

BEITRÄGE ZUR GEOLOGIE DER SCHWEIZ
GEOTECHNISCHE SERIE

herausgegeben von der

Schweizerischen Geotechnischen Kommission

(Organ der Schweizerischen Akademie der Naturwissenschaften)

MATERIAUX POUR LA GEOLOGIE DE LA SUISSE
SERIE GEOTECHNIQUE

publiés par la

Commission Géotechnique Suisse

(Organe de l'Académie Suisse des Sciences Naturelles)

Lieferung

85

Verwendbarkeit karbonatreicher Mergel als Rohstoffe für die Herstellung hydrothermal gehärteter Baustoffe

Das Mikrogefüge hydrothermal gehärteter Erzeugnisse

Christoph Bühler



2001

Vertrieb durch die Schweizerische Geotechnische Kommission, ETH-Zentrum, 8092 Zürich
Publiziert mit Unterstützung der Schweizerischen Akademie der Naturwissenschaften



Dissertation
Universität Bern, 1986
Referent: Prof. Dr. Tj. Peters
Korreferent: Dr. Th. Mumenthaler

Dissertation ermöglicht mit finanzieller Unterstützung durch die Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung aus Arbeitsbeschaffungskrediten des Bundes (heute KTI)

Redaktion und Satz: Schweizerische Geotechnische Kommission
Lithographie und Druck: Fotorotar AG, 8132 Egg/ZH
Gedruckt auf chlorfrei gebleichtem Papier

ISBN 3-907997-18-2; ISSN 0582-1630

VORWORT DER SCHWEIZERISCHEN GEOTECHNISCHEN KOMMISSION

Bei der Herstellung hydrothermal gehärteter Baustoffe (industriell hergestellter Kalksandstein, Gasbeton), einem wichtigen Produkt der Baustoffindustrie, stellen Quarz, gebrannter oder gelöschter Kalk und Wasser die Reaktionspartner dar. Da grosse Vorkommen an reinen Quarzsanden in der Schweiz fehlen, werden heute industriell hergestellte Kalksandsteine und Gasbeton in verschiedenen schweizerischen Industriebetrieben aus Alternativrohstoffen (fluviatile Sande und Feinkies) unter Zusatz von gebranntem Kalk hergestellt.

Die vorliegende Arbeit von Herrn Christoph Bühler befasst sich mit der Untersuchung von Mergel als weiteres alternatives Ausgangsmaterial zur Herstellung hydrothermal gehärteter Baustoffe. Mergel hat neben seiner grossen Verfügbarkeit den zusätzlichen Vorteil, dass beide Reaktionspartner, die SiO_2 - wie auch die CaO -Komponente, bereits im Rohstoff enthalten sind. Somit müssen im günstigsten Fall bei der Produktion von Kalksandstein und Gasbeton keine zusätzlichen Rohmaterialien zugeführt werden.

Die vorliegende Arbeit beruht im Wesentlichen auf einer bereits vor längerer Zeit an der Universität Bern ausgeführten Dissertation und knüpft an mehrere frühere materialtechnologische und mineralogische Publikationen in der Reihe der «Beiträge zur Geologie der Schweiz, Geotechnische Serie» an (z.B. Lieferung 56 «Vergleichende Untersuchung über das Verhalten von reinem Quarzsand in einem fluvio-glazialen Sand aus dem schweizerischen Mittelland (Montet, FR) bei der hydrothermalen Härtung von Baustoffen» oder Lieferung 59 «Verwendbarkeit karbonathaltiger Molassesandsteine für dampfgehärtete Baustoffe»). Das Thema dieser Arbeit hat in all diesen Jahren weder an Aktualität noch an Bedeutung verloren und erweitert damit in idealer Weise den Kenntnisstand über die Verwendbarkeit alternativer einheimischer Rohstoffe zur Herstellung hydrothermal gehärteter Baustoffe.

Ziel dieser Arbeit ist es festzustellen, ob gewisse Mergel eine geeignete mineralogische Zusammensetzung aufweisen, um durch thermisches Aktivieren als Rohstoff für hydrothermal gehärtete Erzeugnisse verwendet werden zu können. In einem ersten Teil der Arbeit werden verschiedene Mergel aus dem Schweizer Mittelland hinsichtlich ihres geologischen Auftretens und ihrer mineralogischen Zusammensetzung untersucht. Von ausgewählten, mineralogisch geeigneten Proben werden hydrothermal gehärtete Probekörper hergestellt, deren mineralogische, physikalische und chemische Parameter bestimmt und mit Werten industriell hergestellter Kalksandsteine verglichen. Im zweiten Teil wird zusätzlich das Mikrogefüge untersucht und wiederum mit industriell hergestellten Produkten verglichen. Dabei wird insbesondere die Messung des Porenvolumens gewichtet, wobei zwei Methoden zu dessen Ermittlung einander kritisch gegenübergestellt werden.

Die Schweizerische Geotechnische Kommission dankt dem Autor für die Möglichkeit, diese wertvolle, zukunftsorientierte Arbeit in ihre Schriftenreihe aufzunehmen. Ebenfalls dankt sie ihm für die gute Zusammenarbeit und die sorgfältige Durchsicht des Manuskriptes bei der Drucklegung.

Für den Inhalt von Text, Tabellen und Figuren ist der Autor allein verantwortlich.

Zürich, im November 2001

Der Präsident der Schweizerischen Geotechnischen Kommission

V. Dietrich

VERDANKUNGEN, VORWORT DES VERFASSERS

Hydrothermal gehärtete Baustoffe sind hochporöse Gebilde. Dies kommt vor allem im zweiten Teil dieser Arbeit zum Ausdruck. Poren sind Löcher, genauer, Hohlräume zwischen den neugebildeten Mineralphasen. Bereits Tucholsky (1931) hat dies erkannt: «Ein Loch ist da, wo etwas nicht ist». Sie stellen eine wichtige Komponente des Gefüges dieser Baustoffe dar. Und Tucholsky meint dazu: «Loch ist immer gut». Weiter schreibt er: «Trenne die Scheidewand zwischen zwei Löchern: gehört dann der rechte Rand zum linken Loch? oder der linke zum rechten? oder jeder zu sich? oder beide zu beiden? Wenn ein Loch zugestopft wird: wo bleibt es dann? Drückt es sich seitwärts in die Materie?.... Niemand weiss das: unser Wissen hat eines.»

Dass keines bei den Beiträgen zur Geologie der Schweiz, Geotechnische Serie, verblieben ist verdanke ich in freundschaftlicher Verbundenheit:

Herrn Prof. Dr. Tj. Peters und Herrn Dr. Th. Mumenthaler (Zürcher Ziegeleien), auf deren Anregung hin die vorliegende Arbeit entstanden ist, danke ich herzlich für die Unterstützung und viele hilfreiche Diskussionen.

Prof. Dr. Tj. Peters, Universität Bern, für die nachträgliche Beratung sowie für Übernahme der Druckkosten

Im weitem danke ich all den guten Geistern, welche irgendwie zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben. Ganz besonders bedanke ich mich für die Unterstützung und stete Hilfe bei:

all meinen Kolleginnen und Kollegen vom Mineralogischen Institut

R. Maeder, A. Liechti, J. Megert, B. Schär (Mineralogisches Institut, Universität Bern)

H. Haas, F. Zweili, Dr. B. Diem (Geologisches Institut, Universität Bern)

Dr. P. Gehr, K. Babl (Anatomisches Institut, Universität Bern)

B. Trusch, Dr. U. Niffeler (Institut für anorganische Chemie, Universität Bern)

Prof. Dr. M. Maggetti (Mineralogisches Institut, Universität Freiburg i. Ue.)

Dr. G. Kahr (Institut für Grundbau und Bodenmechanik, ETHZ)

Dr. R. Iberg, R. Brunner, J. Christen, R. Kägi (Zürcher Ziegeleien)

B. Romer, E. Peter, U. Vogel (LPM AG, Beinwil a. See)

BASF (Schweiz) AG (Wädenswil)

Der Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung aus Arbeitsbeschaffungskrediten des Bundes (heute KTI) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit

Ganz speziellen Dank gilt auch:

Dr. Rainer Kündig, Schweizerische Geotechnische Kommission, und seinen Mitarbeitern St. Schneider und besonders A. Baumeler für die grosse Hilfe und die noch grössere Geduld....

.... und Kurt Tucholsky

Fällanden, Juni 2001

INHALT

Vorwort der Schweizerischen Geotechnischen Kommission	III	5.2 Mineralogische und chemische Untersuchungen an den gehärteten Proben	13
Verdankungen, Vorwort des Verfassers	IV	5.2.1 Röntgenographische Untersuchungen	13
Inhalt	V	5.2.2 Differential-Thermoanalyse (DTA)	13
Verzeichnis der Tabellen, Figuren und Abbildungen	VII	5.2.3 Chemische Untersuchungen	14
Zusammenfassung	IX	5.2.4 Abgebaute Phasen	14
Résumé	XI	5.2.5 Neubildungen	16
Abstract	XIII	5.3 Untersuchungen über die C/S-Verhältnisse in Bindemittelphasen	18
 Teil I:		5.4 Verfolgen der CSH-Phasenbildung mit einer Autoklavkamera	19
 Verwendbarkeit karbonatreicher Mergel als Rohstoff für die Herstellung hydrothermalgehärteter Baustoffe		5.4.1 Verfahren	19
1 Einleitung	1	5.4.2 Probenauswahl und -vorbereitung	19
2 Charakterisierung der Mergel	3	5.4.3 Reaktionsverlauf	19
2.1 Mineralogische Zusammensetzung	3	5.4.4 Ergebnisse und Interpretation	20
2.2 Vorkommen von Mergeln	3	6 Physikalische Untersuchungen an den gehärteten Probekörpern	21
2.3 Probenauswahl, Aufbereitung und mineralogische Voruntersuchung	6	6.1 Einleitung	21
3 Grossproben	7	6.2 Durchgeführte Messungen und Ergebnisse	21
3.1 Auswahl der Grossproben	7	6.2.1 Dichte, Raumgewicht, Porosität	21
3.2 Probenentnahme und Aufbereitung	7	6.2.2 Druckfestigkeit	21
3.3 Mineralogische Beschreibung der Grossproben	8	6.2.3 Biegezugfestigkeit	22
4 Aktivierung	9	6.2.4 E-Modul	22
4.1 Einführung	9	6.2.5 Wasseraugvermögen und Wasseraufnahme	23
4.2 Vorgehen	9	6.2.6 Schwinden und Quellen	23
4.3 Ergebnisse	10	6.2.7 Wärmeleitfähigkeit	24
4.3.1 Mineralogische und chemische Zusammensetzung der aktivierten Proben	10	6.3 Vergleich mit industriell hergestelltem Kalksandstein	24
4.3.2 Mineralreaktionen während des Aktivierens	10	7 Licht- und elektronenoptische Untersuchungen der gehärteten Probekörper	27
5 Härten	13	7.1 Dünnschliffuntersuchungen	27
5.1 Vorgehen	13	7.2 Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop an gebrochenen Oberflächen	27
		8 Schlussfolgerungen	29
		 Teil II:	
		Das Mikrogefüge hydrothermal gehärteter Erzeugnisse	
		1 Einleitung	31
		1.1 Angewandte Methoden	31
		1.2 Nomenklatur der Poren	31

1.3 Bearbeitete Proben	32	5.3 Gefügebeobachtungen an polierten Oberflächen	51
2 Porosität	33	5.3.1 Allgemeines	51
2.1 Gesamtes Porenvolumen	33	5.3.2 Detailbeschreibung	52
2.2 Offene Porosität	34	5.4 Zusammenfassung der REM-Untersuchungen an polierten Oberflächen	53
2.3 Resultate der Porositätsbestimmung	34	6 Diskussion	63
3 Quecksilberdruckporosimetrie	37	6.1 Diskussion der Ergebnisse und Beobachtungen	63
3.1 Methode	37	6.2 Überblick über die angewandten Methoden	64
3.2 Porengrößenverteilung in Kalksandstein	37	7 Modell für die Gefügeentwicklung	67
3.3 Diskussion der Resultate	37	Literaturverzeichnis	69
4 Gefügeuntersuchungen an Dünnschliffen	43	Anhang A: Physikalische Kennwerte gegossener und verpresster Proben	71
4.1 Einführung	43	Anhang B: Probenherstellung für die Untersuchung mit dem Rasterelektronenmikroskop	73
4.2 Dünnschliffuntersuchung mit Fluoreszenzmikroskopie	43		
4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Dünnschliffmikroskopie	44		
5 Gefügeuntersuchung mit dem Rasterelektronenmikroskop	51		
5.1 Problemstellung	51		
5.2 Herstellung der REM-Präparate	51		

VERZEICHNIS DER TABELLEN, FIGUREN UND ABBILDUNGEN

Tabellenverzeichnis Teil I

Tab. 1:	Fundort, geologische Stellung und Art der Probenahme der in der Voruntersuchung analysierten Mergel.	4
Tab. 2:	Mineralogische Zusammensetzung der Mergelproben der Voruntersuchung.	5
Tab. 3:	Mineralogische Zusammensetzung der Grossproben.	7
Tab. 4:	Mineralogie der aktivierten/hydratisierten Proben.	10
Tab. 5:	Chemische Zusammensetzung der aktivierten/hydratisierten Proben.	12
Tab. 6:	Nasschemische Bestimmung des Quarz-, SiO ₂ - und CaO-Gehaltes.	12
Tab. 7:	Mineralogie der gehärteten Proben.	14
Tab. 8:	Chemische Untersuchungen der gehärteten Proben.	15
Tab. 9:	Zusammenstellung des an CO ₂ gebundenen CaO.	16
Tab. 10:	Vergleich eines industriell hergestellten Kalksandsteins mit Probekörpern dieser Arbeit.	25

Tabellenverzeichnis Teil II

Tab. 1:	Vergleich unterschiedlicher Methoden zur Dichtebestimmung.	33
Tab. 2:	Raumgewicht, Dichte, Wasseraufnahme und Porosität der untersuchten Proben.	35
Tab. 3:	Porositätsmessungen mit Quecksilberporosimetrie.	41

Tabellenverzeichnis Anhang

Tab. 1:	Physikalische Kennwerte gegossener Proben.	71
Tab. 2:	Physikalische Kennwerte verpresster Proben.	71

Figurenverzeichnis Teil I

Fig. 1:	Probeentnahmestellen der Voruntersuchung und der Grossproben.	3
Fig. 2:	Mineralogische Zusammensetzung der Proben der Voruntersuchung und der Grossproben im Konzentrationsdreieck Karbonat-Sand-Ton.	6

Fig. 3:	Korrelation des Calcitgehaltes im Rohmaterial mit dem aktiven CaO.	11
Fig. 4:	Korrelation von aktivem CaO mit dem totalen CaO.	11
Fig. 5:	Vergleich der normierten Höhen der Portlandit-Reflexe mit dem titrimetrisch bestimmten Gehalt an aktivem CaO.	11
Fig. 6:	DTA-Diagramme der gegossenen Proben.	15
Fig. 7:	Röntgendiffraktogramm von Probe 7	16
Fig. 8:	Verhältnis zwischen der Menge an umgesetztem Quarz und der im Verlauf der Härtung entstandenen löslichen Kieselsäure.	18
Fig. 9:	Gemessenes C/S-Verhältnis der Proben und C/S-Verhältnis für Tobermorit.	18
Fig. 10:	Der Reaktionsverlauf von Probe 7 in der Autoklavkamera.	20
Fig. 11:	Vergleich des Gehaltes an aktivem CaO mit der Materialdichte gehärteter Körper.	21
Fig. 12:	Vergleich der Druckfestigkeit mit der Intensität der Röntgenreflexe neugebildeter Bindemittelphasen.	22
Fig. 13:	Vergleich des Gehaltes an aktivem CaO mit dem Schwindverhalten neugebildeter Körper.	23
Fig. 14:	Vergleich des Raumgewichtes mit der Wärmeleitfähigkeit neugebildeter Körper.	24

Figurenverzeichnis Teil II

Fig. 1:	Vergleich der Porositätsbestimmungen aus der Vakuumsättigung und aus der Dichte- und Raumgewichtsmessung.	34
Fig. 2-1:	Porenradienverteilung einiger ausgewählter Proben in integraler und differentieller Darstellung.	38
Fig. 2-2:	Porenradienverteilung einiger ausgewählter Proben in integraler und differentieller Darstellung.	39
Fig. 3:	Vergleich unterschiedlicher Methoden zur Porenvolumenbestimmung.	40
Fig. 4a:	E-Modul und Druckfestigkeit der verpressten Proben.	64
Fig. 4b:	E-Modul und Druckfestigkeit der gegossenen Proben.	64

Fig. 5a:	Die Resultate der Quecksilberporosimetrie der Probe TMG43.	65	Abb. 13:	REM-Aufnahme der Probe TMG43; Vergrößerung 5'300x.	55
Fig. 5b:	Die Resultate der Quecksilberporosimetrie der Probe PZ14.2G.	65	Abb. 14:	REM-Aufnahme der Probe 39AG; Vergrößerung 340x.	56
Fig. 6:	Schematische Darstellung der Entwicklung des Gefüges aus einem fein- oder grobkörnigen Rohstoff.	67	Abb. 15:	REM-Aufnahme der Probe 39AG; Vergrößerung 1'320x.	56
Abbildungsverzeichnis Teil I			Abb. 16:	REM-Aufnahme der Probe 39AG; Vergrößerung 5'300x.	56
Abb. 1:	REM-Aufnahme der verpressten Probe 19P; Vergrößerung ca. 1170x.	28	Abb. 17:	REM-Aufnahme der Probe TMP7; Vergrößerung 680x.	57
Abb. 2:	REM-Aufnahme der verpressten Probe 14P; Vergrößerung ca. 5830x.	28	Abb. 18:	REM-Aufnahme der Probe TMP7; Vergrößerung 2'640x.	57
Abb. 3:	REM-Aufnahme der verpressten Probe 39BP; Vergrößerung ca. 5830x.	28	Abb. 19:	REM-Aufnahme der Probe TMP7; Vergrößerung 5'300x.	57
Abb. 4:	REM-Aufnahme der gegossenen Probe 39AP; Vergrößerung ca. 5830x.	28	Abb. 20:	REM-Aufnahme der Probe PZ21P; Vergrößerung 340x.	58
Abbildungsverzeichnis Teil II			Abb. 21:	REM-Aufnahme der Probe PZ21P; Vergrößerung 1'320x.	58
Abb. 1:	Dünnschliffaufnahme der gegossenen Probe TMG7.	45	Abb. 22:	REM-Aufnahme der Probe PZ21P; Vergrößerung 5'300x.	58
Abb. 2:	Dünnschliffaufnahme der gegossenen Probe 14G.	45	Abb. 23:	REM-Aufnahme der Probe PZ36P; Vergrößerung 43x.	59
Abb. 3:	Dünnschliffaufnahme der verpressten Probe 14P.	46	Abb. 24:	REM-Aufnahme der Probe PZ36P; Vergrößerung 1'320x.	59
Abb. 4:	Dünnschliffaufnahme eines industriell hergestellten Kalksandsteines (KS90).	46	Abb. 25:	REM-Aufnahme der Probe PZ36P; Vergrößerung 5'300x.	59
Abb. 5:	Dünnschliffaufnahme der verpressten Probe 2BP.	47	Abb. 26:	REM-Aufnahme eines industriell hergestellten Kalksandsteines (84/3); Vergrößerung 340x.	60
Abb. 6:	Dünnschliffaufnahme der verpressten Probe TMP43.	47	Abb. 27:	REM-Aufnahme eines industriell hergestellten Kalksandsteines (84/3); Vergrößerung 1'320x.	60
Abb. 7:	Dünnschliffaufnahme der verpressten Probe PZ21P.	48	Abb. 28:	REM-Aufnahme eines industriell hergestellten Kalksandsteines (84/3); Vergrößerung 5'300x.	60
Abb. 8:	Dünnschliffaufnahme der gegossenen Probe PZ21G.	48	Abb. 29:	REM-Aufnahme von Gasbeton SIPOREX; Vergrößerung 680x.	61
Abb. 9:	Dünnschliffaufnahme der verpressten Probe PZ36P.	49	Abb. 30:	REM-Aufnahme von Gasbeton SIPOREX; Vergrößerung 1'320x.	61
Abb. 10:	Dünnschliffaufnahme der gegossenen Probe PZ36G.	49	Abb. 31:	REM-Aufnahme von Gasbeton SIPOREX; Vergrößerung 5'300x.	61
Abb. 11:	REM-Aufnahme der Probe TMG43; Vergrößerung 85x.	55	Abb. 32:	REM-Aufnahmen der Probe TMG43; Vergrößerung 10'600x.	65
Abb. 12:	REM-Aufnahme der Probe TMG43; Vergrößerung 2'640x.	55	Abb. 33:	REM-Aufnahmen der Probe PZ14.2G; Vergrößerung 10'600x.	65

ZUSAMMENFASSUNG

Teil I

Um die Verwendbarkeit karbonathaltiger Mergel als Rohstoffe für die Herstellung hydrothermalgehärteter Baustoffe zu untersuchen, wurden bezüglich mineralogischer Zusammensetzung aus einem breiten Spektrum sandige, tonige und sehr kalkreiche Mergel ausgewählt.

In einem Labordrehrohrfurnen wurden die zuvor granulierten Proben thermisch aktiviert. Durch Wasserzugabe wurde das gemahlene, aktivierte Material hydratisiert. Dieses wurde in Formen verpresst oder nach Beimischen von weiteren Wasseranteilen in Formen gegossen. Für den Härtungsprozess in einem Laborautoklaven wurden die verpressten Proben ausgeschalt. Beide Probentypen wurden während acht Stunden bei 200°C in Sattedampf-atmosphäre gehärtet.

An den gehärteten Prismen wurden verschiedene mineralogische, chemische und physikalische Untersuchungen durchgeführt. Ausser in den sehr kalkreichen Proben, wo kleine Restmengen an Portlandit übrig bleiben, hat alles $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vollständig reagiert. Die wichtigste Mineralneubildung ist 11 Å Tobermorit. In allen Proben, besonders in denjenigen aus tonigen und kalkreichen Mergeln, können kleine Gehalte an Hydrogranat festgestellt werden. Wie nasschemische Untersuchungen zeigen, werden in den aus Mergeln hergestellten, hydrothermalgehärteten Körpern nur einbasische ($\text{C/S}=1$) Bindemittelphasen gebildet. Falls das SiO_2 -Angebot aus Quarz nicht ausreicht, wird Kieselsäure aus den amorphen Resten der Tonmineralien bezogen. Vor allem Proben mit niedrigem Quarzgehalt zeigen in DTA-Diagrammen eine Verschiebung des exothermen CSH-Ausschlags zu höheren Temperaturen, was einer Al-Substitution im Tobermoritgitter zugeschrieben wird. Während der Lagerung tritt eine erhebliche Karbonatisierung der Probekörper ein.

Bei der physikalischen Untersuchung wurden Dichte, Raumgewicht, Druckfestigkeit, Biegezugfestigkeit, E-Modul, Wasseraufnahme, Wassersaugvermögen, Schwinden sowie Wärmeleitfähigkeit in trockenem und wassergesättigtem Zustand bestimmt. Die verschiedenen Parameter werden diskutiert und die Daten der verpressten Proben mit einem industriell hergestellten Kalksandstein verglichen.

Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop an gebrochenen Oberflächen zeigen gut ausgebildete Bindemittelphasen in Poren. Gefügeschwachstellen sind in den Mikroaufnahmen wie auch im Dünnschliff erkennbar.

Allgemein zeigt sich, dass aus sandigen, wie z.T. auch aus tonigen Mergeln Baustoffe mit guten Festigkeitseigenschaften und Wärmedämmung hergestellt werden können.

Teil II

Das Mikrogefüge von hydrothermalgehärteten Laborprobekörpern aus verschiedenen Rohmaterialien (Mergel, Kiesschlämme und Molassesandsteine) wie auch von industriell hergestelltem Kalksandstein wurde untersucht. Die Gesamtporosität liess sich aus der Dichte- und Raumgewichtsbestimmung berechnen. Die offene Porosität wurde mit dem Wasservakuumsättigungsverfahren bestimmt. Kalksandsteine weisen ein Porenvolumen von etwa 25 Vol.% auf, während gegossene Proben aus Mergel und Kiesschlamm mehr als 50 Vol.% erreichen können. Ein Vergleich der gesamten Porosität mit der offenen ergibt, dass in allen untersuchten Proben keine messbare geschlossene Porosität vorhanden ist. Alle Poren in diesen Baustoffen sind untereinander und mit der Oberfläche verbunden.

Die mit Quecksilberporosimetrie bestimmte Porengrössenverteilung zeigt, dass in allen untersuchten Proben Poren mit einem Radius von weniger als 37.5 Å vorkommen oder der Zugang zu grösseren Poren kleiner als dieser kleinste messbare Radius ist. Ein Vergleich der mit Vakuumsättigung und mit Quecksilberporosimetrie gemessenen Gesamtporosität ergibt, dass mit der Quecksilbermethode nicht alle Poren erfasst werden. Ein stufenartiger Verlauf der Kurve im Porenradius/Volumen-Diagramm deutet auf die Existenz von «Flaschenhalsporen» hin. Der mittels Quecksilberporosimetrie bestimmte äquivalente Porenradius liegt bei 0.01–1.0 µm. Das Häufigkeitsmaximum findet sich in gegossenen Proben bei 0.05–0.1 µm, in verpressten Körpern bei 0.01–0.05 µm.

Die Dünnschliffmikroskopie an Präparaten, welche mit einem fluoreszierenden Kunststoff imprägniert wurden, erfolgte im Dunkelfeld bei UV-Beleuchtung. In den gegossenen Proben sind kugelige Luftporen, in den verpressten Proben unregelmässig geformte Verdichtungs-poren zu erkennen. Besonders in Körpern aus größerem Rohmaterial mit geringer Korngrössenvariation sind diese häufig. Sie bilden dabei Schwäche-zonen im Gefüge. Andere Schwachstellen stellen in gewissen Proben auftretende Mikrorisse dar.

Die Untersuchung der Neubildungsmatrix erfolgte mittels Rasterelektronenmikroskopie an Präparaten mit polierter Oberfläche. In Proben aus Mergeln und Kiesschlamm herrscht ein Gefüge mit krümförmigen Neubildungsphasen und dazwischen liegenden, unförmigen Poren vor. In den Körpern aus Molassesandstein und in Kalksandstein entwickeln sich gut ausgebildete CSH-Phasen, welche durch enges Verwachsen eine Zellenstruktur mit geometrisch begrenzten Poren entstehen lassen. Ein Vergleich der mittels Quecksilberporosimetrie bestimmten äquivalenten

Porenradialen mit der im Rasterelektronenmikroskop beobachteten Porengrösse zeigt auf, dass die gemessenen Porenradialen in Proben mit Zellenstruktur zu klein sind. Bei Proben mit unregelmässig geformten Poren entspricht die beobachtete Porengrösse der gemessenen.

Aufgrund des beobachteten Mikrogefüges der verschiedenen Proben wurde ein Modell für die Gefügeentwicklung entworfen. Danach entwickeln Probekörper aus feinkörnigem Material ein ziemlich homogenes Gefüge,

wenn sie in Formen gegossen werden. Werden sie verpresst, so ist das Mikrogefüge wegen des geringen Wassergehaltes eher inhomogen. Bei Körpern aus grobkörnigem Material ist die Ausbildung des Mikrogefüges weniger vom Wassergehalt abhängig. Es entwickelt sich eine Neubildungsmatrix mit Zellenstruktur. Wenn die Korngrösse grob und ihre Variation gering ist, bleibt eine lockere Neubildungsmatrix mit vielen, grossen Verdichtungsstellen zurück. Diese stellen Gefügeschwachstellen dar.

RÉSUMÉ

Partie I :

Afin d'évaluer les possibilités d'emploi des marnes molassiques riches en calcaire du Plateau suisse pour la production de matériaux de construction autoclavés, un certain nombre d'échantillons représentatifs de marnes sableuses et argileuses riches en carbonates ont été sélectionnés et prélevés.

Ces échantillons ont été granulés puis «activés» dans un four rotatif de laboratoire à une température d'environ 870–900°C de manière à obtenir une décarbonatation complète et un maximum de CaO actif. Le matériel ainsi activé a été moulu, hydraté par un ajout d'eau puis, soit pressé dans des moules avec une teneur en eau basse, soit coulé dans des formes avec une teneur en eau plus élevée. Ces deux types de prismes ont été ensuite durcis par un traitement hydrothermal à 200°C pendant 8 heures dans un autoclave de laboratoire.

Les prismes durcis ont été analysés par des méthodes minéralogiques, chimiques et physiques. Dans la grande majorité des échantillons le $\text{Ca}(\text{OH})_2$, produit d'hydratation du CaO actif, a complètement réagi avec les autres constituants en formant de nouvelles phases minérales plus ou moins cristallisées. Seule une petite quantité de portlandite n'ayant pas réagi se retrouve dans les corps confectionnés à partir de matières premières particulièrement riches en carbonates. La principale phase néoformée est la tobermorite 11 Å. Tous les échantillons présentent une petite teneur en hydrogrenat, les plus hautes teneurs sont enregistrées dans les prismes faits à partir de marnes argileuses riches en carbonates. L'analyse chimique montre que le liant des prismes durcis n'est constitué que de phases monobasiques ($\text{C/S} = 1$). Dans le cas où le quartz ne peut fournir le SiO_2 nécessaire à la réaction, c'est l'acide silicique des produits de décomposition amorphes des minéraux argileux qui est mobilisé. Les échantillons à faible teneur en quartz montrent dans les diagrammes ATD un décalage du signal exotherme des phases CSH vers des températures plus élevées, phénomène probablement dû à la présence par substitution d'aluminium dans le réseau cristallin de la tobermorite. A noter une carbonatation importante au cours du stockage des prismes.

Pour les prismes durcis les paramètres physiques suivants ont été déterminés: poids spécifique, densité, résistance à la compression et à la flexion, module d'élasticité, saturation en eau, absorption d'eau, retrait normalisé, ainsi que la conductivité thermique à l'état sec et saturé en eau. Ces différents paramètres sont discutés et ceux des échan-

tillons pressés sont comparés aux paramètres physiques d'une brique silico-calcaire industrielle.

L'observation en lumière UV de lames minces imprégnées d'une résine fluorescente montre une répartition homogène de grains minéraux, de débris de roches et en partie de granulés non moulus dans une matrice fine et à porosité élevée. Les pores grossiers sont constitués, dans les prismes coulés, de pores ronds dus à l'inclusion d'air et, dans les prismes pressés, de pores de compaction. Ces derniers peuvent constituer un réseau continu dans certains échantillons riches en carbonates et en argile et diminuer ainsi les résistances mécaniques. Dans les échantillons coulés, ce sont des microfissures qui peuvent affaiblir la structure.

Le microscope électronique à balayage permet d'observer les phases minérales néoformées sur les surfaces de rupture, notamment dans les pores où les cristaux sont particulièrement bien formés. Là aussi les défauts de structure sont bien visibles.

Cette recherche montre qu'il est possible de produire des matériaux de construction possédant de bonnes qualités de résistance mécanique et d'isolation thermique à partir de marnes molassiques sableuses et, en partie, de marnes argileuses.

Partie II :

La microstructure d'échantillons autoclavés produits en laboratoire à partir de différentes matières premières (marnes, boues de lavage de gravier, grès molassiques) ainsi que d'une brique silico-calcaire industrielle a été analysée en détail par des moyens aussi bien physiques qu'optiques.

La porosité totale a été calculée à partir de la différence entre la densité apparente et le poids spécifique. La porosité ouverte a été déterminée au moyen de l'absorption d'eau après évacuation sous vide total. Les briques silico-calcaires possèdent une porosité volumique d'environ 25% alors que les échantillons fabriqués à partir de marnes et boues de lavage de gravier peuvent présenter une porosité allant jusqu'à 50%. La comparaison entre la porosité totale et la porosité ouverte montre qu'il n'y a pas de porosité fermée significative dans les échantillons analysés. Pratiquement tous les pores sont connectés entre eux et avec la surface des échantillons.

La distribution de la taille des pores, déterminée au moyen du porosimètre à mercure, montre que dans chaque échantillon il existe des pores avec un rayon inférieur à 37.5 Å ou que le seuil de ces pores possède une dimension inférieure à ce rayon qui représente le plus petit rayon

mesurable. Une comparaison entre la porosité mesurée par absorption d'eau sous vide et par porosimètre à mercure met en évidence que cette dernière méthode n'enregistre pas tous les pores. L'évolution «en escalier» de la courbe dans le diagramme rayon des pores / volume semble indiquer l'existence de «pores à goulets d'étranglement». Le rayon de pore équivalent déterminé par le porosimètre à mercure est de 0.01–0.1 mm. La taille la plus fréquente est de 0.05–0.1 mm dans les échantillons pressés et de 0.001–0.05 mm dans les échantillons coulés.

L'analyse microscopique a été faite en lumière UV sur des lames minces imprégnées de résine fluorescente. La forme des pores est déterminée par le mode de fabrication des échantillons: pores sphériques dans les éprouvettes coulées, pores de compaction de forme irrégulière dans les éprouvettes pressées, ces derniers étant particulièrement fréquents dans les corps à éléments gréseux grossiers et à spectre granulométrique étroit. Ils forment alors des zones de faiblesse structurelle au même titre que les zones de microfissures observées dans d'autres échantillons.

L'observation de la matrice constituée des phases de néoformation a été effectuée au moyen d'un microscope électronique à balayage sur des préparations à surface polie. Dans les échantillons produits à partir de marnes et de boues de lavage domine une structure constituée d'agrégats et de pores irréguliers. Dans les échantillons faits à partir de

grès molassiques et dans la brique silico-calcaire industrielle, des phases CSH bien cristallisées se développent en un réseau dense formant une structure cellulaire à pores géométriques. Une comparaison des rayons de pores équivalents déterminés par porosimétrie à mercure et de la taille des pores observée par microscope électronique montre que le rayon équivalent déterminé par porosimétrie au mercure est trop petit par rapport aux dimensions observées par microscope électronique, ceci surtout dans les échantillons à structure cellulaire. Pour les échantillons à pores irréguliers, le rayon équivalent mesuré se rapproche de la taille des pores observée.

Sur la base des observations de la microstructure des différents échantillons, un schéma du développement de la structure est présenté pour les différents types d'échantillons. Ainsi les corps formés à partir de matériaux fins sont homogènes lorsqu'ils ont été coulés dans des moules, les mêmes matériaux pressés dans des formes avec peu d'eau présentent par contre une structure hétérogène. Pour les corps fabriqués à partir de matériaux plus grossiers, la structure obtenue est moins dépendante de la teneur en eau et la matrice constituée des phases néoformées montre une disposition cellulaire. A partir de matériaux à granulométrie grossière et peu étalée se développe une matrice peu dense avec beaucoup de gros pores de compaction qui représentent des zones de faiblesse dans la structure.

ABSTRACT

Part I:

The suitability of carbonaceous mudstones as raw materials for production of autoclaved building products was studied. For this purpose several sandy, clayey and carbonaceous samples were selected from a large variety of mudstones.

The samples were granulated. They were then activated in a laboratory rotary kiln. The material was then pulverized and hydrated. To form test specimens similar to lime silica bricks, the material was pressed into steel moulds. After further addition of water it was also poured into moulds. Both types of samples underwent a hardening process of eight hours in a laboratory autoclave at 200°C.

The test specimens were investigated by means of different mineralogical, wet chemical and physical methods. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reacted completely. Portlandite was only detected after hardening in specimens made from calcareous mudstones. The binding mass consisted mainly of 11 Å tobermorite. Hydrogarnet was observed in all samples, but to a larger extent in specimens consisting of clayey and carbonaceous material. Chemical analysis showed a binding mass with a C/S-ratio of 1:1. SiO_2 from amorphous remains of clay minerals participated in the formation of the binding mass in samples of low quartz content. DTA-diagrams of these samples show a shift of the exothermal CSH-peak toward higher temperatures. This is explained as an effect of Al-substitution in the lattice of tobermorite. A strong carbonization took place during storage.

Material density, bulk density of the blocks, compression strength, bending tensile strength, E-modulus, total water uptake, water suction capacity, shrinkage, and thermal conductivity of dry and water-saturated blocks were measured. The results are discussed. The data from the pressed specimens are compared with specifications of lime silica brick from industrial production.

SEM observation of fractured surfaces shows well developed crystals of binding mass in cavities. Weakening of the structure is detected in micrographs as well as in thin sections.

Sandy mudstones and some clayey mudstones were found to be suitable for production of autoclaved building materials. They show good properties of strength and low thermal conductivity.

Part II:

The microstructures of hydrothermally hardened samples made from different raw material including carbonaceous mudstones, muds from gravel washeries, and sandstones from the Swiss Molasse Basin as well as samples of lime-silica bricks from industrial production were analyzed. The total porosity was calculated as the difference of material density and bulk density. The open porosity was determined based on total water uptake under vacuum. Lime silica bricks have a pore volume of about 25 volume %, whereas poured specimens made from mudstone and from mud from gravel washeries can reach more than 50 volume %. A comparison of total porosity and open porosity reveals that none of the samples appears to have any significant closed porosity. It can be concluded that all pores in this type of building material are interconnected and are connected with the surface of the specimen.

Pore size distribution measured with mercury porosimetry reveals that pores with a radius of less than 37.5 Å exist in all measured samples, or that the entrance to some of the pores is less than this smallest measurable diameter. A comparison of total porosity determined from total water uptake under vacuum and from mercury porosimetry shows that not all pores can be detected with the latter method. A steplike shape of the curve in the pore radius vs. volume diagram points to the existence of «bottle-neck» pores. The equivalent pore radius determined with mercury porosimetry is in the order of 0.01–1.0 µm. The frequency maximum was determined to be in poured samples in the range of 0.05–0.1 µm and in pressed samples in the range of 0.01–0.05.

Thin sections of specimens saturated with a fluorescent resin were analyzed using dark field microscopy with UV-illumination. Spherical air pores can be identified in poured samples. Irregularly shaped compaction pores are typical for compressed samples. They are abundant especially in samples made from coarse-grained raw material with small variation of grain size. They represent zones of weakness in the structure. Microfractures occurring in some of the samples represent other zones of weakness.

The product matrix was analyzed using scanning electron microscopy (SEM) on specimens with polished surfaces. A structure with crumbly shaped products and irregularly shaped pores is dominant in samples made from mud stones and washing muds. Well crystallized CSH-phases develop in samples made from Molasse sandstone and in lime-silica bricks. Their intense intergrowth leads to the formation of a cellular structure with geometrically shaped pores. A comparison of equivalent pore radii deter-

mined by mercury porosimetry and pore size observed with SEM reveals that the measured pore radii in samples with cellular structure are in fact too small. On the other hand, the observed pore size agrees well with measured pore size in samples with irregularly shaped pores.

A model for the development of the structure is proposed based on the observed microstructures. According to the model, a rather homogeneous structure develops in samples of fine-grained raw material when poured in molds.

However, the microstructure is rather inhomogeneous in pressed samples due to the low water content. The microstructure in samples from coarse grained material is less dependent on the water content. Here, a product matrix with cellular structure is dominant. A loose product matrix with numerous large compaction pores is formed in samples made from coarse-grained raw material with small variation in grain size. These compaction pores represent zones of weakness in the structure.

TEIL I:

Verwendbarkeit karbonatreicher Mergel als Rohstoff für die Herstellung hydrothermalgehärteter Baustoffe

1 EINLEITUNG

Bei der Herstellung von hydrothermalgehärteten Baustoffen (Kalksandstein, Gasbeton) stellen Quarz, gebrannter oder gelöschter Kalk und Wasser die Reaktionspartner dar. Bei der industriellen Produktion wird meist ein reiner Quarzsand oder ein fluvio-glazialer Sand mit zusätzlichen anderen Mineralkomponenten als SiO_2 -Lieferant verwendet. CaO wird in Form von gebranntem Weisskalk, Kalkhydrat oder Zement zugegeben. Beides wird zusammen mit Wasser gemischt, in Formen gepresst oder gegossen und anschliessend im Autoklaven gehärtet.

Grosse Vorkommen von reinen Quarzsanden fehlen in der Schweiz. Kleine können nur in beschränktem Ausmass abgebaut werden (MUMENTHALER und PETERS, 1977). Dies ergab den Anstoss, nach anderen Rohstoffen für die Herstellung von hydrothermalgehärteten Produkten zu suchen. Heute werden Kalksandsteine und Gasbeton in der Schweiz in verschiedenen Industriebetrieben mit fluviailem Sand und Feinkies an deren Gewinnungsort hergestellt. Der dazu benötigte gebrannte Kalk wird zugeführt.

Ziel dieser Arbeit ist, zu untersuchen, ob gewisse Mergel eine geeignete mineralogische Zusammensetzung aufweisen, so dass sie durch thermisches Aktivieren als Rohstoff

für hydrothermalgehärtete Erzeugnisse verwendet werden können. Der Quarz kann dabei als SiO_2 - und das aus Karbonat durch Aktivieren entstandene Calciumoxid als CaO -Lieferant dienen. Für die Herstellung von hydrothermalgehärteten Baustoffen wären somit beide Reaktionspartner bereits im Rohstoff vorhanden, und günstigenfalls wäre keine Zufuhr von weiterem Rohmaterial notwendig.

In einem ersten Arbeitsabschnitt wurde ein möglichst breites Spektrum verschiedenster Mergel in der Schweiz bezüglich ihres geologischen Auftretens und ihrer mineralogischen Zusammensetzung untersucht (Voruntersuchung). Basierend auf den daraus gewonnenen Erkenntnissen wurden in einem zweiten Teil der Untersuchung von einigen ausgewählten Mergelvorkommen grössere Mengen an Rohmaterial (ca. 50–100 kg) beschafft. Diese Grossproben wurden aufbereitet und aktiviert, so dass daraus Laborprobenkörper hergestellt werden konnten. An diesen gehärteten Proben wurden in einem dritten Schritt mineralogische, physikalische und chemische Parameter gemessen. Statistische Auswertungen der Messergebnisse zeigten, wie weit sich Mergel als Rohstoffe für die Herstellung von hydrothermalgehärteten Baustoffen eignen.

2 CHARAKTERISIERUNG DER MERGEL

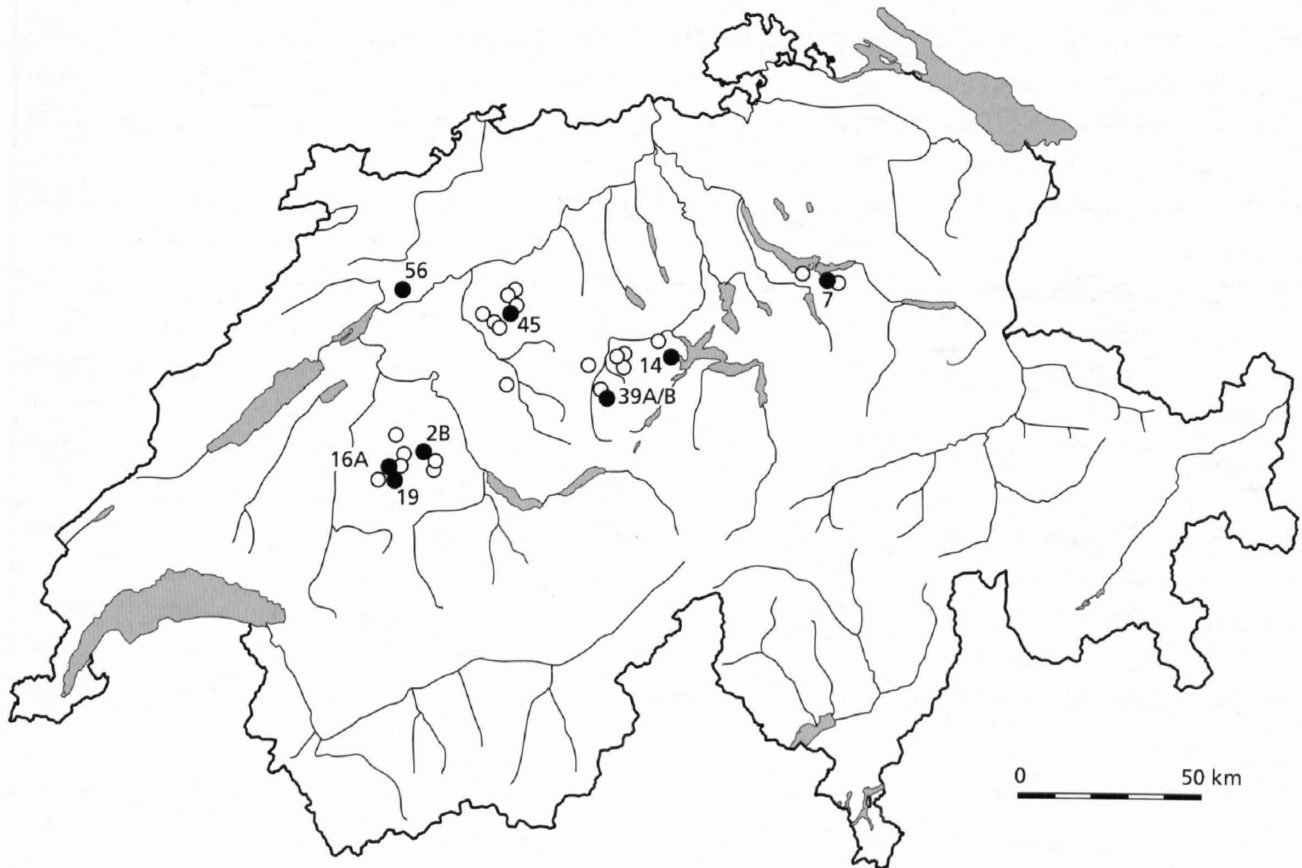
2.1 Mineralogische Zusammensetzung

Mergel sind sehr feinkörnige Gesteine, die in Zonen ruhiger Sedimentation abgelagert wurden. Sie können als Mischgesteine aus feinkörnigem Detritus (Quarz, Feldspäte, Glimmer, Tonmineralien) und biogener sowie chemischer Kalksedimentation betrachtet werden. Jedes Mergelvorkommen weist demnach eine Zusammensetzung auf, die von seinem Liefergebiet abhängt und seinem Sedimentationsraum entspricht. Näher beim Abtragungsort sind sandigere Mergel zu erwarten, weiter davon entfernt überwiegt die tonige Komponente. Aber nicht nur in der Korngrößenverteilung, sondern auch in der mineralogischen Zusammensetzung unterscheiden sich die Mergel oft stark. In verschiedenen Vorkommen findet sich im sandig-siltigen Anteil Feldspat (Albit und Mikroklin), in anderen ist nur Quarz vorhanden. Auch die Tonfraktion zeigt eine unterschiedliche Zusammensetzung.

