

Planfeststellungsverfahren zur Stilllegung des Endlagers für radioaktive Abfälle Morsleben

Verfahrensunterlage

Titel: Endlager Morsleben
Korrosion von Salzbeton durch saline Lösungen

Autor: Meyer, T., Herbert, H.J. & SchmidtDöhl, F.

Erscheinungsjahr: 2003

Unterlagen-Nr.: P 180

Revision: 00

Unterlagenteil:



Zusammenfassung

Th. Meyer, H.-J. Herbert, F. Schmidt-Döhl

Endlager Morsleben - GRS-Teil, Auftrags-Nr. 9M 232 200 - 11

Geochemische, geomechanische und strömungsmechanische Untersuchungen zur Absicherung der Modellansätze von Langzeitsicherheitsanalysen

iBMB/MPA-Teil, Auftrags-Nr. 9M 232 200 - 12

Untersuchungen zur Entwicklung der Permeabilität von Baustoffen bei Durchströmung von Salzlösungen

Salzbeton, Korrosion, Permeabilität, Porosimetrie, geochemische Modellierung, Simulation

Im Auftrag des BfS führten die GRS, das iBMB und die MPA Braunschweig Untersuchungen zum chemischen, hydraulischen und mechanischen Verhalten von Salzbeton im Kontakt mit salinaren Lösungen durch. Das Ziel der Arbeiten war die Aufklärung der chemischen Veränderungen und der dadurch bedingten Permeabilitätsänderung des Baustoffs bei Durchströmung mit korrosiven Lösungen, die im ERAM auftreten können.

Da der vorgesehene Salzbeton M2 für experimentelle Durchströmungsversuche eine zu geringe Permeabilität aufwies, wurde zunächst die Rezeptur M2-4 mit erhöhter Durchlässigkeit entwickelt. Dabei wurde das chemische System des Baustoffs möglichst wenig verändert.

Die Arbeiten umfassten folgende Schritte:

- Experimentelle und theoretische Beschreibung des chemischen Reaktionspfades mittels Kaskadenversuch und geochemischer Modellierung mit EQ3/6 mit dem Salzbeton M2-4 und drei Salzlösungen: IP21-Lösung, gesättigte NaCl-Lösung und halbgesättigte NaCl-Lösung,
- Durchströmungsversuche mit Salzbeton M2-4 und den drei Lösungen (s. o.). Die Untersuchungen umfassten: Veränderung der Permeabilität, der Porosität und Po-

renstruktur, des Phasenbestandes und der mechanischen Eigenschaften des Baustoffes sowie der chemischen Zusammensetzung der hindurch getretenen Lösung,

- Weitgehende Angleichung des thermodynamischen Eingangsdatensatzes von EQ3/6 und Transreac und Ermittlung der materialspezifischen Eingangsdatensätze für die Salzbetone M2-4 und M2 für Simulationsberechnungen mit Transreac,
- Durchführung von Testberechnungen für das Thermodynamikmodul von Transreac und für die Nutzung von Transreac als transport-reaction model,
- Langzeitsimulationen von Abdichtungen aus Salzbeton M2 mit Transreac mit dem Ziel, Aussagen über die zeitabhängige Veränderung der Permeabilität zu treffen.

Im Einzelnen wurden folgende Arbeiten durchgeführt und folgende Ergebnisse erzielt:

Die in den Kaskadenversuchen bestimmten Elementkonzentrationen der resultierenden Lösungen stimmen i. A. gut mit den Ergebnissen der geochemischen Modellierung mit EQ3/6 überein. Für Ca wird bei der Reaktion des Salzbetons M2-4 mit IP21-Lösung die Konzentration in Lösung überschätzt. Die berechneten Phasen können z. T. in den Röntgendiffraktogrammen wieder gefunden werden; es werden aber auch Phasen berechnet, die experimentell nicht gefunden worden sind. Als Ergebnis der Untersuchungen zu den chemischen Eigenschaften des verwendeten Baustoffes kann festgehalten werden, dass sich der Salzbeton in seiner Beständigkeit gegenüber salinaren Lösungen je nach Lösungszusammensetzung grundlegend unterscheidet. Die Untersuchungen am Salzbeton M2-4 zeigten, dass es in Mg-reichen Lösungen (IP21) zu einer Konzentrationserhöhung des Ca in Lösung kommt und demzufolge die Zementphasen (C-S-H) aufgelöst werden. In gesättigter NaCl-Lösung ist der Salzbeton weitgehend stabil, in halbgesättigter NaCl-Lösung wird der Salzzuschlag herausgelöst. Die Reaktionen des Baustoffes mit den drei Salzlösungen führten in der Regel zu Mg-armen Gleichgewichtslösungen, die in der Lage sind mit den Kalilagern im ERAM zu reagieren und diese in unterschiedlichem Ausmaß aufzulösen.

Die Durchströmungsversuche wurden zunächst mit einmaligem Austausch der Porenflüssigkeit durchgeführt. Mit den unterschiedlichen Lösungen zeigte sich eine Verringerung der Permeabilität nach Korrosionszeiten von 50, 100 und 150 d (Endpermeabilität) im Vergleich zur Anfangspermeabilität nach 28 Tagen Aushärtezeit. Die Veränderungen betragen ca. eine halbe Größenordnung. Die Verringerung ist auf eine Nacherhärtung zurückzuführen. Die gemessenen Endpermeabilitäten liegen für die Proben je nach Anfangspermeabilität zwischen $7 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ und $3 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$. Für

länger korrodierte Proben (150 Tage) zeigte sich eine stärkere Permeabilitätsverringernng. Die Veränderungen der Porosität und Porenradienverteilung des Salzbetons lassen bei einmaligem Austausch der Porenlösung im Falle der Durchströmung mit IP21- und gesättigter NaCl-Lösung eine Abnahme der Permeabilität erwarten. Im Falle der halbgesättigten NaCl-Lösung ist eine gleich bleibende oder leicht zunehmende Durchlässigkeit zu erwarten. Die Permeabilitätsmessungen und die Untersuchungen der Porosität und Porenstruktur ergeben deshalb ein widerspruchsfreies Bild.

Anschließend wurden Durchströmungsversuche des Salzbetons M2-4 mit IP21-Lösung mit mehrmaligem Austausch der Porenlösung durchgeführt. Die Untersuchungen mit dem Salzbeton M2-4 bei 20 bar Lösungsdruck zeigten zunächst eine Verringerung der Permeabilität um mehr als eine Größenordnung. Erst nach sechs ausgetauschten Porenvolumina wurde wieder eine Permeabilität entsprechend des nicht durchströmten Materials erreicht. Eine weitere Erhöhung der Permeabilität um ca. eine Größenordnung wurde nach einem 30-fachen Austausch des Porenvolumens beobachtet. Nach 34 Austauschen wurde der Versuch beendet.

Weitere Untersuchungen des Salzbetons M2-4, die auf die starke Vergrößerung der Permeabilität ab einer Porenvolumenaustauschzahl von ca. 20 zielten, konnten jedoch keine Erklärung geben. Es steht jedoch fest, dass der Abbau der C-S-H-Phase und die damit verbundene Neubildung von Gips nicht zu dem starken Anstieg der Permeabilität führt. Der starke Anstieg der Permeabilität erfolgte erst deutlich später, nachdem die C-S-H-Phase bereits vollständig abgebaut war.

Im Bereich der mechanischen Eigenschaften des Salzbetons M2-4 im Kontakt zu NaCl- bzw. IP21-Lösung konnten nach einmaligem Austausch der Porenlösung und 150 Tagen Lagerung Festigkeitswerte zwischen 4,74 MPa und 6,34 MPa gemessen werden. Ausgehend von einer mittleren Festigkeit des Ausgangsmaterials von ca. 3 MPa wurde eine Erhöhung der Druckfestigkeit bei allen gemessenen Proben beobachtet. Die festigkeitsbildenden Phasen sind innerhalb des Versuchszeitraums nur geringfügig durch Korrosion beeinträchtigt worden, die aufgrund der aufgetretenen Nachhydratation gebildeten Phasen bewirken eine nachträgliche Festigung des Materials. Die Aussagen bezüglich der absoluten Festigkeitsangaben stellen jedoch sehr konservative Werte dar, da der unveränderte Salzbeton M2 wesentlich höhere Festigkeitswerte aufweist als das hier untersuchte Material M2-4. In diesen Untersuchungen sollten die relativen Veränderungen eines Materials in Kontakt zu Lösungen untersucht werden. Für die Festigkeit der mehrfach durchströmten M2-4-Proben lag die Festigkeit nach 12

Durchströmungen höher als die Ausgangsfestigkeit, nach 34 Austauschen konnte jedoch nahezu keine Festigkeit mehr festgestellt werden.

Soweit möglich und sinnvoll wurden die thermodynamischen Eingangsdatensätze des von der GRS verwendeten reaction models EQ3/6 und des vom iBMB und der MPA Braunschweig verwendeten transport reaction models Transreac aneinander angeglichen. Dies umfasste insbesondere die vollständige Integration der so genannten HMW-Datenbasis in die Transreac Modellierungen. Alle Berechnungen mit Transreac wurden mit einer im Hinblick auf das Thermodynamikmodul und das Pitzermodul verbesserten Programmversion durchgeführt.

Die für Berechnungen mit Transreac notwendigen materialspezifischen Eingangsgrößen für die Salzbetone M2 und M2-4 wurden experimentell bestimmt, soweit diese nicht schon bekannt waren.

Die Funktion des Thermodynamikmoduls von Transreac wurde anhand von Testberechnungen überprüft. Diese umfassten die Modellierung von salinaren Lösungen und den Vergleich der Ergebnisse mit Daten, die mit dem Programm EQ3/6 erzielt wurden. Es konnte eine sehr gute Übereinstimmung festgestellt werden. Des Weiteren wurde der Ausgangs-Phasenbestand der beiden Salzbetone M2 und M2-4 mit Transreac berechnet und mit dem experimentell bestimmbareren Phasenbestand verglichen. Es konnten keinerlei eindeutige Widersprüche zwischen Experiment und Simulation festgestellt werden. In weiteren Testberechnungen des Thermodynamikmoduls von Transreac wurden die Kaskadenversuche mit Salzbeton M2-4 im Kontakt mit IP21-Lösung, gesättigter NaCl-Lösung und halbgesättigter NaCl-Lösung auch mit Transreac modelliert. Die Ergebnisse wurden mit den experimentellen Daten sowie mit den Daten, die mit EQ3/6 erzielt wurden, verglichen. Beide Algorithmen zeigten eine vergleichbar gute Prognose der experimentellen Daten, wobei Transreac in einigen Details bessere Ergebnisse lieferte als EQ3/6.

Die Funktion von Transreac als transport-reaction model wurde durch die Simulation der durchgeführten Durchströmungsversuche überprüft. Die Simulation der Durchströmungsversuche mit dem Salzbeton M2-4 mit einmaligem Austausch der Porenlösung führte in allen Fällen zu einem sehr geringen Anstieg der Durchlässigkeit. Aufgrund der nicht simulierbaren Nachhydratationseffekte, die in der Realität zu einem dichteren Baustoff führen, stellt dies keinen Widerspruch zu den experimentellen Daten dar. Im Falle der Mehrfachdurchströmung des Salzbetons M2-4 mit IP21-Lösung konnte der

starke Anstieg der Permeabilität ab einer Porenvolumenaustauschzahl von 20 von Transreac jedoch nicht wiedergegeben werden, obwohl die experimentell beobachtbaren Veränderungen des Phasenbestandes gut simuliert werden konnten. Weil es durch die experimentellen Untersuchungen nicht gelungen ist, die Ursache für die Permeabilitätsvergrößerung zu finden, konnte auch kein theoretisches Modell entwickelt werden, wie dieser Anstieg der Permeabilität bei einer Porenvolumenaustauschzahl größer 20 mittels Transreac simuliert werden kann. Bis zu diesem Zeitpunkt liegen die berechneten Durchlässigkeiten höher als die experimentell messbaren, die Simulation liegt also auf der sicheren Seite. Der starke Anstieg der Permeabilität während der Mehrfachdurchströmung mit IP21-Lösung erfolgte erst nachdem die C-S-H-Phase bereits vollständig abgebaut war. Damit ist das Simulationsverfahren solange sicher einsetzbar, solange die Probe im Auströmbereich noch eine weitgehend unveränderte C-S-H-Phase aufweist. Die Simulation der Versuche mit einmaliger Durchströmung des Salzbetons M2-4 mit gesättigter und halbgesättigter NaCl-Lösung zeigten keine eindeutigen Widersprüche zu den experimentellen Daten. Bei Durchströmung mit gesättigter NaCl-Lösung bleibt der Salzbeton stabil, bei Durchströmung mit halbgesättigter NaCl-Lösung wird der Salzzuschlag aufgelöst.

Anschließend wurden mit Transreac Langzeitprognosen von Abdichtungen aus Salzbeton M2 durchgeführt, mit dem Ziel, Aussagen über die Veränderung der Permeabilität zu treffen. Die Simulationen wurden über 10.000 bzw. 25.000 Jahre geführt. Es wurde eine konstante Druckdifferenz von 56 bar und eine Ausgangspermeabilität des Salzbetons M2 von 10^{-18} m^2 angesetzt. Untersucht wurden Abdichtungen mit 26 m und 150 m Länge. Für die Abdichtung aus Salzbeton M2 und 26 m Länge wurde bei Durchströmung mit IP21-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung innerhalb der Simulationszeiträume nur eine geringe Vergrößerung der Permeabilität prognostiziert. Bei Beaufschlagung mit IP21-Lösung war nach 25.000 Jahren noch kein vollständiger Abbau der C-S-H-Phase erreicht, d.h. die Abdichtung befindet sich zu diesem Zeitpunkt noch in einem Zustand, bei dem die Permeabilitätsentwicklung mit Transreac berechnet werden kann. Bei Beaufschlagung mit halbgesättigter NaCl-Lösung ist nach ca. 11.000 Jahren ein sprunghafter Anstieg der Permeabilität zu erwarten. Die Abdichtungen mit 150 m Länge zeigten im Untersuchungszeitraum keine deutliche Vergrößerung ihrer Permeabilität.

Inhalt

Zusammenfassung	I
1 Problemstellung und Zielsetzung	2
2 Methodik	3
2.1 Experimentelle Methoden	4
2.1.1 Kaskadenversuch	4
2.1.2 Durchströmungsversuch	5
2.1.3 Festigkeitsuntersuchungen	9
2.2 Analytische Methoden	10
2.2.1 Aufschlussmethoden	10
2.2.2 Chemische Analyse	10
2.2.3 pH-Wert Bestimmung	10
2.2.4 Dichte und Viskosität von Lösungen für die Permeabilitätsbestimmung	11
2.2.5 Titration	12
2.2.6 Röntgenographische Phasenanalyse	12
2.2.7 Elektronenmikroskopische Phasenanalyse	13
2.2.8 Quecksilberdruckporosimetrie	13
2.2.9 Differentialthermoanalyse/-gravimetrie DTA/TG	14
2.3 Rechnerische Simulationen	14
2.3.1 Rechenprogramm EQ3/6 und thermodynamische Datenbasis	16
2.3.2 Rechnerische Simulationen mit Transreac	17
2.3.3 Thermodynamische Datenbasis von Transreac und EQ3/6 für die hier beschriebenen Berechnungen	24
3 Überblick über den Stand der Forschung zu den relevanten Korrosionsprozessen	26
3.1 Einleitung	26
3.2 Sulfatreiben zementgebundener Baustoffe	26
3.3 Lösender Angriff durch Magnesium	28
3.4 Einfluss von Chloriden auf zementgebundene Baustoffe	28

3.5	Lösender Angriff durch Säuren	29
4	Probenherstellung	30
5	Zusammensetzung und Eigenschaften der unkorrodierten Materialien und Zusammensetzung der Lösungen	34
5.1	Salzbeton M2-4	34
5.1.1	Salzbeton M2-4, Quecksilberdruckporosimetrie	34
5.1.2	Salzbeton M2-4, chemische Zusammensetzung	38
5.1.3	Salzbeton M2-4, Röntgenphasenanalyse und Elektronenmikroskopie	39
5.1.4	Salzbeton M2-4, Phasenanalyse mittels Differentialthermoanalyse/-gravimetrie DTA/TG	47
5.1.5	Salzbeton M2-4, Permeabilität	49
5.1.6	Salzbeton M2-4, einaxiale Druckfestigkeit	50
5.1.7	Salzbeton M2-4, materialspezifische Eingangsdaten für Transreac	51
5.1.8	Salzbeton M2-4, Vergleich experimenteller und berechneter Ausgangs-Phasenbestand	57
5.2	Salzbeton M2	60
5.2.1	Salzbeton M2, Eigenschaften und materialspezifische Eingangsdaten für Transreac	60
5.2.2	Salzbeton M2, Vergleich experimenteller und berechneter Ausgangs-Phasenbestand	62
5.3	Salinare Lösungen	63
5.3.1	Angreifende Lösungen	63
5.3.2	Zusammensetzung salinärer Lösungen, Vergleich Transreac – EQ3/6	64
6	Kaskadenversuche am Salzbeton M2-4 und deren Simulation	66
6.1	Kaskadenversuch am Salzbeton M2-4 mit IP21-Lösung	66
6.1.1	Versuchsdurchführung	66
6.1.2	Eluatanalyse	69
6.1.3	Phasenanalyse der Bodenkörper	71
6.1.4	Simulation des Kaskadenversuches am Salzbeton M2-4 mit IP21-Lösung mit EQ3/6	72

6.1.5	Simulation des Kaskadenversuchs am Salzbeton M2-4 und IP21-Lösung mit Transreac, Vergleich mit EQ3/6	76
6.2	Kaskadenversuch am Salzbeton M2-4 mit NaCl-Lösung	77
6.2.1	Versuchsdurchführung	77
6.2.2	Eluatanalyse	79
6.2.3	Phasenanalyse der Bodenkörper	81
6.2.4	Simulation des Kaskadenversuches am Salzbeton M2-4 mit gesättigter NaCl-Lösung mit EQ3/6	82
6.2.5	Simulation des Kaskadenversuchs am Salzbeton M2-4 und gesättigter NaCl-Lösung mit Transreac, Vergleich mit EQ3/6	85
6.3	Kaskadenversuch am Salzbeton M2-4 mit halbgesättigter NaCl-Lösung	86
6.3.1	Versuchsdurchführung	86
6.3.2	Eluatanalyse	87
6.3.3	Phasenanalyse der Bodenkörper	90
6.3.4	Simulation des Kaskadenversuches am Salzbeton M2-4 mit halbgesättigter NaCl-Lösung mit EQ3/6	91
6.3.5	Simulation des Kaskadenversuchs mit Salzbeton M2-4 und NaCl-Lösung (halbgesättigt) mit Transreac, Vergleich mit EQ3/6	91
7	Durchströmungsversuche am Salzbeton M2-4 und deren Simulation mit Transreac	94
7.1	Einfachdurchströmungsversuche am Salzbeton M2-4 und Simulation mit Transreac	95
7.1.1	Porosität des einfachdurchströmten Salzbetons M2-4	96
7.1.1.1	Veränderungen im zeitlichen Verlauf	96
7.1.1.2	Unterschiede über die Probenlänge	101
7.1.1.3	Interpretation im Hinblick auf die Durchlässigkeit	105
7.1.2	Phasenanalyse	105
7.1.3	Permeabilität	109
7.1.4	Eluatanalyse	112
7.1.5	Einaxiale Druckfestigkeiten	115
7.1.6	Transreac-Simulation der Durchströmungsversuche mit Salzbeton M2-4 und einmaliger Durchströmung	116

7.1.6.1	Transreac-Simulation des Durchströmungsversuchs mit Salzbeton M2-4 und gesättigter NaCl-Lösung	116
7.1.6.2	Transreac-Simulation des Durchströmungsversuchs mit Salzbeton M2-4 und NaCl-Lösung (halbgesättigt)	116
7.2	Mehrfachdurchströmungsversuche am Salzbeton M2-4 mit IP21-Lösung und Simulation mit Transreac	117
7.2.1	Veränderung der Permeabilität und der Festigkeit	118
7.2.2	Lösungsanalyse	121
7.2.3	Reaktionspfadbetrachtung für die Durchströmung von M2-4 mit IP21-Lösung anhand der Lösungskonzentrationen	125
7.2.4	Phasenanalyse des mehrfach mit IP21-Lösung durchströmten Salzbetons M2-4 und Vergleich mit der Transreac Simulation	128
7.2.5	Elementverteilung in dem mehrfach mit IP21-Lösung durchströmten Salzbeton M2-4	133
7.2.6	Porosität und Porenstruktur des mehrfach mit IP21-Lösung durchströmten Salzbetons M2-4	136
7.2.7	Fazit aus den Untersuchungen der mehrfach mit IP21-Lösung durchströmten Proben des Salzbetons M2-4	141
8	Simulation des Langzeitverhaltens von Abdichtungen aus Salzbeton M2 mit Transreac	143
8.1	Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit IP21-Lösung	144
8.2	Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung	147
8.3	Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung (halbgesättigt)	149
8.4	Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 150 m Länge bei Durchströmung mit IP21-Lösung	154
8.5	Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 150 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung	157
8.6	Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 150 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung (halbgesättigt)	159
9	Diskussion	161

10	Literatur	168
11	Abbildungsverzeichnis	173
12	Tabellenverzeichnis	183
13	Abkürzungen	186
14	Symbole	187
15	Verzeichnis der Salzminerale	189
16	Verzeichnis der Zementphasen	190
17	In Transreac berücksichtigte Spezies, deren Dichte und Herkunft der thermodynamischen Daten	191
18	Anlage	196
	Gesamtseitenzahl	210

1 Problemstellung und Zielsetzung

Im Rahmen des Stilllegungskonzeptes für das Endlager für radioaktive Abfälle Morsleben (ERAM) sollen ausgewählte Strecken des Endlagers hochwertig, d. h. mit Hilfe geeigneter bestehender Technologien und Baustoffe verfüllt werden. Die Permeabilitäten dieser Abdichtungen sollen in der Größenordnung von $k = 10^{-18} \text{ m}^2$ liegen, um eine Isolation der Abfälle langfristig, d. h. einige 1.000 bis 10.000 Jahre, zu gewährleisten.

Die Szenarienanalyse hat ergeben, dass ein Eindringen von Lösungen unterschiedlicher Sättigungsgrade in das verfüllte und verschlossene Endlager nicht ausgeschlossen werden kann und daher in den Sicherheitsanalysen zu unterstellen ist.

Im Laufe der Nachbetriebsphase können diese Lösungen verschiedener chemischer Zusammensetzungen die Abdichtungen angreifen. Für den zu führenden Sicherheitsnachweis ist dabei von Bedeutung, inwiefern sich dadurch die Durchlässigkeit der Abdichtungen ändert. Daneben müssen auch die mechanischen Eigenschaften, wie die Druckfestigkeit bewertet werden.

Die Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, das Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz (iBMB) der Technischen Universität Braunschweig und die Materialprüfanstalt für das Bauwesen Braunschweig (MPA) wurden vom Bundesamt für Strahlenschutz (BfS) beauftragt, Untersuchungen zur Veränderung der chemischen, hydraulischen und mechanischen Eigenschaften des Salzbetons M2 und der Variation M2-4 unter dem Angriff salinärer Lösungen (NaCl, IP21), wie sie im ERAM zu erwarten sind, durchzuführen.

2 Methodik

Zur Klärung der Fragestellung der Langzeitbeständigkeit von Salzbeton im Kontakt zu salinaren Lösungen wurden zunächst experimentelle Laboruntersuchungen - Kaskaden- und Durchströmungsversuche - durchgeführt.

Bei den durchgeführten Durchströmungsversuchen wurden die Veränderungen der Durchlässigkeit selbst, Veränderungen der Festigkeit, die Veränderung der Zusammensetzung der hindurch getretenen Lösungen sowie Veränderungen des Phasenbestandes, der Porosität und Porenstruktur untersucht, um über diese Größen Rückschlüsse auf die Veränderung der Durchlässigkeit ziehen zu können.

Parallel dazu wurde mit dem von der GRS entwickelten Kaskadenversuch der chemische Reaktionspfad von Salzbeton im Kontakt zu den salinaren Lösungen charakterisiert. Es wurde die Veränderung der eingesetzten Lösungen sowie punktuell auch die Zusammensetzung des Bodenkörpers analysiert.

Aufbauend auf den experimentellen Ergebnissen wurden die korrosiven Vorgänge in den Baustoffen unter dem Einfluss der salinaren Lösungen mit verschiedenen Methoden rechnerisch simuliert. So wurden die Kaskadenversuche sowohl mit dem geochemischen reaction model EQ3/6 als auch mit dem Thermodynamikmodul des transport reaction models Transreac simuliert. Die Durchströmungsversuche im Labor wurden mit Transreac simuliert und die Ergebnisse mit den experimentellen Daten verglichen. Des Weiteren wurden Simulationen salinärer Lösungen mit dem Thermodynamikmodul von Transreac durchgeführt und die Ergebnisse mit Ergebnissen von EQ3/6 verglichen. Diese Arbeiten dienen dazu, die Anwendbarkeit der Simulationsprogramme auf die hier vorliegende Fragestellung zu überprüfen.

Anschließend wurden mit dem transport reaction model Transreac Langzeitprognosen des Verhaltens von Abdichtungen verschiedener Länge aus Salzbeton bei Beaufschlagung mit IP21-Lösung sowie gesättigter und halbgesättigter NaCl-Lösung durchgeführt. Über die berechneten Konzentrationsveränderungen und die Dichten der festen Phasen lassen sich mit diesem Model Veränderungen der Porosität prognostizieren und, daraus abgeleitet, Veränderungen der Durchlässigkeit. Die Ergebnisse der Simulationen beruhen damit nicht auf einer Extrapolation der Ergebnisse von Kurzzeitversuchen

auf sehr lange Zeiträume, sondern auf Berechnungen auf chemisch-physikalischer Grundlage, ausgehend von den Eigenschaften der unkorrodierten Baustoffe, der angreifenden Lösungen sowie den im Endlager herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen.

2.1 Experimentelle Methoden

2.1.1 Kaskadenversuch

Bei dem in der GRS entwickelten Kaskadenversuch /HER 96/ handelt es sich um einen Auslaugversuch, der es erlaubt, den chemischen Reaktionspfad der Wechselwirkung zwischen Feststoff und Lösung schrittweise bis zum thermodynamischen Gleichgewicht aufzuzeigen. Im Kaskadenversuch werden einer festgesetzten Lösungsmenge schrittweise (in mehreren Kaskaden) immer größere Feststoffmengen zur Auslaugung angeboten, bis die resultierende Lösung an allen löslichen Komponenten gesättigt ist, d. h. im thermodynamischen Gleichgewicht steht. Auf diese Weise kann eine große Bandbreite von Feststoff-/Lösungsverhältnissen abgedeckt werden. Auch ERAM-typische Feststoff-/Lösungsverhältnisse in den Einlagerungsbereichen (1:1 bis 5:1) können experimentell noch erfasst werden. Der Zeitraffer-Effekt wird durch eine Vergrößerung der Oberfläche des zugegebenen Feststoffs erhalten und führt deshalb pro Zeiteinheit zu höheren Umsätzen.

Die Kaskadenversuche werden bei konstanter Temperatur, unter Ausschluss von Luft sowie mit endlagerrelevanten Auslauglösungen durchgeführt. Jeweils ca. 100 g Feststoffmasse der zu untersuchenden Materialien wurden durch Zugabe korrosiver Lösungen i. A. mit einem Feststoff/Lösungsverhältnis von je 0,33 in die Kaskadengefäße eingebracht. Das Feststoff/Lösungsverhältnis bestimmte man hierbei in Vorversuchen; es wurde über alle Kaskaden mit gleich bleibendem Verhältnis gearbeitet. Bei den Kaskadengefäßen handelt es sich um 400 ml Druckfiltrationsgefäße aus Polypropylen der Fa. Berghof. Um den Kontakt mit Luftsauerstoff zu vermeiden, wurden die Versuche unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Die Elutionsgefäße wurden in einem Überkopfschüttler im Klimaschrank bei 25 °C geschüttelt. Für den Wechsel der Kaskaden wurde das Eluat über eine 0,45 µm PTFE-Membran des Elutionsgefäßes mittels Druckfiltration in ein weiteres Elutionsgefäß gepresst und unter Zugabe neuen Feststoffes die nächste Kaskade durchgeführt. Der

zurückbleibende Bodenkörper und ein Teil des Eluates wurden für Element- und Phasenuntersuchungen entnommen, wobei die Eluate mit salpetersaurer Lösung (1 %-ig) im Verhältnis 1:10 verdünnt wurden (Unterdrückung der Carbonatbildung).

2.1.2 Durchströmungsversuch

Bei dem Material Salzbeton kann es im Kontakt mit NaCl- bzw. IP21-Lösung durch die Auflösung und die Neubildung von Mineralphasen zu Veränderungen der hydraulischen Eigenschaften kommen.

Für die Messung der Permeabilität wurden die Baustoffe mit der jeweiligen Lösung in einem von der GRS aufgebauten Permeabilitätsmessstand durchströmt. Der Aufbau ist in der Abb. 1 dargestellt. Über die zentrale Gasversorgung wird N₂-Gas über Druckminderer (Firma Booyaa Metallbau, bis 20 bar) auf Gaswaschflaschen mit einem Druck von 2 bar gegeben. In den Waschflaschen befinden sich die für die Durchströmungen zu verwendenden Lösungen (IP21, NaCl und NaCl (50 %): die Prozentangabe bei den NaCl-Lösungen bezieht sich in diesem Fall auf die maximale Löslichkeit; 100 % entspricht einer gesättigten NaCl-Lösung). Durch den Gasdruck werden die Lösungen aus der Waschflasche über ein Leitungssystem zur Probe geführt. An jede Waschflasche können über einen Verteiler drei Probekörper angebunden werden. Der Lösungszutritt zu den einzelnen Proben wird über Ventile geregelt. Für den schnellen Aus- und Einbau sind die Proben über Schnellkupplungen der Firma Swagelok an das Leitungssystem angebunden. Die durch die Probe strömende Lösung wird in einer Bürette gesammelt, wobei das Lösungsvolumen pro Zeiteinheit gemessen wird. Nach der Bestimmung des Durchflusses wird die weitere Lösung in einem Messkolben gesammelt. Die Berechnung der Permeabilität erfolgte mit Hilfe des Gesetzes von Darcy:

$$k = \frac{\mu \cdot L \cdot \dot{V}}{A \cdot \Delta p} \quad (1)$$

mit μ der Viskosität des Fluids, L Länge der Probe, \dot{V} Volumenstrom, A Querschnittsfläche der Probe, Δp Druckdifferenz. Nach der Permeabilitätsbestimmung wird weitere Lösung durch die Probekörper gedrückt. Bei einem Probenvolumen von 250 ml und einer Porosität von 20% werden für jeden Durchströmungszyklus insgesamt 50 ml durch den zu untersuchenden Probekörper geströmt, entsprechend eines einmaligen Austausches des Porenvolumens.

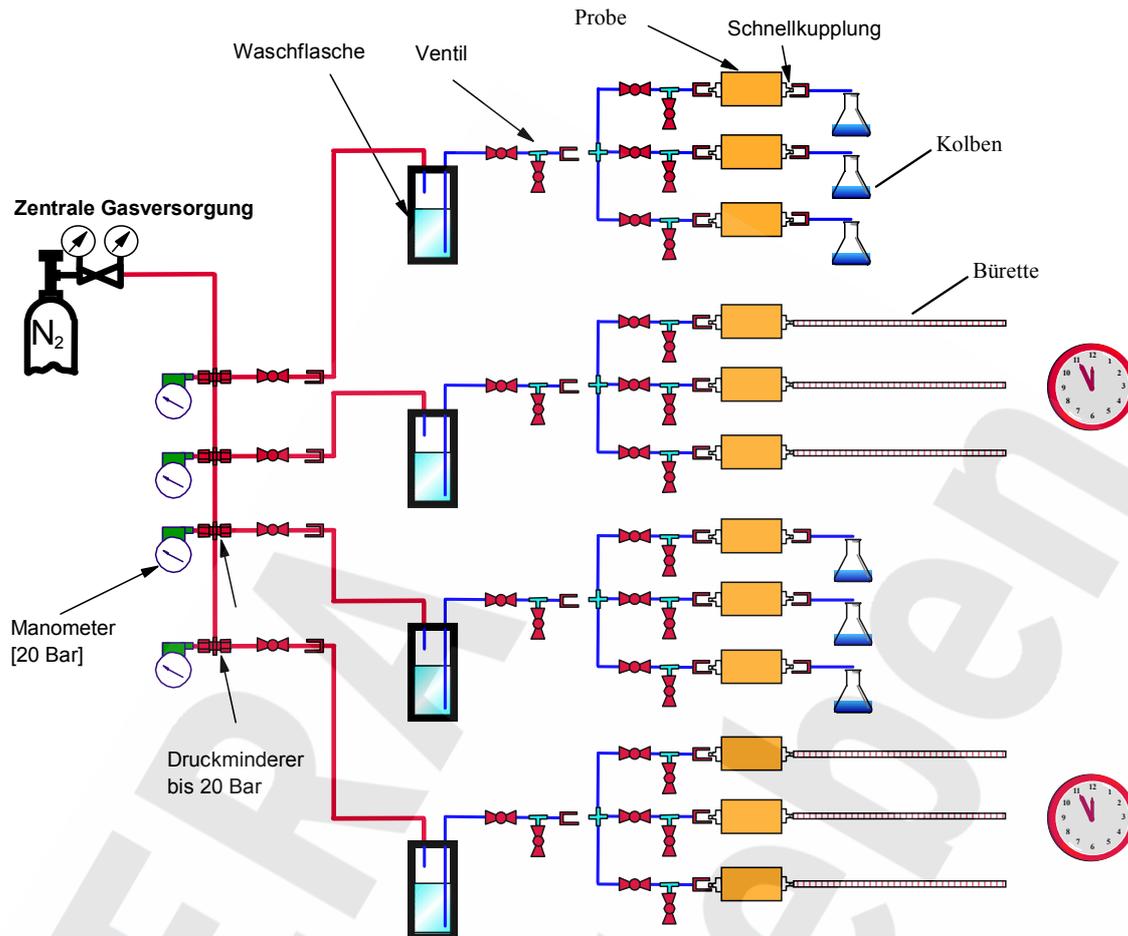


Abb. 1: Schematischer Aufbau des Permeabilitätsmessstandes.

Die Probekörper mit einmaliger Durchströmung wurden nach erfolgter Durchströmung aus der Apparatur ausgebaut und mit Wachs versiegelt. Sie wurden für die entsprechenden Korrosionszeiten von 50, 100 und 150 Tagen stehen gelassen. Die Lagerung erfolgte unter Dampfdruck der Lösungen. Nach entsprechender Reaktionszeit erfolgte eine weitere Messung der Permeabilität.

Neben Versuchen mit einmaliger Durchströmung wurden auch Mehrfachdurchströmungen durchgeführt. Zunächst sollte für jede Probe ein zehnfacher Austausch des Porenvolumens erfolgen (PAZ 10); die Anzahl wie oft das Porenvolumen ausgetauscht wird, wird im folgenden als Porenvolumenaustauschzahl (PAZ) bezeichnet. Im Verlauf der Versuche zeigte es sich jedoch, dass eine höhere Porenvolumenaustauschzahl sinnvoll ist, um einen zeitlich gesehen möglichst weiten Einblick in den Reaktionsprozess zu bekommen.

Der Aufbau der Durchströmungsapparatur ist in der nachfolgenden Abb. 2 dargestellt. Auf dem Versuchstisch sind auf der rechten Seite die Gaswaschflaschen zu sehen. Mit

Hilfe eines Gasdrucks von 2 bar wird über ein Ventilsystem Lösungsdruck auf die Proben aufgebracht. Jeweils drei Probekörper werden pro Waschflasche mit Lösungsdruck beaufschlagt (Abb. 3).

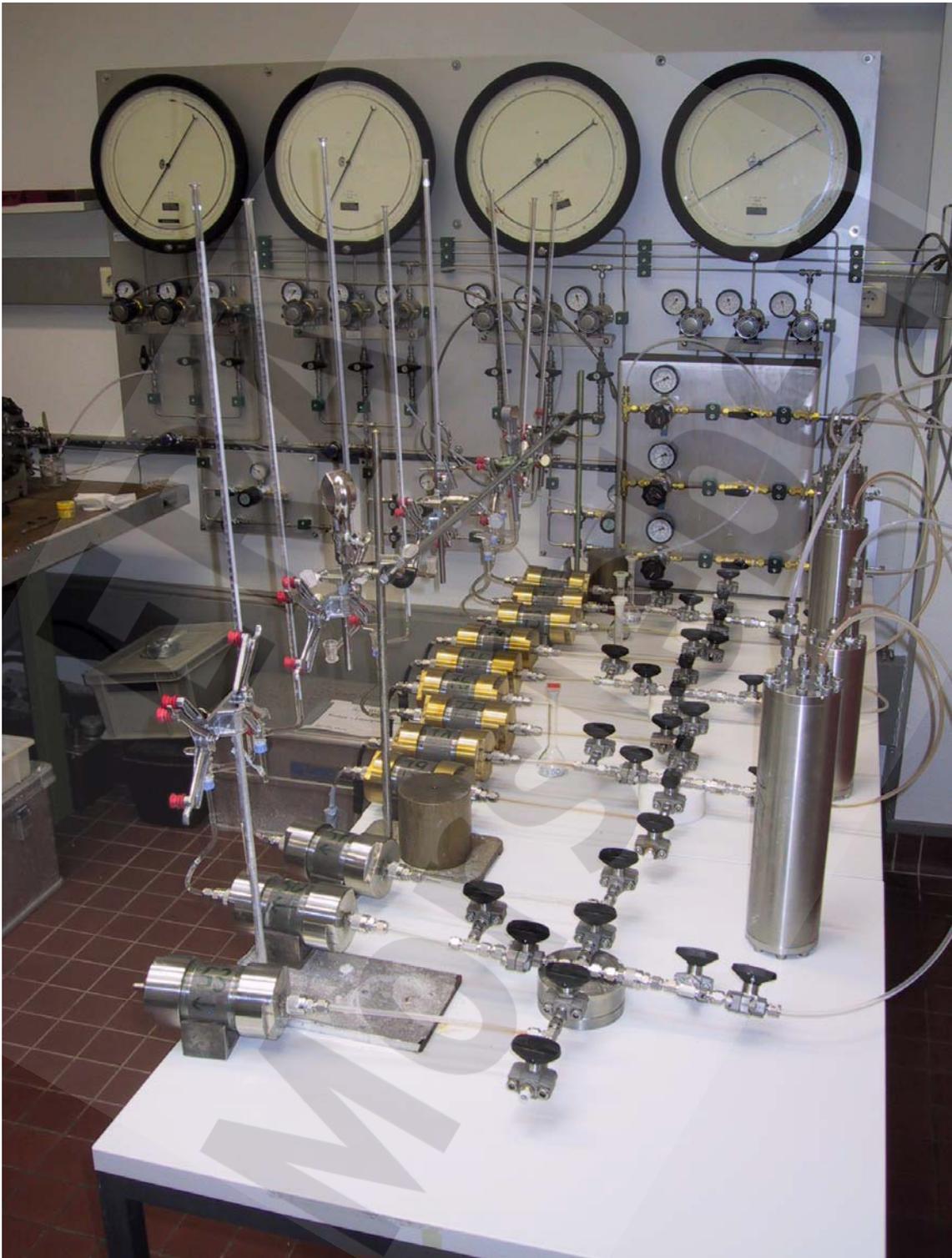


Abb. 2: Versuchsaufbau der Durchströmungsapparatur zur Bestimmung der Permeabilität von reagierten Probekörpern.



Abb. 3: Aufnahme der mit Harz in Metallhülsen eingegossenen Probekörper. Die Verschlussklappen am Ende sind jeweils mit Schnellkupplungen zum schnellen Ein- und Ausbau der Probekörper versehen.

In Büretten bzw. mit Hilfe von Messkolben werden die reagierten Lösungen aufgefangen. Für die Durchströmung mit 20 bar werden Flüssigkeitshochdruckpumpen anstatt der Gaswaschflaschen/Gas-Kombination an die Verteilersysteme angeschlossen. Nach Beendigung der Durchströmungsversuche werden die Probekörper aus der Ap-

paratur an den Schnellkupplungen gelöst und die Kappen der Probekörper abgeschraubt. Die Proben werden zusammen mit der Harzummantelung aus der Metallhülse für weitere Untersuchungen ausgepresst (Abb. 4).



Abb. 4: Der linke Teil der Abbildung zeigt die eingegossene Probe im Metallzylinder. Auf der rechten Seite wurde nach Durchströmung ein Probekörper mit Harzummantelung aus der Metallhülse gepresst. Nach Entfernen der Harzummantelung können Festigkeitsuntersuchungen an dem Probekörper durchgeführt werden.

2.1.3 Festigkeitsuntersuchungen

Das gebirgsmechanische Labor der GRS maß mit einer Amsler-Druckprüfmaschine die einaxialen Druckfestigkeiten. Durch Messungen sowohl vor als auch nach der Reaktion mit den korrosiven Lösungen IP21, NaCl und NaCl (50%) werden Aussagen zur Festigkeitsänderung des Baustoffes nach erfolgter Reaktion mit den Lösungen getroffen. Festigkeitsuntersuchungen wurden an zylindrischen Probekörpern mit einer Länge von ca. 10 cm und einem Durchmesser von ca. 5 cm durchgeführt. Die Probekörper wurden in die Druckprüfmaschine eingebaut und mit einer Deformationsgeschwindigkeit von 1 mm/Min. zu Bruch gefahren.

2.2 Analytische Methoden

2.2.1 Aufschlussmethoden

Das homogenisierte Probenmaterial wurde mittels Druckaufschluss mit Flusssäure in Lösung gebracht.

2.2.2 Chemische Analyse

Die chemische Analytik wurde im Geochemielabor der GRS mittels ICP-OES (Ion coupled plasma optical emission spectrometer), ICP-MS (Ion coupled plasma mass spectrometer) und eines potentiometrischen Titrierautomaten durchgeführt. Mit der ICP-OES des Typs JY 50 P von ISA Jobin Yvon mit einem argongespülten Polychromator und einem zusätzlichen Monochromator wurden die Elemente Al, B, Ca, Cr, Fe, K, Cu, Mg, Mn, Na, Ni, Si, S, Ti, V, Zn gemessen. Mit der ICP-MS des Typs VG Plasma Quad 2 der Firma Fisons Instruments wurden die Elemente Ba, Be, Ce, Co, La, Nb, Nd, Pb, Sn, Sr, Ti, Th, U, V, W, Y und Zr bestimmt.

Röntgenfluoreszenzanalysen (RFA) durch die MPA Braunschweig wurden mit einem energiedispersiven Gerät des Typs Thermo Noran Spectrace QuanX durchgeführt.

2.2.3 pH-Wert Bestimmung

Der pH-Wert stellt neben der Elementkonzentration einen wichtigen Parameter zur Charakterisierung der resultierenden Lösungen dar und damit zur Bestimmung des chemischen Milieus, das sich nach erfolgter Reaktion von Versatz- bzw. Abdichtmaterialien mit anstehender Lösung einstellt.

Da die Messung der Einzelionenaktivitäten a_{H^+} nicht möglich ist, können sie nur aufgrund einer gewählten pH-Konvention aus mittleren Ionenaktivitäten bestimmt werden, z.B. mittlere Ionenaktivitäten HCl durch eine pHCl-Messung. Hierbei wird die mittlere Aktivität von HCl durch die kombinierte Messung mit einer Cl⁻-sensitiven Elektrode und einer pH-Elektrode bestimmt. Die Ermittlung des pH muss streng genommen für jede Elektrodenkombination und auch für jede Lösung neu vorgenommen werden. Zur Korrektur der gemessenen pH-Werte wurden näherungsweise die gemessenen pH-Werte mit Hilfe eines Summanden korrigiert: $pH_{\text{korr}} = pH_{\text{mess}} + pH_{\text{sum}}$. Für die IP21-Lösung

beträgt die Korrektur pH_{sum} 1,5 und für die gesättigte NaCl-Lösung 0,4 /KIE 99/. Die Korrektur stellt aufgrund der oben aufgeführten Problematik nur eine Annäherung dar, im Vergleich zu den berechneten pH-Werten zeigten sich jedoch recht gute Übereinstimmungen ($\pm 0,2$).

2.2.4 Dichte und Viskosität von Lösungen für die Permeabilitätsbestimmung

Zur Bestimmung der Permeabilität von durchströmten Probekörpern wurde das Gesetz von Darcy verwendet, in das die Viskosität der Lösung eingeht. Die Viskositäten der Lösungen wurden mit einem Viskosimeter der Firma Thermo-Haake MicroVisko 2 bestimmt.

Untersuchungen der Lösungsviskosität erwiesen sich als äußerst schwierig und z. T. mit einem deutlichen Fehler behaftet (z.T. >20%); außerdem musste bei einer Viskosität ab ca. 3 mPas eine kleinere Fallkugel verwendet werden, so dass es hier einen Bereich mit größerer Ungenauigkeit gibt.

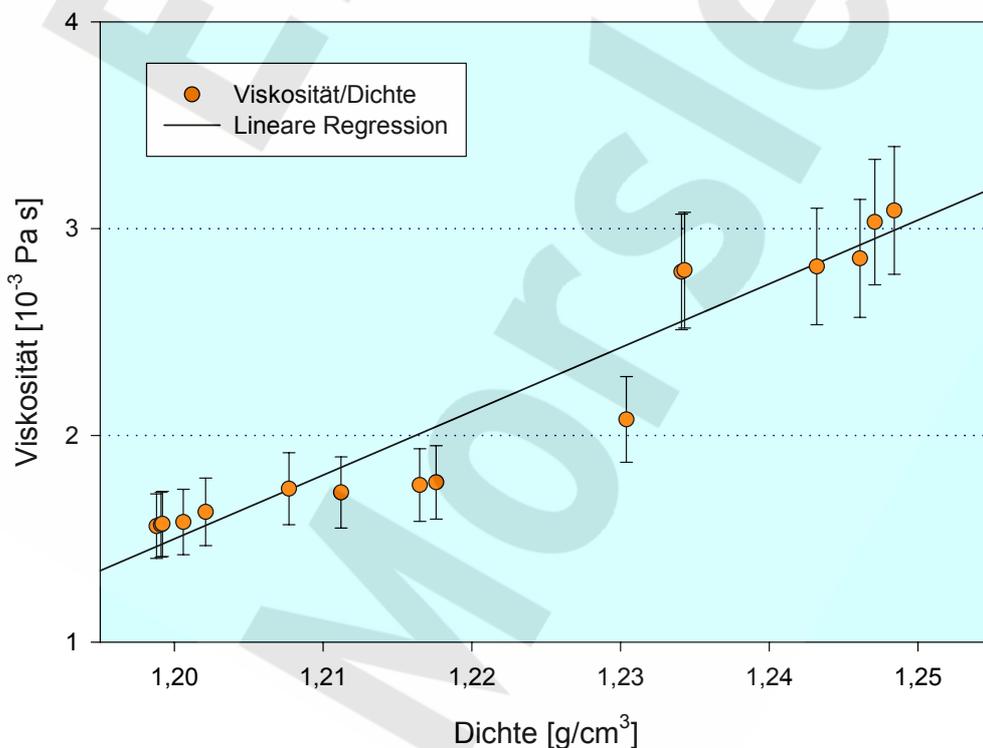


Abb. 5: Korrelation zwischen Dichte der eingesetzten Lösung und gemessener Lösungsviskosität.

Für die Beziehung zwischen Lösungspermeabilität und Dichte wurde der Bereich zwischen 1,5 und 3 mPas näher untersucht. Für die Viskositätsmessungen der IP21-Lösung wurde aufgrund der höheren Viskositäten generell eine kleinere Fallkugel (3 mm) verwendet. Für höhere Viskositäten gilt diese lineare Beziehung nicht mehr.

Die Permeabilität der einzelnen Probekörper wurde bestimmt, in dem für jede Probe die Lösungsviskosität bestimmt wurde. Die Lösungsdichte zur Bestimmung der Permeabilität wurde nur herangezogen, wenn die gemessenen Viskositäten mehr als 20% von der bestimmten Viskositäts-Dichte-Beziehung abwichen, hier scheinen dann systematische Fehler vorzuliegen, die z.B. durch den Ausfall von Salzen aus den Lösungen bei Temperaturunterschieden oder bei entsprechender Lagerzeit entstehen.

2.2.5 Titration

Chlorid wurde argentometrisch durch potentiometrische Titration bestimmt. Das Verfahren ist abgeleitet aus der DIN 38405 (Teil 1). Die Qualitätssicherung erfolgt über statistische Überwachung.

2.2.6 Röntgenographische Phasenanalyse

Bei der Röntgenphasenanalyse nutzt man die Beugung eines Röntgenstrahls zur qualitativen oder quantitativen Analyse einer kristallinen Substanz oder eines Substanzgemisches mit kristallinen Anteilen. In Abhängigkeit vom Beugungswinkel 2θ bzw. vom Netzebenenabstand d entsteht dabei ein substanzspezifisches Muster von Beugungsintensitäten (Reflexe, Peaks). Röntgenographische Phasenanalysen wurden sowohl von der GRS als auch vom iBMB/MPA angefertigt.

Für die röntgenographische Phasenanalyse steht in der GRS ein Vollschutzgerät der Fa. Philips mit einem Diffraktometer des Typs X'Pert-MPD mit 21-fach-Probenwechsler und Cu-Röhre, mit der Steuer- und Auswertesoftware X'Pert für Windows 1.0 zur Verfügung. Das Probenmaterial wurde in einer Achatreibeschale zu feinem Pulver gemahlen und in die Aussparungen eines Probenträgers aus Aluminium gefüllt, mittels einer Glasplatte verdichtet und eine glatte Oberfläche erzeugt. Die Messung der Cu- K_{α} -Strahlung wurde im 2θ -Winkelbereich zwischen maximal 5° und 75° mit einer Anregungsspannung von 40 kV bei einem Röhrenstrom von 55 mA durchgeführt.

Das iBMB/MPA verwendet ein Röntgenpulverdiffraktometer der Fa. Philips mit Cu-Röhre, die i.d.R. mit 40 kV und 35 mA betrieben wird. Die Gerätesteuerung und Messdatenauswertung erfolgt mit dem Programmsystem ADM der Fa. Wassermann. Die Probenpräparation entspricht derjenigen der GRS mit Ausnahme eines Kunststoff-Präparateträgers.

2.2.7 Elektronenmikroskopische Phasenanalyse

Zur elektronenmikroskopischen Identifizierung von Mineralphasen wurden Unteraufträge an das F.A. Finger - Institut für Baustoffkunde der Universität Weimar vergeben. Zur Abbildung und Analyse fanden folgende Elektronenmikroskope Verwendung:

- Konventionelles, analytisches Hochvakuum Rasterelektronenmikroskop (SEM) der Fa. Hitachi S-2700 LB in Kombination mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer der Fa. Noran Instruments.
- Environmental Scanning Electron Microscope mit Feldemissionskathode (ESEM-FEG) der Fa. Philips in Kombination mit einem energidispersiven Röntgenspektrometer der Fa. EDAX.

Die Untersuchungen im ESEM-FEG erfolgten in einer Wasserdampfatmosphäre (Betriebsart: ESEM-WET). Teilweise wurden Proben mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung gewaschen. Sonst wurden keine weiteren Präparationsschritte an den Proben unternommen.

Für die Untersuchungen im konventionellen SEM wurden die Proben im Hochvakuum getrocknet, danach gebrochen und mit Kohlenstoff im Hochvakuum bedampft. Die Schichtdicke des Aufdampffilms liegt zwischen 20 und 30 nm.

2.2.8 Quecksilberdruckporosimetrie

Die Quecksilberdruckporosimetrie beruht darauf, dass Quecksilber nur unter äußerem Druck in poröse Stoffe eindringt. Das bei einem bestimmten Druck in die Probe eingepresste Volumen an Quecksilber wird registriert. Wird dieser Druck in einen Zylinderporenradius umgerechnet, kann das eingedrungene Volumen als Funktion des Porenradius aufgetragen werden (Volumensummenkurve). Besonders anschaulich ist die differentielle Form der Volumensummenkurve, die Porenradial- oder Porenvolumen-

verteilung. In dieser Darstellung können besonders leicht unterschiedliche Porensysteme mit ihren Radienbereichen unterschieden werden. Alle Porenradienverteilungen wurden mit einem Hg-Kontaktwinkel von $141,3^\circ$ sowie einer Hg-Oberflächenspannung von $0,48 \text{ N/m}$ bestimmt. Quecksilberdruckporosimetrische Messungen wurden vom iBMB/MPA oder im Unterauftrag der MPA vom Lehr- und Forschungsbereich Bauphysik und Werkstoffe im Bauwesen der Technischen Universität Hamburg-Harburg durchgeführt. Die Untersuchungen durch das iBMB/MPA Braunschweig erfolgten mit einem Quecksilberdruckporosimeter Carlo Erba 200 WS mit Macropore unit 120. Die Untersuchungen durch die TU Hamburg-Harburg erfolgten mit einem Porosimeter Micromeritics Pore Sizer 9420. Aus Veränderungen der Porosität und Porenradienverteilung lassen sich qualitative Aussagen über die Veränderung von Transporteigenschaften ableiten. Quantitative Aussagen erfordern zugrunde liegende Porenstrukturmodelle. Die MPA ist ein für quecksilberdruckporosimetrische Untersuchungen akkreditiertes Prüflabor.

2.2.9 Differentialthermoanalyse/-gravimetrie DTA/TG

Bei der simultanen Differentialthermoanalyse/-gravimetrie (DTA/TG) werden die substanzspezifischen Gewichts- und Temperaturveränderungen während des Aufheizens oder Abkühlens einer Probe für analytische Zwecke genutzt. Diese entstehen durch einsetzende endotherme oder exotherme Reaktionen (Temperaturveränderungen - DTA), die auch mit Substanzabgabe oder -aufnahme aus der umgebenden Atmosphäre verbunden sein können (Gewichtsveränderung - TG bzw. DTG). Im Gegensatz zur röntgenographischen Phasenanalyse lassen sich auch amorphe Substanzen analysieren. Untersuchungen mit DTA/TG wurden vom iBMB/MPA durchgeführt. Dazu steht ein Gerät der Fa. Netzsch zur Verfügung. Die MPA ist ein für DTA/TG-Untersuchungen akkreditiertes Prüflabor.

2.3 Rechnerische Simulationen

Mit Hilfe von geochemischen Rechenprogrammen können die Reaktionen identifiziert und quantifiziert werden, die beim Kontakt von Lösungen mit Feststoffen ablaufen. Dafür müssen realitätsnahe Modellvorstellungen entwickelt und diese anhand von experimentellen Ergebnissen überprüft werden. Zustände und Prozesse in aquatischen Systemen können auf der Grundlage der Gleichgewichts-Thermodynamik modelliert und interpretiert werden. Es können Fragestellungen beantwortet werden, in welcher

Form die Wasserinhaltsstoffe vorliegen, ob thermodynamisch eine Fällung oder Auflösung bestimmter Minerale möglich ist, wie sich die Wasserzusammensetzung beim Kontakt mit der Festphase ändert etc.

Voraussetzung für eine erfolgreiche Modellierung komplexer Reaktionen in einem Multikomponentensystem im hochsalinaren Milieu ist eine möglichst vollständige und in sich konsistente Datenbasis. Zur Datenbasis gehören Koeffizienten, mit denen die Aktivitätskoeffizienten berechnet werden können. Durch Vergleich der Ionenaktivitätsprodukte mit den relevanten Löslichkeitskonstanten wird in der geochemischen Rechnung ermittelt, welche Mineralphasen in welchem Umfang in Lösung gehen oder aus der Lösung ausfallen. Analoge Berechnungen sind auf der Grundlage einer Optimierung der Gibbs'schen Energie des Systems möglich.

Stehen alle benötigten thermodynamischen Daten zur Verfügung, können Aussagen zur Lösungsentwicklung und zur Art und Menge der ausgefallenen Mineralphasen gemacht werden. Diese Informationen sind wichtig, um über Volumenbetrachtungen qualitative Aussagen über die mechanische Integrität des betrachteten Feststoffes zu treffen. So kann es durch Volumenvergrößerung zu einer Zerstörung des ursprünglichen Gefüges oder durch Abbau von festen Phasen zu einer Herabsetzung der Festigkeit kommen.

In der Regel wird die Geschwindigkeit eines Korrosionsvorganges innerhalb eines Bauteils aus einem mineralischen Baustoff durch die im Porenraum stattfindenden Transportprozesse bestimmt. Nur bei sehr schnellen Transportprozessen kann auch die eigentliche chemische Kinetik der heterogenen Reaktion zwischen dem Feststoffgerüst und der Porenlösung geschwindigkeitsbestimmend werden. Mögliche Stofftransportprozesse sind: Permeation, Diffusion und Kapillarität. Daneben sind die Wärmeleitung sowie Feuchte- und Wärmeübergangsphänomene von Bedeutung. Nach dem Prinzip der sogenannten makroskopischen Theorie können alle diese Transportprozesse mit Hilfe von Gleichungen berechnet werden, die dem 2. Fick'schen Gesetz der Diffusion analog sind. Die entsprechenden Differentialgleichungen werden numerisch gelöst, z. B. über Differenzenverfahren oder eine Finite-Elemente-Methode.

iBMB/MPA und GRS haben neben den experimentellen Untersuchungen auch rechnerische Simulationen der Korrosionsprozesse durchgeführt. Benutzt wurden dazu das Rechenprogramm EQ3/6 (GRS) sowie das Programmsystem Transreac (iBMB/MPA).

2.3.1 Rechenprogramm EQ3/6 und thermodynamische Datenbasis

Für die geochemischen Modellrechnungen wurde das Rechenprogrammpaket EQ3/6 eingesetzt. Im Gegensatz zu einigen anderen geochemischen Rechenprogrammen führt EQ3/6 auch eine Bilanzierung des im System enthaltenen Wassers durch. Dies ist in sofern wichtig, da viele der betrachteten Mineralphasen Kristallwasser enthalten. Erreicht ein solches Mineral die Sättigung in der Lösung und wird ausgeschieden, wird der Lösung dadurch Wasser entzogen. Damit erhöhen sich die Konzentrationen der übrigen Lösungsbestandteile, die in mol/kg H₂O angegeben werden. Das Programm EQ3/6 erlaubt außerdem, die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten auf der Basis des Pitzermodells durchzuführen, was eine Voraussetzung für die belastbare thermodynamische Beschreibung hochsalinärer Lösungen ist.

Als Ausgangsbasis für die Modellierung der komplexen Wechselwirkungen zwischen zementhaltigen Baustoffen, Salzlösungen und Salzgesteinen bietet sich die, auf dem von Pitzer und seinen Mitarbeitern entwickelten Ionenwechselwirkungsmodell beruhende, thermodynamische Datenbasis von Harvie, Møller und Weare (HMW-Datenbasis) an /PIT 73a, PIT 73b, PIT 74a, PIT 74b, HAR 84/. Diese 1984 entwickelte Datenbasis beschreibt das hexäre System der ozeanischen Salze bei 25 °C am besten. Die Beschreibung der spezifischen Wechselwirkungen der unterschiedlichen Spezies erfolgt dabei über binäre und ternäre Pitzerkoeffizienten (β^0 , β^1 , β^2 , C^ϕ , Θ , λ und Ψ).

Da in der HMW-Datenbasis nur die binären und ternären Pitzerkoeffizienten für die Spezies des hexären Systems der ozeanischen Salze (K, Na, Mg, Ca, Cl und SO₄) enthalten sind, wurden zunächst die Koeffizienten für die binären Wechselwirkungen β^0 , β^1 , β^2 und C^ϕ der Spezies H₃SiO₄⁻, H₂SiO₄²⁻ und Al(OH)₄⁻ mit den aus dem hexären System bekannten Spezies in die Datenbasis implementiert. Es wurden für die Betrachtung gleichsinnig geladener Ionen Θ -Werte eingefügt. Komplettiert wurde die Datenbasis durch λ - und Ψ -Werte. Eine tabellarische Auflistung dieser Wechselwirkungsparameter befindet sich in /REA 90/. Neben den Wechselwirkungskoeffizienten wurden die in verschiedenen zementhaltigen Systemen gefundenen Silikat- und Aluminatphasen in die EQ3/6-Datenbank implementiert (Kap. 16).

2.3.2 Rechnerische Simulationen mit Transreac

Zur rechnerischen Untersuchung der Fragestellung, wie sich die Permeabilität bei Durchströmung mit der IP21-, NaCl 100 %- und NaCl 50 %-Lösung verändert, wurde vom iBMB/MPA das vorhandene Programmsystem Transreac ergänzt und angewandt. Transreac ist ein Simulationsverfahren, mit dem chemische Veränderungen in Baustoffen und Bauteilen und daraus resultierende veränderte Materialeigenschaften zeit- und ortsabhängig berechnet werden können. Ausführliche Darstellungen zu Transreac finden sich in /SCH 96/ sowie /SCH 99a, SCH 99b/. Deshalb soll an dieser Stelle nur auf die hier wichtigen Module eingegangen werden und es sollen die im Rahmen des Projektes notwendigen Erweiterungen beschrieben werden.

Abb. 6 zeigt die Grundstruktur des Simulationsmodells. Sie besteht aus Modulen zur Berechnung des thermodynamisch und kinetisch stabilen Phasenbestandes, kombiniert mit einer Berechnung der Transportprozesse im Porenraum des Materials. Dazu treten weitere Module, die die Veränderung der Transportparameter sowie andere korrosive Effekte (Dehnungen durch Ettringitbildung, Abtragung der Oberfläche, Festigkeitsveränderungen) beschreiben. Die einzelnen Module sind eingebettet in eine Zeitschrittrechnung. Auf die Module, die für die hier durchgeführten Berechnungen nicht benötigt wurden, wird nicht eingegangen.

Das thermodynamische Modul, ergänzt durch ein Modul zur Berechnung der chemischen Kinetik, dient dazu, aus der chemischen Zusammensetzung und den Druck- und Temperaturbedingungen den jeweils aktuellen Phasenbestand an den einzelnen Ortselementen zu bestimmen. Dieses Modul bildet die Grundlage dafür, dass mit ein und demselben Verfahren sehr verschiedene Korrosionsprozesse simuliert werden können.

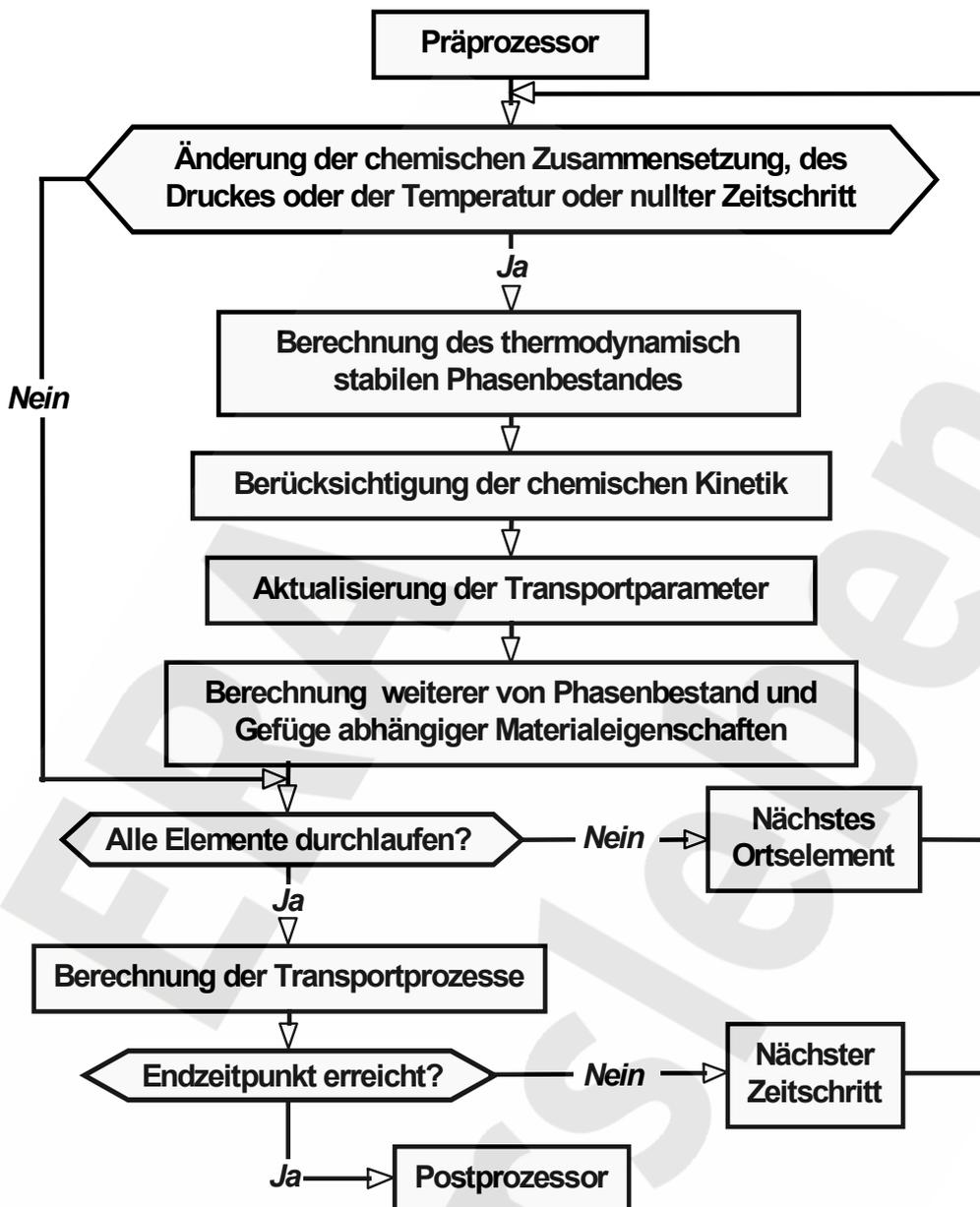


Abb. 6: Interne Struktur des Simulationsverfahrens.

Berechnet man z.B. in einem Fall einen Sulfatangriff, in einem anderen Fall einen Säureangriff auf ein Bauteil, dann unterscheidet sich der Eingangsdatensatz zur Simulation des Sulfattreibens von dem entsprechenden Datensatz zur Simulation des Säureangriffs nur in den Eigenschaften der angreifenden Lösung, also in den Konzentrationen und den viskositätsabhängigen Eigenschaften der Flüssigkeit. Das Modell bleibt dabei unverändert, d. h. es ist nicht reaktionsspezifisch.

Die ablaufenden Reaktionen werden vom Programm selbständig und quantitativ berechnet. Dadurch ist es möglich, auch den chemischen Angriff durch kompliziert zusammengesetzte Mischlösungen zu simulieren.

Alle Verfahren zur Berechnung des thermodynamisch stabilen Phasenbestandes lassen sich letztlich darauf zurückführen, dass bei gegebenen Zustandsbedingungen und gegebener chemischer Zusammensetzung derjenige Phasenbestand stabil ist, der die maximale negative Gibbs'sche Energie G besitzt. Diese wird aus den Gibbs'schen Energien der einzelnen Spezies i nach der folgenden Gleichung berechnet /CEM 88, CHA 91/.

$$G^{P,T} = \sum_n^i n_i \cdot (\mu_{i,St}^{P,T} + RT \ln b_i) \quad (2)$$

Dabei bedeuten: n – Stoffmenge, μ - Standardpotential (abhängig von der Spezies i , dem Druck P , der Temperatur T und der Normierung des Standardzustandes St), R - allgemeine Gaskonstante, T - absolute Temperatur, b - Term, der von der Aktivität der Spezies in der eventuell vorliegenden Mischphase abhängt.

Das Modul zur Berechnung des thermodynamisch stabilen Phasenbestandes innerhalb von Transreac basiert auf dem Algorithmus von Storey und Van Zeggeren /VAN 70/. Dieses Verfahren wurde im Hinblick auf die Genauigkeit, die Rechengeschwindigkeit und die Berechnung von Löslichkeitsgleichgewichten bereits in der Vergangenheit verbessert /SCH 96/. Seitdem wurden weitere, für die hier durchgeführten Berechnungen relevanten Ergänzungen am Thermodynamikmodul vorgenommen. Die entsprechenden Arbeiten wurden im Rahmen des Projektes „Simulationsverfahren TRANSREAC – Erweiterung zum probabilistischen Modell, effiziente Algorithmen und Einbeziehung von Redoxreaktionen“ im Schwerpunktprogramm „Vorhersage des zeitlichen Verlaufs von physikalisch-chemischen Schädigungsprozessen an mineralischen Werkstoffen“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

Das Transreac-Modul zur Berechnung des thermodynamisch stabilen Phasenbestandes eines Systems beruht auf einem GEM-Algorithmus (Gibbs Energy Minimization). Der Algorithmus tastet sich iterativ an das chemische Gleichgewicht heran. Bislang wurde von Transreac eine konstante Iterationsschrittweite verwendet. Die hier beschriebenen Berechnungen wurden mit einem verbesserten Algorithmus durchgeführt, bei dem die Iterationsschrittweite schrittweise verkleinert wird, wenn es mit der aktuel-

len Schrittweite nicht mehr möglich ist, näher an das chemische Gleichgewicht heranzukommen. Dadurch wird die Lage des chemischen Gleichgewichtes exakter bestimmbar, als dies bislang mit Transreac der Fall war.

Innerhalb des thermodynamischen Moduls wird auch die chemische Zusammensetzung der Porenlösung berechnet. Die Porenflüssigkeit zementgebundener Baustoffe kann man in der Regel nur als reale Mischphase beschreiben. Zur Berechnung der Gibbs'schen Energien der gelösten Teilchen und des Lösungsmittels werden deshalb die entsprechenden Aktivitätskoeffizienten benötigt. Sie werden im Programm Transreac, wie in EQ3/6, mit Hilfe der Pitzer-Theorie bestimmt /PIT 91/. Im Pitzer-Modell wird der Aktivitätskoeffizient einer gelösten Spezies als Funktion der Wechselwirkungen der vorhandenen gelösten Spezies untereinander und mit dem Lösungsmittel dargestellt. Die Parameter der Pitzer-Gleichungen werden aus experimentellen Messungen von Aktivitätskoeffizienten durch Regressionsberechnung bestimmt. Ein großer Vorteil des Pitzer-Modells liegt darin, dass von Daten, die an binären bzw. ternären Lösungen gewonnen werden, auf beliebig kompliziert zusammengesetzte Lösungen geschlossen werden kann.

Die in diesem Bericht beschriebenen Transreac-Simulationen wurden mit einem Pitzermodul vorgenommen, das gegenüber älteren Berechnungen verbessert wurde. Das Modul wurde um die Berechnung der so genannten ϵ_{θ} - und ϵ'_{θ} -Funktionen erweitert, die bislang nicht berücksichtigt wurden. Die Berechnung dieser Funktionen erfolgte bei den hier beschriebenen Berechnungen über die in /PIT 91/ auf den Seiten 122-125 beschriebene Methode von Harvie. Die bislang in Transreac enthaltene Beschränkung der Aktivitätskoeffizienten auf den Bereich zwischen 0,001 und 5,0 wurde aufgehoben. Weiterhin besteht jedoch die Einschränkung, dass die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten nicht berechnet werden kann. Da die hier beschriebenen Simulationen aber sehr nahe bei oder bei 298,15 K und bei Normaldruck oder sehr moderaten Drücken durchgeführt wurden, entsteht dadurch nur ein geringer Fehler.

Als Transportprozess wurde in den hier beschriebenen Simulationen nur die Permeation berücksichtigt. Um Transreac zur Lösung des hier vorliegenden Problems nutzen zu können, waren Ergänzungen im Prä- und Postprozessor sowie im Hauptprogramm notwendig. Im Präprozessor wurde die Möglichkeit geschaffen, materialabhängige Durchlässigkeitsbeiwerte oder Permeabilitätskoeffizienten einzulesen. Zusätzlich muss angegeben werden, an welchen Ortselementen der Flüssigkeitsdruck bekannt ist

(Randbedingung) bzw. eine zu berechnende Unbekannte darstellt sowie andere notwendige Parameter für die Berechnung von Permeationsprozessen. Im Postprozessor wurde die Möglichkeit geschaffen, Durchlässigkeitsbeiwerte und deren Veränderung während eines Korrosionsvorganges auszugeben.

Das Hauptprogramm wurde um ein Modul erweitert, mit dem Flüssigkeits-Permeationsprozesse bei laminarer Strömung auf der Grundlage des Gesetzes von Darcy berechnet werden können. Es sei kurz erläutert. Transreac arbeitet mit Stoffströmen durch jede einzelne Grenzfläche von Rechteck-Ortselementen. Die transportierte Stoffmenge muss dabei in mol berechnet werden. Als Einheit für den Druck wird Pascal verwendet. In diesem Fall lautet das Gesetz von Darcy für inkompressible Fluide:

$$Q_{i,n} = \frac{A_{i,n} \cdot (p_n - p_i) \cdot \Delta t \cdot \rho_{LM}}{g \cdot \rho_L \cdot M_m \cdot \left(\frac{l_i}{K_i} + \frac{l_n}{K_n} \right)} \quad (3)$$

Dabei bedeuten:

- $Q_{i,n}$ permeierte Stoffmenge des Lösungsmittels in mol in das Ortselement i durch die Grenzfläche zum Nachbarelement n
- $A_{i,n}$ permeierte Querschnittsfläche in m^2 zwischen Ortselement i und Nachbarelement n
- p Druck in Pa im Ortselement i bzw. im Nachbarelement n
- Δt Zeitintervall in s
- ρ_{LM} Dichte des reinen Lösungsmittels (Wasser) in kg/m^3
- ρ_L Dichte der Porenlösung in kg/m^3
- g Erdbeschleunigung in m/s^2
- M_m molare Masse des Lösungsmittels in kg/mol
- l relevante durchströmte Länge in m des Ortselementes i bzw. des Nachbarelementes n. Die relevante Länge ist die Abmessung des Ortselementes normal zur Grenzfläche multipliziert mit 0,5. Bei Ortselementen i, die eine Flüssigkeit oder ein Gas enthalten oder entsprechenden Nachbarelementen n entfällt der Term l_i/K_i bzw. l_n/K_n .
- K Durchlässigkeitsbeiwert in m/s des Ortselementes i bzw. des Nachbarelementes n. Bei Ortselementen i, die eine Flüssigkeit oder ein Gas enthalten oder entsprechenden Nachbarelementen n entfällt der Term l_i/K_i bzw. l_n/K_n .

Diese Gleichung enthält die Annäherung, dass das permeierte Volumen V des Lösungsmittels dem Volumen V der permeierten Lösung gleich ist. Der durch diese Annäherung hervorgerufene Fehler in Q ist im Vergleich mit den Fehlern der experimentellen Bestimmung der Durchlässigkeitsbeiwerte der unkorrodierten Materialien sehr klein und damit vertretbar.

Der Zusammenhang zwischen dem Durchlässigkeitsbeiwert K und dem Permeabilitätskoeffizienten k (Permeabilität) lautet:

$$K = k \cdot \rho \cdot g / \eta \quad (4)$$

Dabei bedeuten:

K	Durchlässigkeitsbeiwert in m/s
k	Permeabilitätskoeffizienten (Permeabilität) in m^2
ρ	Dichte des Fluids in kg/m^3
g	Erdbeschleunigung in m/s^2
η	dynamische Zähigkeit (Viskosität) des Fluids in Ns/m^2

Transreac arbeitet intern mit dem Durchlässigkeitsbeiwert K . Der Präprozessor lässt die Wahl zwischen der Eingabe von Durchlässigkeitsbeiwerten oder Permeabilitätskoeffizienten, wobei im zweiten Fall die Umrechnung nach obiger Gleichung erfolgt.

