 2004.
- /2-8/ DIN EN 13263-1
Silikastaub für Beton - Teil 1: Definitionen, Anforderungen und Konformitätskriterien; Deutsche Fassung EN 13263-1:2005. Oktober 2005.
- /2-9/ Ferreiro, E.A. & Helmy, A.K. (1974):
Flocculation of Na-montmorillonites by electrolytes. Clay Miner. 10 (3): 203-213.
- /2-10/ Gibbs, R.J. (1985):
Settling velocity, diameter, and density of flocs of illite, kaolinite and montmorillonite. J. Sediment. Petrol. 55: 65-68.
- /2-11/ DIN 18555-2, Ausgabe: 1982-09
Prüfung von Mörteln mit mineralischen Bindemitteln; Frischmörtel mit dichten Zuschlägen; Bestimmung der Konsistenz, der Rohdichte und des Luftgehalts

- /2-12/ Engelhardt, H.-J. & Brammer, K.-J. (1997):
Geochemical and mineralogical changes in argillaceous sediments due to the influence of salt brines. Terra Nostra, 97/2: 41-42.
- /2-13/ Engelhardt, H.-J. (1999):
Bilanzierung der Stoffumsätze wasserunlöslicher Mineralfraktionen von Zechsteinevaporiten. Ber. d. DMG, Beihefte z. Eur. J. Miner. 11 (1): 39.
- /2-14/ DIN EN 1008
Zugabewasser für Beton - Festlegung für die Probenahme, Prüfung und Beurteilung der Eignung von Wasser, einschließlich bei der Betonherstellung anfallendem Wasser, als Zugabewasser für Beton; Deutsche Fassung EN 1008:2002. Oktober 2002.
- /2-15/ Deutscher Beton- und Bautechnik-Verein e.V. (DBV):
DBV-Merkblatt Zugabewasser für Beton. Fassung 1996
- /2-16/ Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb) (1995):
Richtlinie für Herstellung von Beton unter Verwendung von Restwasser, Restbeton und Restmörtel.
- /2-17/ DIN 18126
Baugrund, Versuche und Versuchsgeräte. Bestimmung der Dichte nichtbindiger Böden bei lockerster und dichtester Lagerung. September 1989.
- /2-18/ DIN EN 1097, Teil 3
Prüfverfahren für mechanische und physikalische Eigenschaften von Gesteinskörnungen. Bestimmung von Schüttdichte und Hohlraumgehalt.
- /2-19/ DIN EN 12350, Teil 7
Prüfung von Frischbeton. Luftgehalte; Druckverfahren. Beuth Verlag GmbH, November 2000.
- /2-20/ Kwan, A.K.H. & Mora, C.F. (2001):
Effects of various shape parameters on packing of aggregate particles. Mag. Concr. Res. 53 (2): 91-100.
- /2-21/ Bigas, J.P. & Gallias, J.L. (2002):
Effect of fine mineral additions on granular packing of cement mixtures. Mag. Concr. Res. 54 (3): 155-164.
- /2-22/ DIN EN 933, Teil 1
Prüfverfahren für geometrische Eigenschaften von Gesteinskörnungen – Teil 1: Bestimmung der Korngrößenverteilung, Siebverfahren. Oktober 1997.
- /2-23/ DIN EN 12620
Gesteinskörnungen für Beton. April 2003.

- /2-24/ Gröbl, P.; Weigler, H. & Karl, S. (2001):
Beton. Arten, Herstellung und Eigenschaften. Ernst & Sohn Verlag f. Architektur u. techn. Wiss. GmbH, Berlin.
- /2-25/ DIN ISO 3310-1
Analysensiebe. Anforderungen und Prüfung – Analysensiebe mit Metaldrahtgewebe.
- /2-26/ DIN EN 933-10
Prüfverfahren für geometrische Eigenschaften von Gesteinskörnungen - Teil 10: Beurteilung von Feinanteilen; Kornverteilung von Füller (Luftstrahlsiebung). Juni 2001.
- /2-27/ DIN 18132
Baugrund, Versuche und Versuchsgeräte - Bestimmung des Wasseraufnahmevermögens. Dezember 1995.
- /3-1/ Kienzler, B. & Altenheim-Haese, C. (1998):
Modeling of Radionuclide Release from Cemented Waste Forms in Salt Brines. Proc. DisTec'98, Int. Conf. On Rad. Waste Disp., section 6 (postersession), p. 514-519.
- /3-2/ Kienzler, B.; Vejmelka, P.; Herbert, H.J.; Meyer, H. & Altenheim-Haese, C. (2000): Long-Term Leaching Experiments of Full Scale Cemented Waste Forms: Experiments and Modeling. Nuclear Technology, Vol. 129, p 101-106.
- /3-3/ Kienzler, B.; Schlieker, M.; Bauer, A.; Metz, V. & Meyer, H. (2004):
Langzeit Auslaug- und Korrosionsexperimente an zementierten 1:1 Gebinden in der Schachanlage Asse. Probenahme und Auswertung 2003. Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 7059.
- /3-4/ Vejmelka, P.; Rudolph, G. & Köster, R. (1982):
Auslaug- und Korrosionsuntersuchungen an zementierten LAW/MAW-Abfallprodukten. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 3413.
- /3-5/ Vejmelka, P.; Rudolph, G.; Kluger, W. & Köster, R. (1990):
Die Konditionierung radioaktiver Abfalllösungen durch Zementierung. KfK 4800.
- /3-6/ Lea, F.M. (1970):
The chemistry of cement and concrete. Chemical Publishing Co. Inc., New York.
- /3-7/ Atkins, M. et al. (1992):
A Thermodynamic model for blended cements. Cem. Concr. Research, 22: 497-502.