Aufgrund der mineralogischen Zusammensetzung lassen sich Mergel in einem Konzentrationsdreieck darstellen, wie es von FÜCHTBAUER & MÜLLER (1959) vorgeschlagen wurde (vgl. Figur 2). Die drei Eckpunkte werden durch die Komponenten «Sand» (Quarz, Feldspäte), «Kalk» (Karbonate) und «Ton» (Tonmineralien) gebildet.

2.2 Vorkommen von Mergeln

Die Molasse des schweizerischen Mittellandes wird neben Sandsteinen aus feinklastischen Gesteinen wie Tone und Mergel aufgebaut. Hinsichtlich mineralogischer Zusammensetzung finden sich alle Übergänge vom Sandstein bis zum Ton. Innerhalb eines Horizontes nehmen die pellitischen Bildungen mit zunehmender Entfernung vom Alpenrand ab (DE QUERVAIN & GSCHWIND, 1934; DE QUERVAIN, 1969). Für unsere Zwecke schienen Mergelvorkommen,



Figur 1: Probeentnahmestellen der Voruntersuchung (○) und der Grossproben (●, mit Probennummer).

Tabelle 1: Fundort, geologische Stellung und Art der Probenahme der in der Voruntersuchung analysierten Mergel.

Nr.	Fundort, Lokalname	Koordinaten	Stufe/Unterstufe	Probe	Länge
1	Laubbach S Türli b. Guggisberg	590'100/178'240	Burdigalien	Schlitzprobe	7.20 m
1A	Laubbach S Hirschmatt b.Guggisberg	591'025/178'250	Burdigalien	lokal	
1Ba	Laubbach S Hirschmatt b.Guggisberg	590'850/178'150	Burdigalien	Schlitzprobe	1.80 m
1Bb	Laubbach S Hirschmatt b.Guggisberg	590'850/178'150	Burdigalien	Schlitzprobe	1.00 m
2A	Zamisholz bei Guggisberg	591'950/181'000	Burdigalien	lokal	
*2B	Zwischen Rüschegg-Graben u. Heubach	597'550/182'000	Burdigalien	Schlitzprobe	4.30 m
5A	Loch S Schüpfheim	645'750/196'600	Rupélien	Schlitzprobe	3.30 m
5B	SW Aengelgraben SE Entlebuch	652'500/202'600	Rupélien	lokal	
6a	aufgelassener Steinbruch S Bütikofen	613'400/213'780	Aquitani	Schlitzprobe	2.00 m
6b	aufgelassener Steinbruch S Bütikofen	613'400/213'780	Aquitani	Schlitzprobe	1.75 m
6c	aufgelassener Steinbruch S Bütikofen	613'400/213'780	Aquitani	Schlitzprobe	1.90 m
6d	aufgelassener Steinbruch S Bütikofen	613'400/213'780	Aquitani	Schlitzprobe	0.40 m
*7a	Spreitenbach S Lachen	707'250/225'200	Aquitani	Schlitzprobe	6.10 m
7b	Spreitenbach S Lachen	707'250/225'000	Aquitani	lokal	
8	SW Wilhelmshof SW Pfäffikon	700'200/227'600	Oberaquitani	Schlitzprobe	6.55 m
9A	NW Guetisberg S Wynigen	616'950/214'850	Burdigalien	Schlitzprobe	5.30 m
9B	E Guetisberg S Wynigen	617'750/214'800	Burdigalien	Schlitzprobe	
13	Ränggloch W Kriens	660'850/210'100	Burdigalien	lokal	
*14	Grube Ziegelei Horw	665'000/206'825	Rupélien	Schlitzprobe	ca.1.50 m
15a	Allmet S Plasselb	585'750/175'150	Ob. Chattien	Schlitzprobe	2.45 m
15b	Allmet S Plasselb	585'750/175'150	Ob. Chattien	Schlitzprobe	3.80 m
*16A	Gouchitsgraben bei Plaffeien	590'500/177'050	Ob. Chattien	Schlitzprobe	16.30 m
18A	E Gurnigelbad	600'900/178'800	Rupélien	Schlitzprobe	5.40 m
18B	E Gurnigelbad	600'900/178'800	Rupélien	lokal	
18C	E Stockhütte bei Gurnigelbad	601'250/178'350	Rupélien	Schlitzprobe	2.20 m
*19	Fall E Plaffeien	589'800/177'600	Burdigalien	Schlitzprobe	7.80 m
38A	Mündung Goldbach in Seeblibach	642'575/203'850	Langh./Serrav.	Schlitzprobe	4.15 m
38B	Graben des Seeblibachs NW Hasle	642'700/203'700	Langh./Serrav.	Schlitzprobe	4.10 m
38C	Obflüe N Hasle	646'350/204'150	Burdigalien	Schlitzprobe	4.10 m
*39A	S Aenggenlauenen bei Schüpfheim	647'150/196'300	Valanginien	lokal	
*39B	S Aenggenlauenen bei Schüpfheim	647'150/196'275	Valanginien	lokal	
40A	Sodbach bei Heitenried	590'550/185'900	Aquitani	Schlitzprobe	5.55 m
40B	Sodbach bei Heitenried	590'400/185'850	Aquitani	Schlitzprobe	4.55 m
*45	Mutzenbach NE Ferrenberg	621'800/217'950	Ob. Burdigalien	Schlitzprobe	7.20 m
46	Ob. Törigraben S Ochlenberg	622'500/219'500	Ob. Burdigalien	lokal	
47	NE Hinterer Humberg bei Ochlenberg	621'750/223'625	Ob. Aquitani	Schlitzprobe	4.10 m
48	N Sulzmatt b. Ochlenberg	621'275/222'625	Unt. Burdigalien	lokal	
49	S Ror SW Schachen	652'150/206'700	Tortonien	Schlitzprobe	2.60 m
50	Hundschüpfen N Signau	620'380/198'745	Tortonien	Schlitzprobe	2.00 m
55	Aabortwald S Siebnen	710'200/224'800	Aquitani	Schlitzprobe	4.20 m
**56	Tongrube Ziegelei Lauper & Cie, Pieterlen	592'175/224'000	Aquitani	Backstein- rohlinge	

* Entnahme von Grossprobe für 2. Phase
** keine Probeentnahme für Voruntersuchung

Tabelle 2: Mineralogische Zusammensetzung der Mergelproben der Voruntersuchung (in Gew.%).

Nr.	Quarz	Albit	Mikroclin	Calcit	Dolomit	Illit	Montmoril.	Chlorit	Kaolinit
1	32	10	7-8	22	4-5	9-13	8-12	3-4	-
1A	22	11	7	22	6	13-17	10-14	4-6	-
1Ba	37	9	9	24	4	5-9	6-10	1-2	1-2
1Bb	30	4	7-8	29-30	3	10-14	6-10	1-3	2-4
2A	29	12	7	20	6	15-20	4-8	1-2	-
*2B	34-35	12	10	25	5	4-8	3-7	1-4	-
5A	25	9	6	18	2	28-33	2-4	2-5	2-5
5B	20-21	-	-	22	6	25-30	4-8	10-15	5-10
6a	19	15	10	10	2-3	32-26	3-7	2-6	-
6b	17	17-18	13-14	10-11	4-5	18-22	4-8	9-13	-
6c	16	13	16	7-8	4-5	20-25	2-6	14-18	-
6d	22-23	18-19	14	13-14	5	12-16	1-3	8-12	-
*7a	32	-	-	30	7	13-17	2-6	2-6	6-10
7b	29	-	-	29	6	16-20	3-7	2-6	6-10
8	23	13	18	11-12	4-5	10-14	11-15	3-7	-
9A	23	11	8	15	10	14-18	9-13	4-8	-
9B	28	13	15	16	10	6-10	4-8	1-5	-
13	32	12	8	19	7	12-16	2-6	2-6	-
*14	30	7	-	28	6	15-20	1-5	7-11	-
15a	28	13	7	16	2	14-18	10-14	4-8	-
15b	20	10	8	17	2-3	25-30	6-10	3-7	-
*16A	21-22	10	9	14	3	13-17	16-20	7-11	-
18A	27	6-7	10	27	-	9-13	10-14	4-8	-
18B	15	-	-	27	3-4	25-30	8-12	6-10	7-11
18C	20	7-8	-	21	-	32-36	2-6	3-7	6-10
*19	32	9	10	21	5	7-11	8-12	2-6	-
38A	42	10	8	20	5	3-7	7-11	1-4	-
38B	40	12	8	10-11	6	6-10	9-13	2-6	-
38C	25	11-12	9-10	20	3	11-15	11-15	3-7	-
*39A	15	-	-	61	-	18-22	1-4	1-2	1-3
*39B	20	-	-	41	4	18-22	4-8	1-5	4-8
40A	21	9	8	13	5	25-30	5-9	8-12	-
40B	31	15	12	15	4	8-12	8-12	1-4	-
*45	26-27	12	7	15-16	4-5	14-18	9-13	5-9	-
46	25	9-10	8	15	5-6	17-21	8-12	6-10	-
47	20-21	15-16	11-12	12-13	5	16-20	5-9	8-12	-
48	26	12-13	9	4-5	19	10-14	8-12	5-9	-
49	21-22	9-10	12	29	5	6-10	9-13	2-6	-
50	33	8	6-7	17	-	10-14	18-22	1-5	-
55	26	-	-	29	15	17-21	1-4	3-6	3-6
**56	21	12	9	11	5	20-25	8-12	8-12	-

* Entnahme von Grossprobe für 2. Phase
** keine Probeentnahme für Voruntersuchung, angegebene Werte aus Analyse der Grossprobe

die näher bei den Alpen liegen, geeigneter, da sie einen höheren Quarz- und geringeren Tongehalt erwarten liessen. Solche mageren, sandigen Mergel eignen sich nicht für Ziegeleiprodukte. Zu deren Herstellung werden vielmehr Tone aus Molassevorkommen des Stampien, vor allem aber des Aquitanien und z.T. auch des Tortonien abgebaut (DE QUERVAIN, 1969).

Sandige, karbonatreiche Mergel, die für die Herstellung von hydrothermalgehärteten Baustoffen am ehesten in Frage kommen, sind vor allem im Burdigalien zu finden, wo sie oft zusammen mit massiven Sandsteinbänken vorkommen. Bis heute haben solche Gesteine keine ökonomische Bedeutung.

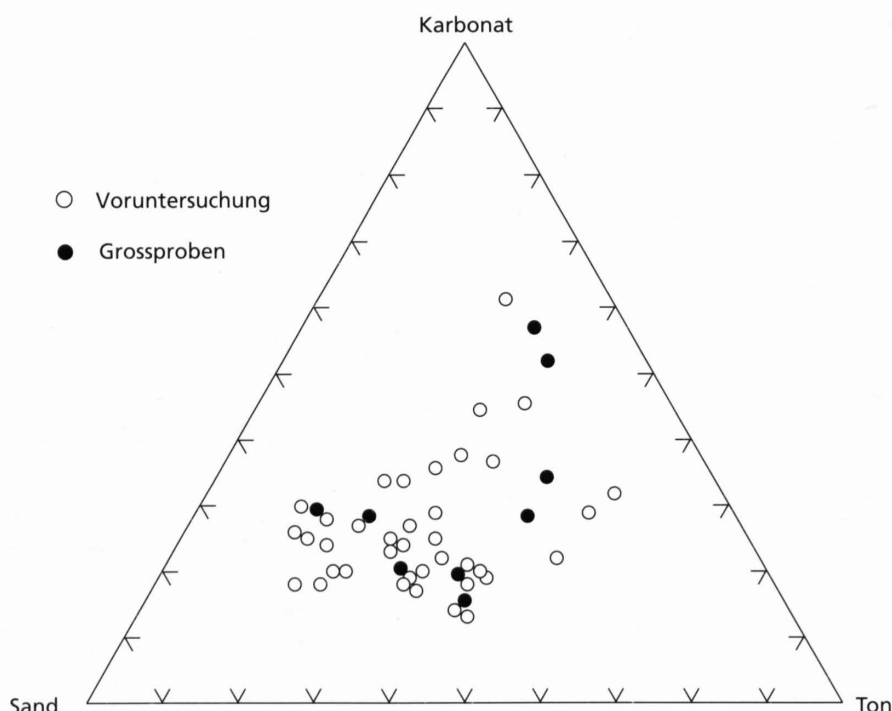
2.3 Probenauswahl, Aufbereitung und mineralogische Voruntersuchung

Anhand von geologischer Literatur und Karten wurden die Vorkommen verschiedenster Mergel zusammengestellt. Um das Spektrum bezüglich mineralogischer Zusammensetzung möglichst breit zu halten, wurden Mergelvorkommen der flachliegenden und der subalpinen Molasse wie auch zwei kretazische Mergel ausgewählt. Die meisten beprobten Mergelvorkommen sind in Bachgräben oder entlang von Strasseneinschnitten aufgeschlossen.

Bei der Feldarbeit dieser ersten Phase wurde in den meisten Fällen eine Schlitzprobe durch den ganzen Aufschluss genommen. Gleichzeitig wurden die geologischen Verhältnisse skizziert. In Figur 1 sind die Probeentnahmestellen eingetragen. Die Koordinaten, der Fundort, die geologische Stellung und die Art der Probenentnahme sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Im Labor wurden die gesammelten Proben getrocknet, im Backenbrecher zerkleinert und anschliessend gemahlen. Vom Material wurde nach gutem Durchmischen eine Durchschnittsprobe für die mineralogische Analyse entnommen. Wegen der geringen Korngrösse dieser Gesteine konnte der Mineralbestand nicht mikroskopisch ermittelt, sondern nur mittels Röntgenanalyse mit dem Diffraktometer rasch und mit geringem Aufwand bestimmt werden. Auf diese Weise wurden durch Beimischen eines internen Standards (Lithiumfluorid) die Gehalte an Quarz, Feldspäten und Karbonaten gemessen. Zur Kontrolle des röntgenographisch bestimmten Karbonatgehaltes wurden gasvolumetrische CO₂-Bestimmungen durchgeführt. Die Bestimmung der Tonmineralien erfolgte an Schlämmpreparaten der Korngrössenfraktion < 2 μ .

Die mineralogische Zusammensetzung der einzelnen Proben ist in Tabelle 2 zusammengestellt. In Figur 2 ist die Zusammensetzung im Sand-Ton-Karbonat-Dreieck eingetragen.



Figur 2: Mineralogische Zusammensetzung der Proben der Voruntersuchung und der Grossproben im Konzentrationsdreieck Karbonat-Sand-Ton (nach FÜCHTBAUER und MÜLLER, 1959).

3 GROSSPROBEN

3.1 Auswahl der Grossproben

Aufgrund der Darstellung in Figur 2 konnten die in der Voruntersuchung analysierten Proben in verschiedene Gruppen («sandige Mergel», «tonige Mergel», «karbonatreiche Mergel») unterteilt werden. Aus jeder Gruppe wurden einige typische Vertreter ausgewählt. Ein in der Voruntersuchung bearbeitetes Mergelvorkommen kam als Lieferant für eine Grossprobe nur in Frage, wenn es eine Gruppe von Proben repräsentativ vertrat und wenn das Rohmaterial in ausreichender Menge einfach zu beschaffen war. Diese Proben hatten als gehärtete Prüfkörper für sämtliche mineralogischen, chemischen und physikalischen Untersuchungen zu dienen.

Es wurden acht Mergelvorkommen für die weitere Bearbeitung ausgewählt; die Proben 2B, 7, 14, 19, 39A, 39B und 45. Im Verlaufe der Aufbereitung kam zusätzlich Probe 56 dazu. Die geographische Lage der Aufschlüsse dieser Proben ist in Figur 1 eingezeichnet.

3.2 Probenentnahme und Aufbereitung

Die Probenahme erfolgte als Schlitzprobe entlang dem Profil, welches im Rahmen der Voruntersuchung aufgenommen wurde. Wo dies nicht möglich war, wurde eine lokale Beprobung an verschiedenen Stellen innerhalb des Profils vorgenommen. Es wurden jeweils 40–80 kg Material entnommen. Probe 56 wurde in Form von getrockneten Backsteinrohlingen der Fabrikation der Ziegelei Lauper & Cie in Pieterlen entnommen. Diese Probe stellte, bedingt durch die ziegeleitechnische Aufbereitung, ein sehr feinkörniges Rohmaterial dar.

Im Labor wurden die Proben im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet. Anschliessend wurden sie im Laborbackenbrecher zerkleinert und darauf in einer FUCHS-Laborprallmühle mit einem 1-mm-Rundlochsiebeinsatz gemahlen. Da sich bei früheren Arbeiten (MUMENTHALER, 1979) zeigte, dass pulverförmiges Rohmaterial beim Aktivieren im Drehrohrförmig an der Rohrinnenwand zum Fest-

Tabelle 3: Mineralogische Zusammensetzung der Grossproben.

Nr.	Quarz	Albit	Mikroklin	Calcit	Dolomit	Illit	Montmorillonit	Chlorit	Kaolinit
Sandige Mergel									
2B	33%	12%	10%	24%	5%	7–11%	1–2%	4–8%	–
19	30%	9%	11%	22%	5%	7–11%	8–12%	2–6%	–
45*	24%	12%	12%	14–15%	4–5%	7–22%	3–8%	5–10%	–
Tonige Mergel									
7	22%	–	–	27%	7%	20–25%	3–7%	4–8%	9–14%
14	21%	7%	–	22%	6%	20–25%	2–5%	15–20%	–
16A	21%	11%	8–9%	17%	2%	15–20%	15–20%	8–12%	–
56	21%	12%	9%	11%	5%	20–25%	8–12%	8–12%	–
Sehr kalkreiche Mergel									
39A	13%	–	–	57%	–	22–27%	1–3%	1–3%	1–3%
39B	14%	–	–	51%	–	20–25%	3–7%	2–6%	4–8%

* Probe 45 stellt einen Übergang zu den tonigen Mergeln dar

kleben neigt, wurden die gemahlenen Proben vor dem Aktivieren bei der Firma Escher-Wyss in Zürich in einem EIRICH-Mischgranulator R7 granuliert. Dieses Verfahren hatte gleichzeitig zur Folge, dass das Material nochmals intensiv durchmischt wurde.

Sandige Mergel liessen sich problemlos granulieren. Bei der Wasserzugabe bildeten sich viele «Granulationskeime». Tonige Mergel bereiteten etwas grössere Schwierigkeiten, da sie viel mehr zum Kleben und Pappen neigten. Es bildete sich nur eine kleine Anzahl «Keime». Diese vergrösserten sich rasch. In der Folge wies dieses Granulat eine sehr heterogene Korngrössenverteilung auf. Die Wasserzugabe beim Granulieren betrug 8–13% des Trockengewichtes. Angestrebt wurde ein Granulatdurchmesser von 1–3 mm.

3.3 Mineralogische Beschreibung der Grossproben

Die mineralogische Analyse wurde nach dem Granulieren in der gleichen Art durchgeführt, wie sie für alle Proben bei der Voruntersuchung zur Anwendung gekommen war. Es zeigte sich, dass ihre Zusammensetzungen leicht von denjenigen der Voruntersuchung abwichen. Das mag daher rühren, dass die Proben nicht von der genau gleichen Stelle im Feld stammten, oder dass sie bei der Voruntersuchung weniger gut homogenisiert wurden. Die mineralogische Zusammensetzung ist in Tabelle 3 zusammengestellt und in Figur 2 im Sand-Karbonat-Ton-Dreieck eingetragen. Tonarme Proben, die nahe der Sand-Karbonat-Linie lie-

gen, sind Kalksiltsteine und karbonatreiche Sandsteine. Ihre Verwendung als Rohstoff für hydrothermalgehärtete Baustoffe wurde von ZGRAGGEN & PETERS (1980) untersucht.

Sandige Mergel (Proben: 2B, 19, 45)

Diese Gesteine bestehen zum grössten Teil aus Quarz, Feldspäten und Karbonaten. Der Quarzanteil ist deutlich höher als der Anteil an Calcit. Der Gehalt an Tonmineralien beträgt etwa 15–30%. Im Feld stehen sie meist in Form von ziemlich harten, grauen, sandig-siltigen Mergeln an, die öfters von Einschaltungen aus Feinsandstein begleitet werden. Diese Gruppe kann am ehesten als Übergang zwischen den von ZGRAGGEN (1980) bearbeiteten Gesteinen und tonigen Mergeln betrachtet werden.

Tonige Mergel (Proben: 7, 14, 16A, 56)

Der Gehalt an Tonmineralien liegt bei dieser Gruppe zwischen 35 und 50%. Im allgemeinen haben diese Mergel etwa gleichviel Quarz wie Calcit (Ausnahme Nr. 56). Im Gelände treten sie als braune bis bunte, eher weiche, z.T. plastische Mergel auf. In beschränktem Umfang werden sie als Ziegeleirohstoff abgebaut.

Sehr kalkreiche Mergel (Proben: 39A, 39B)

Die zu dieser Gruppe zählenden Mergel stammen aus der helvetischen Kreide. Charakteristisch ist der hohe Karbonatgehalt. Der Quarzanteil ist gegenüber dem Karbonatgehalt gering. Feldspäte fehlen ganz. Der Tonanteil besteht grösstenteils aus Illit. Die übrigen Tonmineralien kommen nur untergeordnet vor.

4 AKTIVIERUNG

4.1 Einführung

Beim Aktivieren wird der Rohstoff für kurze Zeit auf eine genügend hohe Temperatur gebracht, dass die vorhandenen Karbonate unter CO_2 -Abgabe zerfallen. Die wichtigsten Mineralumwandlungen sind die Bildung von CaO («gebrannter Kalk») aus Calcit sowie zusätzlich MgO («kaustische Magnesia»), falls Dolomit vorhanden ist. Auch gewisse Silikate zerfallen, so die Tonminerale Montmorillonit, Chlorit und Kaolinit. Falls nach dem Erhitzen freies CaO vorhanden ist, bezeichnet man das Material als «aktiv». Wird das Material weiter erhitzt, so reagiert es mit anderen Mineralien oder deren Zerfallsprodukten und es verliert seinen aktiven Zustand. Angestrebt wird ein möglichst grosser Anteil an aktivem CaO , da dieses beim hydrothermalen Härten mit SiO_2 und H_2O reagiert. Die dabei neugebildeten Mineralphasen verleihen dem geformten Körper seine Festigkeit.

4.2 Vorgehen

Die Aktivierung der Proben erfolgte in einem elektrisch beheizten Labor-Drehrohrföfen SOLO. Neigungswinkel, Rohrdrehzahl und Steuerung der drei separaten Heizzonen (20 – 1060°C) konnten stufenlos reguliert werden, ebenso die auf einem Förderband zugeführte Beschickungsmenge. Die Ergebnisse der Testversuche von ZGRAGGEN (1980) ermöglichten eine optimale Aktivierung der Proben. Für die verschiedenen Proben wurde nur die Heiztemperatur verändert, während Rohrdrehzahl, Neigungswinkel und Beschickungsmenge konstant gehalten wurden. Die Temperatur im Innern des Rohres wurde mit einem Thermoelement in einem Keramikrohr gemessen.