Die Bestimmung der unbekannt Drücke p in den Ortselementen, an denen keine Druckrandbedingungen definiert sind, beruht im eindimensionalen Fall auf der Lösung des folgenden Gleichungssystems (5). Es besagt, dass die Summe der ein- und ausströmenden Stoffmengen an jedem Ortselement Null beträgt (keine Speicherung).

$$0 = Q_{i,n1} + Q_{i,n2} \quad (i = 1 \dots n) \quad (5)$$

Dabei bedeuten:

n Anzahl der Ortselemente mit unbekanntem Druck

Die Lösung des Gleichungssystems erfolgt mit den in Transreac vorhandenen Gleichungslösern nach dem Gauß- oder Cholesky-Algorithmus. Anschließend erfolgt eine Berechnung der durch jede Grenzfläche permeierten Stoffmengen Q des Lösungsmittels. Die Bestimmung der permeierten Stoffmengen der gelösten Teilchen nutzt den vorhandenen Algorithmus zur Berechnung des so genannten Huckepacktransportes im Falle kapillaren Saugens. Beide Prozesse und ihre Berechnung sind gleichartig.

Die oben beschriebenen Gleichungen setzen voraus, dass keine Quellen oder Senken, also Speichereffekte zu berücksichtigen sind. Bei korrodierenden Materialien ist diese Annahme jedoch nicht korrekt. Bei den hier durchgeführten Berechnungen wurde der Porenraum insbesondere durch lösenden Angriff z.T. stark verändert. Aus diesem Grund musste auch ein Modul neu programmiert werden, das die Auffüllung des bei einem lösenden Angriff neu gebildeten Porenraums mit Lösung simuliert. In diesem

Fall werden zunächst vorgeschaltete Permeationsprozesse berechnet, bei denen den Ortselementen, deren Porenraum aufgefüllt werden muss, ein Druck von Null zugewiesen wird. Die Zeitschrittweite wird so eingestellt, dass dabei jeweils eine vollständige Auffüllung des Porenraums erzielt wird. Anschließend erfolgt die Berechnung der Permeationsprozesse wie oben beschrieben, ohne weitere Berücksichtigung von Speichereffekten während dieses Zeitschrittes.

Die Aktualisierung des Durchlässigkeitsbeiwertes K bei veränderter Porosität und Porenstruktur beruht auf folgender Gleichung von Gaber /GAB 89/.

$$K = a \cdot \varepsilon^8 \cdot r_e^2 \quad (6)$$

Dabei bedeuten:

- a Umwegfaktor, berücksichtigt die Form und Art der Verbindung zwischen den Einzelporen
- ε transportwirksame Porosität, wird berechnet aus der Verdichtungsporosität, der gesamten offenen Porosität und der im Quecksilberdruckversuch ermittelbaren Porosität, s. /SCH 96/ oder /GAB 89/.
- r_e Äquivalenzradius, dies ist der Porenradius, der analoge Transporteigenschaften aufweist wie das real vorliegende Porensystem

Die Veränderungen des Umwegfaktors und des Äquivalenzradius durch einen korrosiven Prozess können z. Z. nicht simuliert werden, da es nicht möglich ist, die Veränderung einer Porenradienverteilung durch einen korrosiven Prozess zu simulieren. Die Aktualisierung des K -Wertes durch korrosive Einflüsse benutzt deshalb die Annäherung, dass sich Umwegfaktor und Äquivalenzradius nicht verändern. Das Produkt $a \cdot r_e^2$ wird anfangs einer Simulation aus den bekannten Werten der transportwirksamen Porosität ε und des K -Wertes der unkorrodierten Materialien berechnet. Über die Veränderung der transportwirksamen Porosität ε während des Korrosionsprozesses wird der K -Wert an jedem Ortselement und zu jedem Zeitschritt aktualisiert.

Die Temperaturabhängigkeit des Durchlässigkeitsbeiwertes wird folgendermaßen berücksichtigt: Liegt die aktuelle Temperatur über der Temperatur, bei dem der K -Wert des unkorrodierten Materials gemessen wurde, erhöht sich der K -Wert um 2 % pro Kelvin. Bei kleinerer aktueller Temperatur verringert sich der K -Wert um 3,9 % pro Kelvin. Diese Vorgehensweise beruht auf den Angaben in /BRD 82/, Seite 298, zur Temperaturabhängigkeit der Viskosität. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität ist der maßgebliche Einflussfaktor auf die Temperaturabhängigkeit des K -Wertes. Dies wird auch durch Ergebnisse von /JAC 94/, S.90 bestätigt, der bei Messungen, bei denen die

temperaturbedingte Viskositätsänderung berücksichtigt wurde, zwischen 5 und 50 °C keinen weiteren temperaturbedingten Einfluss auf die Permeabilität feststellen konnte.

Zur Simulation von Kaskadenversuchen der GRS wurde der Postprozessor von Transreac außerdem so erweitert, dass ein weitgehend automatisierter Übergang von einer Kaskade zur nächsten ermöglicht wird (berechnete Konzentrationen der Lösungsphase werden als Eingangsgrößen für die Berechnung der nächsten Kaskade verwendet).

2.3.3 Thermodynamische Datenbasis von Transreac und EQ3/6 für die hier beschriebenen Berechnungen

Transreac und EQ3/6 entstammen völlig unterschiedlichen Forschungsrichtungen. EQ3/6 ist ein geochemisches Modell, Transreac wurde ursprünglich entwickelt um Korrosionsprozesse von Betonbauteilen, z.B. in Kläranlagen, zu simulieren. EQ3/6 arbeitet mit Gleichgewichtskonstanten, wobei im Bereich der Geochemie die so genannte HMW-Datenbasis /HAR 84/ weit verbreitet ist. Das Thermodynamikmodul von Transreac arbeitet mit Standardbildungsenthalpien, konventionellen Entropien und Koeffizienten der Wärmekapazität. Da Transreac aus dem Bereich der Betontechnologie entstammt, wurden in der Vergangenheit hauptsächlich Daten aus der Arbeit von Babushkin /BAB 85/ verwendet, der noch immer umfangreichsten Datensammlung für zementgebundene Systeme.

Ein Ziel des Projektes war es, den Eingangsdatensatz von Transreac soweit möglich und sinnvoll an den Eingangsdatensatz des von der GRS benutzten Programms EQ3/6 anzupassen um eine Vergleichbarkeit berechneter Ergebnisse sicherzustellen. Dazu wurden, soweit nicht bisher schon geschehen, die Koeffizienten des Pitzermodells und die Gibbs'sche Energie bei Standardbedingungen der relevanten Spezies aus /HAR 84/ (HMW-Datenbasis) sowie aus /REA 90/ in Transreac übernommen. Die HMW-Datenbasis gilt als intern konsistent. Für die Herkunft der verwendeten Koeffizienten des Pitzermodells gelten folgende Regeln: Grundsätzlich wurden die Daten aus /REA 90/ verwendet. /REA 90/ baut auf /HAR 84/ auf. Die entsprechenden Daten und die dazugehörigen Gibbs'schen Energien sind gleich den Daten aus /HAR 84/. /REA 90/ ergänzt /HAR 84/ jedoch um einige Spezies, die für zementgebundene Stoffe relevant sind. HSO_4^- ist dagegen in /REA 90/ nicht enthalten und wurde aus /HAR 84/ entnommen. Daten aus /DUC 95/ wurden nicht verwendet. Dies entspricht der Vorgehensweise der GRS bei ihren Berechnungen mit EQ3/6. Daten gelöster Spezies aus anderen Quellen als /HAR 84/ und /REA 90/ wurden nicht verwendet. Die HMW-Datenbasis

reicht allerdings nicht aus, um den Phasenbestand eines Salzbetons ausreichend zu beschreiben. Es war deshalb notwendig für Berechnungen mit Transreac die HMW-Datenbasis um Gibbs'sche Energien einiger fester Spezies aus anderen Quellen zu ergänzen. Es gibt z. Z. keinen kompletten intern konsistenten Datensatz für diese Baustoffe (dies gilt auch für EQ3/6, siehe z.B. Friedelsches Salz). Die in den hier beschriebenen Simulationen mit Transreac berücksichtigten Spezies, deren Dichte und Herkunft thermodynamischer Daten sind in Kap. 17 aufgeführt.

Da nur Berechnungen bei oder nahe bei 25 °C, der thermodynamischen Standardtemperatur, durchgeführt wurden, wurden nur die Gibbs'schen Energien und die allen volumetrischen Berechnungen zugrunde liegenden Dichten der festen Spezies benötigt. Feststoffen, bei denen keine Dichte angegeben ist, wird in Transreac näherungsweise die Dichte 2.0 zugewiesen. Keiner der Feststoffe mit fehlender Dichte hat in den später durchgeführten Berechnungen eine Relevanz gezeigt. Insofern haben diese fehlenden Dichten keinen Einfluss auf weiter unten beschriebene Veränderungen der Porosität und Transportkenngrößen der Baustoffe. Bei der Betrachtung der C-S-H-Phase und des Friedelschen Salzes wurde jeweils von einer vollständigen und idealen Mischbarkeit der Endglieder ausgegangen. Weitere feste Mischphasen wurden nicht berücksichtigt.

Für das Friedelsche Salz sind weder zum Al- noch zum Fe-Endglied thermodynamische Daten tabelliert. Bewährt hat sich jedoch eine Gibbs'sche Energie für das Aluminiumendglied von $\Delta G^\circ = -6965$ kJ/mol. Dieser Wert wurde deshalb bei allen hier durchgeführten Berechnungen verwendet. Für das isostrukturelle Fe-Endglied des Friedelschen Salzes wurde ein um 894 kJ/mol kleinerer Wert zugrunde gelegt. Dies entspricht der Differenz der Gibbs'schen Energien der dem Friedelschen Salz isostrukturellen Al- und Fe-Endglieder des Monosulfats nach /BAB 85/.

3 Überblick über den Stand der Forschung zu den relevanten Korrosionsprozessen

3.1 Einleitung

Bei der Korrosion mineralischer Baustoffe unterscheidet man zwischen dem lösenden und treibenden Angriff. Während eines treibenden Angriffs bilden sich im Baustoff Phasen mit gegenüber den Ausgangsphasen vergrößertem Volumen. Falls die Volumenvergrößerung nicht durch den vorhandenen Porenraum aufgefangen wird, entstehen bei dieser Phasenneubildung Dehnungen, die zur Zerstörung des Baustoffes führen können. Treiben von Beton kann durch Sulfate, aber auch durch reaktiven Zuschlag (Alkalitreiben) oder durch die Bildung spezieller Chloride und durch andere Prozesse hervorgerufen werden.

Im Falle eines lösenden Angriffs werden einzelne Phasen des Baustoffes in der mobilen Phase gelöst. Dies führt zu einer Vergrößerung der Porosität. Werden außerdem festigkeitsbildende Phasen abgebaut, führt dies zu einer verminderten Tragfähigkeit und eventuell zu einem Oberflächenabtrag des Bauteils. Lösender Angriff auf Beton wird vor allem durch Säuren, kalklösende Kohlensäure, Ammonium-, Magnesium- und alle anderen austauschfähigen Ionen hervorgerufen. Kombinationen aus lösendem und treibendem Angriff sind ebenfalls möglich.

Die im ERAM zu erwartenden Lösungen enthalten Magnesium, Sulfat und Chlorid und sind leicht sauer. Diese Komponenten können korrosiv auf zementgebundene Baustoffe wirken. In den folgenden Unterkapiteln wird deshalb auf die möglichen Schadensprozesse eingegangen. Einen Überblick über die Korrosion von zementgebundenen Baustoffen geben mit verschiedenen Schwerpunkten die Arbeiten /BIC 68, HEW 98, KNÖ 82, SKA 89, SKA 91, SKA 92, TAY 97/.

3.2 Sulfatreiben zementgebundener Baustoffe

Der chemische Angriff von Sulfat auf zementgebundene Baustoffe äußert sich je nach angreifender Sulfatlösung und Zementart in einer Treibreaktion, einem Erweichen des Materials oder einer Kombination aus beidem.

Treibreaktion durch Ettringitbildung

In Beton eindringende Sulfationen können zusammen mit den im Zementstein vorhandenen calcium- und aluminium- bzw. eisenhaltigen Phasen Ettringit bilden. Diese korrosive Ettringitneubildung im erhärteten Beton erfolgt nur in begrenztem Maße aus unhydratisiertem C_3A , da diese Klinkerphase relativ schnell hydratisiert. Als Aluminium- oder Eisenquelle dienen vor allem die im Zementstein vorhandenen AFm-Phasen (Monosulfat, Monocarbonat u.a.). Zwischen der Neubildung von Ettringit und dem Sulfattreiben entsprechender Bauteile besteht mit großer Wahrscheinlichkeit ein ursächlicher Zusammenhang. Der genaue Mechanismus der Ettringitbildung ist bislang jedoch nicht geklärt.

Cohen teilte die wichtigsten Denkmodelle zur Ettringitbildung in /COH 83/ in die Crystal Growth Theory und die Swelling Theory ein: Die Crystal Growth Theory geht davon aus, dass die Bildung des Ettringits auf eine topochemische Reaktion zurückzuführen ist. Die neugebildeten Kristalle können auf die benachbarten Phasen Kräfte ausüben. Einige Autoren vermuten, dass auch die Bildung von Gips nur dann treibend wirkt, wenn er auf diese Weise gebildet wird (zitiert in /COH 88/). Die Swelling Theory geht davon aus, dass zunächst eine gelförmige Ausfällung mit großer innerer Oberfläche entsteht. Durch Wasseradsorption kann es dann zu einer Volumenvergrößerung kommen. In einer Diskussion wurde dem starren Schema von Cohen jedoch sehr bald widersprochen /MAT 84/. In neueren Arbeiten werden ebenfalls Gedanken beider Theorien miteinander verknüpft, z.B. indem man von einer Ettringitkristallisation ausgeht, die nicht notwendigerweise topochemisch erfolgen muss /DEN 94/.

Erweichen des Materials

Zur Neubildung von Ettringit werden große Mengen an Calcium verbraucht. Dadurch wird die im Zementstein vorhandene Portlanditmenge erheblich vermindert. Ist kein Portlandit mehr vorhanden, werden der Ettringit und auch die C-S-H-Phase (Calcium-Silikat-Hydrate) instabil und es tritt eine vollständige Entfestigung des Materials ein. Besonders ausgeprägt ist diese Reaktion, wenn das Sulfation zusammen mit einem austauschfähigen Kation, z.B. dem Magnesiumion, auftritt /SKA 91/.

Gipsbildung

In aller Regel ist bei hohen pH-Werten Ettringit gegenüber Gips die thermodynamisch stabilere Phase. Eine Gipsbildung tritt dann ein, wenn keine Aluminium- bzw. Eisen-

quelle mehr vorhanden ist, das Nachlösen von Aluminium bzw. Eisen in die Porenflüssigkeit nicht schnell genug abläuft oder wenn der pH-Wert der Porenlösung soweit abfällt, dass Ettringit gegenüber Gips instabil wird. Dies kann durch einen gleichzeitigen Sulfat- und Säureangriff hervorgerufen werden. Möglich ist eine Gipsbildung aber z.B. auch durch den Angriff von Magnesiumsulfat, da das Magnesiumion den Portlandit und die C-S-H-Phase angreift und über die Ausfällung von schwerlöslichem Brucit eine erhebliche Menge an OH^- -Ionen bindet.

3.3 Lösender Angriff durch Magnesium

Das Magnesiumion gehört zu den austauschfähigen Kationen, die Calcium aus den Zementsteinphasen herauslösen. Beim Angriff magnesiumhaltiger Lösungen auf zementgebundene Baustoffe wird zunächst das Calciumhydroxid (soweit vorhanden) in Lösung gebracht. Anschließend wird das Calcium aus der C-S-H-Phase herausgelöst, die dadurch immer calciumärmer wird und schließlich völlig abgebaut werden kann. Im alkalischen Milieu der Betonporenflüssigkeit scheidet sich zunächst schwerlösliches Magnesiumhydroxid aus, das durch eine teilweise Verstopfung der Poren zu einer Verlangsamung des Prozesses beiträgt. Später können sich Magnesium-Silikat-Hydrate bilden. Diese haben gegenüber den Calcium-Silikat-Hydraten (C-S-H Phase des Zementsteins) nur geringe Festigkeiten, so dass der Baustoff erweicht, bis hin zur völligen Zerstörung.

3.4 Einfluss von Chloriden auf zementgebundene Baustoffe

Chloride werden von zementgebundenen Baustoffen vor allem durch Bildung von Friedelschem Salz aber auch von anderen Hydratphasen in begrenztem Maße chemisch gebunden. Im Friedelschen Salz kann Aluminium durch Eisen ersetzt werden. Für Beton selbst ist die Zufuhr von Chloriden relativ ungefährlich solange nicht durch Verdunstung Kristallisationsprozesse mit entsprechenden Drücken entstehen. Werden erhärtetem Beton von außen Chloride zusammen mit Calcium oder Magnesium zugeführt, können sich u.U. Oxichloride bilden, die treibend wirken können. Die größte Gefährdung für den Baustoff Stahlbeton durch Chloride liegt in der möglichen Lochkorrosion der Bewehrung durch hohe Chloridkonzentrationen in der Porenlösung.

3.5 Lösender Angriff durch Säuren

Alle Bestandteile des Zementsteins sind im sauren und neutralen pH-Bereich thermodynamisch instabil und werden aufgelöst. Die einzelnen Zementsteinphasen besitzen eine unterschiedliche Stabilität gegen Säuren. Grenzwerte für den Gleichgewichts-pH-Wert können z.B. aus Babushkin et al. /BAB 85/ und Gabrisová et al. /GAB 91/ entnommen werden. Das im Zementstein enthaltene Calciumhydroxid wird bei einem Säureangriff zuerst weggelöst. Ist die alkalische Pufferung der Betonporenlösung durch den Verbrauch von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nicht mehr wirksam, werden auch die anderen Zementsteinphasen instabil. Durch den Abbau der festigkeitsbildenden Phasen des Zementsteins (C-S-H-Phase, AFt) wird das Material vollständig zerstört. Als Endprodukt eines Säureangriffs auf Zementstein bleibt ein SiO_2 -Gel zurück. Dieses Gel kann unter geschützten Bedingungen auf der Oberfläche des Materials zurückbleiben und bewirkt dann eine Verzögerung des lösenden Angriffs /GRU 87/. Während der Reaktion freigesetztes Aluminium und Eisen können in oxidischer oder hydroxidischer Form in einer dunklen Schicht zwischengelagert werden. Diese Schichten sind zumindest teilweise amorph /DEC 92, FRA 96, GRA 94, HER 96b/. Die Q-Lösung und die IP21-Lösung haben einen pH-Wert von ca. 6 und reagieren damit sehr leicht sauer (der pH-Wert hochsalinärer Lösungen ist experimentell nur schwer zuverlässig messbar). Für Betonbauwerke mit normaler Lebensdauer und Betondicken stellt ein solcher pH-Wert keine wesentliche Gefährdung dar. Die DIN 4030 bezeichnet pH-Werte zwischen 5,5 und 6,5 als schwach betonangreifend.

4 Probenherstellung

Ausgangspunkt der Untersuchungen war der Salzbeton M2 mit folgender Zusammensetzung:

1072 kg Salzzuschlag, 328 kg CEM III/B 32,5 NW/HS, 328 kg Filterasche HKV (FA) und 267 kg Wasser

In den in diesem Bericht geschilderten Untersuchungen wird der Baustoff M2 als Salzbeton bezeichnet, auch wenn es sich aufgrund des für die Untersuchungen notwendigen Salzzuschlags (Größtkorns von 2 mm) in der Terminologie der Baustofftechnologie um einen Mörtel und nicht um einen Beton handelt.

Erste Porositäts- und Permeabilitätsuntersuchungen der GRS an Proben des Salzbetons M2, die die Materialprüfanstalt für das Bauwesen (MPA) Braunschweig für das Ingenieurbüro Prof. Dr.-Ing. W. Wittke Beratende Ingenieure für Grundbau und Felsbau GmbH (WBI) in Aachen hergestellt hatte, zeigten jedoch, dass das vorgesehene Untersuchungsprogramm mit dem Salzbeton M2 aufgrund der zu geringen Durchlässigkeit nicht durchführbar war.

Aus diesem Grund wurden vom iBMB zunächst eine Reihe von Rezepturvarianten hergestellt, um ausreichend durchlässige Materialien zu erhalten, d. h. Materialien mit k -Werten um 10^{-16} m^2 . Dabei wurde nach folgenden Prinzipien vorgegangen: Die Menge des Bindemittels wurde gegenüber den Ausgangsmischungen verringert, die Menge an Wasser bzw. Lösung im Frischmörtel vergrößert und ein Teil des Salzzuschlags durch Sand bzw. porösen Leichtsand ersetzt. Es wird davon ausgegangen, dass sich das grundsätzliche chemische Verhalten der Rezepturvarianten gegenüber dem Material M2 nicht verändert, sondern nur veränderte Geschwindigkeiten der Reaktionen auftreten. Tab. 1 gibt einen Überblick über die hergestellten Rezepturen des Salzbetons, ausgehend vom Salzbeton M2.

Die Ableitung der neuen Rezepturen erfolgte über Mischungsberechnungen unter Verwendung der in Tab. 2 angegebenen Dichten. Weiterhin ist in Tab. 2 die Herkunft der Materialien aufgeführt.

Tab. 1: Rezepturvarianten des Salzbetons, ausgehend von Salzbeton M2. Alle Angaben in kg/m³.

Rezeptur	W/Z	Salz	Sand	Zement	Filterasche	Wasser
M2-Original hergestellt als M2-9	0,8	1072		328	328	267
M2-1	1,2	1250		223	223	267
M2-2	1,2	289	1157	223	223	267
M2-3	1,2	683	683	223	223	267
M2-4	1,8	1380		148	148	267
M2-5	1,8	319	1278	148	148	267
M2-6	1,8	754	754	148	148	267
M2-7	1,8	1680		80	80	144
M2-8	0,8	586	586	328	328	267

Von den Rezepturvarianten wurden jeweils 3, 6 oder 9 zylindrische Probekörper mit 5 cm Durchmesser und ca. 11 cm Höhe erstellt. Die Betonage erfolgte in seitlich geschlitzte Kunststoffrohre. Eine Grundfläche und der seitliche Schlitz, der das Ausschalen durch Aufbiegen der Rohre erheblich erleichtert, wurden für die Betonage mit Gewebeklebeband flüssigkeitsdicht verschlossen. Die Frischmörtel für die Vorversuche zur Ermittlung geeigneter Rezepturen wurden in einem Eimer und mittels einer Bohrmaschine mit einem Mischvorsatz gemischt. Die Mischzeiten betragen 1 Minute für die Feststoffmischung und eine weitere Minute nach Zugabe des Wassers. Alle Proben wurden 1 Minute mittels Rütteltisch verdichtet. Eine Ausnahme bilden lediglich einige Mischungen, bei denen aufgrund der sehr flüssigen Konsistenz keine Verdichtung notwendig war.

Tab. 2: Art bzw. Herkunft und Dichte der verwendeten Ausgangsmaterialien.

Komponente	Art bzw. Herkunft	Reindichte in g/cm ³
Salz	Haldensalz Werk Zielitz der K+S GmbH, Wolmirstedt, Größtkorn 2 mm, vor Verwendung durch 2 mm Sieb gesiebt, lagerfeucht	2,147
Sand	0-2 Zuschlag nach DIN 4226, getrocknet	2,65 Schätzung
Zement	CEM III/B 32,5 NW/HS/NA Fa. Alsen, Werk Sehnde-Höver, vormals Nordcement	3,0 Durchschnittswert für Hochofenzemente nach /VDZ 84/
Filterasche	Typ HKV, Safa Saarfilterasche Vertriebs GmbH & Co KG, Baden Baden Prüfzeichen PA-VII/21	2,26 Zusammenstellung von Eigenschaften verschiedener Filteraschen, Unterlage erhalten von Ingenieurbüro WBI, Aachen
Wasser	Trinkwasser der Stadt Braunschweig	1,0

Für die weiteren Untersuchungen war die Mischung M2-4 am besten geeignet. Nach den Untersuchungen der GRS erreichte sie Durchlässigkeiten um den Zielwert von 10^{-16} m^2 . Gleichzeitig war sie von den genügend durchlässigen Rezepturen dem Ausgangsmaterial M2 chemisch und strukturell am ähnlichsten.

Von dem Salzbeton M2-4 wurden am 16.6.2000 75 Liter in einem Zwangsmischer gemischt. Die Trockenmischung der Feststoffkomponenten wurde 4 Minuten vorgemischt. Nach dieser Mischzeit waren keine Agglomerate mehr vorhanden. Die Wassermenge wurde innerhalb einer Minute zugegeben und anschließend noch eine Minute gemischt. Es wurden 230 Zylinder mit 5 cm Durchmesser und ca. 11 cm Höhe in den oben beschriebenen Sonderschalungen sowie ein 15 cm Würfel in einer Standard-Würfelschalung hergestellt. Die Proben wurden eine Minute auf einem Rütteltisch verdichtet; die Einwaagegenauigkeit betrug 0,2 %. Das Ausbreitmaß nach DIN 1048 war größer als 70 cm. Die Frischmörteltemperatur betrug 17,2 °C, die Verdichtungsporosität, d.h. die im Frischbeton nach der Verdichtung verbliebene luftgefüllte Porosität, betrug 3,1 Vol. %, die Frischmörtelrohndichte betrug 1,87 kg/l.

Am 21.12.2000 wurden weitere 30 Liter des Salzbetons M2-4 hergestellt. Diese Mischung wurde 2 Minuten trocken vorgemischt, die Wassermenge innerhalb einer Minute zugegeben und dann noch eine Minute weiter gemischt. Das Ausbreitmaß nach DIN 1048 war größer als 70 cm. Der Luftporengehalt betrug 4,1 Vol. % und die Frischmörtelrohichte betrug 1,83 kg/l. Die Proben wurden eine Minute auf einem Rütteltisch verdichtet.

Am 25.7.2001 wurden weitere 30 Liter des Salzbetons M2-4 hergestellt, aus denen Würfel mit 15 cm Kantenlänge erstellt wurden.

Von dem Salzbeton M2 wurden am 29.10.2000 20 Liter hergestellt. Die Mischung wurde 4 Minuten trocken vorgemischt, die Wasserzugabe erfolgte innerhalb einer Minute, danach wurde noch eine Minute weiter gemischt. Das Ausbreitmaß nach DIN 1048 war größer als 70 cm, der Luftporengehalt betrug 2,8 Vol. % und die Frischmörtelrohichte betrug 1,92 kg/l. Die hergestellten Zylinder und Würfel wurden eine Minute auf einem Rütteltisch verdichtet.

Alle Proben verblieben möglichst lange mit Folie abgedeckt oder in geschlossenen Behältern in Schalung. Nach dem Ausschalen wurden die Proben in Folie eingeschlagen bzw. eingeschweißt oder in geschlossenen Behältern gelagert, um eine Austrocknung weitgehend zu unterbinden.

5 Zusammensetzung und Eigenschaften der unkorrodierten Materialien und Zusammensetzung der Lösungen

5.1 Salzbeton M2-4

Die hier beschriebenen Labor-Durchlässigkeitsversuche und Kaskadenversuche erfolgten i.d.R. mit dem Salzbeton M2-4. Im Baustoff M2-4 ist die Menge des Bindemittels gegenüber der Rezeptur M2 verringert und die Menge an Salzzuschlag vergrößert. Dadurch wurde das W/Z-Verhältnis vergrößert und eine erhöhte Permeabilität erreicht, wie sie für die Laborversuche benötigt wird.

5.1.1 Salzbeton M2-4, Quecksilberdruckporosimetrie

Durch Porositäts- und Porenstrukturuntersuchungen soll über Veränderungen dieser Größen auf Veränderungen des davon abhängigen Transportkennwertes Permeabilität geschlossen werden.

Für die Durchführung einer quecksilberdruckporosimetrischen Untersuchung müssen die Proben zumindest teilweise getrocknet werden, um den Porenraum für das eindringende Quecksilber zugänglich zu machen. Die in der Porenlösung gelösten Teilchen fallen dabei aus. Da sich bei den hier vorgenommenen Untersuchungen gesättigte Salzlösungen im Porenraum der Materialien befinden, war in großem Maße mit Salzausfällungen zu rechnen. Um den Einfluss der Salzausfällungen auf die Porenradialverteilung zu untersuchen, wurden Untersuchungen mit dem unkorrodierten Material mit und ohne Salzbefüllung des Porenraums und unterschiedlicher Trocknung durchgeführt.

Je zwei Proben des unkorrodierten Salzbetons M2-4 ohne weitere Salzbelastung wurden nach Vorlagerung bis zur Gewichtskonstanz bei 43 % r. F. und 12 % r. F. sowie mit der üblichen Trocknung im Vakuum mit dem Quecksilberdruckporosimeter untersucht. Typische Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen 7 und 8 wiedergegeben. Man erkennt deutlich zwei Porenradialbereiche. Die Poren mit einem Radius um $1 \mu\text{m}$ sind als Kapillarporosität durch den hohen Wasserzementwert des Salzbetons M2-4 anzusprechen. Die Einführung dieser Porosität in den Salzbeton war notwendig um eine genügend große Durchlässigkeit zur Durchführung der Versuche zu erhalten.

Man erkennt, dass das Porenradienmaximum bei ca. 1 μm durch die Art der Probentrocknung kaum beeinflusst wird. Die Ergebnisse bei kleineren Porenradien unterscheiden sich jedoch deutlich. Je größer die Gleichgewichtsfeuchte der Proben ist, um so mehr Poren sind mit Wasser gefüllt und damit dem Quecksilber nicht zugänglich. Diese Messung am unkorrodierten Salzbeton zeigt, dass eine unvollständige Trocknung der Proben zur teilweisen Unterdrückung einer Salzausfällung im Bereich kleiner Porenradien deutliche Effekte nach sich ziehen würde, die bei der Interpretation entsprechender Porenvolumenverteilungen berücksichtigt werden müssten.

Die mit dem Quecksilberdruckporosimeter gemessene Porosität des unkorrodierten Salzbetons M2-4 betrug 20,41 +/- 0,5 Vol. % (43 % r. F.), 22,72 +/- 0,1 Vol. % (12 % r. F.) und 23,06 +/- 0,5 Vol. % (Trocknung im Vakuum).

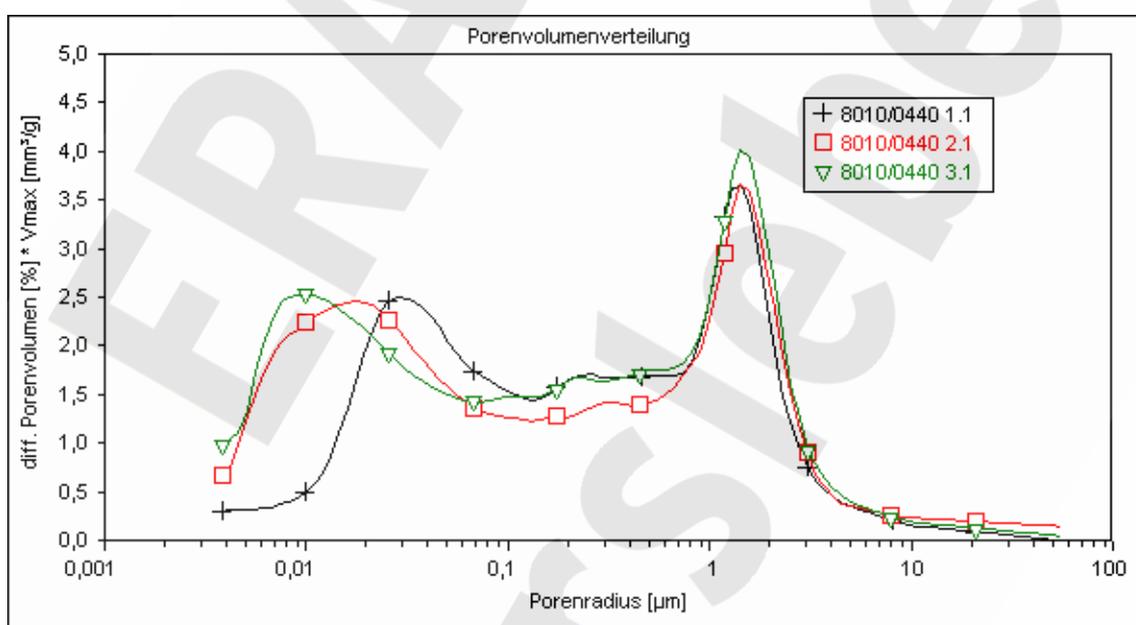


Abb. 7: Porenvolumenverteilung des unkorrodierten Salzbetons M2-4 nach Trocknung in 43 % r. F. (Probe 1.1), 12 % r. F. (Probe 2.1) und Trocknung im Vakuum (Probe 3.1).

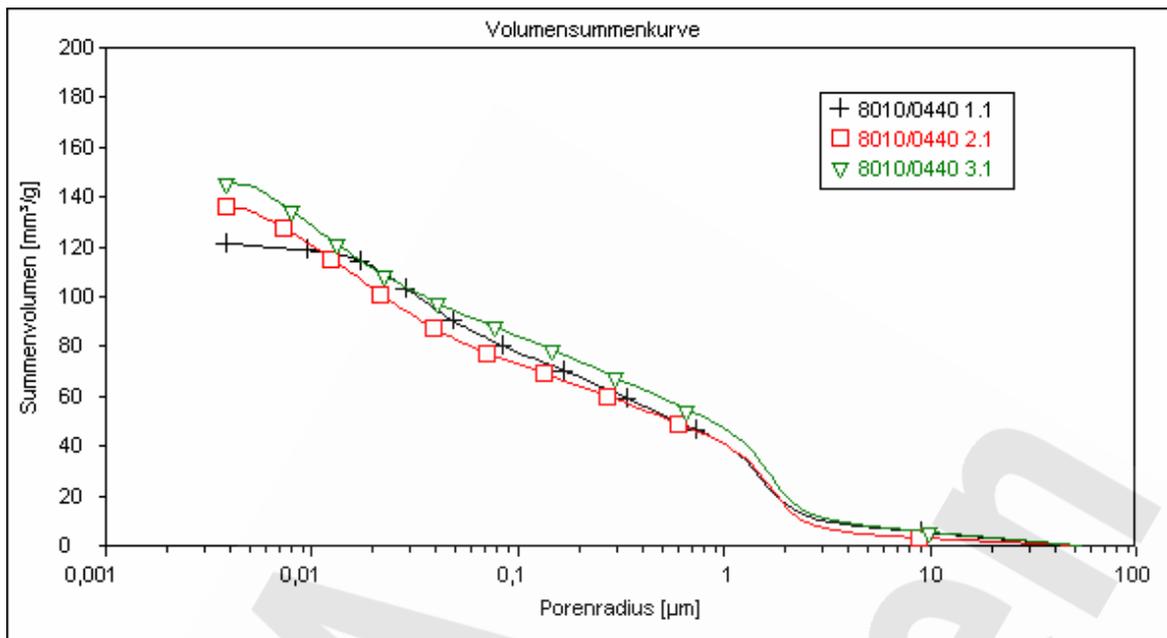


Abb. 8: Volumensummenkurve des Porenvolumens des unkorrodierten Salzbetons M2-4 nach Trocknung in 43 % r. F. (Probe 1.1), 12 % r. F. (Probe 2.1) und Trocknung im Vakuum (Probe 3.1).

Weitere sechs Proben des unkorrodierten Salzbetons M2-4 wurden zunächst getrocknet und anschließend in gesättigter NaCl-Lösung eingelagert. Sie wurden wiederum bis zur Gewichtskonstanz bei 43 % r. F. und 12 % r. F. sowie im Vakuum getrocknet und mit dem Quecksilberdruckporosimeter untersucht. Die Porenradienverteilung in der folgenden Abb. 9 weist unverändert zwei Maxima auf und zeigt den Einfluss der unvollständigen Trocknung auf die erfassbaren Poren im Bereich kleiner Porenradien. Darüber hinaus ist jedoch bei den Kapillarporen im Bereich um 1 µm eine deutliche Verbreiterung des Maximums mit einer leichten Verschiebung zu geringeren Porenradien festzustellen. Somit besteht beim Salzbeton M2-4 ein leichter Unterschied in der Porenradienverteilung zwischen den salzbefüllten und den nicht mit Salz befüllten Proben.

Die Porenradienverteilungen der in Salzlösung eingelagerten Proben im Vergleich zu den nicht eingelagerten Proben deuten auf eine geringe Verkleinerung der Porenradien hin. Dies kann jedoch auch durch Kristallisationsprozesse infolge der Einlagerung hervorgerufen worden sein und lässt sich nicht von der Ausfällung der Salze im anschließenden Trocknungsprozess abgrenzen. Hinsichtlich der Gesamtporosität sind keine signifikanten Unterschiede festzustellen. Die mit dem Quecksilberdruckporosimeter gemessene mittlere Porosität des Salzbetons M2-4 im Anschluss an die Sättigung mit ges. NaCl-Lösung betrug 18,20 +/- 0,1 Vol. % (43 % r. F.), 23,14 +/- 1,0 Vol. % (12 % r. F.) und 22,82 +/- 0,6 Vol. % (Trocknung im Vakuum).

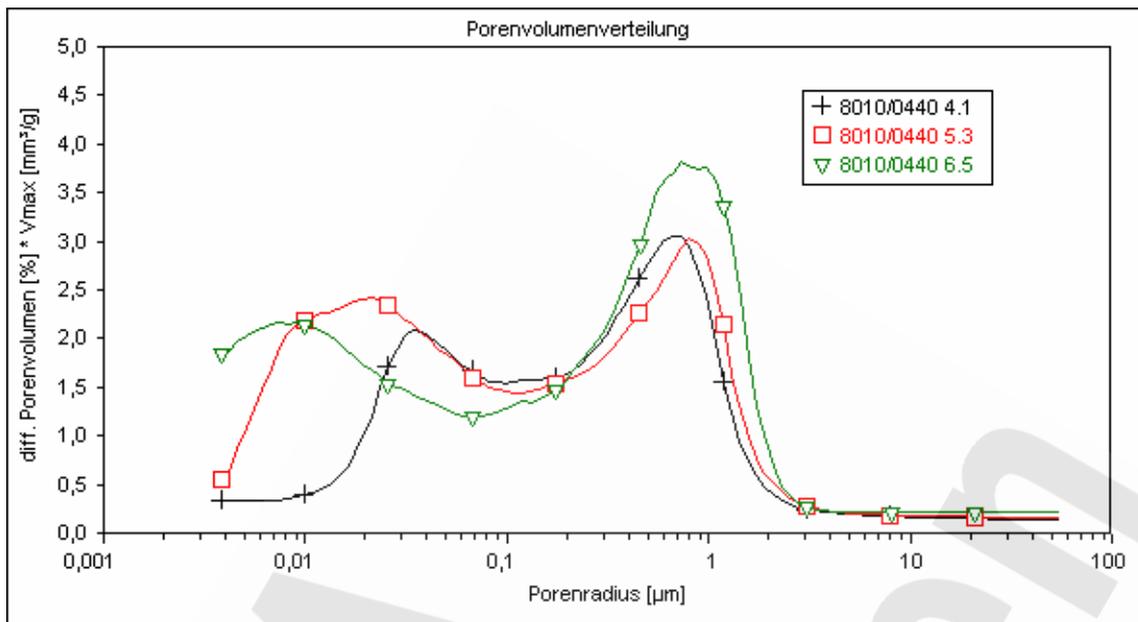


Abb. 9: Porenvolumenverteilung des unkorrodierten Salzbetons M2-4 nach Trocknung in 43 % r.F (Probe 4.1), 12 % r. F. (Probe 5.3) und Trocknung im Vakuum (Probe 6.5) nach vorhergehender Sättigung mit gesättigter NaCl-Lösung.

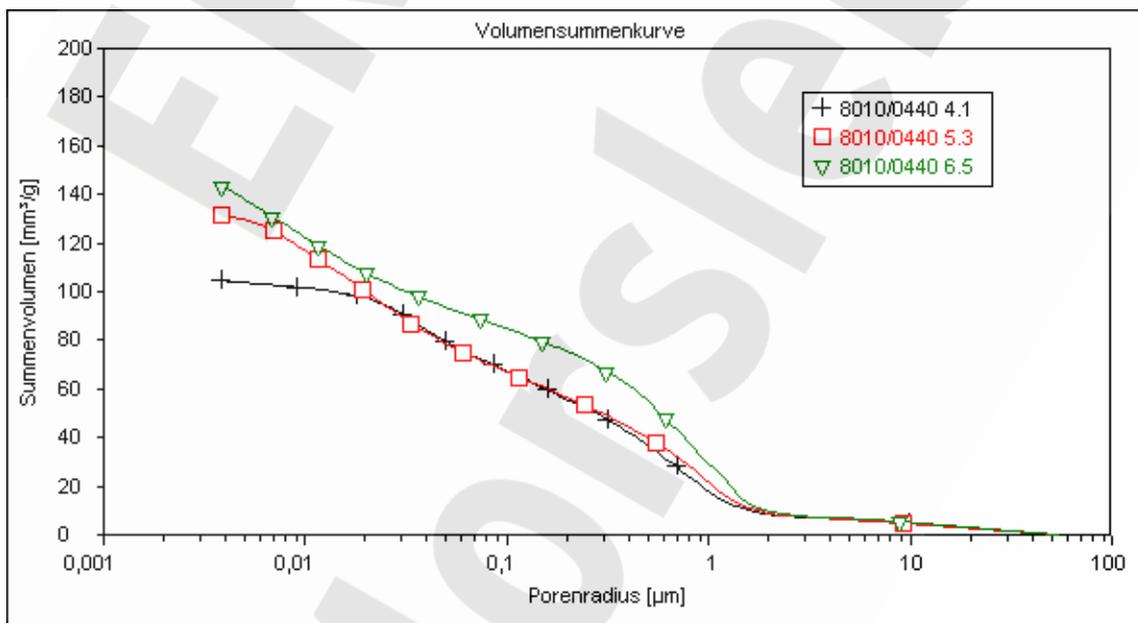


Abb. 10: Volumensummenkurve des Porenvolumens des unkorrodierten Salzbetons M2-4 nach Trocknung in 43 % r. F. (Probe 4.1), 12 % r. F. (Probe 5.3) und Trocknung im Vakuum (Probe 6.5) nach vorhergehender Sättigung mit gesättigter NaCl-Lösung.

Die mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie bestimmten Rohdichten der Salzbetonproben liegen zwischen 1,63 (Trockenrohddichte) und 1,75 g/cm³ (Tab. 3). Die Rohdichten der in Salzlösung eingelagerten Proben waren jeweils etwas größer als die der

nicht eingelagerten. Die Unterschiede sind insgesamt jedoch gering, am deutlichsten ist der Unterschied bei der bei 43 % r. F. getrockneten Probe.

Tab. 3: Mittels Quecksilberdruckporosimetrie bestimmte Rohdichten des Salzbetons M2-4 nach Trocknung bei 43 % und 12 % r. F. sowie Trocknung im Vakuum ohne/mit Einlagerung in gesättigter NaCl-Lösung.

Probenbezeichnung	Rohdichte [g/cm ³]
Trocknung in 43 % r. F. (Proben 1.1, 1.2)	1,68 +/- 0,0
Trocknung, Einlagerung, Trocknung in 43 % r. F. (4.1, 4.2)	1,75 +/- 0,0
Trocknung in 12 % r. F. (2.1, 2.2)	1,67 +/- 0,1
Trocknung, Einlagerung, Trocknung in 12 % r. F. (5.3, 5.4)	1,69 +/- 0,1
Trocknung im Vakuum (3.1, 3.2)	1,63 +/- 0,1
Trocknung, Einlagerung, Trocknung im Vakuum (6.5, 6.6)	1,64 +/- 0,1

Aus den vorgestellten Untersuchungsergebnissen folgt, dass ein signifikanter Einfluss einer Salzausfällung auf die mit dem Quecksilberdruckporosimeter messbare Porosität durch den Trocknungsprozess vor einer quecksilberdruckporosimetrischen Untersuchung nicht zu erkennen war und insofern auch bei der Interpretation der Ergebnisse nicht berücksichtigt werden muss. Die Erklärung dafür liegt vermutlich darin, dass die Probenoberfläche letztlich die Verdunstungsfläche darstellt und das sich abscheidende Salz auf oder sehr nahe der Oberfläche kristallisiert. Wahrscheinlich werden dabei nur bedingt Poren gebildet, die im Messbereich des Quecksilberdruckporosimeters liegen. Eventuell ist die Verbreiterung des Porenradienmaximums um 1 Mikrometer auf diesen Effekt zurückzuführen, die Gesamtporositäten bleiben jedoch nahezu unbeeinflusst.

Für die Simulationsberechnungen mit Transreac wurde die Trockenrohddichte und die Porosität nach Trocknung im Vakuum zugrunde gelegt. Der Porositätswert wurde auch für die maximale freie Flüssigkeitsaufnahme und die gesamte offene Porosität verwendet.

5.1.2 Salzbeton M2-4, chemische Zusammensetzung

Zur Bestimmung der Elementzusammensetzung des Salzbetons wurde ein wässriger Auszug genommen, in dem die Cl-Konzentration durch argentometrische Titration be-

stimmt wurde. Die weiteren Elemente wurden nach einem Säureaufschluss mittels ICP-OES und ICP-MS bestimmt.

Die chemische Zusammensetzung des aufgemahlten Salzbetons und der Porenlösung sind in der Tab. 4 aufgeführt. Die Angaben bezüglich des Feststoffes erfolgen in mg/kg (ppm) Ausgangsmaterial, für die Porenlösung sind die Konzentrationen in mg/l angegeben. Die Elemente mit den höchsten Konzentrationen sind Na und Cl, da der Salzzuschlag des Salzbetons über 70 Gew.-% beträgt. Diese beiden Elemente bilden etwa 75 % der Gesamtmasse. In Konzentrationen $c > 10.000$ mg/kg treten Al, Ca, K, Si auf, mit Konzentrationen $c > 1.000$ mg/kg sind Sulfat und Magnesium zu nennen. Sauerstoff wurde den übrigen Kationen zum Ladungsausgleich hinzugefügt. Insgesamt sind somit bereits 98 % des Ausgangsmaterials charakterisiert.

Tab. 4: Chemische Elementzusammensetzung des Salzbetons M2-4.

Element/Verbindung	Feststoff [mg/kg]	Porenlösung [mg/l]
Calcium	36.606	324
Kalium	11.158	36.570
Magnesium	5.762	1.099
Natrium	299.132	117.400
Sulfat	6.989	8.363
Aluminium	16.705	3
Silicium	35.090	11
Sauerstoff	79.700	
Chlorid	489.300	195.000
Summe	980.442	358.770

5.1.3 Salzbeton M2-4, Röntgenphasenanalyse und Elektronenmikroskopie

Die röntgenographischen Analysen wurden mit Cu-Strahlung durchgeführt. Die wiedergegebenen Diagramme zeigen nicht geglättete Rohdaten. Diese erlauben am ehesten eine Information über die Signifikanz einzelner Reflexe.

Die folgenden Diagramme zeigen Röntgenpulverdiffraktogramme des unkorrodierten Salzbetons M2-4. Die Analyse ergab neben großen Gehalten an NaCl das Vorhandensein von Friedelschem Salz ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Über DTA/TG wurde die Menge Friedelschen Salzes quantitativ bestimmt (s. nächstes Kapitel). In dem Salzbeton

war Anhydrit nachweisbar, der aus dem Salzzuschlag und eventuell auch aus dem Zement selbst entstammt. Daneben war auch Gips vorhanden sowie in sehr geringer Menge Quarz. In erhärteten Betonen bzw. Zementmörteln ist im Normalfall kein Gips oder Anhydrit vorhanden, da das entsprechende Sulfat in AFm- bzw. AFt-Phasen (s. Kap. 17) eingebaut wird. Die Tatsache, dass diese sulfathaltigen Phasen in diesem Fall bei der Hydratation erhalten geblieben sind, ist sicherlich darauf zurückzuführen, dass Aluminium im Friedelschem Salz gebunden wird und dadurch zur Bindung von Sulfat in AFm- und AFt-Phasen nicht zur Verfügung steht. Andere kristalline Bestandteile, die für normale zementgebundene Materialien typisch sind, wie z.B. Ettringit, Monosulfat und Portlandit waren röntgenographisch nicht zu beobachten.

Die Röntgenreflexe sind in Tab. 5 aufgeführt. Die Röntgenaufnahmen unterscheiden sich qualitativ nicht von Röntgenanalysen des Salzbetons M2.

Mittels Elektronenmikroskopie konnte außerdem noch Ettringit und Syngenit nachgewiesen werden, deren Konzentration aber aufgrund der fehlenden Nachweisbarkeit im Röntgendiagramm sehr gering sein muss (Abb. 17). Besonders interessant war die Beobachtung, dass die C-S-H-Phase mit einem NaCl-Film überzogen ist. Zur Beseitigung des NaCl-Films wurden die Proben mit gesättigter Ca(OH)_2 -Lösung gewaschen. Ein Vergleich der Materialoberfläche zeigen die Abb. 15 und Abb. 16. Beim Waschen des Salzbetons wurde der NaCl-Film beseitigt und C-S-H-Phasen konnten identifiziert werden.

Tab. 5: Sichtbare Röntgenreflexe des unkorrodierten Salzbetons M2-4.

Substanz	JCPDS-Nummer	Miller'sche Indizes	Intensität nach JCPDS-Datei	d-Wert	2 θ für Kupfer-Strahlung
NaCl	5-628	111	13	3,26	27,3
		200	100	2,821	31,7
		220	55	1,994	45,5
		311	2	1,701	53,9
		222	15	1,628	56,5
Friedelsches Salz	19-202	002	100	7,89	11,2
		004	80	3,94	22,5
		112	50	3,85	23,1
Gips	33-311	020	100	7,63	11,6
		021	100	4,283	20,7
		041	75	3,065	29,1
	36-432	020	77		11,6
		-121	100		20,7
		-141	55		29,2
Anhydrit	37-1496	020	100	3,4988	25,5
		040	11	1,74996	52,23
		400	10	1,74812	52,29
Quarz	33-1161	100	22	4,257	20,85
		101	100	3,342	26,65

Im Bereich zwischen 11 und 12 Grad 2θ liegen sehr eng zwei Peaks von Gips und Friedelschem Salz. Die Abb. 14 (starke Spreizung) zeigt, dass es sich eindeutig um zwei getrennte Reflexe handelt.

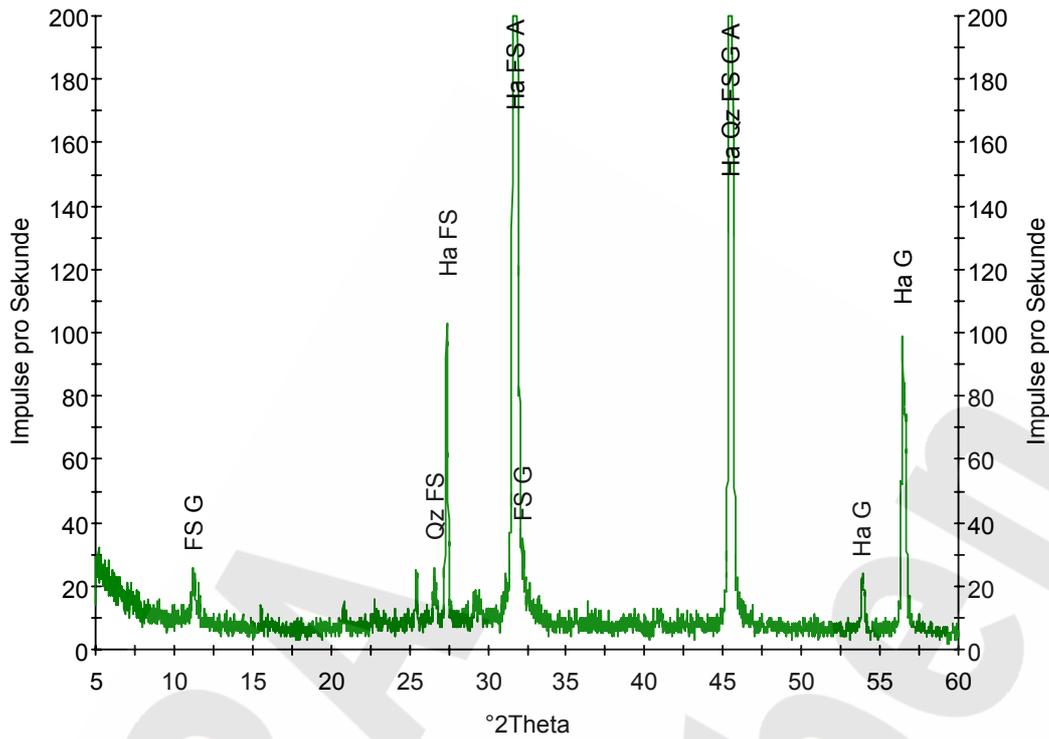


Abb. 11: Röntgenpulverdiffraktogramm des unkorrodierten Salzbetons M2-4, Probe 1. Halit: Ha, Friedelsches Salz: FS, Gips: G, Anhydrit: A, Quarz: Qz.

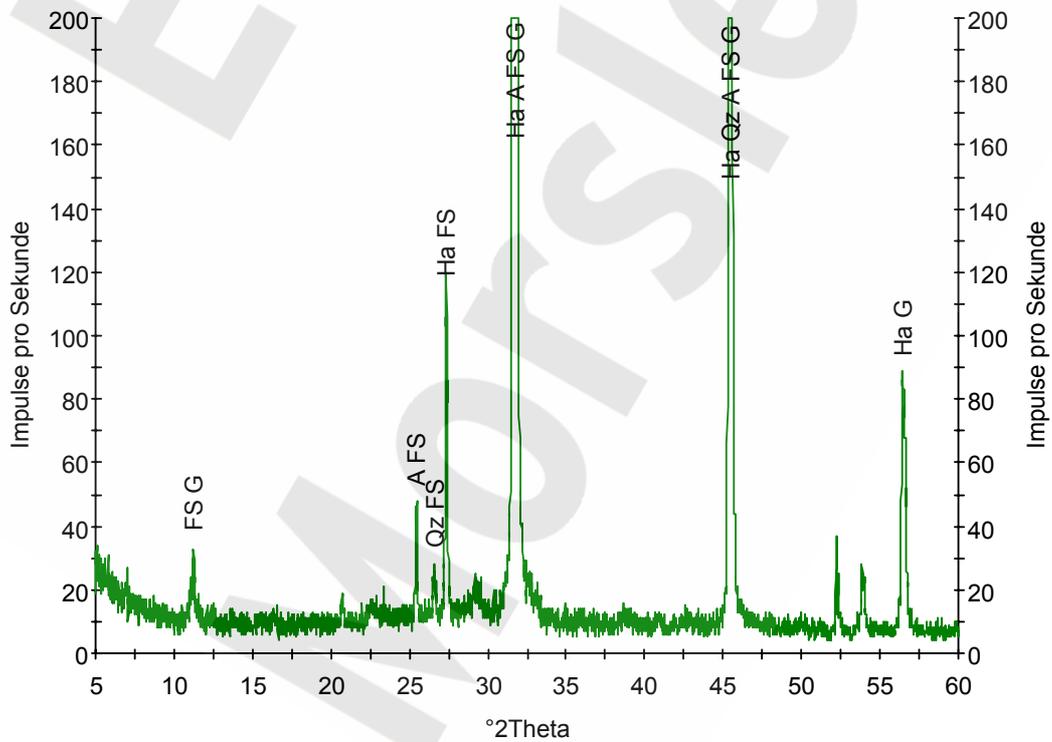


Abb. 12: Röntgenpulverdiffraktogramm des unkorrodierten Salzbetons M2-4, Probe 2. Halit: Ha, Friedelsches Salz: FS, Gips: G, Anhydrit: A, Quarz: Qz.

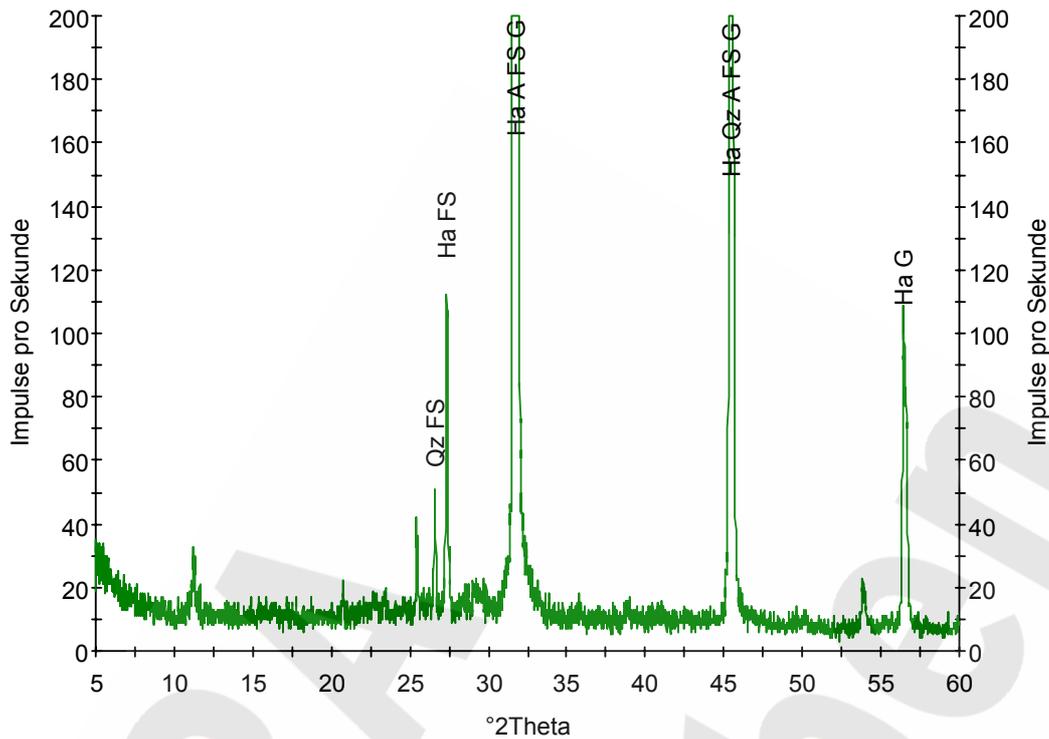


Abb. 13: Röntgenpulverdiffraktogramm des unkorrodierten Salzbetons M2-4, Probe 3. Halit: Ha, Friedelsches Salz: FS, Gips: G, Anhydrit: A, Quarz: Qz.

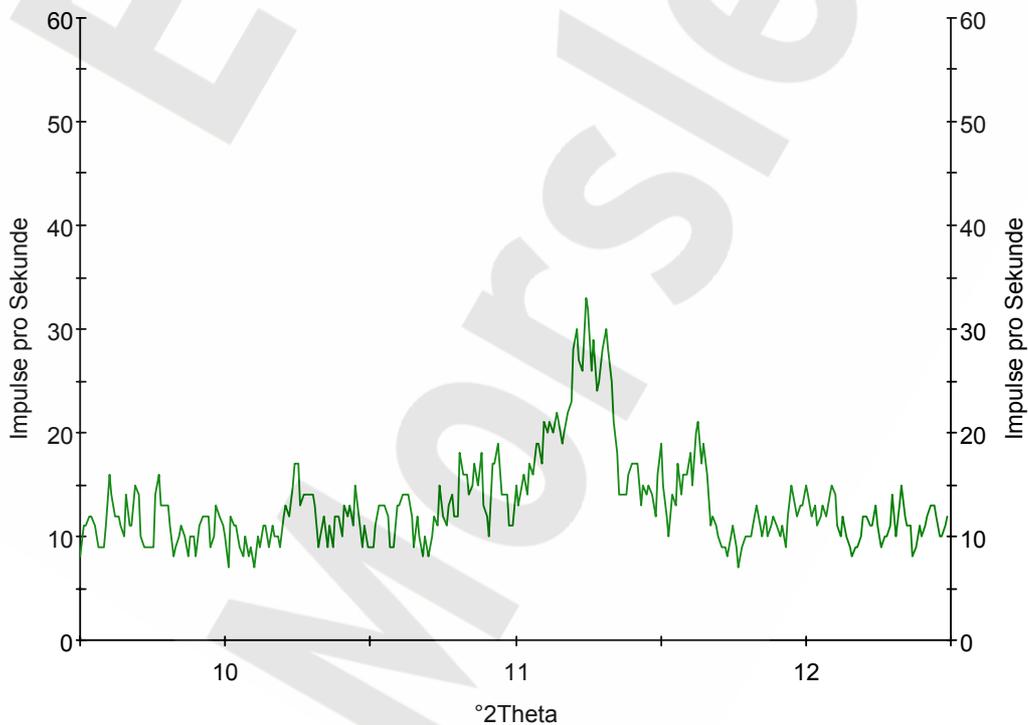


Abb. 14: Röntgenpulverdiffraktogramm des unkorrodierten Salzbetons M2-4. Stark gespreizte Darstellung des Winkelbereichs zwischen 9,5 und 12,5 Grad. Friedelsches Salz: Peak bei 11,2 Grad, Gips: Peak bei 11,6 Grad.

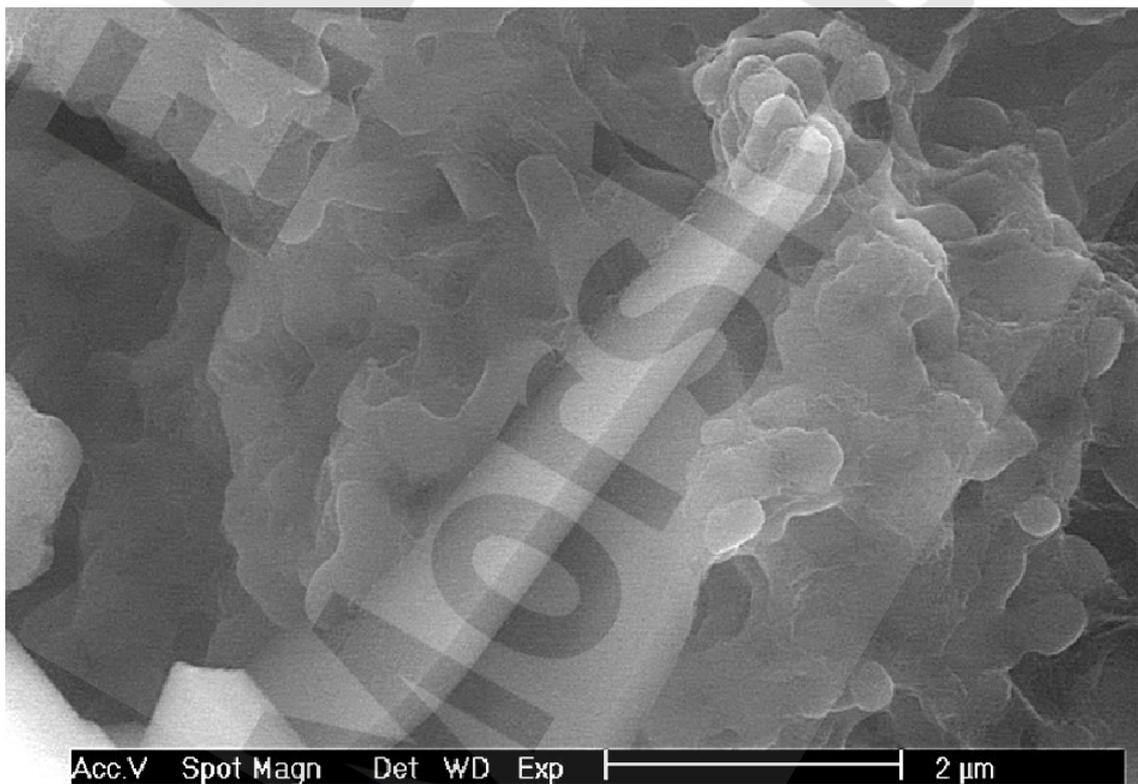
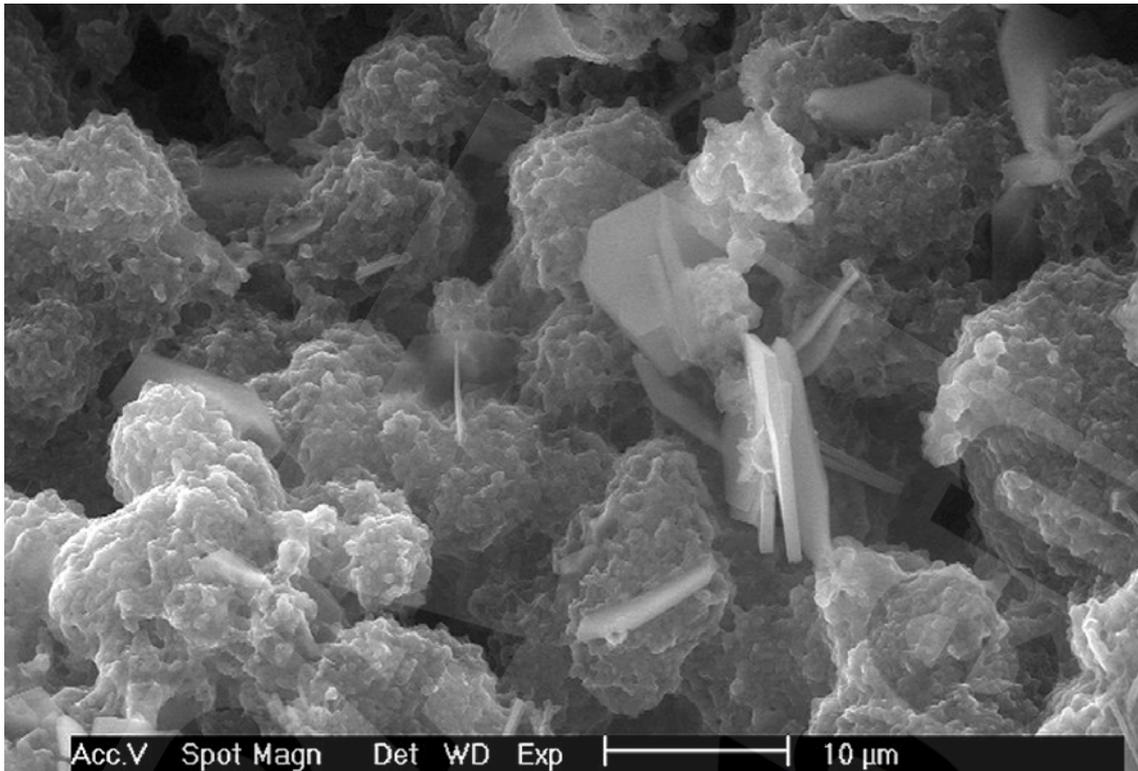


Abb. 15: Elektronenmikroskopische Aufnahme des unkorrodierten Salzbetons M2-4. Zu erkennen ist mit NaCl-Film überzogene C-S-H-Phase. Die in einer Matrix aus NaCl überzogener C-S-H-Phase eingebetteten, plättchenförmigen Kristalle wurden als Friedelsches Salz identifiziert.

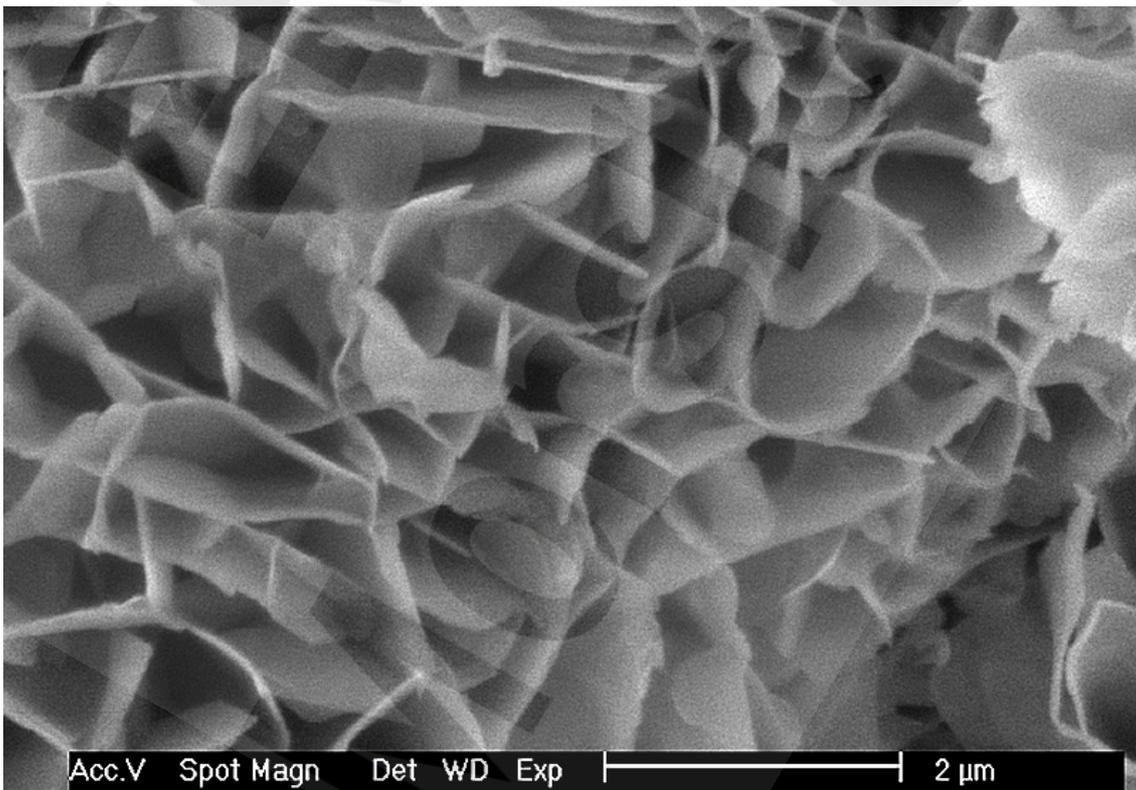
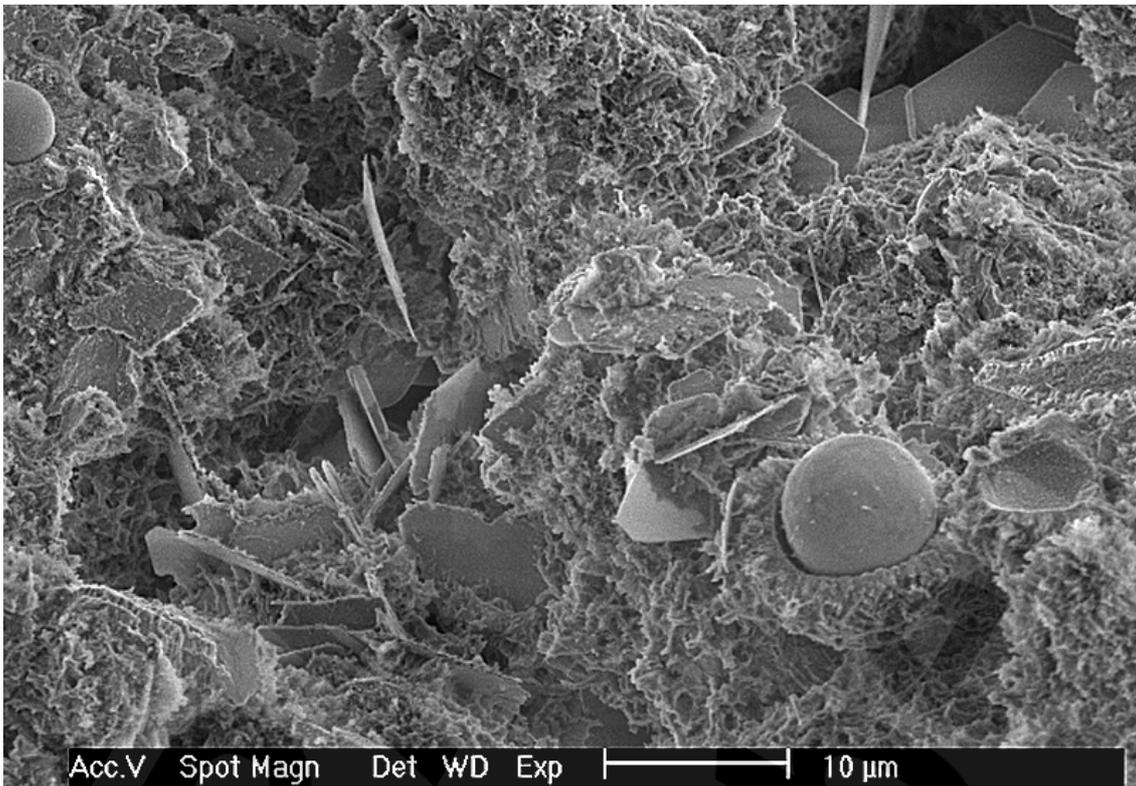


Abb. 16: Elektronenmikroskopische Aufnahme des unkorrodierten Salzbetons M2-4 (gewaschen mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung). Zu erkennen sind wiederum die plättchenförmigen Kristalle des Friedelschen Salzes, eingebettet in C-S-H-Phase. In der oberen Abbildung ist eine Flugaschenkugel in C-S-H-Phase eingebettet. Das untere Bild zeigt auskristallisierte C-S-H-Phase.