- /3-8/ Suzuki, K.; Nishikawa, T.; Ikenaga, H. & Ito, S. (1986):
Effect of NaCl or NaOH on the formation of C-S-H. Cem. Concr. Research, 16: 333-340.
- /3-9/ Engelhardt, H.-J.; Kreienmeyer, M.; Lerch, C.; Müller-Hoeppe, N.; Köster, R.; Eilers, G. & Preuss, J. (2003):
A constitutive law of salt concrete used for closure of an LILW-repository. Proc. ICEM'03, Sept. 21-25, 2003, Oxford, England.
- /3-10/ Fischer, H.; Bergmann, U.; Engelhardt, H.-J.; Hund, W. & Köster, R. (2004):
Stabilization of the Central Part of the Morsleben Repository – Technical Concepts, requirements, quality assurance and operational experience. Conf. Proc. DisTec 2004, Disp. Techn. and Concepts, Int. Conf. on Rad. Waste Disp., April 26-28, 2004, Berlin, p. 343-348.
- /3-11/ Köster, R.; Preuss, J.; Maiwald-Rietmann, H.-U. & Skrzypek, J. (2000):
On Backfill Materials for an Underground Repository. Proc. DisTec2000, Int. Conf. On Rad. Waste Disp., Sept. 4-6, 2000, section 7, pp. 640-645.
- /3-12/ Preuss, J.; Eilers, G.; Mauke, R.; Müller-Hoeppe, N.; Engelhardt, H.-J.; Kreienmeyer, M.; Lerch, C. & Schrimpf, C. (2004):
Post-Closure Safety of the Morsleben Repository. Proc. WM'04, Febr. 24-28, 2004, Tucson, USA.
- /3-13/ Raab, W.; Fischle, W. & Schaueremann, V. (1982):
Untersuchungen an Versatz- und Verschlussstoffen für ein untertägliches Endlager. Bericht Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH München, GSF-Bericht T 154.
- /3-14/ DBETEC (2003):
Magnesiabinder: Zusammensetzung, Erhärtung und Einsatz im Bergbau. (unveröffentlicht)
- /3-15/ Sorel, S. (1867):
On a New Magnesium Cement. Compt. Rend., 65, S. 102 – 104, 1867.
- /3-16/ Krauke, W. (2004):
Eigenschaften und Anwendungsgebiete basischer Magnesiumsalze als Dichtelemente im Strömungsbarrieren- und Dammbau. PtWT+E, Fachgespräch „Verschlussmaßnahmen für untertägige Entsorgungseinrichtungen – Kenntnisstand, offene Fragen, FuE-Bedarf“, Vortragsunterlagen und Materialien, Braunschweig, 25./26.03.2004, S. 305–332.

- /3-17/ Kali-Umwelttechnik GmbH (K-UTEC)
Schlussbericht Forschungsvorhaben Untersuchungen zur Entwicklung, Anwendung und Eignung von mineralischen Gelen und Bindemittelsystemen auf Sorelbasis zur Einbettung und Sorption schadstoffhaltiger Abfallstoffe und zur Verbesserung der Barrierewirkung von Versatz. Förderkennzeichen 02C0699/2, 2002.
- /3-18/ Benedix, R. (2003):
Bauchemie. Einführung in die Chemie für Bauingenieure. 2. Auflage, B.G. Teubner Verlag, Wiesbaden.
- /3-19/ Knoblauch, H. & Schneider, U. (2001):
Bauchemie. 5. Auflage, Werner Verlag GmbH & Co. KG, Düsseldorf.
- /3-20/ Schulze, W.; Tischer, W. & Ettel, W.-P. (1979):
Der Baustoff Beton. Band 2. Nichtzementgebundene Mörtel und Betone. 2. Auflage. VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, 244 S.
- /3-21/ Mischo, H. (2002):
Untersuchungen an Baustoffen auf Steinsalz-Anhydrit-Basis für Dammbauwerke im Salzgebirge. Shaker Verlag GmbH, Aachen, ISBN 3-8322-0594-2, 232 S.
- /3-22/ Kühn, K. (2004):
Entwicklung von Steinsalz-Anhydrit-Baustoffen für Dammbauwerke und ihre Erprobung im Strömungsbarrieren- und Dammbau. Fachgespräch „Verschlussmaßnahmen für untertägige Entsorgungseinrichtungen – Kenntnisstand, offene Fragen, FuE-Bedarf“, Braunschweig, 25./26.03.2004, Vortragsunterlagen und Materialien.
- /3-23/ Langefeld (2005):
Entwicklung von Steinsalz-Anhydrit-Baustoffen für Dammbauwerke und ihre Erprobung in einem Großversuch. Fachgespräch „Verschlussmaßnahmen für untertägige Entsorgungseinrichtungen – CARLA – Streckenverschlüsse im Carnallitit und weitere FuE-Aktivitäten“, Teutschenthal, 13./14.10.2005.
- /3-24/ Sitz, P.; Eulenberger, K.-H.; Förster, S.; Pohl, A.; Behr, A.; Pönitz, T.; Ehrh, M.; Böhnelt, H.; Brückner, D. & Fulda, D. (1999):
Untersuchung und Bewertung alter Spülversatzkörper aus bergbaueigenen Rückständen der Kaliindustrie hinsichtlich ihrer Eignung für Verschlussarbeiten in Untertagedeponien. Abschlussbericht BMBF-Forschungsvorhaben, TU Bergakademie Freiberg, Inst. f. Bergbau, 146 S
- /3-25/ Eulenberger, K.-H. (2000):
Eignet sich Spülversatz aus Rückständen der Kalirohsalzverarbeitung als langzeitstabiles Verschlussmaterial für Untertagedeponien im Salz? Bergbau, 11/2000: 501-506.