Für jede Probe wurde ein Vorversuch durchgeführt, um die ideale Aktivierungstemperatur zu ermitteln. Je nach Karbonatgehalt wurde bei einer anfänglichen Temperatur von 800°C oder 850°C begonnen. Stufenweise wurde die Temperatur um etwa 25°C erhöht, eine Zwischenprobe entnommen und mit dem Diffraktometer analysiert. Sämtliche Proben wiesen bei der Anfangstemperatur noch einen Calcitreflex bei 3.035 \AA auf. Bei den nächsthöheren Stufen verringerte sich dieser und verschwand schliesslich. Bei weiterem Erhitzen entstand als Neubildung Gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$). Diese Phase dürfte aus den zerfallenen Tonminerale und CaO entstanden sein. Nach PETERS & JENNI (1973) setzt die Bildung von Gehlenit schlagartig bei 860 – 880°C ein. Bei den vorliegenden Versuchen konnten Neu-

bildungen in allen Proben erst bei deutlich höheren Temperaturen (ab 900°C) beobachtet werden, was dem raschen Aufheizen oder der kurzen Verweildauer im Drehrohrföfen zuzuschreiben ist.

Die optimale Aktivierungstemperatur schien dann erreicht, wenn im Diffraktogramm kein Calcitreflex bei 3.035 \AA und noch kein Gehlenitreflex bei 2.857 \AA zu erkennen war. Da in sehr karbonatreichen Proben beide Phasen gleichzeitig auftraten, wurde die Aktivierungstemperatur so gewählt, dass sie nur in minimalen Mengen vorhanden waren.

Um zu verhindern, dass eine Mischung von kleinen, überaktivierten und grösseren, ungenügend aktivierten Körnern entstand, wurden die Proben vor dem Aktivieren gesiebt und nur das Granulat mit einer Korngrösse bis 2 mm verwendet. Trotzdem liessen sich Neubildungen nicht ganz vermeiden. So wurde in einigen Proben etwas Gehlenit gefunden. In einer einzigen Probe konnten zudem Reflexe von Larnit, Alit oder Calcium-Silicat-«Solid Solution» ($= 54 \text{ CaO} \cdot 16 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$) beobachtet werden. Eine genauere Bestimmung dieser Phase war weder im Diffraktogramm noch auf dem Guinierfilm möglich.

Die mineralogische Zusammensetzung der aktivierten Proben wurde teils röntgenographisch, teils nasschemisch ermittelt. Mit dem Diffraktometer wurde der Anteil an Quarz und Feldspat bestimmt. Die Bestimmung der Neubildungen (Portlandit, Brucit, Gehlenit, Calcit, Aragonit, Hydrogrossular, Alit/Larnit) konnte nur qualitativ erfolgen, da diese lediglich auf Guinierfilmen oder in den Diffraktogrammen orientierter Präparate zu erkennen waren.

Das aktive CaO wurde titrimetrisch mit der sogenannten «Zucker-Methode» bestimmt. Da aktiviertes Granulat rasch Wasser aus der Luft aufnimmt und dabei das CaO teilweise hydratisiert wird, wurde für diese Bestimmungen unter Wasserzugabe vollständig hydratisiertes und anschliessend getrocknetes Probenmaterial verwendet. Es diente auch zur Herstellung von Schmelztabletten zur Analyse der Hauptelemente mittels Röntgenfluoreszenz.

Die lösliche Kieselsäure wurde nach der Methode der SOCIETY OF CHEMICAL INDUSTRY (1964) (auch «Englische Methode» genannt) und das leicht lösliche SiO_2 nach derjenigen von FLORENTIN (1926) gemessen. Neben der Bestimmung des Quarzgehaltes mit dem Diffraktometer erfolgte zusätzlich eine Bestimmung auf nasschemischem Weg nach TALVITIE (1951).

4.3 Ergebnisse

4.3.1 Mineralogische und chemische Zusammensetzung der aktivierten Proben

Eine Zusammenstellung der auftretenden Phasen in den aktivierten/hydratisierten Proben ist in Tabelle 4 zu finden. Die mittels Röntgenfluoreszenz bestimmte chemische Zusammensetzung der Proben ist in Tabelle 5 zusammengestellt. Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse der nasschemischen Bestimmung des Quarz-, SiO₂- und CaO-Gehaltes.

Wird das totale CaO gegen Calcit aufgetragen, ist eine gute Korrelation zwischen beiden Werten festzustellen (Fig. 3). Daraus lässt sich schliessen, dass der Calcit als einziger Calciumlieferant in Betracht kommt. Obwohl auch zwischen dem aktiven CaO und dem totalen CaO eine gute Korrelation gefunden wird (Fig. 4), sind nur 30–60% des totalen CaO «aktiv». Ein Teil des Calciumoxids scheint in Form von Karbonat gebunden zu sein (Calcit, Vaterit oder

Aragonit). Diese Phasen sind auch im Diffraktogramm zu beobachten. Weiter scheint ein gewisser Zusammenhang zwischen nicht- aktivem CaO und dem Gehalt an Tonmineralien zu bestehen. Dies wird noch deutlicher, wenn nur Chlorit, Montmorillonit und Kaolinit in Betracht gezogen werden, da Illit beim Aktivieren nicht oder nur wenig reagiert. MUMENTHALER (1979) konnte zeigen, dass der Gehalt an aktivem CaO auch röntgenographisch bestimmt werden kann. Dies gilt auch für den Gehalt an Ca(OH)₂ in den hydratisierten Proben. Die Höhen der beiden Portlanditreflexe bei 4.90 Å resp. bei 2.628 Å, bezogen auf einen internen Standard (LiF), lassen sich gut mit den titrimetrischen Bestimmungen («Zucker-Methode») korrelieren (Figur 5).

4.3.2 Mineralreaktionen während des Aktivierens

Nach dem Aktivieren kommen nur noch Quarz und die Feldspäte in ihrer ursprünglichen Form vor. Calcit und Dolomit sind dekarbonatisiert worden und liegen grösstenteils als aktives CaO resp. MgO vor. Ein kleinerer Teil

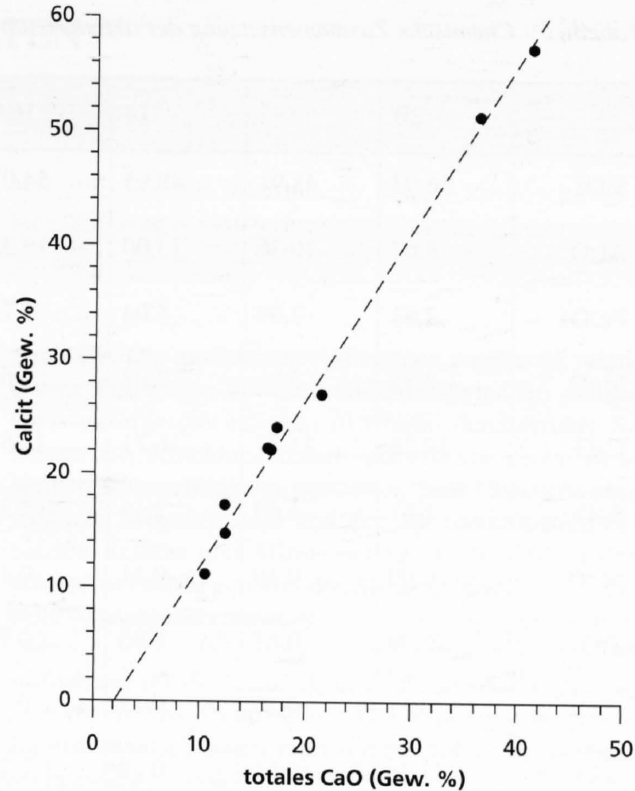
Tabelle 4: Mineralogie der aktivierten/hydratisierten Proben.

Probe: Mineral:	2B	7	14	16A	19	39A	39B	45	56
Quarz	+++	+++	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++
Albit	++		+	++	++			++	++
Kalifeldspat	++			++	++			++	++
Illit	++	++	+	++	++	S	+	++	++
Portlandit	++	++	+	+	++	+++	+++	++	+
Calcit	S	+	+	?	+	S	+	?	+
Brucit				S		S		?	
Gehlenit	?	S	?	?	?	+	+	S	S
Vaterit	?	S	?		S	S		S	?
Aragonit		S		S	S	S		S	
Alit/Larnit						S			
Hydrogrossular					+				

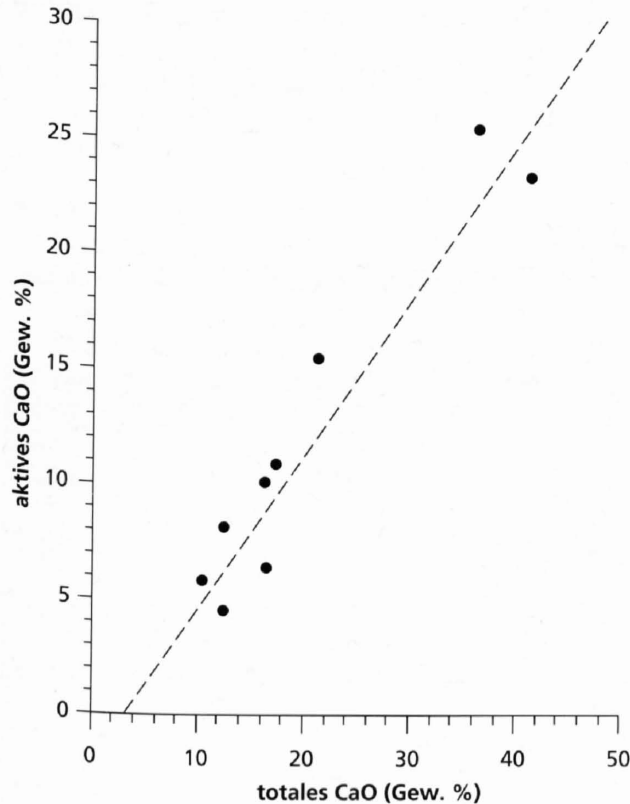
Legende: +++ = viel vorhanden ++ = mittelmässig vorhanden + = wenig, aber noch deutlich vorhanden
 S = Spuren ? = fraglich vorhanden

scheint mit den umgewandelten Tonmineralien reagiert zu haben (Bildung von Gehlenit und ähnlichen Phasen). Alle Tonmineralien ausser Illit wurden abgebaut. Daher treten deren Röntgenreflexe nach dem Aktivieren nicht mehr auf. Illit lässt sich diffraktometrisch noch in allen Proben feststellen. In karbonatreichen Proben, welche bei höheren Temperaturen aktiviert worden sind, ist der 10 Å-Reflex nur noch schwach zu erkennen, was darauf hinweist, dass hier auch der Illit teilweise zerstört worden ist.

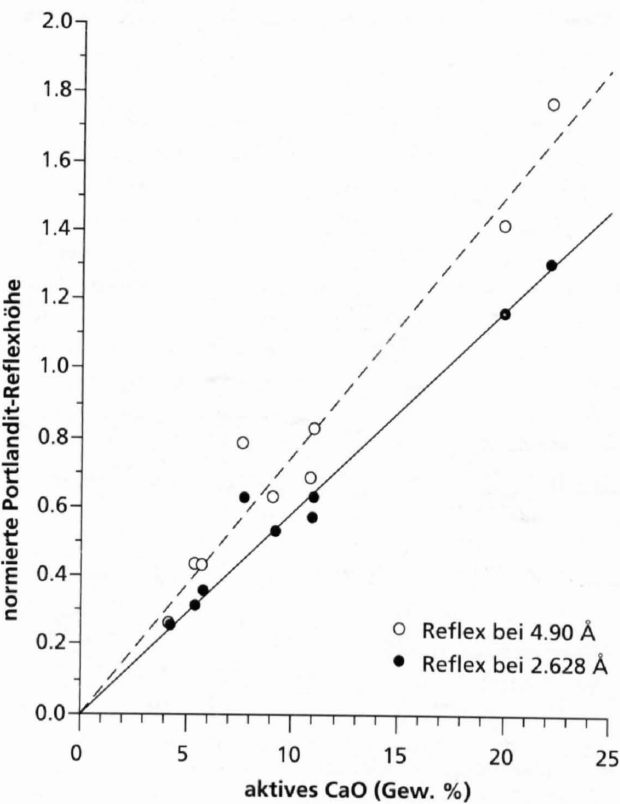
Die in den aktivierten Proben gemessene lösliche Kieselsäure kann nur aus den Tonmineralien stammen. Quarz und Feldspäte reagieren, wie quantitative Diffraktometeraufnahmen und nasschemische Quarzbestimmungen gezeigt haben, beim Aktivieren nicht. Allerdings ist zu bemerken, dass hier die karbonatreichen Proben, besonders 39A, Ausnahmen darstellen. In dieser Probe wurde während des Aktivierungsvorgangs 5% Quarz umgesetzt. Bei 39B waren es ca. 2%. In den übrigen Proben liegen die Quarzgehalte vor und nach dem Aktivieren innerhalb des Analysenfehlers.



Figur 3: Der Gehalt an aktivem CaO korreliert gut mit dem Calcitgehalt im Rohmaterial.



Figur 4: Auch zwischen dem Gehalt an aktivem CaO und dem totalen CaO besteht eine gute Korrelation. Allerdings sind nur 30–60% des CaO aktiv.



Figur 5: Die normierten Höhen der beiden Portlandit-Reflexe bei 4.90 Å und 2.628 Å sind gegen den titrimetrisch bestimmten Gehalt an aktivem CaO aufgetragen.

Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung der aktivierten/hydratisierten Proben.

	2B	7	14	16A	19	39A	39B	45	56
SiO ₂	56.93	48.91	48.95	54.07	57.59	30.72	34.81	57.61	57.29
Al ₂ O ₃	8.67	10.36	13.00	13.35	8.42	7.89	8.88	11.40	13.46
Fe ₂ O ₃	2.83	3.99	5.04	5.75	2.69	1.90	2.92	3.88	4.62
MgO	2.84	2.96	2.93	3.68	2.35	1.35	1.82	3.24	3.08
CaO	17.28	21.37	16.71	12.51	16.47	41.39	36.38	12.75	10.57
K ₂ O	1.67	1.60	2.16	2.36	1.78	1.36	1.16	2.29	2.86
MnO	0.09	0.10	0.11	0.15	0.08	0.02	0.03	0.09	0.10
TiO ₂	0.39	0.61	0.65	0.75	0.40	0.39	0.46	0.54	0.61
P ₂ O ₅	0.14	0.10	0.13	0.16	0.16	0.19	0.08	0.16	0.13
Na ₂ O	1.25	<0.01	0.29	1.15	0.82	<0.01	0.03	1.14	1.35
CO ₂	2.00	2.36	3.59	1.74	2.93	2.26	3.05	1.55	1.97
H ₂ O	5.48	6.86	5.16	3.62	4.65	10.80	9.07	4.15	3.28
Summe:	99.59	99.24	98.74	99.30	98.37	98.28	98.70	98.81	99.34

Tabelle 6: Nasschemische Bestimmung des Quarz-, SiO₂- und CaO-Gehaltes (alle Werte in Gew.-%, auf geglähte Substanz bezogen).

Reaktive Komponente:	Probe:	2B	7	14	16A	19	39A	39B	45	56
Quarzgehalt (nasschemische Bestimmung)		39.2	31.9	27.7	27.0	39.8	13.6	19.1	34.0	28.7
Lösliche Kieselsäure (Engl. Methode)		6.6	15.9	17.9	12.9	8.6	20.1	18.1	9.5	12.9
Leicht lösliche Kieselsäure (Methode Florentin)		4.2	7.9	9.1	6.8	5.4	15.4	8.6	2.4	3.5
Aktives CaO		11.94	15.45	6.28	4.48	9.97	23.07	25.20	8.13	5.73

5 HÄRTEN

5.1 Vorgehen

Das aktivierte Granulat wurde in der Laborprallmühle mit einem 0,5-mm-Rundlochsiebeinsatz gemahlen. Vor allem die CaO-reichen Proben bereiteten dabei Schwierigkeiten, da sie in der Mühle zum Kleben neigten. Probe 39A klebte so stark, dass nur mit einem 1-mm-Siebeinsatz gemahlen werden konnte.

Bei der Herstellung der Normprobekörper (4x4x16 cm) wurde wie folgt vorgegangen:

a) verpresste Proben:

- Nach Zugabe von 26–46 Gew.% Wasser (in Abhängigkeit des CaO-Gehaltes) wurde das Rohmaterial gut gemischt.
- Die Mischung wurde in Plastiksäcken dicht verpackt und während 4 1/2 Stunden im Trockenschrank bei 55°C gelagert. Damit wurde ein Reaktor simuliert, in welchem eine vollständige Hydratisierung von CaO und allenfalls auch von MgO eintritt.
- Die Formgebung erfolgte durch Verpressen der in Stahlformen gefüllten Mischung (Pressdruck: 14 N/mm²).
- Vor dem Einbringen in den Autoklaven wurden die Probekörper ausgeschalt.

b) gegossene Proben:

- Dem Rohmaterial wurde je nach CaO-Gehalt 50–100 Gew.% Wasser zugegeben, bis nach gutem Durchmischen ein Brei entstanden war.
- Die Mischung wurde in Stahlformen gegossen und auf einem Vibratortisch kurz geschüttelt, um eingeschlossene Luftblasen auszutreiben.
- Die Formen wurden darauf sofort in den Autoklaven eingebracht.

Alle Proben wurden unter den gleichen Härtingsbedingungen in einem BOREL-Laborklaven gehärtet. (zwei Stunden Aufheizzeit von 20–200°C, sechs Stunden Haltezeit bei 200°C, drei Stunden Abkühlzeit bis 20°C).

5.2 Mineralogische und chemische Untersuchungen an den gehärteten Proben

5.2.1 Röntgenographische Untersuchungen

Die bei der Härtung entstandenen Mineralneubildungen liessen sich ohne grossen Aufwand röntgenographisch

ermitteln. Die qualitativen Aufnahmen wurden an orientierten Präparaten mit dem Diffraktometer bei kleiner Goniometergeschwindigkeit (0,5°/min) durchgeführt. So liessen sich Neubildungen auch noch erkennen, wenn sie in kleinen Konzentrationen vorkamen. Eine Übersicht über mögliche Mineralphasen und ihre zur Identifikation benutzten Reflexe gibt MUMENTHALER (1979). Die in den gehärteten Proben auftretenden Mineralphasen sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Aufnahmen mit der Guinierkamera dienten zu Vergleichszwecken und zur Identifikation von schwachen Reflexen. Hydrogrossular konnte zum Teil nur mit dieser Methode nachgewiesen werden.

5.2.2 Differential-Thermoanalyse (DTA)

DTA-Aufnahmen erwiesen sich als Ergänzung zu den röntgenographischen Methoden als sehr hilfreich. Die Heizgeschwindigkeit bei den vorliegenden Aufnahmen betrug 10°C/sec. Als Referenzmaterial wurde geglühtes Al₂O₃ verwendet.

In Figur 6 sind die Kurven der Proben aus gegossenen Körpern zusammengestellt. Die Aufnahmen der verpressten Proben sind ähnlich, wegen der geringeren kristallinen Ausbildung jedoch etwas weniger ausgeprägt. Folgende Beobachtungen und Interpretationen können abgeleitet werden:

- Die DTA-Aufnahmen zeigen im allgemeinen das gleiche Spektrum an Mineralphasen wie die Röntgendiagramme.
- Der kleine, endotherme Peak bei 330–360°C in den Proben 7, 39A und 39B ist der Zersetzung von Hydrogranat zuzuschreiben (KALOUSEK, 1957; TURRIZIANI, 1964).
- Ein endothermer Peak, der die Umwandlung von Ca(OH)₂ in CaO und Wasserdampf anzeigt, ist in Probe 39B (nur Spuren) und vor allem in Probe 39A zu finden. Die DTA-Aufnahme zeigt, wie dies auch aus dem Diffraktogramm ersichtlich wird, dass nicht das gesamte Ca(OH)₂ mit der Kieselsäure reagiert hat. Die Temperatur dieses Peaks liegt bei ca. 500°C (COLDREY & PURTON, 1968).
- Die Umwandlung von Tief- zu Hochquarz bei 573°C ist in beinahe allen Proben zu sehen. Verglichen mit Zersetzungs- oder Bildungsreaktionen ist dieser Aus-schlag jedoch schwach.

- Die Zersetzungstemperatur von Karbonat gibt Auskunft über die Modifikation des CaCO_3 . Der markante endotherme Peak bei ca. 700°C in den Proben 39A und 39B, der schwächer auch in anderen Proben zu finden ist, zeigt die Zersetzung von Calcit an, der zuvor beim Erhitzen aus Vaterit und eventuell auch aus Aragonit entstanden ist (BARON et al., 1959; SAUMAN, 1971). Der Abbau von in Form von Calcit vorliegendem CaCO_3 zeigt sich im deutlichen Peak bei $750\text{--}810^\circ\text{C}$ (SAUMAN, 1971; COLDREY & PURTON, 1968). Dieser ist vor allem in den Proben 39A und 39B zu beobachten, wobei er hier am oberen Ende des beschriebenen Temperaturintervalls vorkommt.
- Die exotherme Reaktion im Bereich von $830\text{--}910^\circ\text{C}$ entsteht durch die Umwandlung von Tobermorit und anderen CSH-Phasen in Wollastonit. Nach COLDREY & PURTON (1968) zeigen die weniger kristallinen Phasen CSH-I und CSH-II in der thermogravimetrischen Analyse einen stetigen Gewichtsverlust bis zu einer Heiztemperatur von etwa 700°C .

Die Temperatur des exothermen Ausschlags variiert. In Figur 6 ist bei den übereinander aufgezeichneten Diagrammen von unten nach oben eine Verschiebung zu sehen. Unten sind die karbonatreichen, in der Mitte die tonigen und oben die sandigen Proben dargestellt. Diese Peakverschiebung kann mit einer Al-Substitution für Si im Tobermoritgitter erklärt werden (KALOUSEK, 1957; DIAMOND et al., 1966). In den tonigen Proben wurde mehr Al eingebaut als in den sandigen. Besonders deutlich zeigt sich die Verschiebung zu höheren Temperaturen in den karbonat-

reichen Proben 39A und 39B. Das in diesen Proben herrschende Unterangebot an Si erforderte einen vermehrten Al-Einbau in die Bindemittelphasen.

5.2.3 Chemische Untersuchungen

Eine quantitative Analyse des Phasenabbaus und der Neubildungen liess sich nur mit nasschemischen Methoden durchführen. Der Quarzumsatz wurde aus der Differenz der nasschemischen Analysen nach TALVITIE (1951) an den hydratisierten und den gehärteten Proben bestimmt. Analog wurden die Werte für die gesamte lösliche Kieselsäure nach der Methode der SOCIETY OF CHEMICAL INDUSTRY (1964) und die leicht lösliche Kieselsäure nach FLORENTIN (1926) gemessen. Die Daten sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

5.2.4 Abgebaute Phasen

Während der Härtung gehen Portlandit (Ca(OH)_2) und Quarz in Lösung und reagieren miteinander zu CSH-Phasen. Der Abbau der beiden Phasen und die Neubildung des Bindemittels zeigen sich klar in den Röntgendiffraktogrammen vor und nach der Autoklavbehandlung. In Figur 7 ist oben ein Röntgendiffraktogramm der Probe 7 in aktiviertem, hydratisiertem Zustand vor dem Härten und unten nach dem Härten dargestellt. Unten sind die Reflexe von Portlandit verschwunden und Quarz ist teilweise abgebaut worden. Dafür treten die Reflexe von 11 \AA -Tobermorit und Hydrogrossular neu auf. In der gehärteten Probe ist Calcit das Produkt der nach der Härtung eingetretenen Karbonatisierung.