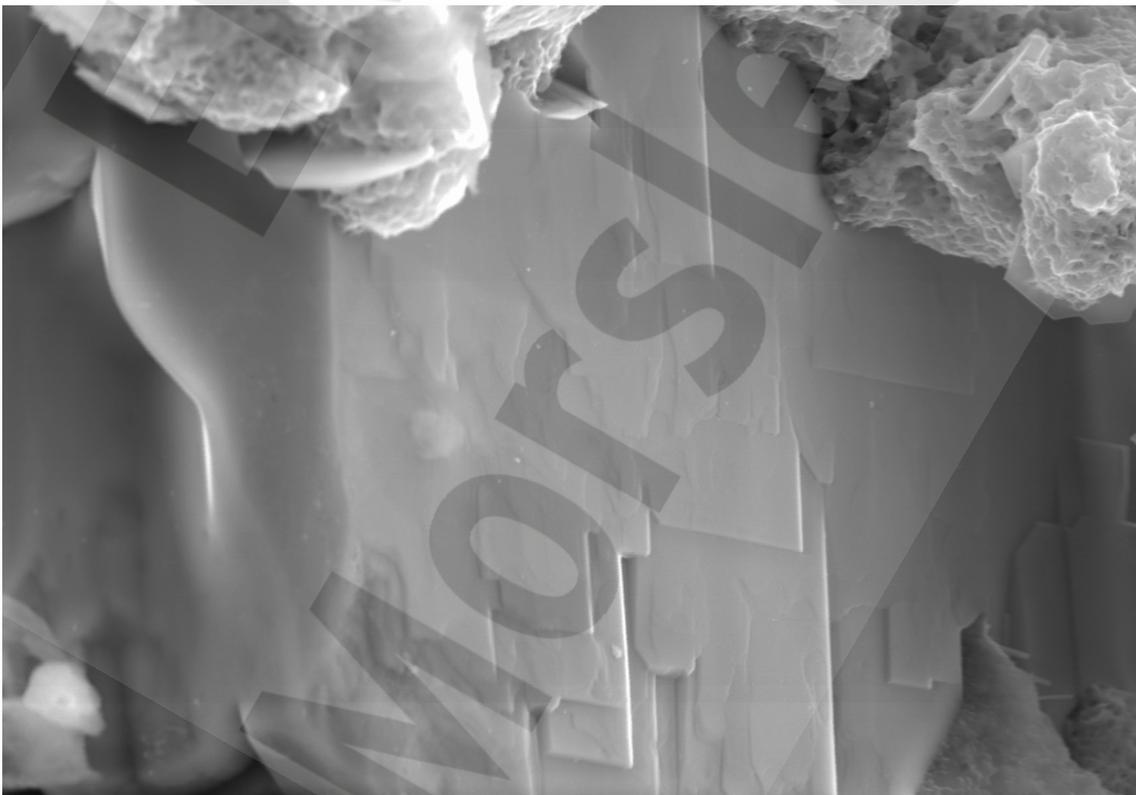
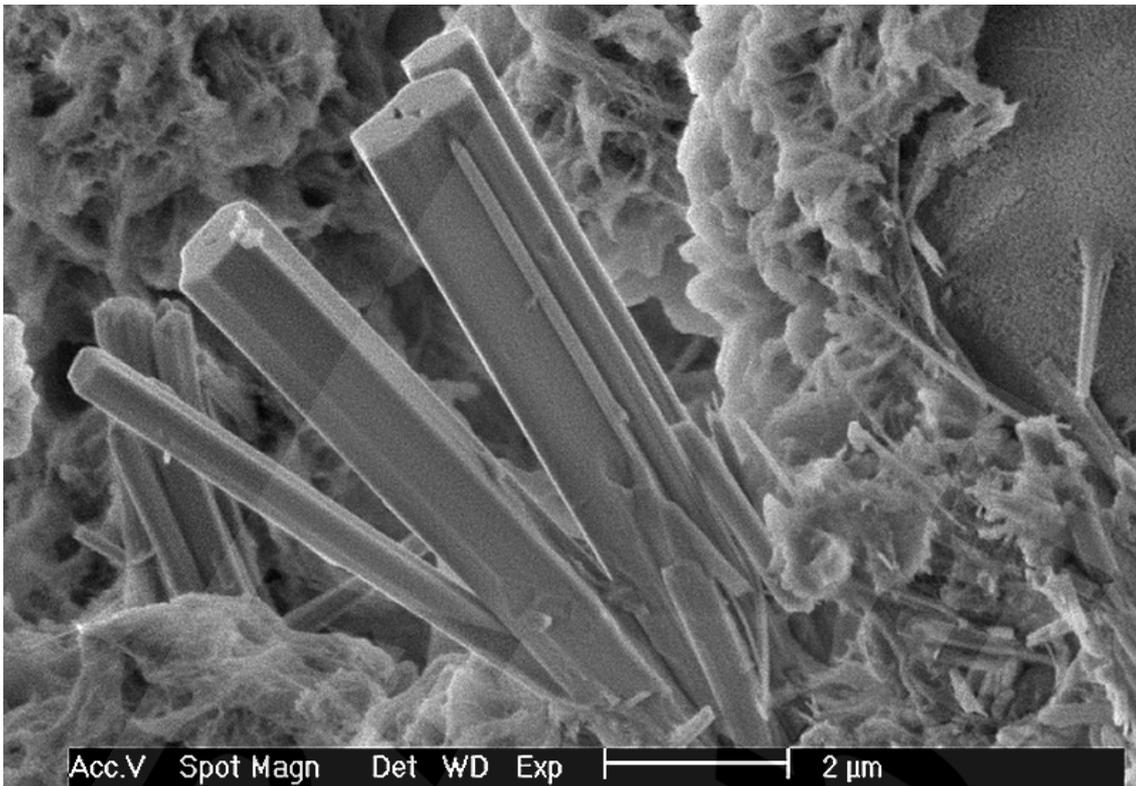


Abb. 17: Elektronenmikroskopische Aufnahme des unkorrodierten Salzbetons M2-4. Das obere Bild zeigt hexagonale Prismen des Ettringits; auf dem unteren Bild ist ein Aggregat aus dünnen Syngenitleisten zu erkennen.

5.1.4 Salzbeton M2-4, Phasenanalyse mittels Differentialthermoanalyse/-gravimetrie DTA/TG

Die folgenden Abbildungen 18 und 19 zeigen TG/DTG-Ergebnisse der Untersuchung des Salzbetons M2-4. Die angegebenen Analysen wurden mit folgenden Messbedingungen durchgeführt: Messung von 25 bis 1000 Grad Celsius, Aufheizrate 5 Grad pro Minute, Tiegel und Referenz Al_2O_3 .

Dargestellt ist jeweils der Gewichtsverlust der Proben beim Erhitzen (TG-Kurve, durchgezogene Linie) sowie die entsprechende Ableitung der Kurve (DTG, gestrichelte Linie). Die Analysen zeigen zunächst einen Gewichtsverlust mit einem Maximum bei 100 °C, der zum größten Teil auf den Austritt des adsorptiv gebundenen Wassers aus dem Salzbeton zurückzuführen ist und dem Verhalten eines nicht vorgetrockneten Zementmörtels entspricht. Die im Normalfall auftretende und durch Ettringitzersetzung hervorgerufene Asymmetrie dieses Peaks ist nicht zu beobachten.

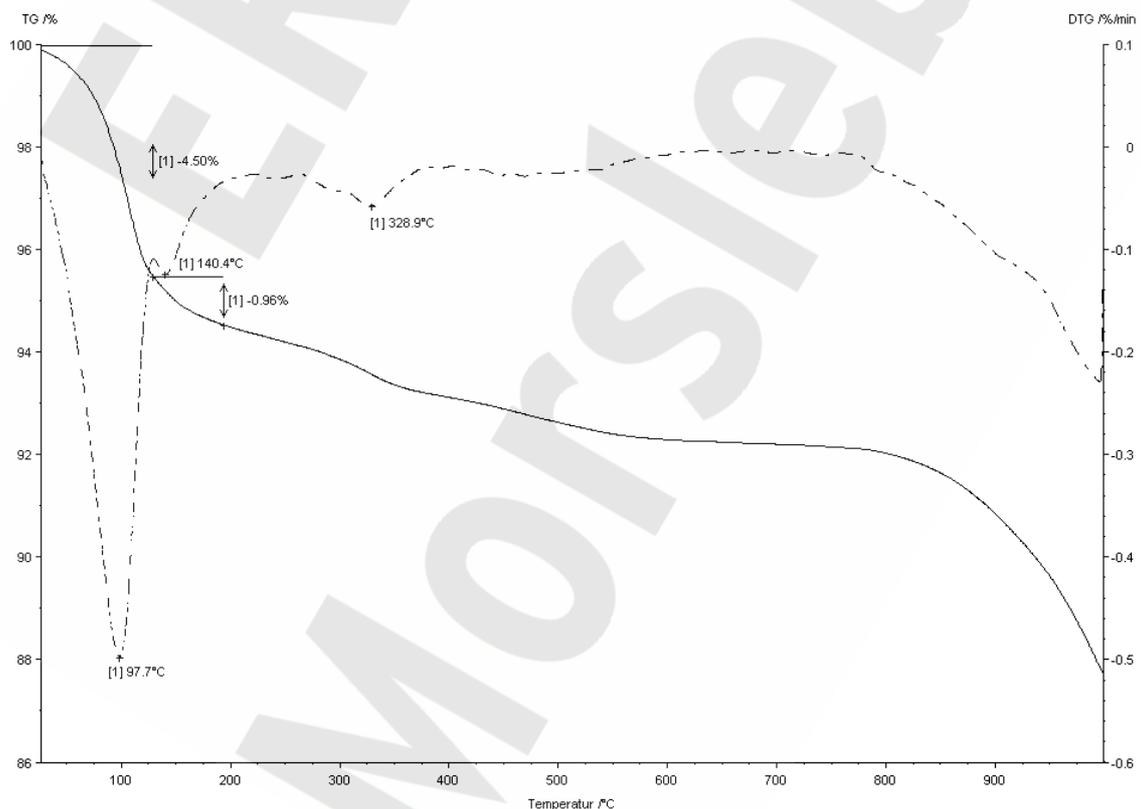


Abb. 18: TG und DTG Analyse des Salzbetons M2-4, Probe 1. Die im Diagramm angegebenen Nummern in eckigen Klammern sind keine Literaturangaben.

Die Beobachtung, dass mittels Thermoanalyse kein Ettringit nachgewiesen werden konnte, stimmt mit dem Ergebnis der Röntgenphasenanalyse überein. Das punktuelle Auftreten hexagonaler Prismen des Ettringits konnte jedoch mittels elektronenmikroskopischer Aufnahmen gezeigt werden.

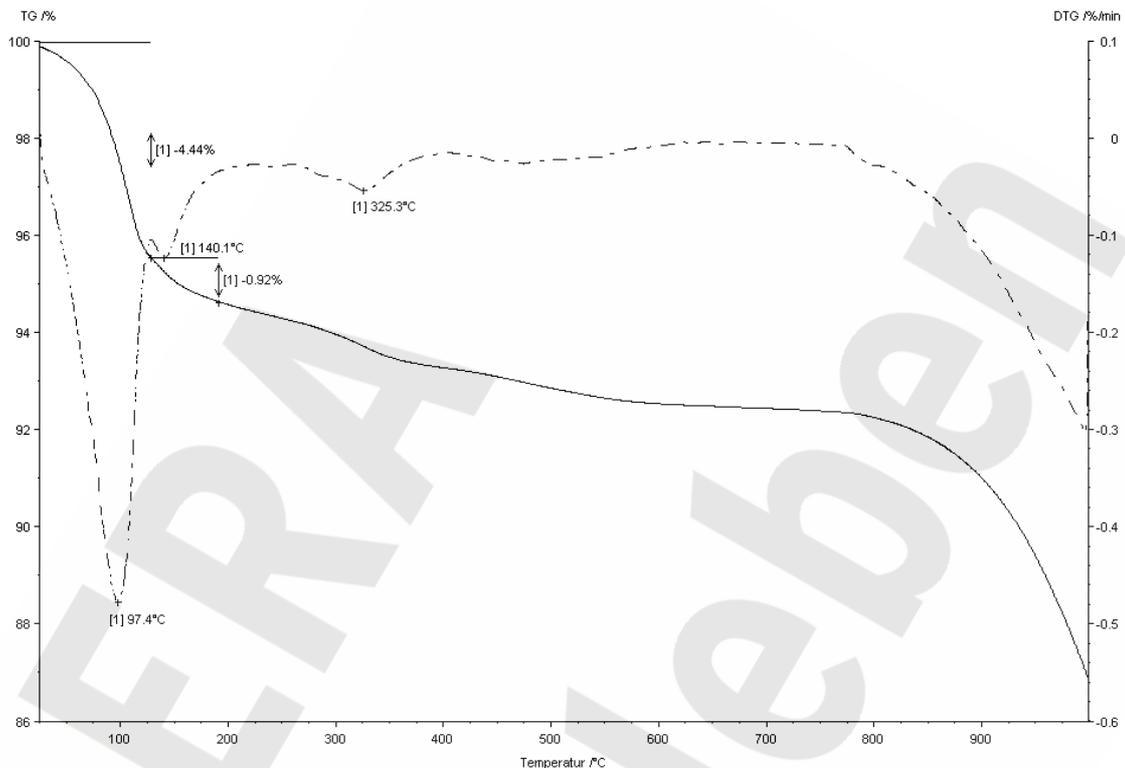


Abb. 19: TG und DTG Analyse des Salzbetons M2-4, Probe 2. Die im Diagramm angegebenen Nummern in eckigen Klammern sind keine Literaturangaben, sondern kennzeichnen lediglich einzelne Punkte im Diagramm.

Es folgt dann ein Gewichtsverlust bei ca. 140 °C, der mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Entwässerung von Gips zurückzuführen ist. Um 325 °C läuft eine weitere Reaktion mit Gewichtsverlust ab. Diese ist mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit auf die Entwässerung von Friedelschem Salz zurückzuführen. Diese läuft nach Untersuchungen von Pöllmann in mehreren Schritten ab, wobei bei ca. 350 °C ein starker Gewichtsverlust auftritt /PÖL 84/. Auch dieses Ergebnis stimmt mit der Röntgenphasenanalyse überein.

Quantitative Analyse des Friedelschen Salzes

Nach Pöllmann gibt das in der Zwischenschicht (4 H₂O) bereits entwässerte Friedelsche Salz zwischen 350 und 400 °C pro Formeleinheit (3CaO·Al₂O₃·CaCl₂·10H₂O) noch einmal 5 Wassermoleküle aus den Schichten ab. Danach flacht die TG Kurve von Friedelschem Salz deutlich ab, das letzte Wassermolekül wird über ein größeres Tem-

peraturintervall abgegeben. Der Gewichtsverlust bei 350 °C kann deshalb nach folgender Gleichung zur quantitativen Analyse des Friedelschen Salzes herangezogen werden.

$$c_{FS} = ([GV_{350} / 100] \cdot \rho_R) / (M_{m,H_2O} \cdot 5) \quad (7)$$

Dabei bedeuten:

- c_{FS} Konzentration von Friedelschem Salz in Mol/m³ Probe, diese Einheit erlaubt einen direkten Vergleich mit den Ergebnissen der Simulationsrechnung
- GV_{350} Gewichtsverlust durch die Entwässerung des Friedelschen Salzes bei 350 °C in Prozent
- ρ_R Rohdichte des Probenmaterials bei Beginn des DTA/TG Versuchs in kg/m³
- M_{m,H_2O} molare Masse von H₂O in kg/Mol (0,0180152 kg/Mol).

Der Gewichtsverlust durch die Entwässerung des Friedelschen Salzes wurde ermittelt, indem die TG Kurve auf beiden Seiten des Peaks in Richtung des Peaks extrapoliert wurde und die Gewichtsdivergenz graphisch ermittelt wurde. Die Rohdichte zu Beginn des DTA/TG Versuchs wurde aus der Trockenrohddichte ρ_{TRO} und dem prozentualen Gewichtsverlust im DTA/TG-Versuch bis 140 °C, GV_{140} , näherungsweise nach folgender Gleichung ermittelt:

$$\rho_R = \rho_{TRO} \cdot 100 / (100 - GV_{140}) \quad (8)$$

Mögliche Fehler von ρ_R haben nur einen sehr geringen Einfluss auf die Konzentration des Friedelschen Salzes. Die folgende Tab. 6 zeigt die Parameter und Ergebnisse. Die ermittelte Konzentration von 59 Mol/m³ entspricht etwa 2,0 Gew.-%.

Tab. 6: Parameter und Ergebnisse der Analyse auf Friedelsches Salz.

	ρ_{TRO} in 10 ³ kg/m ³	GV_{140} in %	GV_{350} in %	c_{FS} in Mol/m ³
Salzbeton M2-4	1,68	5,4	0,3	59

5.1.5 Salzbeton M2-4, Permeabilität

Zur Bestimmung der hydraulischen Eigenschaften wurden an mindestens 28 Tage ausgehärteten Proben Permeabilitätsmessungen durchgeführt. Die Proben wurden hierfür mit Harz in Metallrohre eingegossen und mit Lösung (IP21-, NaCl- und 50 %-ige NaCl-Lösung) beaufschlagt. Der Lösungsdruck betrug 2 bar. Die Berechnung der Per-

meabilität erfolgte mit Hilfe des Gesetzes von Darcy. Als Viskosität wurde die Viskosität von NaCl-Lösung verwendet. In der Abb. 20 sind die Permeabilitäten der unterschiedlichen Proben dargestellt. Hinsichtlich der durchströmenden Lösungen sind keine Unterscheidungen getroffen worden, da die Permeabilitäten zu Beginn der Durchströmung gemessen worden sind und demzufolge die unterschiedlichen Lösungen nur geringen Einfluss auf die Permeabilität besitzen.

Es zeigt sich, dass die gemessenen Permeabilitäten k zwischen ca. $1 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$ und $3 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ liegen, also innerhalb einer Größenordnung (Ausnahme: M2-56/57). Es fällt auf, dass die Permeabilitäten unabhängig von der Lagerzeit eine Streuung aufweisen, die nur auf Materialinhomogenitäten zurückzuführen ist; Proben mit einer längeren Aushärtezeit zeigen tendenziell, aufgrund der Nacherhärtung, eine geringere Permeabilität. Die Aushärtezeiten liegen zwischen 28 Tagen für die Probe M2-10 und 75 Tagen für die Probe M2-68. Die Probe M2-57 wird als Ausreißer betrachtet und findet keine weitere Verwendung. Für die Simulationsberechnungen mit Transreac wurde ein Permeabilitätskoeffizient des Salzbetons M2-4 von $1,5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ zugrunde gelegt.

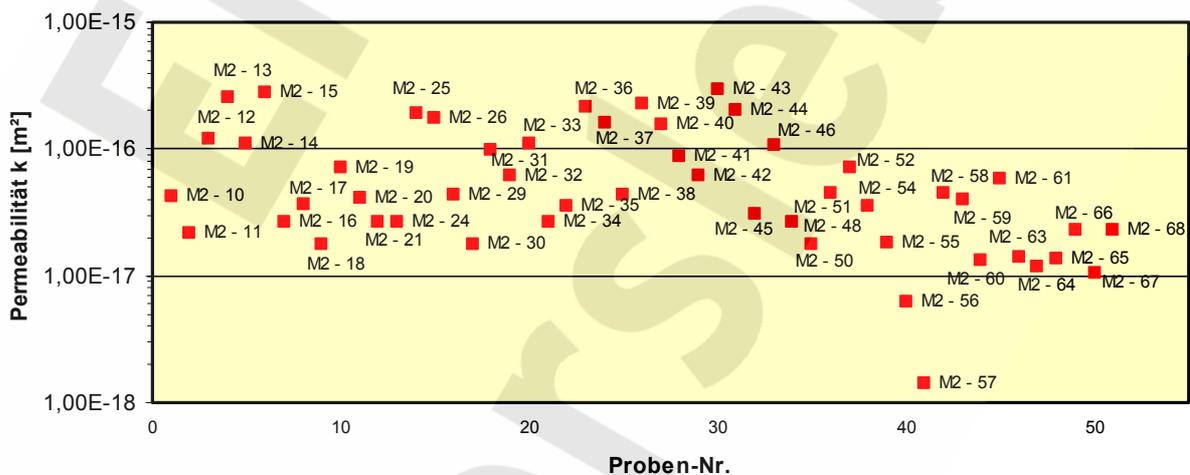


Abb. 20: Lösungspermeabilitäten der ausgehärteten Salzbetonproben. Der Übersichtlichkeit halber wurde die Mischung M2-4 mit M2 abgekürzt, gefolgt von der jeweiligen Proben-Nr.

5.1.6 Salzbeton M2-4, einaxiale Druckfestigkeit

Zur Bestimmung der einaxialen Druckfestigkeit des Salzbetons M2-4 wurden die Proben mit einer Deformationsgeschwindigkeit von 1 mm/Min. zu Bruch gefahren. Die einzelnen Kenndaten der Proben sind in der Tab. 7 aufgelistet.

Für die einaxiale Druckfestigkeit des Salzbetons M2-4 nach 28 Tagen wurde eine Bruchspannung von $3,09 \pm 0,29$ MPa gemessen. Im Vergleich zu der ursprünglichen einaxialen Druckfestigkeit der Mischung M2 von 23 MPa (Zylinderdruckfestigkeit, Höhe/Durchmesser 2,2, Durchmesser 80 mm, 28 Tage alt) wurde eine deutliche Abnahme der Festigkeit beobachtet. Ziel dieser Untersuchungen ist jedoch nicht der Vergleich mit der ursprünglichen Mischung M2, sondern die möglichen Änderungen der mechanischen Eigenschaften des untersuchten Baustoffes zu erfassen.

Tab. 7: Einaxiale Druckfestigkeit des unkorrodierten Salzbetons M2-4, Kenndaten der Proben.

Proben-Nr:	Gewicht [g]	Durchmesser [mm]	Höhe [mm]	Bruchstau- chung [-]	Bruchspan- nung [MPa]
M2-4/ 1	428,4	50,6	116	0,0062	3,27
M2-4/ 2	426,4	50,3	118	0,0053	3,24
M2-4/ 3	426,2	50,5	117	0,0063	2,76
				Summe	$3,09 \pm 0,29$

5.1.7 Salzbeton M2-4, materialspezifische Eingangsdaten für Transreac

Die folgenden materialspezifischen Kenngrößen wurden als Eingangsdaten für die Transreac-Simulationen verwendet:

- mit dem Quecksilberdruckporosimeter ermittelte Porosität: 23,06 Vol.-%
- mit dem Quecksilberdruckporosimeter ermittelte Trockenrohddichte: $1,63 \text{ kg/dm}^3$
- Verdichtungsporosität: 3,1 Vol.-%

Die mit dem Quecksilberdruckporosimeter ermittelte Porosität wurde auch für die maximale freie Flüssigkeitsaufnahme und die Gesamtporosität zugrundegelegt. Es zeigte sich, dass die gemessenen Permeabilitäten k des Salzbeton M2-4 zwischen ca. $1 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$ und $3 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$, also innerhalb einer Größenordnung lagen. Innerhalb von Transreac wurde für den unkorrodierten Salzbeton M2-4 ein k -Wert von $1,5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ bei 300,65 K zugrundegelegt. Inerte Anteile eines Materials werden von Transreac nur in ihrem Volumen berücksichtigt. Als inert wurden hier nur die nicht hydratisierten Anteile

des Zementes, des Hüttensandes und der Filterasche angesehen. Die Festlegung der reaktiven Bestandteile beruhte auf der chemischen Zusammensetzung des Zementes (s. Tab. 8), des darin enthaltenen Portlandzementklinkers, Hüttensandes und Calciumsulfats, den chemischen Zusammensetzungen der Filterasche (s. Tab. 10), des Salzes (s. Tab. 9) sowie auf der Mischungszusammensetzung und einer Bogue-Berechnung der Klinkerphasen.

Mischungszusammensetzung M2-4 (pro m³):

1380 kg Salzzuschlag, 148 kg CEM III/B 32,5 NW/HS, 148 kg Filterasche HKV (FA) und 267 kg Wasser

Tab. 8: Zusammensetzung des Zementes, alle Angaben in %.

	CEM III/B 32,5 NW/HS	Hüttensand	Portlandze- mentklinker	Calciumsulfat
Anteil am Zement		68,68	28,72	2,60
Glühverlust	0,19	-0,67	0,48	
SiO ₂	30,54	38,55	21,58	
Al ₂ O ₃	8,05	10,06	4,69	
Mn ₂ O ₃	0,29	0,26	0,06	
Fe ₂ O ₃	1,35	0,33	2,08	
CaO _{gesamt}	47,16	35,06	66,96	
SO ₃	1,62	0,02	1,03	
MgO	7,03	10,90	0,91	
Na ₂ O	0,37	0,36	0,26	
K ₂ O	0,60	0,53	0,74	
Anteil Gips am Gips-Anhydrit				36,31

Tab. 9: Mittlere chemische Zusammensetzung des Haldensalzes (Quelle s. Kapitel 18).

Elementanalysen in M.-%	
Feststoffgehalt	97,8
Na	37,0
K	1,22
Ca	0,43
Mg	0,16
Cl	56,5
SO ₄	1,33
Rohdichte in g/cm ³	2,258

Tab. 10: Zusammensetzung der Filterasche (Quelle: s. Kapitel 18).

Analyse in M.-%		
SiO ₂	51-53	52
Al ₂ O ₃	26-28	27
MgO	2,6-3,2	2,9
CaO _{frei}	0,01-0,31	
CaO _{gesamt}	2,8-4,5	3,6
SO ₃	0,3-1,1	0,7
Fe ₂ O ₃	8,5-9,5	9,0
Cl ⁻	0,004-0,006	
Na ₂ O-Äquivalent	3,0-3,4	3,2
Glühverlust	0,6-2,2	1,4

Die angenommene Zusammensetzung des Zementes und seiner Bestandteile beruht auf ausgewerteten Daten der Alsen AG über die Zusammensetzung des Zementes CEM III/B 32,5 NW/HS der Nordciment AG Werk Sehnde Höver, soweit sie für die Simulationsberechnung von Bedeutung sind.

Berechnet man aus den Einzelkomponenten die hypothetische Zusammensetzung des Zementes, wird man Abweichungen gegenüber den angegebenen Analysewerten feststellen. Diese Abweichungen beruhen hauptsächlich auf den immer vorhandenen analytischen Messfehlern. Für die hier durchgeführten Berechnungen sind diese Abweichungen unerheblich.

Weiterhin wurden folgende, begründete Annahmen zugrunde gelegt. Das im Zement enthaltene Calciumsulfat wird als zu 100 % reaktiver Bestandteil aufgefasst /LEA 70/. Für die Hydratationsgrade der Klinkerminerale wurden Werte nach langer optimaler Erhärtung (400 Tage, 100 % r. F.) zugrunde gelegt, die aus /TAY 97/, S. 198, entnommen wurden und auch in /SCH 96/ experimentell bestätigt wurden. Sie lauten: C_3S : 95 %, C_2S : 80 %, C_3A : 100 %, C_4AF : 95 %.

Für den Hydratationsgrad des Hüttensandes wurde 20 % zugrunde gelegt. Dieser Wert beruht auf der Angabe von Taylor /TAY 97/, wonach der Hüttensand bei Zementen mit hohen Hüttensandanteilen nach langer Erhärtungsdauer einen Hydratationsgrad von 13-24% erreicht. Da nicht auszuschließen ist, dass unter den hier vorliegenden speziellen chemischen Bedingungen der Hüttensand einen davon verschiedenen Hydratationsgrad erreicht, wurden mit dem Salzbeton M2 Alternativberechnungen mit größeren und kleineren Hydratationsgraden durchgeführt. Diese führten jedoch nicht zu einer besseren Angleichung zwischen berechnetem und analysiertem Ausgangs-Phasenbestand.

Analog wurde im Falle der Filterasche vorgegangen. Hier nennt Taylor /TAY 97/ Hydratationsgrade von 2 bis 13 % für filteraschehaltige Betone mit langer Erhärtungsdauer. Da wie im Falle des Hüttensandes der Hydratationsgrad der Filterasche mit einfachen Methoden nicht ermittelt werden kann und aufgrund des ungewöhnlichen chemischen Systems auch von Normalbeton abweichende Werte denkbar sind, wurden mit dem Salzbeton M2 Alternativberechnungen mit mehreren verschiedenen Hydratationsgraden durchgeführt. Dabei hat sich gezeigt, dass mit zunehmendem Hydratationsgrad der Filterasche die Abweichungen zwischen dem berechneten und dem analysierten

Phasenbestand größer wurden. Dies deutet darauf hin, dass die Filterasche in diesem Fall keine starke puzzolanische Reaktion aufweist. Dafür gibt es mehrere Gründe. Zunächst liegt hier ein Zement mit großem Hüttensandanteil vor. Solche Zemente erzeugen bei der Hydratation nur wenig Calciumhydroxid. Dieser Zement wurde kombiniert mit hohen Anteilen an Filterasche, wodurch auch in einem normalen Beton die geringe Menge Calciumhydroxid sehr schnell verbraucht ist. Weiterhin führt das große Chloridangebot dazu, dass sehr viel Calcium im Friedelschem Salz und in Calciumsulfat gebunden wird. Das Calciumhydroxid ist jedoch notwendiger Reaktionspartner für die puzzolanische Reaktion der Filterasche, die deshalb nur in äußerst geringem Maße stattfindet. Für die Berechnungen wurde deshalb nur ein sehr geringer Hydratationsgrad der Filterasche von 0,1 % angenommen.

Damit ergaben sich die in Tab. 11 aufgeführten reaktiven Bestandteile des Salzbetons M2-4. Nicht genannte Komponenten wurden aufgrund der niedrigen Konzentrationen vernachlässigt. Geringfügige Abweichungen im Falle des Natrium- und Kaliumgehaltes des Salzes beruhen darauf, dass die Zusammensetzung des Salzes für die Berechnung elektrisch neutral vorliegen muss, was bei experimentellen Elementanalysen aufgrund der analytischen Unsicherheit nicht gegeben ist. Die geringe CO_2 -Konzentration im Zement wurde vernachlässigt, da das CO_2 nur einen stabilisierenden Einfluss auf die Ettringitkonzentrationen im unkorrodierten Material hat. Da in dem unkorrodierten Salzbeton M2-4 jedoch keine nennenswerten Ettringitkonzentrationen gefunden wurden, ist der Einfluss des CO_2 nicht von Bedeutung. Berechnete Konzentrationen unter $0,9 \text{ mol/m}^3$ wurden nicht angegeben, da solche kleinen Konzentrationen unter den Randbedingungen dieser Berechnung relativ ungenau sind.

Tab. 11: Reaktive Bestandteile des Salzbetons M2-4 für Berechnungen mit dem Simulationsprogramm Transreac, alle Werte in mol/m³. Hydratationsgrad Hütensand 20%, Hydratationsgrad Filterasche 0,1 %.

Salzbeton M2-4	
Herkunft aus dem Salz	
Na ⁺	21466
K ⁺	430,6
Ca ²⁺	148,1
Mg ²⁺	90,8
Cl ⁻	21992
SO ₄ ²⁻	191,2
Herkunft aus Zement, Filterasche und Zugabewasser	
SiO ₂	275,3
Al ₂ O ₃	39,8
Fe ₂ O ₃	5,9
CaO _{gesamt}	633,8
MgO	64,7
SO ₃	30
K ₂ O	4,5
Na ₂ O	3,0
H ₂ O	14837

5.1.8 Salzbeton M2-4, Vergleich experimentell ermittelter und berechneter Ausgangs-Phasenbestand

Der erste Schritt einer Simulationsberechnung mit dem Programmsystem Transreac besteht in der Berechnung des stabilen Ausgangs-Phasenbestandes. Dieser berechnete Ausgangs-Phasenbestand kann dann bereits mit dem experimentell bestimmten Phasenbestand des Materials verglichen werden, um eventuell vorliegende Abweichungen zu erkennen. Der Vergleich zwischen berechnetem und experimentell ermitteltem Ausgangs-Phasenbestand gestattet eine erste Überprüfung der Funktion des Simulationsverfahrens innerhalb des jeweiligen chemischen Systems.

Die experimentelle Ermittlung des Ausgangs-Phasenbestandes erfolgte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD), Differentialthermoanalyse/-gravimetrie (DTA/TG) und Elektronenmikroskopie. Tab. 12 stellt den experimentell und durch Berechnung ermittelten Ausgangs-Phasenbestand des Salzbetons M2-4 gegenüber.

Im Hinblick auf die C-S-H-Phase ist kein direkter Vergleich zwischen einer experimentellen Analyse und den berechneten Daten möglich, da die C-S-H-Phase einer einfachen Analyse nicht zugänglich ist. Der berechnete und mit DTA/TG bestimmte Gehalt an Friedelschem Salz stimmt relativ gut überein. Ein Problem stellt das gleichzeitige Auftreten von Anhydrit und geringer Mengen von Gips in der experimentellen Analyse dar. Eine der beiden Phasen ist metastabil. Ein solcher Ungleichgewichtszustand kann zwar im Prinzip von dem Simulationsprogramm berechnet werden, dazu werden jedoch Daten zur Reaktionskinetik der Umwandlung benötigt, die hier nicht vorliegen. Deshalb findet sich in dem berechneten Ausgangs-Phasenbestand nur Anhydrit. Eine experimentelle Bestimmung der Konzentrationen wurde nicht vorgenommen.

In welche Phasen das im Salzbeton vorliegende Magnesium eingebunden ist, konnte experimentell nicht geklärt werden.

Tab. 12: Experimentell und durch Berechnung ermittelter Ausgangs-Phasenbestand des Salzbetons M2-4.

Phasen	Berechnete Konzentrationen in mol/m ³	Experimentelle Ergebnisse
Gips oder Anhydrit	Anhydrit 202,0	Beide Phasen nachweisbar, aber nicht quantitativ bestimmt
C-S-H	C ₂ S _{1,17} 85,1 C ₄ S ₃ H _{1,5} 37,0 C ₅ S ₆ H _{10,5} 10,4	C-S-H ist in nicht wärmebehandelten Baustoffen nicht mit einfachen Methoden nachweisbar und quantifizierbar
Mg(OH) ₂	150,5	Verbleib des Magnesiums nicht nachweisbar
Friedelsches Salz	Al-Endglied 39,4 Fe-Endglied 5,8	59 mol/m ³ ermittelt mit Thermogravimetrie
NaCl	20273	Nachweisbar, aber nicht quantitativ bestimmt
Syngenit	1,1	Mit REM nachweisbar, aber nicht quantitativ bestimmt
Ettringit	0	Mit REM nachweisbar, röntgenographisch jedoch nicht zu beobachten
H ₂ O	12800	Nachweisbar, aber nicht quantitativ bestimmt

Eine röntgenographisch nachweisbare kristalline magnesiumhaltige Phase liegt nicht vor. Das Magnesium kann als Spurenelement in anderen Phasen oder als amorphe Phase z.B. als amorphes Mg(OH)₂ vorliegen (Magnesiumhydroxid tritt in zementgebundenen Baustoffen meist in amorpher Form auf). Das Simulationsprogramm prognostiziert die Bildung von Mg(OH)₂ und berücksichtigt so den Magnesiumgehalt des Baustoffs, auch wenn die Einbindung in kristallinem Brucit wahrscheinlich nicht den realen Verhältnissen entspricht.

Ettringit konnte mit dem Rasterelektronenmikroskop zwar beobachtet werden, röntgenographisch jedoch nicht. Kristalliner Ettringit kann röntgenographisch sehr gut nachgewiesen werden und die entsprechende REM-Aufnahme zeigt sehr gut kristallisierten Ettringit. Dies bedeutet, dass der Ettringit entweder nur in sehr kleiner Konzentration vorliegt oder eine sekundäre Bildung ist.

Des Weiteren ergab die rechnerische Bestimmung des Phasenbestandes des unkorrodierten Materials M2-4 keine festen Phasen, die nicht auch experimentell nachgewiesen werden konnten und umgekehrt. Dies betrifft insbesondere das Calciumhydroxid und zusätzliche AFm-Spezies, die in normalen zementgebundenen Baustoffen röntgenographisch immer nachweisbar sind, hier jedoch nicht beobachtet werden konnten. Dies war ebenfalls das Ergebnis der Simulationsberechnung. Eindeutige Widersprüche zwischen Experiment und Simulation des Ausgangs-Phasenbestandes konnten nicht festgestellt werden.

ERA
Morsleben

5.2 Salzbeton M2

5.2.1 Salzbeton M2, Eigenschaften und materialspezifische Eingangsdaten für Transreac

Die in diesem Projekt durchgeführten Langzeitprognosen für Abdichtungen erfolgten mit dem Salzbeton M2. Tab. 13 zeigt die reaktiven Bestandteile des Salzbetons M2. Die Daten wurden analog dem Vorgehen in Kap. 5.1.7 und unter Verwendung der dort angegebenen Zusammensetzungen der Komponenten sowie der im Folgenden aufgeführten Mischungszusammensetzung bestimmt.

Mischungszusammensetzung Salzbeton M2 (pro m³):

1072 kg Salzzuschlag, 328 kg CEM III/B 32,5 NW/HS, 328 kg Filterasche HKV (FA) und 267 kg Wasser

Die an 6 Einzelproben mit dem Quecksilberdruckporosimeter ermittelte Porosität betrug $14,2 \pm 0,3$ Vol.-%. Die ebenfalls mittels Quecksilberdruckporosimetrie ermittelte Trockenrohddichte in kg/dm³ betrug $1,88 \pm 0,01$. Die maximale freie Flüssigkeitsaufnahme und die Gesamtporosität wurde für den Salzbeton M2 auf 19,0 Vol.-% bestimmt. Die Verdichtungsporosität betrug 2,4 Vol.-%. Die Permeabilität des M2 konnte aufgrund seiner geringen Permeabilität von der GRS nicht bestimmt werden. Für Berechnungen mit Transreac wurde für den unkorrodierten Salzbeton M2 ein k-Wert von $1,0 \cdot 10^{-18}$ m² bei 298,15 K zugrunde gelegt.

Tab. 13: Reaktive Bestandteile des Salzbetons M2, alle Werte in mol/m³. Hydratationsgrad Hüttensand 20%, Hydratationsgrad Filterasche 0,1%.

Salzbeton M2	
Herkunft aus dem Salz	
Na ⁺	16675
K ⁺	334,4
Ca ²⁺	115,0
Mg ²⁺	70,6
Cl ⁻	17084
SO ₄ ²⁻	148,4
Herkunft aus Zement, Filterasche und Zugabewasser (in Klammern Anteil aus Bogue-Berechnung des Klinkers)	
SiO ₂	610,1 (318,2)
Al ₂ O ₃	88,3 (43,0)
Fe ₂ O ₃	13,2 (12,1)
CaO _{gesamt}	1405,0 (1068,9)
MgO	143,5
SO ₃	66,6
K ₂ O	10,0
Na ₂ O	6,8
H ₂ O	14857

5.2.2 Salzbeton M2, Vergleich experimentell ermittelter und berechneter Ausgangs-Phasenbestand

Für den Vergleich zwischen dem experimentell ermittelten und dem berechneten Ausgangs-Phasenbestand des Salzbetons M2 gelten die gleichen Aussagen wie für den Salzbeton M2-4. Der berechnete Gehalt an Syngenit war beim Salzbeton M2 höher als beim Salzbeton M2-4. Syngenit war röntgenographisch im Salzbeton M2 nicht sicher nachweisbar. Es gibt aber Hinweise darauf, dass der I=100% Reflex von Syngenit bei $d=2,855$ im Fußbereich des NaCl-Peaks bei $d=2,821$ sichtbar ist. Eindeutige Widersprüche zwischen Experiment und Simulation des Ausgangs-Phasenbestandes konnten damit nicht festgestellt werden.

Tab.14: Experimentell und durch Berechnung ermittelter Ausgangs-Phasenbestand des Salzbetons M2.

Phasen	Berechnete Konzentrationen in mol/m ³	Experimentelle Ergebnisse
Gips oder Anhydrit	88,3 Anhydrit	Zwischen 5 und 7,4 mol/m ³ Gips und 29,6 bis 104,2 mol/m ² Anhydrit (Analyse mit erheblichen Unsicherheiten)
C-S-H	C ₂ SH _{1,17} 293,0 C ₄ S ₃ H _{1,5} 83,9 C ₅ S ₆ H _{10,5} 8,7	C-S-H ist in nicht wärmebehandelten Baustoffen nicht mit einfachen Methoden nachweisbar und quantifizierbar
Mg(OH) ₂	210,9	Verbleib des Magnesiums nicht nachweisbar
Friedelsches Salz	Al-Endglied 88,0 Fe-Endglied 13,1	84 mol/m ³ ermittelt mit Thermogravimetrie
NaCl	15619	Nachweisbar, aber nicht quantitativ bestimmt
Syngenit	45,4	Siehe Text
H ₂ O	10547	Nachweisbar, aber nicht quantitativ bestimmt

5.3 Salinare Lösungen

5.3.1 Angreifende Lösungen

In den Versuchen wurde als angreifende Lösung sowohl eine IP21- als auch eine teilgesättigte bzw. gesättigte NaCl-Lösung eingesetzt. Die IP21-Lösung stellt sich bei einem Lösungszutritt in Morsleben im Kontakt zu den aufgeschlossenen Kalisalzen ein.

Tab. 15: Zusammensetzung der IP21-, NaCl- und NaCl-Lösung (50 %-ig).

	NaCl-Lösung [mol/kg H ₂ O] / [mol/m ³]	NaCl (50 %-ig) [mol/kg H ₂ O] / [mol/m ³]	IP21-Lösung [mol/kg H ₂ O] / [mol/m ³]
Dichte [g/cm ³]	1,200	1,103	1,292
Viskosität [Ns/m ²]	2,04·10 ⁻³	1,16·10 ⁻³	5,63·10 ⁻³
Temperatur [°C]	25	25	25
Na	6,100 / 5396	3,050 / 2956	0,463 / 403,8
K	-	-	0,556 / 485,3
Ca	-	-	0,001 / 0,55
Mg	-	-	4,250 / 3707,0
Cl	6,100 / 5396	3,050 / 2956	8,892 / 7757,1
SO ₄	-	-	0,314 / 273,55
H ₂ O	- / 49106	- / 53802	- / 48423

Die IP21-Lösung ist eine an Carnallit, Sylvit, Kainit, Halit und Polyhalit gesättigte hexäre Lösung des Systems ozeanischer Salze. Sie stellt das Äquivalent der quinären Q-Lösung dar. Im Unterschied zur IP21-Lösung enthält die quinäre Q-Lösung kein Ca. Da in Morsleben Anhydrit auftritt, wurde für die Versuche die Ca-haltige IP21-Lösung verwendet. Die verwendeten Daten sind in Tab. 15 zusammengefasst. Im Falle der Konzentrationen in mol/kg H₂O wurde die dritte Nachkommastelle gerundet. Im Falle der IP21-Lösung wurde die Konzentration von Ca in mol/m³ etwas korrigiert um die Lösung strikt elektrisch neutral zu halten, eine wichtige Voraussetzung für Simulationen mit Transreac.

5.3.2 Zusammensetzung salinärer Lösungen, Vergleich Transreac – EQ3/6

Zur Überprüfung des Thermodynamikmoduls von Transreac wurden die Gleichgewichtszusammensetzungen einer gesättigten NaCl-Lösung, einer gesättigten KCl-Lösung, einer IP21-Lösung sowie einer Q-Lösung bei 25 °C berechnet und mit Daten verglichen, die von der GRS mit dem Programm EQ3/6 bei weitgehend gleicher Datenbasis ermittelt wurden. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen 16 bis 19 gegenübergestellt. Die Daten zeigen, dass die Unterschiede zwischen den Ergebnissen beider Verfahren vernachlässigbar sind. Die gute Übereinstimmung berechneter Lösungszusammensetzungen mit EQ3/6 im Vergleich zu experimentellen Daten wurde bereits in /HER 95/ nachgewiesen.

Tab. 16: Zusammensetzung einer gesättigten NaCl-Lösung bei 25 °C. Alle Ergebnisse bis auf den pH-Wert in mol/kg Lösungsmittel.

	Ergebnisse mit Transreac	Ergebnisse der GRS mit EQ3/6
pH	6,6	6,6
Na ⁺	6,10	6,1
Cl ⁻	6,10	6,1
Gesättigt an	NaCl	NaCl

Tab. 17: Zusammensetzung einer gesättigten KCl-Lösung bei 25 °C. Alle Ergebnisse bis auf den pH-Wert in mol/kg Lösungsmittel.

	Ergebnisse mit Transreac	Ergebnisse der GRS mit EQ3/6
pH	6,8	6,9
K ⁺	4,82	4,8
Cl ⁻	4,82	4,8
Gesättigt an	KCl	KCl

Tab. 18: Zusammensetzung einer IP21-Lösung bei 25 °C. Alle Ergebnisse in mol/kg Lösungsmittel. Unterschiede in der letzten Nachkommastelle der GRS-Ergebnisse bei einigen Komponenten zu Tab. 15 ergeben sich aus dem unterschiedlichen Alter der Daten und sind nicht relevant.

	Ergebnisse mit Transreac	Ergebnisse der GRS mit EQ3/6 /HER 95/
Mg ²⁺	4,237	4,251
K ⁺	0,551	0,557
Na ⁺	0,471	0,463
Ca ²⁺	0,0006	0,0006
Cl ⁻	8,864	8,896
SO ₄ ²⁻	0,316	0,314
Gesättigt an	Halit, Sylvin, Carnallit, Kainit, Polyhalit	Halit, Sylvin, Carnallit, Kainit, Polyhalit

Tab. 19: Zusammensetzung einer Q-Lösung bei 25 °C. Alle Ergebnisse in mol/kg Lösungsmittel.

	Ergebnisse mit Transreac	Ergebnisse der GRS mit EQ3/6 /HER 95/
Mg ²⁺	4,217	4,250
K ⁺	0,566	0,556
Na ⁺	0,477	0,463
Cl ⁻	8,846	8,892
SO ₄ ²⁻	0,316	0,314
Gesättigt an	Halit, Sylvin, Carnallit, Kainit	Halit, Sylvin, Carnallit, Kainit

6 Kaskadenversuche am Salzbeton M2-4 und deren Simulation

Der bei der GRS entwickelte Kaskadenversuch dient der Charakterisierung des chemischen Reaktionspfades bei der Reaktion von korrosiver Lösung mit den Versatz- und Abdichtmaterialien. Als Lösungen werden NaCl- und 50 %-ige NaCl-Lösung, die repräsentativ für Lösungen aus dem Deckgebirge sind, und IP21-Lösung, die sich beim Lösungszutritt in Morsleben im Kontakt zu den aufgeschlossenen Kalisalzen einstellt, betrachtet. Durch die Reaktion kann es sowohl zu chemischen Veränderungen der eingesetzten Baustoffe als auch zu einer veränderten Zusammensetzung der resultierenden Lösung kommen.

Das Ziel dieser Untersuchung ist die vollständige Aufklärung des Reaktionspfades der Wechselwirkung zwischen Feststoff und Lösung bis zum thermodynamischen Gleichgewicht. Dabei gilt es, die Lösungszusammensetzung bei beliebigen Feststoff-/Lösungsverhältnissen zu bestimmen. Für die vorliegende Fragestellung ist es weniger interessant, welches thermodynamische Endgleichgewicht sich einstellt, vielmehr möchte man bei einem definierten Feststoff/Lösungsverhältnis wissen, welche Reaktionen zu erwarten sind, z.B. wenn der gesamte Porenraum des Baustoffes mit Lösung erfüllt ist. Dies ist möglich, wenn es nachweislich gelingt, den gesamten Reaktionspfad richtig zu beschreiben. Das interessierende Feststoff/Lösungsverhältnis ist ein diskreter Punkt auf diesem Reaktionspfad. An diesem Punkt zeigt die Lösungszusammensetzung der resultierenden Lösung, inwieweit es durch Reaktion mit dem Baustoff zu einer Absättigung der Lösung an Mg und SO_4 kommt und ob die resultierende Lösung Hart-salz angreifen kann bzw. inwieweit der Baustoff durch die anliegende Lösung geschädigt wird.

6.1 Kaskadenversuch am Salzbeton M2-4 mit IP21-Lösung

6.1.1 Versuchsdurchführung

Das für den Versuch geeignete Verhältnis Feststoffmasse/Lösungsmasse und die Schütteldauer pro Kaskade wurden in Vorversuchen bestimmt. Dabei wurde ein Feststoff-/Lösungsverhältnis von 0,33 ermittelt, das in allen Kaskaden konstant gehalten

wurde. Nach jeweils zweieinhalb bis vier Tagen wurde die Flüssigkeit abfiltriert und das Eluat mit neuem Feststoff versetzt. In der ersten Kaskade brachte man 100 g des aufgemahlene Feststoffs Salzbeton mit 300 g IP21-Lösung in einem stickstoffgespülten Druckfiltrationsgefäß zusammen und ließ sie ca. 2,5 - 4 Tage bei 25 °C im Klimaschrank in einem Überkopfschüttler reagieren.

Die wichtigsten Versuchsparameter und -daten, wie Kaskadendauer, Feststoff-, Lösungs- und Eluatmasse, Dichte des Eluates und der jeweilige Flüssigkeitsverlust innerhalb einer Kaskade, sind in Tab. 20 zusammengestellt. Der Flüssigkeitsverlust pro Kaskade lag zwischen 14 und 45 Gew.-%. In früher durchgeführten Auslaugversuchen lag der Maximalwert des Flüssigkeitsverlustes bei ca. 30 %. Der Lösungsverlust war teilweise auf das Kristallwasser in den neu gebildeten Mineralphasen zurückzuführen.

Um trotz der schnell abnehmenden Eluatmengen möglichst viele Kaskaden durchführen zu können, mit dem Ziel möglichst nahe an das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Lösung und Feststoff heranzukommen, wurde in den ersten sechs Kaskaden mit drei und in den beiden darauffolgenden Kaskaden mit zwei Parallelansätzen gearbeitet. Nach 14 Kaskaden war das Eluat aufgebraucht und der Versuch wurde beendet.

Tab. 20: Versuchsp parameter und -daten bei der Auslaugung von Salzbeton mit IP21-Lösung (+ berechnete Werte).

Kaskade	Kaskadendauer	Lösungsmasse	Feststoffmasse	Eluatmasse	feuchter Bodenkörper ⁺	Dichte des Eluates	Flüssigkeitsverlust ⁺
	[Tage]	[g]	[g]	[g]	[g]	g/cm ³	[Gew.-%]
1-1	2,89	299,63	99,97	249,6	150,00	1,2830	16,697
1-2	2,89	300,05	100,68	249,8	150,93	1,2831	16,747
1-3	2,89	300,14	99,98	240,6	159,52	1,2828	19,837
2-1	2,52	249,6	83,2	195,9	136,90	1,2765	21,514
2-2	2,52	249,8	83,3	175,8	157,30	1,2754	29,624
2-3	2,52	240,6	80,2	191,3	129,50	1,2766	20,490
3-1	3,68	195,9	65,3	158,2	103,00	1,2756	19,245
3-2	3,68	175,8	56,6	147,5	84,90	1,2762	16,098
3-3	3,68	191,3	63,8	158,6	96,50	1,2768	17,094
4-1	2,69	158,2	52,7	128,7	82,20	1,2759	18,647
4-2	2,69	147,5	49,2	121,5	75,20	1,2750	17,627
4-3	2,69	158,6	52,9	131,6	79,90	1,2768	17,024
5-1	3,62	128,7	42,9	103,4	68,20	1,2757	19,658
5-2	3,62	121,5	40,5	97,9	64,10	1,2753	19,424
5-3	3,62	131,6	44	106,4	69,20	1,2755	19,149
6-1	2,71	103,4	34,5	84,3	53,60	1,2768	18,472
6-2	2,71	97,9	32,6	62,7	67,80	1,2764	35,955
6-3	2,71	106,4	35,50	85,6	56,30	1,2769	19,549
7-1	3,73	127,1	42,37	109,1	60,37	1,2768	14,162
7-2	3,73	105,5	35,17	77,1	63,57	1,2765	26,919
8-1	2,71	109,1	36,36	60,2	85,26	1,2779	44,821
8-2	2,71	77,1	25,7	63	39,80	1,2758	18,288
9	3,71	125,2	41,73	93,5	73,43	1,2782	25,319
10	2,71	93,5	31,17	70,6	54,07	1,2792	24,492
11	3,75	70,6	23,5	54,1	40,00	1,2806	23,371
12	2,85	54,1	18	40,3	31,80	1,2815	25,508
13	3,91	40,3	13,4	29,3	24,40	1,2823	27,295
14	2,89	29,3	9,8	17,9	21,20	1,2844	38,908

6.1.2 Eluatanalyse

Die Eluate aus dem Kaskadenversuch wurden auf ihre Dichte, Lösungszusammensetzung und pH-Wert hin untersucht. Man fand zunächst eine Abnahme der Dichte von $1,292 \text{ g/cm}^3$ auf $1,2750 \text{ g/cm}^3$ in der 4. Kaskade (Tab. 20), danach wieder ein Ansteigen auf $1,2844 \text{ g/cm}^3$ in der 14. Kaskade. Der gemessene pH-Wert der Eluate stieg von pH 6,4 auf pH 6,6. Bei den in den Eluaten gemessenen pH-Werten handelt es sich um unkorrigierte Werte, zu denen ein Korrekturwert von 1,5 addiert werden muss.

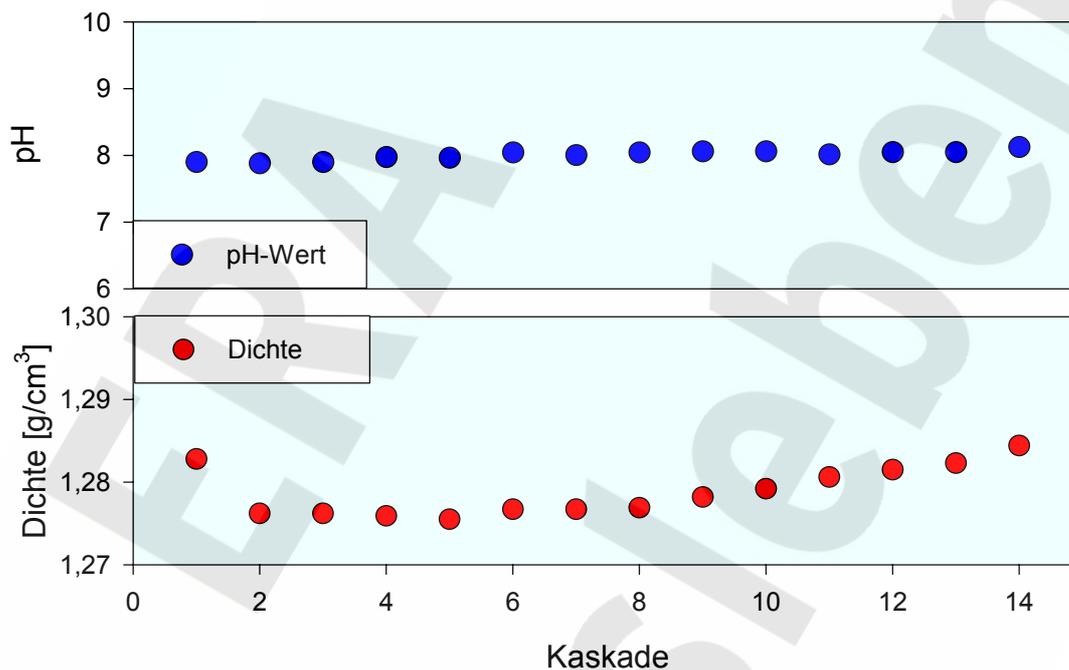


Abb. 21: Entwicklung der Dichten und des korrigierten pH-Wertes der Eluate bei der Auslaugung von Salzbeton mit IP21-Lösung.

Die Elementkonzentrationen von Na, Cl und Mg in den Eluaten des Kaskadenversuches von Salzbeton mit IP21-Lösung sind im oberen Teil der Abb. 22 dargestellt, die Konzentrationen in der Ausgangslösung zeigt Tab. 15. Nur geringfügige Veränderungen der Konzentration in Lösung wurden für Cl gefunden; hier wurde eine große Streuung der Messwerte beobachtet. Für Na wurde ein Konzentrationsanstieg von $0,46 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$ auf $0,65 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$ in der 14. Kaskade gemessen. Ein starker Konzentrationsabfall um fast 50% konnte bei Mg beobachtet werden. Die Konzentration fiel von $4,25 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$ in der IP21-Ausgangslösung (Tab. 15) auf $2,16 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$ in der 14. Kaskade. Es ist zu vermuten, dass Mg zunächst als $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ausgeschieden wird, das jedoch röntgenamorph ist und daher nicht in den RDA-Spektren zu sehen ist. Eine wei-

tere Möglichkeit besteht im Einbau von Mg in Magnesium-Silikat-Phasen (Talk, Forsterit, Serpentin); die Minerale konnten jedoch mittels RDA nicht nachgewiesen werden.

Im unteren Teil der Abb. 22 sind die Konzentrationen von K, Ca und SO₄ gegen die Kaskaden-Nr. aufgetragen. Die K-Konzentration stieg von 0,55 mol/kg H₂O auf 0,71 mol/kg H₂O.

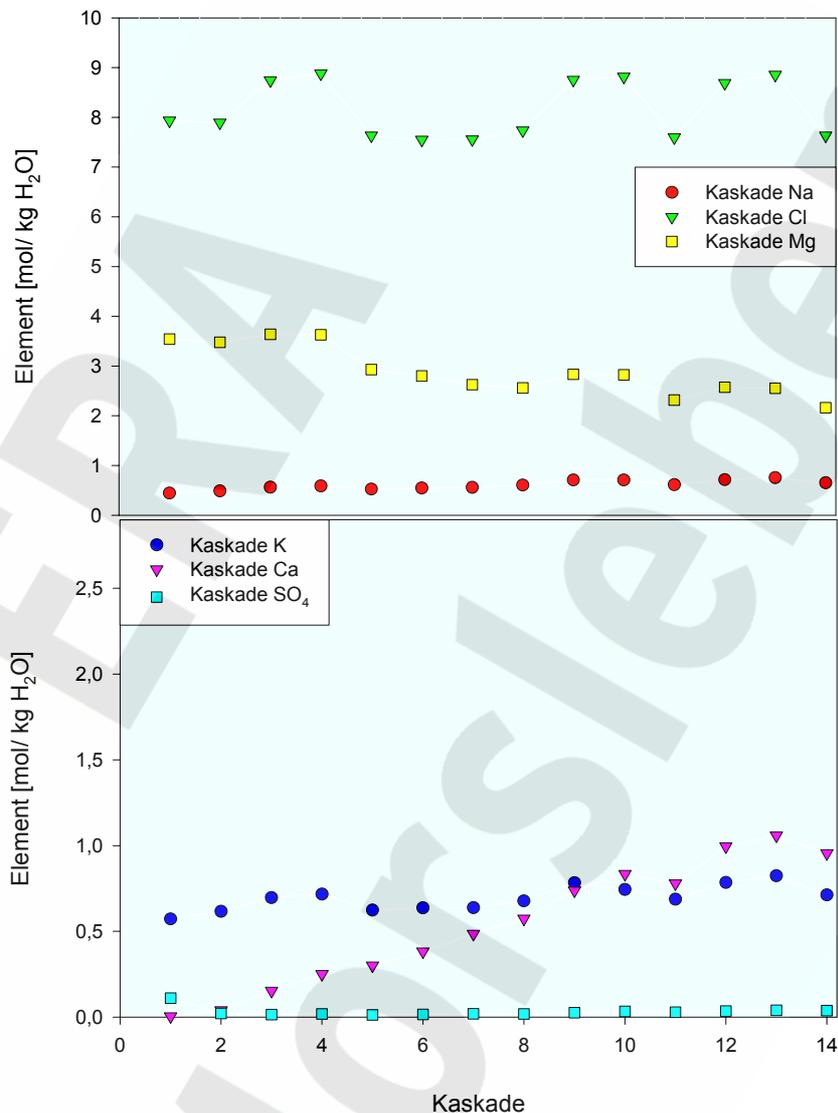


Abb. 22: Entwicklung der Hauptelementkonzentrationen Na, K, Ca, Mg, Cl und SO₄ in den Eluaten bei der Auslaugung von Salzbeton mit IP21-Lösung.

Bei der Reaktion von Salzbeton mit IP21-Lösung geht Ca in Lösung. In der 14. Kaskade ist eine Konzentration von 0,96 mol/kg H₂O detektiert worden. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass ab einem bestimmten Feststoff/Lösungsverhältnis Ca wieder in Form neuer C-S-H- bzw. CASH-Phasen aus der Lösung ausfallen kann. Die experimentelle Verfolgung des weiteren Konzentrationsverlaufs von Ca in Lösung war

aufgrund der experimentellen Randbedingungen (begrenzttes Eluatvolumen) nicht mehr möglich. SO_4 ist in der IP21-Ausgangslösung mit 0,31 mol/kg H_2O enthalten. Bereits in der 2. Kaskade ist es fast vollständig als Anhydrit/Gips aus der Lösung ausgefällt; entsprechend wird ein verstärkter Abfall der Dichte in den ersten beiden Kaskaden beobachtet. Es verbleibt eine Restkonzentration von ca. 0,02 mol/kg H_2O .

6.1.3 Phasenanalyse der Bodenkörper

Neben der Bestimmung der Elementzusammensetzung der Auslauglösung wurden röntgendiffraktometrische Untersuchungen der Bodenkörper durchgeführt, um zu zeigen, in welchen Mineralphasen die Elemente gebunden sind.

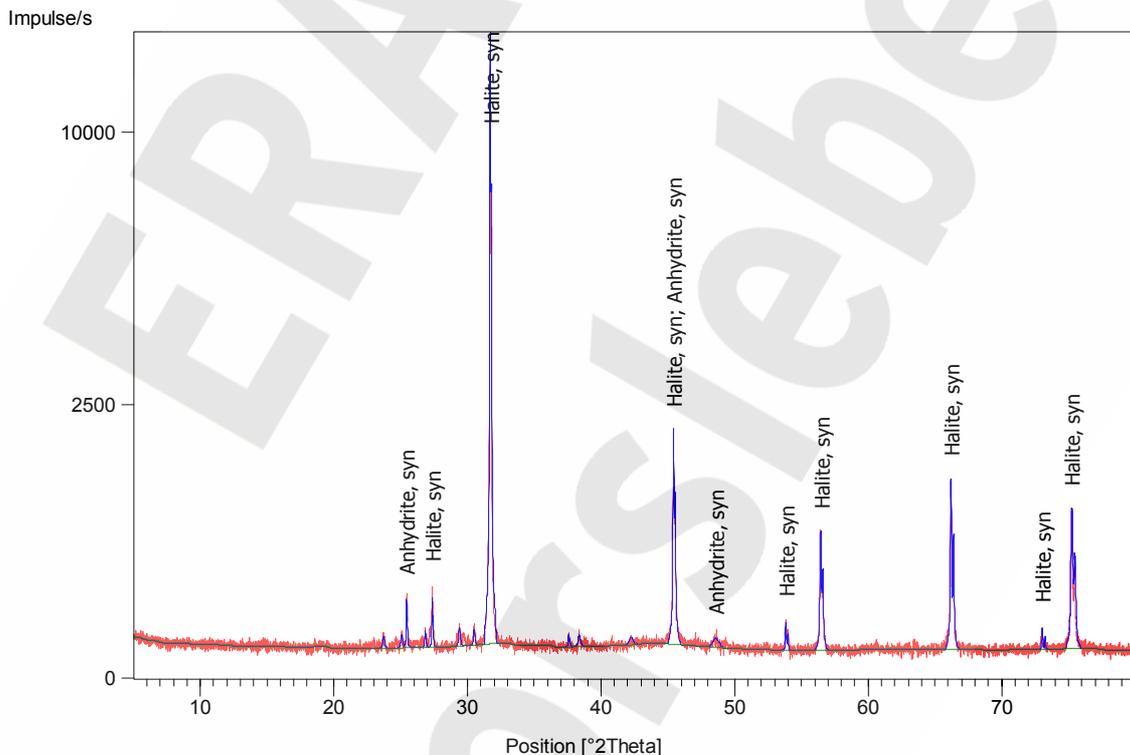


Abb. 23: Beispiel für ein Röntgendiffraktogramm eines Bodenkörpers bei der Reaktion von M2-4 mit IP21-Lösung (13. Kaskade). Dargestellt sind die gemessenen (rot) und berechnete (blau) Reflexe (Röntgenreflexe der synthetisch hergestellten Feststoffe; syn) sowie der Untergrund (grün). Die Beschriftung erfolgt automatisch in englischer Sprache: Anhydrite = Anhydrit, Halite = Halit.

Die gefundenen sichtbaren Röntgenreflexe sind in der Tab. 21 dargestellt. Als Mineralphasen konnten Anhydrit und Halit bestimmt werden. Friedelsches Salz mit einem Hauptreflex bei $11,2^\circ 2\theta$ ist nicht mehr zu detektieren.

Tab. 21: Mineralphasen des reagierten M2-4 mit IP21-Lösung (13. Kaskade).

Substanz	Formel	JCPDS-Nummer
Anhydrit	CaSO ₄	37-1496
Halit	NaCl	05-0628

6.1.4 Simulation des Kaskadenversuches am Salzbeton M2-4 mit IP21-Lösung mit EQ3/6

Mit Hilfe des Kaskadenversuches ist es, aufgrund der begrenzten Lösungsmenge, nur bis zu einem bestimmten Feststoff/Lösungsverhältnis möglich den chemischen Reaktionspfad zu bestimmen. Für höhere Feststoff/Lösungsverhältnisse muss der weitere chemische Reaktionspfad modelliert werden. Belastbare Aussagen bezüglich der Quantifizierung können jedoch nur getroffen werden, wenn die experimentellen Werte mit den berechneten übereinstimmen. Für größere Mengen an Silikaten und Alumina-ten im System ist die Modellierung mit größeren Unsicherheiten behaftet, daher erfolgt die Korrelation der berechneten und der experimentell erhaltenen Lösungszusammensetzung z. Z. durch Anpassung der berechneten Werte an die experimentellen Ergebnisse des Kaskadenversuches.

Die Modellierung der komplexen Zementsysteme mit EQ3/6 erfolgte auf Grundlage der chemischen Zusammensetzung des Salzbetons, der als special reactant (SR) formuliert wurde. Die Zusammensetzung beruht dabei auf den Hauptelementen Na, K, Ca, Mg, Cl und SO₄ sowie den Elementen Si und Al. Der SR wird in einer EQ3/6-Rechnung mit IP21-, NaCl- und NaCl-Lösung (50 %-ig) umgesetzt, indem schrittweise Feststoff der jeweiligen Lösung zugegeben wird. Die Menge des zugegebenen Feststoffs bzw. die Schrittweite z_i werden für jeden Rechenschritt vom Programm selber bestimmt. Die Reaktion ist beendet, wenn sich der Reaktand vollständig umgesetzt hat.

Ein Vergleich der experimentell erhaltenen Lösungszusammensetzung mit den berechneten Elementkonzentrationen ist in der Abb. 24 zu sehen. Es sind die Elementkonzentrationen in Lösung für die verschiedenen Feststoff/Lösungsverhältnisse der Reaktion von M2-4 mit IP21-Lösung aufgetragen. Die einzelnen Punkte zeigen die Ergebnisse des Kaskadenversuches, die durchgezogenen Linien repräsentieren die geochemische Modellierung mit EQ3/6. Es zeigt sich ein leichter Anstieg der Konzentration

von Cl in Lösung. Die freigesetzten OH⁻-Ionen können zusammen mit dem Mg als Mg(OH)₂ bzw. mit Si als Talk oder ähnliche Magnesiumsilikate (Serpentine) gefällt werden. Der pH-Wert wird deshalb, solange der Mg-Vorrat nicht erschöpft ist, abgepuffert; bei der beobachteten Reaktion lag er bei ca. pH 8. Es ist eine Abreicherung von SO₄ in Lösung zu beobachten, wobei als stabile Mineralphase Anhydrit berechnet wird. In den Kaskaden wurde zusätzlich noch die Mineralphase Gips gefunden, die thermodynamisch stabilere Phase unter diesen Bedingungen ist jedoch Anhydrit. Bei Na und K ist nur ein geringer Anstieg der Konzentration in Lösung festgestellt worden. Für Ca zeigt sich ein steiler Anstieg der Konzentration in Lösung; experimentell wird eine Konzentration von ca. 1 mol/kg H₂O bestimmt, während die berechnete Konzentration bei 2,0 mol/kg H₂O liegt.

Die berechneten Mineralphasen sind als mögliche neugebildete Phasen zu betrachten, Abweichungen im Vergleich zum Experiment sind daher nicht auszuschließen. Mg wird nach diesen Berechnungen in den Phasen Talk und Chrysotil (Abb. 25), Al in der Phase Gibbsit gebunden. Größere Mengen Halit werden für die betrachtete Reaktion berechnet, die jedoch bereits im Ausgangsmaterial als Halit vorliegen.

Im Gegensatz zu der Reaktion von Salzbeton mit NaCl-Lösung ist bei der Reaktion mit IP21-Lösung ein Konzentrationsanstieg von Ca in Lösung beobachtet worden. Entsprechend der Zunahme von Ca in Lösung wird die Abnahme von Mg in Lösung beobachtet. Der Austausch von Ca durch Mg führt zur Destabilisierung der Zementmatrix.

Schlussfolgernd kann für die Reaktion von Salzbeton M2-4 mit IP21-Lösung gesagt werden, dass der chemische Reaktionsverlauf für die meisten Elemente mittels geochemischer Modellierung richtig wiedergegeben werden kann, die Konzentration von Ca in Lösung wird jedoch rechnerisch überschätzt. Die unzureichende Berechnung der Ca-Konzentration kann an der noch unvollständigen Datenbasis liegen. Die berechneten Mineralphasen sind daher als mögliche neugebildete Phasen zu betrachten.

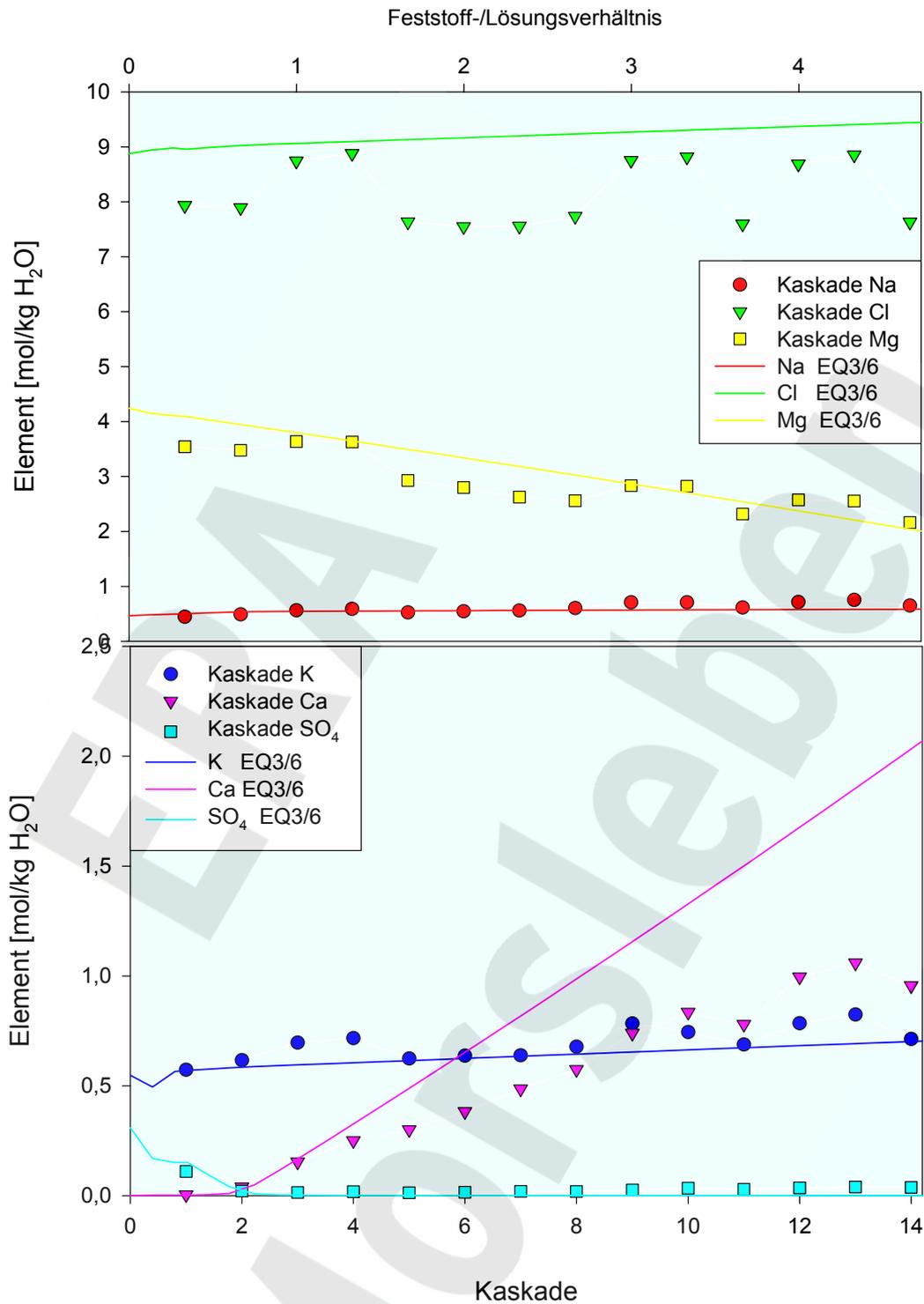


Abb. 24: Berechnete Entwicklung der Elemente Na, K, Ca, Mg, Cl, SO₄ in Lösung bei der Auflösung des Salzbetons M2-4 in IP21-Lösung im Vergleich zu den experimentell ermittelten Werten.

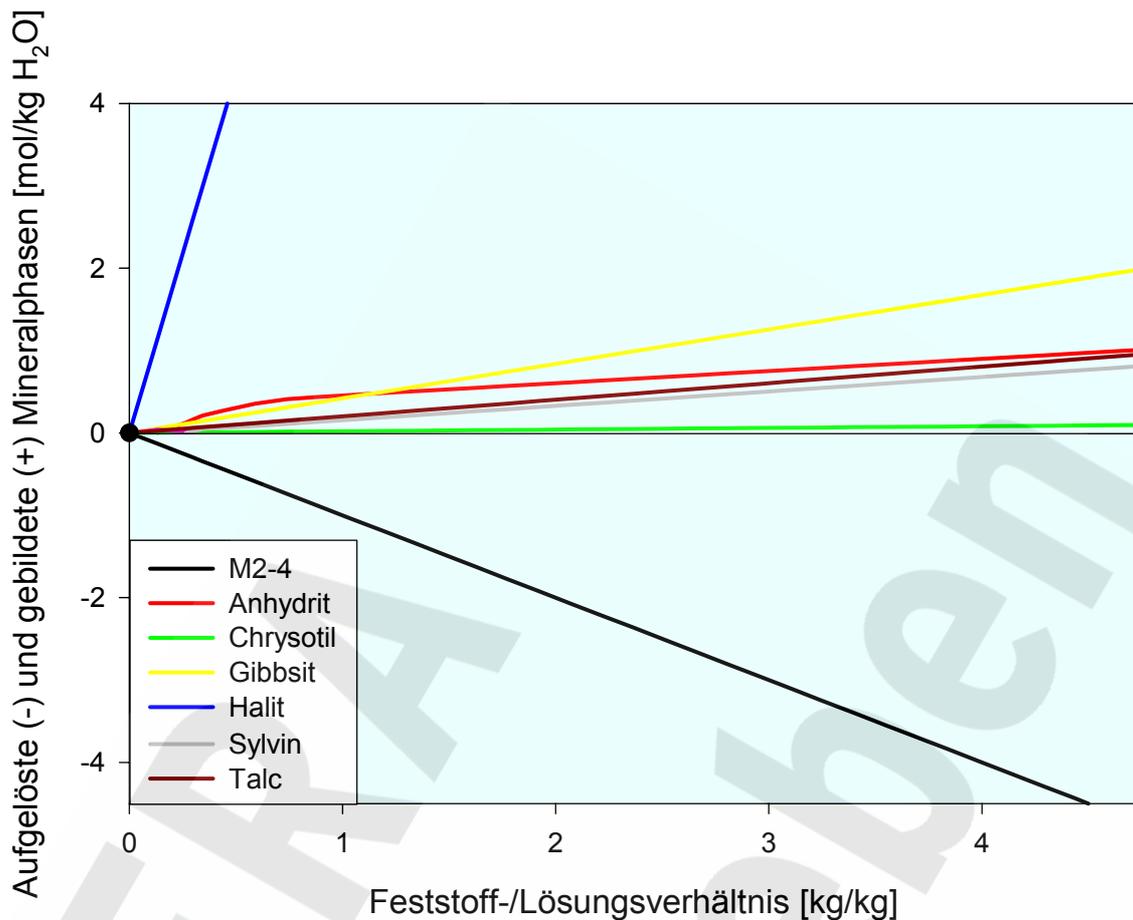


Abb. 25: Berechnete Mineralphasen bei der Modellierung der Reaktion von M2-4 mit IP21-Lösung.

Das Porenvolumen der berechneten Mineralphasen vergrößert sich um ca. 5%. Für die Reaktion von M2-4 mit IP21-Lösung wird eine Erhöhung der Permeabilität prognostiziert.

Für die Untersuchungen von Salzbeton mit IP21-Lösung kann gesagt werden, dass es zu einem korrosiven Angriff der Zementphasen kommt. Die Auflösung der C-S-H-Phase bewirkt eine Erhöhung der Hydroxid-Ionen-Konzentration in Lösung. Mg fällt aus der Lösung aus und es kommt zu einer Untersättigung von Mg in Lösung, so dass diese Lösung Hartsalz angreifen kann.