- /3-26/ Eulenberger, K.-H. (2001):
Untersuchungsergebnisse über die Eignung von Spülversatzmaterial aus Rückständen der Kalirohsalzverarbeitung als Verfüll- und Verschlussmaterial in UTD im Salinar. - In: H. Rauche & P. Sitz, Spülversatz im Salzbergbau, Freiburger Forschungshefte, A855, Bergbau u. Geotechnik.
- /4-1/ DBETEC (2003):
Bestimmung der Dichte wasserlöslicher Evaporitminerale in Anlehnung an DIN EN 196, Teil 6, DAfStb (1991) und DIN 18124 (nicht veröffentlicht).
- /4-2/ Brokamp, Th.:
CM-Messung: Wie aussagekräftig sind die Ergebnisse dieser Messmethode? 19. TKB-Fachtagung.
- /4-3/ Hadjar, A.:
Untersuchungen zur Bestimmung der Betonfeuchte nach dem Calciumcarbid-Verfahren. Tagungsband 9. Feuchtetag – Weimar (P8), 17./18.09.1997, S. 318-325, Hrsg. K. Kupfer, 1997.
- /4-4/ Leschnik, W.:
Feuchtemessung an Baustoffen – Zwischen Klassik und Moderne. DGZfP-Berichtsband BB 69-CD, Vortrag H2, Feuchtetag'99, 07./08.10.1999, Berlin, 1999.
- /4-5/ DIN EN 196-6
Prüfverfahren für Zement; Bestimmung der Mahlfineinheit; Deutsche Fassung EN 196-6:1989. März 1990.
- /4-6/ DAfStb (1991):
Prüfung von Beton. Empfehlungen und Hinweise als Ergänzung zu DIN 1048. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb), Heft 422.
- /4-7/ DIN 18124
Baugrund, Versuche und Versuchsgeräte. Bestimmung der Korndichte Kapillarpyknometer – Weithalspyknometer. September 1989.
- /4-8/ DIN EN 1097, Teil 6
Prüfverfahren für mechanische und physikalische Eigenschaften von Gesteinskörnungen. Bestimmung der Rohdichte und der Wasseraufnahme. September 2000.
- /4-9/ DIN 18123
Baugrund; Untersuchung von Bodenproben. Bestimmung der Korngrößenverteilung. April 1983.
- /4-10/ von Borstel, L.E. (1993):
Lösungen in marinen Evaporiten. Bundesamt für Strahlenschutz, BfS-SCHR-10-93; ISSN 0937-4469.

- /4-11/ DIN EN ISO 14911
Wasserbeschaffenheit. Bestimmung der gelösten Kationen Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} mittels Ionenchromatographie. Verfahren für Wasser und Abwasser. Dezember 1999.
- /4-12/ DIN EN ISO 10304-1
Bestimmung der gelösten Anionen, Fluorid, Chlorid, Nitrit, Orthophosphat, Bromid, Nitrat und Sulfat mittels Ionenchromatographie. Verfahren für gering belastete Wasser. April 1995.
- /4-13/ DIN 38405-1
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D); Bestimmung der Chlorid-Ionen (D 1). Dezember 1985.
- /4-14/ DIN 19570-2
Richtlinien für die Untersuchung von Salzabwasser. Analyse. August 1979.
- /4-15/ DIN 38409-1
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffgrößen (Gruppe H); Bestimmung des Gesamttrockenrückstandes, des Filtrattrockenrückstandes und des Glührückstandes (H 1). Januar 1987.
- /4-16/ DIN EN 14016-2
Bindemittel für Magnesiaestriche - Kaustische Magnesia und Magnesiumchlorid - Teil 2: Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 14016-2:2004. April 2004.
- /4-17/ Heinrichs, H. & Herrmann, A.G. (1990):
Praktikum der Analytischen Geochemie. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 669 S.
- /4-18/ DIN EN 13925-3
Zerstörungsfreie Prüfung – Teil 3: Röntgendiffraktometrie von polykristallinen und amorphen Materialien: Geräte. Juli 2005.
- /4-19/ DIN EN 206-1
Beton. Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität. Juli 2001.
- /4-20/ wie /2-1/
- /4-21/ Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (DafStb) (2003):
Erläuterungen zu den Normen DIN EN 206-10, DIN 1045-2, DIN 1045-3, DIN 1045-4 und DIN 4226. Heft 526, Beuth-Verlag, Berlin.