Tabelle 7: Mineralogie der gehärteten Proben.

Probe:	2B		7		14		16A		19		39A		39B		45		56	
Phase:	P	G	P	G	P	G	P	G	P	G	P	G	P	G	P	G	P	G
Quarz	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+	+	+	+	+++	+++	+++	+++
Albit	++	++			+	+	++	++	++	++					++	++	++	++
Kalifeldspat	++	++					++	++	++	++					++	++	++	++
Illit	++	++	+	++	++	++	++	++	++	++	S	S	S	+	++	++	++	++
Tobermorit	++	+++	++	++	++	+++	+	++	+	+++	+	++	++	++	++	++	+	++
CSH (I)				S						S					S			
CSH(II)	S		S	S				?	S	S	+		S					S
Portlandit					?	?					+	+	S	+				
Calcit	+	+	+	+	+	+	S	S	S	S	+	+	++	++	+	+	+	+
Vaterit		S	S			?	S	S		S		+	+	+				
Aragonit		?		S							S	S	S	+				
Hydrogranat	S	S	S	+	S	S	S	S	S	S	+	+	+	+	S	S	S	S
Gehlenit											?	?	S	S				

Legende: P = verpresst G = gegossen
 +++ = viel vorhanden ++ = mittelmässig vorhanden + = wenig, aber noch deutlich vorhanden
 S = Spuren ? = fraglich vorhanden

Quarz:

Mit steigender Temperatur und zunehmendem pH nimmt die Löslichkeit zu. Das Auflösen von Quarz kann durch die Intensitätsabnahme der Reflexe im Diffraktogramm und an den stark korrodierten Oberflächen der Quarzkörner im Rasterelektronenmikroskop beobachtet werden.

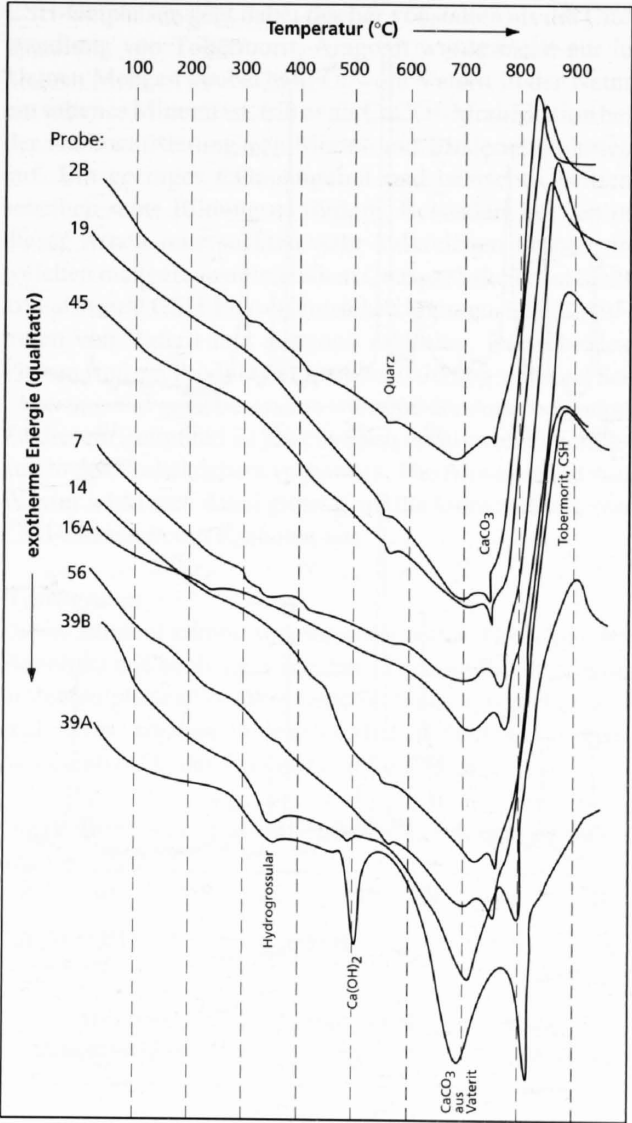
Portlandit:

Im Gegensatz zu Quarz nimmt die Löslichkeit von Ca(OH)_2 mit steigender Temperatur ab. Wie PETERS et al. (1978) zeigen konnten, wandern die gelösten H_4SiO_4 -Moleküle zur Calciumquelle. Die Reaktion zu Bindemittelphasen läuft solange, bis einer der beiden Reaktionspartner vollständig aufgebraucht ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird von der Diffusion der H_4SiO_4 -Moleküle beeinflusst.

In allen Proben, ausser in den kalkreichen, reagierte das Ca(OH)_2 vollständig. In Probe 39A verblieb 4–6 Gew.% Portlandit in den gegossenen und 6–8 Gew.% in den verpressten Körpern. Die Bestimmung erfolgte anhand der normierten Peakhöhe des 2.628 Å-Reflexes von Figur 5. Die Regressionsgerade war zuvor aus den Reflexhöhen und den Ergebnissen der Titration berechnet worden. In Probe 39B war der Gehalt an nicht reagiertem Ca(OH)_2 sehr gering.

Tonmineralien:

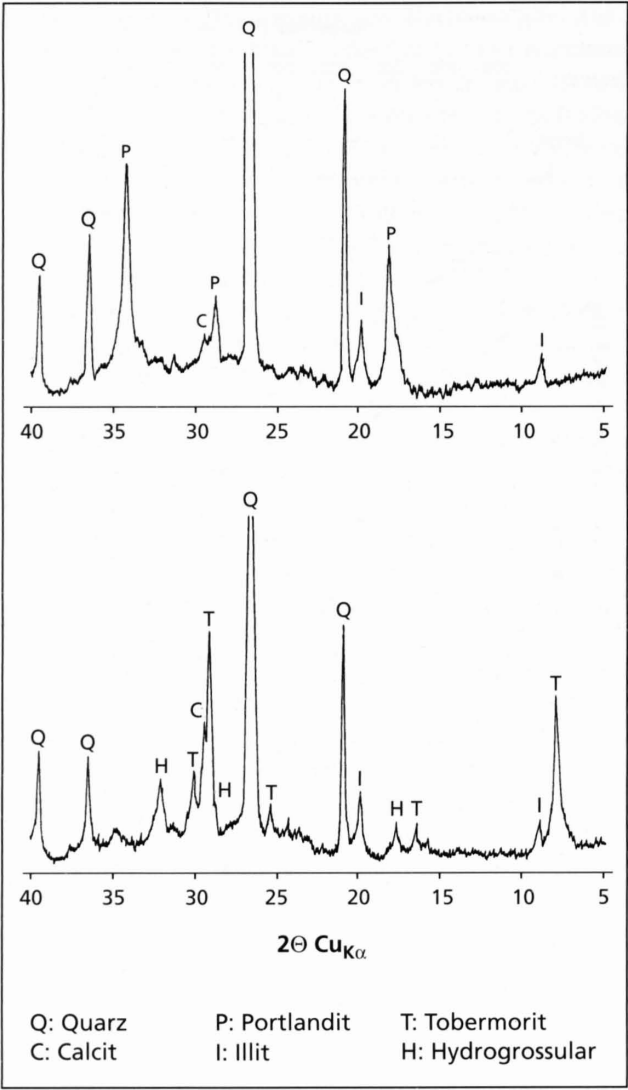
Ein quantitatives Mass für die Beteiligung der Tonmineralien an der Härtung gibt es nicht. Beim Aktivieren werden sie grösstenteils röntgenamorph, weshalb ihr Abbau im Härtungsprozess nicht beobachtet werden kann. Ihre Beteiligung an der Reaktion äussert sich aber in der Bildung von Hydrogranat (besonders in den Proben 7, 39A und 39B) und in einer Al-Substitution im Tobermoritgitter.



Figur 6: DTA-Diagramme der gegossenen Proben.

Tabelle 8: Chemische Untersuchungen der gehärteten Proben (in Gew.%, P = verpresst, G = gegossen).

2B		7		14		16A		19		39A		39B		45		56	
P	G	P	G	P	G	P	G	P	G	P	G	P	G	P	G	P	G
Quarzsatz:																	
12.5	14.4	9.2	9.2	4.4	4.7	3.5	3.2	8.2	9.8	5.9	6.2	10.6	12.6	6.2	6.6	3.7	3.1
Lösliche Kieselsäure, total (Englische Methode):																	
19.0	21.3	25.7	26.5	27.7	21.1	17.6	18.9	18.6	19.8	25.8	26.3	28.3	30.7	18.0	18.5	16.6	16.8
Lösliche Kieselsäure, während der Härtung umgesetzt (Englische Methode):																	
2.4	14.7	9.8	10.6	3.8	3.2	4.7	6.0	10.0	11.2	5.7	6.2	10.2	12.6	8.5	9.0	3.7	3.9
Leicht lösliche Kieselsäure, total (Methode Florentin):																	
7.0	8.0	16.0	15.7	10.7	10.1	6.8	7.8	7.5	8.6	20.6	15.0	21.8	18.4	6.0	6.3	6.9	7.2
Leicht lösliche Kieselsäure, während der Härtung umgesetzt (Methode Florentin):																	
2.8	3.8	8.0	7.8	1.6	1.0	0.0	1.0	2.1	3.2	5.2	-0.4	13.2	9.8	3.6	3.9	3.4	3.7



Figur 7: Röntgendiffraktogramm von Probe 7. Im oberen Diagramm ist sie in aktiviertem, hydratisiertem Zustand dargestellt, unten als gehärtete Probe. Zu beachten ist neben der Phasenumwandlung auch die Intensitätsabnahme der Quarzreflexe.

5.2.5 Neubildungen

Tobermorit:
In allen Proben ist Tobermorit die wichtigste Neubildung. Anhand des Reflexes bei 2.97 Å konnte eine semiquantitative Bestimmung vorgenommen werden, welche eine gute Korrelation mit dem umgesetzten Quarz ergab.

Allgemein weisen die Präparate der gegossenen Proben stärkere Tobermoritreflexe auf. Auch ZGRAGGEN (1980) machte die Beobachtung, dass in gegossenen Proben stärkere Tobermoritreflexe auftreten. MUMENTHALER (1979) hingegen stellte in den gepressten Proben allgemein mehr Tobermorit fest. Die Interpretation von ZGRAGGEN (1980), dass in gegossenen Proben der Kristallinitätsgrad der neu gebildeten Phasen höher sei, weil sie gegenüber den gepressten Proben weniger leicht lösliche Kieselsäure aufweisen, scheint für die in dieser Arbeit untersuchten Proben nicht zuzutreffen. Die Reflexe der gegossenen Proben sind zwar auch deutlich höher als in den verpressten Körpern, doch sind die Gehalte an leicht löslicher Kieselsäure (Methode Florentin liefert ein Mass für schlecht kristallisierte CSH-Phasen) nur unwesentlich verschieden.

In den REM-Aufnahmen sind vor allem in den verpressten Proben die am Ende schwertförmig zugespitzten und z.T. hobelspanartigen Kristalle gut zu erkennen. In den Hohlräumen sind die Wände von dichtem Tobermorit-Rasen überwachsen. In den gegossenen Proben sind grössere Kristalle seltener. Hier scheint eine sehr feinkörnige, zementartige Bindemasse die Komponenten zu verbinden.

CSH-I/CSH-II:
Diese beiden semikristallinen Phasen sind in den Röntgendiffraktogrammen kaum zu erkennen. Bei einigen Proben lassen kleine Reflexe auf einen geringen Gehalt dieser Phasen schliessen. Da schlecht kristallisierte Phasen aber allgemein schwierig röntgenographisch zu ermitteln sind, ist für ihre Bestimmung die Thermoanalyse von Nutzen. Die starke endotherme Reaktion bis etwa 700°C gibt einen Hinweis auf die Existenz dieser Phasen in den Proben.

Tabelle 9: Zusammenstellung des an CO2 gebundenen CaO (in Gew.%, P = verpresst, G = gegossen).

2B		7		14		16A		19		39A		39B		45		56	
P	G	P	G	P	G	P	G	P	G	P	G	P	G	P	G	P	G
CO2 in aktivierten und hydratisierten Proben																	
1.17		1.72		1.06		0.99		2.38		1.54		2.75		1.28		1.47	
CO2 in gehärteten Proben																	
3.37	3.36	2.60	2.49	3.26	2.60	2.46	2.64	2.53	2.97	9.93	5.06	7.99	6.23	1.61	1.80	1.76	1.83
Zunahme an CO2 nach der Härtung																	
2.20	2.46	0.88	0.77	2.20	1.54	1.27	1.65	0.15	0.59	8.39	3.52	5.24	3.48	0.33	0.52	0.29	0.36

Karbonate:

In allen gehärteten Proben ist eine Zunahme des CO_2 -Gehaltes gegenüber den aktivierten Proben festzustellen. Diese Zunahme kann z.T. überaus deutlich sein (vgl. Tabelle 9). Calcit findet sich in allen Proben. Vaterit und Aragonit kommen in Körpern des karbonatreichen Ausgangsmaterials vor. In den übrigen Proben fehlen sie oder treten nur in Spuren auf. Auch MUMENTHALER (1979) beobachtete diese beiden Phasen nur in den aus karbonatreichen Proben hergestellten Körpern.

Die meisten Proben wiesen nach der Härtung einen weissen Belag auf. Die Vermutung, dass es sich dabei um Karbonate handeln könnte, wie dies von HEUGEL & PETERS (1978) beschrieben wurde, bestätigte sich nur für die beiden Proben 39A und 39B. Hier handelte es sich vor allem um Vaterit und Calcit sowie untergeordnet um Aragonit. In den übrigen Proben erwies sich der weisse Belag als Tobermorit.

Um die Frage nach dem Zeitpunkt der Karbonatisierung der Proben beantworten zu können, wurde die maximale Menge an CO_2 berücksichtigt, die während des Härtungsprozesses im verwendeten Autoklaven zur Verfügung stand. Nur bei wenigen Proben reichte sie für eine Karbonatisierung während der Härtung aus. Da bei allen anderen Proben eine z.T. massive CO_2 -Aufnahme zu beobachten war, lässt sich schliessen, dass die Karbonatisierung ein Prozess ist, der zum überwiegenden Teil nach dem Härten eintritt.

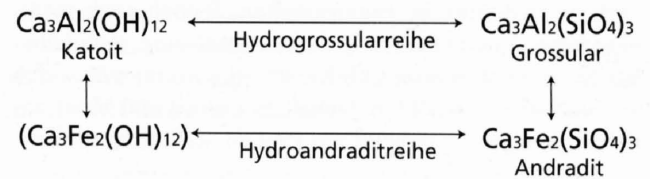
In einem Teil der Proben konnten alle drei CaCO_3 -Modifikationen gefunden werden. Vaterit und Aragonit sind bei Raumtemperatur metastabil. Calcit ist stabil. Einen Überblick über die Literatur zu diesen drei Phasen geben McCauley & Roy (1974). Meist spielt der Einfluss von Fremdionen eine erhebliche Rolle auf die Erweiterung des Stabilitätsfeldes von Aragonit. Vaterit ist ein Spezialfall, da er eine ganz andere Kristallstruktur als die übrigen CaCO_3 -Modifikationen hat. Sein Stabilitätsfeld ist nicht bekannt. Bei Raumtemperatur und in Gegenwart von Wasser geht er in Lösung, wobei sich Calcit bildet. Die Anwesenheit von schlecht kristallisiertem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fördert nach Ansicht von McConnell (1959) die Bildung der schichtartigen Vateritstruktur. Nach McCauley & Roy (1974) ist aber ein epitaktisches Wachstum von Vaterit auf $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wahrscheinlicher. Diese Phase weist eine sehr ähnliche Struktur wie Vaterit auf. Im weiteren scheint der pH eine Rolle zu spielen. McConnell (1959) verglich die natürliche Bildung von Vaterit mit dem Auftreten dieser Phase in einem frühen Stadium der Karbonatisierung von Zement und Mörtel (Cole & Kroone, 1959): Durch Hydratation von Zementklinkermineralien respektive natürlichem Larnit (Ca_2SiO_4) entsteht ein sehr kalkreiches Hydrogel. Bei hohem pH-Wert und einem CO_2 -Defizit fällt Vaterit und z.T. auch Calcit und Aragonit aus. Sauman (1971) verfolgte in verschiedenen Experimenten die Karbonatisierung von 11 Å-Tobermorit und CSH-Gel. Es zeigte sich, dass als erste CaCO_3 -Phase Vaterit entsteht, der sich dann in den stabilen Calcit umwandelt. Die Umwandlung der

CSH-Gelphasen geht dabei rascher vonstatten als die Umwandlung von Tobermorit. Aragonit wurde meist nur in kleinen Mengen beobachtet. Obwohl Vaterit in der Natur ein seltenes Mineral ist, tritt er als CaCO_3 -Modifikation bei der Karbonatisierung von Mörtel und Bindemittelphasen auf. Ein geringes CO_2 -Angebot und basisches Milieu scheinen seine Bildung zu fördern. Besonders bei den in dieser Arbeit untersuchten, sehr kalkreichen Proben, in welchen mangels ausreichendem Quarzgehalt nur schlecht kristallisierte CSH-Phasen entstehen konnten, ist das Auftreten von Vaterit und Aragonit erklärbar. Diese beiden Phasen sind ein Produkt der Karbonatisierung während der Lagerung und ganz besonders während der Austrocknung. Zu diesem Zeitpunkt ist jeweils noch relativ viel Feuchtigkeit in den Probekörpern vorhanden. Die Anwesenheit von Wasser wirkt sich dabei günstig auf die Umwandlung von CSH-Phasen in ein Karbonat aus.

Hydrogranat:

Dieses Mineral kommt sowohl in der Natur (Hibschit oder Plazolith) wie auch unter erhöhten Temperaturbedingungen in Zementphasen vor. Wie Untersuchungen von Diamond et al. (1964) ergaben, bilden sich Hydrogranate bei Temperaturen ab 60°C aus Kaolinit und $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Die Hydrogranate bilden eine Mischreihe zwischen folgenden Endgliedern:



Dabei werden Al_2O_3 und Fe_2O_3 im Verhältnis 1:1 und SiO_2 und H_2O im Verhältnis 1:2 substituiert (Turriziani, 1964).

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte röntgenographische Bestimmung der Hydrogranate ergab, dass es sich um das OH-reiche Endglied der Hydrogrossularreihe handelt. In den ursprünglich karbonatreichen Proben 39A und 39B ist diese Neubildung im Diffraktogramm zu erkennen. In den übrigen Proben kann sie nur auf dem Guinierfilm identifiziert werden. In der Probe 39A konnten schon in der hydratisierten Mischung schwache Reflexe von Hydrogranat beobachtet werden. Bei der Zugabe von Wasser erhitzte sich das Rohmaterial dabei auf über 100°C . In allen anderen Proben trat dieses Mineral erst nach dem Härten auf. Auf den Diffraktogrammen der hydratisierten Proben lassen sich z.T. schwache, undeutliche Reflexe bei ca. 7.9 \AA erkennen. Dies könnte ein Hinweis sein, dass Hydrogranat aus der Phase $\text{Ca}_4\text{Al}(\text{OH})_{13}$ entstanden ist. Untersuchungen über den Einfluss der Hydrogranate auf die Druck- und Zugbeanspruchung in hydrothermalgehärteten Baustoffen sind nicht bekannt. Von ihrer Form her sind sie aber wenig prädestiniert, dem gehärteten Körper grosse Festigkeit zu verleihen, da ein filziges Verwachsen wie bei den CSH-Phasen bei diesen Mineralien nicht vorkommt.

5.3 Untersuchungen über die C/S-Verhältnisse in Bindemittelphasen

In den sehr kalkreichen Proben 39A und 39B wäre eigentlich die Phase C₂SH zu erwarten gewesen. Sie wurde aber in keiner Probe gefunden. In Probe 39A tritt als mehrbasische Bindemittelphase (Ca:Si > 1) CSH-II in kleinen Mengen auf. Wenn auch in den aus kalkreichen Mergeln hergestellten Körpern nicht alles Ca(OH)₂ reagiert hat, so liegen doch in den Proben 39A und 39B die C/S-Verhältnisse im hydratisierten Material deutlich über eins. Für den theoretischen Fall, dass aller Quarz in Lösung gehen würde, erhält man für 39A ein C/S-Verhältnis von 1.70 und für 39B eines von 1.32. Nach TAYLOR (1964) und GUNDLACH (1973) ist allein aufgrund dieser Verhältnisse die Phase C₂SH und bei höheren Temperaturen eventuell sogar Hillebrandit zu erwarten. Da sich im gehärteten Produkt immer noch Quarz findet, wären die Verhältnisse noch höher.

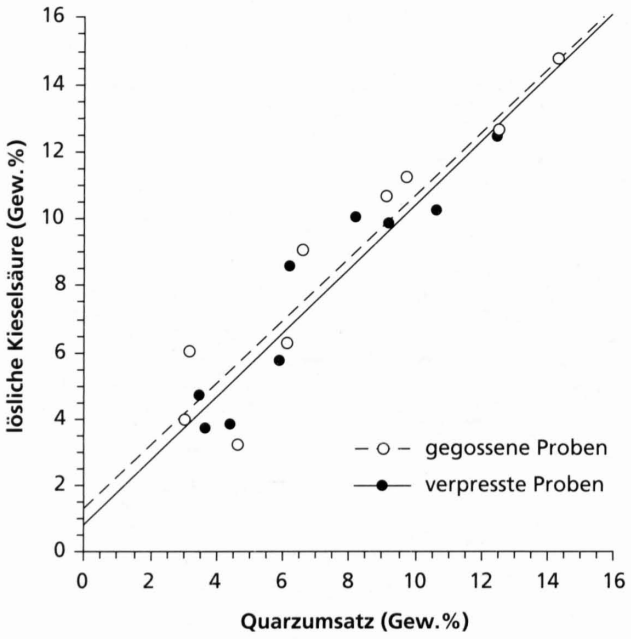
Das Fehlen von mehrbasischen CSH-Phasen lässt sich durch das Vorhandensein von Tonmineralien erklären, welche als zusätzliche SiO₂-Lieferanten auftreten. Sie liegen in umgewandelter und meist amorpher Form vor. Feldspäte dürften dabei keine oder nur eine vernachlässigbar geringe Rolle gespielt haben, denn sie sind auch nach der Härtung noch vorhanden.