6.1.5 Simulation des Kaskadenversuchs am Salzbeton M2-4 und IP21- Lösung mit Transreac, Vergleich mit EQ3/6

Zur Überprüfung des Thermodynamikmoduls des transport-reaction models Transreac wurden die Kaskadenversuche am Salzbeton M2-4 und der IP21-Lösung, gesättigter NaCl-Lösung und halbgesättigter NaCl-Lösung auch mit Transreac nachgerechnet.

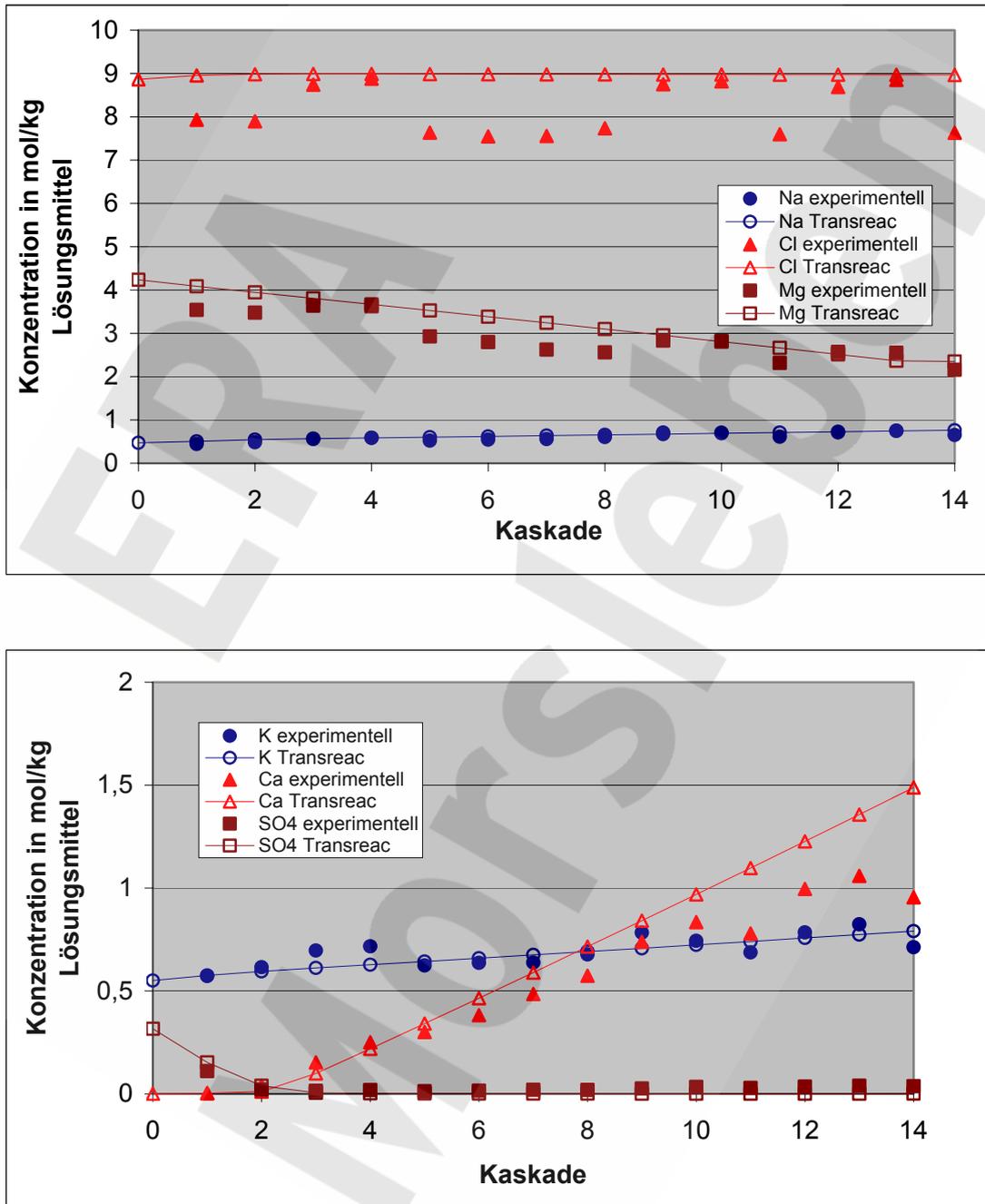


Abb. 26: Entwicklung der Hauptelementkonzentrationen in den Eluaten aus dem Kaskadenversuch am Salzbeton M2-4 und IP21-Lösung, experimentelle und mit Transreac berechnete Ergebnisse.

Die Abb. 26 zeigt die Entwicklung der Hauptelementkonzentrationen in den Eluaten aus dem Kaskadenversuch am Salzbeton M2-4 und IP21-Lösung. Die Entwicklung der Eluate kann in diesem Fall sehr gut von Transreac prognostiziert werden. Dies gilt auch für EQ3/6 mit Ausnahme der Calciumkonzentration (Abb. 24). Die Transreac-Simulation ist im Hinblick auf die Calciumkonzentrationen besser als die entsprechende Simulation mit EQ3/6. Dies ist eventuell darauf zurückzuführen, dass in den Simulationen mit Transreac die C-S-H-Phase standardmäßig als Mischphase berechnet wird, in den EQ3/6-Simulationen jedoch nicht.

6.2 Kaskadenversuch am Salzbeton M2-4 mit NaCl-Lösung

6.2.1 Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung erfolgte wie bereits in Abschnitt 6.1.1 beschrieben. Es wurde auch in diesem Versuch mit einem Feststoff/Lösungsverhältnis von 0,33 gearbeitet, das in allen Kaskaden konstant gehalten wurde. In der ersten Kaskade wurden 100 g des aufgemahlene Salzbetons mit 300 g NaCl-Lösung in Kontakt gebracht. Die wichtigsten Versuchsparameter und -daten, wie Kaskadendauer, Feststoff-, Lösungs- und Eluatmasse, Dichte des Eluates und der jeweilige Flüssigkeitsverlust innerhalb einer Kaskade, sind in Tab. 22 zusammengestellt. Der Flüssigkeitsverlust pro Kaskade lag zwischen 11 und 27 Gew.-%.

Um trotz der schnell abnehmenden Eluatmengen möglichst viele Kaskaden durchführen zu können, mit dem Ziel möglichst nahe an das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Lösung und Feststoff heranzukommen, wurde in den ersten sechs Kaskaden mit drei und in den beiden darauffolgenden Kaskaden mit zwei Parallelansätzen gearbeitet. Nach 15 Kaskaden wurde die Versuchsreihe beendet, es sind noch 31,9 g Eluat vorhanden.

Tab. 22: Versuchsp Parameter und -daten bei der Auslaugung von Salzbeton mit NaCl-Lösung (+ berechnete Werte).

Kaskade	Kaskadendauer	Lösungsmasse	Feststoffmasse	Eluatmasse	feuchter Bodenkörper ⁺	Dichte des Eluates	Flüssigkeitsverlust ⁺
	[Tage]	[g]	[g]	[g]	[g]	g/cm ³	[Gew.-%]
1-1	2,89	299,63	99,75	251,1	148,28	1,2034	16,197
1-2	2,89	300,44	100,32	265,9	134,86	1,2036	11,496
1-3	2,89	300,9	100,21	254,4	146,71	1,2039	15,454
2-1	2,52	251,1	83,7	209,1	125,70	1,206	16,726
2-2	2,52	265,9	88,6	233,7	120,80	1,206	12,110
2-3	2,52	254,4	84,6	213,8	125,20	1,2062	15,959
3-1	3,68	209,1	69,7	172,4	106,40	1,2083	17,551
3-2	3,68	233,7	77,9	189,6	122,00	1,2081	18,870
3-3	3,68	213,8	71,3	174,5	110,60	1,2078	18,382
4-1	2,69	172,4	57,5	146	83,90	1,2098	15,313
4-2	2,69	189,6	63,6	139,9	113,30	1,2102	26,213
4-3	2,69	174,5	58,2	144,3	88,40	1,2103	17,307
5-1	3,62	146	48,6	120,9	73,70	1,2119	17,192
5-2	3,62	139,9	46,6	104,1	82,40	1,2111	25,590
5-3	3,62	144,3	48,1	118,3	74,10	1,2118	18,018
6-1	2,1	120,9	40,3	91,35	69,85	1,2119	24,442
6-2	2,71	104,1	34,7	88,25	50,55	1,2118	15,226
6-3	2,71	118,3	39,40	102,9	54,80	1,2144	13,018
7-1	3,73	142,8	47,6	111,2	79,20	1,2147	22,129
7-2	3,73	139,7	46,57	109,1	77,17	1,2133	21,904
8-1	2,71	111,2	37,07	92,8	55,47	1,2165	16,547
8-2	2,71	109,1	36,37	87,8	57,67	1,2164	19,523
9	3,71	180,6	60,2	134,3	106,50	1,2181	25,637
10	2,71	134,3	44,77	111,8	67,27	1,2191	16,754
11	3,75	111,8	37,3	91	58,10	1,2198	18,605
12	2,85	91	30,3	74,7	46,60	1,2198	17,912
13	3,91	74,7	24,9	54,4	45,20	1,2215	27,175
14	2,89	54,4	18,1	43,8	28,70	1,2222	19,485
15	3,89	43,8	14,6	31,9	26,50	1,2241	27,169

6.2.2 Eluatanalyse

Die aus dem Kaskadenversuch entnommenen Eluate wurden auf ihre Dichte, Lösungszusammensetzung und den pH-Wert hin untersucht. Die Dichte nahm von $1,200 \text{ g/cm}^3$ auf $1,2241 \text{ g/cm}^3$ in der 15. Kaskade zu (s. Tab. 22). Der im Versuch gemessene pH-Wert der Eluate fiel von pH 9,8 in der ersten Kaskade auf pH 8,4 in der 15. Kaskade. Der Korrekturwert für die Reaktion mit NaCl-Lösung liegt bei 0,4, so dass die eigentlichen pH-Werte zwischen 10,8 und 8,8 liegen.

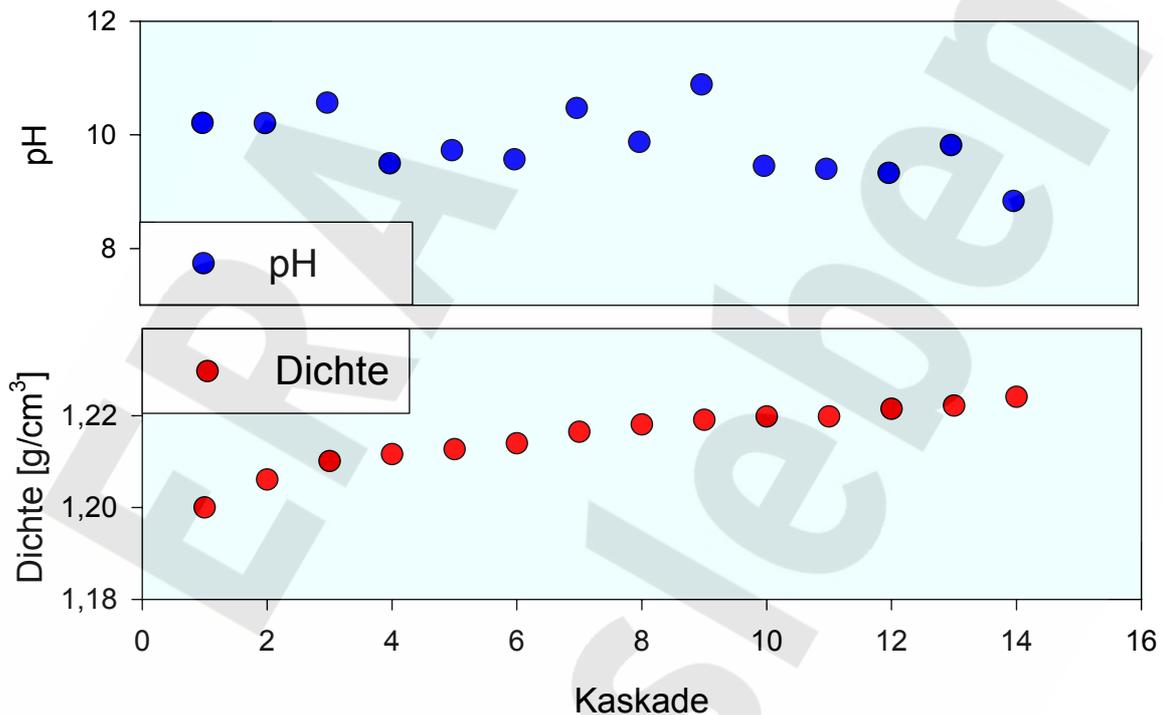


Abb. 27: Entwicklung der Dichten und des korrigierten pH-Wertes der Eluate bei der Auslaugung von Salzbeton mit NaCl-Lösung.

Die Elementkonzentrationen von Na und Cl in den Eluaten des Kaskadenversuches bei der Auslaugung von Salzbeton mit NaCl-Lösung sind im oberen Teil der Abb. 28 dargestellt. Die Konzentration von Cl in Lösung stieg von $6,10 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$ auf $6,92 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$, für Na wurde ein Konzentrationsabfall von $6,10 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$ auf $5,73 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$ in der 14. Kaskade beobachtet. Größere Streuung der Messwerte von Na und Cl werden im Bereich der 5. - 8. Kaskade beobachtet und können nur auf experimentelle Fehler zurückgeführt werden. Die geochemische Modellierung zeigt in diesen Bereichen keine derartigen Schwankungen, sondern einen nahezu linearen Konzentrationsverlauf.

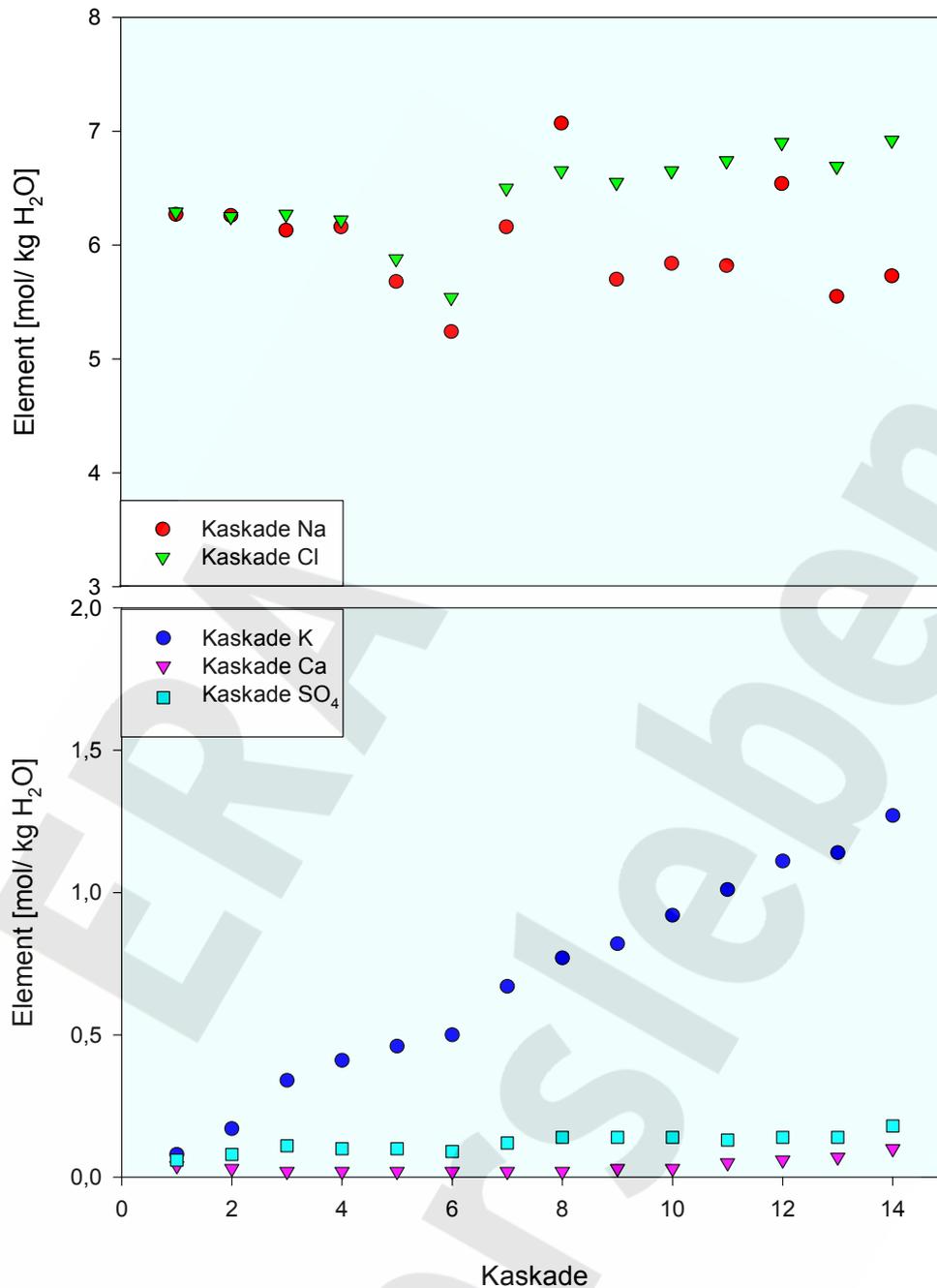


Abb. 28: Entwicklung der Hauptelementkonzentrationen Na, K, Ca, Cl und SO₄ in den Eluaten bei der Auslaugung von Salzbeton mit NaCl-Lösung.

Im unteren Teil der Abb. 28 sind die Konzentrationen von K, Ca und SO₄ gegen die Kaskaden-Nr. aufgetragen. Die K-Konzentration stieg auf 1,27 mol/kg H₂O an. Ca stieg geringfügig auf 0,1 mol/kg H₂O in der 14. Kaskade, für SO₄ konnten Konzentrationen von 0,18 mol/kg H₂O bestimmt werden. Mg konnte nicht in den Eluaten nachgewiesen werden, da Mg nicht in der Auslauglösung vorhanden ist und auch nur zu einem geringen Prozentsatz im Ausgangsmaterial.

6.2.3 Phasenanalyse der Bodenkörper

Wie schon zuvor bei der Auslaugung mit IP21-Lösung wurden röntgendiffraktometrische Untersuchungen der Bodenkörper durchgeführt, um zu zeigen, in welchen Mineralphasen die Elemente gebunden sind.

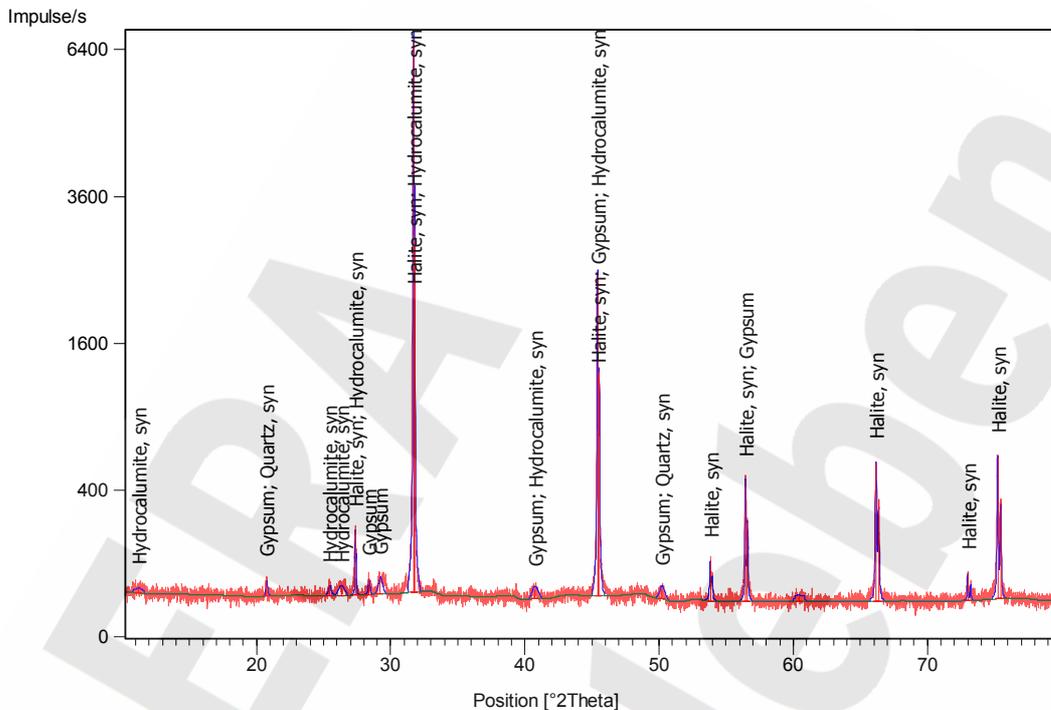


Abb. 29: Röntgendiffraktogramm eines Bodenkörpers (7. Kaskade) bei der Reaktion von M2-4 mit NaCl-Lösung. Dargestellt sind die gemessenen (rot) und berechnete (blau) Reflexe (Röntgenreflexe der synthetisch hergestellten Feststoffe; syn) sowie der Untergrund (grün). Die Beschriftung erfolgt automatisch in englischer Sprache: Anhydrite = Anhydrit, Halite = Halit, Gypsum = Gips, Quartz = Quarz.

Tab. 23: Mineralphasen des reagierten M2-4 mit NaCl-Lösung (7. Kaskade).

Substanz	Formel	JCPDS-Nummer
Anhydrit	CaSO_4	37-1496
Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	33-3110
Halit	NaCl	05-0628
Friedelsches Salz	$3\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{ CaCl}_2 10\text{H}_2\text{O}$	19-2020

Die gefundenen sichtbaren Röntgenreflexe sind in der Abb. 29 dargestellt. Als Mineralphasen konnten Anhydrit, Gips, Halit und Quarz (geringfügig) bestimmt werden. Friedelsches Salz wurde z. T. aufgelöst, erkennbar an dem schwachen Signal bei $11,2^\circ 2\theta$.

6.2.4 Simulation des Kaskadenversuches am Salzbeton M2-4 mit gesättigter NaCl-Lösung mit EQ3/6

Die Durchführung dieser Simulation erfolgte analog zur in Kap. 6.1.4 beschriebenen Vorgehensweise. Die Punkte (s. Abb. 30) zeigen wiederum die experimentell bestimmten Konzentrationen in Lösung, während die durchgezogenen Linien die mit EQ3/6 berechneten Konzentrationen darstellen.

Für Na zeigt sich eine geringe Abnahme der Konzentration in Lösung, während für Cl eine Konzentrationszunahme zu beobachten ist. Die experimentell ermittelten und die berechneten Konzentrationen stimmen hierbei gut überein. Die aufgetretenen Konzentrationsschwankungen können auf experimentelle Fehler zurückgeführt werden.

Auch für die Konzentrationen von K, Ca und SO_4 können zufriedenstellende Übereinstimmungen zwischen Experiment und Modellierung gefunden werden. Beim K findet man eine Konzentrationszunahme auf ca. $1,3 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$, begrenzt durch die Bildung von Syngenit, die SO_4 -Konzentration steigt auf ca. $0,15 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$. Für Ca wird nur eine geringe Konzentration in Lösung berechnet, die experimentell erhaltene Ca-Konzentration in Lösung liegt bei ca. $0,1 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$.

Phasenanalytisch konnten die Ausgangsphasen Halit und Anhydrit (Gips) gefunden werden, ein analytischer Zugriff mittels Röntgendiffraktometrie ist für die C-S-H-Phase nicht möglich. Wie bereits zuvor bei der Modellierung mit IP21-Lösung wird berechnet, dass Al in der Phase Gibbsit und zusätzlich in Chabazit gebunden wird. Weiterhin wird noch die Phase Trichlorid berechnet. Unterdrückt man diese Phase, wird anstatt Trichlorid Friedelsches Salz berechnet, das ebenfalls in der Phasenanalyse des Salzbetons gefunden worden ist. Mg wird in der Phase Talk gebunden und es wird die Phase SiO_2 (Quarz) berechnet (Abb. 31). Wie bereits im Ausgangsmaterial mittels RDA charakterisiert, werden die Phasen Anhydrit und Halit berechnet, zusätzlich bildet sich die Mineralphase Syngenit, die den weiteren Anstieg der K-Konzentration in Lösung begrenzt.

Aus den kalkulierten Mineralphasen berechnet sich eine Zunahme des Porenvolumens um ca. 2%. Die Permeabilität wird also bei Kontakt von M2-4 mit gesättigter NaCl-Lösung zunehmen.

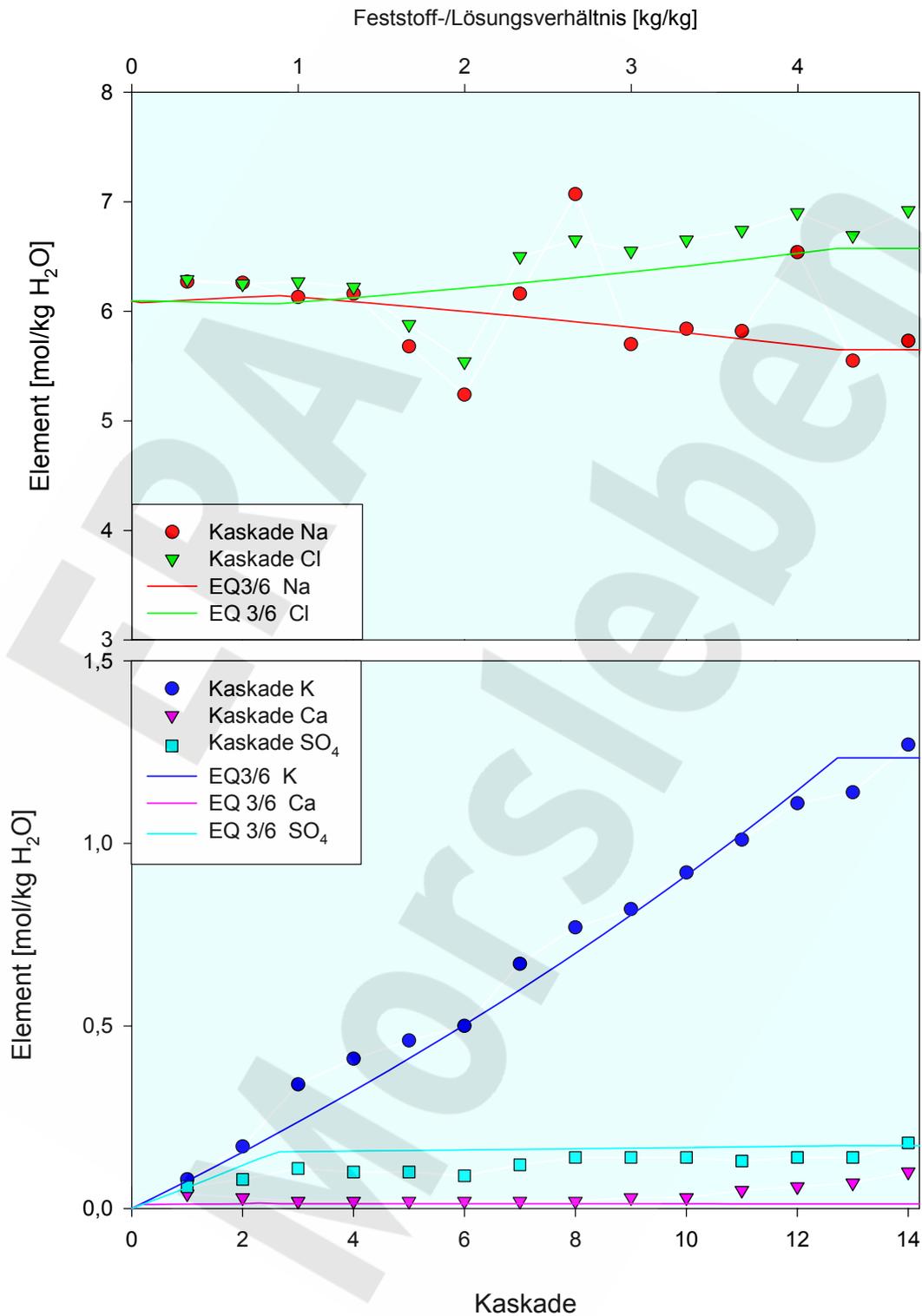


Abb. 30: Berechnete Entwicklung der Elemente Na, K, Ca, Cl, SO₄ in Lösung bei der Auflösung des Salzbetons M2-4 mit NaCl-Lösung im Vergleich zu den experimentell ermittelten Werten.

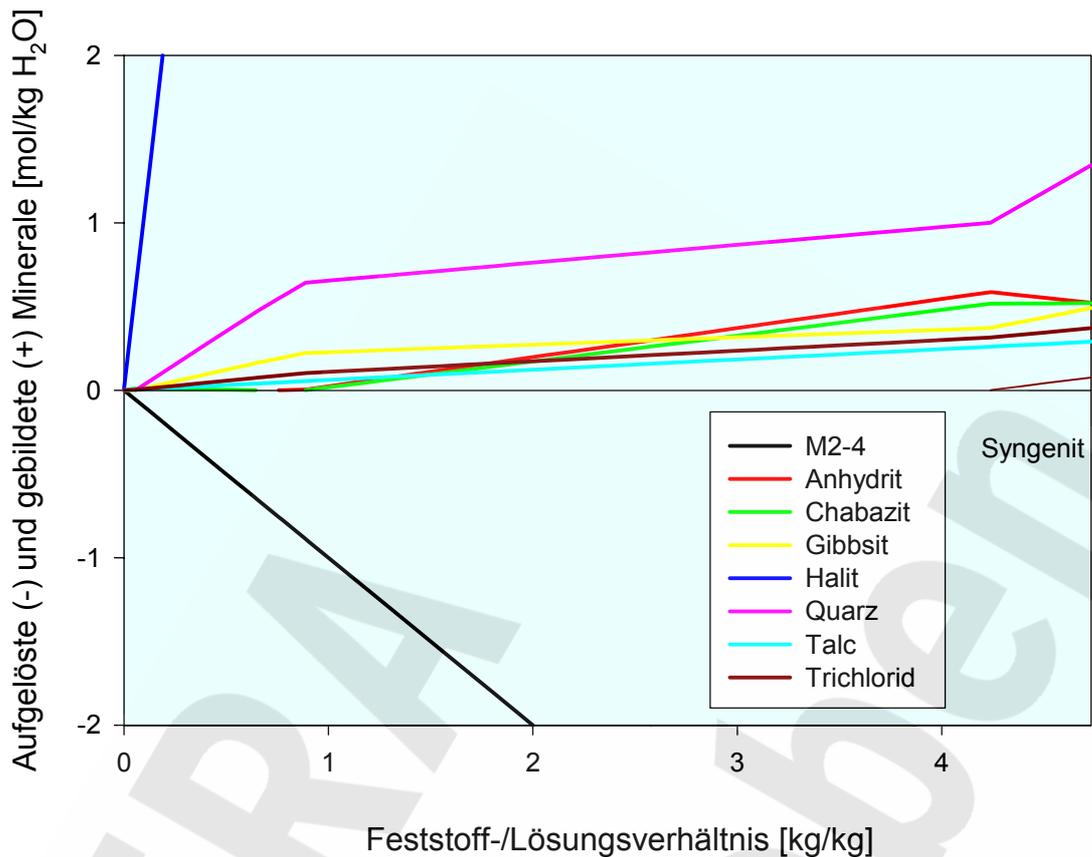


Abb. 31: Berechnete Mineralphasen bei der Modellierung der Reaktion von M2-4 mit NaCl-Lösung.

Die geochemische Modellierung zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentell ermittelten Konzentrationen der Elemente in Lösung und den aufgrund rechnerischer Simulation berechneten Werten.

Schlussfolgernd kann für die Reaktionen des Salzbetons M2-4 mit NaCl-Lösung gesagt werden, dass die Zementphasen (C-S-H) aufgrund des korrosiven Angriffs nur geringfügig beeinträchtigt worden sind. Die aufgrund des Kontaktes von Salzbeton M2-4 mit NaCl-Lösung resultierende Lösung enthält kein Mg und kann demzufolge Hartsalz auflösen.

6.2.5 Simulation des Kaskadenversuchs am Salzbeton M2-4 und gesättigter NaCl-Lösung mit Transreac, Vergleich mit EQ3/6

Die Abb. 32 zeigt die Entwicklung der Hauptelementkonzentrationen in den Eluaten aus einem Kaskadenversuch am Salzbeton M2-4 und gesättigter NaCl-Lösung.

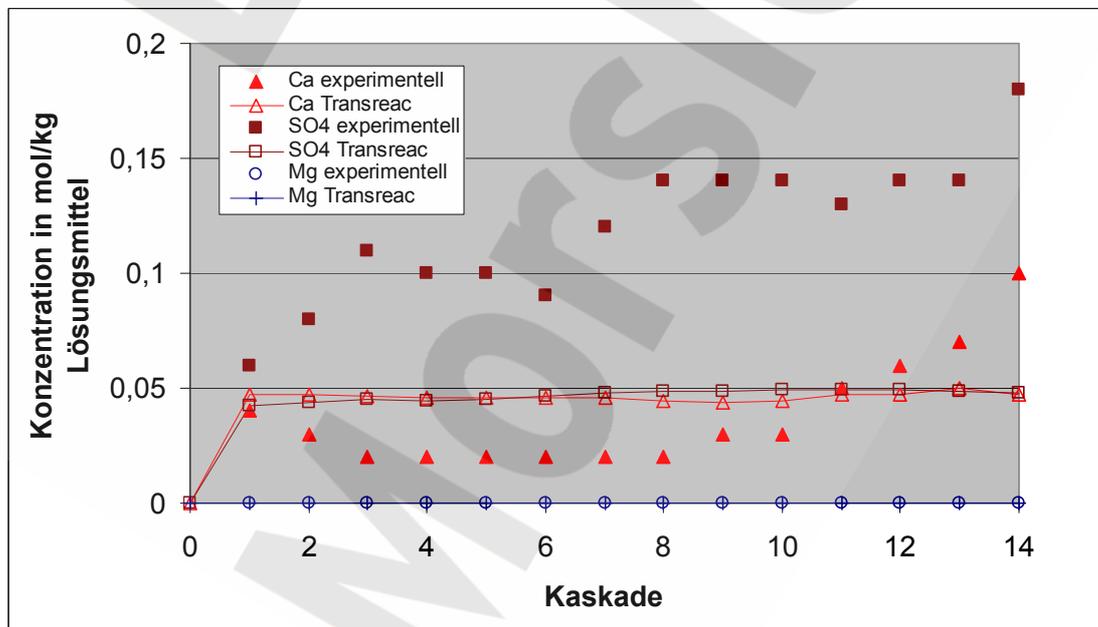
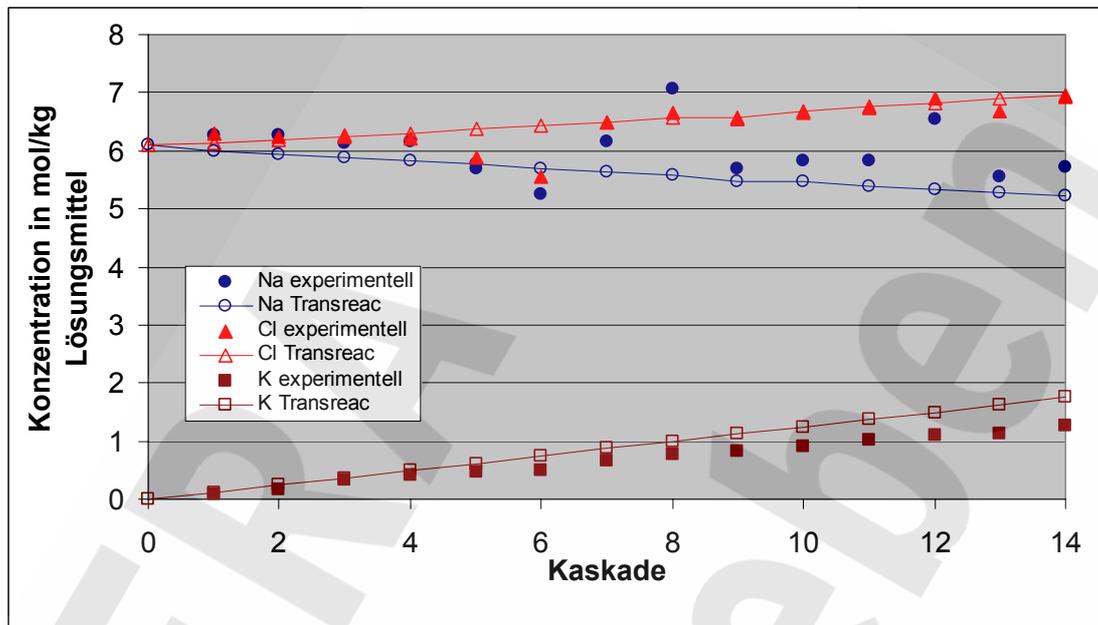


Abb. 32: Entwicklung der Hauptelementkonzentrationen in den Eluaten aus einem Kaskadenversuch am Salzbeton M2-4 und gesättigter NaCl-Lösung, experimentelle und mit Transreac berechnete Ergebnisse.

Die Entwicklung der Konzentrationen in den Eluaten kann von Transreac bei den Elementen mit hohen Konzentrationen auch in diesem Fall gut prognostiziert werden. Lediglich beim Calcium und Sulfat gibt es größere Abweichungen, allerdings auf relativ niedrigem Konzentrationsniveau. Es muss in diesem Zusammenhang erwähnt werden, dass im Kaskadenversuch mit NaCl-Lösung (halbgesättigt) andere Calcium- und Sulfatkonzentrationen gemessen wurden, obwohl in diesem Fall bis auf eine anfängliche Aufsättigung der Lösung mit NaCl in etwa gleiche Konzentrationen zu erwarten sind, d.h. die Abweichungen zwischen Experiment und Simulation bei den Sulfat- und Calciumkonzentrationen können ihre Ursachen auch in der Materialinhomogenität bzw. analytischen Unsicherheiten haben. Im Vergleich mit der EQ3/6 Modellierung liefert Transreac wiederum Ergebnisse vergleichbarer Qualität. Größere Abweichungen bei den Calcium- und Sulfatkonzentrationen traten auch bei der EQ3/6 Modellierung auf. Beim Kalium berechnet EQ3/6 ab der 12. Kaskade ein Plateau (Ausfällung von Syngenit), das experimentell und in der Transreac-Simulation nicht beobachtet werden konnte.

6.3 Kaskadenversuch am Salzbeton M2-4 mit halbgesättigter NaCl-Lösung

6.3.1 Versuchsdurchführung

Bei der Reaktion von Salzbeton mit NaCl-Lösung (50 %-ig) wurde in Vorversuchen ein Feststoff-/Lösungsverhältnis von 0,33 ermittelt, das in allen Kaskaden konstant gehalten wurde. Nach jeweils drei bis vier Tagen wurde die Flüssigkeit abfiltriert und das Eluat mit neuem Feststoff versetzt. In der ersten Kaskade brachte man ca. 100 g des aufgemahlene Feststoffs Salzbeton mit ca. 300 g NaCl-Lösung (50 %-ig) in einem stickstoffgespülten Druckfiltrationsgefäß zusammen und ließ sie ca. 3 - 4 Tage (in der letzten Kaskade ca. 6 Tage) bei 25 °C im Klimaschrank in einem Überkopfschüttler reagieren.

Die wichtigsten Versuchsparameter und -daten, wie Kaskadendauer, Feststoff-, Lösungs- und Eluatmasse, Dichte des Eluates und der jeweilige Flüssigkeitsverlust innerhalb einer Kaskade, sind in Tab. 24 zusammengestellt. Der maximale Flüssigkeitsverlust lag bei 22 Gew.-%.

Da anzunehmen ist, dass sich die Elemententwicklung in Lösung entsprechend der Reaktion mit der gesättigten NaCl-Lösung verhält, wurde der Kaskadenversuch mit NaCl-Lösung (50 %-ig) nach der 6. Kaskade abgebrochen.

Tab. 24: Versuchparameter und -daten bei der Auslaugung von M2-4 mit NaCl-Lösung (50%-ig).

Kaskade	Kaskadendauer	Lösungsmasse	Feststoffmasse	Eluatmasse	feuchter Bodenkörper ⁺	Dichte des Eluates	Flüssigkeitsverlust ⁺
	[Tage]	[g]	[g]	[g]	[g]	g/cm ³	[Gew.-%]
1-1	2,79	299,85	99,53	323,00	76,38	1,2031	n.b.
1-2	2,79	300,99	101,00	311,50	90,49	1,203	n.b.
1-3	2,79	301,59	100,05	325,00	76,64	1,203	n.b.
2-1	3,79	323,00	107,70	257,60	173,10	1,2047	20,248
2-2	3,79	311,50	104,00	259,10	156,40	1,2047	16,822
2-3	3,79	325,00	108,30	265,10	168,20	1,2044	18,431
3-1	2,79	257,60	86,00	206,50	137,10	1,206	19,837
3-2	2,79	259,10	86,40	213,30	132,20	1,2058	17,677
3-3	2,79	265,10	88,00	212,80	140,30	1,206	19,728
4-1	3,69	206,50	68,80	169,90	105,40	1,2076	17,724
4-2	3,69	213,30	71,10	165,50	118,90	1,2075	22,410
4-3	3,69	212,80	70,90	170,60	113,10	1,2075	19,831
5-1	2,79	169,90	56,60	132,10	94,40	1,2091	22,248
5-2	2,79	165,50	55,20	137,50	83,20	1,2095	16,918
5-3	2,79	170,60	56,90	144,20	83,30	1,2089	15,475
6-1	5,87	132,10	44,00	105,60	70,50	1,2101	20,061
6-2	5,87	137,50	45,80	120,00	63,30	1,2108	12,727
6-3	5,87	144,20	48,10	119,80	72,50	1,2107	16,921

⁺ berechnete Werte

6.3.2 Eluatanalyse

Die aus dem Kaskadenversuch entnommenen Eluate wurden auf ihre Dichte, Lösungszusammensetzung und den pH-Wert hin untersucht. Man fand eine Zunahme der Dichte von 1,103 g/cm³ auf 1,2105 g/cm³ in der 6. Kaskade (Tab. 24, Abb. 33). Der im Versuch gemessene pH-Wert der Eluate lag bei ca. pH 10,0 (korrigiert ca. pH 10,4).

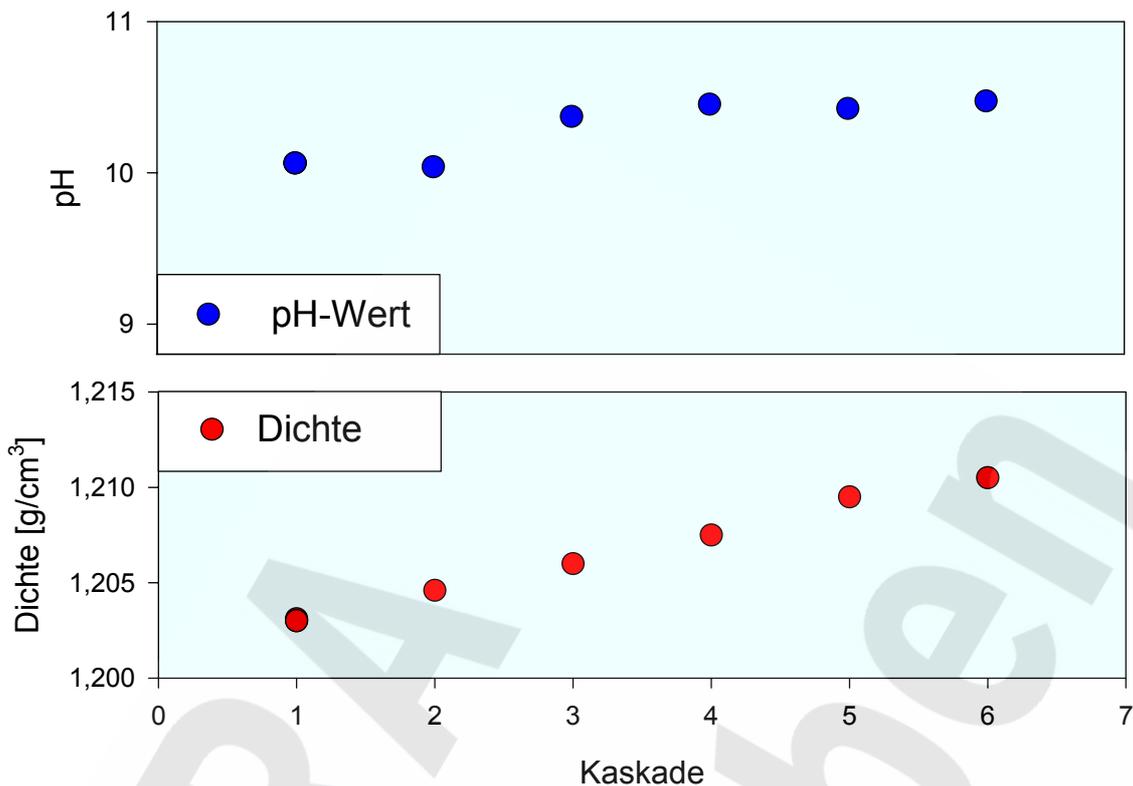


Abb. 33: Entwicklung der Dichten und des korrigierten pH-Wertes der Eluate bei der Auslaugung von Salzbeton mit NaCl-Lösung (50 %-ig).

Die Elementkonzentrationen von Na und Cl in den Eluaten des Kaskadenversuches bei der Auslaugung von Salzbeton mit NaCl-Lösung (50 %-ig) sind im oberen Teil der Abb. 34 dargestellt. Entsprechend der Auflösung des Salzzuschlages im Salzbeton ist für Cl eine Zunahme der Konzentration von 3,05 mol/kg H₂O auf 6,46 mol/kg H₂O in der 6. Kaskade gefunden worden. Die Konzentration von Na in Lösung stieg von 3,05 mol/kg H₂O auf 5,98 mol/kg H₂O in der ersten Kaskade, danach fiel sie wieder auf 5,55 mol/kg H₂O ab. Ebenso wie bei den Kaskadenversuchen mit gesättigter NaCl-Lösung wurde auch bei dieser Versuchsreihe eine große Streuung der Konzentrationen von Na und Cl beobachtet; die geochemische Modellierung zeigt in diesen Bereichen keine derartigen Schwankungen.

Im unteren Teil der Abb. 34 sind die Konzentrationen von K, Ca, Mg und SO₄ gegen die Kaskaden-Nr. aufgetragen. Die K-Konzentration stieg auf 0,46 mol/kg H₂O an. Ca und SO₄ sind in den Eluaten der Kaskaden mit Konzentrationen von 0,05 mol/kg H₂O detektiert worden. Auch bei dieser Versuchsreihe konnte Mg nicht in den Eluaten des Kaskadenversuches detektiert werden.

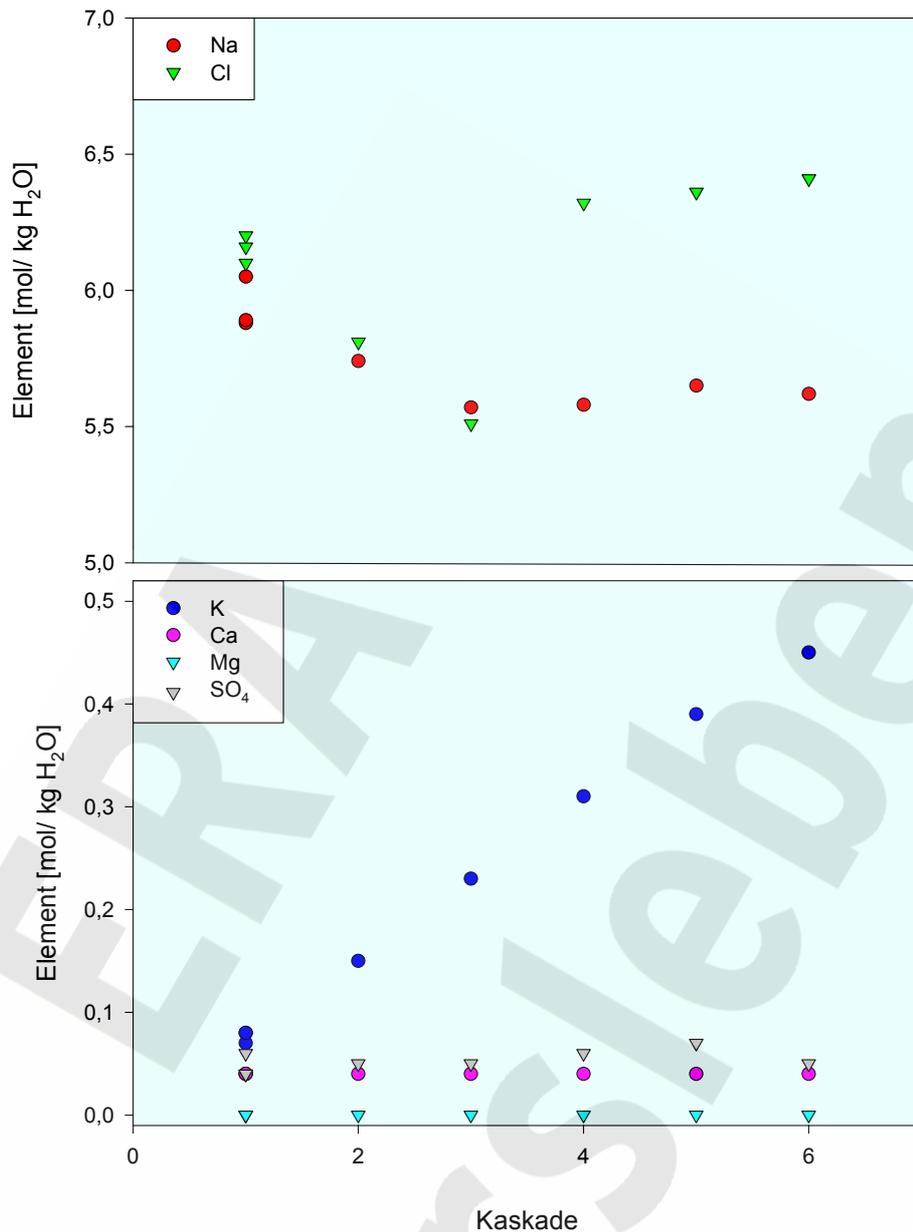


Abb. 34: Entwicklung der Hauptelementkonzentrationen Na, K, Ca, Mg, Cl und SO₄ in den Eluaten bei der Auslaugung von Salzbeton mit NaCl-Lösung (50 %-ig).

Vergleicht man die Werte für die Auslaugung von Salzbeton mit NaCl-Lösung (Kap. 6.2.4) mit denen der Auslaugung mit NaCl-Lösung (50 %-ig) findet man bereits bei den Untersuchungen nach der ersten Kaskade gute bis sehr gute Übereinstimmung der Elementkonzentrationen in Lösung. Bereits innerhalb der ersten Kaskade kommt es zur Aufsättigung der Lösung mit NaCl, so dass der weitere Reaktionsverlauf entsprechend der Reaktion mit gesättigter NaCl-Lösung beobachtet wird. Für Calcium und Sulfat wurden etwas andere Konzentrationen ermittelt.

6.3.3 Phasenanalyse der Bodenkörper

Entsprechend der Auslaugung mit gesättigter NaCl-Lösung findet man für halbgesättigte NaCl-Lösung ebenfalls die Mineralphasen Anhydrit, Gips, Halit, Quarz (geringfügig) und Friedelsches Salz. In der Tab. 25 sind die Mineralphasen aufgelistet und in der Abb. 35 dargestellt.

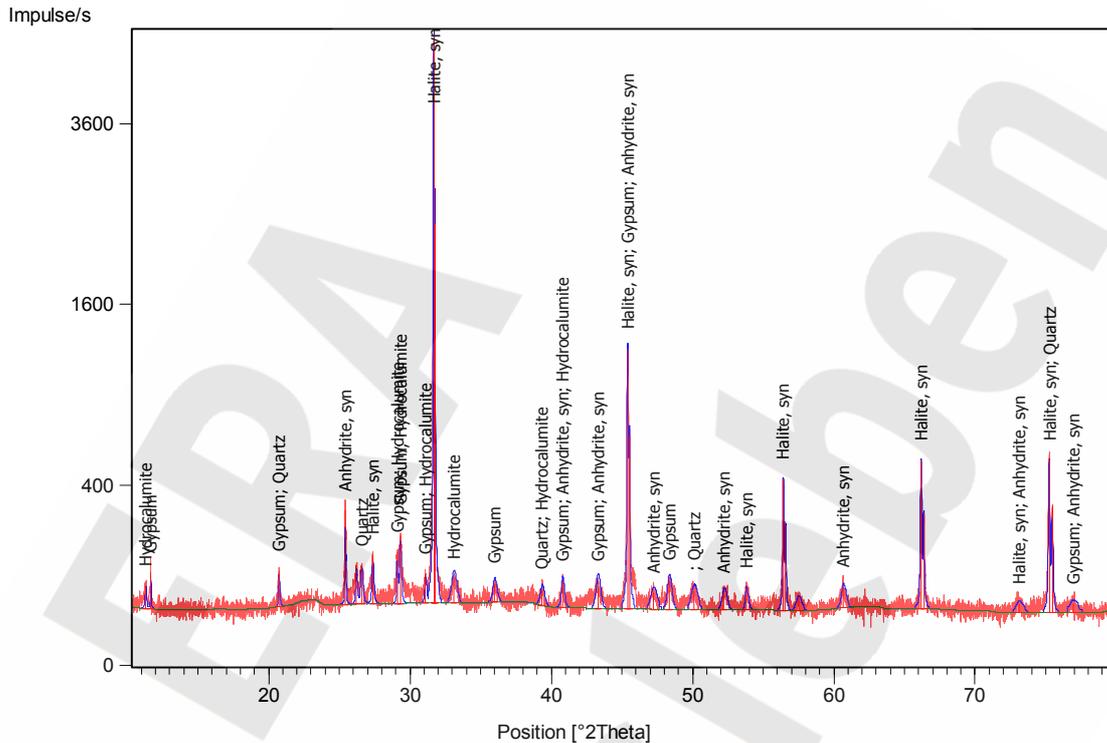


Abb. 35: Röntgendiffraktogramm eines Bodenkörpers (2. Kaskade) bei der Reaktion von Salzbeton mit NaCl-Lösung (50%-ig). Dargestellt sind die gemessenen (rot) und berechnete (blau) Reflexe (Röntgenreflexe der synthetisch hergestellten Feststoffe; syn) sowie der Untergrund (grün). Die Beschriftung erfolgt automatisch in englischer Sprache: Anhydrite = Anhydrit, Halite = Halit, Gypsum = Gips, Quartz = Quarz, Hydrocalumite = Friedelsches Salz.

Tab. 25: Mineralphasen des reagierten Salzbetons mit NaCl-Lösung(50%-ig) (2. Kaskade).

Substanz	Formel	JCPDS-Nummer
Anhydrit	CaSO ₄	37-1496
Gips	CaSO ₄ ·2H ₂ O	33-3110
Halit	NaCl	05-0628
Friedelsches Salz	3CaO Al ₂ O ₃ CaCl ₂ 10H ₂ O	19-2020
Quarz	SiO ₂	33-1161

6.3.4 Simulation des Kaskadenversuches am Salzbeton M2-4 mit halbgesättigter NaCl-Lösung mit EQ3/6

Eine gesonderte Darstellung der entsprechenden Simulationsergebnisse mit EQ3/6 erfolgt nicht, da sie bis auf die anfängliche Aufkonzentration der Lösung mit NaCl den Ergebnissen der Kaskadenversuche mit gesättigter NaCl-Lösung entsprechen.

6.3.5 Simulation des Kaskadenversuchs am Salzbeton M2-4 und NaCl-Lösung (halbgesättigt) mit Transreac, Vergleich mit EQ3/6

Die Abb. 36 zeigt die Entwicklung der Hauptelementkonzentrationen in den Eluaten aus dem Kaskadenversuch am Salzbeton M2-4 und NaCl-Lösung (halbgesättigt). Die Entwicklung der Konzentrationen in den Eluaten kann von Transreac gut prognostiziert werden. Während bei diesem Kaskadenversuch sowohl die Calcium- als auch die Sulfatkonzentration um 0,05 mol/kg Lösungsmittel liegen, traten bei dem Versuch mit gesättigter NaCl-Lösung experimentell deutlich andere Calcium- und Sulfatkonzentrationen auf, obwohl in diesem Fall bis auf eine anfängliche Aufsättigung der Lösung mit NaCl in etwa gleiche Konzentrationen zu erwarten sind. Wie bereits bei dem Versuch mit gesättigter NaCl-Lösung bemerkt, können die Abweichungen zwischen Experiment und Simulation bei diesen Ionen deshalb auch ihre Ursache in der Materialinhomogenität bzw. analytischen Unsicherheiten haben.

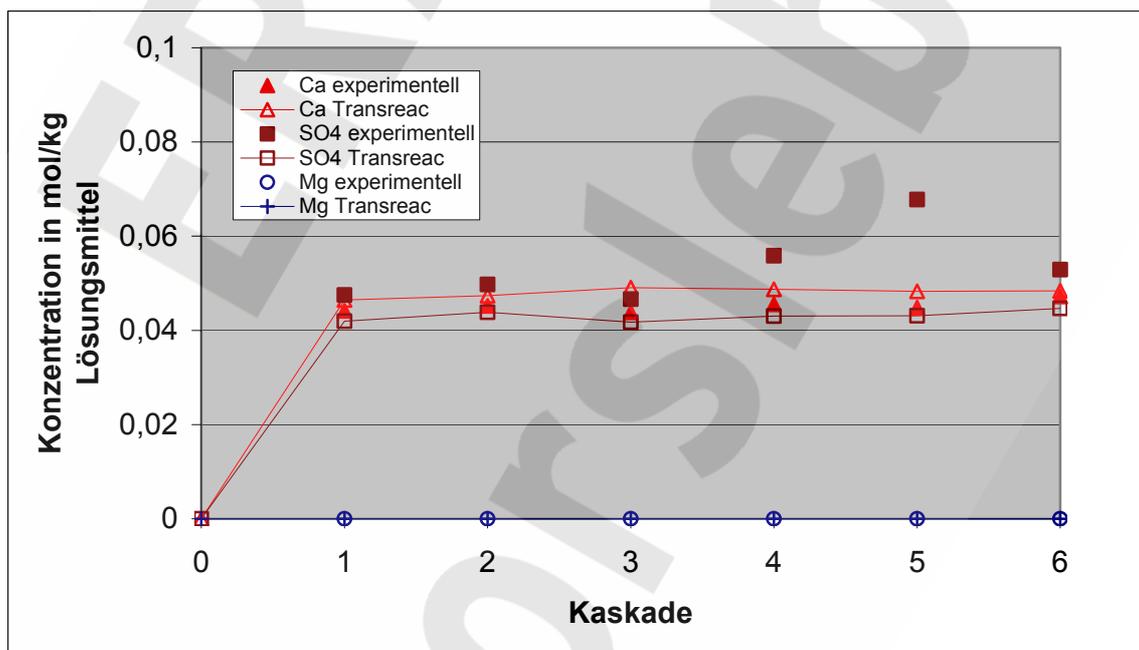
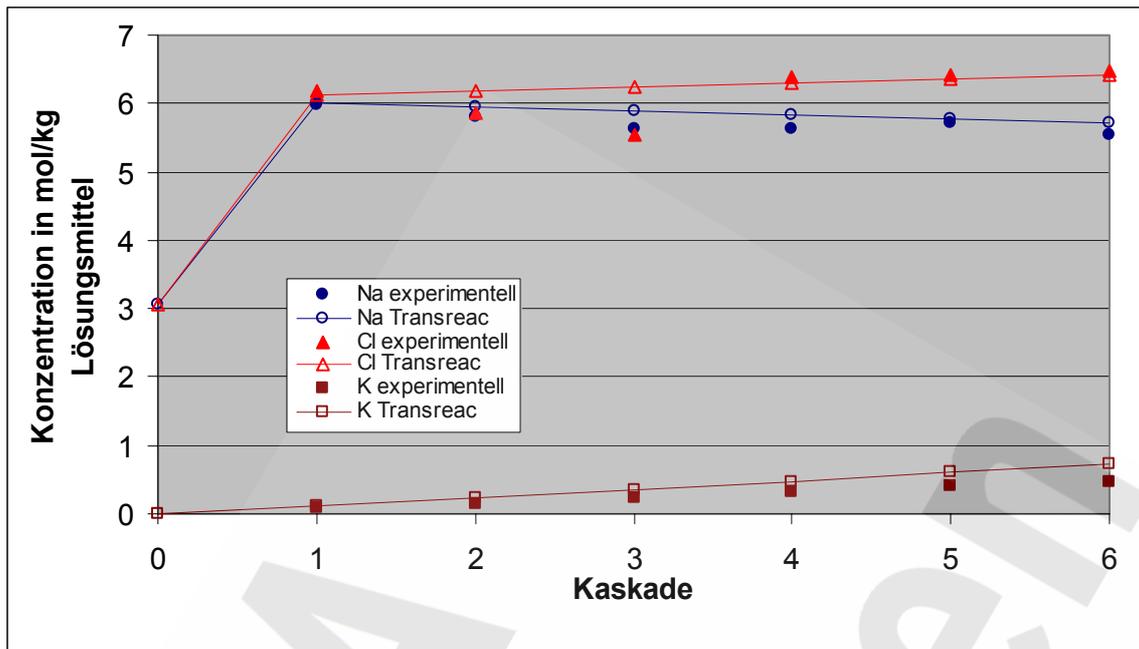


Abb. 36: Entwicklung der Hauptelementkonzentrationen in den Eluaten aus einem Kaskadenversuch am Salzbeton M2-4 und NaCl-Lösung (halbgesättigt), experimentelle und mit Transreac berechnete Ergebnisse.

Da eine EQ3/6 Modellierung nach der ersten Kaskade das gleiche Ergebnis wie bei dem Kaskadenversuch mit gesättigter NaCl-Lösung simulieren würde, weist die EQ3/6 Modellierung in diesem Fall größere Abweichungen zu den experimentellen Werten auf als die Transreac-Modellierung. Die berechnete Sulfatkonzentration würde bei Kaska-

de 6 zu hoch liegen, die Calciumkonzentration zu niedrig (SO_4^{2-} ca. 0,18 mol/kg Lösungsmittel, Ca^{2+} ca. 0,02 mol/kg Lösungsmittel).

ERA
Morsleben

7 Durchströmungsversuche am Salzbeton M2-4 und deren Simulation mit Transreac

Die Durchströmungsversuche wurden aufgrund der experimentell notwendigen Permeabilität nicht mit dem Salzbeton M2 sondern mit einer durchlässigeren Rezepturvariante M2-4 durchgeführt. Sie wurden mit dem Simulationsverfahren Transreac unter Verwendung des beschriebenen thermodynamischen Eingangsdatensatzes nachgerechnet und auf mögliche Abweichungen zwischen Simulation und Laborexperiment untersucht. Die Durchströmung erfolgte mit den drei Lösungen IP21, NaCl 100 % und NaCl 50 %. Bei Versuchen mit einmaliger Durchströmung wurde jede Probe bis zum Durchtritt von ca. 50 ml Lösung durchströmt. Danach wurden die Proben versiegelt und gelagert. Ziel der Versuche war der einmalige Austausch der Porenlösung und die Untersuchung der dadurch hervorgerufenen Reaktionen und dadurch bedingte Veränderungen der Permeabilität. Im Folgenden werden die Begriffe Austauschrate und Porenvolumenaustauschzahl (PAZ) verwendet. Sie sind auf gleiche Weise wie folgt definiert:

Die Porenvolumenaustauschzahl bzw. die Austauschrate ist definiert über das durch die Probe hindurch geströmte Volumen des Lösungsmittels (Wasser), bezogen auf das Porenvolumen der unkorrodierten Probe. Im speziellen Fall der Durchströmungsversuche beträgt sie für den Durchtritt von 50 ml Lösung eins, entsprechend einmaligem Austausch des Porenvolumens. Für jede weitere 50 ml durchströmte Lösung wird sie um eins erhöht.

Während in den experimentellen Untersuchungen mit Reaktionszeiten von 50, 100 und 150 Tagen auch kinetische Effekte beobachtet werden können, ist dies in den rechnerischen Simulationen ohne Kenntnis der entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten nicht möglich, d. h. die Simulationen liefern einen Phasenbestand, der sich bei unendlich schnellen Reaktionen einstellen würde. Die Simulationen wurden deshalb nur über den Zeitraum geführt, indem wie in den Laborversuchen ein Durchtritt von 50 ml Lösung durch die Proben erzielt wurde.

Ergänzt wurden die Versuche mit einmaligem Austausch der Porenlösung durch Mehrfachdurchströmungsversuche. Bei den Untersuchungen zur Mehrfachdurchströmung wurden die Proben kontinuierlich durchströmt. Mit dem über diese Simulationen über-

prüften Rechenprogramm Transreac wurden anschließend Langzeitsimulationen durchgeführt.

Die meisten Eingangsparameter der Simulationsberechnungen wurden bereits aufgeführt. Die weiteren, speziell für die Simulation der von der GRS durchgeführten Durchströmungsversuche notwendigen Eingangsparameter sind in der Tab. 26 zusammengefasst.

Tab. 26: Spezielle Eingangsparameter der Simulationsberechnungen der von der GRS durchgeführten Durchströmungsversuche

Parameter	Wert
Temperatur	27,5 Grad Celsius gleich 300,65 K
Druckrandbedingungen	Bei einmaliger Durchströmung 1 bar Druckunterschied zwischen den Enden der Proben. Bei Mehrfachdurchströmung höhere Druckunterschiede.
Länge der Proben	10 cm
Anzahl der Ortselemente	10 Festkörperelemente von je 1 cm Dicke und 2 Flüssigkeitselemente von je 1 cm Dicke zur Festlegung der Randbedingungen, eindimensionale Berechnung
Ende der Druckbeaufschlagung	Nach Durchtritt von 50 ml Lösung bzw. nach Erzielen der entsprechenden Mehrfachdurchströmung
Anfangsfeuchte in den Proben	100 % r. F. (feuchtegesättigt)

Die chemische Zusammensetzung der einströmenden Lösung wurde konstant gesetzt.

7.1 Einfachdurchströmungsversuche am Salzbeton M2-4 und Simulation mit Transreac

Nach der Permeabilitätsbestimmung der 28 Tage ausgehärteten Proben wurde weitere Lösung durch die Probekörper gepresst, so dass insgesamt 50 ml der IP21-, halbge-

sättigten NaCl- oder gesättigten NaCl-Lösung die Probekörper durchströmten. Nach erfolgter Durchströmung wurden die Stirnflächen der Probekörper mit Wachs versiegelt und die Proben für die entsprechenden Korrosionszeiten von 50, 100 und 150 Tagen stehengelassen. An den reagierten Proben wurden wiederum Permeabilitätsmessungen durchgeführt, um die Veränderungen der hydraulischen Eigenschaften nach erfolgter Reaktion zu beobachten. Zusätzlich zur Permeabilität wurden die Porenradienverteilung und die Gesamtporosität mittels Quecksilberdruckporosimetrie bestimmt sowie die chemische Zusammensetzung der Porenlösung und die Veränderung des Mineralphasenbestandes mittels RDA ermittelt.

7.1.1 Porosität des einfachdurchströmten Salzbetons M2-4

Anfänglich wurden zur Vorbereitung auf die quecksilberdruckporosimetrische Untersuchung auch an den korrodierten Proben sowohl eine Trocknung über LiCl (12 % r.F.) als auch eine Trocknung im Vakuum ausgeführt. Nachdem jedoch gezeigt werden konnte, dass die Standardtrocknung im Vakuum für die hier durchgeführten Versuche optimal ist, wurde nur noch diese Trocknungsprozedur angewandt. Es konnte von einer durchschnittlichen Porosität des unkorrodierten Salzbetons M2-4 von $23,06 \pm 0,5$ Vol.-% und einer Trockenrohddichte von $1,63 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$ (Trocknung im Vakuum) ausgegangen werden (s. Kap. 5.1.1). Im Folgenden werden zunächst die Unterschiede der Porosität und Trockenrohddichte im zeitlichen Verlauf und anschließend im Ein- und Ausströmbereich dokumentiert.

7.1.1.1 Veränderungen im zeitlichen Verlauf

Die folgende Tab. 27 gibt einen Überblick über die zeitliche Veränderung der Porosität, Trockenrohddichte und Porositätsverteilung in der Probenmitte nach den verschiedenen Reaktionszeiträumen und einmaliger Durchströmung mit den Lösungen.

Die folgenden Abbildungen Abb. 37 bis Abb. 42 zeigen die entsprechenden Porenradienverteilungen und Porensammenkurven der durchströmten Proben.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen. Keine Lösung führte nach einmaligem Austausch der Porenlösung zu einer wesentlichen Vergrößerung der Porosität im mittleren Bereich der Proben. Die Durchströmung mit IP21-Lösung führte im Gegenteil zu einer verringerten Porosität. Zeitabhängige Effekte im Hinblick auf die Porosität

sind mit Ausnahme der NaCl-Durchströmung nach 150 Tagen nicht zu erkennen. Dabei kann es sich allerdings um einen Ausreißer handeln. Bei allen drei Lösungen kann man in Probenmitte einen Abbau des Maximums der Porenradien bei 2 µm sowie eine Verschiebung zu geringeren Radien hin erkennen. Im Falle der Durchströmung mit IP21- und gesättigter NaCl-Lösung scheint sich dieser Effekt mit fortschreitender Reaktionsdauer zu verstärken.

Tab. 27: Zeitliche Veränderung der Porositätskennwerte des Salzbetons M2-4 aus den Durchströmungsexperimenten an Position 4 (Mitte) der Prüfkörper.

	Porosität	Dichte	Anteil der Porosität im Porenradienbereich [%]			
			< 0,01 µm	0,01- 0,1 µm	0,1-1 µm	> 1 µm
	[%]	[g/cm ³]				
unkorrodierter M2-4	23,1	1,63	14	31	27	28
IP 21						
50 Tage	19,9	1,74	11	21	39	29
100 Tage	19,2	1,73	13	30	39	18
150 Tage	20,2	1,74	13	33	39	15
NaCl, ges.						
50 Tage	24,6	1,64	15	33	36	16
100 Tage	23,0	1,66	16	40	35	9
150 Tage	17,7	1,73	10	31	45	14
NaCl, 50 %ig						
50 Tage	23,9	1,64	16	32	34	18
100 Tage	24,4	1,62	14	39	36	11
150 Tage	23,3	1,65	15	39	34	12

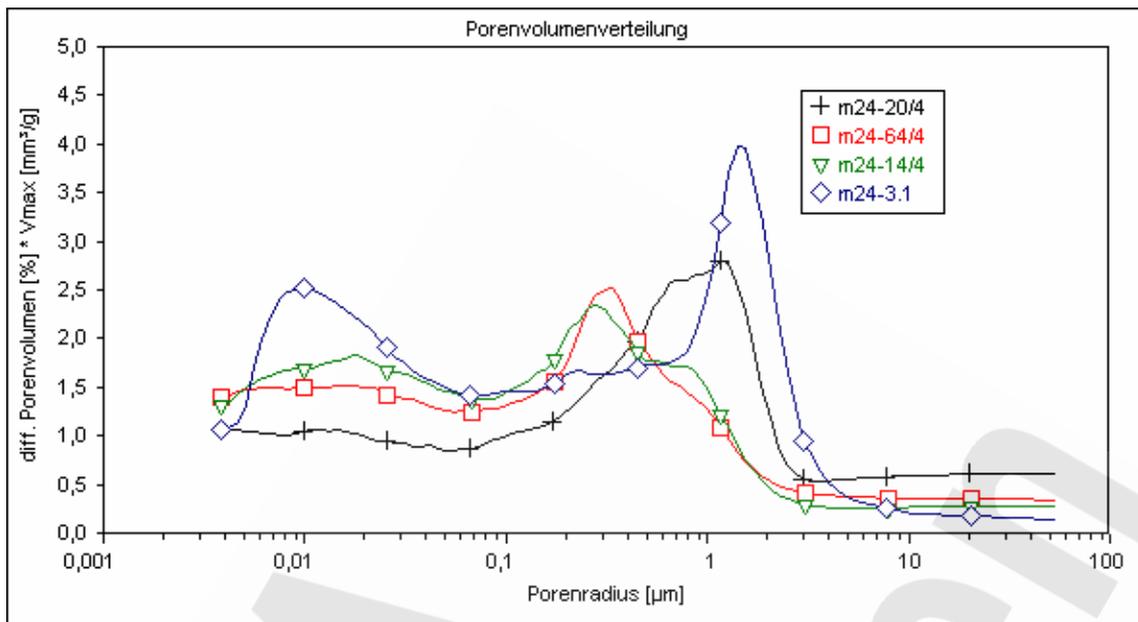


Abb. 37: Porenvolumenverteilung des korrodierten Salzbetons M2-4 nach Durchströmung mit IP 21-Lösung nach 50- (Probe 20), 100- (Probe 64) und 150-tägiger Reaktionszeit (Probe 14) nach Trocknung im Vakuum im Vergleich zur unkorrodierten Probe 3.1. Untersucht wurde die Probenmitte.

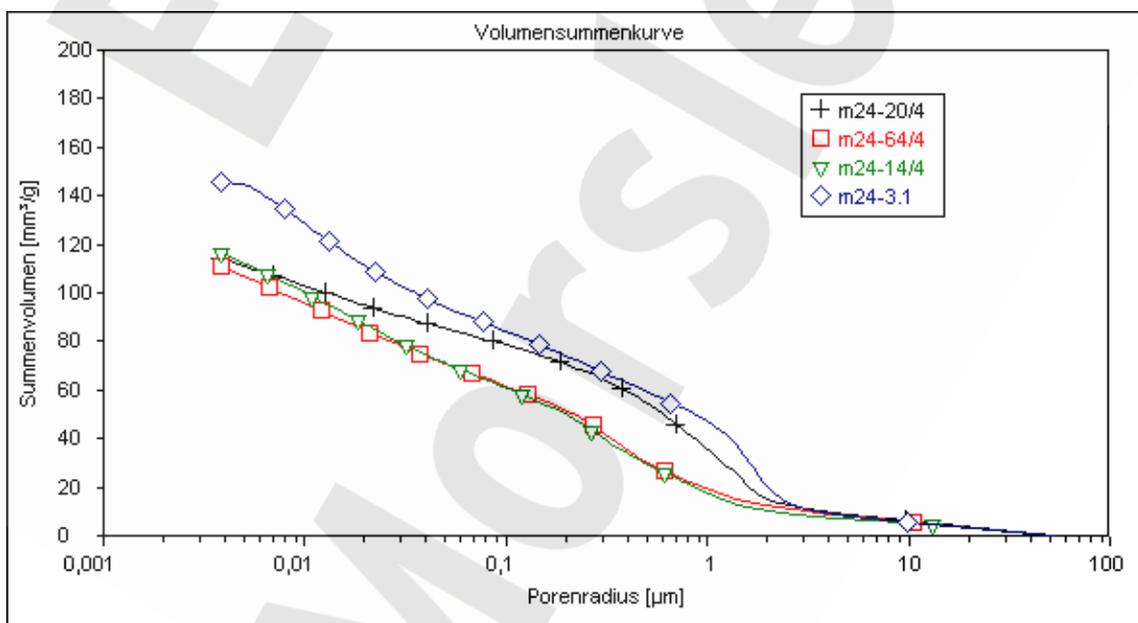


Abb. 38: Summenporenkurve des korrodierten Salzbetons M2-4 nach Durchströmung mit IP 21-Lösung nach 50- (Probe 20), 100- (Probe 64) und 150-tägiger Reaktionszeit (Probe 14) nach Trocknung im Vakuum im Vergleich zur unkorrodierten Probe 3.1. Untersucht wurde die Probenmitte.