- /4-22/ Gröbl, P.; Weigler, H. & Karl, S. (2001):
Beton. Arten, Herstellung und Eigenschaften. Ernst & Sohn Verlag f. Architektur u.
techn. Wiss. GmbH, Berlin.
- /4-23/ Richtlinie 90/384/EWG des Rates vom 20. Juni 1990 zur Angleichung der Rechts-
vorschriften der Mitgliedstaaten über nichtselbsttätige Waagen. Amtsblatt Nr. L189
vom 20.07.1990, S. 0001 - 0016.
- /4-24/ DIN 459-2
Baustoffmaschinen. Mischer für Beton und Mörtel - Teil 2: Verfahren zur Prüfung der
Mischwirkung von Betonmischern. November 1995.
- /4-25/ ISO/DIS 18650-2
Bau- und Baustoffmaschinen - Betonmischer - Teil 2: Verfahren zur Prüfung der
Mischwirkung. Juni 2004.
- /4-26/ DIN 459-1
Baustoffmaschinen – Mischer für Beton und Mörtel - Teil 1: Begriffe, Leistungser-
mittlung, Größen. November 1995.
- /4-27/ ISO D15 18650-1
Bau- und Baustoffmaschinen – Betonmischer - Teil 1: Vokabular und allgemeine
technische Daten. November 2004.
- /4-28/ Ferraris, C.F. (2001):
Concrete Mixing Methods and Concrete Mixers: State of the Art. J. Res. Natl. Inst.
Stand. Technol., Vol. 106, 2: 319-399.
- /4-29/ DIN 1045-2
Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton. Beton; Festlegung, Eigenschaf-
ten, Herstellung und Konformität; Anwendungsregeln zu DIN EN 206, Teil 1. Juli
2001.
- /4-30/ DIN EN 480-4
Zusatzmittel für Beton, Mörtel und Einpressmörtel - Prüfverfahren - Teil 4: Bestim-
mung der Wasserabsonderung des Betons (Bluten). Februar 1997.
- /4-31/ wie /2-11/
- /4-32/ DAfStb-Richtlinie:
Selbstverdichtender Beton (SVB-Richtlinie), Ausgabe 2001-06, (Ergänzung zu DIN
1045)
- /4-33/ DIN 1048-1
Prüfverfahren für Beton. Frischbeton. Beuth Verlag GmbH, Juni 1991.

- /4-34/ DIN EN 12350-5
Prüfung von Frischbeton - Teil 5: Ausbreitmaß; Deutsche Fassung EN 12350-5:1999. Juni 2000.
- /4-35/ wie /2-11/
- /4-36/ DIN EN 12350- 2
Prüfung von Frischbeton - Teil 2: Setzmaß; Deutsche Fassung EN 12350-2:1999. März 2000.
- /4-37/ DIN 1045:
Beton und Stahlbeton, Bemessung und Ausführung, Juli 1988.
- /4-38/ DIN EN 934-2
Zusatzmittel für Beton, Mörtel und Einpressmörtel - Teil 2: Betonzusatzmittel; Definitionen und Anforderungen, Konformität, Kennzeichnung und Beschriftung; Deutsche Fassung EN 934-2:2001. Februar 2002.
- /4-39/ Brameshuber & Uebachs 2003:
Neue Prüfverfahren. Sedimentationsstabilität von selbstverdichtenden Betonen. Beton, 1/2003: 10–15.
- /4-40/ Brameshuber & Uebachs 2005:
Prüfung der Sedimentationsneigung Selbstverdichtender Betone. VDBUM Information, 1/05: 5–12.
- /4-41/ DIN 1451-1
Kunststoff-Rohrleitungssysteme zum Ableiten von Abwasser (niedriger und hoher Temperatur) innerhalb der Gebäudestruktur - Polypropylen (PP) - Teil 1: Anforderungen an Rohre, Formstücke und das Rohrleitungssystem. März 1999, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- /4-42/ Österreichische Vereinigung für Beton und Bautechnik (ÖVBB):
Richtlinie Selbstverdichtender Beton, Ausgabe 11/2001 (Entwurf).
- /4-43/ DIN 1048-5
Prüfverfahren für Beton - Festbeton, gesondert hergestellte Prüfkörper. Beuth Verlag GmbH.
- /4-44/ Cemsuisse (Verband der Schweizerischen Cementindustrie) & FSKB (Fachverband der Schweizerischen Kies- und Betonindustrie) (2004):
Baustoff Beton: Praxis im Betonlabor. Ein Lehrgang für Auszubildende in der Bauindustrie. 41 Seiten.
- /4-45/ wie /2-19/

- /4-46/ Holcim (Schweiz) AG (2005):
Selbstverdichtender Beton. 1. Auflage 2005, 32 S.
- /4-47/ Kordts, St. & Breit, W. (2003):
Beurteilung der Frischbetoneigenschaften von selbstverdichtendem Beton. Beton-technische Berichte, beton 11/2003: 565–571.
- /4-48/ Kordts, St. (2005):
Herstellung und Steuerung der Verarbeitungseigenschaften selbstverdichtender Betone. Diss. TU Berlin, Fak. Bauingenieurwesen und angewandte Geowiss., 183 S.
- /4-49/ Okamura, H. & Ozawa, K. (1995):
Mix Design For Self-Compacting Concrete. Concrete Library of JSCE, 25, June 1995
- /4-50/ wie /2-14/
- /4-51/ Merkblatt für die Anwendung von werksgemischtem Vergussmörtel, Fassung 09.1990, redaktionell überarbeitet 1996.
- /4-52/ Haegermann, H. (1973):
Massenbeton. Zementauswahl – Betonzusammensetzung und Hydratationswärme. Tiefbau: 870–876.
- /4-53/ DIN EN 932-1
Prüfverfahren für allgemeine Eigenschaften von Gesteinskörnungen. Probenahmeverfahren.
- /4-54/ DIN EN 932-2
Prüfverfahren für allgemeine Eigenschaften von Gesteinskörnungen. Verfahren zum Einengen von Laboratoriumsproben.
- /4-55/ DIN 51007
Thermische Analyse (TA). Differenzthermoanalyse (DTA). Grundlagen. Juni 1994.
- /4-56/ Verein Deutscher Zementwerke e.V.:
Vorläufiges Merkblatt für die Messung der Temperaturerhöhung des Betons mit dem adiabatischen Kalorimeter. Fassung Dezember, Düsseldorf. Beton 20 (1970), Heft 12, S. 545–549; ebenso Betontechnische Berichte 1970, Beton-Verlag, Düsseldorf 1971, S. 179–192.
- /4-57/ Lohmeyer, G. (2000):
Weiße Wannen einfach und sicher. Konstruktion und Ausführung von Kellern und Becken aus Beton ohne besondere Dichtungsschicht, Verlag Bau + Technik GmbH, Düsseldorf, 5. Auflage.