Wie HALLER et al. (1969) zeigen konnten, besitzen aktivierte Tone hydraulische Eigenschaften. Jedoch auch nicht-aktivierte Tone enthalten lösliche Kieselsäure. Aus unbehandelten Proben lässt sich Kieselsäure lösen, wobei sich aus solchen mit erhöhtem Gehalt an Chlorit und Montmorillonit mehr lösen lässt als aus Proben, welche hauptsäch-

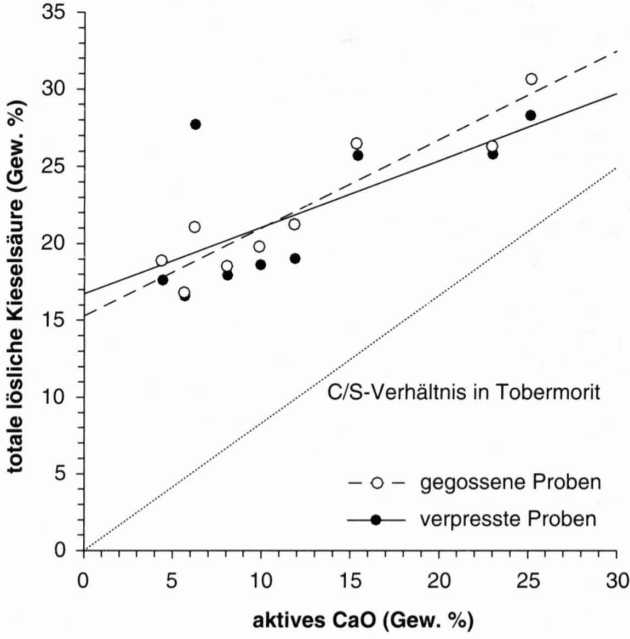
lich Illit und Kaolinit und nur untergeordnet Chlorit und Montmorillonit enthalten. Die Vermutung bezüglich einer Mitbeteiligung der Tonmineralien als zusätzliche SiO₂-Quelle wird dadurch unterstützt, dass deutlich mehr lösliche Kieselsäure gemessen werden kann, als Quarz umgesetzt wurde. Diese Beobachtung machten auch ZGRAGGEN & PETERS (1980).

Um diesen Effekt näher zu untersuchen, wurde die Löslichkeit von SiO₂ nach der englischen Methode an unbehandeltem Material, an aktiviertem Granulat und am gehärteten Körper gemessen. Nach jedem Verarbeitungsschritt konnte immer mehr lösliche Kieselsäure festgestellt werden. Wie bereits erwähnt, stammt sie im unbehandelten Material aus einem Teil der Tonmineralien. Während dem Aktivieren wird besonders viel Kieselsäure in eine lösliche Form übergeführt. In den meisten Proben liegt der grösste Teil der löslichen Kieselsäure bereits nach dem Aktivieren vor. Nur in den quarzreichen Proben ist erst nach dem Härten der Hauptanteil an löslicher Kieselsäure festzustellen.

Die lösliche Kieselsäure, die während der Härtung entstanden ist, korreliert sowohl bei den verpressten als auch bei den gegossenen Proben mit der Menge an umgesetztem Quarz (Fig. 8). Auch zwischen dem aktiven CaO und der totalen löslichen Kieselsäure der gehärteten Proben ist eine Korrelation festzustellen (Fig. 9). Nur bei den Proben mit hohen Gehalten an aktivem CaO stimmt das C/S-Verhältnis mit demjenigen von Tobermorit (C/S = 0.83) annähernd überein. In Figur 9 ist dieses mit einer gestrichelten Linie eingetragen. Je geringer der Gehalt an aktivem CaO ist, desto tiefer liegt das C/S-Verhältnis. Es muss somit angenommen werden, dass in den kalkreichen Proben nicht das



Figur 8: Zwischen der Menge an umgesetztem Quarz und der im Verlauf der Härtung entstandenen löslichen Kieselsäure besteht eine gute Korrelation.



Figur 9: Gemessenes C/S-Verhältnis der Proben und C/S-Verhältnis für Tobermorit (punktierter Linie). Dargestellt ist die gesamte Menge der löslichen Kieselsäure.

gesamte aktive CaO zu Tobermorit reagiert hat. Vermutlich liegt es nach der Härtung in Form von schlecht kristallisierten oder gelförmigen Phasen vor. Auch über die Form des löslichen SiO₂ können keine schlüssigen Aussagen gemacht werden. Ein Teil dürfte sicherlich in der Bindemasse zu finden sein. Aufgrund von Untersuchungen von PETERS et al. (1978) kann geschlossen werden, dass es sich bei dieser «überschüssigen» Kieselsäure nicht um amorphes SiO₂ handeln kann. Danach ist der Anteil an umgesetztem Quarz bei ungenügender Härtung höher als der Gehalt an löslichem SiO₂. Dies wird damit erklärt, dass zwar Quarz in Lösung geht, bei zu tiefer Temperatur oder zu kurzer Härtungsdauer aber nicht mit dem vorhandenen Ca(OH)₂ oder den bereits früher entstandenen, mehrbasischen, semikristallinen CSH-Phasen weiterreagieren kann. Beim Abkühlen wird es dann als amorphes SiO₂ ausgeschieden. Dieses kann mit der Methode der SOCIETY OF CHEMICAL INDUSTRY (1964) nicht bestimmt werden. Es ist deshalb anzunehmen, dass Tonminerale bei genügendem Quarzangebot nicht wesentlich an der Reaktion teilnehmen. Bei der Bestimmung der löslichen Kieselsäure wird das SiO₂ der Tonminerale miterfasst.

Die Unterschiede im Quarzumsatz und in der Intensität der Tobermoritreflexe zwischen den verpressten und den gegossenen Proben können am ehesten mit dem höheren Wassergehalt in den gegossenen Proben erklärt werden. FRANK (1978) konnte mit seinen Untersuchungen zeigen, dass der Quarzumsatz bei gleichem C/S-Verhältnis und gleichen Härtungsbedingungen durch das Wasser/Feststoff-Verhältnis beeinflusst wird.

Zusammenfassend kann geschlossen werden, dass in tonmineralhaltigem, aktiviertem Rohstoff die amorphen Reaktionsprodukte der Tonminerale eine wichtige SiO₂-Quelle für die Reaktion mit Ca(OH)₂ zu Bindemittelphasen darstellen können. Bei sandigen Proben wird bevorzugt Quarz umgesetzt. Ist er als SiO₂-Lieferant nicht in genügender Menge vorhanden, wird Kieselsäure aus den zersetzten Tonmineralen bezogen. Solange SiO₂ auch in dieser Form der Reaktion zur Verfügung steht und die Diffusion genügend gross ist, bilden sich einbasische Bindemittelphasen (C/S = 1). Weiter kann bei diesem Prozess eine Al-Substitution eine zusätzliche Rolle spielen. Über ihren quantitativen Einfluss liegen jedoch keine Daten vor.

5.4 Verfolgen der CSH-Phasenbildung mit einer Autoklavkamera

5.4.1 Verfahren

Mit einer auf einem Diffraktometer aufgebauten Autoklavkamera war es möglich, den Verlauf des Phasenabbaus und der Neubildungen beim hydrothermalen Härtungsprozess direkt zu beobachten. Eine Beschreibung der Kamera und ihrer Funktionsweise geben HEUGEL & PETERS (1978, 1980). Für die Untersuchung des Einflusses von Tonmineralen auf die Bindemittelphasenbildung wurden gewisse

Änderungen gegenüber der von HEUGEL & PETERS (1978, 1980) beschriebenen Versuchsanordnung vorgenommen (BÜHLER, 1986). Besonders die Technik der Probenvorbereitung wurde verfeinert.

Das Verfolgen der Reaktion mit einer Autoklavkamera bringt den Vorteil, dass die Resultate viel rascher und kontinuierlicher ermittelt werden können, als mit einer Serie von Versuchen, bei denen der Härtungsprozess nach bestimmten, immer länger gehaltenen Reaktionszeiten abgebrochen wird und die Produkte analysiert werden. Allerdings hat die Methode mit der Autoklavkamera den Nachteil, dass keine quantitativen Analysen während der laufenden Reaktion gemacht werden können. Dies ist nur mit dem Ausgangsmaterial und dem Endprodukt durch Beimischen eines internen Standards und Vergleichen der Reflexhöhen möglich. Meistens ist jedoch vor allem der zeitliche Verlauf des Phasenabbaus und der Neubildungen während der Härtungsreaktion von Interesse.

Ein Teil des gehärteten Materials wurde mit LiF (interner Standard) versetzt. Mit einer quantitativen Diffraktometeranalyse wurde der Anteil an nichtreagiertem Quarz bestimmt.

5.4.2 Probenauswahl und -vorbereitung

Um die Phasenentwicklung bei hydrothermalgehärteten Mergeln zu untersuchen, wurde Probe 7 ausgewählt. Dieser Mergel enthält keine Feldspäte, welche störende Reflexe geliefert, aber an der Härtung nicht aktiv teilgenommen hätten. Weiter enthält diese Probe neben Tonmineralen relativ viel Quarz und Karbonat.

Die in Form von Granulat vorliegende, unbehandelte Probe wurde in einem Achatmörser zerrieben. Um nicht wesentlich von den Bedingungen der Grossproben abzuweichen, durfte das Präparat nicht zu fein sein. Anschliessend wurde das Gesteinspulver in einer Platinschale gleichmässig verteilt (2–3 mm dick) und im Labor-Muffelofen erhitzt. Wie bei der Aktivierung im Drehrohrföfen wurden auch hier verschiedene Aktivierungsbedingungen geprüft, um eine möglichst geringe Gehlenitbildung bei vollständigem Calcitabbau zu erhalten. Eine Aktivierung bei 900°C während fünf Minuten erwies sich als optimal. Nach dem Aktivieren wurde die Probe in einem Exsikkator abgekühlt. Vor dem Einwiegen wurde sie nochmals wenig gemörsert. Zu 1.65 g Material wurde 0.78 g Wasser zugegeben, so dass eine hochviskose Paste entstand. Diese wurde sogleich in den Probeträger eingefüllt. Nach dem Einbringen desselben in die Kamera wurde diese sorgfältig mit Stickstoff gespült, um eine Calcitbildung an der Probenoberfläche zu verhindern. Darauf wurde ca. 1 ml Wasser in die Kamera eingepresst, diese verschlossen und mit dem Aufheizen begonnen.

5.4.3 Reaktionsverlauf

Die Reaktion wurde während ca. zehn Stunden verfolgt. Bei der Härtung der Prismen im Laborautoklaven betrug die Haltezeit acht Stunden. Da bei der Autoklavkamera

nicht programmiert aufgeheizt und abgekühlt werden konnte und das Aufheizen von Raumtemperatur auf 200°C nur etwa 30 Minuten dauerte, wurde eine Zeit von zehn Stunden zwischen dem Ein- und Ausschalten der Heizung gewählt. Das Verfolgen der Reaktion mit dem Diffraktometer begann mit dem Einschalten der Heizung.

5.4.4 Ergebnisse und Interpretation

Der Reaktionsverlauf ist in Figur 10 dargestellt. Zuerst erfolgt der Abbau von Ca(OH)_2 und Quarz. Zwischendurch ist eine leichte Stagnation zu beobachten. Nach drei Stunden ist kein Ca(OH)_2 mehr vorhanden. Quarz beginnt erst etwa nach einer Stunde zu reagieren. Darauf erfolgt eine kontinuierliche Abnahme der Reflexhöhe. Die Abbaureaktion verflacht nach etwa sechs Stunden.

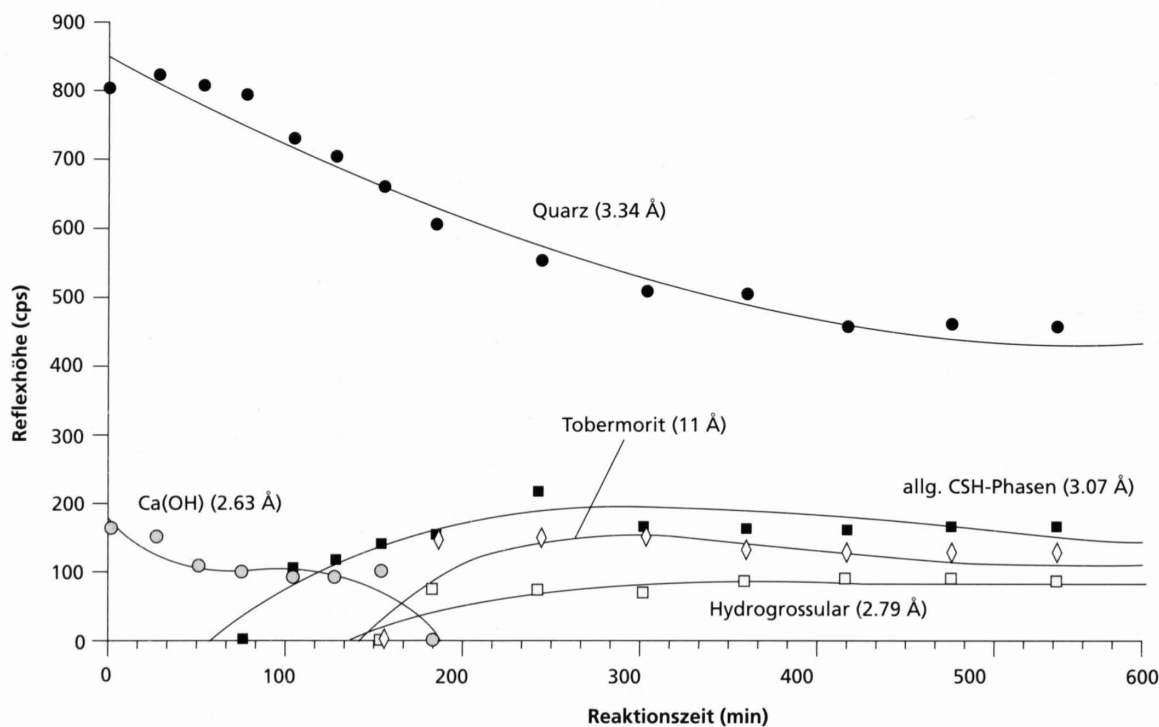
Die Neubildung von CSH-Phasen wird zuerst am Reflex bei 3.07 Å beobachtet. Anfänglich ist dieser immer sehr breit, was auf schlecht kristallisierte Phasen hinweist. Etwa eine Stunde später beginnt sich auch der Reflex bei 2.97 Å bemerkbar zu machen. Noch später taucht der 11 Å Reflex von Tobermorit auf, wobei dieser mit der Kamera schlecht verfolgt werden kann, da er an der Grenze des erfassbaren Winkelbereichs liegt. Etwa gleichzeitig mit dem Erscheinen des 11 Å Reflexes in diesem tonmineralreichen Ausgangsmaterial beginnt die Bildung von Hydrogranat. Im

Diagramm (Figur 10) ist seine Entwicklung anhand des Reflexes bei 2.79 Å aufgetragen.

Aus dem Phasenverlauf geht hervor, dass nach mehr als sieben Stunden nach Heizbeginn keine mineralogische Änderung mehr stattfindet. Es werden keine neuen Phasen mehr gebildet und Quarz wird nicht weiter abgebaut. Die hauptsächliche Neubildung ist Tobermorit. Das vorhandene Aluminium begünstigt die Bildung dieser Phasen. Ihr Stabilitätsbereich wird durch die Al-Substitution vergrößert (KALOUSEK, 1978). Ohne Al-Einbau könnte Tobermorit unter diesen Bedingungen (200°C, 16 bar) langsam wieder abgebaut werden und mit Quarz zu Gyrolit reagieren.

Beim Herausnehmen der Probe aus dem Probeträger war das Material sehr hart und konnte durchaus mit den im Laborautoklaven gehärteten Prismen verglichen werden.

Die quantitative Diffraktometeranalyse ergab einen Anteil an nicht-reagiertem Quarz von 17.5 Gew.%. Das Ausgangsmaterial enthielt nach Bestimmung an der Grossprobe 30 Gew.% Quarz. Der Quarzumsatz während dieser circa zehnstündigen Reaktion betrug somit 12.5 Gew.%. Im Vergleich zum Probekörper dürfte der bei diesem Versuch höhere Quarzumsatz mit der etwas geringeren Korngrösse oder einer optimaleren Aktivierung zu erklären sein.



Figur 10: Der Reaktionsverlauf von Probe 7 in der Autoklavkamera zeigt den Abbau und die Neubildung von verschiedenen Phasen. Relativ rasch wird Ca(OH)_2 abgebaut. Der Abbau von Quarz erfolgt wesentlich langsamer. Sieben Stunden nach Beginn der Härtung verlaufen die Kurven flach.

6 PHYSIKALISCHE UNTERSUCHUNGEN AN DEN GEHÄRTETEN PROBEKÖRPERN

6.1 Einleitung

Um die Eignung des Rohstoffs «karbonathaltige Mergel» für die Herstellung von autoklavgehärteten Baustoffen zu prüfen, wurden die gehärteten Probekörper verschiedenen physikalischen Messungen unterzogen. Damit wurde ein Vergleich mit verschiedenen Daten von industriell hergestellten Kalksandsteinkörpern aus der Literatur möglich.

Ausser der Bestimmung des statischen E-Moduls und der Wärmeleitfähigkeit wurden sämtliche Messungen im Labor der Zürcher Ziegeleien (ZZ Ziegeleien) durchgeführt.

6.2 Durchgeführte Messungen und Ergebnisse

Soweit vorhanden, erfolgten die Prüfungen nach den entsprechenden SIA- bzw. DIN-Normen für Kalksandsteine. Vor der Durchführung der Messungen wurden die Probekörper während mindestens zwei Monaten bei 20°C und 45% relativer Luftfeuchtigkeit gelagert.

Die einzelnen Parameter wurden an jeweils drei Körpern der verschiedenen Proben gemessen. Die aus den Einzelresultaten berechneten Mittelwerte sind im Anhang C zusammengestellt.

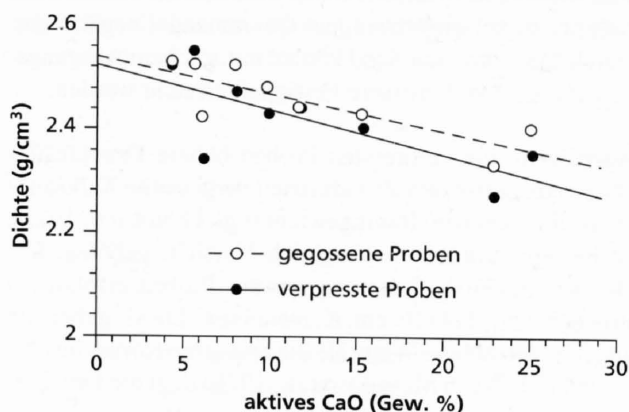
6.2.1 Dichte, Raumgewicht, Porosität

Die Masse der Prismen wurde durch Wägen bestimmt und das Volumen aufgrund der Kantenlängen berechnet. Die Dichte des Materials wurde mit Terpentinöl in einem Messkolben am Gesteinspulver gemessen, wie dies in der Zementindustrie gebräuchlich ist. Diese Werte dienen der Bestimmung des Raumgewichts, welches nicht nur vom Porenvolumen, sondern auch von der Dichte des Materials abhängig ist, d.h. vom prozentualen Anteil des Körpers an Quarz, Feldspat, Karbonat und Bindemasse.

Weil die wasserhaltigen Neubildungen eine deutlich geringere Dichte als die übrigen Mineralien haben, ist eine indirekte Abhängigkeit der Materialdichte vom Gehalt an aktivem CaO zu beobachten (Figur 11). Die verpressten Proben weisen meist eine leicht geringere Dichte auf als die gegossenen, was mit einem höheren Kristallisationsgrad der Neubildungen in den gegossenen Proben, insbesondere Tobermorit, erklärt werden kann. Die Formgebung durch Verpressen hat zu einem Porenvolumen von 30–40% ge-

führt, während die gegossenen Proben ein Porenvolumen von 50–60% erreicht haben.

Die Dichte und teilweise auch das Raumgewicht nehmen mit zunehmendem Gehalt an aktivem CaO ab. Jedoch ist keine Abhängigkeit des Porenvolumens vom CaO-Gehalt festzustellen. Bei den gegossenen Proben zeigen 39A und 39B gegenüber den anderen Proben eine deutlich höhere Gesamtporosität. In den verpressten Proben ist die Streuung stärker. Hier liegen die Werte innerhalb der Schwankung der übrigen Körper, so dass keine eindeutige Abhängigkeit zu beobachten ist.



Figur 11: Mit zunehmendem Gehalt an aktivem CaO nimmt die Materialdichte der gehärteten Körper ab.

6.2.2 Druckfestigkeit

Die Druckfestigkeit ist eine Grösse, die oft als Kriterium der «mechanischen Güte» herangezogen wird (LEHMANN et al., 1968). Sie ist im Vergleich zu anderen Parametern relativ einfach zu ermitteln. Ihre Bestimmung erfolgte nach der SIA-Norm Nr. 115.

Bei den verpressten Prismen zeichnen sich die vier Proben 2BP*, 7P, 14P und 19P durch relativ hohe, 39BP durch

* Im folgenden stehen die Erweiterungen «P» und «G» bei den Probennummern für «gepresst» bzw. für «gegossen».

mittlere und die übrigen Proben durch vergleichsweise niedrige Druckfestigkeiten aus. Bemerkenswert ist, dass die sandigen und die tonigen Proben sowohl in der Gruppe mit hohen als auch in derjenigen mit tiefen Druckfestigkeiten vorkommen. Bei relativ geringem Gehalt an aktivem CaO und niedrigem Quarzumsatz erreichte die Probe 14P die höchste Druckfestigkeit. Bei den gegossenen Proben kann eine Unterteilung nach dem Rohmaterial vorgenommen werden. Dabei erweisen sich die Proben aus sandigen Mergeln (2BG, 19G, 45G) mit Druckfestigkeiten von 9.3–17.8 N/mm² als die widerstandsfähigsten Körper. Ähnliche Werte weist die Probe 7G auf. Sie enthält viel aktives CaO. Während 39BG wiederum in der Mitte zu finden ist, zeigen die übrigen Proben niedrige Druckfestigkeitswerte. Probe 14G weist dabei den tiefsten Wert aller Proben auf.

Daraus lässt sich ableiten, dass die mechanische Festigkeit der gehärteten Körper von verschiedenen Faktoren abhängt. So spielen eine hohe Neubildungsrate, welche von der primären mineralogischen Zusammensetzung abhängt, aber auch die Formgebung eine grosse Rolle. Dies wird besonders am Beispiel der Proben 14P/14G deutlich. Bei den kalkreichen Proben sind z.T. nach der Härtung Haarrisse beobachtet worden, welche die mechanische Festigkeit stark reduzieren. In diesen Proben wirkt sich der extrem hohe Kalkgehalt bei gleichzeitigem Quarzmangel negativ aus. Durch Magerung mit Sand könnte mit solchem Ausgangsmaterial eine viel grössere Festigkeit erreicht werden.

Auch wenn die verpressten Proben höhere Druckfestigkeitswerte aufweisen als industriell hergestellte Kalksandsteine mit gleichem Raumgewicht (vgl. GUNDLACH, 1973), ist bei einem direkten Vergleich Vorsicht geboten. Die Druckfestigkeitsbestimmung unserer Proben erfolgte an Prismen von 4x4x16 cm Kantenlänge. Diese geben im allgemeinen höhere Werte als die grösseren Körper aus der Produktion. Nach MUMENTHALER (1979) liegt die Druckfestigkeit von Prismen ca. 15% höher als bei Würfeln von 10 cm Kantenlänge. Trotz dieser Einschränkung darf geschlossen werden, dass einige Proben bei geringem Raumgewicht erhebliche Druckfestigkeitswerte erreichen. In den gegossenen Proben ist mit zunehmender Druckfestigkeit ein höherer 2.97 Å-Reflex der Bindemittelphasen (vor allem Tobermorit) zu beobachten (Figur 12). Dies unterstreicht die Bedeutung der mineralogischen Zusammensetzung der gehärteten Körper bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften.