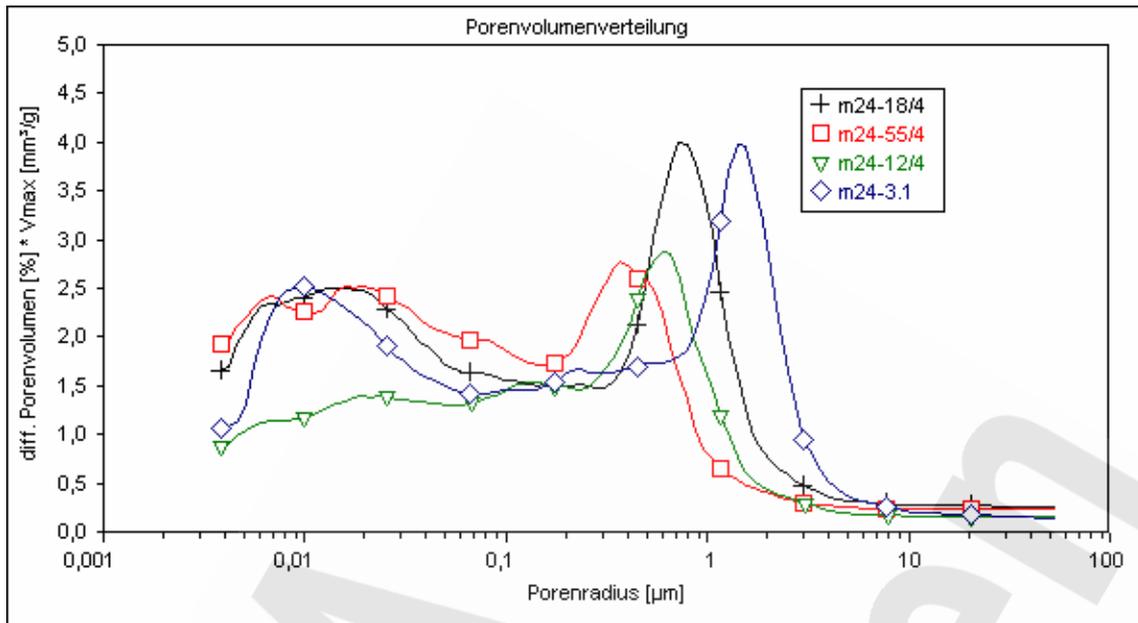


Abb. 39: Porenvolumenverteilung des korrodierten Salzbetons M2-4 nach Durchströmung mit gesättigter NaCl-Lösung nach 50- (Probe 18), 100- (Probe 55) und 150-tägiger Reaktionszeit (Probe 12) nach Trocknung im Vakuum im Vergleich zur unkorrodierten Probe 3.1. Untersucht wurde die Probenmitte.

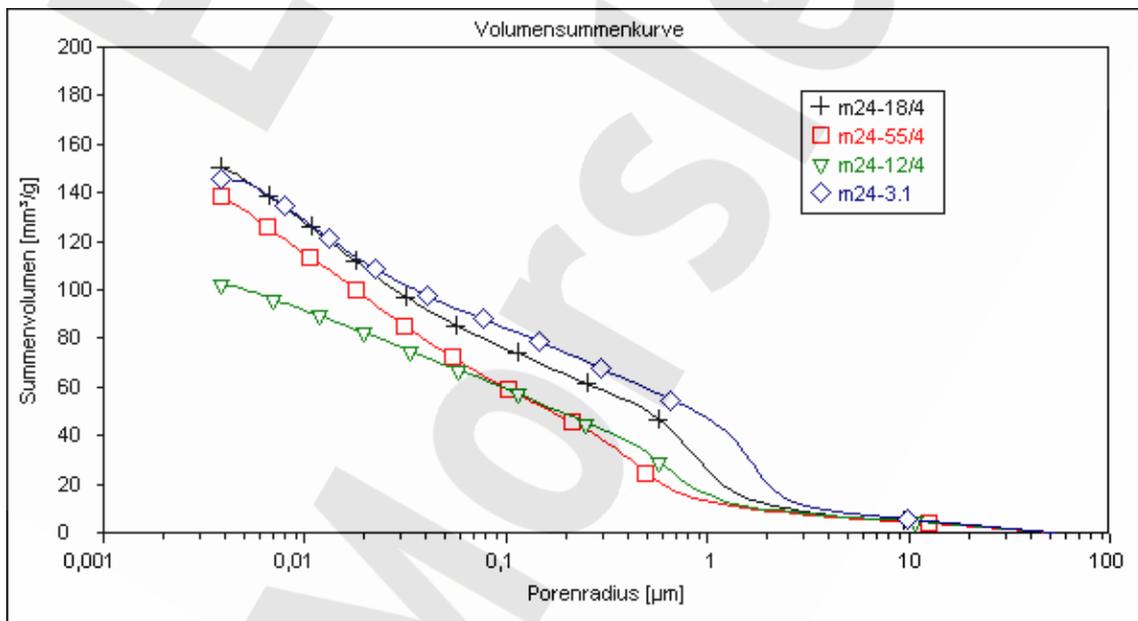


Abb. 40: Summenporenkurve des korrodierten Salzbetons M2-4 nach Durchströmung mit gesättigter NaCl-Lösung nach 50- (Probe 18), 100- (Probe 55) und 150-tägiger Reaktionszeit (Probe 12) nach Trocknung im Vakuum im Vergleich zur unkorrodierten Probe 3.1. Untersucht wurde die Probenmitte.

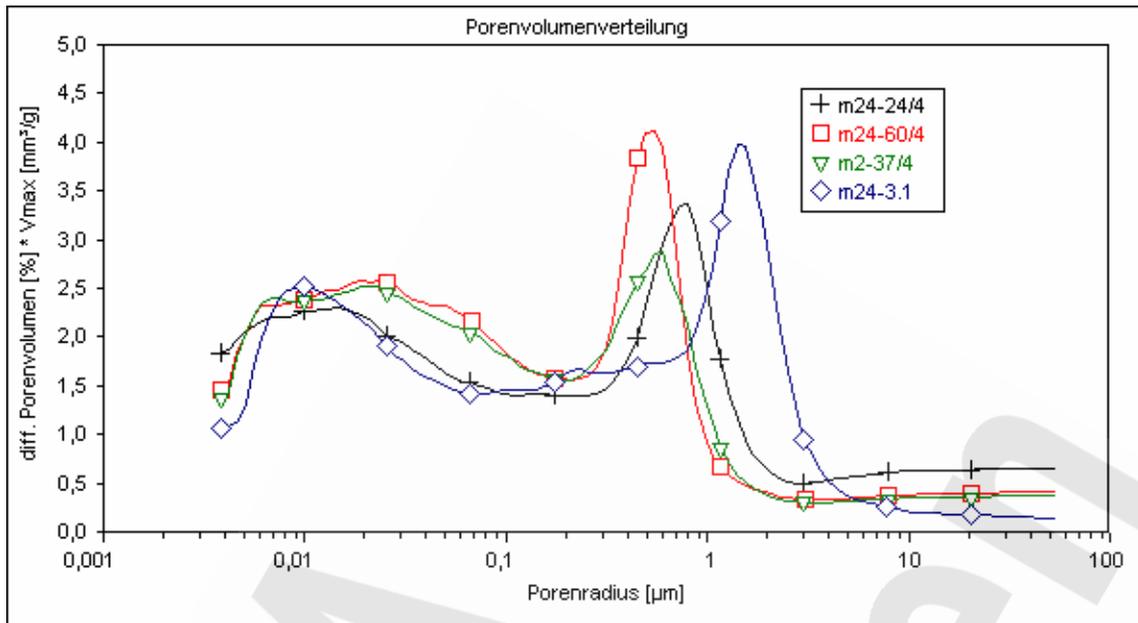


Abb. 41: Porenvolumenverteilung des korrodierten Salzbetons M2-4 nach Durchströmung mit halbgesättigter NaCl-Lösung nach 50- (Probe 24), 100- (Probe 60) und 150-tägiger Reaktionszeit (Probe 37) nach Trocknung im Vakuum im Vergleich zur unkorrodierten Probe 3.1. Untersucht wurde die Probenmitte.

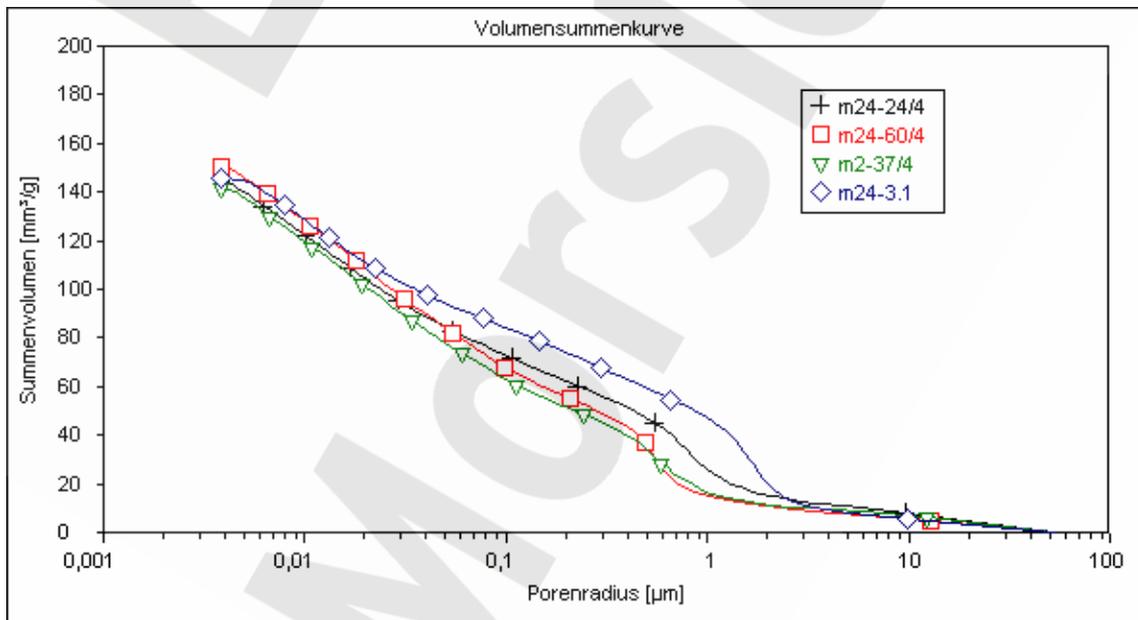


Abb. 42: Summenporenkurve des korrodierten Salzbetons M2-4 nach Durchströmung mit halbgesättigter NaCl-Lösung nach 50- (Probe 24), 100- (Probe 60) und 150-tägiger Reaktionszeit (Probe 37) nach Trocknung im Vakuum im Vergleich zur unkorrodierten Probe 3.1. Untersucht wurde die Probenmitte.

7.1.1.2 Unterschiede über die Probenlänge

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Porosität, Trockenrohddichte und Porositätsverteilung der korrodierten Salzbetonproben nach 150 Tagen Reaktionszeit als Funktion der Position in der durchströmten Probe.

Tab. 28: Porositätskennwerte von M2-4 aus den Durchströmungsexperimenten an den Positionen 2, 4 und 7 der Prüfkörper in Richtung der Durchströmung nach 150 Tagen Korrosion. Position 2 liegt 1 cm hinter dem Einströmbe- reich, Position 4 in der Probenmitte und Position 7 in 1 cm Entfernung zum Ausströmbereich der Proben.

	Porosität	Dichte	Anteil der Porosität im Porenradienbe- reich [%]			
			< 0,01 µm	0,01- 0,1 µm	0,1-1 µm	> 1 µm
	[%]	[g/cm ³]				
unkorrodiertes M2-4	23,1	1,62	14	31	27	28
IP 21						
Position 2	18,6	1,77	15	36	37	12
Position 4	20,2	1,74	13	33	39	15
Position 7	19,5	1,74	14	37	38	11
NaCl, gesättigt						
Position 2	19,7	1,71	10	38	44	8
Position 4	17,7	1,73	10	31	45	14
Position 7	20,7	1,69	13	36	38	13
NaCl, 50 %-ig						
Position 2	22,9	1,64	14	37	35	14
Position 4	23,3	1,65	15	39	34	12
Position 7	23,2	1,66	14	42	35	9

Untersucht wurden Proben aus ca. 1 cm Entfernung zum Ein- und Ausströmbereich sowie aus der Probenmitte. Die Porenradienverteilungen sind in den Abb. 43 bis Abb. 48 zusammengefasst.

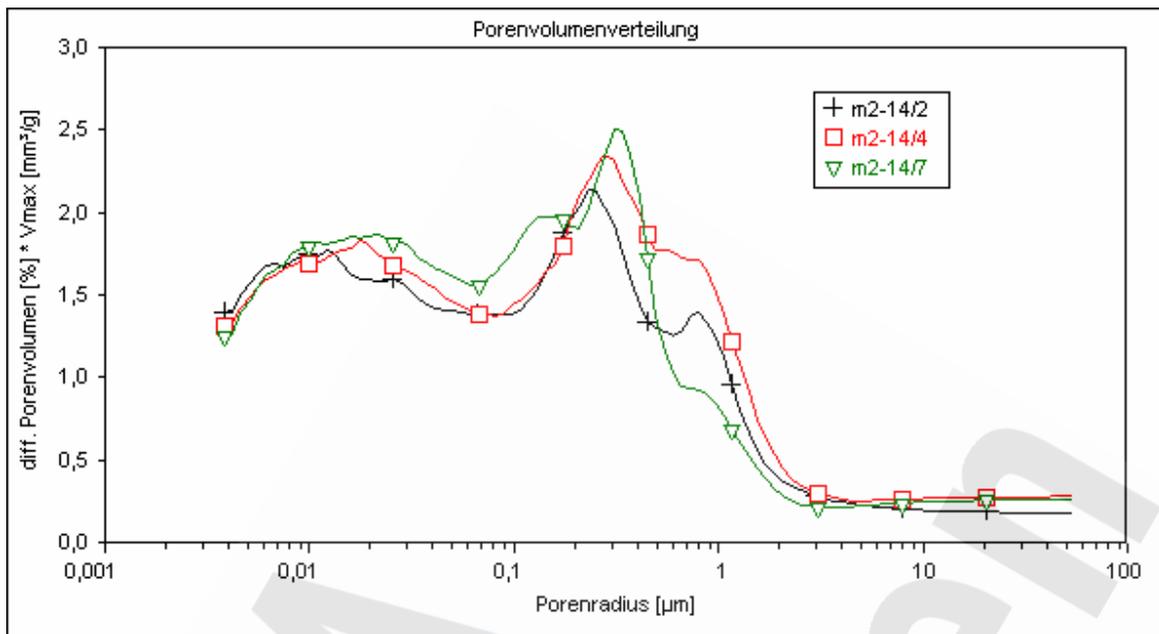


Abb. 43: Porenvolumenverteilung des korrodierten Salzbetons M2-4 nach Durchströmung mit IP 21 nach 150 Tagen. Position 2 liegt 1 cm hinter dem Einströmbereich, Position 4 in der Probenmitte und Position 7 in 1 cm Entfernung zum Ausströmbereich der Proben.

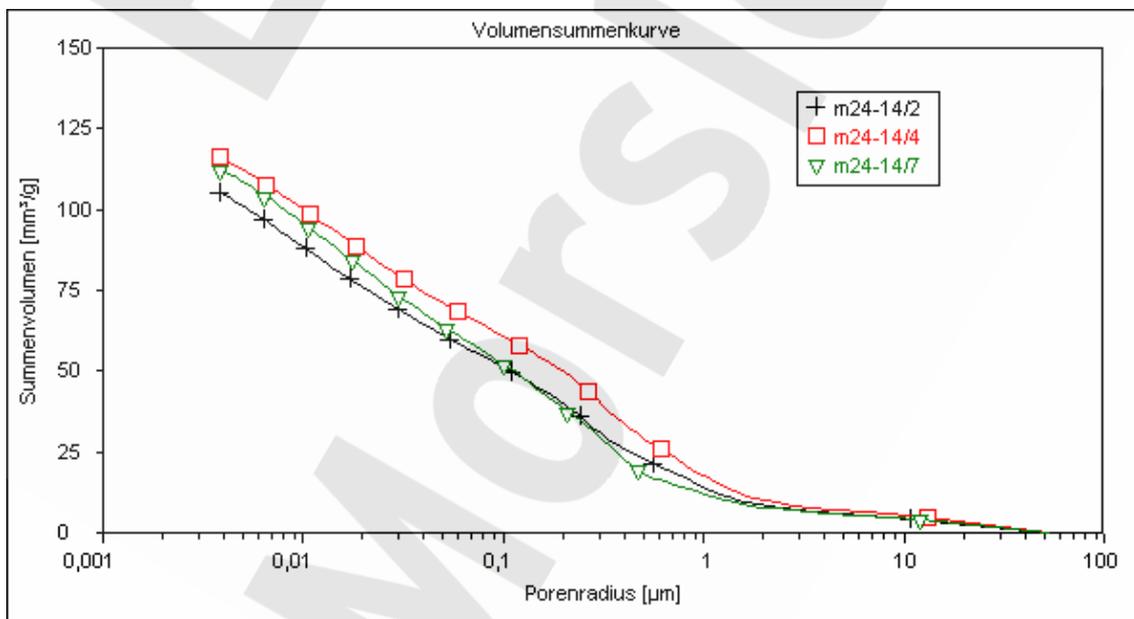


Abb. 44: Summenporenkurve des korrodierten Salzbetons M2-4 nach Durchströmung mit IP 21 nach 150 Tagen. Position 2 liegt 1 cm hinter dem Einströmbereich, Position 4 in der Probenmitte und Position 7 in 1 cm Entfernung zum Ausströmbereich der Proben.

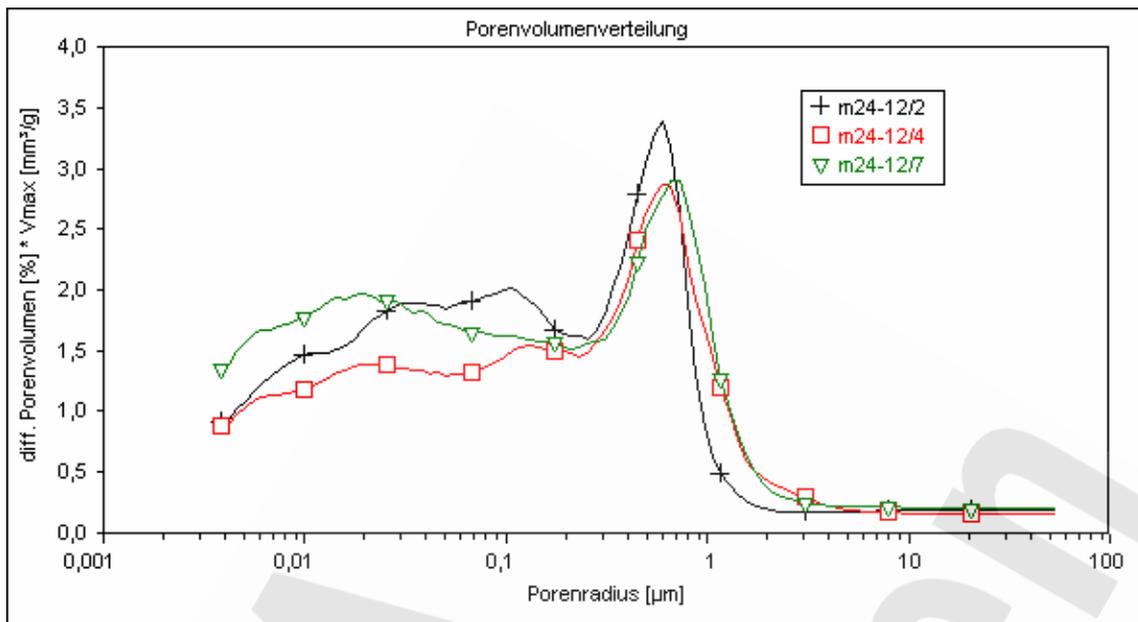


Abb. 45: Porenvolumenverteilung des korrodierten Salzbetons M2-4 nach Durchströmung mit ges. NaCl-Lösung nach 150 Tagen. Position 2 liegt 1 cm hinter dem Einströmbereich, Position 4 in der Probenmitte und Position 7 in 1 cm Entfernung zum Ausströmbereich der Proben.

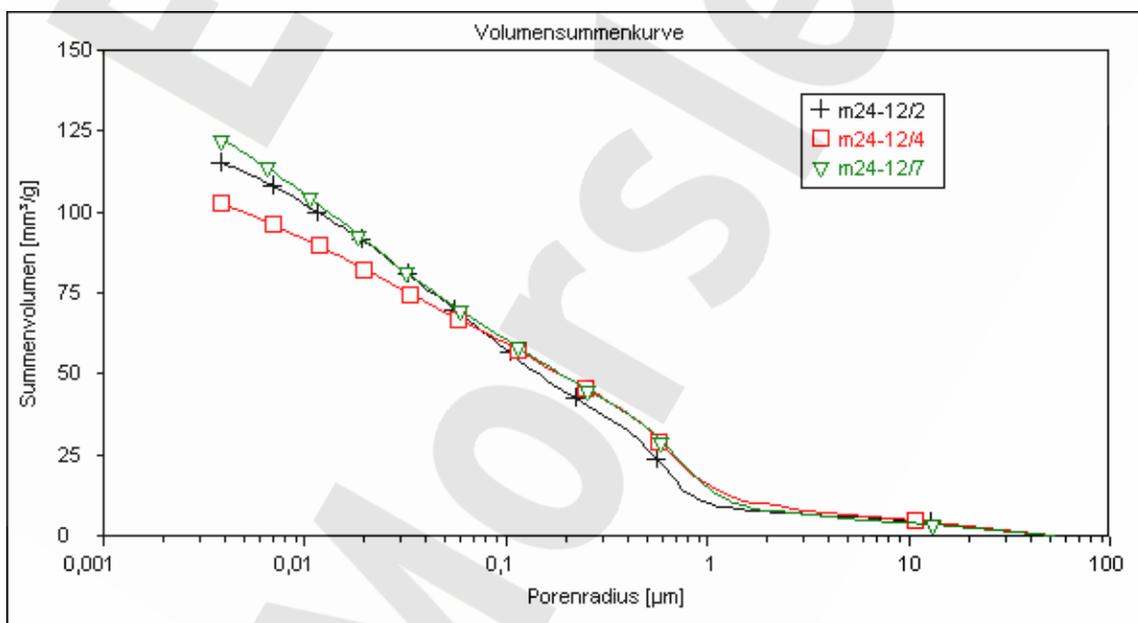


Abb. 46: Summenporenkurve des korrodierten Salzbetons M2-4 nach Durchströmung mit ges. NaCl-Lösung nach 150 Tagen. Position 2 liegt 1 cm hinter dem Einströmbereich, Position 4 in der Probenmitte und Position 7 in 1 cm Entfernung zum Ausströmbereich der Proben.

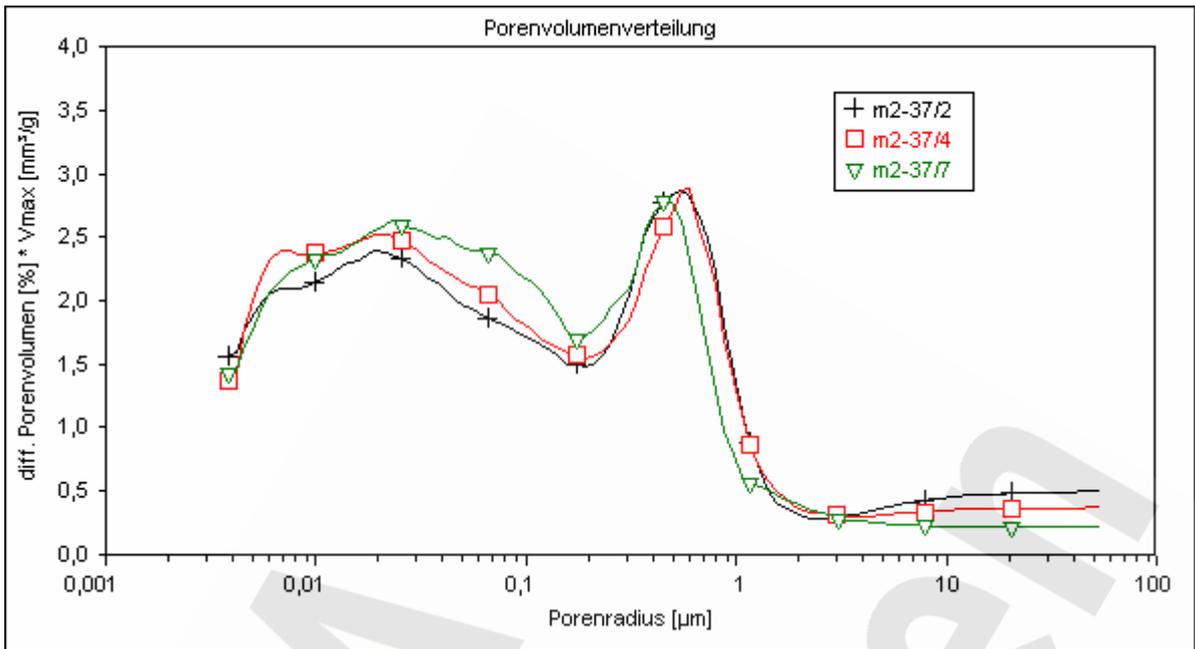


Abb. 47: Porenvolumenverteilung des korrodierten Salzbetons M2-4 nach Durchströmung mit 50 %-iger NaCl-Lösung nach 150 Tagen. Position 2 liegt 1 cm hinter dem Einströmbereich, Position 4 in der Probenmitte und Position 7 in 1 cm Entfernung zum Ausströmbereich der Proben.

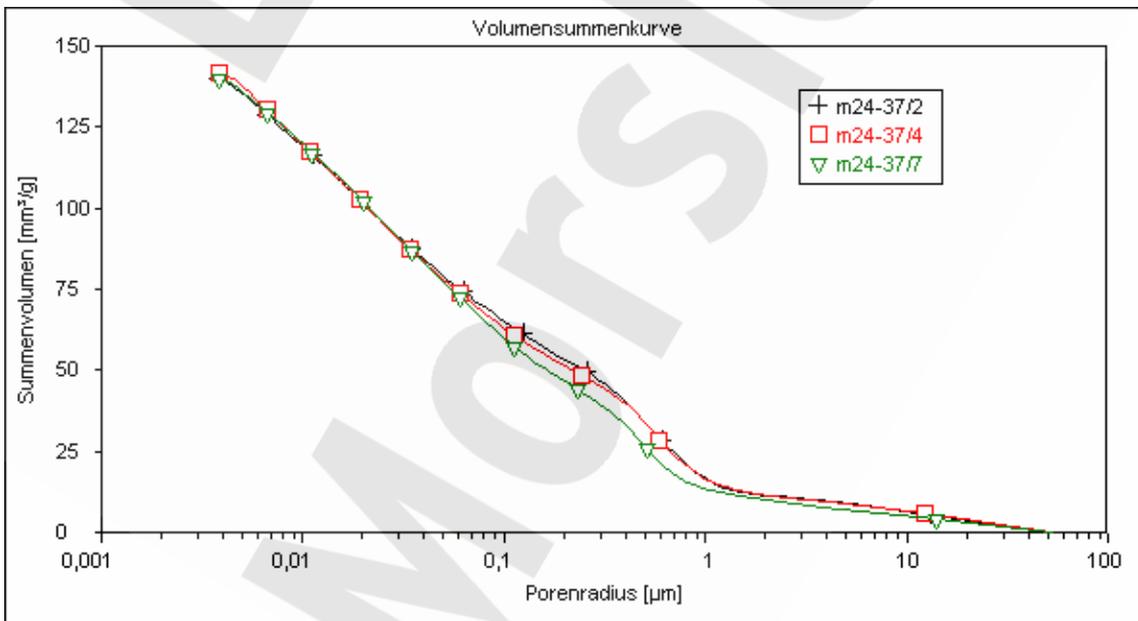


Abb. 48: Summenporenkurve des korrodierten Salzbetons M2-4 nach Durchströmung mit 50 %-iger NaCl-Lösung nach 150 Tagen. Position 2 liegt 1 cm hinter dem Einströmbereich, Position 4 in der Probenmitte und Position 7 in 1 cm Entfernung zum Ausströmbereich der Proben.

Eine Auswertung der Daten und Graphiken ergibt folgendes Ergebnis. In keinem Falle waren systematisch interpretierbare oder signifikante Unterschiede zwischen den verschiedenen Probenbereichen erkennbar.

7.1.1.3 Interpretation im Hinblick auf die Durchlässigkeit

Die Veränderungen der Porosität und Porenradienverteilung des Salzbetons M2-4 lassen bei einmaligem Austausch der Porenlösung im Falle der Durchströmung mit IP21- und gesättigter NaCl-Lösung eine Abnahme der Permeabilität erwarten. Die Gesamtporosität nimmt in diesen Fällen ab und die Porenradienverteilung verändert sich nicht negativ im Hinblick auf die Durchlässigkeit. Im Falle der halbgesättigten NaCl-Lösung ist eine gleich bleibende oder leicht zunehmende Durchlässigkeit aufgrund der zunehmenden Gesamtporosität zu erwarten. Die Verteilung der Poren verändert sich auch in diesem Fall im Hinblick auf die Durchlässigkeit nicht negativ. Es muss jedoch betont werden, dass keine Proben direkt aus dem Einströmbereich untersucht wurden. Im Falle der halbgesättigten NaCl-Lösung wird hier sicherlich eine deutlich erhöhte Porosität auftreten. Im Falle einmaliger Durchströmung wirkt sich dieser Effekt aber nach den vorliegenden Ergebnissen noch nicht entscheidend auf die Gesamtprobe aus.

7.1.2 Phasenanalyse

Es wurden Röntgenphasenanalysen des Einströmbereichs des 50 Tage korrodierten Salzbetons M2-4 im Kontakt mit zu NaCl-, NaCl 50%-ig- und IP21-Lösung durchgeführt. Während im Kontakt mit den NaCl-Lösungen keine wesentliche Veränderung des Phasenbestandes beobachtet werden konnte (Halit, Anhydrit, Gips und Friedelsches Salz) wurde im Einströmbereich der IP21-Lösung Gips und Sylvit neu gebildet. Elektronenmikroskopisch konnte bei Durchströmung mit IP-21-Lösung in Probenmitte die Neubildung einer Mg-, Cl- und O-haltigen Phase mit plattigem Habitus beobachtet werden. In Probenmitte war jedoch noch C-S-H-Phase vorhanden, die wie beim unkorrodierten Material mit einem NaCl-Film überzogen war. Syngenit war nach Durchströmung mit allen drei Lösungen nicht mehr nachweisbar.

Die Abbildungen 49, 50 und 51 zeigen die entsprechenden Röntgendiffraktogramme.

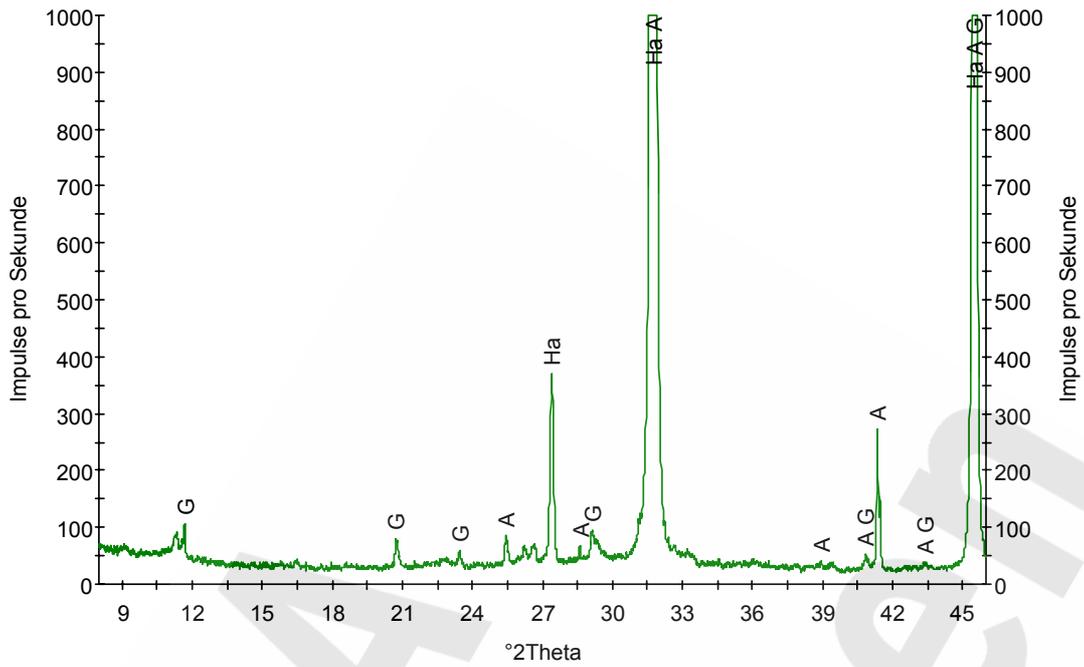


Abb. 49: Röntgendiffraktogramm des 50 Tage mit NaCl-Lösung korrodierten Salzbetons M2-4 (Einströmbereich), G – Gips, Ha – Halit, A – Anhydrit.

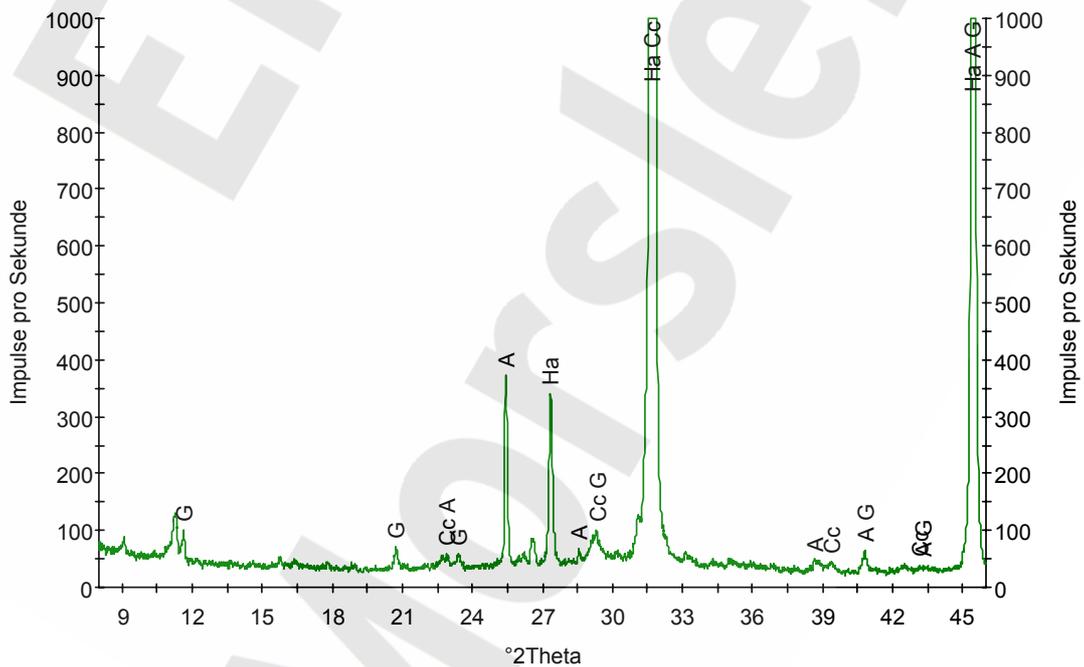


Abb. 50: Röntgendiffraktogramm des 50 Tage mit NaCl 50%-ig Lösung korrodierten Salzbetons M2-4 (Einströmbereich), G – Gips, Ha – Halit, A – Anhydrit, Cc – Calcit.

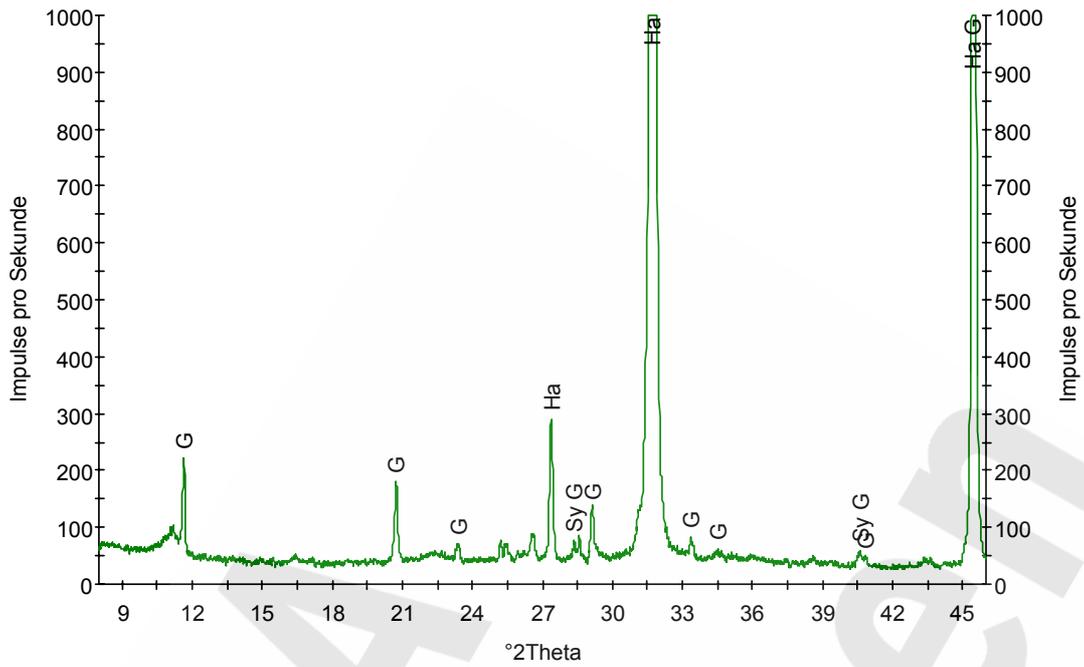


Abb. 51: Röntgendiffraktogramm des 50 Tage mit IP21-Lösung korrodierten Salzbetons M2-4 (Einströmbereich), G – Gips, Ha – Halit, Sy – Sylvin.

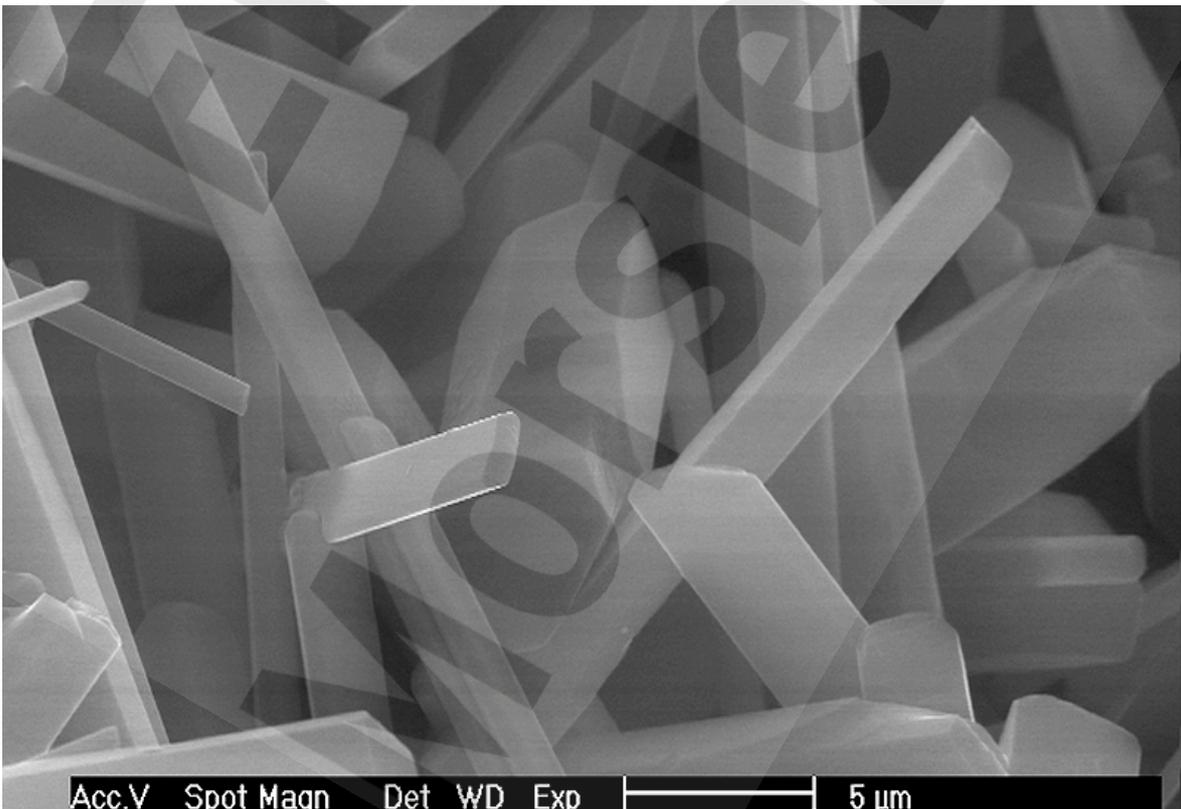


Abb. 52: Elektronenmikroskopische Aufnahme des mit IP21-Lösung korrodierten Salzbetons M2-4. Zu erkennen sind Gipskristalle im Porenraum.

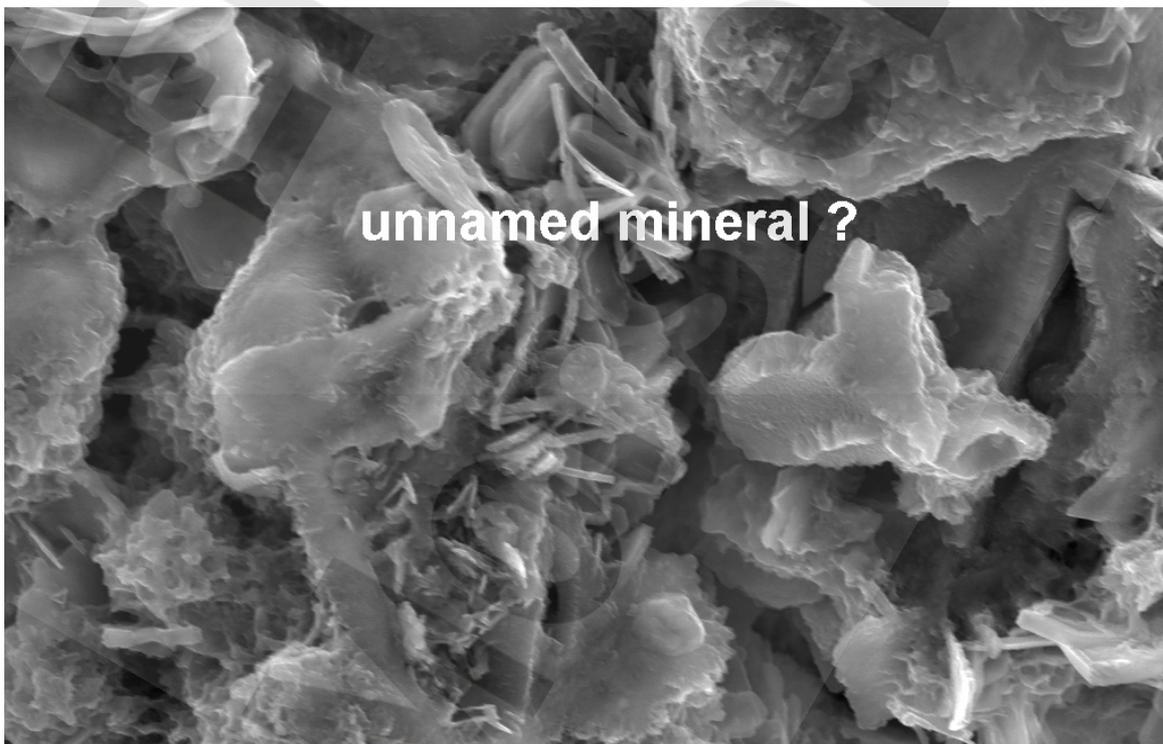
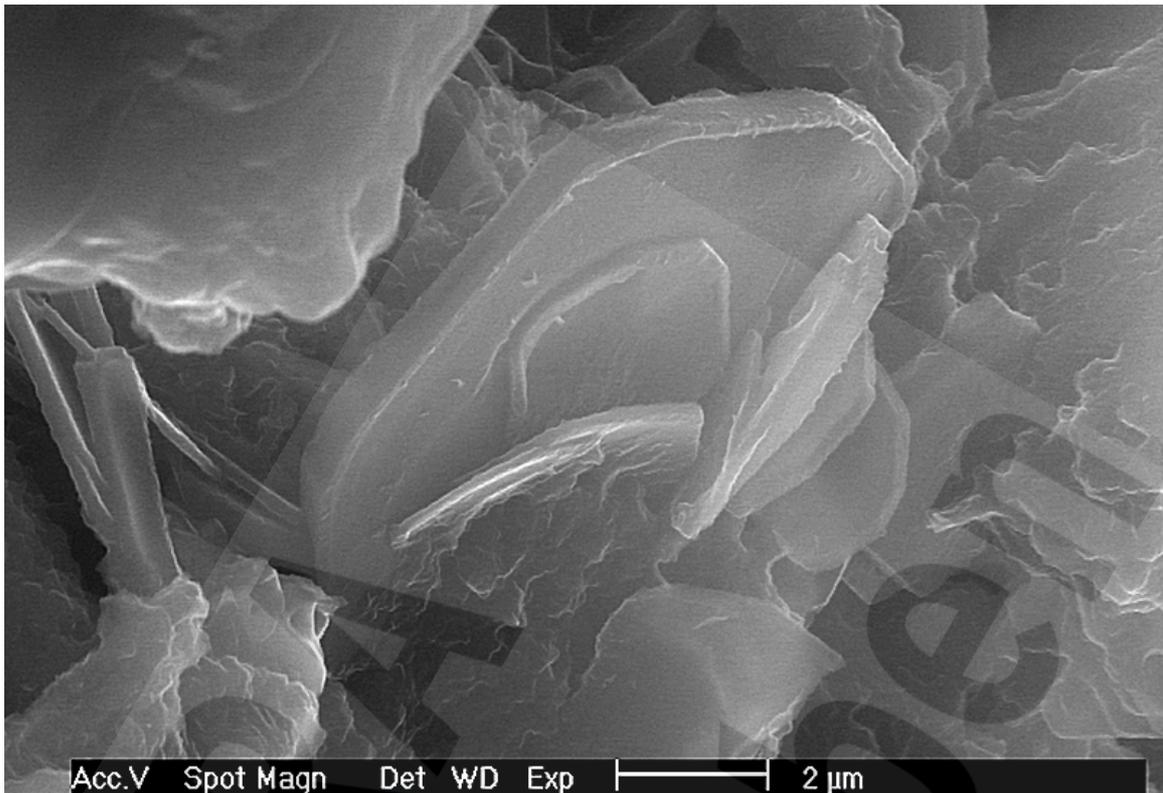


Abb. 53: Elektronenmikroskopische Aufnahme des mit IP21-Lösung korrodierten Salzbetons M2-4. Im oberen Bild sind die plättchenförmigen Kristalle des Friedelschen Salzes zu erkennen. In den Porenräumen des Salzbetons M2-4 wird Mg als Mg-Oxichlorid Phase ausgeschieden (unteres Bild, unnamed mineral).

7.1.3 Permeabilität

Zur Bestimmung der Permeabilität der korrodierten Proben wurde das Wachs auf den Stirnflächen der Proben wieder entfernt. Nach Einbau in die in Kapitel 2.1.2 beschriebene Apparatur wurden nach 50, 100 und 150 Tagen Korrosionszeit die Proben erneut mit der Ausgangslösung durchströmt (Endpermeabilität, rote Symbole in Abb. 54). Ein Vergleich der Permeabilitäten ist in der Abb. 54 und in der Tab. 29 dargestellt. Die Werte für die Anfangspermeabilität nach 28 Tagen Aushärtezeit des Salzbetons zeigten Schwankungen im Bereich von einer Größenordnung. Für den Vergleich der Permeabilität des Salzbetons nach erfolgter Reaktion mit der Permeabilität des unkorrodierten Materials muss deshalb die Anfangspermeabilität (dunkelblaue Symbole in Abb. 54) jeder einzelnen Probe mit einbezogen werden.

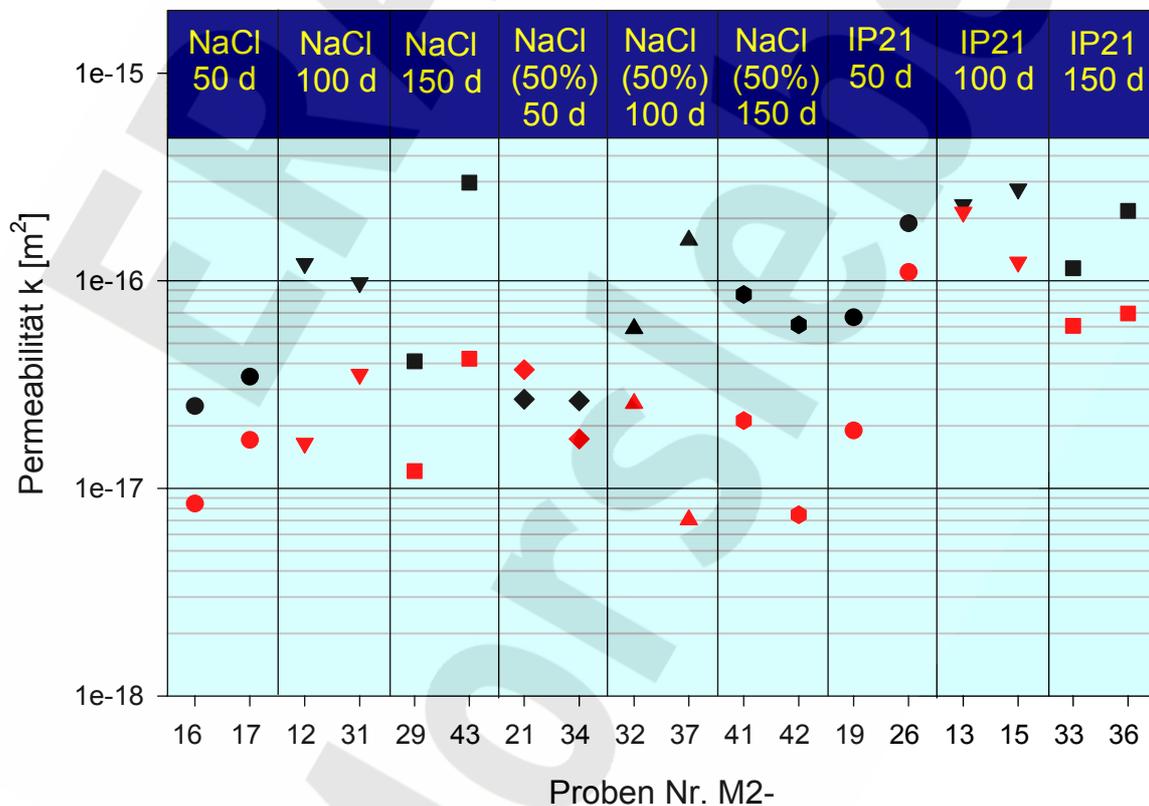


Abb. 54: Vergleich der Permeabilitäten bei der Reaktion von Salzbeton mit den Lösungen IP21, NaCl und NaCl (50%-ig) nach 50, 100 und 150 Tagen Korrosionszeit (dunkelblaue Symbole: Anfangspermeabilität, rote Symbole: Endpermeabilität).

Die Durchströmungsversuche des Salzbetons haben gezeigt, dass es i. A. zu einer Verringerung der Permeabilität nach Korrosionszeiten von 50, 100 und 150 d gekommen ist. Die Veränderungen betragen ca. eine halbe Größenordnung, wobei die End-

permeabilitäten für die Proben je nach Anfangspermeabilität zwischen $7 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ und $3 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ liegen.

Bei der Reaktion von Salzbeton mit NaCl-Lösung (50%-ig) konnte nach 50 d nur eine geringe Veränderung der Permeabilität beobachtet werden; bei der Probe M2-21 stieg sie leicht an, während man bei der Probe M2-34 eine Verringerung der Permeabilität beobachten konnte. Die 50%-ige NaCl-Lösung sättigte sich mit der Zeit an NaCl auf, wobei Halit aufgelöst wurde und es dadurch zu einer Vergrößerung des Porenraums kam. Proben mit längerer Korrosionszeit zeigen aber auch hier eine deutliche Abnahme der Permeabilität. Für jede einzelne Probe ist die Permeabilität kleiner geworden.

Die Veränderungen der Porosität und Porenradienverteilungen des Salzbetons lassen bei einmaligem Austausch der Porenlösung im Falle der Durchströmung mit IP21- und gesättigter NaCl-Lösung eine Abnahme der Permeabilität erwarten. Im Falle der halbgesättigten NaCl-Lösung ist eine gleich bleibende oder leicht zunehmende Durchlässigkeit zu erwarten. Die Permeabilitätsmessungen und die Untersuchungen der Porosität und Porenstruktur ergeben deshalb ein widerspruchsfreies Bild.

Tab. 29: Vergleich der Permeabilitäten bei der Reaktion von Salzbeton M2-4 mit den Lösungen IP21, NaCl und NaCl (50%-ig) nach 50, 100 und 150 Tagen Korrosionszeit.

Proben-Nr.	Lösung	Korrosionszeit [d]	Anfangspermeabilität [m ²]	Endpermeabilität [m ²]
M2-16	NaCl	50	2,49E-17	8,45E-18
M2-17	NaCl	50	3,45E-17	1,71E-17
M2-12	NaCl	100	1,21E-16	1,65E-17
M2-31	NaCl	100	9,78E-17	3,54E-17
M2-29	NaCl	150	4,10E-17	1,21E-17
M2-43	NaCl	150	2,97E-16	4,21E-17
M2-21	NaCl(50 %)	50	2,69E-17	3,73E-17
M2-34	NaCl(50 %)	50	2,64E-17	1,73E-17
M2-32	NaCl(50 %)	100	5,89E-17	2,57E-17
M2-37	NaCl(50 %)	100	1,57E-16	7,07E-17
M2-41	NaCl(50 %)	150	8,58E-17	2,12E-17
M2-42	NaCl(50 %)	150	6,13E-17	7,46E-18
M2-19	IP21	50	6,66E-17	1,90E-17
M2-26	IP21	50	1,89E-16	1,10E-16
M2-13	IP21	100	2,32E-16	2,14E-16
M2-15	IP21	100	2,76E-16	1,23E-16
M2-33	IP21	150	1,15E-16	6,07E-17
M2-36	IP21	150	2,17E-16	6,69E-17

7.1.4 Eluatanalyse

Die Porenlösungen aus den Durchströmungsversuchen wurden gesammelt und die Elementkonzentrationen in Lösung bestimmt. In der Abb. 55 sind die Porenlösungen im Vergleich zu den mit Hilfe des Kaskadenversuches bestimmten Lösungszusammensetzungen dargestellt. Die Porenlösung der Reaktion von M2-4 mit NaCl-Lösung nach 50 d entspricht einer Lösungszusammensetzung im Kaskadenversuch mit einem Feststoff/Lösungsverhältnis von ca. 2. Die Konzentrationen von Na und Cl liegen für die 50 Tage reagierten Proben enger beieinander als bei den 150 Tage korrodierten Proben. Man kann vermuten, dass diese Reaktion noch nicht soweit fortgeschritten ist, wie die Reaktion nach 150 Tagen. Ebenfalls ist mit längerer Reaktionszeit, entsprechend dem Kaskadenversuch, ein Ansteigen der K-Konzentration zu beobachten. Die Porenlösung zeigt, dass die Reaktion nach 50 bzw. 150 Tagen noch nicht beendet, d. h. noch nicht im thermodynamischen Gleichgewicht ist. Porenlösungen mit längeren Korrosionszeiten sollten Lösungszusammensetzungen entsprechend des durch die Kaskadenversuche und geochemischer Modellierung belegten Reaktionspfades aufweisen.

Für die Porenlösungen der mit IP21-Lösung korrodierten Proben kann ebenfalls ein Fortschreiten der Korrosion nach 50 bzw. nach 150 Tagen beobachtet werden (Abb. 56). Die Konzentration des Cl in Lösung bleibt mit ca. 8 mol/kg H₂O relativ konstant, während man mit zunehmender Korrosionszeit ein Ansteigen der Ca- und K-Konzentration beobachtet. SO₄ bleibt während der Reaktion aus der Lösung ausgefällt. Die Konzentrationen für Ca und Mg verhalten sich nicht entsprechend den Erwartungen des chemischen Reaktionspfades aus dem Kaskadenversuch. Mg wird verstärkt aus der Lösung ausgefällt, während Ca in Lösung geht. Nach den bisherigen Untersuchungen hat sich eine Mg-Cl-Phase gebildet. Das aus der Lösung ausgefällte Cl wird durch Nachlösen von NaCl kompensiert und Na würde demzufolge in Lösung gehen.

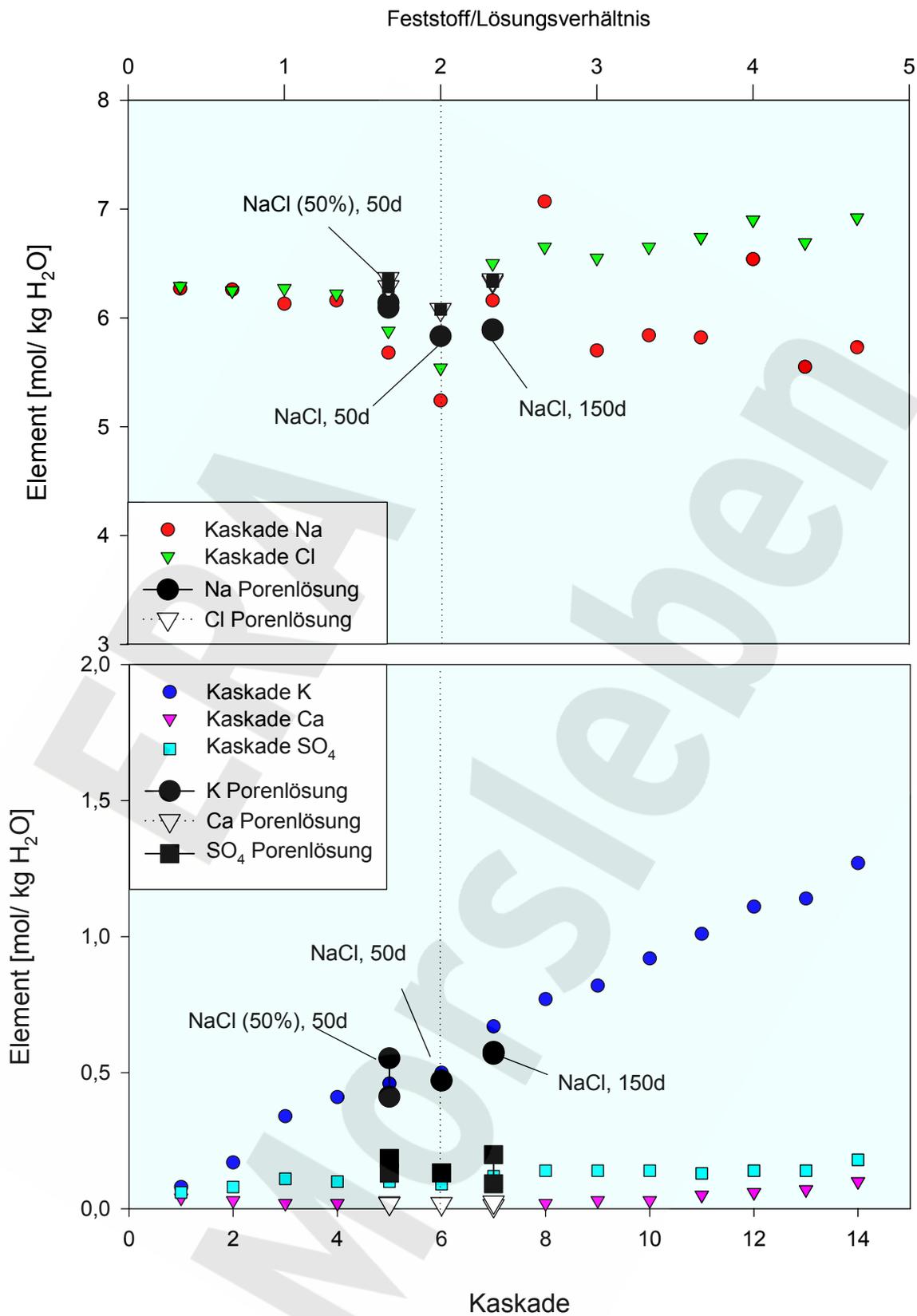


Abb. 55: Vergleich der Porenlösungen für die Reaktion von Salzbeton M2-4 mit NaCl (50%-ig)- bzw. NaCl-Lösung nach 50 und 150 Tagen Korrosionszeit.

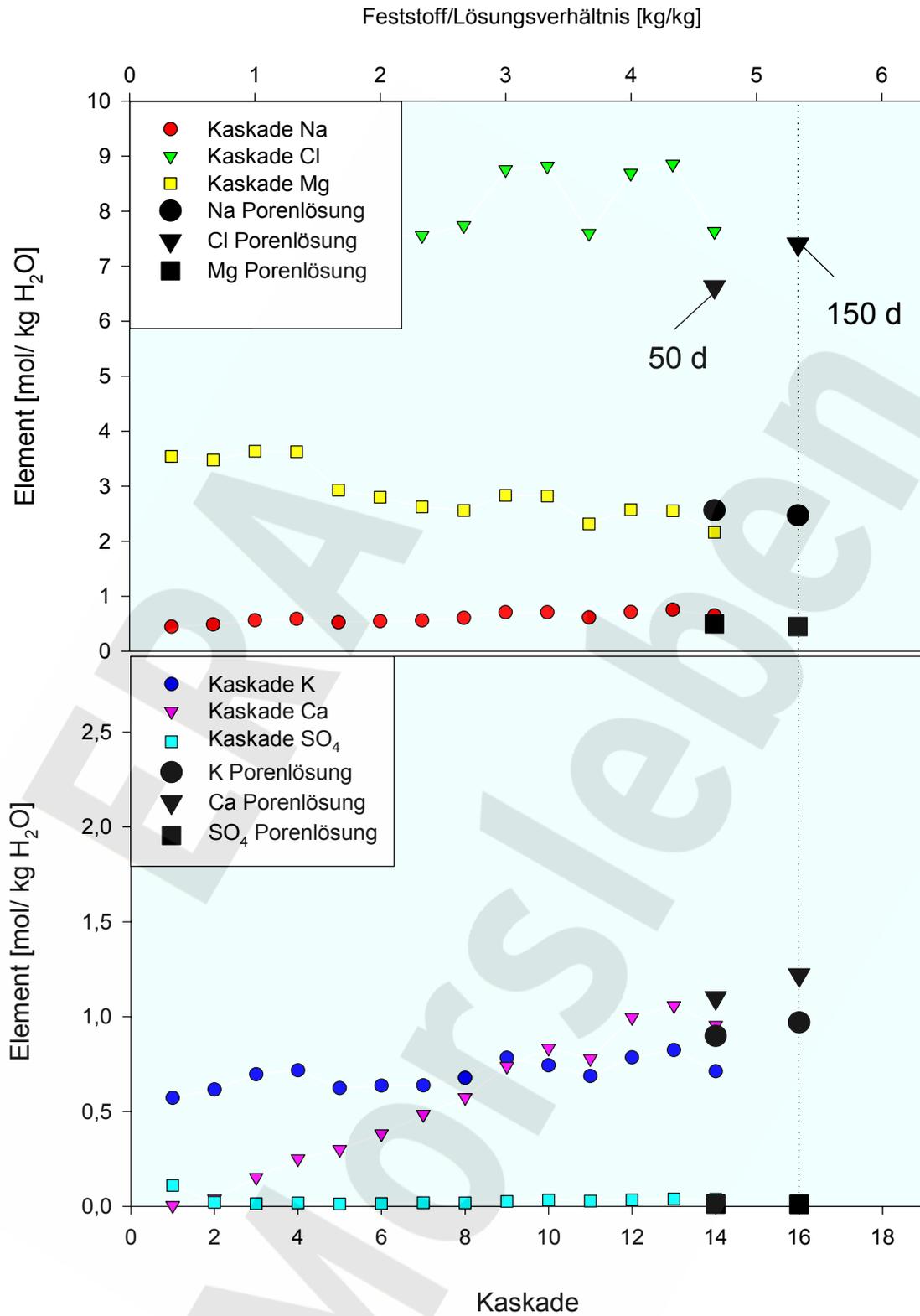


Abb. 56: Vergleich der Porenlösungen für die Reaktion von Salzbeton M2-4 mit IP21-Lösung nach 50 und 150 Tagen Korrosionszeit.

7.1.5 Einaxiale Druckfestigkeiten

Neben den hydraulischen Eigenschaften des reagierten Salzbetons wurden mittels einaxialer Druckfestigkeitsmessungen die mechanischen Eigenschaften nach erfolgter Korrosion untersucht. Die einzelnen Kenndaten der Proben sind in der Tab. 30 aufgelistet. Ausgehend von den einaxialen Druckfestigkeiten des Ausgangsmaterials von ca. 3 MPa findet man für die mit IP21-, NaCl- und NaCl(50%)-Lösung korrodierten Proben nach 150 Tagen Festigkeitswerte zwischen 4,74 und 6,34 MPa. Die festigkeitsbildenden Phasen sind nach diesem Versuchszeitraum nur geringfügig beeinträchtigt worden, so dass der Baustoff seine ursprüngliche Festigkeit nicht verliert.

Tab. 30: Einaxiale Druckfestigkeiten des Salzbetons im Kontakt zu IP21-, NaCl- und NaCl-Lösung (50%-ig) nach Korrosionszeiten von 50, 100 und 150 Tagen.

Proben-Nr.	Lösung	Korrosionszeit [d]	Bruchstauchung [-]	Bruchspannung [MPa]
M2-17	NaCl	50	0,0100	4,83
M2-31	NaCl	100	0,0080	4,83
M2-29	NaCl	150	0,0100	6,34
M2-21	NaCl(50 %)	50	0,0161	3,12
M2-32	NaCl(50 %)	100	0,0410	3,26
M2-41	NaCl(50 %)	150	0,0237	4,74
M2-26	IP21	50	0,0166	3,14
M2-13	IP21	100	0,0116	4,94
M2-36	IP21	150	0,0091	5,86

Die Permeabilitätsmessungen am unkorrodierten Material haben gezeigt, dass es zu einer Nachhydratation gekommen sein muss, aufgrund dessen sich der Porenraum und demzufolge die Permeabilität verringert hat. Es ist nicht auszuschließen, dass festigkeitsbildende Phasen auch noch nach 28 Tagen Aushärtezeit entstehen, die zu einer Erhöhung der einaxialen Festigkeit führen können. Veränderungen der Festigkeit des Baustoffes durch Lösungskorrosion können von dieser Nachhydratation demzufolge überlagert sein.

7.1.6 Transreac-Simulation der Durchströmungsversuche am Salzbeton M2-4 und einmaliger Durchströmung

Die von der GRS durchgeführten Durchströmungsversuche wurden mit dem Simulationsverfahren Transreac nachgerechnet und auf mögliche Abweichungen zwischen den Ergebnissen der Simulation und des Laborexperiments untersucht. Damit wurde nicht nur das Thermodynamikmodul von Transreac getestet (wie bei der Simulation salinärer Lösungen, der Überprüfung des Ausgangs-Phasenbestandes und der Simulation der Kaskadenversuche) sondern es erfolgte eine Überprüfung als transport-reaction-model. Es wurden Durchströmungsversuche am Salzbeton M2-4 mit gesättigter und halbgesättigter NaCl-Lösung sowie IP-21-Lösung durchgeführt.

7.1.6.1 Transreac-Simulation des Durchströmungsversuchs am Salzbeton M2-4 und gesättigter NaCl-Lösung

Eine PAZ der Porenflüssigkeit von ca. 1 wurde nach einer simulierten Zeitdauer von 3,8 Tagen erreicht. Der k-Wert der Probe vergrößerte sich von $1,5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ geringfügig auf $1,52 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$. In den experimentellen Versuchen konnte eine Verringerung der Durchströmbarkeit festgestellt werden, wobei dies jedoch aufgrund der möglichen Nachhydratationseffekte, die in der Simulation nicht berücksichtigt werden können, keinen Widerspruch zwischen Experiment und Berechnung darstellt. Die Veränderungen des Phasenbestandes waren sehr gering. Lediglich die Konzentration von Anhydrit wurde direkt im Einströmbereich vermindert. Ein eindeutiger Widerspruch zu den experimentellen Phasenanalysen liegt nicht vor.

7.1.6.2 Transreac-Simulation des Durchströmungsversuchs am Salzbeton M2-4 und NaCl-Lösung (halbgesättigt)

Eine PAZ der Porenflüssigkeit von ca. 1 wurde nach einer simulierten Zeitdauer von 2,0 Tagen erreicht. Der k-Wert der Probe vergrößerte sich von $1,5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ auf $1,66 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$. In den experimentellen Versuchen konnte teilweise eine leichte Verringerung der Durchströmbarkeit, z. T. eine leichte Erhöhung festgestellt werden. Ein Widerspruch zwischen Experiment und Berechnung liegt nicht vor. Nennenswerte Veränderungen des Phasenbestandes betrafen nur den unmittelbaren Einströmbereich.

Dort wurde eine leichte Verschiebung der Zusammensetzung der C-S-H-Phase und des Friedelschen Salzes, ein leichter Abbau von Brucit sowie ein erheblicher Abbau von Anhydrit und NaCl simuliert. Bereits 1 cm hinter der Einströmfläche war das Material praktisch unverändert. Dies entspricht dem Ergebnis der experimentellen Untersuchungen.

7.1.6.3 Transreac-Simulation des Durchströmungsversuchs am Salzbeton M2-4 und IP21-Lösung (Einfachdurchströmung)

Eine PAZ der Porenflüssigkeit von ca. 1 wurde nach einer simulierten Zeitdauer von 10 Tagen erreicht. Der k-Wert der Probe vergrößerte sich von $1,5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ auf $1,6 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$. Wie in Kapitel 7.1.6.1 beschrieben, stellt dies keinen Widerspruch zwischen Experiment und Berechnung dar. Die rechnerische Simulation mit dem in Kap. 7.2.4 beschriebenen Phasensatz ergab folgende Veränderungen des Phasenbestandes: Die C-S-H-Phase wurde calciumärmer, Friedelsches Salz und Halit blieben stabil. Calciumsulfat wurde im Einströmbereich zusätzlich neu gebildet. Syngenit wurde abgebaut. Diese Ergebnisse stimmen mit den Ergebnissen der Röntgenphasenanalysen überein. Im Gegensatz zum Experiment wurde in der Simulationsberechnung kein KCl beobachtet. Die Neubildung beschränkte sich jedoch auf den Einströmbereich und die Röntgenintensitäten waren sehr gering. Diese Abweichung zwischen Experiment und Simulation ist vergleichsweise unbedeutend.

7.2 Mehrfachdurchströmungsversuche am Salzbeton M2-4 mit IP21-Lösung und Simulation mit Transreac

In den Versuchen zur Mehrfachdurchströmung am Salzbeton wurde ausschließlich eine IP21-Lösung verwendet, da hier die stärkste Korrosion zu erwarten ist. Eine Mehrfachdurchströmung mit NaCl-Lösung wurde nicht durchgeführt. Es wurden Untersuchungen mit dem Salzbeton M2-4 im Kontakt mit IP21-Lösung mit einer Druckbeaufschlagung von 20 bar durchgeführt. Die Druckbeaufschlagung sollte bei in einer im ERAM zu erwartenden Größenordnung liegen, jedoch unterhalb des maximal zu erwartenden Druckes (56 bar). In Abstimmung mit dem BfS wurde eine versuchstechnisch gut beherrschbare Druckbeaufschlagung von 20 bar gewählt. Aufgrund des höheren Lösungsdruckes konnte in dem vorgesehenen Zeitraum eine ausreichende Anzahl von Durchströmungen erzielt werden. Die Untersuchungen wurden entgegen den Versu-

chen der Einfachdurchströmung ohne Unterbrechungen (Reaktionszeiten) durchgeführt, so dass die Austauschzyklen unmittelbar hintereinander erfolgen.

7.2.1 Veränderung der Permeabilität und der Festigkeit

Aufgrund der zu beobachtenden Phasenumwandlung sollte eine Vergrößerung der Permeabilität beobachtet werden, auch ein Austrag von Material ist zu diskutieren. Es wurde jedoch entgegengesetzt eine Verringerung der Permeabilität innerhalb der ersten 4 Durchströmungen beobachtet. Sowohl für die Probe M2-4 204 als auch M2-4 205 wird bei Porenvolumenaustauschzahlen zwischen 3 und 5 eine Verringerung der Permeabilität um ca. eine Größenordnung beobachtet. Im Verlauf der beiden nächsten Austauschzyklen wird für die Probe M2-4 204 wieder eine Erhöhung der Permeabilität beobachtet und nach ca. achtfachem Austausch des Porenvolumens wird bei der Probe M2-4 204 der ursprünglichen Permeabilitätswert von ca. $3 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$ wieder erreicht. Diese Permeabilität kann der Probekörper über mehrere Austauschzyklen halten, bis nach ca. 20 Austauschzyklen ein erneuter Anstieg der Permeabilität beobachtet wird (Abb. 57). Nach 34 Austauschzyklen hat sich die Permeabilität der Probe M2-4 204 um fast zwei Größenordnungen erhöht.

Für die Probe M2-4 205 wurde eine ähnliche Tendenz für die ersten 10 Austauschzyklen beobachtet (Abb. 58). Zunächst wurde eine Verringerung der Permeabilität um eine Größenordnung beobachtet und anschließend wieder eine Permeabilitätszunahme. Diese Permeabilitätserhöhung fällt jedoch nicht in dem gleichen Maße aus, wie sie bei M2-4 204 zu beobachten war. Der Versuch wurde nach 12 Austauschzyklen abgebrochen, da bezüglich der Vergrößerung der Permeabilität keine unterschiedliche Entwicklung zu erwarten ist. Die Korrelation bezüglich der Porenvolumenaustauschzahl ist jedoch eine andere, was allerdings maßgeblich für den Vergleich mit der Transportmodellierung ist.

Abweichungen der beiden Proben bezüglich der Permeabilitätsveränderungen in Verbindung mit der Porenvolumenaustauschzahl können nur auf unterschiedliche Mikrostrukturen der Proben zurückgeführt werden. Eine Ausfällung neu gebildeter Phasen scheint sich auf die Verringerung von Porenradien bzw. Porenradienverteilungen unterschiedlich auszuwirken, ebenso ist aufgrund der Inhomogenitäten der Proben aus dem Material M2-4 auch eine qualitativ und quantitativ örtlich unterschiedliche Ausfällung denkbar. Eine Erklärung kann mittels der durchgeführten Permeabilitätsversuche nicht gegeben werden.