- /4-58/ DIN 52612-1
Wärmeschutztechnische Prüfungen; Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mit dem Plattengerät, Durchführung und Auswertung. September 1979.
- /4-59/ Gustafsson, S.E. (1991):
Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials. Rev. Sci. Instrum. 62 (3), 797.
- /4-60/ Log, T. & Gustafsson, S.E. (1995):
Transient Plane Source (TPS) Technique for Measuring Thermal Transport Properties of Building Materials. Fire and Materials, 19 43.
- /4-61/ Gustafsson, M.; Karawacki, E. & Gustafsson, S.E. (1994):
Thermal conductivity, thermal diffusivity and specific heat of thin samples from transient measurements with hot disk sensors. Rev. Sci. Instrum. 65 (12), 3856.
- /4-62/ DIN 51045-1
Bestimmung der thermischen Längenänderung fester Körper - Teil 1: Grundlagen. August 2005.
- /4-63/ DIN 52450
Prüfung anorganischer nichtmetallischer Baustoffe; Bestimmung des Schwindens und Quellens an kleinen Probekörpern. August 1985.
- /4-64/ Krenkler, K. (1980):
Chemie des Bauwesens. Band 1: Anorganische Chemie, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, ISBN 3-540-10107-1.
- /4-65/ wie /3-18/
- /4-66/ Brückner, H.-P. & Sattler, H.:
Beitrag zur experimentellen Bestimmung der Quelldrücke hydratisierender Gips- und Gipsbetonmischungen. Baustoffind., Ausg. 22B (1979), No. 4, S. 21-25.
- /4-67/ Heier, M. (2000):
Quellzemente im Spezialtiefbau. Diplomarbeit, Universität Leipzig.
- /4-68/ Winkler, E.M. (1975):
Stone – Properties, durability in man's environment. Springer-Verlag, New York.
- /4-69/ wie /3-19/
- /4-70/ Metha, P.K. (1973):
Mechanism of expansion associated with ettringite formation, Cement and Concrete Association, Cement Concr. Reg. 3:1-6.

- /4-71/ DIN EN 12390-1
Prüfung von Festbeton - Teil 1: Form, Maße und andere Anforderungen für Probekörper und Formen; Deutsche Fassung EN 12390-1:2. Februar 2001.
- /4-72/ DIN EN 1401-1
Kunststoff-Rohrleitungssysteme für erdverlegte drucklose Abwasserkanäle und -leitungen - Weichmacherfreies Polyvinylchlorid (PVC-U) - Teil 1: Anforderungen an Rohre, Formstücke und das Rohrleitungssystem. Dezember 1998, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- /4-73/ DIN 4235-1
Verdichten von Beton durch Rütteln. Rüttelgeräte und Rüttelmechanik. Dezember 1978, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- /4-74/ Menzel W.; Schreiner, W. & Sievers, J. (1980):
Geomechanische Forschung - Grundlage für die Gestaltung des Abbaues im Kaliflöz Thüringen. – Northern Ohio Geological Survey, Fifth International Symposium on Salt, Vol. 1: 309 - 318.
- /4-75/ Wischers, G. (1978a):
Aufnahme und Auswirkungen von Druckbeanspruchungen auf Beton. Betontechnische Berichte, beton 2/78: 63–67.
- /4-76/ Wischers, G. (1978b):
Aufnahme und Auswirkungen von Druckbeanspruchungen auf Beton (Fortsetzung aus Heft 2/1978 und Schluss). Betontechnische Berichte, beton 3/78: 98–103.
- /4-77/ DIN EN 12390-3
Prüfung von Festbeton - Teil 3: Druckfestigkeit von Probekörpern; Deutsche Fassung EN 12390-3:2001. April 2002.
- /4-78/ Haufe, A. (2001):
Dreidimensionale Simulation bewehrter Flächentragwerke aus Beton mit der Plastizitätstheorie. Diss. Universität Stuttgart, Fak. Bauingenieur- und Vermessungswesen, Inst. f. Baustatik.
- /4-79/ Hofstetter, G. & Mang, H.A. (1995):
Computational Mechanics of Reinforced Concrete Structures. Vieweg & Sohn, Braunschweig, Wiesbaden.
- /4-80/ Van Mier, J.G.M.; Reinhardt, H.W. & van der Vlugt, B.W. (1987):
Ergebnisse dreiachsiger verformungsgesteuerter Belastungsversuche an Beton. Bauingenieur 62: 353-361.