6.2.3 Biegezugfestigkeit

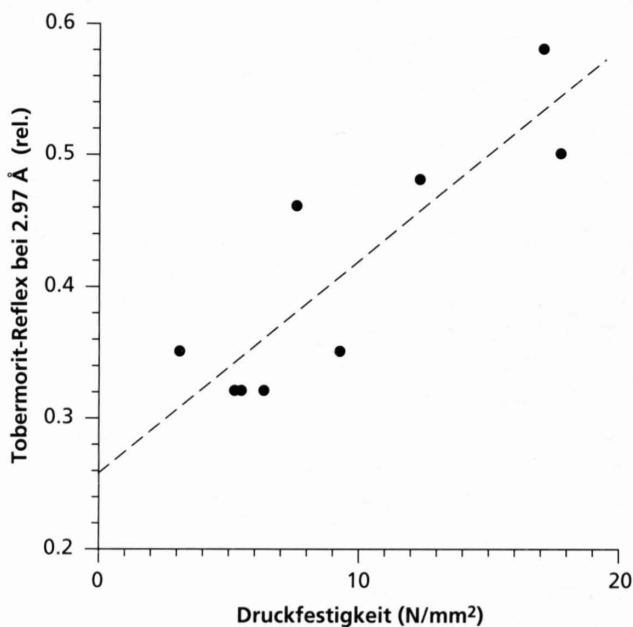
Die Messung der Biegezugfestigkeit erfolgte ebenfalls nach der SIA-Norm Nr. 115. Die Messwerte korrelieren gut mit der Druckfestigkeit. Als einzige Probe fällt 39BP deutlich ab. Der Grund dürfte in der Bildung von feinen Haarrissen liegen. Solche Gefügeschwachstellen treten in noch weit stärkerem Masse in Probe 39AP auf, wo sie sich schon bei der Bestimmung der Druckfestigkeit gezeigt haben. In Probe 39BP wirken sie sich jedoch erst beim Messen der Biegezugfestigkeit und des E-Moduls aus.

6.2.4 E-Modul

In der Qualitätsprüfung von Kalksandsteinen wird meist nur die Druckfestigkeit ermittelt. Die Messung des E-Moduls erfordert einen wesentlich grösseren Zeit- und Geräteaufwand. Darum wird er nur selten bestimmt. Nach LEHMANN et al. (1969) sollte es möglich sein, aus dem statischen E-Modul genauere Aussagen über das mechanische Verhalten eines Kalksandsteins zu machen.

Die Bestimmung des statischen E-Moduls wurde im Labor der Firma LPM AG in Beinwil vorgenommen. Um die Proben zu messen, wurden die Prismen auf ca. 60 mm Länge gekürzt, die Schnittflächen plangeschliffen und die Körper anschliessend getrocknet. Die Längenänderung wurde bei den verpressten Proben zwischen den Spannungszuständen von 0.2 und 2.2 N/mm² und bei den gegossenen zwischen 0.1 und 1.1 N/mm² an zwei seitlich festgeklebten Messmarken gemessen.

Wird der statische E-Modul gegen die Druckfestigkeit aufgetragen, zeigt sich generell der gleiche Zusammenhang, wie er zwischen Biegezug- und Druckfestigkeit besteht. Bei den Proben aus Mergeln konnte jedoch ein höheres Verhältnis der beiden Parameter festgestellt werden, als dies von LEHMANN & RAUSCHENFELS (1970) für Kalksandsteine angegeben wird. Wie LEHMANN et al. (1969) aber darlegen konnten, hängt das Verhältnis zwischen



Figur 12: Besonders in den gegossenen Proben ist ein klarer Zusammenhang zwischen der Druckfestigkeit und der Intensität der Röntgenreflexe neugebildeter Bindemittelphasen festzustellen. Hier wird er anhand des 2.97 Å-Tobermorit-reflexes aufgezeigt.

beiden Grössen unter anderem stark von der Granulometrie des Rohmaterials ab. Das höhere Verhältnis in den untersuchten Proben dürfte demnach mit einer günstigen Kornverteilung zu erklären sein. Wegen der Bildung von Haarrissen fällt Probe 39BP von den übrigen ab.

6.2.5 Wassersaugvermögen und Wasseraufnahme

Zur Bestimmung des Wassersaugvermögens wurden die Probekörper bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, in einem Exsikkator abgekühlt und anschliessend gewogen. Danach wurden sie während einer Minute in ein Wasserbad von einem Zentimeter Tiefe getaucht. Nach dem Herausnehmen wurden oberflächlich anhaftende Wassertropfen abgestreift und die Körper schliesslich abermals gewogen. Die in dieser Zeit aufgenommene Wassermenge gibt weniger Auskunft über die gesamte Porosität, als vielmehr eine erste Näherung über die Grössenverteilung der Poren.

Das Wasseraufnahmevermögen ist eine zeitabhängige Grösse. Nach KUENZEL & SCHWARZ (1968, zitiert in GUNDLACH, 1973) kann die Flüssigkeitsbewegung in Kapillaren durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$h = \sqrt{\frac{2H}{R}} \cdot \sqrt{t} \quad (m)$$

wobei:
$$R = \frac{8v}{g \cdot r} \quad (s/m)$$

- g : Erdbeschleunigung (m/s^2)
- H : maximale Steighöhe (m)
- h : tatsächliche Steighöhe (m)
- R : kapillarer Reibungskoeffizient (s/m)
- r : Kapillarradius (m)
- t : Zeit (s)
- v : kinematische Zähigkeit der Flüssigkeit (m/s)

In einer bestimmten Zeit ist die erreichte (tatsächliche) Steighöhe umso grösser, je weiter der Kapillarradius ist. Bei kleinerem Kapillarradius ist zwar die maximale Steighöhe grösser, die in kurzer Zeit in den Kapillaren aufgenommene Wassermenge jedoch kleiner, da der kapillare Reibungskoeffizient R stark erhöht ist. Dieser Zusammenhang gilt, solange die tatsächliche Steighöhe klein ist gegenüber der maximalen Steighöhe. Während eines einminütigen Tests wird somit in einem grobporigen Stein mehr Wasser aufgenommen als in einem feinporigen.

Auf die Proben dieser Untersuchung übertragen zeigt sich, dass gewisse Parameter nicht nur vom Raumgewicht resp. vom Porenvolumen abhängen, sondern auch vom Mikrogefüge, also von der Porengrösse und -verteilung. So nimmt die Druckfestigkeit mit abnehmendem Wassersaug-

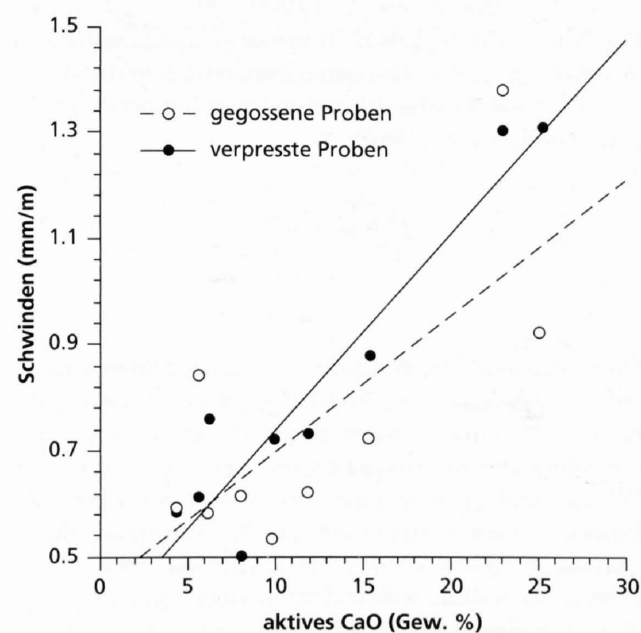
vermögen, also mit abnehmenden Porenradius zu. Ähnliche Beobachtungen machten auch PURTON & COLDREY (1969) sowie LEHMANN & RAUSCHENFELS (1970). Diese Autoren stellten fest, dass mit zunehmender spezifischer Oberfläche, was gleichbedeutend mit der Zunahme an feinen Poren ist, auch die Druckfestigkeit zunimmt.

6.2.6 Schwinden und Quellen

Das Schwinden und Quellen von Baustoffen wird durch Wasserabgabe bzw. -aufnahme verursacht. Die dabei auftretende Volumenänderung führt, wenn sie sich in grösserem Masse auswirkt, zu Spannungen und in der Folge zu Schäden am Bauwerk. Nach COLDREY & LEE (1969) steht in Kalksandsteinkörpern das Mass der Schwindung in direktem Zusammenhang mit den neugebildeten Phasen.

Die Messungen des Schwindens und Quellens erfolgten nach interner Laborvorschrift der Forschungsabteilung der Zürcher Ziegeleien (ZZ Ziegeleien).

Ein Zusammenhang zwischen der Schwindung und der Zunahme an löslicher Kieselsäure während der Härtung als Mass für neugebildete Phasen kann in den Proben nicht beobachtet werden. In Figur 13 sind die Schwindwerte gegen den Gehalt an aktivem CaO aufgetragen. Daraus



Figur 13: Je mehr aktives CaO das Ausgangsmaterial enthält, desto grösser ist das Schwindverhalten der neugebildeten Körper. Ein signifikanter Unterschied zwischen den gegossenen und den verpressten Proben kann nicht beobachtet werden.

wird ersichtlich, dass mit zunehmendem Gehalt an aktivem CaO das Schwinden ansteigt. Die gleiche Beobachtung machten auch MUMENTHALER (1979) und ZGRAGGEN (1980). Bei den kalkreichen Proben 39A und 39B ist dieser Anstieg besonders markant. Dies kann damit erklärt werden, dass die Bindemittelphasen schlecht kristallisiert sind. Die Reflexe von Tobermorit und CSH-I sind relativ schwach (besonders in 39A). Zudem weisen die in diesen Proben vorkommenden Bindemittelphasen ein höheres C/S-Verhältnis auf als in den übrigen Proben. PURTON & COLDREY (1969) zeigten, dass bei kurzer Härtingszeit das Schwinden grösser ist als bei langem Härten. Dies wird der Bildung von CSH-I und CSH-II bei kurzer Reaktionszeit zugeschrieben. Bei längerer Härtung wachsen grössere CSH-I-Kristalle. Das Schwinden ist in diesen Proben geringer.

In den kalkreichen Proben der vorliegenden Untersuchung könnte auch die Bildung von Mikrorissen zum erhöhten Schwind- und Quellverhalten beigetragen haben. Nach der Wassersättigung sind solche Haarrisse auch vereinzelt in Proben aufgetreten, die vorher keine Rissbildung gezeigt haben.

6.2.7 Wärmeleitfähigkeit

Lange Zeit wurden Kalksandsteinprodukte vor allem im Hinblick auf optimale mechanische Eigenschaften angefertigt. Erst mit wachsendem Energiebewusstsein richtete man vermehrt Aufmerksamkeit auf die Wärmedämmung. In der Fachliteratur gibt es fast keine Vergleichsdaten für die Wärmeleitfähigkeit. Einzig BESSEY (1964) gibt einen umgerechneten K-Wert von 1.15–1.59 W/m·K.

Die Wärmeleitfähigkeit K ist in einem eindimensionalen Wärmeleiter für den stationären Zustand definiert als Quotient aus der Wärmeflussdichte und dem Temperaturgradienten (BUNTEBARTH, 1980):

$$K = \frac{Q}{dT/dx}$$

Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der Proben dieser Arbeit wurde von W. Rellstab am geophysikalischen Institut der ETH Zürich vorgenommen. Die auf allen Flächen durchgeführten Messungen ergaben keine Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit in einer bestimmten Richtung. Die Proben wurden in trockenem und in wassergesättigtem Zustand gemessen. Vor dem Messen der wassergesättigten Proben lagen diese während mindestens zwei Tagen im Wasser, meistens jedoch während ca. einer Woche.

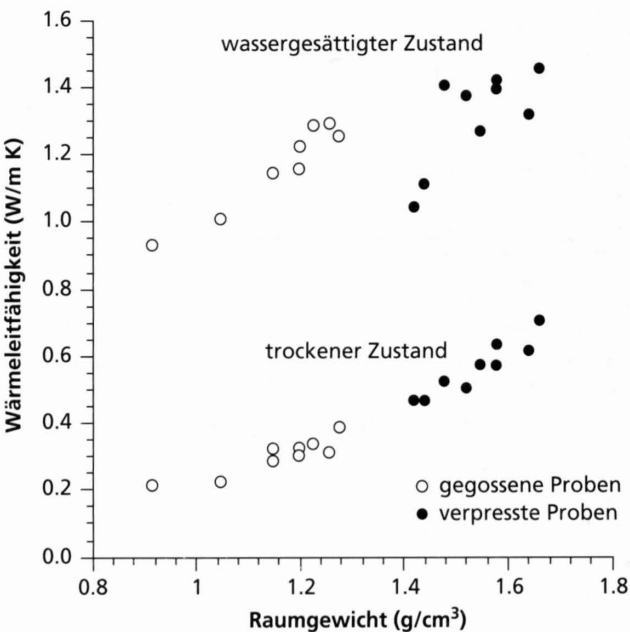
Die Resultate sind in Figur 14 in Relation zum Raumgewicht aufgetragen. Mit zunehmendem Raumgewicht nimmt die Wärmeleitfähigkeit zu. Die Wärmeleitung erfolgt über die feste Phase (Quarz- und Feldspatkörner, Granulatpellets und Bindemittelphasen). Sind die Poren mit Wasser gefüllt, so ist die Wärmeleitfähigkeit höher. Für einen

natürlichen Quarzsandstein unter Normalbedingungen findet sich in der Literatur für die Wärmeleitfähigkeit ein Wert von 3.2 W/m·K (BUNTEBARTH, 1980). Die aus Mergeln hergestellten Probekörper liegen weit darunter.

6.3 Vergleich mit industriell hergestelltem Kalksandstein

An dieser Stelle werden die Werte verschiedener physikalischer Parameter von Proben, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, den Daten eines industriell hergestellten Kalksandsteins gegenübergestellt (Kalksandstein Hard, IBERG & MUMENTHALER, 1982).

Die Formgebung der «Hard»-Kalksandsteine erfolgt durch Verpressen. Aus diesem Grund können nur verpresste Proben direkt mit dem Kalksandstein «Hard» verglichen werden. Eine Zusammenstellung der verschiedenen Daten vermittelt Tabelle 10. Für die Proben dieser Arbeit ist jeweils der minimale und der maximale Wert angegeben. Damit wird die ungefähre Bandbreite der Daten aufgezeigt. Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, weist ein Teil der Proben Werte auf, die durchaus mit den Daten industriell hergestellter Kalksandsteinkörper verglichen werden können. Dies gilt vor allem für die mechanischen Eigenschaften. Die widerstandsfähigsten Proben aus mer-



Figur 14: Mit zunehmendem Raumgewicht nimmt die Wärmeleitfähigkeit der gehärteten Proben zu. Dies wird sowohl bei den Proben in trockenem wie in wassergesättigtem Zustand beobachtet.

geligem Rohmaterial zeigen ein sehr günstiges Verhältnis bezüglich Raumgewicht und mechanischen Parametern (Druckfestigkeit, Biegezugfestigkeit und E-Modul). Wie bereits erwähnt, ist aber zu berücksichtigen, dass die Prüfung der Laborprobekörper und des industriellen Produktes nicht am gleichen Format erfolgte.

Das kleinere Raumgewicht der aus Mergeln hergestellten Proben kommt in den von der Gesamtporosität abhängenden Eigenschaften zum Tragen. Dies sind das Schwinden, der Wassergehalt bei Vollsättigung und die Wärmeleitfähigkeit. Während die ersten beiden Parameter auch im

günstigsten Fall, d.h. bei den niedrigsten Werten, deutlich über den Daten des Kalksandsteins Hard liegen, was sich negativ auf die Qualität auswirkt, erreichen alle aus Mergeln hergestellten Proben eine deutlich geringere Wärmeleitfähigkeit. Konkret heisst dies, dass diese Proben stärker zum Schwinden neigen und wesentlich mehr Wasser aufnehmen können. Dagegen zeichnen sie sich durch bessere Isolationseigenschaften aus. Das Wassersaugvermögen liegt nur im ungünstigsten Fall höher als im Industrieprodukt. Vor allem bei den Proben mit guten Festigkeitseigenschaften liegt dieser Parameter deutlich darunter.

Tabelle 10: Vergleich eines industriell hergestellten Kalksandsteins mit Probekörpern dieser Arbeit.

	Kalksandstein Hard	Probekörper aus Mergel (mit Probenr.)	
		min. Wert	max. Wert
Raumgewicht (g/cm ³)	2	1.42 (39BP)	1.66 (19P)
E-Modul (kN/mm ²)	> 10	6.42 (39BP)	16.03 (14P)
Druckfestigkeit (N/mm ²)	> 20	6.02 (39AP)	38.66 (14P)
Biegezugfestigkeit (N/mm ²)	ca. 5	5.19 (39AP)	13.31 (14P)
Schwinden (mm/m)	0.2	0.50 (45P)	1.31 (39BP)
Wassergehalt bei Vollsättigung (Vol.%)	ca. 25	30 (19P)	41 (39AP)
Wassersaugvermögen (g/dm ² min)	> 5	2.02 (2BP)	7.23 (39AP)
Wärmeleitfähigkeit (trocken) (W/m K)	1.10	0.46 (39A/BP)	0.70 (19P)

7 LICHT- UND ELEKTRONENOPTISCHE UNTERSUCHUNGEN DER GEHÄRTETEN PROBEKÖRPER

Ziel der optischen Untersuchungen war die Erfassung der strukturellen und textuellen Merkmale der Probekörper. Die in der Petrographie übliche Identifizierung der Mineralphasen blieb auf Mineralien beschränkt, die während des Aktivierens und Härtens nicht oder nur teilweise reagiert hatten. Die während der Härtung neugebildete Bindemittelphasen waren allgemein zu feinkörnig, um im Dünnschliff bestimmt werden zu können. Für ihre optische Untersuchung wurde deshalb das Rasterelektronenmikroskop (REM) eingesetzt. Für quantitative Analysen verblieben nur indirekte Methoden wie Röntgendiffraktion, nass-chemische Methoden oder Thermoanalyse.

7.1 Dünnschliffuntersuchungen

Die an Dünnschliffen beobachteten Gefügemerkmale der aus Mergeln hergestellten Probekörper sind in Teil II «Das Mikrogefüge hydrothermalgehärteter Erzeugnisse» beschrieben.

7.2 Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop an gebrochenen Oberflächen

Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop an industriell hergestellten Kalksandsteinen sind in verschiedenen Arbeiten publiziert worden (SCHIMMEL, 1969; SCHWIETE & REHFELD, 1969; LACH, 1978). Aufnahmen liegen auch aus speziellen Untersuchungen über die Herstellung von hydrothermalgehärteten Baustoffen aus Kiesschlamm (MUMMENTHALER, 1979) oder Molassesandstein (ZGRAGGEN & PETERS, 1980) vor, sowie aus dem Vergleich verschiedener Sande als Rohmaterial (MUMMENTHALER & PETERS, 1977). Neben der Mineralidentifikation geben die REM-Beobachtungen Aufschluss über Poren und Ausbildung der Mineralphasen. Dazu sind in der Literatur einige Arbeiten zu finden (GEBHARDT, 1978; MOERTEL, 1978).

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wurden von den gehärteten Körpern REM-Präparate mit Bruchflächen hergestellt. Die Untersuchung solcher Präparate ist hilfreich für eine zusätzliche Phasenbestimmung und zur Beobachtung der Morphologie frei gewachsener Kristalle. Hingegen dürfen davon keine allzu aussagekräftigen Er-

kenntnisse für die Gefügebeschreibung erwartet werden, weil die Bruchoberfläche immer entlang einer strukturell bedingten Schwächezone verläuft, welche nicht das ganze Gefüge repräsentiert.

In den Verdichtungsporen haben die Bindemittelphasen genügend Raum, um ihre individuellen Kristallformen zu entwickeln und als einzelne grössere Exemplare auszukristallisieren. Im Gegensatz dazu ist in der dichten Matrix das individuelle Wachstum nicht möglich. Die CSH-Bindemittelphasen bleiben sehr feinkörnig und sind intensiv miteinander verwachsen. Aus diesem Grund sind in Präparaten aus gegossenen Proben viel weniger idiomorphe Neubildungen zu beobachten.

Neben den im Dünnschliff beobachteten Schwächezonen in Form von Verdichtungsporen und Mikrorissen sind auch Spalten entlang von Quarzkörnern zu sehen. Wie PETERS et al. (1978) zeigen konnten, diffundiert gelöstes SiO_2 von der Quarzoberfläche weg zur Ca-Quelle. Dadurch entsteht eine in der Literatur oft beschriebene Randspalte zwischen korrodierten Quarzkörnern und dichtverfilzten CSH-Phasen, wobei letztere zu Beginn des Härtungsprozesses direkt an der ursprünglichen Quarzoberfläche zu wachsen begonnen haben (Abb. 1).

Fast allgegenwärtig sind in den Verdichtungsporen der verpressten Proben die Leisten und Latten der Tobermoritkristalle. Am freistehenden Ende sind sie vielfach schwertförmig zugespitzt. In gewissen Präparaten sind sie breit, fast blättrig, in anderen sind sie lang und schmal ausgebildet. Die gebogenen Formen erinnern an gestreckte Hobelspane (Abb. 2). In den gegossenen Proben sind sie intensiv verwachsen und verfilzt. Ähnlich kommen sie auch in der Matrix der verpressten Proben vor.

In den Proben aus sehr kalkreichen Mergeln sind die Bindemittelphasen dagegen eher fadenförmig ausgebildet. Daneben finden sich in diesen Proben auch rundliche Aggregate, die manchmal einzeln, manchmal als blumenkohlartige Gebilde vorliegen (Abb. 3). Es dürfte sich dabei um Hydrogranate handeln. In Probe 39AP treten zudem tafelige Kristalle auf. Diese Form lässt C_2SH oder Portlandit vermuten (Abb. 4), welche beide im Röntgenspektrum dieser Probe festzustellen sind.



Abb. 1: Verpresste Probe 19P. In einer Verdichtungs-
pore wächst ein Tobermoritrasen (T) auf einer
korrodierten Quarzoberfläche (Q). Vergrösse-
rung ca. 1170x.