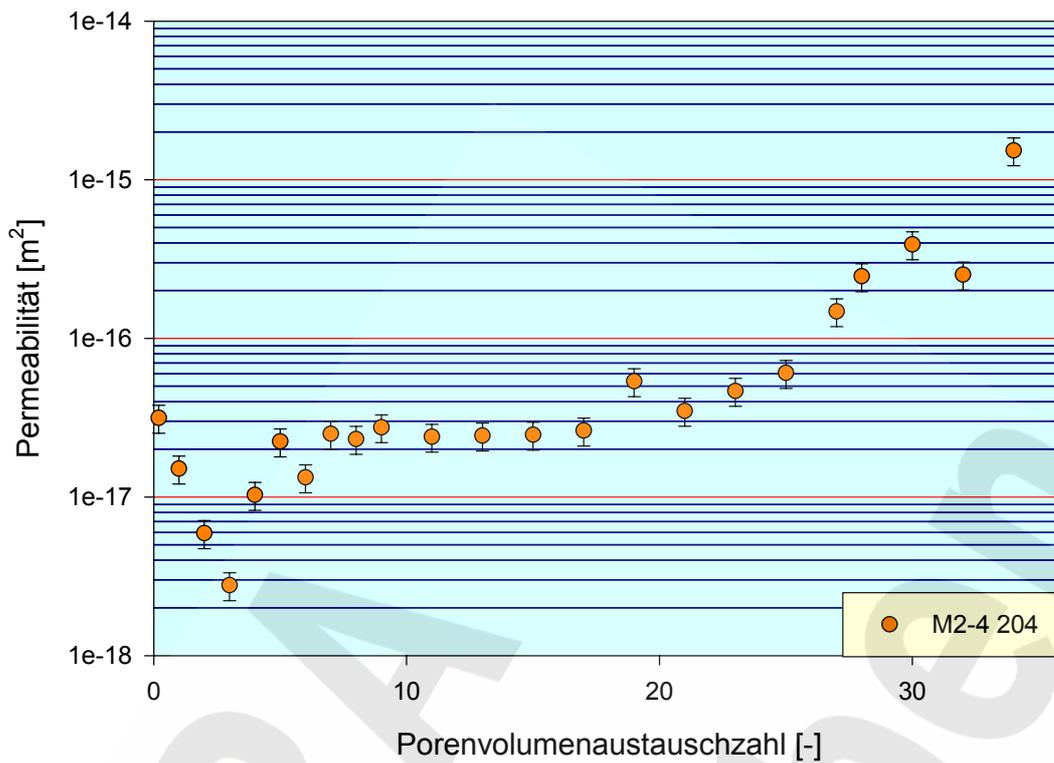


Abb. 57: Mehrfachdurchströmung des Salzbetons M2-4 mit IP21-Lösung bei einer Druckbeaufschlagung von 20 bar; Probe M2-4 204.

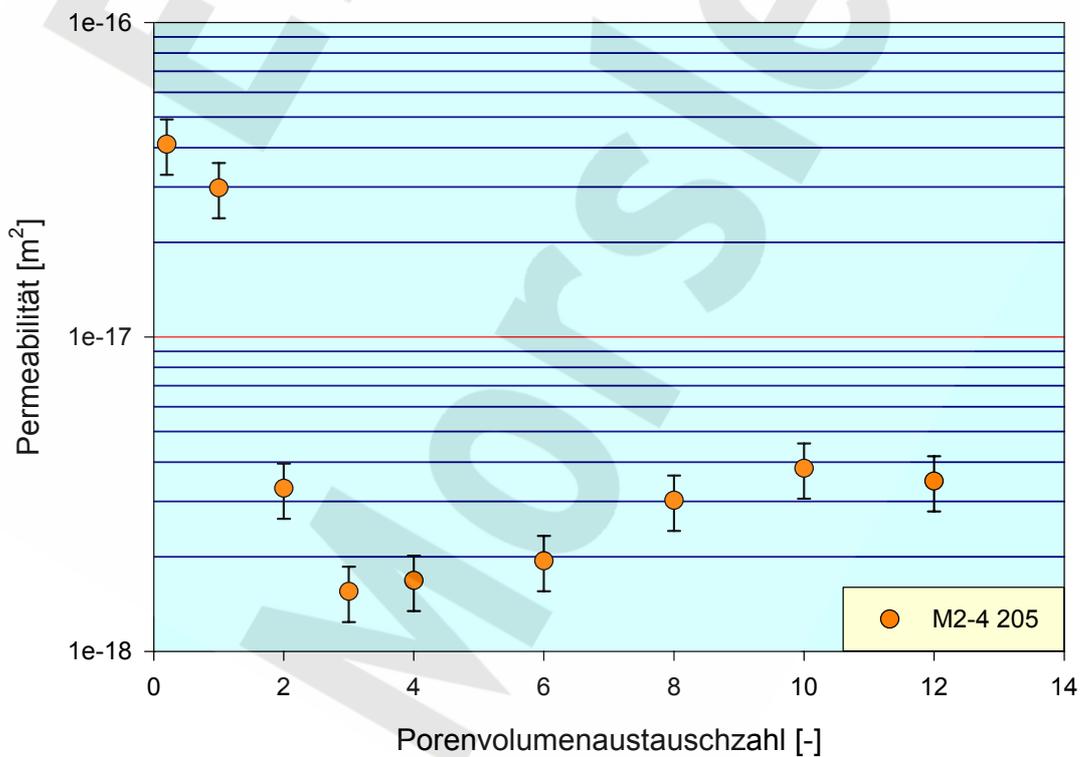


Abb. 58: Mehrfachdurchströmung des Salzbetons M2-4 mit IP21-Lösung bei einer Druckbeaufschlagung von 20 bar; Probe M2-4 205.

Die Probe M2-4 204 besitzt am Ende des Mehrfachdurchströmungsversuches (34 Durchströmungen) nahezu keine Festigkeit mehr. Bei der Probe M2-4 205 (nach 12 Durchströmungen) konnte eine Festigkeit von 6,34 MPa gemessen werden. Dies bedeutet gegenüber dem unkorrodierten Material (3,1 MPa) sogar eine Vergrößerung der einaxialen Festigkeit. Eine ähnliche Vergrößerung der einaxialen Druckfestigkeit wurde bei den Einfachdurchströmungsversuchen nach 150 Tagen Lagerung gefunden.

Die Simulationsberechnung mit Transreac bei Ausschluss der in Kap. 7.2.4 beschriebenen Spezies ergab die in Abb. 59 dargestellte Entwicklung der Permeabilität. Die Berechnungsergebnisse stehen im Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen. Zum einen konnte der anfängliche Permeabilitätsabfall, der durch Nachhydratationseffekte erklärt werden kann, nicht wiedergegeben werden, da diese Effekte in der Simulationsberechnung nicht berücksichtigt werden konnten. Im Hinblick auf diese Effekte liegt die Simulation auf der sicheren Seite. Insbesondere konnte jedoch kein Durchbrechen der Probe ab einer Porenvolumenaustauschzahl von ca. 20 simuliert werden.

In den folgenden Kapiteln sind verschiedene Untersuchungen beschrieben, die dazu dienen, die Ursache für den starken Anstieg der Permeabilität ab etwa 20 Austauschzyklen zu ermitteln.

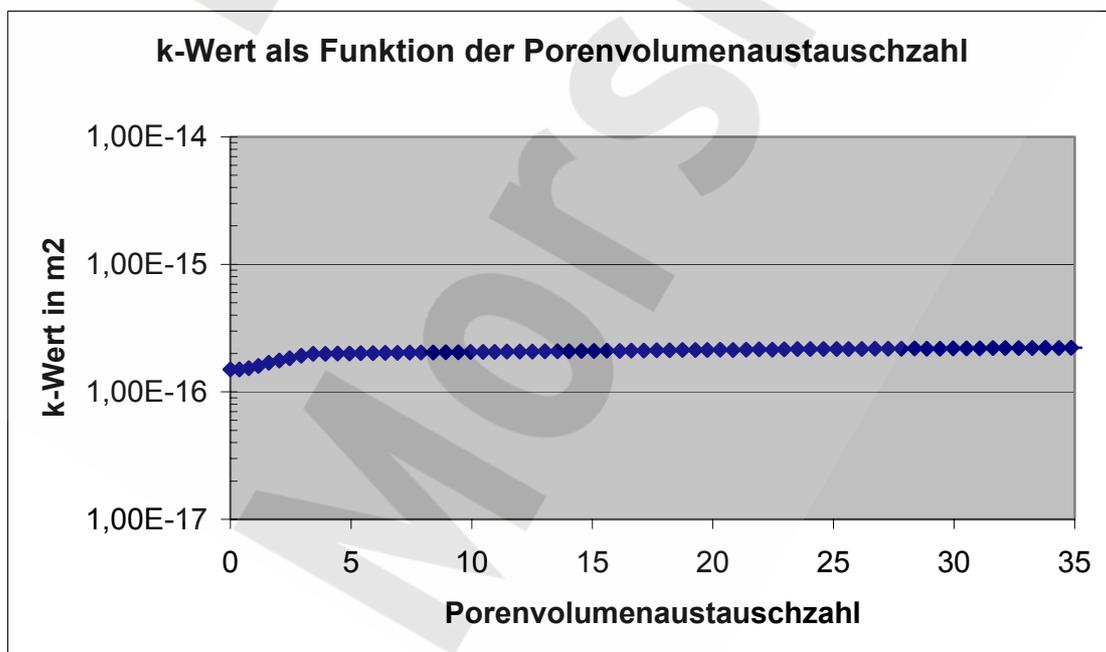


Abb. 59: Berechnete Veränderung der Permeabilität einer Probe aus Salzbeton M2-4 bei Mehrfachdurchströmung mit IP21-Lösung.

7.2.2 Lösungsanalyse

Die durch die Proben gedrückten Lösungen wurden in 50 bzw. 100 ml Rundkolben aufgefangen und bezüglich ihrer Zusammensetzung untersucht. Aufgrund der z. Z. möglichen Modellierungen wurden bei der chemischen Analyse nur die Hauptelemente Na, K, Mg, Ca, Cl und SO₄ betrachtet.

Tab. 31: Daten zu den Lösungszusammensetzungen, Dichten und Lösungsviskositäten der durchströmten Lösungen von M2-4 204 mit IP21-Lösung. Ebenfalls aufgelistet sind die bei dieser Lösungszusammensetzung bestimmten Lösungspermeabilitäten.

Proben	Permeabilität	Viskosität	Dichte	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO ₄
Nr.	[m ²]	[mPa s]	[g/cm ³]	[mol/kg H ₂ O]					
A	3,15E-17	2,79	1,2341	2,15	0,74	1,50	0,27	6,98	0,03
B	1,51E-17	3,09	1,2484	1,50	0,66	1,47	0,63	7,24	0,02
C	5,92E-18	3,79	1,2731	0,88	0,60	1,72	1,16	7,98	0,01
D	2,78E-18	4,62	1,2780	0,65	0,61	2,94	0,83	8,51	0,01
E	1,03E-17	5,38	1,2751	0,51	0,56	3,85	0,03	8,70	0,03
F	2,24E-17	6,02	1,2858	0,50	0,54	4,11	0,00	8,65	0,20
G	1,33E-17	6,12	1,2885	0,44	0,51	3,92	0,00	8,52	0,23
H	2,50E-17	6,10	1,2885	0,46	0,53	4,00	0,00	8,54	0,24
I	2,32E-17	6,14	1,2894	0,46	0,53	4,05	0,00	8,53	0,25
J	2,75E-17	6,18	1,2897	0,50	0,51	4,12	0,00	8,45	0,27
K	2,40E-17	6,22	1,2894	0,45	0,51	4,01	0,00	8,35	0,27
L	2,44E-17	6,13	1,2896	0,45	0,51	4,09	0,00	8,51	0,27
M	2,47E-17	6,11	1,2897	0,43	0,50	4,03	0,00	8,49	0,27
N	2,62E-17	6,08	1,2898	0,44	0,50	4,09	0,00	8,51	0,28
O	5,36E-17	n.a.	1,2901	0,47	0,53	4,27	0,00	8,61	0,27
P	3,49E-17	6,32	1,2899	0,46	0,52	4,09	0,00	8,43	0,27
Q	4,66E-17	6,29	1,2894	0,47	0,54	4,20	0,00	8,70	0,27
R	6,05E-17	6,24	1,2900	0,46	0,59	4,25	0,00	8,65	0,28
S	1,48E-16	6,25	1,2900	0,48	0,45	3,77	0,00	8,30	0,26
T	2,46E-16	6,26	1,2908	0,41	0,47	4,10	0,00	8,48	0,27
U*	3,91E-16	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
V	2,52E-16	6,27	1,2900	0,40	0,43	4,00	0,00	8,38	0,26
W	1,53E-15	6,32	1,2908	0,44	0,42	4,01	0,00	8,45	0,27

Tab. 32: Daten zu den Lösungszusammensetzungen, Dichten und Lösungsviskositäten der durchströmten Lösungen von M2-4 205 mit IP21-Lösung. Ebenfalls aufgelistet sind die bei dieser Lösungszusammensetzung bestimmten Lösungspermeabilitäten.

Proben	Permeabilität	Viskosität	Dichte	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO ₄
Nr.	[m ²]	[mPas]	[g/cm ³]	[mol/kg H ₂ O]					
A	4,10E-17	2,80	1,2343	2,34	0,83	1,59	0,30	7,06	0,03
B	2,98E-17	3,28	1,2475	1,54	0,75	2,17	0,51	7,54	0,04
C	3,30E-18	3,62	1,2819	0,95	0,68	1,25	1,72	8,14	0,02
D	1,55E-18	4,96	1,2826	0,48	0,51	2,99	0,46	8,64	0,02
E*	1,68E-18	4,08	1,2838	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
F	1,94E-18	4,11	1,2850	0,47	0,54	4,15	0,00	8,61	0,17
G	3,02E-18	6,25	1,2888	0,48	0,54	4,26	0,00	8,72	0,25
H	3,82E-18	6,15	1,2902	0,43	0,49	4,00	0,00	8,48	0,26
I	3,48E-18	6,52	1,2921	0,44	0,41	4,14	0,00	8,53	0,27

* Daten bezüglich der Lösung konnten nicht ermittelt werden, da die Lösung durch Kolbenbruch verloren gegangen war.

In den Tabellen (Tab. 31 und Tab. 32) sind die Lösungsdaten der Mehrfachdurchströmung der Proben M2-4 204 und M2-4 205 für die Durchströmung mit IP21-Lösung aufgelistet. In Abb. 60 und Abb. 61 sind die Lösungszusammensetzungen gegen die Porenvolumenaustauschzahl aufgetragen. Im Vergleich sind durch Linien die Elementkonzentrationen in der reinen IP21-Lösung gezeigt. Wie aus den Lösungszusammensetzungen (Tab. 31 und Tab. 32) erkennbar ist, zeigt sich eine starke Veränderung der Zusammensetzung der ausströmenden Lösung in den ersten Austauschzyklen. Ab einer Porenvolumenaustauschzahl (PAZ) von ca. 5 werden die Veränderungen bezüglich der Zusammensetzung der ausströmenden Lösung geringer und die Lösung nähert sich der Ausgangszusammensetzung der IP21-Lösung an.

Dies ist zunächst mit der Verdrängung der Porenlösung des Ausgangsmaterials durch die einströmende IP21-Lösung zu begründen. Es zeigt sich bei der Lösungszusammensetzung bei PAZ=1, dass bereits ein Teil der IP21-Lösung den Baustoff durchdrungen hat (hoher Mg-Anteil der Lösung). Diese Lösungszusammensetzung entspricht nicht der Porenlösung des Baustoffes.

Es fällt der starke Anstieg von Ca in Lösung (über 1 mol/kg H₂O) in den ersten Austauschzyklen auf. Entsprechend der erhöhten Ca²⁺-Konzentration scheint sich die C-S-H-Phase aufzulösen, wobei ein Teil als Gips wieder ausgefällt wird (s. nachfolgen-

des Kapitel). Auf die Untersuchungen der chemischen Zusammensetzungen der letzten Porenlösungen wurde jeweils verzichtet.

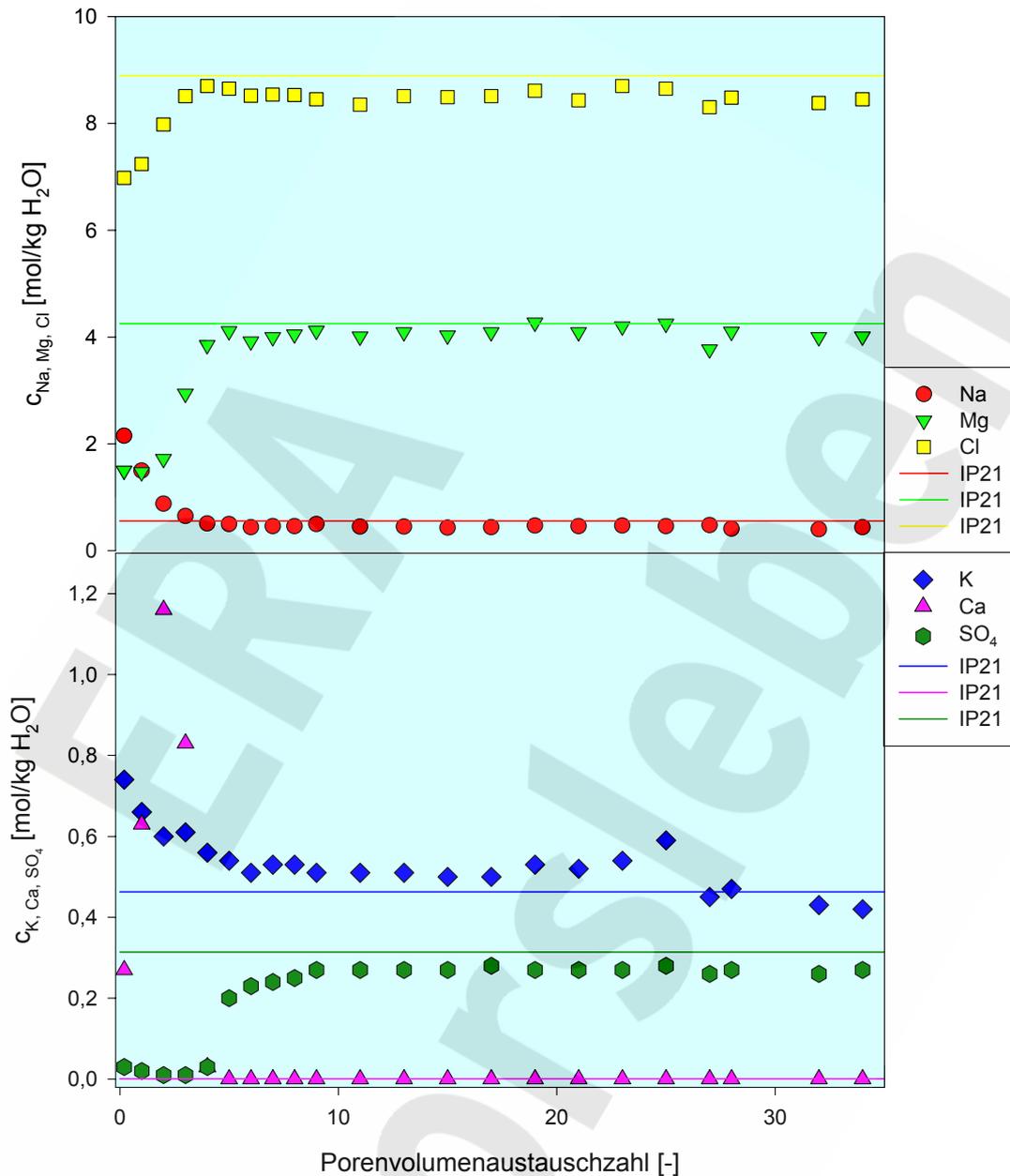


Abb. 60: Entwicklung der Hauptelemente in Lösung bei der Mehrfachdurchströmung von Salzbeton (Probe M2-4 204) mit IP21-Lösung. Die experimentellen Ergebnisse sind durch Punkte gekennzeichnet, die Linien zeigen die Lösungszusammensetzung der IP21-Lösung.

Entsprechend der Elementzusammensetzung findet man auch einen Anstieg der Lösungsdichte mit ansteigender PAZ. Bei PAZ von >10 wurden Lösungsdichten von 1,29 g/cm³ gemessen, die der Lösungsdichte der IP21-Lösung entsprechen.

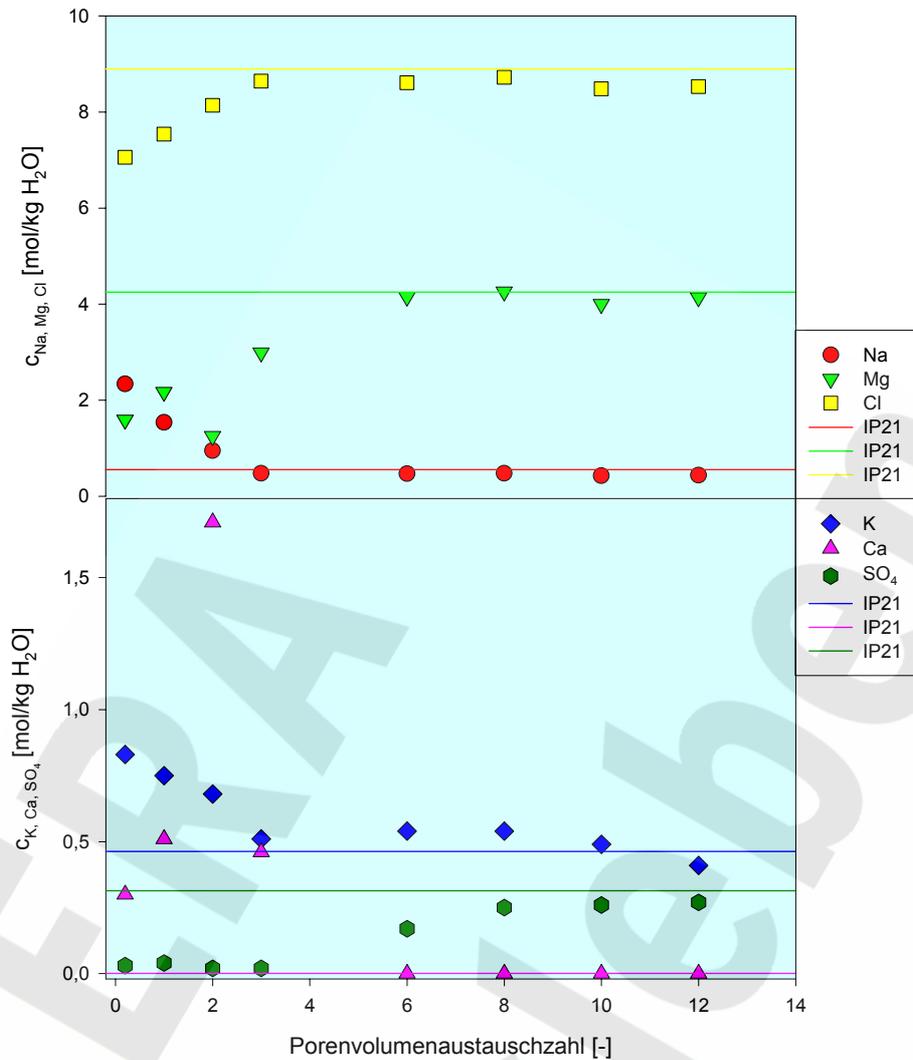


Abb. 61: Entwicklung der Hauptelemente in Lösung bei der Mehrfachdurchströmung von Salzbeton (Probe M2-4 205) mit IP21-Lösung. Die experimentellen Ergebnisse sind durch Punkte gekennzeichnet, die Linien zeigen die Lösungszusammensetzung der IP21-Lösung.

Um abzuschätzen, wie die ausgespülten Calciummengen zu beurteilen sind, wurden diese in Relation zu der im unkorrodierten Salzbeton M2-4 vorliegenden Menge gesetzt. Grundlage dafür war die chemische Analyse des unkorrodierten Salzbetons. Die Abschätzung ergab, dass bis zum Ende der fünften Durchströmung der Probe M2-4 204 etwa 50 % des vorhandenen Calciums ausgespült worden sind. Bei der Probe M2-4 205 liegt die Ausspülung des Calciums bis zum Ende der vierten Durchströmung in einer ähnlichen Größenordnung. Die Calciumkonzentration in der Lösung nach der fünften Durchströmung konnte hier wegen Kolbenbruch nicht analysiert werden. Die danach noch ausgespülte Menge an Calcium ist vernachlässigbar, ebenso die Menge an Calcium, die durch die eindringende IP21-Lösung in die Probe hineingebracht wird.

7.2.3 Reaktionspfadbetrachtung für die Durchströmung von M2-4 mit IP21-Lösung anhand der Lösungskonzentrationen

In Abb. 62 und Abb. 63 sind sowohl die Ergebnisse der geochemischen Modellierung mit EQ3/6 als auch die der Kaskadenversuche im Vergleich zu den Konzentrationen der Reaktionslösungen der Mehrfachdurchströmungsversuche dargestellt. Es zeigt sich, dass bis auf den ersten Porenaustauschzyklus die Porenlösungen in den chemischen Reaktionspfad eingehängt werden können. Ab einer PAZ von 2 entsprechen die chemischen Zusammensetzungen den von EQ3/6 berechneten Werten. Die ersten Lösungszusammensetzungen (PAZ < 1) können auch gar nicht mit den Modellierungen von EQ3/6 übereinstimmen, da die Porenlösung des M2-4 einen völlig anderen Chemismus besitzt als die IP21-Lösung und daher zunächst aus der Probe herausgespült werden muss, bevor die Reaktion der IP21-Lösung entsprechend dem Reaktionspfad der Reaktion von M2-4 mit IP21-Lösung statt findet. Der M2-4 wurde mit einer gesättigten NaCl-Lösung angemischt, so dass eine Übereinstimmung mit dem Reaktionspfad der Wechselwirkung von M2-4 Material im Kontakt mit IP21-Lösung nicht möglich ist.

Bei der Mehrfachdurchströmung von M2-4 fällt zunächst der steile Anstieg von Ca in der Lösung auf. Es zeigt sich, dass Mg aus der Lösung ausgetragen wird, während Ca in Lösung geht.

Es ist davon auszugehen und auch berechnet worden, dass Ca aus der C-S-H-Phase herausgelöst wird, während neue Phasen wie z.B. $Mg(OH)_2$ oder Magnesiumhydroxidchloridverbindungen entstehen können. Das lässt sich nur erklären, indem eine Mischlösung und nicht nur die eigentliche M2-4 Porenlösung im Messkolben nach erstem Austausch des Porenvolumens aufgefangen worden ist. Zudem ist es auch zu bezweifeln, dass die Lösung als „Wand“ durch den Baustoff gedrückt wurde, es wird sich kein einheitliches Strömungsprofil ausbilden, da durch größere Porenkanäle die Korrosionslösung schneller durch den Baustoff strömt. Für die beiden Parallelversuche mit den Proben M2-4 204 und M2-4 205 wurde bezüglich des Lösungsschemismus eine gute Übereinstimmung gefunden, so dass die Aufklärung des Lösungsschemismus bei kurzzeitiger Mehrfachdurchströmung, d. h. mit hoher Durchströmungsgeschwindigkeit, als belastbar angesehen werden kann.

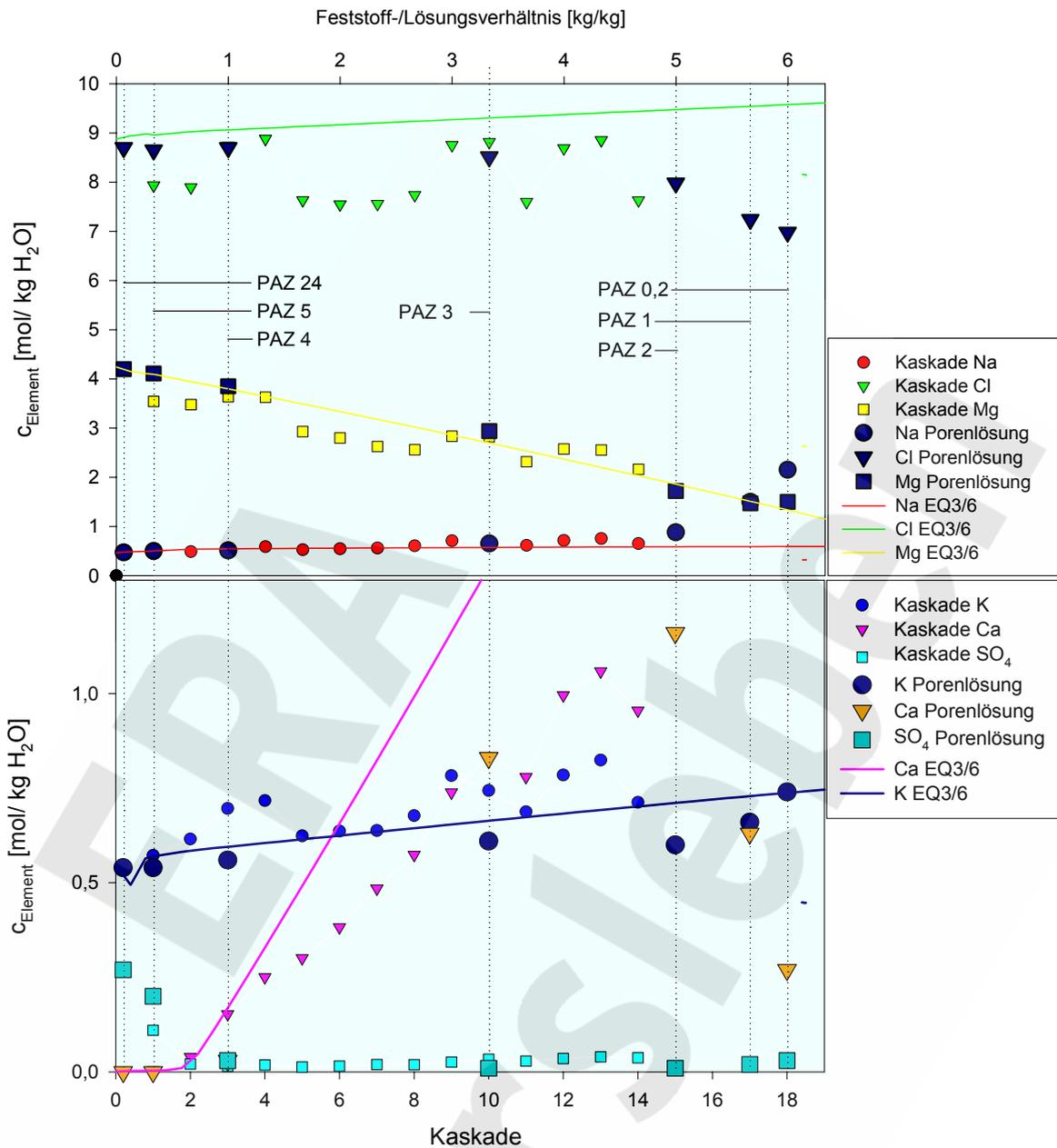


Abb. 62: Vergleich der aufgefangenen Lösung aus dem Mehrfachdurchströmungsversuch mit der chemischen Reaktionspfadrechnung von EQ3/6 und der experimentellen Bestimmung des chemischen Reaktionspfades durch den Kaskadenversuch der Reaktion von M2-4 im Kontakt mit IP21-Lösung. Die großen Symbole kennzeichnen die Reaktionslösungen aus den Mehrfachdurchströmungsversuchen, die kleinen Symbole solche aus dem Kaskadenversuch. Linien markieren die berechneten Konzentrationen mit EQ3/6; Probe M2-4 204.

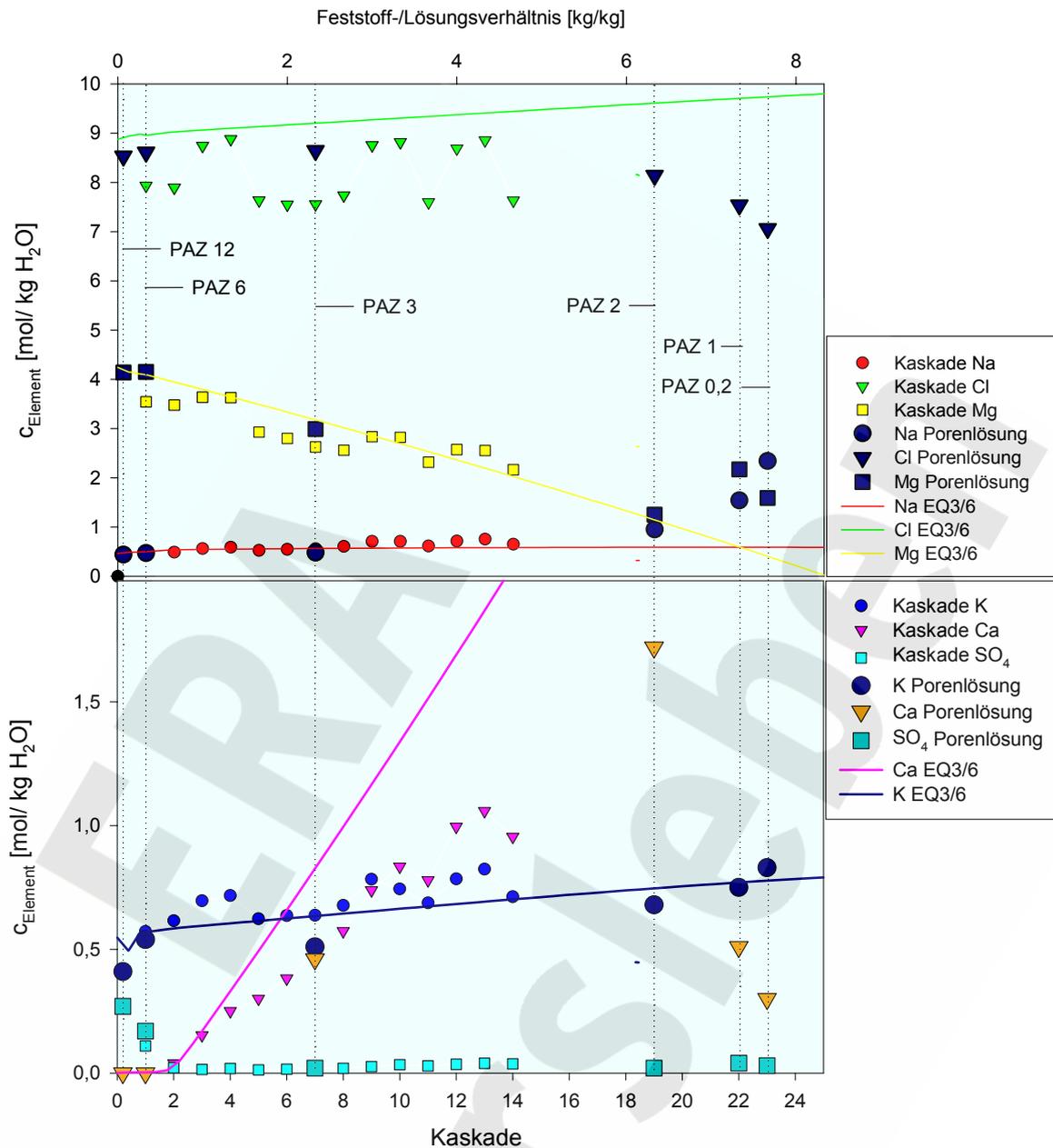


Abb. 63: Vergleich der aufgefangenen Lösung aus dem Mehrfachdurchströmungsversuch mit der chemischen Reaktionspfadrechnung von EQ3/6 und der experimentellen Bestimmung des chemischen Reaktionspfades durch den Kaskadenversuch der Reaktion von M2-4 im Kontakt mit IP21-Lösung. Die großen Symbole kennzeichnen die Reaktionslösungen aus den Mehrfachdurchströmungsversuchen, die kleinen Symbole solche aus dem Kaskadenversuch. Linien markieren die berechneten Konzentrationen mit EQ3/6; Probe M2-4 205.

7.2.4 Phasenanalyse des mehrfach mit IP21-Lösung durchströmten Salzbetons M2-4 und Vergleich mit der Transreac Simulation

Die röntgenographische Phasenanalyse der mehrfach durchströmten Proben M2-4 204 und M2-4 205 im Einström-, Mitten- und Ausströmbereich ergab qualitativ kaum nachweisbare Unterschiede zum unkorrodierten Material. Die entsprechenden Analysen sind in Abb. 64 bis Abb. 69 dargestellt. Nachgewiesen wurde in allen Fällen Halit, Gips und Friedelsches Salz. Wahrscheinlich ist z.T. auch Anhydrit und Quarz enthalten. Aus den Intensitätsverhältnissen kann man jedoch schließen, dass eine Zunahme der Gipskonzentration stattgefunden hat, und zwar über die gesamte Länge der Proben. Die festigkeitsbildende C-S-H-Phase ist amorph und im Normalfall röntgenographisch nicht nachweisbar. Die Zunahme der Gipskonzentration deutete darauf hin, dass die C-S-H-Phase zerstört worden ist, da die für eine Gipsneubildung notwendige Menge Calcium kaum von der IP21-Lösung geliefert werden kann, sondern mit großer Sicherheit aus der C-S-H-Phase stammt. Durch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen konnte dies bestätigt werden. Es konnte nachgewiesen werden, dass die C-S-H-Phase sowohl in der Probe M2-4 204 (34 Durchströmungen) als auch in der Probe M2-4 205 (12 Durchströmungen) abgebaut worden ist, und zwar unabhängig von der Lage im Probenzylinder (Einström- und Ausströmbereich).

Die Simulation mit Transreac und dem in Kap. 17 angegebenen Satz von Spezies ergab eine starke Selbstabdichtung der Probe durch Ausfällung verschiedener Spezies, die röntgenographisch nicht nachgewiesen werden konnten. Aus diesem Grund wurden für die Simulationen mit Salzbeton und IP21-Lösung folgende Spezies aus dem in Kap. 17 angegebenen Phasensatz entfernt: Carnallit, Magnesiumsulfathexahydrat, Magnesiumoxichlorid, Polyhalit, Sepiolith, Brucit, Muscovit, Talk, Kainit. Die Unterdrückung von ausfallenden Spezies führt zu durchlässigeren Proben, liegt somit auf der sicheren Seite. Die rechnerische Simulation der Mehrfachdurchströmung ergab mit dem so veränderten Satz berücksichtigter Spezies bei einer PAZ von 32 folgende Veränderungen des Phasenbestandes: die C-S-H-Phase war über die ganze Länge der Probe in Anhydrit und amorphes SiO_2 abgebaut. Die Anhydritkonzentration war etwa um den Faktor 2 bis 2,5 erhöht. Im Einströmbereich war die Konzentration von amorphem SiO_2 bereits wieder vermindert. Friedelsches Salz war über die gesamte Länge der Probe vorhanden, im Einströmbereich jedoch mit deutlich reduzierter Konzentration. Überall traten sehr geringe Mengen Goethit und Gibbsit auf, NaCl war über die gesamte Länge der Probe nahezu unverändert. Dieser berechnete Phasenbestand steht in guter Übereinstimmung mit den Röntgenphasenanalysen der

durchströmten Probe M2-4 204. Darauf, dass in der Probe i.w. Gips vorliegt, in der Berechnung aber Anhydrit, wurde bereits in Kapitel 5.1.8 eingegangen. In der Simulation war der Abbau der C-S-H-Phase bei einer PAZ von ca. 9 auch im Ausströmbereich abgeschlossen.

Aus dem Phasenbestand der Probe ist nicht ersichtlich, worauf der in Abb. 57 sichtbare Durchbruch der Probe ab einer Porenvolumenaustauschzahl von ca. 20 (stark ansteigende Permeabilität) beruht, der mit dem Simulationsprogramm Transreac nicht erfasst werden konnte. Ein Abbau von NaCl ist nicht nachweisbar und im Kontakt mit IP21-Lösung auch nicht zu erwarten. Der Gipsgehalt steigt an, Friedelsches Salz bleibt erhalten. Der Abbau von C-S-H in Calciumsulfat und amorphes SiO₂ wird vom Simulationsprogramm erfasst und bei der Berechnung volumetrischer Parameter und der daraus abgeleiteten Permeabilität berücksichtigt. Eine Rissbildung, die auch für eine erhöhte Durchlässigkeit verantwortlich sein kann, konnte nicht beobachtet werden.

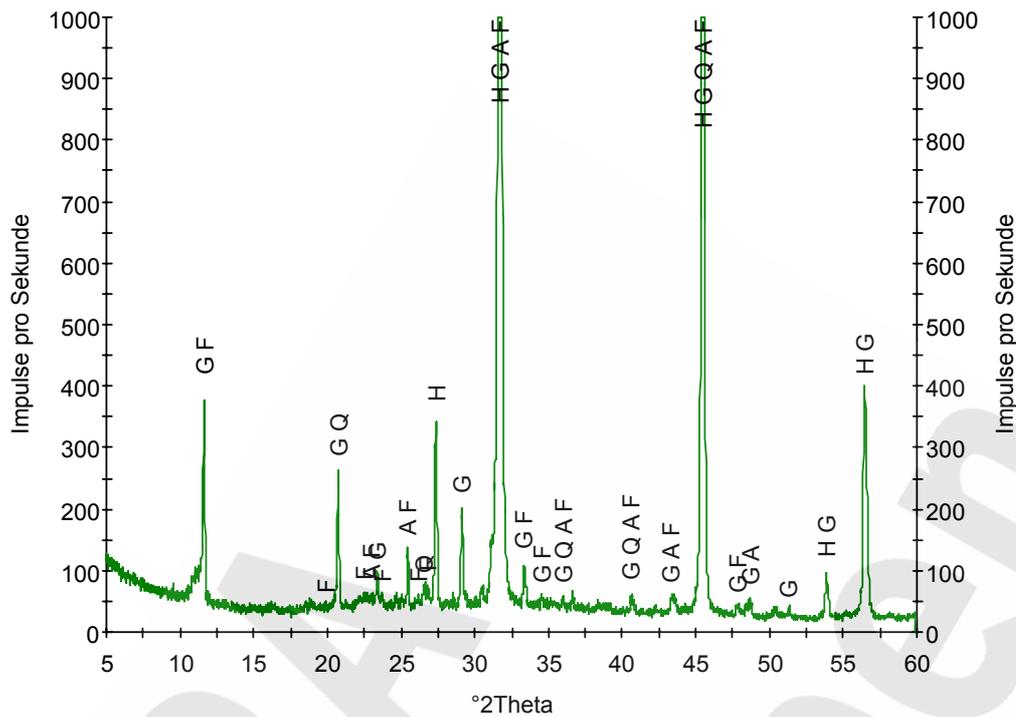


Abb. 66: Röntgenphasenanalyse des mehrfach mit IP21-Lösung durchströmten Salzbetons M2-4, Probe M2-4 204, Ausströmbereich, G-Gips, Q-Quarz, A-Anhydrit, H-Halit, F-Friedelsches Salz

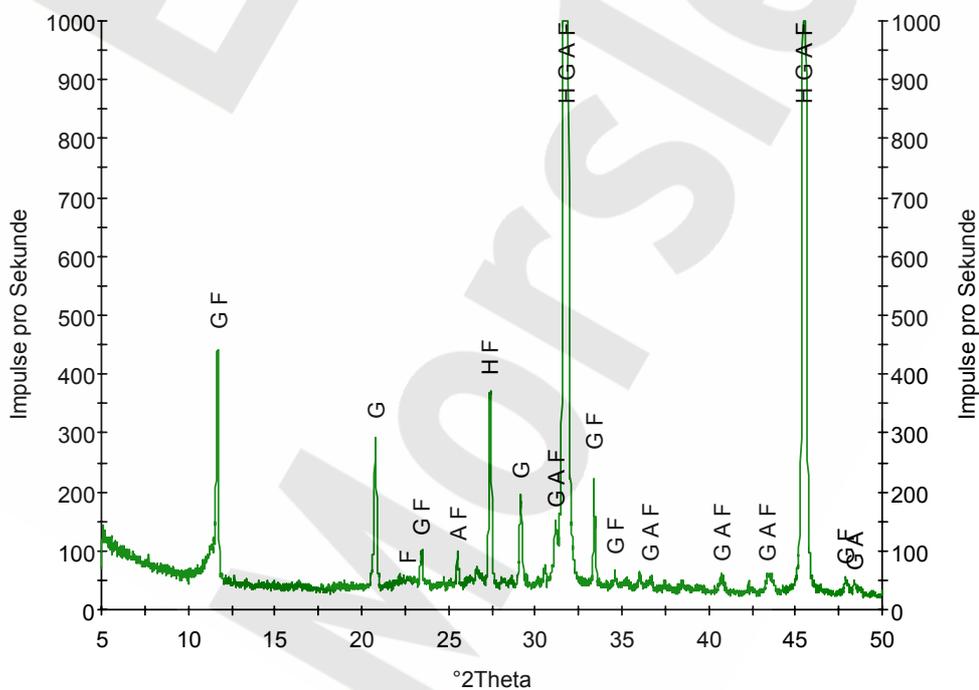


Abb. 67: Röntgenphasenanalyse des mehrfach mit IP21-Lösung durchströmten Salzbetons M2-4 205, Einströmbereich, G-Gips, A-Anhydrit, H-Halit, F-Friedelsches Salz

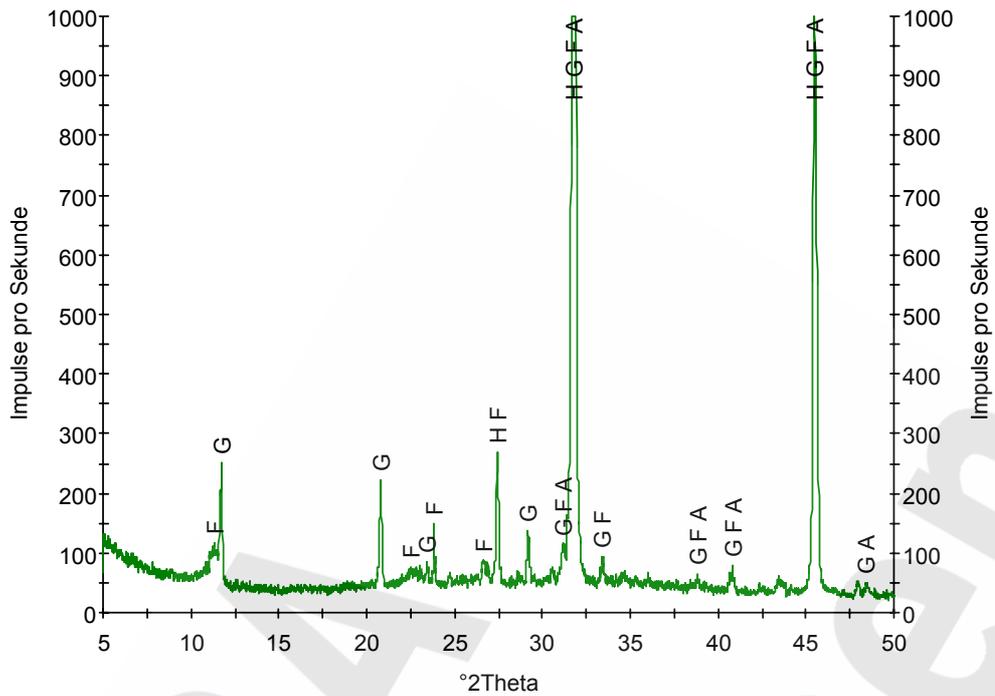


Abb. 68: Röntgenphasenanalyse des mehrfach mit IP21-Lösung durchströmten Salzbetons M2-4 205, Mittenbereich, G-Gips, A-Anhydrit, H-Halit, F-Friedelsches Salz

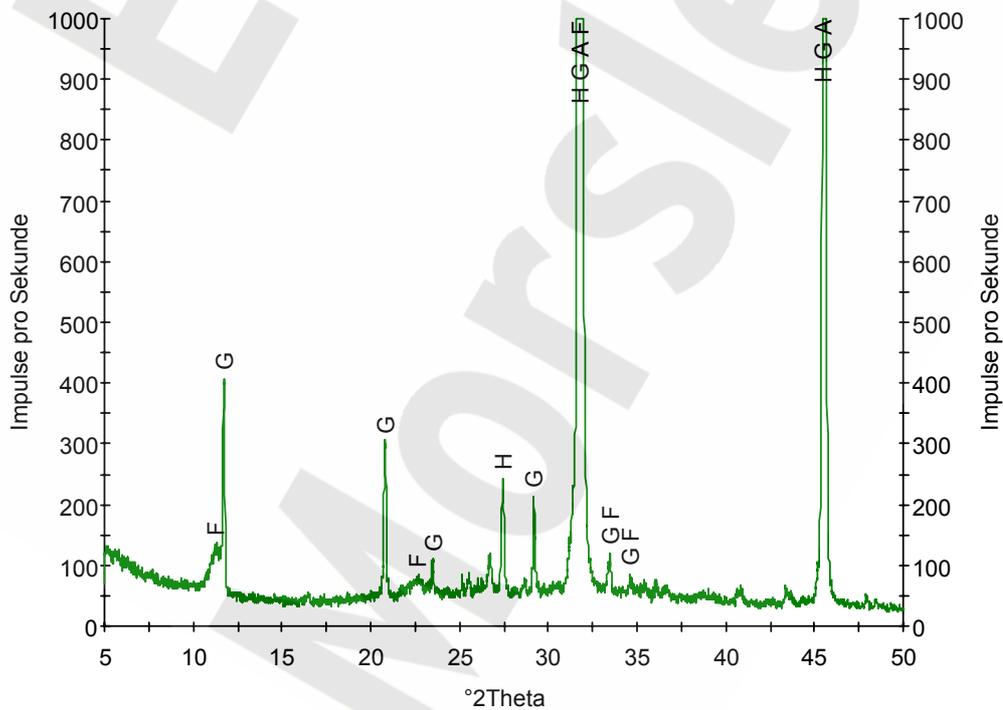


Abb. 69: Röntgenphasenanalyse des mehrfach mit IP21-Lösung durchströmten Salzbetons M2-4 205, Ausströmbereich, G-Gips, A-Anhydrit, H-Halit, F-Friedelsches Salz

7.2.5 Elementverteilung in dem mehrfach mit IP21-Lösung durchströmten Salzbeton M2-4 und Vergleich mit dem unkorrodierten Material

Als ein Endprodukt des Abbaus der C-S-H-Phase des Salzbetons im Kontakt mit IP21-Lösung bleibt amorphes SiO_2 zurück, das sich röntgenographisch nicht analysieren lässt. Um zu überprüfen, ob ggf. eine unterschiedlich starke Auswaschung von SiO_2 für die unterschiedliche Permeabilität der beiden Proben M2-4 204 und M2-4 205 verantwortlich ist, wurden vergleichende Elementanalysen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) durchgeführt. Grundlage der Auswertung ist der direkte Vergleich der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektren. Die wichtigsten Ergebnisse sind aus Abb. 70 bis Abb. 72 ersichtlich. Bei der Probe M2-4 205 war die Durchströmungsrichtung durch die Kennzeichnung der Probe nicht mehr ersichtlich. Anhand der Verteilung des Elementes Schwefel konnte jedoch rückgeschlossen werden, dass die in den Abbildungen mit S bezeichnete Seite der Probe die Einströmseite ist, die mit oS bezeichnete Seite die Ausströmseite.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen. Der Vergleich der Siliziumintensitäten zwischen den Proben M2-4 204 und M2-4 205 im Einström-, Mitten- und Ausströmbereich hat keinerlei relevante und systematische Unterschiede ergeben.

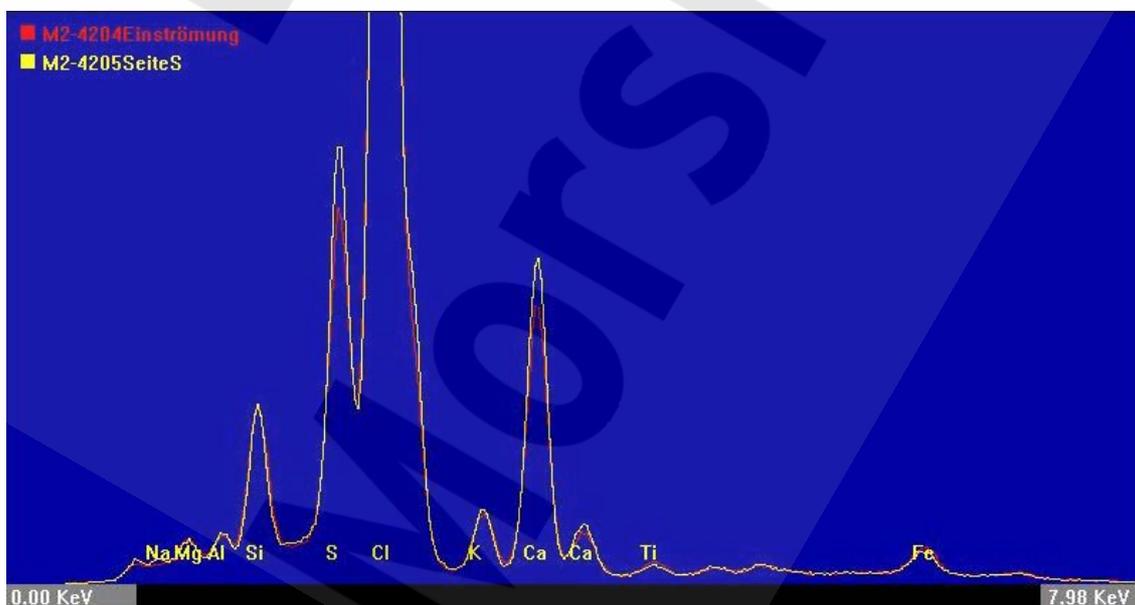


Abb. 70: Energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektren der beiden Proben M2-4 204 und M2-4 205 jeweils im Einströmbereich. Anregungsspannung 8 kV, kein Filter.

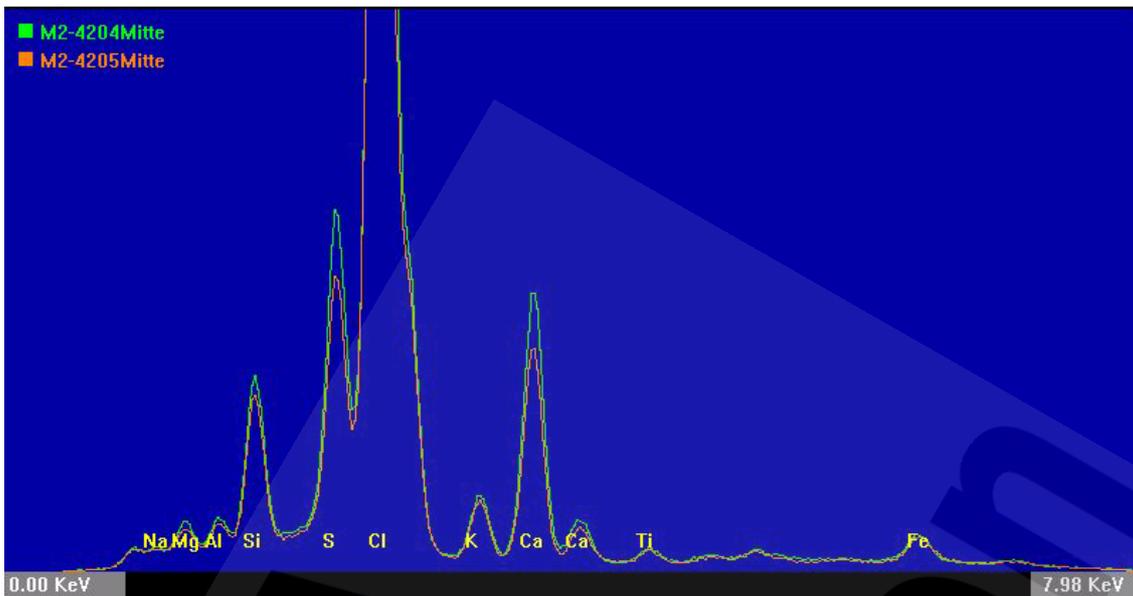


Abb. 71: Energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektren der beiden Proben M2-4 204 und M2-4 205 jeweils in den Probenmitten. Anregungsspannung 8 kV, kein Filter.

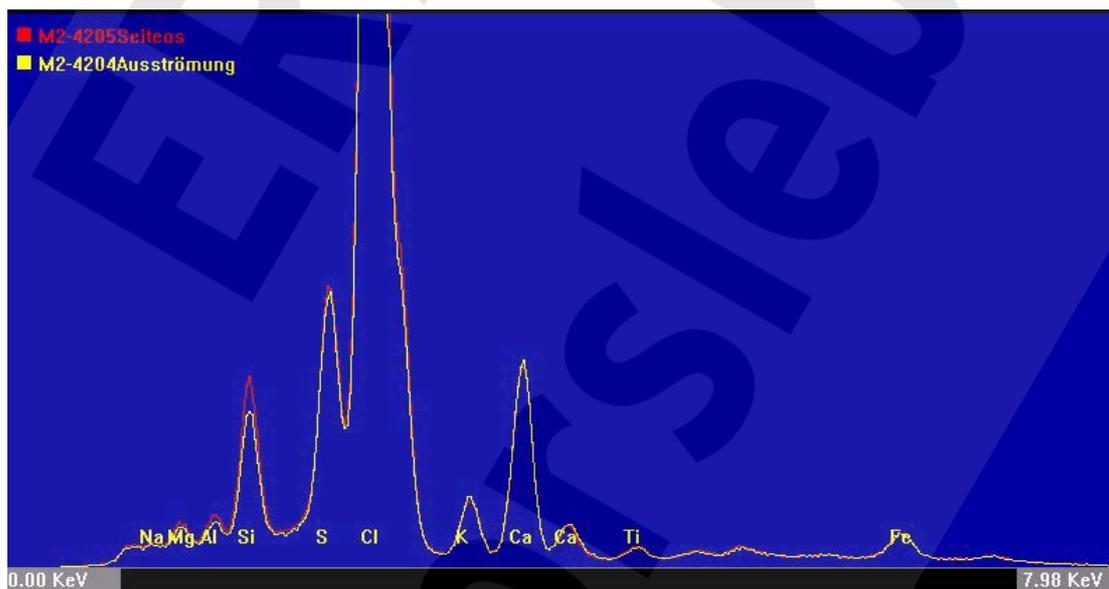


Abb. 72: Energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektren der beiden Proben M2-4 204 und M2-4 205 jeweils im Ausströmbereich. Anregungsspannung 8 kV, kein Filter.

Auf der Einströmseite sind beide Intensitäten gleich groß, im Mittenbereich zeigt die Probe M2-4 204 eine etwas größere Intensität, im Ausströmbereich die Probe M2-4 205. Ein fortschreitender Abbau des amorphen SiO_2 kann also nicht Ursache für den großen Unterschied in der Permeabilität beider Proben sein.

Vergleicht man die Veränderung der Elementintensitäten über die Länge der Proben und mit dem unkorrodierten Material ergibt sich, dass es bei den Elementen Titan und Eisen nur relativ geringe Unterschiede gibt. Die Intensitäten in allen Proben waren praktisch gleich.

Das Silizium zeigte in der Probe M2-4 204 und im unkorrodierten Material in folgender Reihenfolge eine Abnahme der Fluoreszenzintensität: unkorrodiert, Mitte, Einströmung, Ausströmung. Bei der Probe M2-4 205 und im unkorrodierten Material zeigte sich eine Abnahme in folgender Reihenfolge: unkorrodiert, Ausströmung, Mitte und Einströmung. Gegenüber der unkorrodierten Probe zeigte sich also eine Abnahme, diese war jedoch insgesamt gering und bei beiden korrodierten Proben in etwa gleich groß.

Betrachtet man die anderen Elemente in den Proben, zeigt sich folgendes: Der Magnesiumgehalt ist in allen korrodierten Proben stark erhöht und über die Länge der Proben in etwa gleich groß. Der Schwefelgehalt ist in den korrodierten Proben im Vergleich mit der unkorrodierten Probe stark erhöht. Bei der Probe M2-4 204 zeigt sich dies insbesondere im Einström- und Mittenbereich, bei der Probe M2-4 205 vor allem in der mit S bezeichneten Probe, bei der es sich deshalb mit hoher Wahrscheinlichkeit um die Einströmseite handelt. Beim Kalium ist in den korrodierten Proben eine starke Verarmung feststellbar, ebenso beim Calcium. Die höchsten Calciumkonzentrationen finden sich bei der Probe M2-4 204 noch im Einström- und Mittenbereich, bei der Probe M2-4 205 im Einströmbereich. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den Schwefelintensitäten und zeigt, dass das residuale Calcium in Form von Calciumsulfat im Baustoff gebunden ist. Die Verringerung der Calciumintensitäten steht in sehr guter Übereinstimmung mit der Abschätzung der ausgespülten Calciummenge aus Kap.7.2.2. Auch die Intensitätsverhältnisse der übrigen Elemente neben dem Silizium liefern keine Erklärung für den starken Anstieg der Permeabilität der Probe M2-4 204 im Vergleich mit der Probe M2-4 205. Die folgenden Abb. 73 und Abb. 74 zeigen die Spektren.

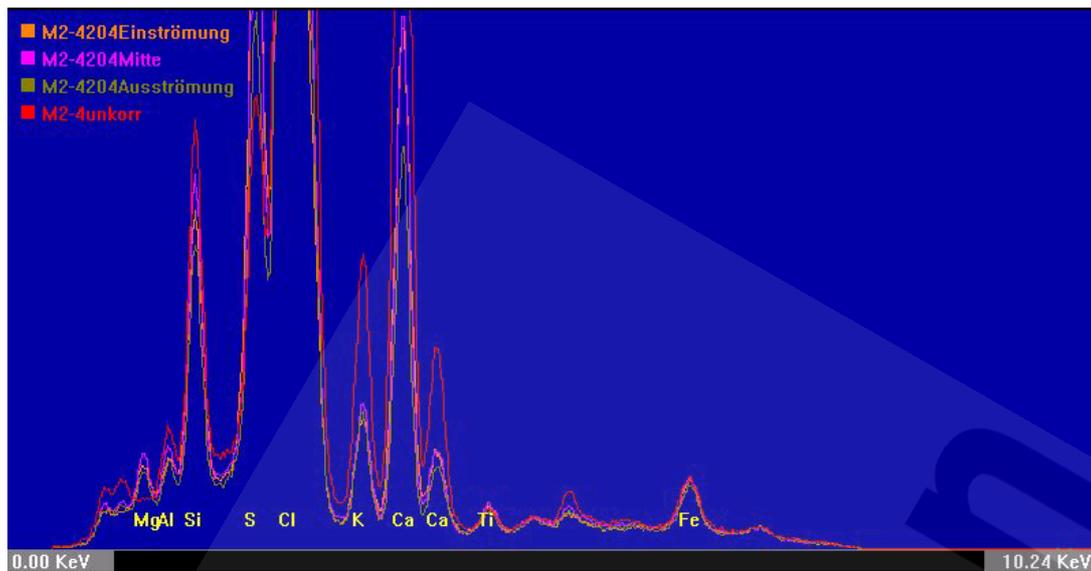


Abb. 73: Energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektren der Probe M2-4 204 (Einström-, Mitten- und Ausströmbereich) sowie des unkorrodierten Salzbetons M2-4. Anregungsspannung 8 kV, kein Filter.

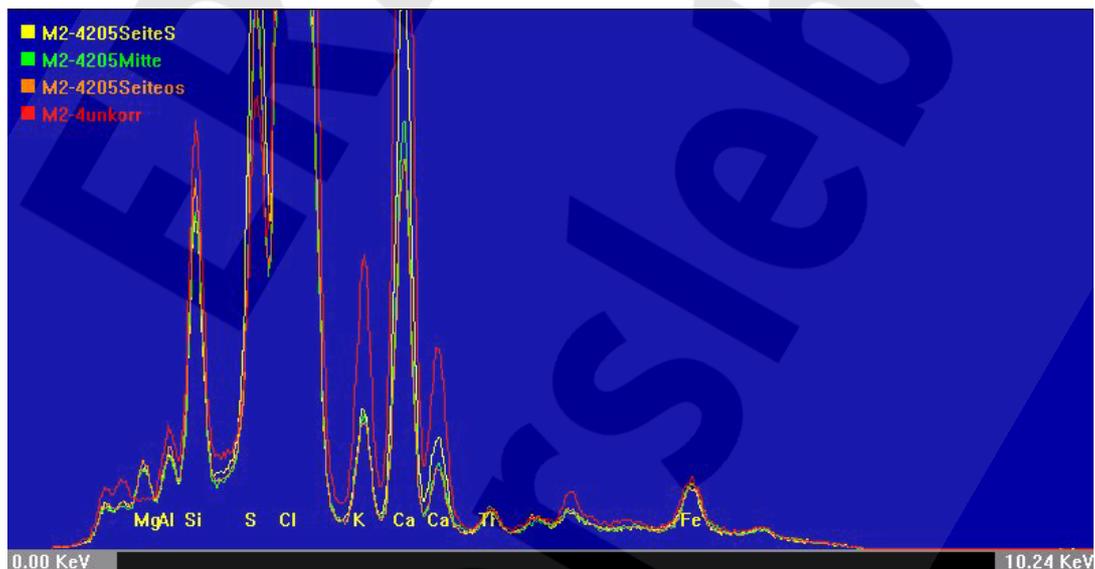


Abb. 74: Energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektren der Probe M2-4 205 (Einström-, Mitten- und Ausströmbereich) sowie des unkorrodierten Salzbetons M2-4. Anregungsspannung 8 kV, kein Filter.

7.2.6 Porosität und Porenstruktur des mehrfach mit IP21-Lösung durchströmten Salzbetons M2-4

Um zu überprüfen, ob die starke Vergrößerung der Permeabilität ab einer Porenvolumenaustauschzahl von ca. 20 mit einer Veränderung der Porosität oder Porenstruktur einhergeht, wurden die Proben M2-4 204 und M2-4 205 nach Beendigung der Mehrfachdurchströmung mittels Quecksilberdruckporosimetrie

untersucht. Dabei wurde sowohl der Einström- als auch der Mitten- und Ausströmbereich analysiert. Von der Probe M2-4 204 (34 Durchströmungen) konnten Doppelbestimmungen angefertigt werden, von der Probe M2-4 205 (12 Durchströmungen) nur Einfachbestimmungen. Abb. 75 bis Abb. 80 zeigen die Porenradienverteilungen und Summenporenkurven der beiden Proben jeweils im Einström-, Mitten- und Ausströmbereich. Tab. 33 und Tab. 34 fassen die gemessenen Porositäten und Dichten zusammen.

Zunächst ist festzustellen, dass die mittels Quecksilberdruckporosimetrie messbaren Porositäten geringer und die Trockenrohddichten größer sind als beim unkorrodierten Salzbeton M2-4 ($23,06 \pm 0,5$ Vol. % bzw. $1,63 \pm 0,1$ g/cm³). Die mehrfachdurchströmten Proben zeigen damit ein ähnliches Verhalten wie die einfach durchströmten Proben. Die 34-fach durchströmte Probe M2-4 204 zeigt zwar im Einström- und Mittenbereich eine etwas größere Porosität und eine kleinere Trockenrohddichte als die nur 12-fach durchströmte Probe M2-4 205, im Ausströmbereich ist das Verhältnis jedoch genau umgekehrt.

Die Verteilung der Porosität zeigt im Einströmbereich nur geringe Unterschiede zwischen den Proben. Im Mitten- und Ausströmbereich sind die Maxima der Verteilung der 34-fach durchströmten Probe im Vergleich mit der 12-fach durchströmten Probe sogar eher zu kleineren Porenradien hin verschoben, was die Durchströmbarkeit erschwert.

Tab. 33: Mittels Quecksilberdruckporosimetrie gemessenen Porositäten der mehrfach durchströmten Proben M2-4 204 (34-fache Durchströmung) und M2-4 205 (12-fache Durchströmung)

	Probe M2-4 204 Porosität in Vol. % Erste/Zweite Probe	Probe M2-4 205 Porosität in Vol. %
Einströmbereich	15,4 / 13,9	12,3
Mittenbereich	18,9 / 18,9	16,5
Ausströmbereich	18,0 / 17,1	19,4

Tab. 34: Mittels Quecksilberdruckporosimetrie gemessenen Trockenrohdichten der mehrfach durchströmten Proben M2-4 204 (34-fache Durchströmung) und M2-4 205 (12-fache Durchströmung)

	Probe M2-4 204 Trockenrohdichte in g/cm ³ Erste/Zweite Probe	Probe M2-4 205 Trockenrohdichte in g/cm ³
Einströmbereich	1,83 / 1,86	1,86
Mittenbereich	1,74 / 1,73	1,80
Ausströmbereich	1,77 / 1,79	1,76

Insgesamt kann man feststellen, dass die gemessenen Porositäten und Porenradienverteilungen keinerlei Begründung dafür liefern, warum die Probe M2-4 204 mit 34-facher Durchströmung eine erheblich größere Permeabilität zeigt als die Probe M2-4 205 mit 12-facher Durchströmung.

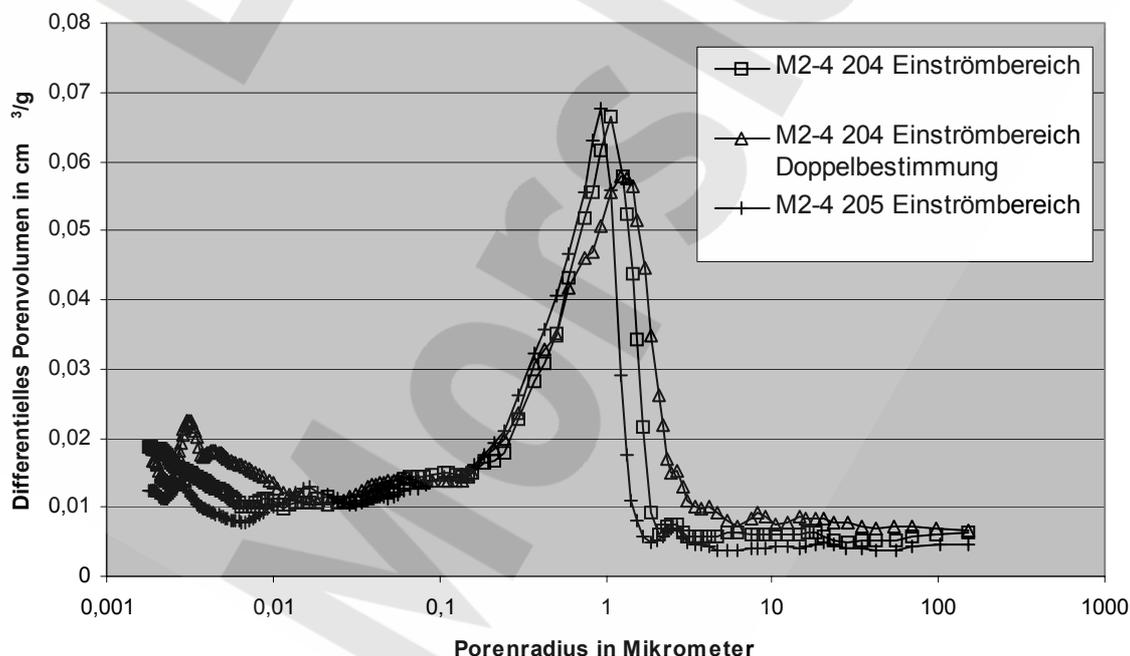


Abb. 75: Porenradienverteilung der Proben M2-4 204 (Doppelbestimmung) und M2-4 205 im Einströmbereich.

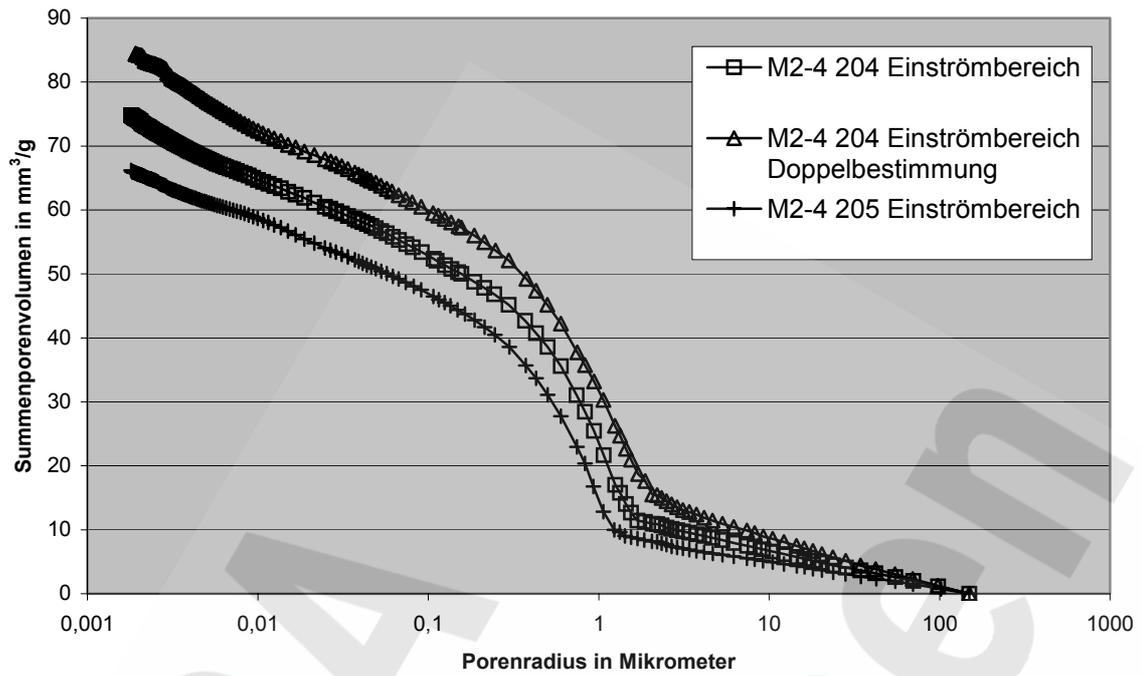


Abb. 76: Summenporenkurve der Proben M2-4 204 (Doppelbestimmung) und M2-4 205 im Einströmbereich.

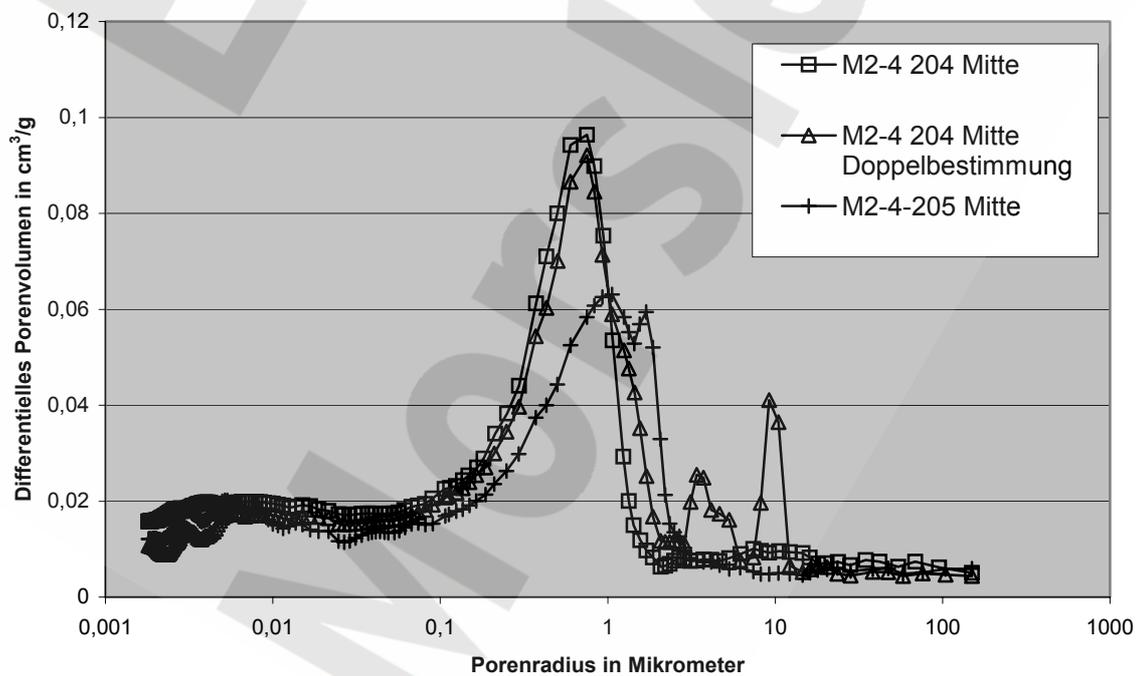


Abb. 77: Porenradienverteilung der Proben M2-4 204 (Doppelbestimmung) und M2-4 205 im Mittenbereich.