- /4-81/ Mills, L.L. & Zimmermann, R.M. (1970):
Compressive Strength of Plain Concrete Under Multiaxial Loading Conditions. ACI Journal 67: 803-807.
- /4-82/ Kotsovos, M.D. & Newman, J.B. (1978):
Generalized Stress-Strain Relations for Concrete. J. Eng. Mech. 104 (EM4): 845-856.
- /4-83/ Ottosen, N.S. (1977):
A Failure Criterion for Concrete. J. Eng. Mech., ASCE 103: 527-535.
- /4-84/ DIN 18137-2
Baugrund, Versuche und Versuchsgeräte. Bestimmung der Scherfestigkeit. Triaxialversuch. Dezember 1990.
- /4-85/ Deutsche Gesellschaft für Erd- und Grundbau e.V. (DGEG):
Technische Prüfvorschrift Boden und Fels im Straßenbau (TP BF-StB), Teil C2, Dreiaxiale Druckversuche an Gesteinsproben. 1986.
- /4-86/ Cristescu, N.D. & Hunsche, U. (1998):
Time Effects in Rock Mechanics. John Wiley & Sons, Chichester.
- /4-87/ Eickemeier, R.; Paar, W.A. & Wallner, M. (2002):
Assessment of Subsidence and Cavern Convergence with Respect to Brine Field Enlargement. Solution Mining Research Institute, Spring 2002 Technical Meeting, Banff, Alberta, Canada, 28 April – 1 May.
- /4-88/ Müller-Hoeppe, N.; Polster, M.; Schmidt, H.; Mauke, R. & Preuss, J. (2004):
Closure of the Morsleben Repository – Design of Drift Seals and Proof of Safety. Conf. Proc. DisTec2004, Disp. Techn. and Concepts. Int. Conf. on Rad. Waste Disp., April 26-28, 2004, Berlin.
- /4-89/ Rostásy, F.S. ; Ranisch, E.H.:
Altersabhängige Beziehung zwischen der Druck- und Zugfestigkeit von Beton im Bauwerk - Bauwerkszugfestigkeit. Berlin : Ernst, 1990 (Deutscher Ausschuß für Stahlbeton ; H. 408). ISBN 3-410-65608-1.
- /4-90/ Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb):
Prüfung von Beton. Empfehlungen und Hinweise als Ergänzung zu DIN 1048 erarbeitet vom Arbeitsausschuss DIN 1048. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb), Heft 422.
- /4-91/ DIN 1048- 5
Prüfverfahren für Beton - Festbeton, gesondert hergestellte Prüfkörper. Juni 1991.

- /4-92/ Deutsche Gesellschaft für Erd- und Grundbau e.V. (1985):
Empfehlung Nr. 10 des Arbeitskreises 19 - Versuchstechnik Fels. Indirekter Zugversuch an Gesteinsproben – Spaltzugversuch. Bautechnik 6/1985; Ernst & Sohn Verlag f. Architektur u. techn. Wiss. GmbH, Berlin.
- /4-93/ DIN EN 12390-6
Prüfung von Festbeton. Spaltzugfestigkeit von Probekörpern. Februar 2001.
- /4-94/ Reinhardt, H.-W. (2002):
Beton. Beitrag im Betonkalender 2002, BK1. Ernst & Sohn Verlag f. Architektur u. techn. Wiss. GmbH, Berlin.
- /4-95/ Menzel, W. & Schreiner, W. (1975):
Zum geomechanischen Verhalten von Steinsalz verschiedener Lagerstätten der DDR. Teil I: Das Festigkeitsverhalten. Neue Bergbautechnik, 5: 669–676.
- /4-96/ Rostásy, F. S. (1983):
Baustoffe. Kohlhammer Verlag.
- /4-97/ Neufassung der Empfehlung Nr. 1 des Arbeitskreises "Versuchstechnik Fels" der Deutschen Gesellschaft für Geotechnik e.V.:
Einaxiale Druckversuche an zylindrischen Gesteinsprüfkörpern. Bautechnik 81 (2004), Heft 10, Ernst & Sohn, S. 825-834.
- /4-98/ ASTM C469
Static Modulus of Elasticity and Poisson's Ratio of Concrete in Compression.
- /4-99/ Arbeitsergebnisse des Arbeitskreises 4 „Salzmechanik“ der DGEG zusammengestellt vom Vorsitzenden des AK Prof. Dr. M. Langer, Hannover.
VI. Hohlraumbau im Salzgebirge, Überblick über den Stand der Wissenschaft und der Technik. Teil A: Geologische und mechanische Grundlagen. Sonderdruck aus Taschenbuch für den Tunnelbau 1985, S. 237–300, Essen: Glückauf 1984 (Teil A).
- /4-100/ Dahms, J. (1984):
Normalzuschlag, Zement-Taschenbuch. 48. Ausgabe. Bauverlag, Wiesbaden.
- /4-101/ Deutsche Gesellschaft für Geotechnik e.V. (1994):
Empfehlung Nr. 16 des Arbeitskreises 19 – Versuchstechnik Fels – der Deutschen Gesellschaft für Geotechnik e.V. „Ein- und dreiaxiale Kriechversuche an Gesteinsproben“, Bautechnik 71, Heft 8, Verlag Ernst & Sohn.
- /4-102/ Deutsche Gesellschaft für Geotechnik e.V. (1994):
Empfehlung Nr. 17 des Arbeitskreises 19 – Versuchstechnik Fels – der Deutschen Gesellschaft für Geotechnik e.V. „Einaxiale Relaxationsversuche an Gesteinsproben“, Bautechnik 71, Heft 8, Verlag Ernst & Sohn.

- /4-103/ Itasca Consultants GmbH Consulting Software, Gelsenkirchen,
FLAC-User Manual
- /4-104/ Gutsch, A.-W. & Rostásy, F.S. (2001):
Spannungs-Dehnungslinie, viskoelastisches Verhalten und autogenes Schwinden
jungen Betons. Bericht DAfStb, Heft 155, Braunschweig.
- /4-105/ Lura, P.; Jensen, O.M. & van Breugel, K. (2003):
Autogenous shrinkage in high-performance cement paste: evaluation of basic
mechanisms. Cem. Concr. Res., 33: 223–232.
- /4-106/ Grube, H. (2003):
Betontechnologie. Die Schwindverformungen des Betons, Definition der Schwindar-
ten, Ursachen, Größe der Verformungen und baupraktische Bedeutung. Beton,
12/2003: 598–603.
- /4-107/ DIN 1045-3
Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton: Bauausführung. Juli 2001.
- /4-108/ wie /2-19/
- /4-109/ DIN EN 12390-2
Prüfung von Festbeton. Herstellung und Lagerung von Probekörpern für Festig-
keitsprüfungen. Deutsche Fassung EN 12390-2:2000. Juni 2001, Beuth Verlag
GmbH.
- /4-110/ DIN 18125-1
Baugrund; Versuche und Versuchsgeräte. Bestimmung der Dichte des Bodens. La-
borversuche. Mai 1986.
- /4-111/ DIN EN 772-4
Prüfverfahren für Mauersteine. Bestimmung der Dichte und Rohdichte sowie der of-
fenen Porosität und der Gesamtporosität von Mauersteinen aus Naturstein. Oktober
1998.
- /4-112/ DIN EN 992
Bestimmung der Trockenrohichte von haufwerksporigem Leichtbeton. September
1995.
- /4-113/ DIN EN 993-1
Prüfverfahren für dichte geformte feuerfeste Erzeugnisse. Bestimmung der Rohdich-
te, offenen Porosität und Gesamtporosität. April 1995.

- /4-114/ Elliger, C. (2004):
Untersuchungen zum Permeationsverhalten von Salzlaugen in Steinsalz bei der Endlagerung wärmeentwickelnder nuklearer Abfälle. Diss., TU Darmstadt, Fachbereich Maschinenbau.
- /4-115/ Hölting, B. (1984):
Hydrogeologie. Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie. F. Enke Verlag, Stuttgart.
- /4-116/ Legget, R.F. & Hatheway, A.W. (1988):
Geology and Engineering. Third edition. McGraw-Hill Book Company, New York etc.
- /4-117/ DIN 18124
Baugrund; Versuche und Versuchsgeräte. Bestimmung der Korndichte. Kapillarpyknometer – Weithalspyknometer. September 1989.
- /4-118/ Tänzer, Chr. (2000):
Gefüge- und Strukturuntersuchungen an Versatzproben aus dem Forschungsbergwerk Asse - Formen der diagenetischen Verfestigung von Salzversatz. Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Inst. f. Geol. Wiss. U. Geiseltalmuseum.
- /4-119/ DIN 66133
Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion. Juni 1993.
- /4-120/ Folle, S. (1993):
Dichtebestimmung im supradiapirischen Bereich. Erdöl-Erdgas-Kohle, 10: 409-412.
- /4-121/ Weiss, E.G. & Schellhorn, H. (1989):
Zur Bestimmung des Gesamtporenvolumens von Karbonatgesteinen. Z. dt. geol. Ges. 140: 201-207.
- /4-122/ Rogers, J.J.W. & Head, W.B. (1961):
Relationship between porosity, median size, and sorting coefficients of synthetic sands. J. Sediment. Petrol. 31: 467-470.
- /4-123/ Tollert, H. (1964):
Beitrag zur Porosität von Salzgesteinen. Kali u. Steinsalz, 4 (2): 55-60.
- /4-124/ Zimmer, U. & Yaramanci, U. (1994):
Untersuchung von Anhydritgesteinen und Salztonen in bezug auf die Sicherheit eines Endlagers für radioaktiven Abfall. Kali u. Steinsalz 11, 8/9: 292-296.