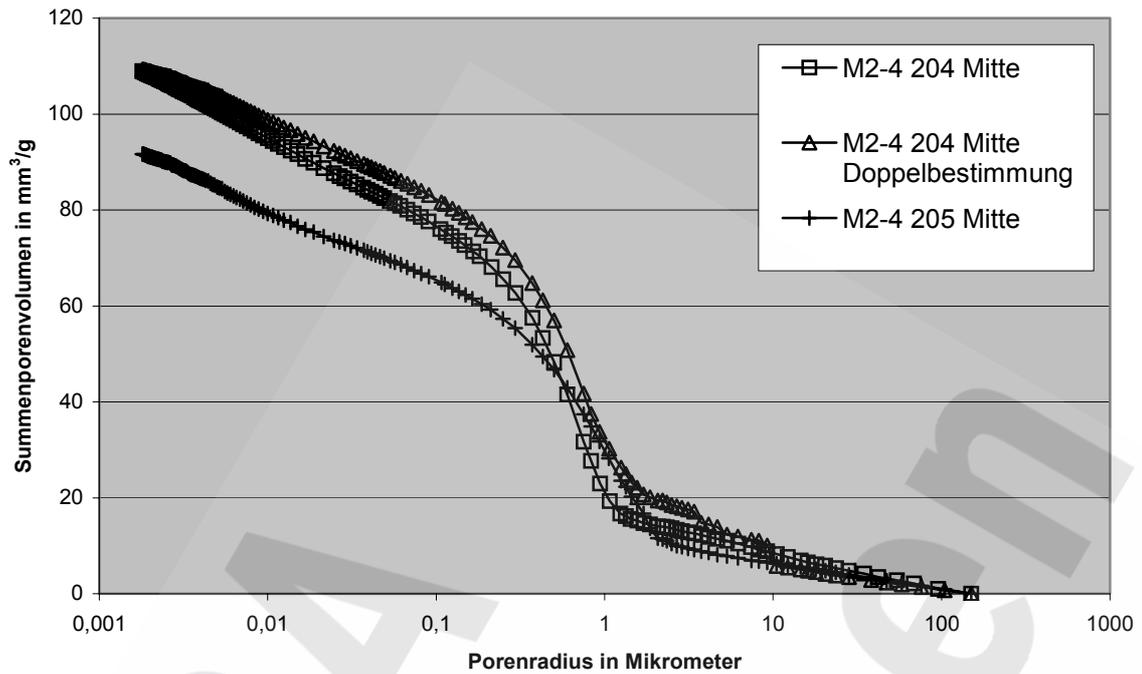


Abb. 78: Summenporenkurve der Proben M2-4 204 (Doppelbestimmung) und M2-4 205 im Mittenbereich.

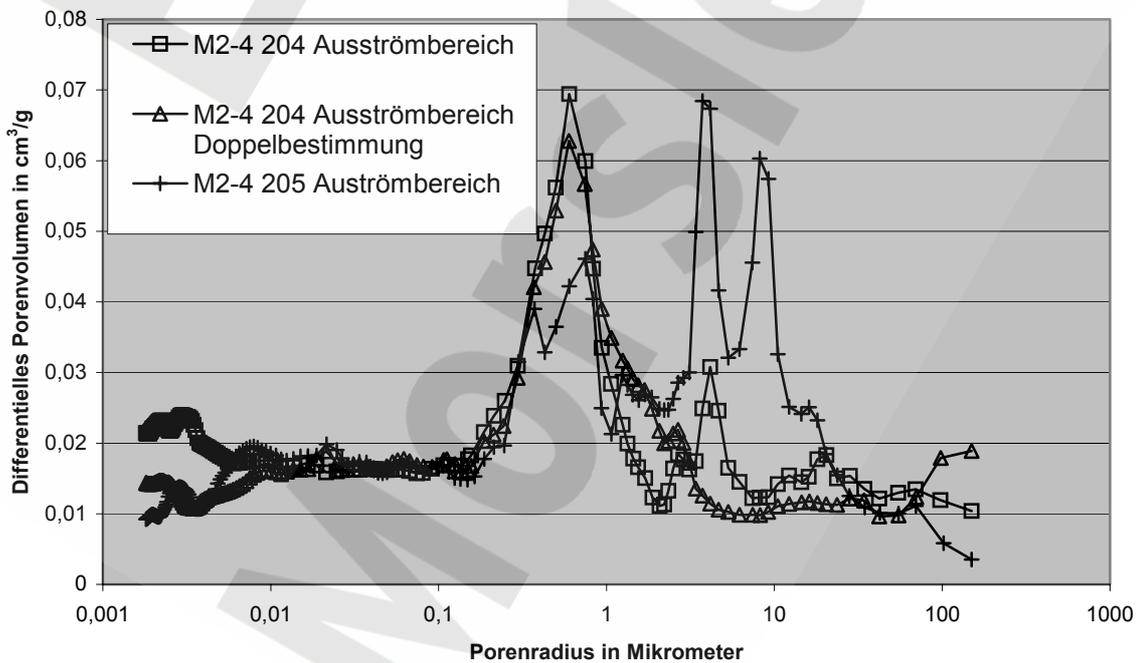


Abb. 79: Porenradienverteilung der Proben M2-4 204 (Doppelbestimmung) und M2-4 205 im Ausströmbereich.

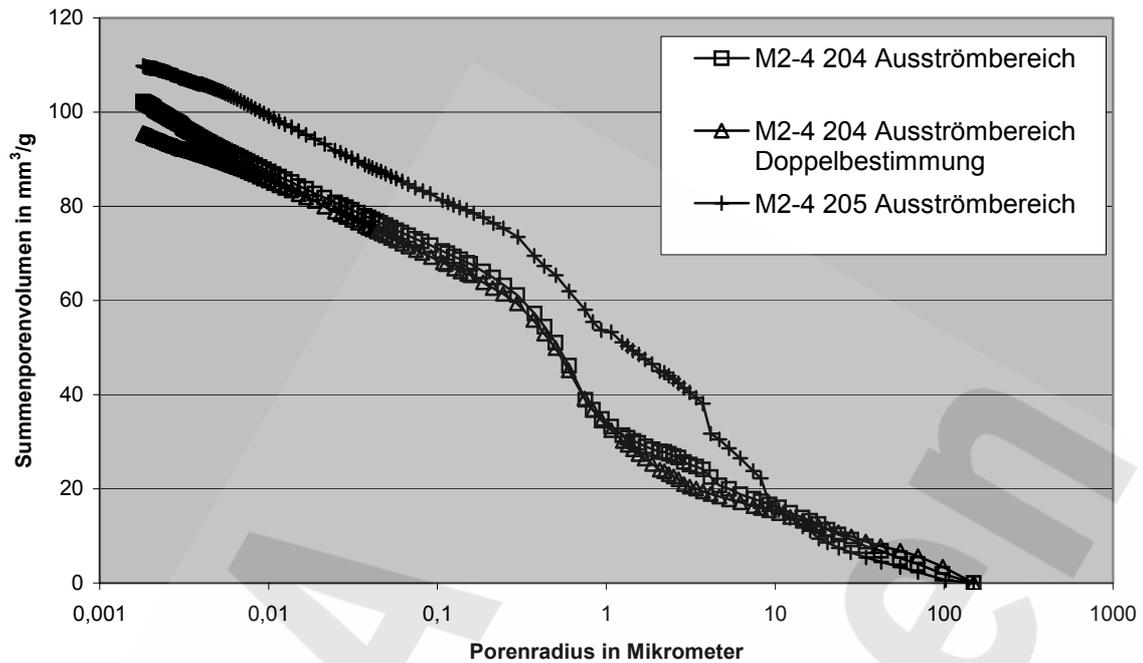


Abb. 80: Summenporenkurve der Proben M2-4 204 (Doppelbestimmung) und M2-4 205 im Ausströmbereich.

7.2.7 Fazit aus den Untersuchungen der mehrfach mit IP21-Lösung durchströmten Proben des Salzbetons M2-4

Als Ergebnis der Untersuchungen kann festgehalten werden, dass eine Erklärung für den starken Anstieg der Permeabilität der 34-fach durchströmten Probe M2-4 204 gegenüber der 12-fach durchströmten Probe M2-4 205 nicht gefunden werden konnte. Weder die Veränderung der Zusammensetzung der hindurchgepressten Lösung, noch Analysen des Phasenbestandes der beiden Proben M2-4 204 und M2-4 205 nach dem Ende der Versuche mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und Rasterelektronenmikroskopie, noch eine orts aufgelöste Siliziumanalyse in den Proben geben Hinweise darauf, welcher Prozess zwischen einer PAZ von 12 und einer PAZ von 34 zum Anstieg der Permeabilität führt. Auch die Untersuchung der Porenstruktur und Porosität mittels Quecksilberdruckporosimetrie liefert keine Erklärung. Damit konnte auch kein theoretisches Modell entwickelt werden, wie dieser Anstieg der Permeabilität bei einer Porenvolumenaustauschzahl größer 20 mittels Transreac simuliert werden kann.

In jedem Fall kann jedoch festgehalten werden, dass der Abbau der C-S-H-Phase und die damit verbundene Neubildung von Gips nicht zu der starken Erhöhung der

Permeabilität führen. Der starke Anstieg der Permeabilität erfolgte erst deutlich später, nachdem die C-S-H-Phase bereits vollständig abgebaut war. Dies bedeutet, dass eine Simulation des Materialverhaltens mit Transreac bis zum vollständigen Abbau der C-S-H-Phase in der Probe oder einem Bauteil sicher durchführbar ist.

ERA
Morsleben

8 Simulation des Langzeitverhaltens von Abdichtungen aus Salzbeton M2 mit Transreac

Es wurde die Veränderung der Permeabilität bei der Durchströmung einer Abdichtung mit 26 m Länge (West-Südfeld) und einer Abdichtung mit 150 m Länge (Ostfeld) untersucht. Die meisten Eingangsparameter der Simulationsberechnungen wurden bereits in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben. Die weiteren speziell für die Langzeitsimulationen notwendigen Eingangsparameter sind in der Tab. 35 zusammengefasst. Die Annahme einer konstanten Druckdifferenz von 56 bar über den gesamten Zeitraum überschätzt die tatsächlich mögliche Durchströmung. Die chemische Zusammensetzung der einströmenden Lösung wurde konstant gesetzt.

Zur Überprüfung, ob das Ergebnis der Simulationen durch die örtliche Auflösung beeinflusst wird, wurde die Simulation einer 26 m langen Abdichtung aus Salzbeton M2 im Kontakt mit halbgesättigter NaCl-Lösung auch mit 22 Ortselementen (20 Festkörperelemente) und 52 Ortselementen (50 Festkörperelemente) durchgeführt.

Tab. 35: Spezielle Eingangsparameter für die durchgeführten Langzeitsimulationen.

Parameter	Wert
Temperatur	25,0 Grad Celsius gleich 298,15 K
Druckrandbedingungen	Konstant 56 bar Druckdifferenz
Anzahl der Ortselemente	10 Festkörperelemente und 2 Flüssigkeitselemente zur Festlegung der Randbedingungen jeweils mit 2,6 m Länge im Falle der Abdichtung mit 26 m Länge bzw. 15 m Länge im Falle der Abdichtung mit 150 m Länge, eindimensionale Berechnung. Im Falle einer 26 m langen Abdichtung aus Salzbeton M2 in Kontakt mit halbgesättigter NaCl-Lösung wurden auch Berechnungen mit größeren Anzahlen an Festkörperelementen durchgeführt.
Zeitraum	10.000 Jahre bzw. 25.000 Jahre
Anfangsfeuchte in den Proben	100 % r. F. (feuchtegesättigt)
Angesetzte Permeabilität Salzbeton M2 unkorrodiert	$1,0 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ bei 298,15 K

8.1 Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit IP21-Lösung

Diese Simulation wurde mit dem gleichen Phasensatz durchgeführt wie die Simulation des Durchströmungsversuchs mit M2-4 und IP21-Lösung, d.h. ohne Berücksichtigung der Spezies Carnallit, Magnesiumsulfathexahydrat, Magnesiumoxichlorid, Polyhalit, Sepiolith, Brucit, Muscovit, Talk, Kainit (Begründung s. Kap. 7.2.4). Die Unterdrückung von möglicherweise ausfallenden Spezies führt zu durchlässigeren Proben, liegt somit auf der sicheren Seite.

Die Simulation der Durchströmung einer Abdichtung mit 26 m Länge wurde über 25.000 Jahre geführt. Die grundsätzlichen Veränderungen des Phasenbestandes entsprechen denen, die in der Simulation des Durchströmungsversuchs mit M2-4 und Mehrfachdurchströmung beobachtet werden konnten. In der Abdichtung wurden nach 25.000 Jahren folgende feste Phasen berechnet: Der NaCl-Gehalt war über die gesamte Länge nahezu unverändert. Die C-S-H-Phase war im Einström- und Mittenbereich abgebaut, aber im Ausströmbereich noch vorhanden und zwar mit unveränderter Zusammensetzung. Der Gehalt an Anhydrit war im Einström- und Mittenbereich aus der C-S-H-Zersetzung stark erhöht, im Ausströmbereich unverändert. Amorphes SiO_2 wurde im Einström- und Mittenbereich aus der C-S-H-Zersetzung neu aufgebaut, im Ausströmbereich war kein amorphes SiO_2 vorhanden. Der Gehalt an Friedelschem Salz war im Einströmbereich leicht vermindert, im Mitten- und Ausströmbereich nahezu unverändert. Syngenit war im Ausströmbereich noch vorhanden, im Einström- und Mittenbereich abgebaut. Im Einströmbereich wurden geringe Mengen an Goethit und Gibbsit neu aufgebaut.

Die Abdichtung befindet sich am Ende der Simulation nach einer Porenvolumenaustauschzahl (PAZ) von ca. 11 noch in einem Zustand ohne durchgängige C-S-H-Zersetzung. Ein Durchbrechen der Abdichtung mit einem starken Anstieg der Permeabilität ist deshalb nicht zu erwarten. Die experimentelle Mehrfachdurchströmung mit Salzbeton M2-4 (s. Kap. 7) hat gezeigt, dass ein Durchbrechen der Abdichtung, wenn überhaupt, dann erst weit nach dem vollständigen Abbau der C-S-H-Phase zu erwarten ist. Bis zu dem Durchbrechen der Probe sind dabei auch keine größeren Permeabilitätskoeffizienten aufgetreten als im unkorrodierten Material, während in der Simulation während des Korrosionsvorganges zunehmende Permeabilitätskoeffizienten berechnet wurden und die Simulation durch die Nichtberücksichtigung von Nachhydratationseffekten oder anderen abdichtenden Effekten auf der sicheren Seite liegt.

Die folgenden Abbildungen zeigen die berechnete PAZ in der Abdichtung als Funktion der Zeit (Abb. 81), den Permeabilitätskoeffizient als Funktion der PAZ (Abb. 82) und den Permeabilitätskoeffizient als Funktion der Zeit (Abb. 83).

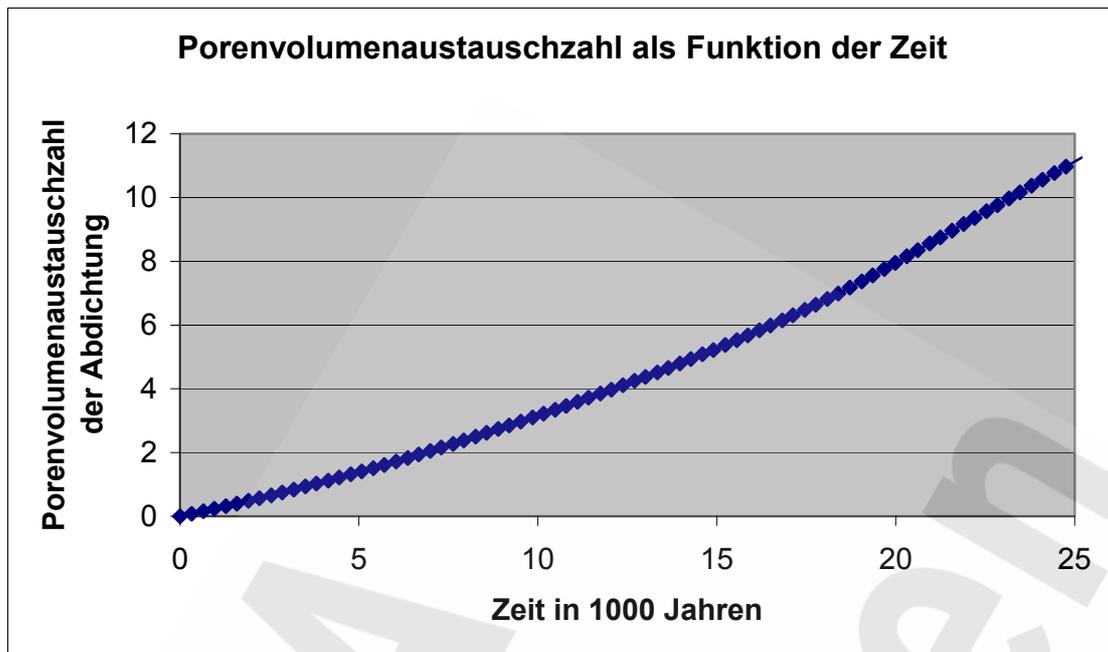


Abb. 81: Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit IP21-Lösung. Berechnete PAZ in der Abdichtung als Funktion der Zeit.

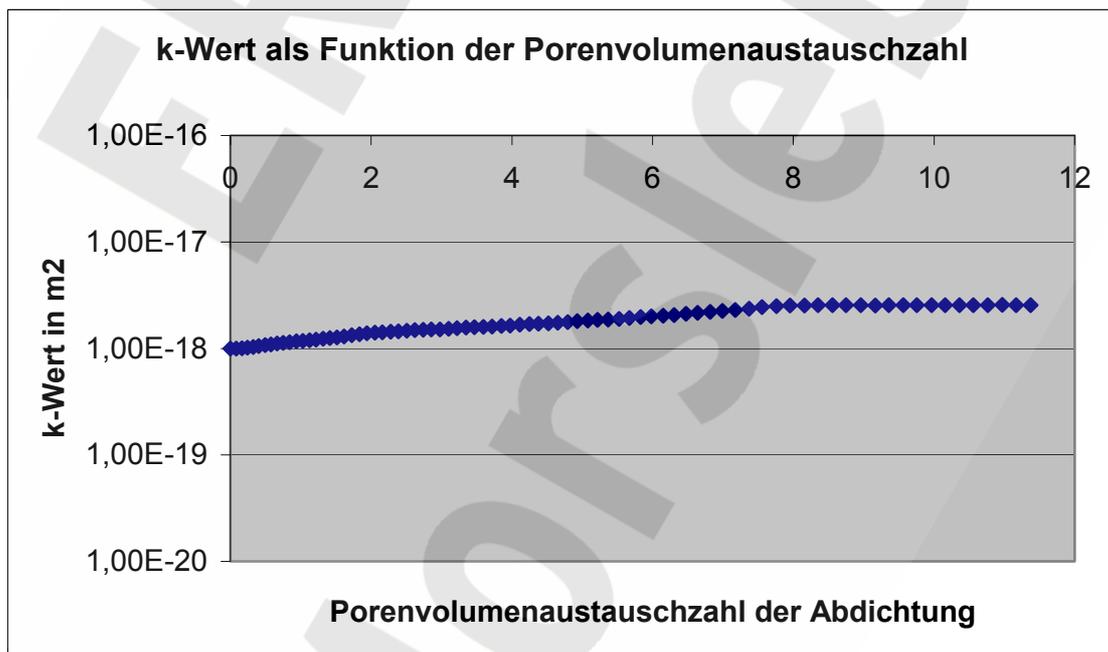


Abb. 82: Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit IP21-Lösung. Berechneter Permeabilitätskoeffizient der Abdichtung als Funktion der PAZ.

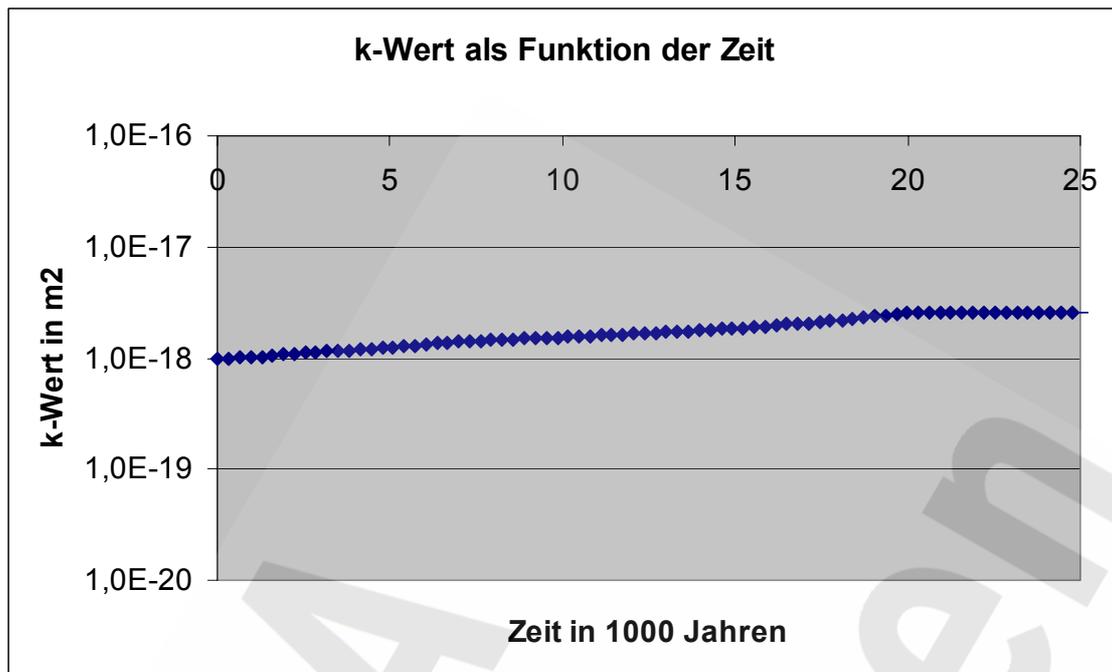


Abb. 83: Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit IP21-Lösung. Berechneter Permeabilitätskoeffizient der Abdichtung als Funktion der Zeit.

8.2 Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung

Die Simulation der Durchströmung einer Abdichtung mit 26 m Länge wurde über 10.000 Jahre geführt. Nach 10.000 Jahren konnte im Einströmbereich ein leichter Abbau sämtlicher fester Phasen beobachtet werden. Anhydrit wurde vollständig abgebaut. Im Mittenbereich konnte noch eine leichte Verschiebung der Zusammensetzung der C-S-H-Phase beobachtet werden, Anhydrit wurde auch dort vollständig abgebaut. Im Ausströmbereich war neben einer erhöhten Anhydritkonzentration keine Veränderung des Phasenbestandes zu beobachten. Die folgenden Abbildungen zeigen die berechnete PAZ in der Abdichtung als Funktion der Zeit (Abb. 84), den Permeabilitätskoeffizient als Funktion der PAZ (Abb. 85) und den Permeabilitätskoeffizient als Funktion der Zeit (Abb. 86). Die Abbildungen zeigen eine fast konstante Durchlässigkeit der gesamten Abdichtung als Funktion der Zeit, eine direkte Folge der nur in geringem Maße ablaufenden Phasenumwandlungen.

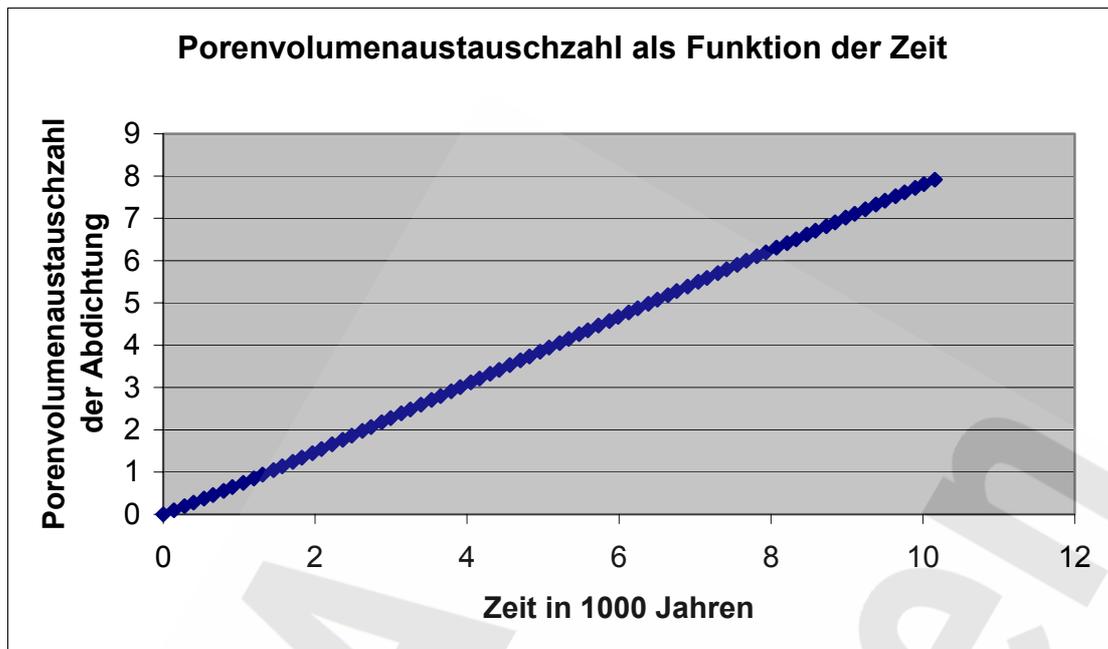


Abb. 84: Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung. Berechnete PAZ in der Abdichtung als Funktion der Zeit.

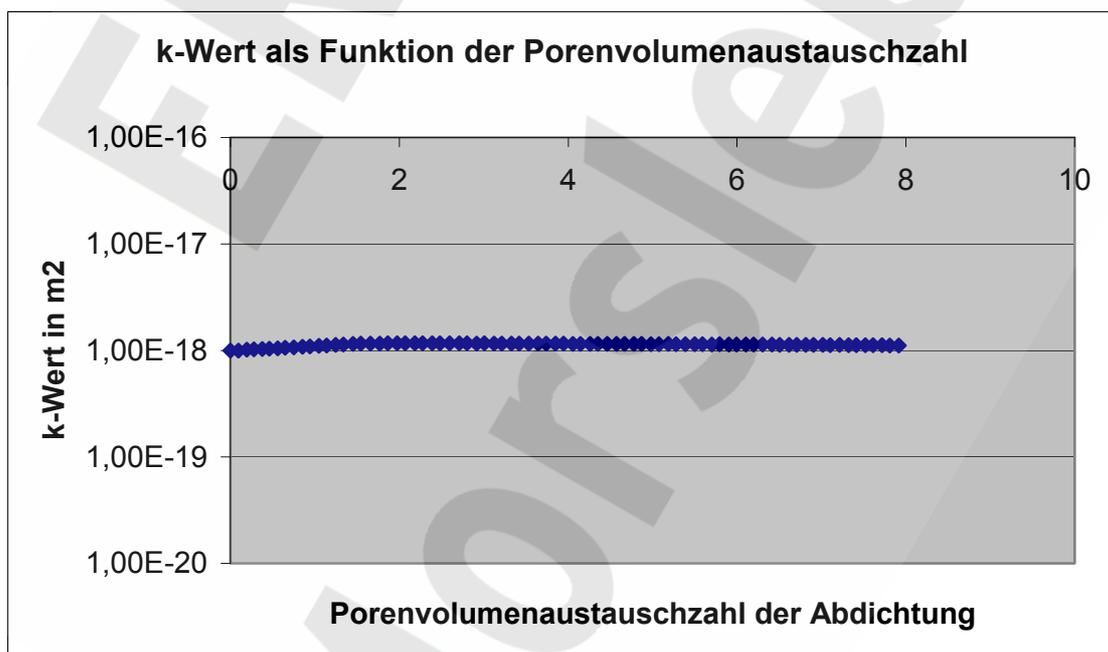


Abb. 85: Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung. Berechneter Permeabilitätskoeffizient der Abdichtung als Funktion der PAZ.

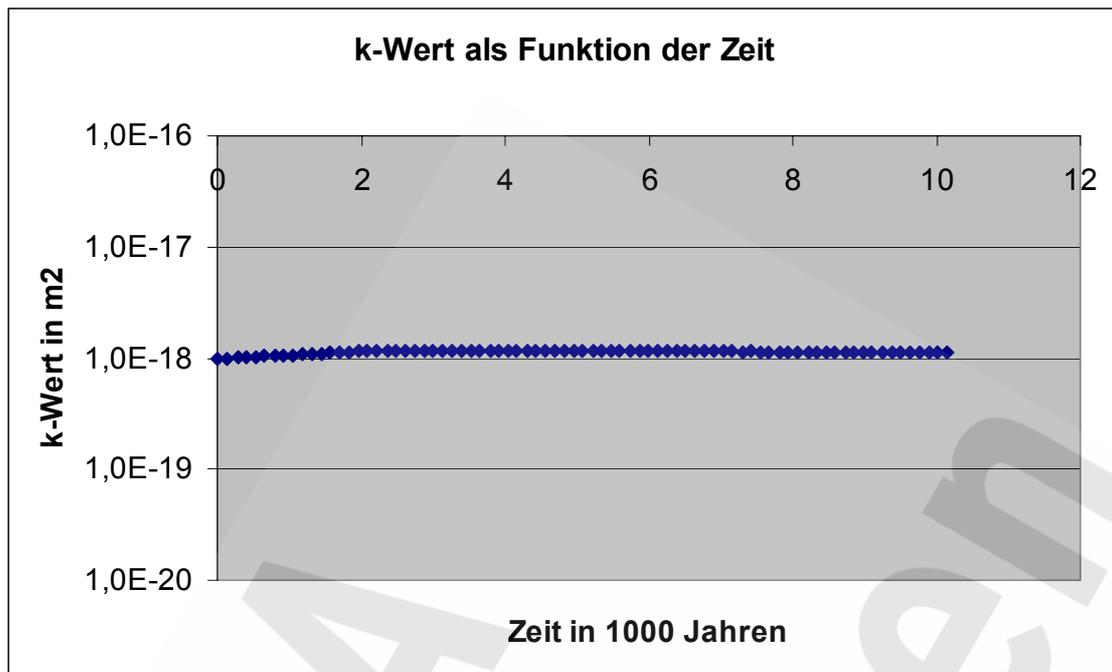


Abb. 86: Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung. Berechneter Permeabilitätskoeffizient der Abdichtung als Funktion der Zeit.

8.3 Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung (halbgesättigt)

Die Simulation der Durchströmung einer Abdichtung mit 26 m Länge wurde über 25.000 Jahre geführt. Die Abdichtung zeigte eine kontinuierliche Vergrößerung der Permeabilität bis etwa 11.000 Jahre und einer PAZ von ca. 22. Danach trat eine sprunghafte Vergrößerung der Permeabilität um mehrere Größenordnungen auf. Dieser Zeitpunkt ist gekennzeichnet durch das Weglösen des Salzzuschlages am letzten Orteselement. Nachfolgend wird über einen längeren Zeitraum noch das Bindemittel aufgelöst. Zum Zeitpunkt 25.000 Jahre sind nur noch Reste von Friedelschem Salz vorhanden. Die folgenden Abbildungen zeigen die berechnete PAZ der Porenlösung in der Abdichtung als Funktion der Zeit (Abb. 87, Abb. 88, Abb. 89), den Permeabilitätskoeffizient als Funktion der PAZ (Abb. 90, Abb. 91, Abb. 92) und den Permeabilitätskoeffizient als Funktion der Zeit (Abb. 93, Abb. 94, Abb. 95).

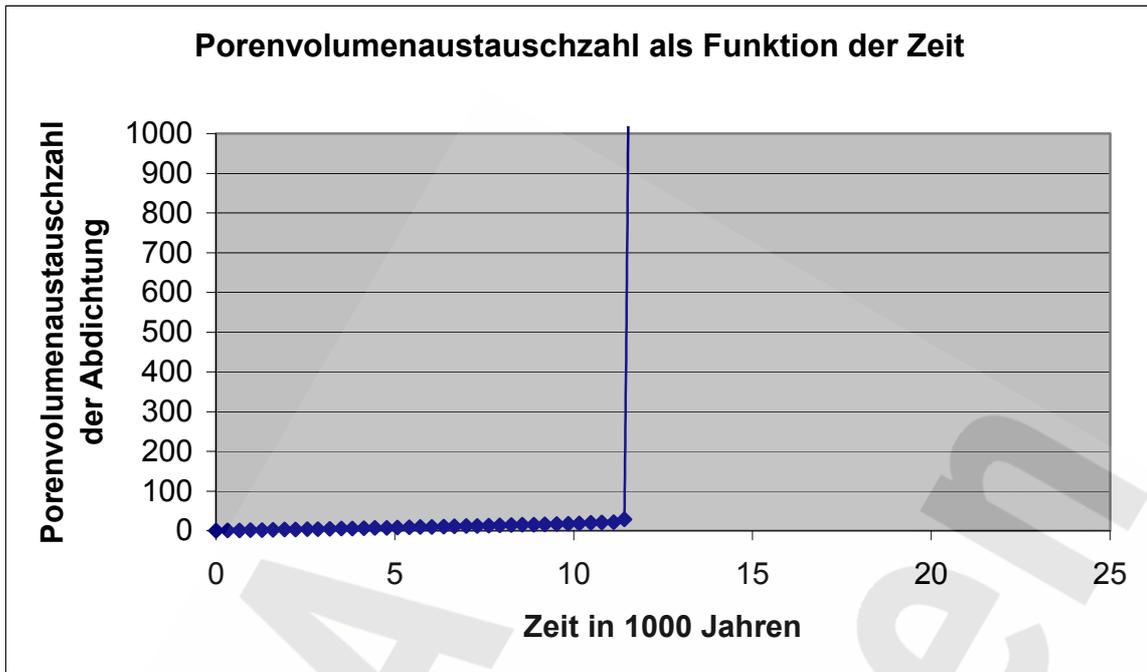


Abb. 87: Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung (halbgesättigt). Berechnete PAZ in der Abdichtung als Funktion der Zeit; 12 Ortselemente.

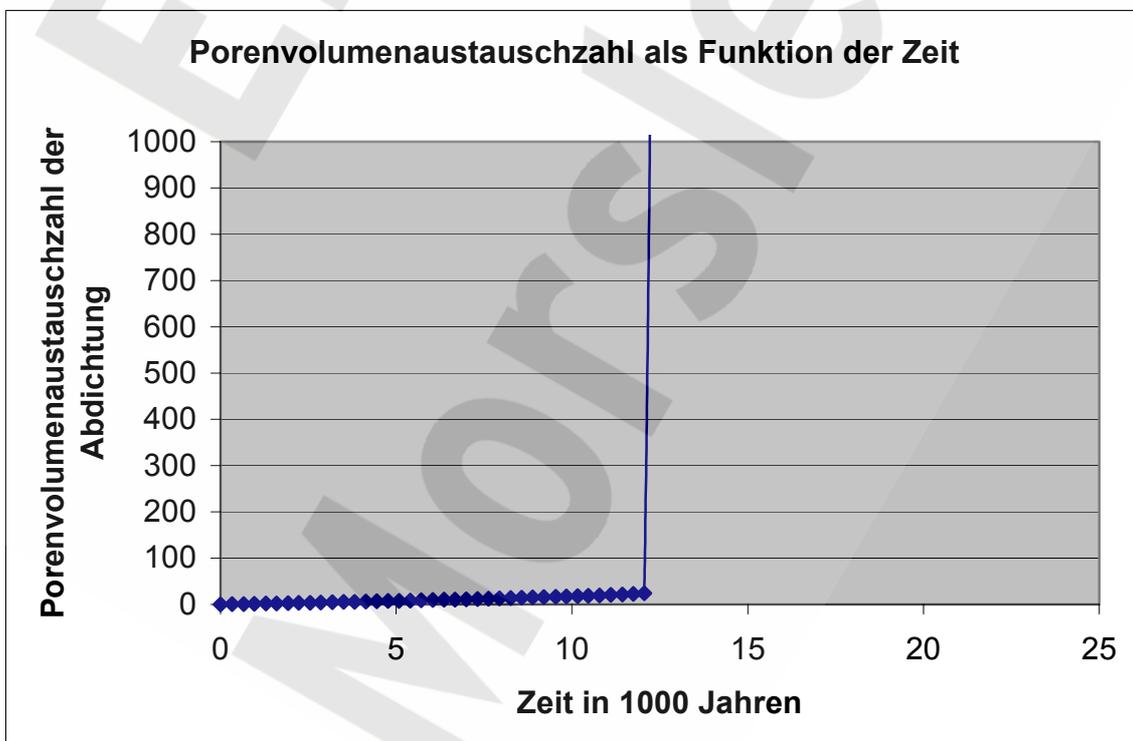


Abb. 88: Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung (halbgesättigt). Berechnete PAZ in der Abdichtung als Funktion der Zeit; 22 Ortselemente.

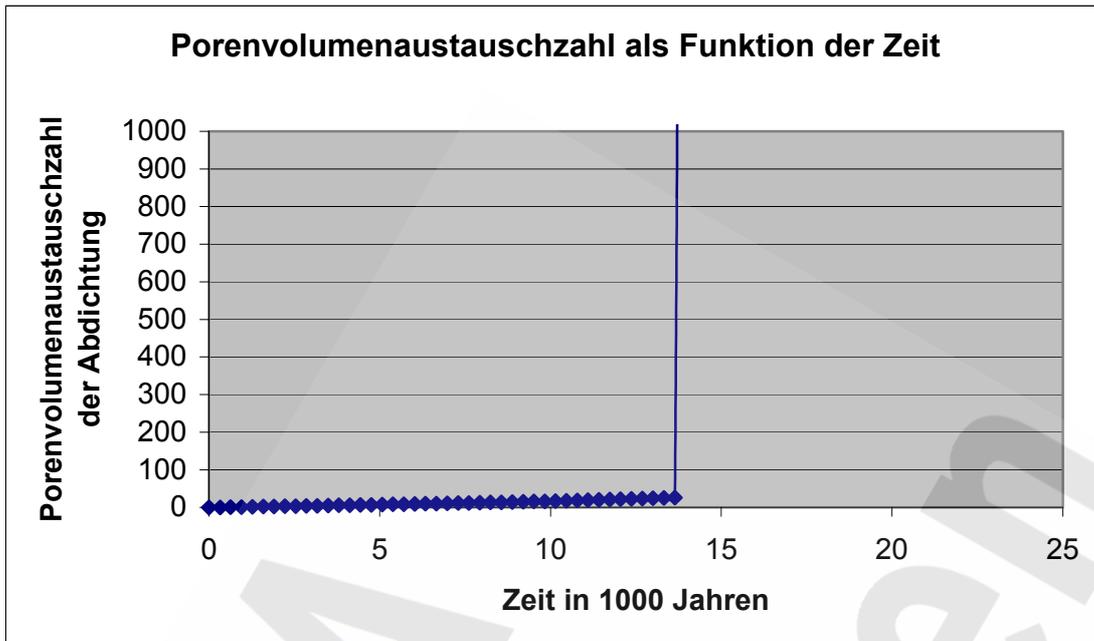


Abb. 89: Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung (halbgesättigt). Berechnete PAZ in der Abdichtung als Funktion der Zeit; 52 Ortselemente.

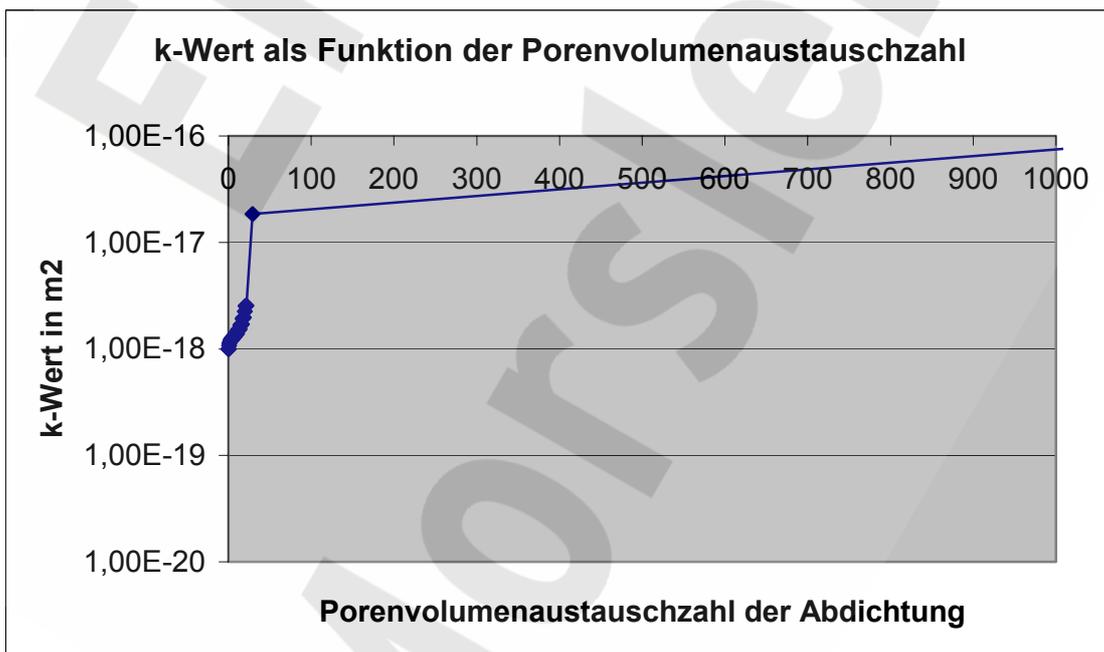


Abb. 90: Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung (halbgesättigt). Berechneter Permeabilitätskoeffizient der Abdichtung als Funktion der PAZ; 12 Ortselemente.

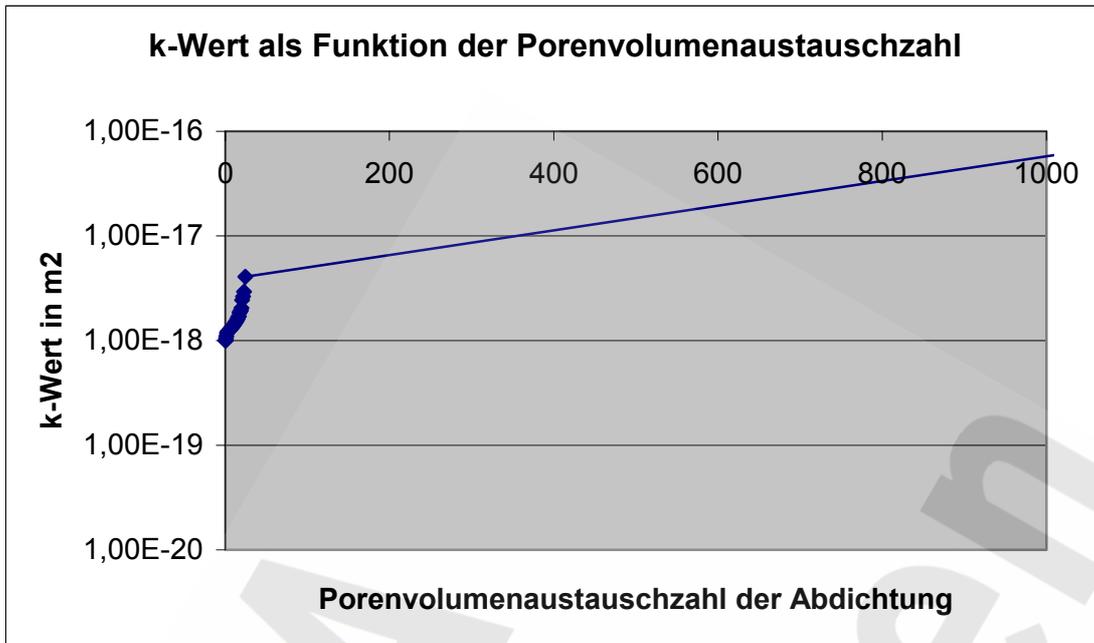


Abb. 91: Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung (halbgesättigt). Berechneter Permeabilitätskoeffizient der Abdichtung als Funktion der PAZ; 22 Ortselemente.

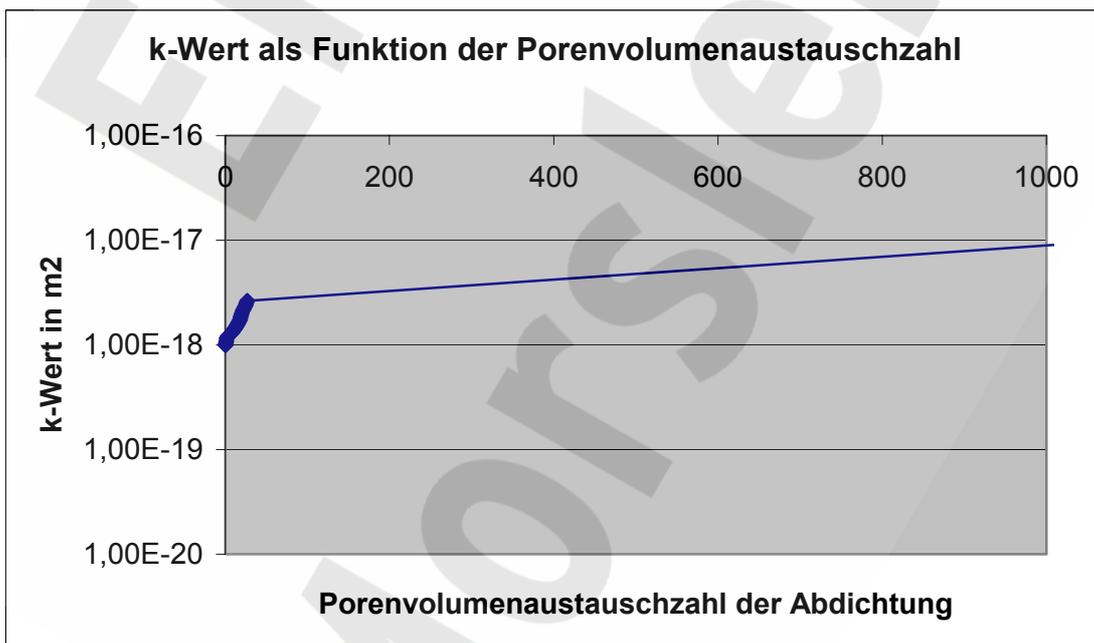


Abb. 92: Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung (halbgesättigt). Berechneter Permeabilitätskoeffizient der Abdichtung als Funktion der PAZ; 52 Ortselemente.

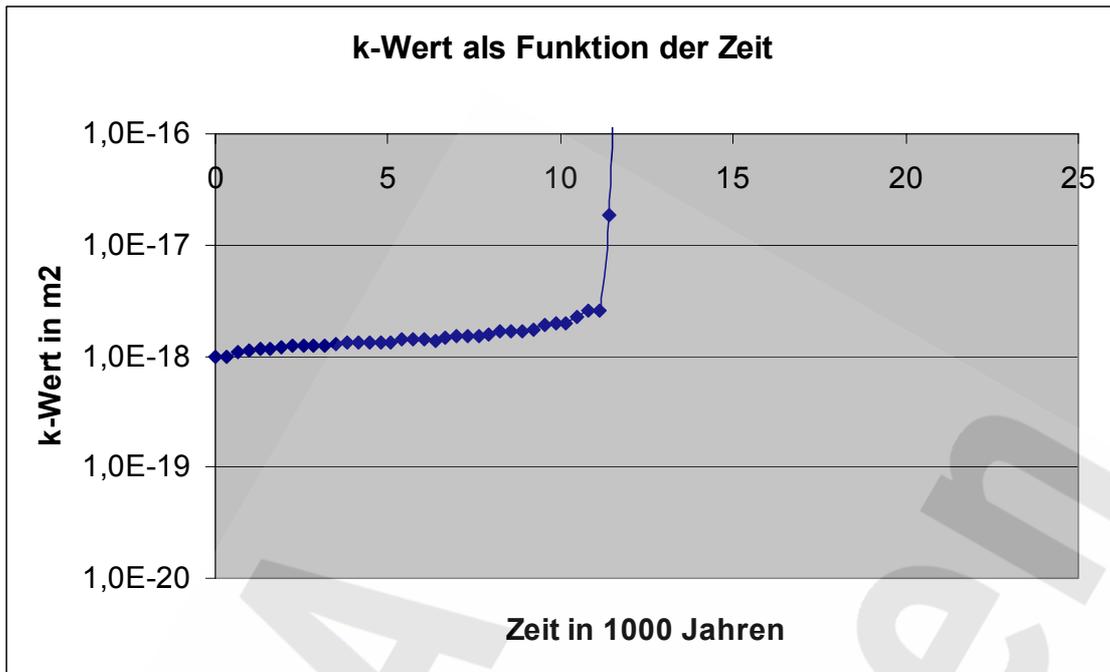


Abb. 93: Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung (halbgesättigt). Berechneter Permeabilitätskoeffizient der Abdichtung als Funktion der Zeit; 12 Ortselemente.

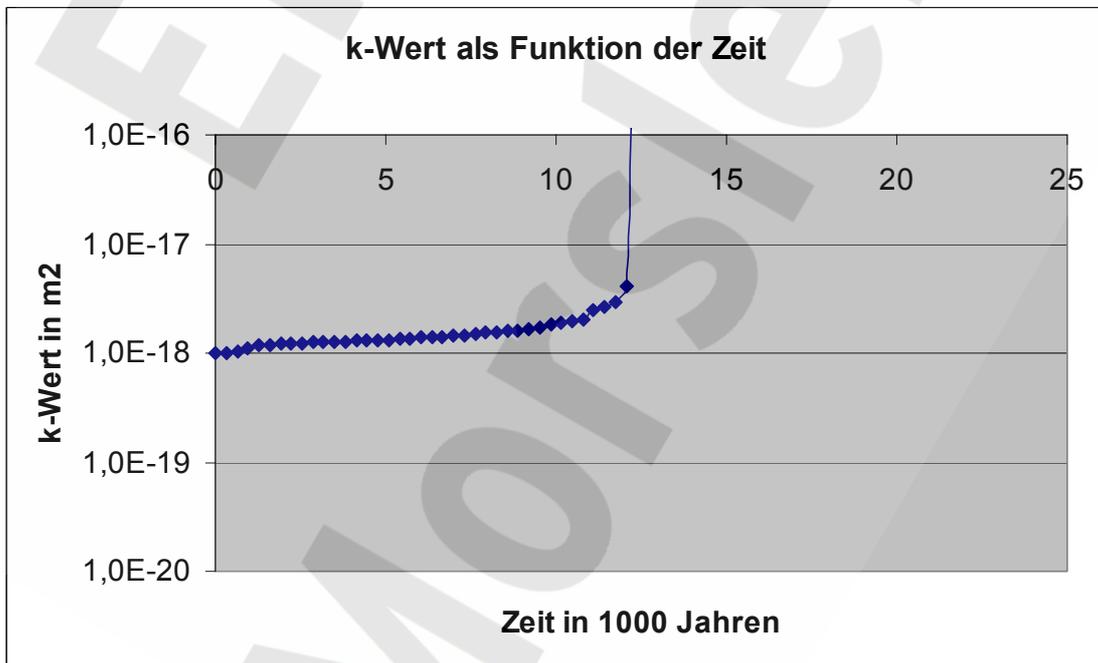


Abb. 94: Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung (halbgesättigt). Berechneter Permeabilitätskoeffizient der Abdichtung als Funktion der Zeit; 22 Ortselemente.

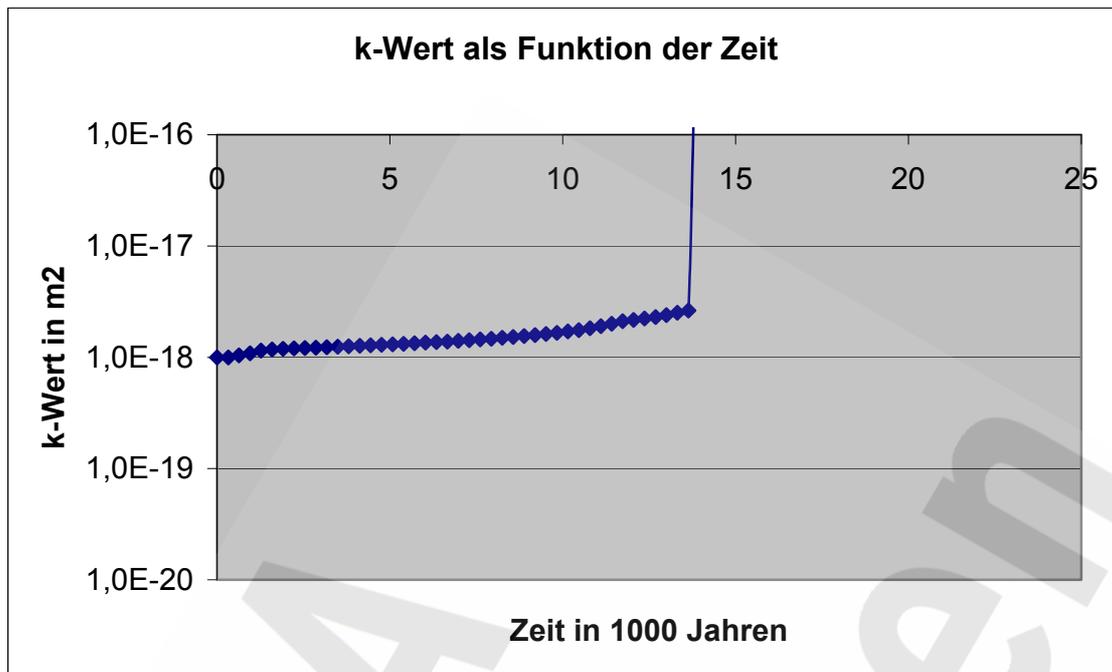


Abb. 95: Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung (halbgesättigt). Berechneter Permeabilitätskoeffizient der Abdichtung als Funktion der Zeit; 52 Ortselemente.

Diese Simulation wurde mit 12, 22 und 52 Ortselementen durchgeführt, um den Einfluss der örtlichen Diskretisierung zu untersuchen. Man kann aus den Abbildungen erkennen, dass es einen geringen Einfluss der Anzahl der Ortselemente auf die berechneten Ergebnisse gibt. Je größer die Anzahl der Ortselemente ist, umso langsamer verläuft der berechnete Korrosionsprozess. Die als Regelfall durchgeführte Simulation mit 12 Ortselementen liegt also auf der sicheren Seite. Der Einfluss der Anzahl Ortselemente ist jedoch insgesamt gering.

8.4 Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 150 m Länge bei Durchströmung mit IP21-Lösung

Diese Simulation wurde mit dem gleichen Phasensatz durchgeführt wie die Simulation des Durchströmungsversuchs mit M2-4 und IP21-Lösung, d.h. ohne Berücksichtigung der Spezies Carnallit, Magnesiumsulfathexahydrat, Magnesiumoxichlorid, Polyhalit, Sepiolith, Brucit, Muscovit, Talk, Kainit (Begründung s. Kap. 7.2.4). Die Unterdrückung von möglicherweise ausfallenden Spezies führt zu durchlässigeren Proben, liegt somit auf der sicheren Seite.

In der Abdichtung wurden nach 10.000 Jahren folgende feste Phasen berechnet: Der NaCl-Gehalt und das Friedelsche Salz waren über die gesamte Länge nahezu unverändert. Die C-S-H-Phase war im Einströmbereich in ihrer Zusammensetzung verändert. Der Gehalt an Anhydrit war im Einströmbereich erhöht. Syngenit wurde im Einströmbereich abgebaut.

Nach 10.000 Jahren wurde lediglich eine Porenvolumenaustauschzahl der Abdichtung von 0,08 berechnet. Wie beschrieben beschränkten sich die Veränderungen des Phasenbestandes auf den Einströmbereich. Dementsprechend war die Veränderung der Permeabilität der Abdichtung sehr gering. Aufgrund der geringen Porenvolumenaustauschzahl nach 10000 Jahren wurde auf eine Fortführung der Simulation bis zu 25000 Jahre verzichtet. Es ist keine merkbare Veränderung der Permeabilität der Abdichtung bis zu 25000 Jahren zu erwarten. Die folgenden Abbildungen zeigen die berechnete PAZ in der Abdichtung als Funktion der Zeit (Abb. 96), den Permeabilitätskoeffizient als Funktion der PAZ (Abb. 97) und den Permeabilitätskoeffizient als Funktion der Zeit (Abb. 98).

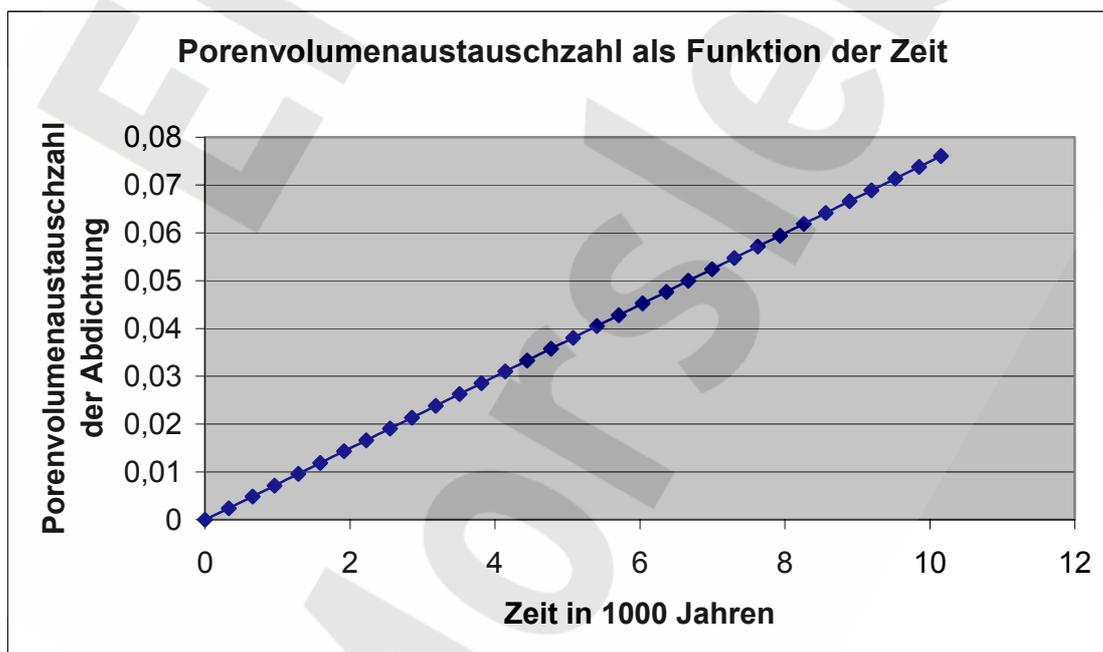


Abb. 96: Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 150 m Länge bei Durchströmung mit IP21-Lösung. Berechnete PAZ in der Abdichtung als Funktion der Zeit

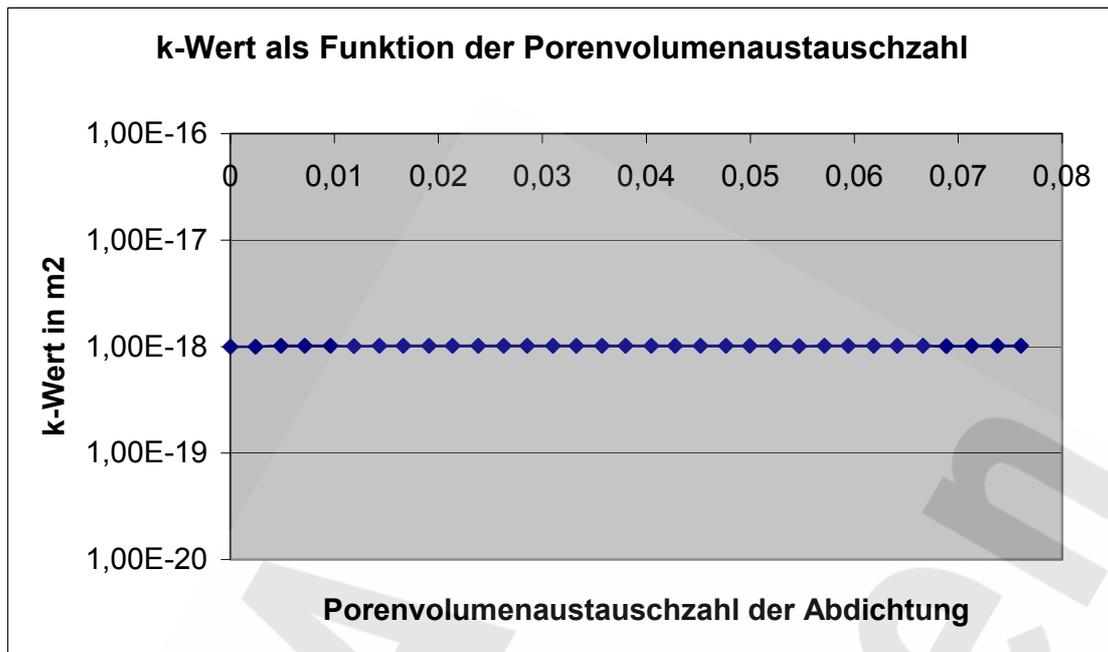


Abb. 97: Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 150 m Länge bei Durchströmung mit IP21-Lösung. Berechneter Permeabilitätskoeffizient der Abdichtung als Funktion der PAZ.

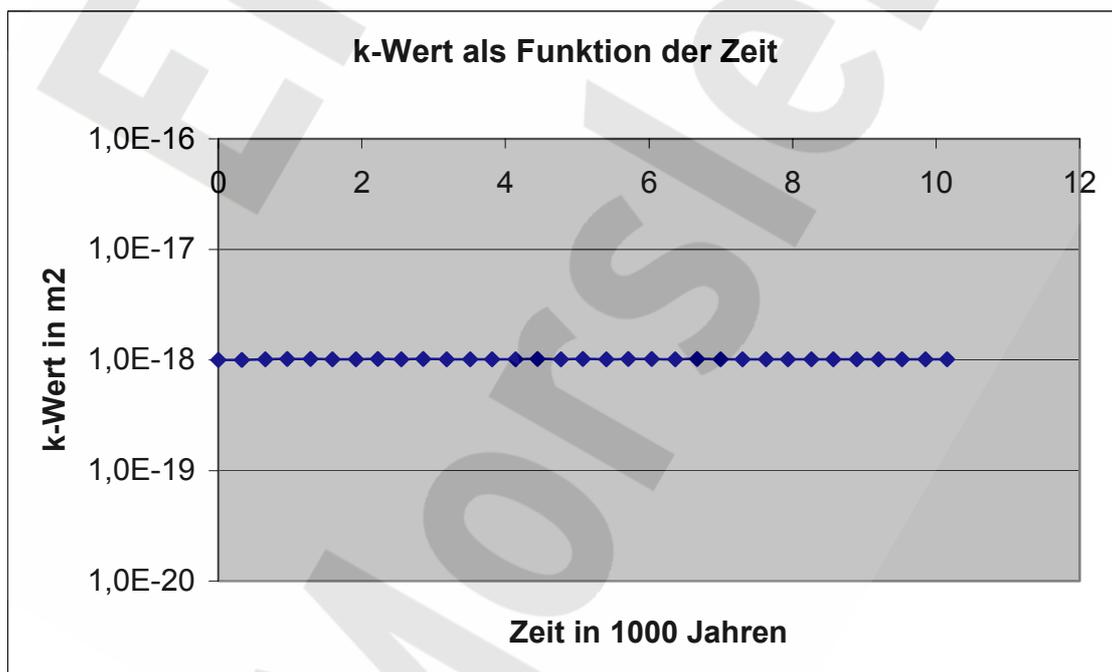


Abb. 98: Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 150 m Länge bei Durchströmung mit IP21-Lösung. Berechneter Permeabilitätskoeffizient der Abdichtung als Funktion der Zeit.

8.5 Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 150 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung

Die Simulation der Durchströmung einer Abdichtung mit 150 m Länge wurde über 10.000 Jahre geführt. Es wurde eine PAZ der Porenlösung von 0,21 erreicht. Die Veränderungen des Phasenbestandes beschränkten sich auf den Einströmbereich. Dort trat eine geringfügige Veränderung der Zusammensetzung der C-S-H-Phase auf, eine leichte Konzentrationsvergrößerung von Anhydrit und ein Abbau von Syngenit. Dementsprechend war die Veränderung der Permeabilität der Abdichtung nur sehr gering. Aufgrund der geringen Porenvolumenaustauschzahl nach 10000 Jahren wurde auf eine Fortführung der Simulation bis zu 25000 Jahre verzichtet. Es ist keine merkbare Veränderung der Permeabilität der Abdichtung bis zu 25000 Jahren zu erwarten. Die folgenden Abbildungen zeigen die berechnete PAZ in der Abdichtung als Funktion der Zeit (Abb. 99), den Permeabilitätskoeffizient als Funktion der PAZ (Abb. 100) und den Permeabilitätskoeffizient als Funktion der Zeit (Abb. 101).

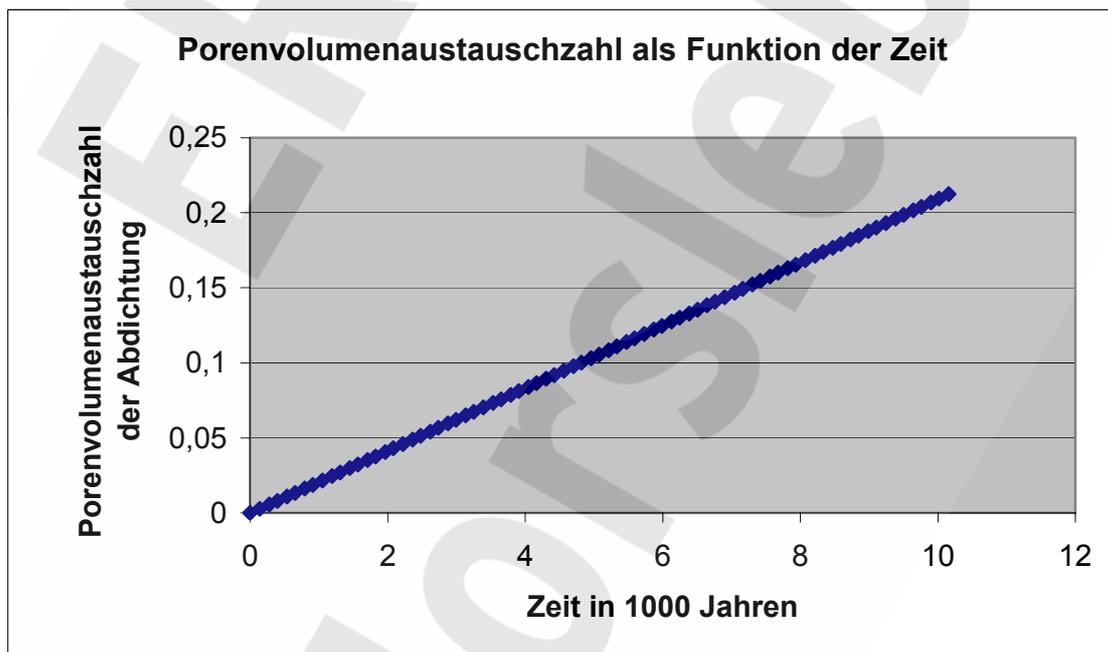


Abb. 99: Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 150 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung. Berechnete PAZ in der Abdichtung als Funktion der Zeit.

Unterschiedliche PAZ nach 10.000 Jahren trotz gleicher Permeabilität k und Druckrandbedingungen bei unterschiedlichen Lösungen resultieren aus der unterschiedlichen Dichte und Viskosität der Lösungen, die in den Durchlässigkeitsbeiwert K eingehen.

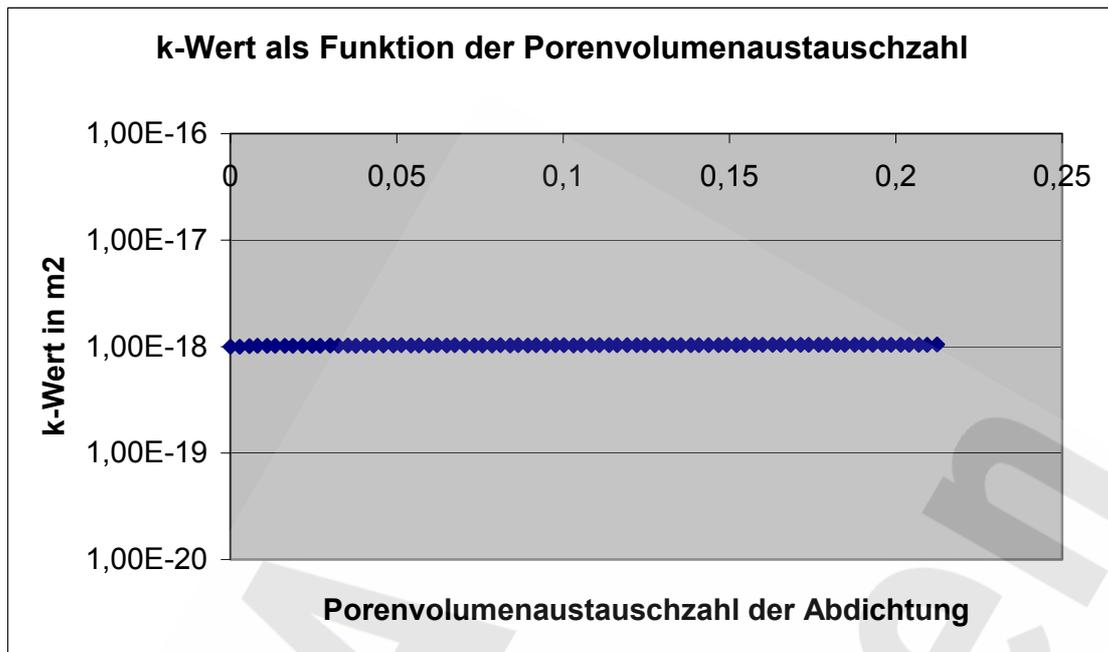


Abb. 100: Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 150 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung. Berechneter Permeabilitätskoeffizient der Abdichtung als Funktion der PAZ.

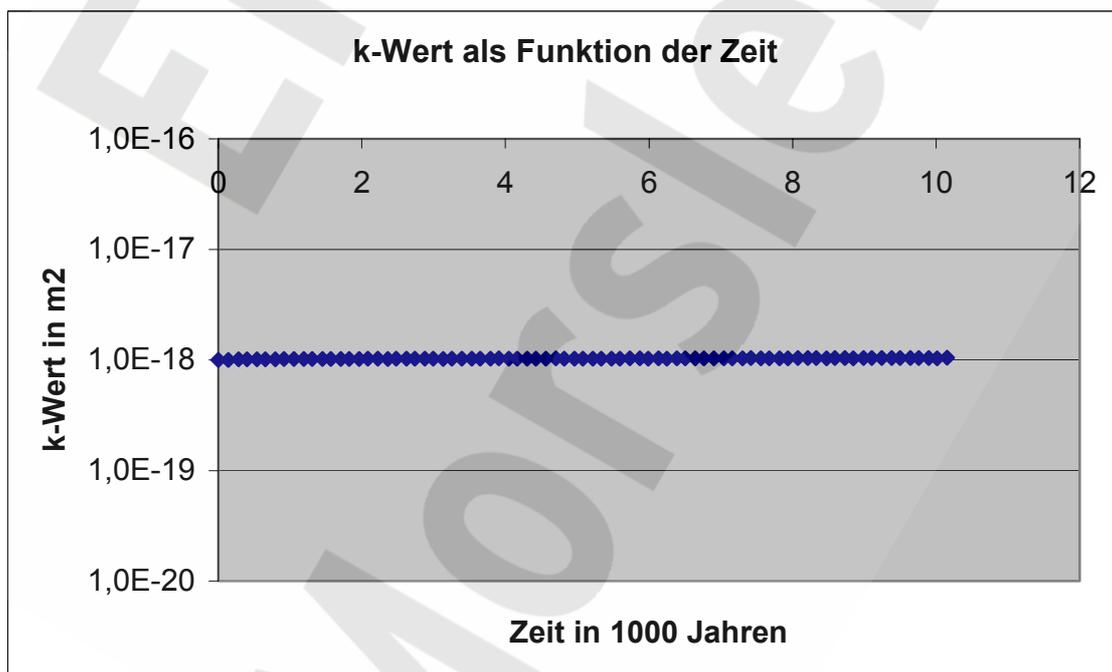


Abb. 101: Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 150 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung. Berechneter Permeabilitätskoeffizient der Abdichtung als Funktion der Zeit.

8.6 Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 150 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung (halbgesättigt)

Die Simulation der Durchströmung einer Abdichtung mit 150 m Länge wurde über 25.000 Jahre geführt. Dabei wurde lediglich eine PAZ der Abdichtung von 1,03 berechnet. Folgende Veränderungen des Phasenbestandes wurden berechnet: Abbau von Syngenit im Einström- und Mittenbereich, leichte Veränderung der Zusammensetzung der C-S-H-Phase und starke Verminderung der Konzentration von Anhydrit und NaCl im Einströmbereich und eine Vergrößerung der Anhydritkonzentration im Mittenbereich. Die Veränderung der Permeabilität der Abdichtung insgesamt war nur sehr gering. Die folgenden Abbildungen zeigen die berechnete PAZ in der Abdichtung als Funktion der Zeit (Abb. 102), den Permeabilitätskoeffizient als Funktion der PAZ (Abb. 103) und den Permeabilitätskoeffizient als Funktion der Zeit (Abb. 104).

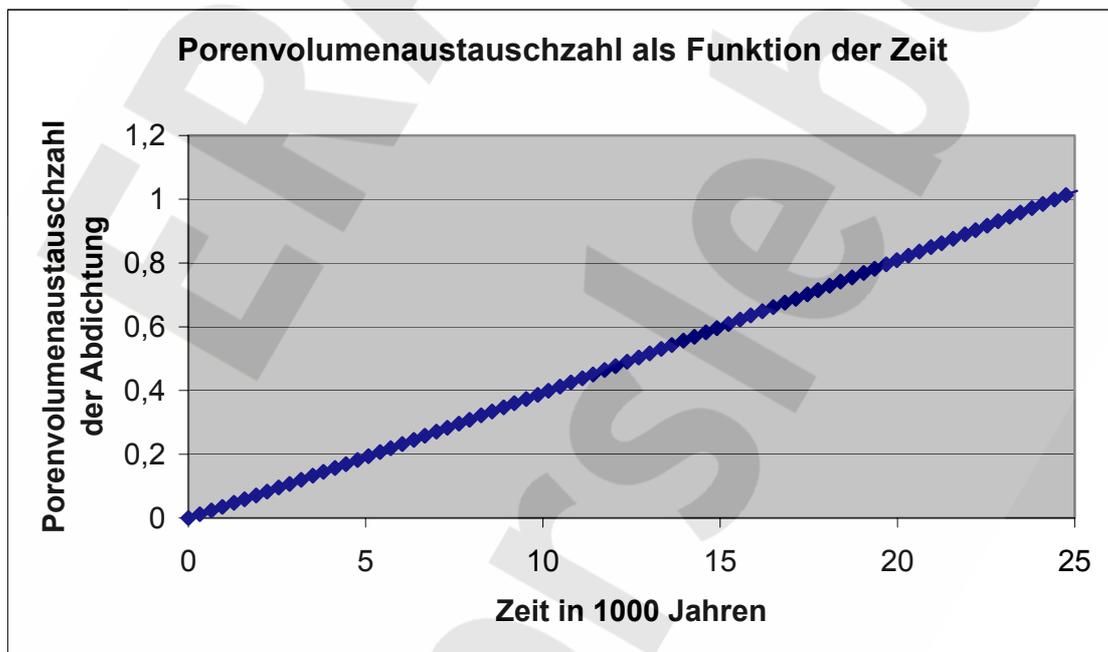


Abb. 102: Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 150 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung (halbgesättigt). Berechnete PAZ in der Abdichtung als Funktion der Zeit.