- /4-125/ Ernst, E. (1981):
Porositäts- und Permeabilitätsuntersuchungen an mit Magnesiabinder verpressten Salzkernen. Studienarbeit, Bergakademie Freiberg, Sektion Geotechnik und Bergbau.
- /4-126/ Jacobs, F. (1999):
Dauerhaftigkeitseigenschaften von Betonen. Beton 5/99: 276 ff.
- /4-127/ Raab, W.; Fischle, W. & Schaueremann, V. (1982):
Untersuchungen an Versatz- und Verschlussstoffen für ein untertägiges Endlager. Ges. f. Strahlen- und Umweltforschung (GSF), Inst. f. Tieflagerung, GSF-Bericht T154.
- /4-128/ Cook, R.A. & Hover, K.C. (1999):
Mercury porosimetry of hardened cement pastes. Cem. Concr. Res. 29 (6): 933-943.
- /4-129/ Da Silva, C.A.R.; Reis, R.J.P.; Lameiras, F.S. & Vasconcelos, W.L. (2002):
Carbonation-Related Microstructural Changes in Long-Term Durability Concrete. Mat. Res., 5, 3:
- /4-130/ Hinrichsmeyer, K., Abdul-Maula, S., Diederichs, U. und F. Rostásy (1988):
Quecksilberporosimetrie - Ringversuche an erhärtetem Zementstein. DFG-Bericht, Institut f. Baustoffe, Massivbau und Brandschutz, TU Braunschweig, Az.: Ro 288/23-1.
- /4-131/ Krus, M. (1995):
Feuchtetransport- und Speicherkoeffizienten poröser mineralischer Baustoffe. Theoretische Grundlagen und neue Messtechniken. Diss., Universität Stuttgart, Fak. Bauingenieur- und Vermessungswesen.
- /4-132/ Laskar, A.I.; Kumar, R. & Bhattacharjee, B. (1997):
Some Aspects of Evaluation of Concrete through Mercury Intrusion Porosimetry. Cem. Concr. Res. 27 (1): 93-105.
- /4-133/ Lichtner, B., Hundt, J. & G. Napoleone (1972):
Porositätsmessungen an Zementmörtel und Beton. Tonindustrie Zeitung 96, 8: 232-236.
- /4-134/ Rübner, K. & Fritz, Th. (2001):
Ringversuch zur Quecksilberporosimetrie an Zementmörtel. Wirtschaftsverlag N.W. Verlag für neue Wissenschaft GmbH, 64 S.
- /4-135/ Winslow, C. & Diamond, S. (1970):
A Mercury Porosimetry Study of the Evolution of Porosity in Portland Cement Journal of Materials, JMLSA, 5, 3: 564-585.

- /4-136/ Bhattacharjee, B. & Laskar, A.I. (1998):
Pore Structure and Permeability of Concrete by Mercury Intrusion Porosimetry. Ind. Concr. J. 72, 5: 237-239.
- /4-137/ Kumar, R. & Bhattacharjee, B. (2004):
Assessment of Permeation Quality of Concrete through Mercury Porosimetry. Cem. Concr. Res. 34 (2): 321-328.
- /4-138/ Bhattacharjee, B. & Krishnamoorthy (2004):
Permeable Porosity and Thermal Conductivity of Construction Materials. J. Mat. Civil Eng. (ASCE) 16 (4): 322-330.
- /4-139/ Abbas, A.; Carcasses, M. & Ollivier, J.P. (2000):
The importance of gas permeability in addition to the compressive strength of concrete. Mag. Concr. Res. 52 (1): 1-6.
- /4-140/ Gallé, C. & Daian, J.-F. (2000):
Gas permeability of unsaturated cement-based materials: application of a multi-scale network model. Mag. Concr. Res. 52 (4): 251-263.
- /4-141/ Halamickova, P.; Detwiler, R.J.; Bentz, D.P. & Garboczi, E.J. (1995):
Water permeability and chloride ion diffusion in Portland cement mortars: relationship to sand content and critical pore diameter. Cem. Concr. Res. 25 (4): 790-802.
- /4-142/ Jacobs, F. (1998):
Permeability to gas of partially saturated concrete. Mag. Concr. Res. 50 (2): 115-121.
- /4-143/ Martys, N.S. (1995):
Survey of Concrete Transport. Properties and their Measurement. Report National Institute of Standards and Technology (U.S. Department of Commerce), NISTIR 5592, February 1995.
- /4-144/ Perraton, D. & Aitcin, P.-C. (2001):
Permeability of cover concrete. Can we imagine an aggregate selection to be more determinant than the W/C ratio? Bull. Lab. Ponts et Chaussées 232, Ref. 4365, p. 61-74.
- /4-145/ Roy, D.M.; Brown, P.W.; Shi, D., Scheetz, B.E. & May, W. (1993):
Concrete Microstructure. Porosity and Permeability. Report National Academy of Sciences, Materials Research Laboratory, Pennsylvania State University (USA), SHRP-C-628, Contract C-210.
- /4-146/ Luckner L. & Schestakov, W.M. (1986):
Migrationsprozesse im Boden- und Grundwasser, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.

- /4-147/ Abbas, A.; Carcasses, M. & Ollivier, J.P. (2000):
The importance of gas permeability in addition to the compressive strength of concrete. Mag. Concr. Res. 52 (1): 1-6.
- /4-148/ DIN 4049-1
Hydrologie; Grundbegriffe. Dezember 1992.
- /4-149/ Häfner, F.; Kornjaew, A.; Pohl, A. & Voigt, H.-D. (1996):
Permeabilitäts- und Porositätsmessungen an Gesteinsproben mit dem instationären Zweikammerverfahren. Erdöl Erdgas Kohle, 112. Jg., Heft 10.
- /4-150/ v. d. Bruck, J.; Häfner, F. & Kornjajev, A. (1998):
Die instationäre Bestimmung der Permeabilität und Porosität von geringstdurchlässigen Gesteinen mit Hilfe des Zweikammerverfahrens, Poster, Tagung Ground water quality, Tübingen, Oktober 1998.
- /4-151/ Hsieh, P.A.; Tracy, J.V.; Neuzil, C.E.; Bredehoeft, J.D. & Silliman, S.E. (1981):
A transient laboratory method for determining the hydraulic properties of tight rocks. I. Theory. Int. J. Rock. Mech. Min. Sci. Geomech. Abstr., 18:245-252.