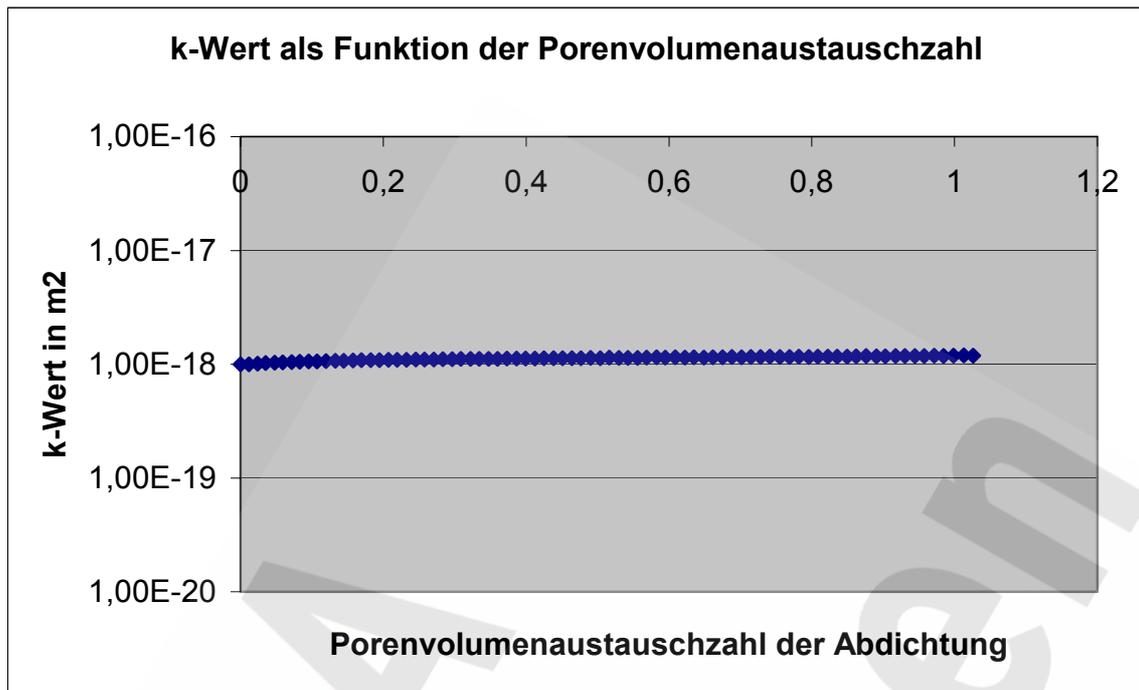


Abb. 103: Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 150 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung (halbgesättigt). Berechneter Permeabilitätskoeffizient der Abdichtung als Funktion der PAZ.

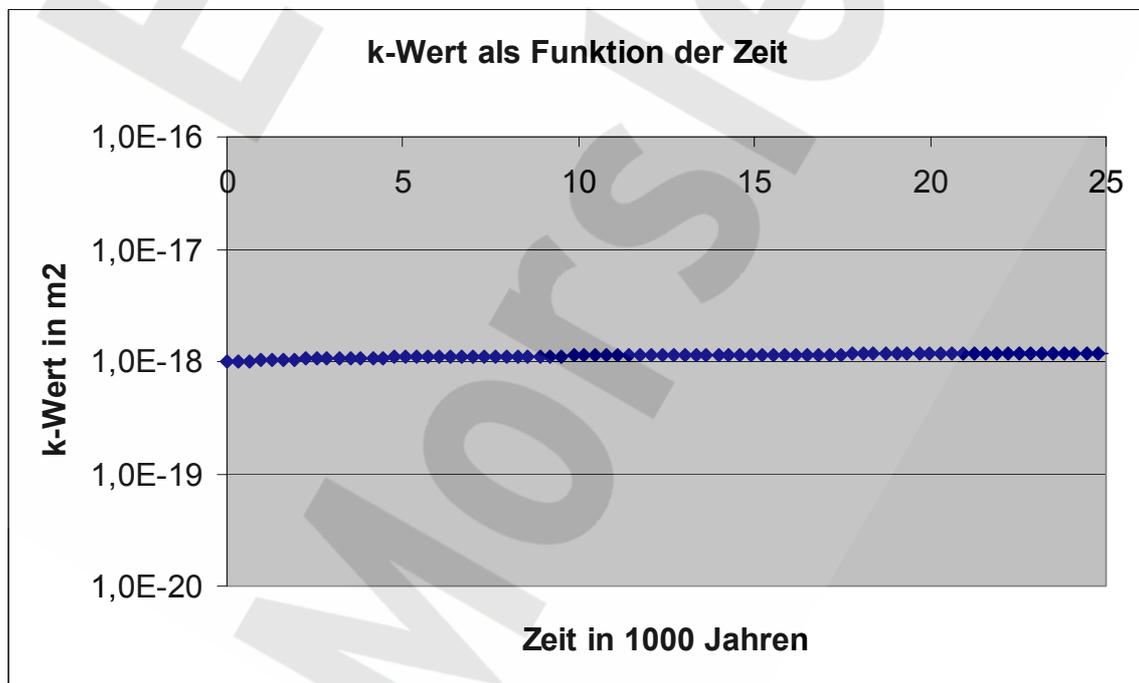


Abb. 104: Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 150 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung (halbgesättigt). Berechneter Permeabilitätskoeffizient der Abdichtung als Funktion der Zeit.

9 Diskussion

Im Auftrag des BfS führten die GRS, das iBMB und die MPA Braunschweig Untersuchungen zum chemischen, hydraulischen und mechanischen Verhalten von Salzbeton im Kontakt zu salinaren Lösungen durch. Ziel der Arbeiten war die Untersuchung der chemischen Reaktionen bei der Durchströmung mit korrosiven Lösungen, die im ERAM auftreten können, einschließlich der durch diese Reaktionen bedingten Permeabilitäts- und Festigkeitsänderungen.

Ausgangsmaterialien

Ausgangspunkt der Untersuchungen war der Salzbeton M2. Da dieses Material für die experimentellen Untersuchungen zu gering permeabel war, wurden eine Reihe von Rezepturvarianten entwickelt, hergestellt und untersucht, mit dem Ziel ein Material mit einer Permeabilität von ca. 10^{-16} m^2 zu erhalten. Die Rezepturänderungen waren nötig, um zu vertretbaren experimentellen Versuchszeiten zu kommen. Dieses Ziel wurde erreicht. Der für die Durchströmungsversuche verwendete Salzbeton M2-4 weist gegenüber der Originalrezeptur M2 bei gleichem Wassergehalt einen erhöhten Wasserbindemittelwert und damit verbunden einen höheren Gehalt an Salzzuschlag auf. Die Rezepturvariante M2-4 ist von ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrem qualitativen Phasenbestand her der Originalrezeptur Salzbeton M2 sehr ähnlich, so dass die Untersuchungsergebnisse als repräsentativ für die Originalrezeptur anzusehen sind. Das grundsätzliche Reaktionsverhalten ist gleich; lediglich die Geschwindigkeit, mit der die Transportprozesse und Schädigungsvorgänge ablaufen, ist bei der untersuchten Rezepturvariante höher.

Kaskadenversuch und geochemische Modellierung mit EQ3/6

Zur Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit der entwickelten Materialien gegen salinare Lösungen wurde der bei der GRS entwickelte Kaskadenversuch zur Charakterisierung des chemischen Reaktionspfades verwendet. Für die entsprechenden geochemischen Modellrechnungen wurde das Rechenprogrammpaket EQ3/6 eingesetzt.

Salzbeton M2-4 mit IP21-Lösung

Bei der Reaktion des Salzbetons M2-4 mit IP21-Lösung wurde ein Konzentrationsanstieg von Ca in Lösung beobachtet, der aus einer Zerstörung der C-S-H-Phase der Zementmatrix resultiert. Entsprechend der Zunahme von Ca in Lösung wird die Abnahme von Mg in Lösung beobachtet. Die freigesetzten OH⁻-Ionen können zusammen mit dem Mg als Mg(OH)₂ bzw. mit Si als Magnesiumsilikate gefällt werden. Der pH-Wert wird deshalb, solange der Mg-Vorrat nicht erschöpft ist, abgepuffert; bei der beobachteten Reaktion lag er bei ca. pH 8. Als feste Phasen wurden Gips, Anhydrit und Halit sowie Friedelsches Salz beobachtet.

Für die Reaktion von Salzbeton M2-4 mit IP21-Lösung kann der experimentell bestimmte Reaktionsverlauf durch die geochemische Modellierung mit EQ3/6 für die meisten Elemente richtig wiedergegeben werden. Die Ausfällung von Mg wird ebenso wie der Konzentrationsabfall von SO₄ richtig berechnet. Die Konzentrationen von Na und K zeigen experimentell und rechnerisch nur geringe Änderungen. Die Konzentration von Ca in Lösung wird durch die geochemische Modellierung überschätzt. Die unzureichende Berechnung der Ca-Konzentration kann an der noch unvollständigen Datenbasis liegen. Die von EQ3/6 berechneten Mineralphasen sind daher als mögliche neugebildete Phasen zu betrachten, Abweichungen vom Experiment sind nicht auszuschließen. Es wird berechnet, dass Si und Mg in den Phasen Chrysotil und Talk gebunden sind. Mg wird im Talk gebunden. Es wurde die Phase Gibbsit berechnet, in der Al gebunden ist.

Schlussfolgernd kann für die Untersuchungen von Salzbeton mit IP21-Lösung gesagt werden, dass es zu einem korrosiven Angriff der Zementphasen kommt. Die Auflösung der C-S-H-Phase bewirkt eine Erhöhung der Hydroxid-Ionen-Konzentration in Lösung. Mg fällt aus der Lösung aus und es kommt zu einer Untersättigung von Mg in Lösung, so dass die resultierende Lösung Hartsalz angreifen kann.

Salzbeton M2-4 mit NaCl-Lösung

Für die Reaktion von Salzbeton mit NaCl-Lösung wurde eine geringe Änderung der Elementkonzentration von Ca in Lösung beobachtet. Die den Zement stabilisierenden Phasen werden nicht bzw. nur geringfügig korrodiert. Die Lösung reichert sich hauptsächlich an K und Cl (aber nur wenig an SO₄) an, Na wird aus der Lösung ausgeschieden. Der pH-Wert steigt auf ca. pH 10. Dieser Wert ist für Zementporenlösungen relativ niedrig. Zum einen besteht der Salzbeton nur zu einem geringen Anteil aus Zement, zum anderen ist kein Ca(OH)₂ vorhanden, das den pH-Wert erhöht. Phasenanalytisch konnten die Ausgangsphasen Halit, Anhydrit, Gips und Friedelsches Salz gefunden werden.

Ein analytischer Zugriff mittels Röntgendiffraktometrie ist auf die C-S-H-Phase nicht möglich. Die geochemische Modellierung mit EQ3/6 zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Konzentrationen der Elemente in Lösung. Sowohl der Abfall der Na-Konzentration als auch der Anstieg von Cl und K wird richtig wiedergegeben. Betrachtet man die berechneten Mineralphasen, zeigt sich, dass Al in den Phasen Gibbsit und Trichlorid (Friedelsches Salz) gebunden wird. Mg und Si werden in der Phase Talk bzw. Si in SiO_2 (Quarz) und Chabazit gebunden. Na und Cl sind hauptsächlich in der Mineralphase Halit gebunden, die bereits im Ausgangsmaterial vorhanden ist.

Salzbeton M2-4 mit 50 %-gesättigter NaCl-Lösung

Die Untersuchungen mit 50 %-gesättigter NaCl-Lösung bestätigen die Ergebnisse der Versuche mit NaCl-Lösung. Bereits innerhalb der ersten Kaskade stellt sich ein ähnliches chemisches Milieu ein wie in der ersten Kaskade mit gesättigter NaCl-Lösung. Der weitere Reaktionsverlauf ist identisch mit dem für die Reaktion von NaCl-Lösung mit Salzbeton. Entsprechend der Modellierung für gesättigte NaCl-Lösung verläuft der berechnete chemische Reaktionspfad für die Reaktion von Salzbeton mit NaCl-Lösung (50 %-ig). Die berechneten Phasen entsprechen den Phasen für die Reaktion mit gesättigter NaCl-Lösung.

Schlussfolgernd kann für die Reaktionen des Salzbetons M2-4 mit NaCl- bzw. NaCl-Lösung (50%-ig) gesagt werden, dass die Zementphasen (C-S-H) aufgrund des korrosiven Angriffs nur geringfügig beeinträchtigt werden. Die aufgrund des Kontaktes von Salzbeton M2-4 mit NaCl- bzw. NaCl-Lösung (50%-ig) resultierende Lösung enthält kein Mg und kann demzufolge angrenzendes Hartsalz auflösen.

Zusammenfassung

Das Ergebnis der Untersuchungen mittels Kaskadenversuch und geochemischer Modellierung mit EQ3/6 zeigt, dass sich das Material M2-4 in seiner Beständigkeit gegenüber salinaren Lösungen grundlegend unterscheidet. Es konnte gezeigt werden, dass sich der Salzbeton gegenüber NaCl-Lösung (gesättigt) chemisch stabil verhält, während es zur Auflösung der Zementphasen (C-S-H) in Mg-reichen Lösungen (IP21) kommt.

Durchströmungsversuche

Es wurden Durchströmungsversuche am Salzbeton M2-4 bei einmaligem Austausch der Porenlösung und Messung der Veränderung der Permeabilität, der Porosität und Porenstruktur, des Phasenbestandes und der mechanischen Eigenschaften durchgeführt. Diese Versuche haben gezeigt, dass es nach einmaligem Austausch der Porenlösung i. A. zu einer Verringerung der Permeabilität nach Korrosionszeiten von 50, 100 und 150 d kommt (Endpermeabilität). Die veränderten Permeabilitäten liegen ca. eine halbe Größenordnung niedriger als die Anfangspermeabilitäten nach 28 Tagen Aushärtezeit. Je nach Anfangspermeabilität liegen sie zwischen $1 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$ und $4 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$.

Die größten Permeabilitätsreduzierungen zeigen sich bei den 150 Tage korrodierten Proben. Bei der Reaktion von Salzbeton mit 50 %-gesättigter NaCl-Lösung konnte nach 50 Tagen nur eine geringe Veränderung der Permeabilität beobachtet werden. Bei einer Probe stieg die Permeabilität leicht an, während man bei einer anderen eine Verringerung der Permeabilität beobachten konnte. Die untersättigte NaCl-Lösung sättigt sich schnell an Halit auf, wobei Steinsalz aufgelöst wird und es zunächst zu einer Vergrößerung des Porenraums und demzufolge zu einer Vergrößerung der Permeabilität kommt. Dieser Effekt wird durch weitere Reaktionen in der Nachhydratationsphase kompensiert.

Die Veränderungen der Porosität und Porenradienverteilungen des Salzbetons M2-4 lassen bei einmaligem Austausch der Porenlösung im Falle der Durchströmung mit IP21- und gesättigter NaCl-Lösung eine Abnahme der Permeabilität erwarten. Die Gesamtporosität nimmt in diesen Fällen ab, ohne dass die Porenradienverteilung sich im Hinblick auf die Durchlässigkeit negativ entwickelt. Im Falle der halbgesättigten NaCl-Lösung ist eine gleich bleibende oder leicht zunehmende Durchlässigkeit aufgrund der Gesamtporosität zu erwarten. Es muss jedoch betont werden, dass keine der Proben direkt aus dem Einströmbereich untersucht wurde. Im Falle der halbgesättigten NaCl-Lösung wird hier sicherlich eine deutlich erhöhte Porosität auftreten. Im Falle einmaliger Durchströmung wirkt sich dieser Effekt aber nach den vorliegenden Ergebnissen noch nicht entscheidend auf die Gesamtprobe aus. Die Interpretation der Porositäten und Porenradienverteilungen der korrodierten Proben im Hinblick auf die Durchlässigkeit stehen in weitgehender Übereinstimmung mit den gemessenen Durchlässigkeiten. Es sei hier noch einmal erwähnt, dass die großen Porenradien im Originalmaterial M2 nicht vorhanden sind.

Zusätzlich zu den Versuchen mit einmaliger Durchströmung von Salzbeton M2-4 mit IP21-Lösung sowie gesättigter und halbgesättigter NaCl-Lösung wurden Durchströmungsversuche des Salzbetons M2-4 mit IP21-Lösung mit mehrmaligem Austausch der Porenlösung durchgeführt. Die Untersuchungen bei 20 bar Lösungsdruck zeigten zunächst eine Verringerung der Permeabilität um mehr als eine Größenordnung. Erst nach sechs ausgetauschten Porenvolumina wurde wieder eine Permeabilität entsprechend des nicht korrodierten Materials erreicht. Eine weitere Erhöhung der Permeabilität um ca. eine Größenordnung wurde nach einem 30-fachen Austausch des Porenvolumens beobachtet.

Proben des Salzbetons M2-4, die 12- bzw. 34-fach mit IP21-Lösung durchströmt wurden, wurden daraufhin untersucht, worauf die starke Vergrößerung der Permeabilität ab einer Porenvolumenaustauschzahl von ca. 20 zurückzuführen sein könnte. Eine Erklärung dafür konnte jedoch nicht gefunden werden. Es steht jedoch fest, dass der Abbau der C-S-H-Phase und die damit verbundene Neubildung von Gips nicht zu einer starken Erhöhung der Permeabilität führen. Der starke Anstieg der Permeabilität erfolgte erst deutlich später, nachdem die C-S-H-Phase bereits vollständig abgebaut war.

Arbeiten am thermodynamischen Eingangsdatensatz des Simulationsprogramms Transreac und Durchführung von Testberechnungen für Transreac

Ein weiterer Aspekt des Projektes war, die thermodynamischen Eingangsdatensätze des von der GRS verwendeten reaction models EQ3/6 und des vom iBMB und der MPA Braunschweig verwendeten transport reaction models Transreac weitgehend einander anzugleichen. Dies umfasste insbesondere die vollständige Integration der so genannten HMW-Datenbasis in die Transreac Modellierungen. Zum Einsatz für die hier durchgeführten Berechnungen kam auch eine im Hinblick auf das Thermodynamikmodul und das Pitzermodul verbesserte Programmversion von Transreac. Damit war es mit Transreac möglich, die Zusammensetzung einer gesättigten NaCl- und einer KCl-Lösung sowie einer IP21- und einer Q-Lösung mit vergleichbarer Genauigkeit zu berechnen, wie dies mit EQ3/6 möglich ist.

Auch die Simulation von Kaskadenversuchen mit Salzbeton M2-4 im Kontakt mit IP21-Lösung, gesättigter NaCl-Lösung und halbgesättigter NaCl-Lösung hat gezeigt, dass das Thermodynamikmodul von Transreac ähnliche Ergebnisse liefert wie EQ3/6 und diese Ergebnisse nahe an den experimentell messbaren Daten liegen. Im Detail liefert Transreac bei der Simulation der Kaskadenversuche am Salzbeton teilweise sogar bessere Ergebnisse als das bekannte und anerkannte Programmsystem EQ3/6.

Eine weitere Möglichkeit zum Testen eines reaction models liefert der Vergleich zwischen einem berechneten und dem experimentell bestimmten Ausgangs-Phasenbestand eines Materials. Nachdem die noch benötigten materialspezifischen Eingangsgrößen für die Salzbetone M2 und M2-4 experimentell bestimmt waren, wurden entsprechende Berechnungen durchgeführt. Es konnten keinerlei eindeutige Widersprüche zwischen Experiment und Simulation festgestellt werden.

Um die Anwendbarkeit von Transreac als transport-reaction-model zu überprüfen wurden die Durchströmungsversuche am Salzbeton mit Transreac numerisch simuliert. Die berechnete Permeabilität des korrodierten Salzbetons M2-4 im Kontakt mit IP-21-Lösung, gesättigter und halbgesättigter NaCl-Lösung stieg bei einmaligem Austausch der Porenflüssigkeit bei allen drei Lösungen geringfügig an. Dieser Unterschied zu den experimentellen Ergebnissen, die i.d.R. eine Reduzierung der Permeabilität zeigen, wird wahrscheinlich durch Nachhydratationseffekte des Materials hervorgerufen, die rechnerisch nicht erfasst werden können. Das Programm liegt dabei auf der sicheren Seite.

Im Falle der Mehrfachdurchströmung des Salzbetons M2-4 mit IP21-Lösung konnte der starke Anstieg der Permeabilität ab einer Porenvolumenaustauschzahl von 20 von Transreac nicht wiedergegeben werden. Weil es durch die experimentellen Untersuchungen nicht gelungen ist, die Ursache für die Permeabilitätsvergrößerung zu finden, konnte auch kein theoretisches Modell entwickelt werden, wie dieser Anstieg der Permeabilität bei einer Porenvolumenaustauschzahl größer 20 mittels Transreac simuliert werden kann. Die experimentell beobachtbaren Veränderungen des Phasenbestandes konnten dagegen gut simuliert werden.

Insgesamt kann man feststellen, dass eine Simulation des Materialverhaltens mit Transreac bis zum vollständigen Abbau der C-S-H-Phase in der Probe oder einem Bauteil sicher durchführbar ist. Der starke Anstieg der Permeabilität während der Mehrfachdurchströmung mit IP21-Lösung erfolgte erst deutlich später, nachdem die C-S-H-Phase bereits vollständig abgebaut war.

Die Simulation der Versuche mit einmaliger Durchströmung des Salzbetons M2-4 mit gesättigter und halbgesättigter NaCl-Lösung zeigten keine Widersprüche zu den experimentellen Daten. Bei Durchströmung mit gesättigter NaCl-Lösung bleibt der Salzbeton stabil, bei Durchströmung mit halbgesättigter NaCl-Lösung wird der Salzzuschlag aufgelöst.

Langzeitprognosen von Abdichtungen aus Salzbeton M2

Anschließend wurden Langzeitprognosen von Abdichtungen aus Salzbeton M2 durchgeführt, mit dem Ziel, Aussagen über die Veränderung der Permeabilität zu treffen. Die Simulationen wurden über 10.000 bzw. 25.000 Jahre geführt. Es wurde eine konstante Druckdifferenz von 56 bar angesetzt. Untersucht wurden Abdichtungen mit 26 m und 150 m Länge. Die Permeabilität des unkorrodierten Salzbetons M2 wurde mit $1,0 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ bei 298,15 K angesetzt.

Für die Abdichtung aus Salzbeton M2 und 26 m Länge wird bei Durchströmung mit IP21-Lösung innerhalb des Untersuchungszeitraums (25.000 Jahre) nur eine geringe Vergrößerung der Permeabilität prognostiziert. Die Abdichtung mit 26 m Länge befindet sich am Ende der Simulation mit IP21-Lösung nach einer PAZ von ca. 11 noch in einem Zustand ohne durchgängige C-S-H Zersetzung. Ein Durchbrechen der Abdichtung mit einem starken Anstieg der Permeabilität ist deshalb nicht zu erwarten. Die experimentelle Mehrfachdurchströmung von Salzbeton M2-4 hat gezeigt, dass bis zum Durchbrechen der Probe keine größeren Permeabilitätskoeffizienten aufgetreten sind als im unkorrodierten Material, während in der Simulation während des Korrosionsvorganges zunehmende Permeabilitätskoeffizienten berechnet wurden. Die Simulation liegt durch die Nichtberücksichtigung von Nachhydratationseffekten oder anderen abdichtenden Effekten auf der sicheren Seite. Ein Versagen der Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit IP21-Lösung ist innerhalb von 25.000 Jahren deshalb nicht zu besorgen.

Für die Abdichtung aus Salzbeton M2 und 26 m Länge wurde bei Durchströmung mit gesättigter NaCl-Lösung innerhalb des Untersuchungszeitraums (10.000 Jahre) nur eine sehr geringe Vergrößerung der Permeabilität prognostiziert.

Bei Beaufschlagung mit halbgesättigter NaCl-Lösung ist bei einer Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge dagegen nach ca. 11.000 Jahren ein sprunghafter Anstieg der Permeabilität durch Auflösung des Salzzuschlags zu erwarten.

Die Abdichtungen mit 150 m Länge zeigten unabhängig von den angreifenden Lösungen im Untersuchungszeitraum keine deutliche bzw. nachweisbare Vergrößerung ihrer Permeabilität.

10 Literatur

- /DIN 1048/ Prüfverfahren für Beton, Beuth Verlag, Berlin, 1991
- /DIN 4030/ Beurteilung betonangreifender Wässer, Böden und Gase, Beuth Verlag, 1991
- /DIN 4226/ Zuschlag für Beton, Beuth Verlag, 1983
- /BAB 85/ Babushkin, V.J.; Matveyev, G.M.; Mchedlov-Petrossyan, O.P.: Thermodynamic of silicates. Springer Verlag, Berlin, 1985
- /BIC 68/ Biczók, I.: Betonkorrosion - Betonschutz. Bauverlag, Wiesbaden, 1968
- /BRD 82/ Brdicka, R.: Grundlagen der Physikalischen Chemie. 15. Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1982
- /CEM 88/ Cemic, L.: Thermodynamik in der Mineralogie. Springer Verlag, Berlin, 1988
- /CHA 91/ Chatterjee, N.D.: Applied mineralogical thermodynamics. Selected topics. Springer Verlag, Berlin, 1991
- /COH 83/ Cohen, M.D.: Theories of expansion in sulfoaluminate - type expansive cements: schools of thought. Cement and Concrete Research, Bd.13, S.809-818, 1983
- /COH 88/ Cohen, M.D.; Bentur, A.: Durability of portland cement-silica fume pastes in magnesium sulfate and sodium sulfate solutions. ACI Materials Journal, Bd.85, S.148-157, 1988
- /DAN 98/ D'Ans, Lax Taschenbuch für Chemiker und Physiker, herausgegeben von R. Blachnik, 4. Aufl., Springer Verlag, Berlin, 1998
- /DEC 92/ De Ceukelaire, L.: The effects of hydrochloric acid on mortar. Cement and Concrete Research, Bd.22, S.903-914, 1992

- /DEN 94/ Deng, M.; Tang, M.: Formation and expansion of ettringite crystals. Cement and Concrete Research, Bd. 24, S.119-126, 1994
- /DUC 95/ Duchesne, J.; Reardon, E.J.: Measurement and prediction of portlandite solubility in alkali solutions. Cement and Concrete Research, Bd.25, S.1043-1053, 1995
- /FRA 96/ Franke, L.: Korrosion von Zementstein in sauren Wässern. Schriftenreihe des Instituts für Massivbau und Baustofftechnologie der Universität Karlsruhe, Heft 29, S. 130-145, 1996
- /GAB 89/ Gaber, K.: Einfluß der Porengrößenverteilung in der Mörtelmatrix auf den Transport von Wasser, Chlorid und Sauerstoff im Beton. Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1989
- /GAB 91/ Gabrisová, A.; Havlica, J.; Sahu, S.: Stability of calcium sulphoaluminate hydrates in water solutions with various pH values. Cement and Concrete Research, Bd.21, S.1023-1027, 1991
- /GRA 94/ Grabau, J.: Untersuchungen zur Korrosion zementgebundener Materialien durch saure Wässer unter besonderer Berücksichtigung des Schwefelsäureangriffs. Dissertation TU Hamburg-Harburg, Verlag Shaker, 1994
- /GRU 87/ Grube, H.; Rechenberg, W.: Betonabtrag durch chemisch angreifende saure Wässer. Beton, Heft 11, S.446-451 und Heft 12, S.495-498, 1987
- /HAR 84/ Harvie, C.E., Möller N. und Weare J.H.: The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-SO₄-Cl-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strength at 25 °C, Geochimica et Cosmochimica Acta 48 (1984), 723 – 751.
- /HCP 97/ CRC Handbook of chemistry and physics, CRC Press, Boca Raton, 78.Aufl. 1997
- /HER --/ Heraeus Quarzschmelze GmbH: Firmenschrift Quarzglas + Quarzgut, Q-A 1/112.2, Hanau

- /HER 95/ Herbert, H.-J. : Zur Geochemie und geochemischen Modellierung hochsalina-
rer Lösungen. Habilitationsschrift, Braunschweig 1995.
- /HER 96/ Herbert, H.-J. und Mönig, J.: Exemplarische Untersuchungen von Wechsel-
wirkungsreaktionen UTD-relevanter chemisch-toxischer Abfälle mit hochsali-
naren Lösungen, GRS-Bericht 126, (1996).
- /HER 96b/ Herold, G.: Korrosion zementgebundener Werkstoffe bei Angriff mineralsaurer
Wässer. Schriftenreihe des Instituts für Massivbau und Baustofftechnologie
der Universität Karlsruhe, Heft 29, S. 146-157, 1996
- /HEW 98/ Hewlett, P.C. (ed.): Lea's Chemistry of Cement and Concrete. Fourth Ed. Ar-
nold, London, 1998
- /JAC 94/ Jacobs, F.Ph.: Permeabilität und Porengefüge zementgebundener Werkstoffe.
Building Materials Report No.7, Aedificatio Verlag, 1994
- /KIE 99/ Mündliche Mitteilung, Institut für Nukleare Entsorgung, Forschungszentrum
Karlsruhe.
- /KNÖ 82/ Knöfel, D.: Stichwort Baustoffkorrosion. Bauverlag, Wiesbaden, 1982
- /KRO 83/ Kropp, J.: Karbonatisierung und Transportvorgänge in Zementstein. Disserta-
tion, Universität Karlsruhe, 1983
- /LEA 70/ Lea, F.M.: The chemistry of cement and concrete. Edward Arnold Publishers,
3. Aufl., 1970
- /MAT 84/ Mather, B. and reply of Cohen, M.D.: A discussion of the paper: "Theories of
expansion in sulfoaluminate-type cements: schools of thought" by M.D.
Cohen. Cement and Concrete Research, Bd.14, S.603-612, 1984
- /PIT 73a/ Pitzer, K.S.: Thermodynamics of electrolytes I. Theoretical basis and general
equations, J. Phys. Chem. 77 (1973), 268-277.
- /PIT 73b/ Pitzer, K.S. und Mayorga, G.: Thermodynamics of electrolytes II. Activity and
osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent, J.
Phys. Chem. 77 (1973), 2300-2308.

- /PIT 74a/ Pitzer, K.S. und Mayorga, G.: Thermodynamics of electrolytes III. Activity and osmotic coefficients for 2-2 electrolytes, J. Solution Chem. 3 (1974), 539-546.
- /PIT 74b/ Pitzer, K.S. und Kim, J.J.: Thermodynamics of electrolytes IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes, J. Amer. Chem. Soc. 96, 5701-5708.
- /PIT 91/ Pitzer, K.S.: Ion interaction approach: theory and data correlation. In: Pitzer, K.S. (ed.): Activity coefficients in electrolyte solutions. CRC Press, Boca Raton, S.75-154, 2. Aufl., 1991
- /PÖL 84/ Pöllmann, H.: Die Kristallchemie der Neubildungen bei Einwirkung von Schadstoffen auf hydraulische Bindemittel. Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg, 1984
- /RAM 67/ Ramdohr, P.; Strunz, H.: Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie, 15. Aufl. Enke Verlag, Stuttgart, 1967
- /REA 90/ Reardon, E.J.: An ion interaction model for the determination of chemical equilibrium in cement/water systems, Cement and Concrete Research, 20, 175-192 (1990).
- /REM 60/ Remy, H.: Lehrbuch der anorganischen Chemie, Bd. I und II. 10. Aufl., Geest und Portig, Leipzig 1959/1960.
- /ROB 79/ Robie, R.A.; Hemingway, B.S.; Fisher, J.R.: Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 Bar (105 Pascals) pressure and at higher temperatures. United States Geological Survey Bulletin 1452, Washington, 1979
- /SCH 96/ Schmidt-Döhl, F.: Ein Modell zur Berechnung von kombinierten chemischen Reaktions- und Transportprozessen und seine Anwendung auf die Korrosion mineralischer Baustoffe. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1996. Auch als Heft 125 der Schriftenreihe des IBMB der TU Braunschweig, ISBN 3-89288-104-9.
- /SCH 99a/ Schmidt-Döhl, F.; Rostásy, F.S.: A model for the calculation of combined chemical reactions and transport processes and its application to the corrosion

of mineral building materials. I. Simulation model. Cement and Concrete Research, Bd. 29, S. 1039-1046, 1999.

- /SCH 99b/ Schmidt-Döhl, F.; Rostásy, F.S.: A model for the calculation of combined chemical reactions and transport processes and its application to the corrosion of mineral building materials. II. Experimental Verification. Cement and Concrete Research, Bd. 29, S. 1047-1054, 1999
- /SKA 89/ Skalny, J.P. (ed.): Materials science of concrete, Vol.I. American Ceramic Society, Westerville, 1989
- /SKA 91/ Skalny, J.P.; Mindess, S. (ed.): Materials science of concrete, Vol.II. American Ceramic Society, Westerville, 1991
- /SKA 92/ Skalny, J.P. (ed.): Materials science of concrete, Vol.III. American Ceramic Society, Westerville, 1992
- /TAY 97/ Taylor, H.F.W.: Cement Chemistry. 2nd ed. Thomas Telford, London, 1997
- /VAN 70/ Van Zeggeren, F.; Storey, S.H.: The computation of chemical equilibrium. Cambridge University Press, London, 1970
- /VDZ 84/ Verein Deutscher Zementwerke, Zement-Taschenbuch, 48. Ausgabe, 1984
- /WEA 68/ Weast, R.C.; Handbook of Chemistry and Physics. 49 th. Ed. The Chemical Rubber Co, Cleveland 1968
- /WIN 64/ Winchell, A.N.; Winchell, M.: The microscopic characters of artificial inorganic solid substances, Academic Press, New York, 1964

11 **Abbildungsverzeichnis**

Abb. 1:	Schematischer Aufbau des Permeabilitätsmessstandes.....	6
Abb. 2:	Versuchsaufbau der Durchströmungsapparatur zur Bestimmung der Permeabilität von reagierten Probekörpern.....	7
Abb. 3:	Aufnahme der mit Harz in Metallhülsen eingegossenen Probekörper.....	8
Abb. 4:	Der linke Teil der Abbildung zeigt die eingegossene Probe im Metallzylinder. Auf der rechten Seite wurde nach Durchströmung ein Probekörper mit Harzummantelung aus der Metallhülse gepresst.	9
Abb. 5:	Korrelation zwischen Dichte der eingesetzten Lösung und gemessener Lösungsviskosität.	11
Abb. 6:	Interne Struktur des Simulationsverfahrens.....	18
Abb. 7:	Porenvolumenverteilung des unkorrodierten Salzbetons M2-4 nach Trocknung in 43 % r. F. (Probe 1.1), 12 % r. F. (Probe 2.1) und Trocknung im Vakuum (Probe 3.1).....	35
Abb. 8:	Volumensummenkurve des Porenvolumens des unkorrodierten Salzbetons M2-4 nach Trocknung in 43 % r. F. (Probe 1.1), 12 % r. F. (Probe 2.1) und Trocknung im Vakuum (Probe 3.1).....	36
Abb. 9:	Porenvolumenverteilung des unkorrodierten Salzbetons M2-4 nach Trocknung in 43 % r.F (Probe 4.1)., 12 % r. F. (Probe 5.3) und Trocknung im Vakuum (Probe 6.5) nach vorhergehender Sättigung mit gesättigter NaCl-Lösung.....	37
Abb. 10:	Volumensummenkurve des Porenvolumens des unkorrodierten Salzbetons M2-4 nach Trocknung in 43 % r. F. (Probe 4.1), 12 % r. F. (Probe 5.3) und Trocknung im Vakuum (Probe 6.5) nach vorhergehender Sättigung mit gesättigter NaCl-Lösung.....	37

Abb. 11:	Röntgenpulverdiffraktogramm des unkorrodierten Salzbetons M2-4, Probe 1.....	42
Abb. 12:	Röntgenpulverdiffraktogramm des unkorrodierten Salzbetons M2-4, Probe 2.....	42
Abb. 13:	Röntgenpulverdiffraktogramm des unkorrodierten Salzbetons M2-4, Probe 3.....	43
Abb. 14:	Röntgenpulverdiffraktogramm des unkorrodierten Salzbetons M2-4. Stark gespreizte Darstellung des Winkelbereichs zwischen 9,5 und 12,5 Grad.....	43
Abb. 15:	Elektronenmikroskopische Aufnahme des unkorrodierten Salzbetons M2-4.....	44
Abb. 16:	Elektronenmikroskopische Aufnahme des unkorrodierten Salzbetons M2-4 (gewaschen mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung).....	45
Abb. 17:	Elektronenmikroskopische Aufnahme des unkorrodierten Salzbetons M2-4.....	46
Abb. 18:	TG und DTG Analyse des Salzbetons M2-4, Probe 1.....	47
Abb. 19:	TG und DTG Analyse des Salzbetons M2-4, Probe 2.....	48
Abb. 20:	Lösungspermeabilitäten der ausgehärteten Salzbetonproben.....	50
Abb. 21:	Entwicklung der Dichten und des pH-Wertes der Eluate bei der Auslaugung von Salzbeton mit IP21-Lösung.....	69
Abb. 22:	Entwicklung der Hauptelementkonzentrationen Na, K, Ca, Mg, Cl und SO_4 in den Eluaten bei der Auslaugung von Salzbeton mit IP21-Lösung.....	70
Abb. 23:	Beispiel für ein Röntgendiffraktogramm eines Bodenkörpers bei der Reaktion von M2-4 mit IP21-Lösung (13. Kaskade).....	71
Abb. 24:	Berechnete Entwicklung der Elemente Na, K, Ca, Mg, Cl, SO_4 in Lösung bei der Auflösung des Salzbetons M2-4 in IP21-Lösung im Vergleich zu den experimentell ermittelten Werten.....	74
Abb. 25:	Berechnete Mineralphasen bei der Modellierung der Reaktion von M2-4 mit IP21-Lösung.....	75

Abb. 26:	Entwicklung der Hauptelementkonzentrationen in den Eluaten aus dem Kaskadenversuch mit Salzbeton M2-4 und IP21-Lösung, experimentelle und mit Transreac berechnete Ergebnisse.....	76
Abb. 27:	Entwicklung der Dichten und des pH-Wertes der Eluate bei der Auslaugung von Salzbeton mit NaCl-Lösung.....	79
Abb. 28:	Entwicklung der Hauptelementkonzentrationen Na, K, Ca, Cl und SO ₄ in den Eluaten bei der Auslaugung von Salzbeton mit NaCl-Lösung.....	80
Abb. 29:	Röntgendiffraktogramm eines Bodenkörpers (7. Kaskade) bei der Reaktion von M2-4 mit NaCl-Lösung.....	81
Abb. 30:	Berechnete Entwicklung der Elemente Na, K, Ca, Mg, Cl, SO ₄ in Lösung bei der Auflösung des Salzbetons M2-4 mit NaCl-Lösung im Vergleich zu den experimentell ermittelten Werten.....	83
Abb. 31:	Berechnete Mineralphasen bei der Modellierung der Reaktion von M2-4 mit NaCl-Lösung.....	84
Abb. 32:	Entwicklung der Hauptelementkonzentrationen in den Eluaten aus einem Kaskadenversuch mit Salzbeton M2-4 und gesättigter NaCl-Lösung, experimentelle und mit Transreac berechnete Ergebnisse.....	85
Abb. 33:	Entwicklung der Dichten und des pH-Wertes der Eluate bei der Auslaugung von Salzbeton mit NaCl-Lösung (50 %-ig).....	88
Abb. 34:	Entwicklung der Hauptelementkonzentrationen Na, K, Ca, Mg, Cl und SO ₄ in den Eluaten bei der Auslaugung von Salzbeton mit NaCl-Lösung (50 %-ig).....	89
Abb. 35:	Röntgendiffraktogramm eines Bodenkörpers (2. Kaskade) bei der Reaktion von Salzbeton mit NaCl(50%)-Lösung.....	90
Abb. 36:	Entwicklung der Hauptelementkonzentrationen in den Eluaten aus einem Kaskadenversuch mit Salzbeton M2-4 und NaCl-Lösung (halbgesättigt), experimentelle und mit Transreac berechnete Ergebnisse.....	92

Abb. 37:	Porenvolumenverteilung des korrodierten Salzbetons M2-4 nach Durchströmung mit IP 21-Lösung nach 50- (Probe 20), 100- (Probe 64) und 150-tägiger Reaktionszeit (Probe 14) nach Trocknung im Vakuum im Vergleich zur unkorrodierten Probe 3.1.....	98
Abb. 38:	Summenporenkurve des korrodierten Salzbetons M2-4 nach Durchströmung mit IP 21-Lösung nach 50- (Probe 20), 100- (Probe 64) und 150-tägiger Reaktionszeit (Probe 14) nach Trocknung im Vakuum im Vergleich zur unkorrodierten Probe 3.1.....	98
Abb. 39:	Porenvolumenverteilung des korrodierten Salzbetons M2-4 nach Durchströmung mit gesättigter NaCl-Lösung nach 50- (Probe 18), 100- (Probe 55) und 150-tägiger Reaktionszeit (Probe 12) nach Trocknung im Vakuum im Vergleich zur unkorrodierten Probe 3.1.....	99
Abb. 40:	Summenporenkurve des korrodierten Salzbetons M2-4 nach Durchströmung mit gesättigter NaCl-Lösung nach 50- (Probe 18), 100- (Probe 55) und 150-tägiger Reaktionszeit (Probe 12) nach Trocknung im Vakuum im Vergleich zur unkorrodierten Probe 3.1.....	99
Abb. 41:	Porenvolumenverteilung des korrodierten Salzbetons M2-4 nach Durchströmung mit halbgesättigter NaCl-Lösung nach 50- (Probe 24), 100- (Probe 60) und 150-tägiger Reaktionszeit (Probe 37) nach Trocknung im Vakuum im Vergleich zur unkorrodierten Probe 3.1.....	100
Abb. 42:	Summenporenkurve des korrodierten Salzbetons M2-4 nach Durchströmung mit halbgesättigter NaCl-Lösung nach 50- (Probe 24), 100- (Probe 60) und 150-tägiger Reaktionszeit (Probe 37) nach Trocknung im Vakuum im Vergleich zur unkorrodierten Probe 3.1.....	100
Abb. 43:	Porenvolumenverteilung des korrodierten Salzbetons M2-4 nach Durchströmung mit IP 21 nach 150 Tagen.....	102
Abb. 44:	Summenporenkurve des korrodierten Salzbetons M2-4 nach Durchströmung mit IP 21 nach 150 Tagen.	102
Abb. 45:	Porenvolumenverteilung des korrodierten Salzbetons M2-4 nach Durchströmung mit ges. NaCl-Lösung nach 150 Tagen.	103

Abb. 46:	Summenporenkurve des korrodierten Salzbetons M2-4 nach Durchströmung mit ges. NaCl-Lösung nach 150 Tagen.....	103
Abb. 47:	Porenvolumenverteilung des korrodierten Salzbetons M2-4 nach Durchströmung mit 50 %-iger NaCl-Lösung nach 150 Tagen.....	104
Abb. 48:	Summenporenkurve des korrodierten Salzbetons M2-4 nach Durchströmung mit 50 %-iger NaCl-Lösung nach 150 Tagen.	104
Abb. 49:	Röntgendiffraktogramm des 50 Tage mit NaCl-Lösung korrodierten Salzbetons M2-4 (Einströmbereich)	106
Abb. 50:	Röntgendiffraktogramm des 50 Tage mit NaCl 50%-ig Lösung korrodierten Salzbetons M2-4 (Einströmbereich).	106
Abb. 51:	Röntgendiffraktogramm des 50 Tage mit IP21-Lösung korrodierten Salzbetons M2-4 (Einströmbereich).	107
Abb. 52:	Elektronenmikroskopische Aufnahme des mit IP21-Lösung korrodierten Salzbetons M2-4. Zu erkennen sind Gipskristalle im Porenraum.....	107
Abb. 53:	Elektronenmikroskopische Aufnahme des mit IP21-Lösung korrodierten Salzbetons M2-4. Im oberen Bild sind die plättchenförmigen Kristalle des Friedelschen Salzes zu erkennen.....	108
Abb. 54:	Vergleich der Permeabilitäten bei der Reaktion von Salzbeton mit den Lösungen IP21, NaCl und NaCl (50%-ig) nach 50, 100 und 150 Tagen Korrosionszeit.	109
Abb. 55:	Vergleich der Porenlösungen für die Reaktion von Salzbeton M2-4 mit NaCl (50%-ig)- bzw. NaCl-Lösung nach 50 und 150 Tagen Korrosionszeit.....	113
Abb. 56:	Vergleich der Porenlösungen für die Reaktion von Salzbeton M2-4 mit IP21-Lösung nach 50 und 150 Tagen Korrosionszeit.	114
Abb. 57:	Mehrfachdurchströmung des Salzbetons M2-4 mit IP21-Lösung bei einer Druckbeaufschlagung von 20 bar; Probe M2-4 204.	119

Abb. 58:	Mehrfachdurchströmung des Salzbetons M2-4 mit IP21-Lösung bei einer Druckbeaufschlagung von 20 bar; Probe M2-4 205.	119
Abb. 59:	Berechnete Veränderung der Permeabilität einer Probe aus Salzbeton M2-4 bei Mehrfachdurchströmung mit IP21-Lösung.....	120
Abb. 60:	Entwicklung der Hauptelemente in Lösung bei der Mehrfachdurchströmung von Salzbeton (Probe M2-4 204) mit IP21-Lösung.	123
Abb. 61:	Entwicklung der Hauptelemente in Lösung bei der Mehrfachdurchströmung von Salzbeton (Probe M2-4 205) mit IP21-Lösung.	124
Abb. 62:	Vergleich der aufgefangenen Lösung aus dem Mehrfachdurchströmungsversuch mit der chemischen Reaktionspfadrechnung von EQ3/6 und der experimentellen Bestimmung des chemischen Reaktionspfades durch den Kaskadenversuch der Reaktion von M2-4 im Kontakt mit IP21-Lösung.	126
Abb. 63:	Vergleich der aufgefangenen Lösung aus dem Mehrfachdurchströmungsversuch mit der chemischen Reaktionspfadrechnung von EQ3/6 und der experimentellen Bestimmung des chemischen Reaktionspfades durch den Kaskadenversuch der Reaktion von M2-4 im Kontakt mit IP21-Lösung.	127
Abb. 64:	Röntgenphasenanalyse des mehrfach mit IP21-Lösung durchströmten Salzbetons M2-4, Probe M2-4 204, Einströmbereich.....	130
Abb. 65:	Röntgenphasenanalyse des mehrfach mit IP21-Lösung durchströmten Salzbetons M2-4, Probe M2-4 204, Mittenbereich	130
Abb. 66:	Röntgenphasenanalyse des mehrfach mit IP21-Lösung durchströmten Salzbetons M2-4, Probe M2-4 204, Ausströmbereich.....	131
Abb. 67:	Röntgenphasenanalyse des mehrfach mit IP21-Lösung durchströmten Salzbetons M2-4 205, Einströmbereich.....	131
Abb. 68:	Röntgenphasenanalyse des mehrfach mit IP21-Lösung durchströmten Salzbetons M2-4 205, Mittenbereich	132

Abb. 69: Röntgenphasenanalyse des mehrfach mit IP21-Lösung durchströmten Salzbetons M2-4 205, Ausströmbereich.....	132
Abb. 70: Energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektren der beiden Proben M2-4 204 und M2-4 205 jeweils im Einströmbereich.....	133
Abb. 71: Energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektren der beiden Proben M2-4 204 und M2-4 205 jeweils in den Probenmitten.....	134
Abb. 72: Energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektren der beiden Proben M2-4 204 und M2-4 205 jeweils im Ausströmbereich.....	134
Abb. 73: Energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektren der Probe M2-4 204 (Einström-, Mitten- und Ausströmbereich) sowie des unkorrodierten Salzbetons M2-4.	136
Abb. 74: Energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektren der Probe M2-4 205 (Einström-, Mitten- und Ausströmbereich) sowie des unkorrodierten Salzbetons M2-4.	136
Abb. 75: Porenradienverteilung der Proben M2-4 204 (Doppelbestimmung) und M2-4 205 im Einströmbereich.....	138
Abb. 76: Summenporenkurve der Proben M2-4 204 (Doppelbestimmung) und M2-4 205 im Einströmbereich.....	139
Abb. 77: Porenradienverteilung der Proben M2-4 204 (Doppelbestimmung) und M2-4 205 im Mittenbereich.....	139
Abb. 78: Summenporenkurve der Proben M2-4 204 (Doppelbestimmung) und M2-4 205 im Mittenbereich.....	140
Abb. 79: Porenradienverteilung der Proben M2-4 204 (Doppelbestimmung) und M2-4 205 im Ausströmbereich.....	140
Abb. 80: Summenporenkurve der Proben M2-4 204 (Doppelbestimmung) und M2-4 205 im Ausströmbereich.....	141

Abb. 81:	Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit IP21-Lösung. Berechnete PAZ der Porenlösung in der Abdichtung als Funktion der Zeit.....	146
Abb. 82:	Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit IP21-Lösung. Berechneter Permeabilitätskoeffizient der Abdichtung als Funktion der PAZ.....	146
Abb. 83:	Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit IP21-Lösung. Berechneter Permeabilitätskoeffizient der Abdichtung als Funktion der Zeit.....	147
Abb. 84:	Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung. Berechnete PAZ der Porenlösung in der Abdichtung als Funktion der Zeit.....	148
Abb. 85:	Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung. Berechneter Permeabilitätskoeffizient der Abdichtung als Funktion der PAZ.....	148
Abb. 86:	Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung. Berechneter Permeabilitätskoeffizient der Abdichtung als Funktion der Zeit.....	149
Abb. 87:	Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung (halbgesättigt). Berechnete PAZ der Porenlösung in der Abdichtung als Funktion der Zeit; 12 Ortselemente.....	150
Abb. 88:	Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung (halbgesättigt). Berechnete PAZ der Porenlösung in der Abdichtung als Funktion der Zeit; 22 Ortselemente.....	150
Abb. 89:	Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung (halbgesättigt). Berechnete PAZ der Porenlösung in der Abdichtung als Funktion der Zeit; 52 Ortselemente.....	151

Abb. 90:	Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung (halbgesättigt). Berechneter Permeabilitätskoeffizient der Abdichtung als Funktion der PAZ; 12 Ortselemente.	151
Abb. 91:	Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung (halbgesättigt). Berechneter Permeabilitätskoeffizient der Abdichtung als Funktion der PAZ; 22 Ortselemente.	152
Abb. 92:	Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung (halbgesättigt). Berechneter Permeabilitätskoeffizient der Abdichtung als Funktion der PAZ; 52 Ortselemente.	152
Abb. 93:	Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung (halbgesättigt). Berechneter Permeabilitätskoeffizient der Abdichtung als Funktion der Zeit; 12 Ortselemente.	153
Abb. 94:	Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung (halbgesättigt). Berechneter Permeabilitätskoeffizient der Abdichtung als Funktion der Zeit; 22 Ortselemente.	153
Abb. 95:	Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 26 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung (halbgesättigt). Berechneter Permeabilitätskoeffizient der Abdichtung als Funktion der Zeit; 52 Ortselemente.	154
Abb. 96:	Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 150 m Länge bei Durchströmung mit IP21-Lösung. Berechnete PAZ der Porenlösung in der Abdichtung als Funktion der Zeit	155
Abb. 97:	Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 150 m Länge bei Durchströmung mit IP21-Lösung. Berechneter Permeabilitätskoeffizient der Abdichtung als Funktion der PAZ.....	156
Abb. 98:	Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 150 m Länge bei Durchströmung mit IP21-Lösung. Berechneter Permeabilitätskoeffizient der Abdichtung als Funktion der Zeit.....	156

Abb. 99: Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 150 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung. Berechnete PAZ der Porenlösung in der Abdichtung als Funktion der Zeit.....	157
Abb. 100: Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 150 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung. Berechneter Permeabilitätskoeffizient der Abdichtung als Funktion der PAZ.....	158
Abb. 101: Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 150 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung. Berechneter Permeabilitätskoeffizient der Abdichtung als Funktion der Zeit.....	158
Abb. 102: Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 150 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung (halbgesättigt). Berechnete PAZ der Porenlösung in der Abdichtung als Funktion der Zeit.....	159
Abb. 103: Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 150 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung (halbgesättigt). Berechneter Permeabilitätskoeffizient der Abdichtung als Funktion der PAZ.....	160
Abb. 104: Abdichtung aus Salzbeton M2 mit 150 m Länge bei Durchströmung mit NaCl-Lösung (halbgesättigt). Berechneter Permeabilitätskoeffizient der Abdichtung als Funktion der Zeit.....	160

12 Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Rezepturvarianten des Salzbetons, ausgehend von Salzbeton M2.	31
Tab. 2:	Art bzw. Herkunft und Dichte der verwendeten Ausgangsmaterialien.....	32
Tab. 3:	Mittels Quecksilberdruckporosimetrie bestimmte Rohdichten des Salzbetons M2-4 nach Trocknung bei 43 % und 12 % r. F. sowie Trocknung im Vakuum mit/ohne Einlagerung in gesättigter NaCl-Lösung.	38
Tab. 4:	Chemische Elementzusammensetzung des Salzbetons M2-4.....	39
Tab. 5:	Sichtbare Röntgenreflexe des unkorrodierten Salzbetons M2-4.	41
Tab. 6:	Parameter und Ergebnisse der Analyse auf Friedelsches Salz.....	49
Tab. 7:	Einaxiale Druckfestigkeit des unkorrodierten Salzbetons M2-4, Kenndaten der Proben.	51
Tab.8:	Zusammensetzung des Zementes, alle Angaben in %.	52
Tab.9:	Mittlere chemische Zusammensetzung des Haldensalzes (Quelle s. Anhang 1). 53	
Tab.10:	Zusammensetzung der Filterasche (Quelle: s. Anhang 1).	53
Tab.11:	Reaktive Bestandteile des Salzbetons M2-4 für Berechnungen mit dem Simulationsprogramm Transreac, alle Werte in mol/m ³	56
Tab.12:	Experimentell und durch Berechnung ermittelter Ausgangs-Phasenbestand des Salzbetons M2-4.....	58
Tab.13:	Reaktive Bestandteile des Salzbetons M2, alle Werte in mol/m ³	61
Tab.14:	Experimentell und durch Berechnung ermittelter Ausgangs-Phasenbestand des Salzbetons M2.	62

Tab. 15:	Zusammensetzung der IP21-, NaCl- und NaCl-Lösung (50 %-ig).....	63
Tab. 16:	Zusammensetzung einer gesättigten NaCl-Lösung bei 25 °C.....	64
Tab. 17:	Zusammensetzung einer gesättigten KCl-Lösung bei 25 °C.....	64
Tab. 18:	Zusammensetzung einer IP21-Lösung bei 25 °C.....	65
Tab. 19:	Zusammensetzung einer Q-Lösung bei 25 °C.....	65
Tab. 20:	Versuchsparameter und -daten bei der Auslaugung von Salzbeton mit IP21-Lösung.....	68
Tab. 21:	Mineralphasen des reagierten M2-4 mit IP21-Lösung (13. Kaskade).	72
Tab. 22:	Versuchsparameter und -daten bei der Auslaugung von Salzbeton mit NaCl-Lösung.....	78
Tab. 23:	Mineralphasen des reagierten M2-4 mit NaCl-Lösung (7. Kaskade).....	81
Tab. 24:	Versuchsparameter und -daten bei der Auslaugung von M2-4 mit NaCl-Lösung (50%-ig).	87
Tab. 25:	Mineralphasen des reagierten Salzbetons mit NaCl(50%)-Lösung (2. Kaskade). 91	
Tab. 26:	Spezielle Eingangsparameter der Simulationsberechnungen der von der GRS durchgeführten Durchströmungsversuche.....	95
Tab. 27:	Zeitliche Veränderung der Porositätskennwerte des Salzbetons M2-4 aus den Durchströmungsexperimenten an Position 4 (Mitte) der Prüfkörper.....	97
Tab. 28:	Porositätskennwerte von M2-4 aus den Durchströmungsexperimenten an den Positionen 2, 4 und 7 der Prüfkörper in Richtung der Durchströmung nach 150 Tagen Korrosion.....	101
Tab. 29:	Vergleich der Permeabilitäten bei der Reaktion von Salzbeton M2-4 mit den Lösungen IP21, NaCl und NaCl (50%-ig) nach 50, 100 und 150 Tagen Korrosionszeit.....	111

Tab. 30:	Einaxiale Druckfestigkeiten des Salzbetons im Kontakt zu IP21-, NaCl- und NaCl-Lösung (50%-ig) nach Korrosionszeiten von 50, 100 und 150 Tagen.....	115
Tab. 31:	Daten zu den Lösungszusammensetzungen, Dichten und Lösungsviskositäten der durchströmten Lösungen von M2-4 204 mit IP21-Lösung.....	121
Tab. 32:	Daten zu den Lösungszusammensetzungen, Dichten und Lösungsviskositäten der durchströmten Lösungen von M2-4 205 mit IP21-Lösung.....	122
Tab. 33:	Mittels Quecksilberdruckporosimetrie gemessenen Porositäten der mehrfach durchströmten Proben M2-4 204 (34-fache Durchströmung) und M2-4 205 (12-fache Durchströmung)	137
Tab. 34:	Mittels Quecksilberdruckporosimetrie gemessenen Trockenrohdichten der mehrfach durchströmten Proben M2-4 204 (34-fache Durchströmung) und M2-4 205 (12-fache Durchströmung).....	138
Tab. 35:	Spezielle Eingangsparameter für die durchgeführten Langzeitsimulationen.....	144

13 Abkürzungen

Symbol	Bedeutung
DTA/TG	Differentialthermoanalyse/-gravimetrie
EQ3/6	Programmpaket für geochemische Modellrechnungen
GV	Glühverlust
ICP-MS	Massenspektrometer mit Plasmaanregung
ICP-OES	optisches Emissionsspektrometer mit Plasmaanregung
JCPDS (ICDD)	International Centre for Diffraction Data
RDA	Röntgendiffraktometrische Analyse
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
SR	Special reactant
XRD	Röntgendiffraktometrische Analyse

14 Symbole

Symbol	Einheit	Bedeutung
A	m ²	Permeierte Querschnittsfläche
a	s ⁻¹ m ⁻¹	Umwegfaktor
c	mol/l mol/kg Lösungsmittel mol/m ³	Konzentration
g	m/s ²	Erdbeschleunigung
G	J/mol	Gibbs'sche Energie
k	m ²	Permeabilitätskoeffizient (Permeabilität)
K	m/s	Durchlässigkeitsbeiwert
L oder l	m	Länge
M	kg	Masse
n	mol	Stoffmenge
P	Pa	Druck
Q	mol	Permeierte Stoffmenge
r _e	m	Äquivalenzradius
R	J/(mol K)	Allgemeine Gaskonstante
T	K	Temperatur
\dot{V}	m ³ /s	Volumenstrom
z _i	-	Reaktionsfortschritt bei der Modellierung mit EQ3/6
Δp	Pa	Druckdifferenz

Symbol	Einheit	Bedeutung
Δt	s	Zeitintervall
ε	Vol. %	Porosität
ρ	kg/m ³	Dichte
η	N s / m ²	Dynamische Zähigkeit (Viskosität)
μ	N s / m ²	Viskosität
μ	J	chemisches Potential
ϑ	°	Beugungswinkel
$\beta^0, \beta^1, \beta^2, C^\phi,$ Θ, λ und Ψ	-	Pitzerkoeffizienten

15 Verzeichnis der Salzminerale

Name	Abkürzung	Formel
Anhydrit	An	CaSO_4
Aphthitalit		$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$
Bischofit	Bi	$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Brucit		$\text{Mg}(\text{OH})_2$
Carnallit	Ca	$\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Gehlenit	Ge	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
Gismondin	Gm	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Gibbsit		$\text{Al}(\text{OH})_3$
Gips	Gi	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Glauberit		$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$
Halit	Ha	NaCl
Kainit	Ka	$\text{KMgClSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Kieserit	Ki	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Mg-Oxichlorid		$\text{Mg}_2\text{Cl}(\text{OH})_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Polyhalit		$\text{Ca}_2\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Portlandit		$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Quarz	Q	SiO_2
Thenardit	Th	Na_2SO_4
Sylvin	Sy	KCl
Syngenit		$\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

16 Verzeichnis der Zementphasen

Name	Abkürzung	Formel	
C-S-H (0.8)		$0.8 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_{0.8}\text{SH})^1$
C-S-H (1.1)		$1.1 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_{1.1}\text{SH})^1$
Chabazit		$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{CAS}_4\text{H}_6)^1$
Chrysotil		$3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{M}_3\text{S}_2\text{H}_2)^1$
Ettringit	Et	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_3\text{ACs}_3\text{H}_{32})^1$
Friedel'sches Salz		$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_3\text{ACcH}_{10})^1$
SiO ₂ (Amorph)	Si _{am}	SiO ₂	S ¹
Talc		$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$(\text{M}_3\text{S}_4\text{H})^1$
Trichlorid		$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCl}_2 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_3\text{ACc}_3\text{H}_{30})^1$

¹ Schreibweise für Zementphasen: A = Al₂O₃, C = CaO, M = MgO, S = SiO₂, Cs = CaSO₄, Cc = CaCl₂, H = H₂O

17 In Transreac berücksichtigte Spezies, deren Dichte und Herkunft der thermodynamischen Daten

Spezies	Herkunft der thermodynamischen Daten	Dichte	Bemerkung
$\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha$	/BAB 85/	4,05 /HEW 98/	
$\text{Al}(\text{OH})_3$	/REA 90/	2,42 /WEA 68/	Gibbsit
AlOOH	/BAB 85/	3,01 /WEA 68/	Böhmit
$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	/HAR 84/	1,826 aus JCPDS 01-1082	
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	/HAR 84/	1,712 /DAN 98/	Antarcticit
$\text{Ca}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_6 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	/HAR 84/		
$\text{Ca}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	/HAR 84/		
CaO	/BAB 85/	3,32 /WEA 68/	
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	/HAR 84/	2,23 /LEA 70/	Portlandit
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Siehe Text	2,08 /TAY 97/	Endglied Friedelsches Salz
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	/REA 90/	1,99 /LEA 70/	Monosulfat
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	/REA 90/	1,73 /LEA 70/	Ettringit
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	/REA 90/	2,52 /LEA 70, WEA 68/	
$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	/REA 90/	1,95 /LEA 70/	
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	/REA 90/	2,02 /LEA 70/	

Spezies	Herkunft der thermodynamischen Daten	Dichte	Bemerkung
$\text{CaO Al}_2\text{O}_3 2\text{SiO}_2$	/REA 90/		
$3\text{CaO Fe}_2\text{O}_3 \text{CaCl}_2 10\text{H}_2\text{O}$	Siehe Text	2,29 aus AI-FS abgeschätzt	Endglied Friedels Salz
$2\text{CaO SiO}_2 1.17\text{H}_2\text{O}$	/BAB 85/	2,4 C-S-H /KRO 83/	Endglied C-S-H
$3\text{CaO 2SiO}_2 3\text{H}_2\text{O}$	/BAB 85/	2,4 C-S-H /KRO 83/	Endglied C-S-H
$4\text{CaO 3SiO}_2 1,5\text{H}_2\text{O}$	/BAB 85/	2,4 C-S-H /KRO 83/	Endglied C-S-H
$6\text{CaO 6SiO}_2 \text{H}_2\text{O}$	/BAB 85/	2,4 C-S-H /KRO 83/	Endglied C-S-H
$5\text{CaO 6SiO}_2 3\text{H}_2\text{O}$	/BAB 85/	2,4 C-S-H /KRO 83/	Endglied C-S-H
$5\text{CaO 6SiO}_2 5,5\text{H}_2\text{O}$	/BAB 85/	2,4 C-S-H /KRO 83/	Endglied C-S-H
$5\text{CaO 6SiO}_2 10,5\text{H}_2\text{O}$	/BAB 85/	2,4 C-S-H /KRO 83/	Endglied C-S-H
$\text{CaO 2SiO}_2 2\text{H}_2\text{O}$	/BAB 85/	2,4 C-S-H /KRO 83/	Endglied C-S-H
$2\text{CaO 3SiO}_2 2,5\text{H}_2\text{O}$	/BAB 85/	2,4 C-S-H /KRO 83/	Endglied C-S-H
CaSO_4	/HAR 84/	2,96 /WEA 68/	Anhydrit
$\text{CaSO}_4 2\text{H}_2\text{O}$	/HAR 84/	2,32 /REM 60/	Gips
Fe_2O_3	/BAB 85/	5,26 /HEW 98/	Hämatit
$\text{FeOOH } \alpha$	/BAB 85/	4,28 /WEA 68/	Goethit
$\text{H}_2\text{O liq.}$	/HAR 84/		
$\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] (\text{OH})_2$	/BAB 85/	2,78 /WEA 68/	Muskovit

Spezies	Herkunft thermodyna- mischen Daten	Dichte	Bemerkung
KCl	/HAR 84/	1,984 /WEA 68/	Sylvin
K ₂ Ca(SO ₄) ₂ H ₂ O	/HAR 84/	2,6 /RAM 67/	Syngenit
K ₃ H(SO ₄) ₂	/HAR 84/	2,59 /WIN 64/	
K ₈ H ₆ (SO ₄) ₇	/HAR 84/	2,32 /HPC 97/	Misenit
KHSO ₄	/HAR 84/	2,322 /DAN 98/	Mercallit
K ₂ MgCa ₂ (SO ₄) ₄ 2H ₂ O	/HAR 84/	2,78 /DAN 98/	Polyhalit
KMgClSO ₄ 3H ₂ O	/HAR 84/	2,15 /DAN 98/	Kainit
KMgCl ₃ 6H ₂ O	/HAR 84/	1,60 /DAN 98/	Carnallit
K ₂ Mg(SO ₄) ₂ 4H ₂ O	/HAR 84/	2,23 /RAM 67/	Leonit
K ₂ Mg(SO ₄) ₂ 6H ₂ O	/HAR 84/	2,1 /RAM 67/	Schoenit
K ₂ O	/BAB 85/	2,33 /REM 60/	
K ₂ O Al ₂ O ₃ 6SiO ₂	/REA 90/		
K ₂ SO ₄	/HAR 84/	2,662 /DAN 98/	Arcanit
Mg ₂ CaCl ₆ 12H ₂ O	/HAR 84/	1,66 /RAM 67/	Tachyhydrit
MgCl ₂ 6H ₂ O	/HAR 84/	1,569 /WEA 68/	Bischofit
MgO	/BAB 85/	3,5826 /HEW 98/	
Mg(OH) ₂	/HAR 84/	2,4 /HEW 98/	Brucit
Mg ₂ (OH) ₃ Cl 4H ₂ O	/HAR 84/	1,858 aus JCPDS 07- 4120	
MgSO ₄ H ₂ O	/HAR 84/	2,57 /DAN 98/	Kieserit
MgSO ₄ 6H ₂ O	/HAR 84/	1,75 /DAN 98/	
MgSO ₄ 7H ₂ O	/HAR 84/	1,68 /WEA 68/	Epsomit
Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	/BAB 85/	2,75 /RAM 67/	Talk
Mg ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₂ 6H ₂ O	/REA 90/	2,0 /RAM 67/	Sepiolith

Spezies	Herkunft der thermodyna- mischen Daten	Dichte	Bemerkung
$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$	/HAR 84/	2,75 /RAM 67/	Glauberit
$\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	/HAR 84/		
NaCl	/HAR 84/	2,165 /WEA 68/	Halit
$\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	/HAR 84/		
$\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$	/HAR 84/	2,65 /RAM 67/	Glaserit
$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	/HAR 84/	2,25 /RAM 67/	Blödit
Na_2O	/BAB 85/	2,39 /REM 60/	
Na_2SO_4	/HAR 84/	2,68 /WEA 68/	Thenardit
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	/HAR 84/	1,466 ber. aus /ROB 79/	Mirabillit
SiO_2 glass	/REA 90/	2,202 /HER --/	

Spezies	Herkunft der thermodynamischen Daten
Kationen	
Ca ²⁺	/HAR 84/
H ⁺	/HAR 84/
K ⁺	/HAR 84/
Mg ²⁺	/HAR 84/
Mg(OH) ⁺	/HAR 84/
Na ⁺	/HAR 84/
Anionen	
Al(OH) ₄ ⁻	/REA 90/
Cl ⁻	/HAR 84/
Fe(OH) ₄ ⁻	/REA 90/
H ₂ SiO ₄ ²⁻	/REA 90/
H ₃ SiO ₄ ⁻	/REA 90/
HSO ₄ ⁻	/HAR 84/
OH ⁻	/HAR 84/
SO ₄ ²⁻	/HAR 84/

Spezies	Herkunft der thermodynamischen Daten	Bemerkung
Neutralteilchen		
H ₄ SiO ₄ ⁰	/REA 90/	
Gas		
SO ₃ gas	/BAB 85/	Nur zur Eingabe einer Konzentration

18 Anlage

Zusammensetzung des Haldensalzes (Salzgrus), Zusammenstellung verschiedener Flugaschen und ihrer Eigenschaften, Quelle: Professor Dr.-Ing. W. Wittke, Beratende Ingenieure für Grundbau und Felsbau GmbH

Haldensalz

Parameter	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Mittelwert
Feststoffgehalt [M.-%]	97,8	97,6	98,1	97,8
Na [M.-%]	36,6	37,4	36,9	37,0
K [M.-%]	1,34	1,25	1,06	1,22
Ca [M.-%]	0,44	0,44	0,40	0,43
Mg [M.-%]	0,19	0,15	0,13	0,16
Cl [M.-%]	54,3	57,6	57,6	56,5
SO ₄ [M.-%]	1,50	1,30	1,19	1,33
Rohdichte [kg / m ³]	2,252	2,254	2,268	2,258

Abb. 5.2:
Chemische Zusammensetzung des Haldensalzes

	PROFESSOR DR.-ING W. WITKE Beratende Ingenieure für GRUNDBAU UND FELSB AU GmbH		E R A M Dickstoff für Versatz großer Hohlräume
---	--	--	--

Anbieter	FA	Unterlagen	chemische Zusammensetzung											
			SiO ₂ [M%]	Al ₂ O ₃ [M%]	MgO [M%]	CaO _{tot} [M%]	CaO _{ox} [M%]	SO ₃ [M%]	Fe ₂ O ₃ [M%]	Cl ⁻ [M%]	Na ₂ O-Äquiv. [M%]	Gillverlust [M%]		
SAFA Saafillierasche GmbH & Co. KG Baden-Baden	W II A/B (FA)	allgemeine bauaufsichtliche Zulassung	49-54	24-29	0,8-4,5	0-0,08	1,0-4,2	0,2-1,7	4,5-12,4	0,001-0,02	2,6-3,2	1,0-4,8		
	C-VI (FA)		50-55	23-30	3,2-4,9	0-0,8	0,9-4,6	0,2-1,4	1,0-11,3	0,001-0,015	3,1-3,8	0,3-5,0		
	GKM 18 (FA)		42-49	23-32	2,0-3,5	0-0,95	3,0-8,0	0,4-1,3	1,0-15,0	<0,01	2,4-3,6	3,0-5,0		
	WM III (FA)		42-52	23-28	1,4-4,0	0-0,8	0,7-8,0	0,09-1,7	8,1-14,5	0-0,02	2,2-3,8	0,5-4,5		
	KWB (FA)		40-51	23-27	1,5-4,0	0-1,4	4,5-8,5	0,13-2,0	1,0-17,8	<0,01	2,1-3,7	0,4-4,9		
	MKV (FA)		49-53	26-28	2,0-3,5	0,1-0,5	2,5-3,5	0-1,8	8,0-10,0	0,005-0,01	2,8-3,3	1,0-2,4		
	HKV (FA)		51-53	28-28	2,6-3,2	0,01-0,31	2,8-4,5	0,3-1,1	8,5-9,5	0,004-0,008	3,0-3,4	0,6-2,2		
	Bau Mineral GmbH Herten		EFA Füller	Produktatenblatt				<1,5						<5,0
	Dortmund		KM/C (FA)	Auszug aus d. allg. bauaufsichtl. Zulassung	28-34	1,5-2,6	0-1,0	1,4-4,8	0,1-1,1	5,5-12,2	<0,01			0,5-5,5
			EFA Füller	Produktatenblatt	25-27			<1,5		<3,0	<0,1			<5,0
			S-FWK (FA)	Auszug aus d. allg. bauaufsichtl. Zulassung	52-55	23-27	1,8-2,3	0,01-0,5	2,3-4,4	0,08-0,9	7,7-8,3	0,01-0,03		1,0-4,5
			EFA Füller	Produktatenblatt	26-29			<1,5		<3,0	<0,1			<5,0
			S-F (FA)	Auszug aus d. allg. bauaufsichtl. Zulassung	46-50	26-30	1,5-2,5	0,5-1,5	2,5-4,4	0,6-1,7	8,0-10,0	0,002-0,009		2,2-4,6
			EFA Füller	Produktatenblatt	50-54			<1,5		<3,0	<0,1			<5,0
			S-B/E (FA)	Auszug aus d. allg. bauaufsichtl. Zulassung	47-54	25-29	1,0-2,4	0,01-0,95	0,9-4,8	0,2-1,4	7,0-11,0	0-0,01		1,0-5,0
Eisenkirchen		EFA Füller	Produktatenblatt				<1,5		<3,0	<0,1		<5,0		
HM (FA)		Auszug aus d. allg. bauaufsichtl. Zulassung	44-50	23-31	1,4-3,0	0,01-1,0	1,7-4,0	0,3-1,8	8,0-17,0	<0,01	2,4-3,8	1,5-5,0		
Hann./Braunsch.		EFA Füller	Produktatenblatt	20-32			<1,5		<3,0	<0,1		<5,0		
WH (FA)		Auszug aus d. allg. bauaufsichtl. Zulassung	47-60	20-34	0,5-3,8	0,01-1,35	1,0-8,0	0,1-1,1	3,0-12,0	0-0,04	0,6-2,5	0,4-4,4		
Bremen		EFA Füller	Produktatenblatt				<1,5		<3,0	<0,1		<5,0		
C VI (FA)		Auszug aus d. allg. bauaufsichtl. Zulassung	50-55	23-30	3,2-4,9	0-0,8	0,9-4,6	0,2-1,4	7,8-11,3	0,001-0,015		0,3-5,0		
Carling/Frankreich		BF 1 (FA)	Produktatenblatt	27-31			<1,5		<3,0	<0,1		<5,0		
Bremen		EFA Füller	Auszug aus d. allg. bauaufsichtl. Zulassung	46-50	26-32	0,9-2,2	0,01-0,45	1,2-3,4	0,4-1,1	9,3-15,0	<0,01	2,8-3,3	1,4-4,5	
STEAG Entsorgungs-GmbH Dinslaken	Preton H (FA)	ii. Angaben der STEAG	43-48	23-28	1,3-2,1	0-0,8	1,3-2,1	0,3-1,8	13-18	<0,01	3,0-3,5	1,1-3,2		
Petershagen		allgemeine bauaufsichtliche Zulassung												



PROFESSOR DR.-ING W. WITKE
Beratende Ingenieure für
GRUNDBAU UND FELDBAU GmbH



ERAM

Anlage 1