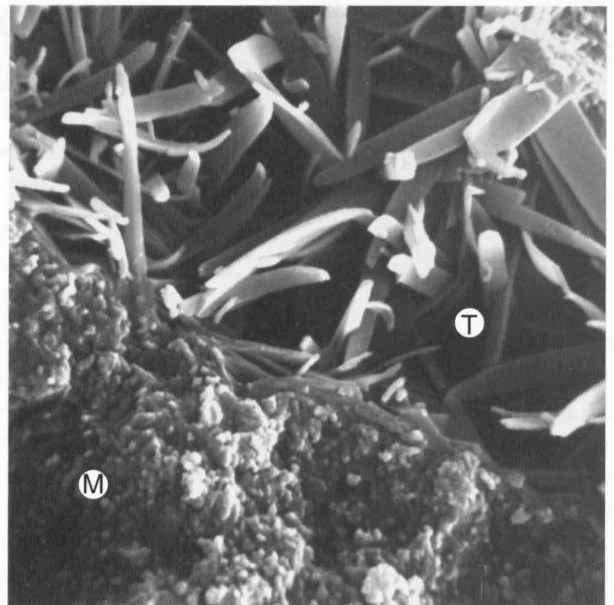


Abb. 2: Verpresste Probe 14P. Lattenförmige Tobermo-
ritkristalle (T) wachsen in einer Pore. Die Matrix
(M) ist sehr dicht und viel feinkörniger. Vergrös-
serung ca. 5830x.

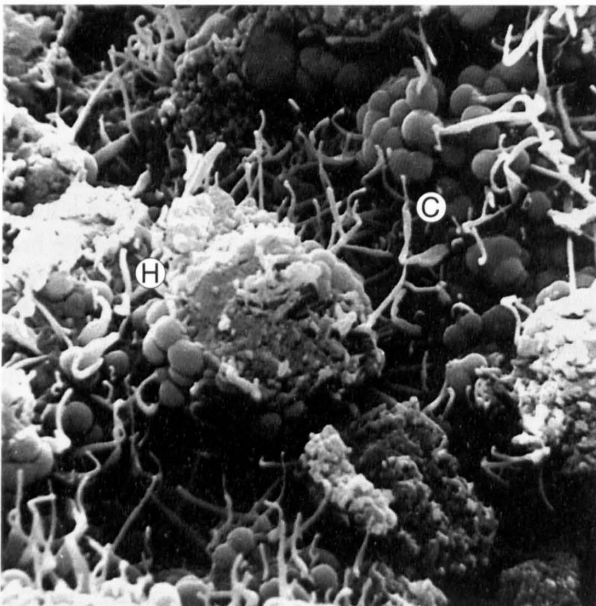


Abb. 3: Verpresste Probe 39BP. Neben fadenförmigen
CSH-Phasen (C) treten blumenkohlartige Ag-
gregate auf. Vermutlich handelt es sich bei die-
sen um Hydrogranat (H). Vergrösserung ca.
5830x.

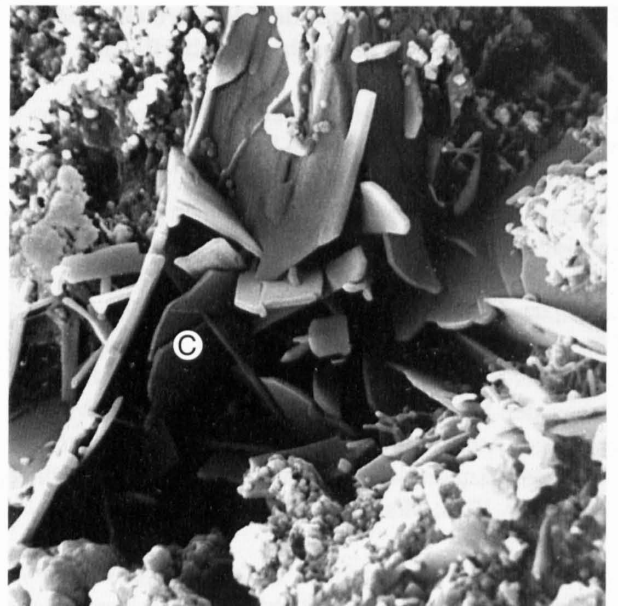


Abb. 4: Gegossene Probe 39AP. Bei diesen grossen, plat-
tigen Kristallen (C) handelt es sich um α -C₂SH
oder Portlandit. Vergrösserung ca. 5830x.

8 SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die vorliegenden Untersuchungen haben gezeigt, dass sich aus Molassemergel hydrothermalgehärtete Calciumsilikatbaustoffe herstellen lassen. Im Gegensatz zur Herstellung von hydrothermalgehärteten Produkten aus Sand und gebranntem Kalk sind bei diesem Ausgangsmaterial beide Reaktionspartner bereits in einer natürlichen Mischung vorhanden. Beim Aktivieren des Rohmaterials werden neben Kalk auch verschiedene Tonminerale in einen chemisch reaktiven Zustand gebracht. Aluminium aus den aktivierten Tonmineralien substituiert Silizium im Gitter der wichtigsten Neubildung, dem Tobermorit, was sich günstig auf seine Stabilität auswirkt. Bei sehr karbonatreichen Proben mit einem Quarzunterangebot dienen die amorphen Reste aktivierter Tonminerale zudem als Si-Quelle für neugebildete Phasen.

Die physikalischen und mineralogischen Untersuchungen haben ergeben, dass besonders sandige, aber auch gewisse tonige Mergel als Rohmaterial sehr geeignet scheinen. Während tonige Mergel in zahlreichen Gruben als Rohstoffe für gebrannte Erzeugnisse abgebaut werden, haben sandige Mergel bis heute keine ökonomische Bedeutung erlangt. Sie sind in der mittelländischen Molasse weitverbreitet, besonders in der oberen Meeresmolasse. Ihre mögliche Verwendung als Rohmaterial für hydrothermalgehärtete Erzeugnisse erhöht das Rohstoffpotential der Schweiz für diese Produkte. Sehr karbonatreiche Mergel hingegen, wie die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Kreidemergel, fallen in vielen Eigenschaften deutlich ab. Sie kommen nur in Betracht, wenn sie mit einem erheblichen Anteil an quarzhaltigem Zuschlag vermischt werden. Zudem lässt sie ihre geologische Stellung und damit ihr Vorkommen als wenig attraktiv erscheinen. Eine Verwendung von sehr karbonatreichen Mergeln wäre jedoch im Zusammenhang mit einer Verwertung von Giessereisand, aufbereitetem Altglas oder Glasabfällen zu hydrothermalen Produkten denkbar.

Die Formgebung der Körper kann sowohl durch Verpressen als auch durch Giessen in Stahlformen bewirkt werden. Wie die physikalischen Untersuchungen der gehärteten Probekörper ergeben haben, erreichen einige der durch Verpressen hergestellte Prismen gute mechanische Eigenschaften. Sie lassen sich mit industriell hergestellten Produkten vergleichen, welche nach dem üblichen Verfahren aus Sand und gebranntem Kalk gefertigt werden. Eine Eignung als Rohstoff für Leichtbaustoffe, wie z.B. Gasbeton, ist nicht untersucht worden, scheint aber durchaus möglich zu sein. Unabhängig von der Formgebung oder der Verarbeitung weist das aus einem aktivierten Mergel hergestellte Produkt immer eine deutlich bis starke rote Eigenfarbe auf, im Gegensatz zu einem aus Sand und gebranntem Kalk gefertigten Baustoff, der grau gefärbt ist. Der Grund dafür ist die beim Aktivieren eintretende Oxidation von Eisen in den Tonmineralien.

Die vorliegenden Untersuchungen haben gezeigt, dass sich Mergel grundsätzlich als Rohstoff zur Herstellung von hydrothermalgehärteten Produkten eignen. Um gehärtete Probekörper aus Mergeln verschiedener Herkunft und unterschiedlicher mineralogischer Zusammensetzung miteinander vergleichen zu können, mussten alle Proben bei der Aufbereitung und der Härtung den gleichen Bedingungen unterworfen werden, welche unter Umständen für einzelne Proben nicht ideal waren. Einzig beim Aktivieren wurden für jede Probe möglichst günstige Bedingungen gesucht. Bei einer Untersuchung eines ausgewählten Mergelvorkommens als Rohstoff für hydrothermalgehärtete Erzeugnisse spielt deshalb eine Optimierung der Aufbereitung und der Härtung eine wichtige Rolle. Auf diese Weise lassen sich verschiedene Parameter der gehärteten Körper in ihrer Qualität erheblich steigern, was schliesslich zu einem optimalen Produkt führt.

TEIL II:

Das Mikrogefüge hydrothermalgehärteter Erzeugnisse

1 EINLEITUNG

Alle Baumaterialien – Natursteine sowie künstliche Baustoffe wie Beton, Backstein oder Kalksandstein – haben eine charakteristische Porosität. In den meisten Natursteinen ist sie sehr gering (0.2–2.5 Vol.%) und erreicht nur in Quarzsandsteinen und Tuffen Werte von 20–30 Vol.% (WITTMANN, 1986). Künstliche Baustoffe weisen dagegen meist recht hohe Porositäten auf. Für grobkeramische Scherben geben MEYER et al. (1984) Porositätswerte von etwa 30–40 Vol.% an. Aus den von WITTMANN (1986) gegebenen Daten lassen sich Porositäten für Beton von ca. 10 Vol.% und für Mörtel bis gegen 50 Vol.% berechnen. In Kalksandsteinen liegt die Porosität bei 20–30 Vol.%, während sie in Gasbeton mehr als 60% erreicht (GUNDLACH, 1973).

Hat ein Festkörper eine hohe Porosität, so ist das Porenvolumen ein materialspezifischer Bestandteil, der einen massgeblichen Einfluss auf die physikalischen und zum Teil auch auf die chemischen Eigenschaften hat (z.B. Verwitterung). Jedoch nicht allein die Porenmenge, sondern auch die Grösse der Poren, ihre Verteilung innerhalb des Körpers wie auch ihre Lage zu anderen Poren und zu den festen Komponenten charakterisieren den Porenraum. Zusammen mit dem Feststoffskelett bildet er das Gefüge des Körpers.

1.1 Angewandte Methoden

Um das Mikrogefüge hydrothermalgehärteter Stoffe zu untersuchen, kamen verschiedene direkte und indirekte Methoden zur Anwendung. Eine wichtige Bedeutung kommt dabei der Porenerkennung zu. Im Kalksandstein liegt die Korngrösse, von Zuschlagstoffen abgesehen, unter dem Auflösungsvermögen des Lichtmikroskops. Daher muss zusätzlich das Rasterelektronenmikroskop (REM) zur Beobachtung der Komponenten eingesetzt werden.

Um die Poren im Lichtmikroskop erkennen zu können, wurden die Proben mit einem fluoreszierenden Farbstoff imprägniert und die daraus angefertigten Dünnschliffe bei UV-Licht im Dunkelfeld betrachtet. Nach ROMER & DOBROLUBOV (1972) sind auf diese Weise Poren mit Durchmesser von 0.02–3 mm erfassbar. Für die Untersuchung des Gefüges im REM wurden spezielle Präparate mit polierten Oberflächen hergestellt. Der kleinste beobachtete Porendurchmesser liegt bei 500–1000 Å.

Die indirekten Methoden beinhalten die Bestimmung der Gesamtporosität aus dem Raumgewicht und der Dichte sowie der kommunizierenden Porosität aus dem Vakuumwassersättigungsvermögen. Mit beiden Methoden kann nur das Porenvolumen, nicht aber die Grössenverteilung der Poren gemessen werden. Eine einfache und bei der Untersuchung von Baustoffen häufig angewandte Methode ist die Quecksilberporosimetrie. Damit ist es möglich, Poren mit einem Durchmesser von 75 Å bis 50 µm zu erfassen.

1.2 Nomenklatur der Poren

Eine Unterteilung der gesamten Porosität in Makro- und Mikroporen hängt von den angewandten Analysemethoden ab. Mit unbewehrtem Auge lassen sich Poren in einer ebenen Fläche von etwa 0.1–0.3 mm Radius erkennen. Alle kleineren Poren sind in diesem Fall als Mikroporen zu bezeichnen. Ist die Fläche rau und uneben, so liegt die Grenze bei grösseren Porenradien. Nach ZAGAR (1967), der auf eine Methode mit viskosen, laminaren Gasströmungen durch grobporige Körper verweist, liegt eine «von der Natur gegebene Grenze» bei Porenkanälen mit einem Radius von 10^{-5} cm. Während in Porenkanälen mit einem Radius von mehr als 10^{-5} cm ein laminares oder turbulentes Strömen auftritt, handelt es sich in kleineren Poren um eine

sogenannte Kapillarströmung. Er schlägt in Anlehnung an LYKOW (1958) vor, Poren als Mikroporen zu bezeichnen, wenn ihr Radius unter 10^{-5} cm liegt.

Bei der Quecksilberdruckporosimetrie wird die Grenze bei $7.5\text{ }\mu\text{m}$ Porenradius gezogen. Unter Atmosphärendruck füllen sich Poren mit einem Radius von mehr als $7.5\text{ }\mu\text{m}$ mit Quecksilber. Mikroporen mit kleinerem Radius füllen sich bei erhöhtem Druck (Prinzip der Quecksilberporosimetrie). In dieser Arbeit werden Poren mit einem Radius vom mehr als $7.5\text{ }\mu\text{m}$ als Makroporen bezeichnet.

Auch aufgrund der Entstehung und der Eigenschaft der Poren kann eine Unterteilung gemacht werden. Da die Eigenschaften von der Grösse der Poren (Durchmesser, Länge) abhängen, wird zusammen mit einer funktionellen Bezeichnung eine Grössenklassierung vorgenommen. In der Betonkunde hält man sich meist an die Nomenklatur von POWERS (1961, 1965). Er unterscheidet im Beton drei verschiedene Porenarten: Gelporen, Kapillarporen und Luftporen. Sie alle sind materialspezifische Poren. Dazu können zusätzlich Poren im Zuschlagstoff kommen.

Gelporen, die nach POWERS stets ca. 28% des Gelraums einnehmen, entstehen bei der Hydratation des Zements. Ihre Grösse beträgt $20\text{--}40\text{ }\text{\AA}$. In frischem Zementleim ist der Raum zwischen den Zementteilchen mit Wasser gefüllt. Diese Räume werden Kapillarporen genannt. Ihr Durchmesser liegt bei $0.1\text{ }\mu\text{m}$. Sie können im Lichtmikroskop nicht mehr einzeln erkannt werden. Je nach Anmachwassergehalt und Anteil des hydratisierten Zements besteht der Zementstein aus $0\text{--}40\%$ Kapillarporenraum. Wird für die mikroskopische Betonprüfung die Probe mit fluoreszierendem Kunststoff verfüllt, so weist eine unterschiedlich intensive Färbung auf eine unterschiedliche Kapillarität im Zementstein hin (ROMER & DOBROLUBOV, 1972).

Als einzelne Poren im Zementstein können im Dünnschliff nur die Luftporen erkannt werden. Ihr Durchmesser ist etwa 1000 mal grösser als jener der Kapillarporen. In einem gestörten Betongefüge kommen zudem nach ROMER & DOBROLUBOV (1972) Verdichtungs-poren (sog. Lunkern) und Wasserporen vor. Erstere entstehen bei zu kleinem, letztere bei zu hohem Wassergehalt. Beide Porenarten liegen im lichtmikroskopisch erfassbaren Bereich.

Obwohl die Mineralphasen des hydratisierten Zements und des Kalksandsteins ähnlich sind, weist der Porenraum aufgrund der unterschiedlichen Härtungsmechanismen deutliche Unterschiede auf. Gelporen treten in einem vollständig

gehärteten Kalksandstein nicht auf. Poren, die im Kalksandstein eine kapillare Saugwirkung erzeugen, können in gewissem Sinne dem Zwischenraum zwischen den einzelnen Zementteilchen im Beton gleichgestellt werden. In der Gefügebeschreibung für Gasbeton nennen PRIM & WITTMANN (1983) diese Hohlräume «interpartikuläre Poren». In einem idealen Kalksandstein sind die interpartikulären Poren fast die einzigen Hohlräume, bestimmt aber die wichtigsten. Analog zum Zementstein wird der von neugebildeten CSH-Phasen gefüllte Raum als «Neubildungsmatrix» oder «Matrix» bezeichnet.

Grössere Poren in Kalksandstein und in anderen durch Verpressen hergestellten hydrothermalgehärteten Baustoffen werden in Anlehnung an ROMER & DOBROLUBOV (1972) als «Verdichtungs-poren» bezeichnet. Sie treten meist infolge ungeeigneter Korngrössenverteilung der groben Komponenten als grössere, unregelmässig begrenzte Hohlräume auf, die nicht mit Neubildungen gefüllt sind. Der Porendurchmesser von Verdichtungs-poren liegt in der Grössenordnung von $10\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$, in einzelnen Fällen aber bis $100\text{ }\mu\text{m}$ und mehr. In gegossenen Körpern treten nur in Sonderfällen Verdichtungs-poren auf. Die grössten Poren in diesen Proben sind die kugeligen Luftporen, die in der Matrix verteilt sind. Der Durchmesser der Luftporen kann 1 mm erreichen, ist aber meistens kleiner. Als weiterer Hohlraum ist in den REM-Aufnahmen eine Randspalte zwischen Quarzkörnern und Neubildungsmatrix zu beobachten.

1.3 Bearbeitete Proben

Das Untersuchungsmaterial setzte sich aus den im ersten Teil beschriebenen Körpern aus aktivierten und hydrothermalgehärteten Mergeln (Proben 2B, 7, 14, 16A, 19, 39A, 39B, 45, 56), den von MUMENTHALER (1979) bearbeiteten Proben aus Kiesschlamm (Proben TM1, TM7, TM19, TM43) und den von ZGRAGGEN (1980) hergestellten Körpern aus karbonatreichem Sandstein (Proben PZ7, PZ14, PZ21, PZ36) zusammen. Um einen Vergleich zu industriell hergestelltem Kalksandstein ziehen zu können, wurden drei Proben (84/3, 84/4, 84/5) in die Untersuchung einbezogen. Zusätzlich wurde für die Gefügebeobachtung im Rasterelektronenmikroskop ein Präparat aus einem Gasbeton (Siporex) hergestellt.

In den aus Mergel, Kiesschlamm und Sandstein hergestellten Proben weist ein «G» in der Bezeichnung auf eine Formgebung durch Giessen, ein «P» auf eine solche durch Verpressen hin.

2 POROSITÄT

Die Gesamtmenge an Poren wird als Porosität oder als Porenvolumen bezeichnet. Die Porosität kann weiter in verschiedene Porentypen unterteilt werden. Zum einen sind dies offene Poren, die miteinander verbunden sind und Flüssigkeit oder Gas untereinander oder mit der Oberfläche des Körpers austauschen können (kommunizierende Porosität). Zum anderen sind es geschlossene Poren, die als isolierte Hohlräume im Körper vorkommen.

2.1 Gesamtes Porenvolumen

Das gesamte Porenvolumen im gehärteten Körper kann nicht direkt gemessen werden. Die Bestimmung erfolgt aufgrund der Messung des Raumgewichts und der Dichte des Materials. Das Porenvolumen wird wie folgt berechnet:

$$\text{Porenvolumen} = \frac{I}{\text{Raumgewicht}} - \frac{I}{\text{Dichte}} \quad (\text{cm}^3 / \text{g})$$

oder als Porosität:

$$\text{Porosität} = 1 - \frac{\text{Raumgewicht}}{\text{Dichte}} \cdot 100(\%)$$

Die Porosität stellt den prozentualen Anteil des Volumens dar, der nicht durch festes Material (Bindemittelphasen, nicht reagierte Ausgangsstoffe, Zuschlagstoffe, etc.) erfüllt wird.

Raumgewicht: Da für die Berechnung der Porosität eine möglichst genaue Bestimmung des Raumgewichts verlangt wird, wurde diese nicht nach der im ersten Teil beschriebenen Methode (Messen der Kantenlängen und Wägen) vorgenommen, sondern mittels Auftriebsmessung der Probekörper in Quecksilber. Die Bestimmung erfolgte am Geologischen Institut der Universität Bern gemäss interner Laboranleitung. Ein Vergleich zwischen beiden Verfahren zeigt, dass die Auftriebsmessung in der Regel etwas höhere Werte (1–5%) liefert als die Bestimmung mittels Berechnung aus Masse und Volumen. Für die Berechnung der Gesamtporosität wurden im folgenden die Ergebnisse der Auftriebsmessung verwendet. Sie sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Dichte: Dieser Parameter wurde nach der in der Zementindustrie gebräuchlichen Methode mit Terpentinöl gemessen

(SIA-Norm 115). MEYER et al. (1984) stellten bei ihren Untersuchungen grobkeramischer Produkte fest, dass Dichtebestimmungen mit einem Pyknometer höhere Werte lieferten. Dies gab Anlass zur Überprüfung der «Terpentinmethode», worauf einige Verfeinerungen des Verfahrens vorgenommen wurden (Einsatz von Dosimat für die Terpentinzugabe; zehn Minuten Schütteln vor Auffüllen des Messkolbens).

Da die Bestimmung der Wassersättigung unter Vakuum (vgl. Kapitel 2.2) eine höhere Porosität lieferte als aus der Dichte- und Raumgewichtsmessung berechnet worden war, wurde zusätzlich die Dichte einiger Proben mit dem Pyknometer bestimmt. Trotz der guten Resultate mit der «Terpentinölmethode» wurden auch mit dem Pyknometer z.T. deutlich höhere Werte gemessen. Der Grund dürfte darin zu suchen sein, dass das Gestein zu wenig fein pulverisiert war und die Flüssigkeit nur unter Vakuum in die noch vorhandenen, feinsten Poren eindringen konnte. Eine Zusammenstellung der mit beiden Methoden ermittelten Dichtewerte findet sich in Tabelle 1.

SCHAEFER (1964) bestimmte die Dichte von Betonproben mit drei verschiedenen Flüssigkeiten (Aethylenglykol, iso-Butylalkohol und dest. Wasser) und berechnete ebenfalls mit dem Raumgewicht das gesamte Porenvolumen. Dabei erhielt er mit der Wassersättigung durchwegs die höheren Werte für die Porosität.

Die aus dem Raumgewicht und der Dichte berechnete Gesamtporosität ist in Tabelle 2 zusammengestellt. Auch wenn die Dichten allgemein etwas höher liegen, dürfen die Werte trotzdem verwendet werden. Die berechneten Porositäten ergeben demnach einen Minimalwert.

Tabelle 1: Unterschiedliche Dichtebestimmungen durch zwei Methoden.

Probenummer	Dichte (Terpentin)	Dichte (Pyknometer)
84/4	2.62	2.69
84/5	2.64	2.69
TMG 43	2.41	2.61
PZ7P	2.55	2.64

2.2 Offene Porosität

Mit der Methode der Wassersättigung unter Vakuum wird die offene Porosität gemessen, d.h. alle Poren, die untereinander verbunden sind oder einen Zugang zur Oberfläche des Körpers haben.

Die getrockneten Proben (Prismen, halbierte Würfel oder Zylinder) wurden gewogen. Bei der Betonprüfung wird die Materialmenge für diesen Versuch von der maximalen Korngrösse abhängig gemacht. Je gröber das Korn ist, desto grösser muss die Probe sein. Im vorliegenden Fall lag das Gewicht der getesteten Proben zwischen 100 und 1000 g.

Die Proben wurden in einem Topf (hohe Alupfanne mit Plexiglasdeckel) auf ein Gitter gestellt. Anschliessend wurde mit einer Vakuumpumpe während zwei Stunden evakuiert und danach deionisiertes Wasser zugegeben bis die Proben vollständig von Wasser bedeckt waren. Die Pumpe wurde darauf abgestellt und das Gefäss belüftet. Dieses wurde nach etwa zwei Stunden wiederum zwei bis drei Stunden evakuiert, diesmal mit zwischengeschalteter Kühlfalle, und wieder belüftet. Der gleiche Vorgang wurde noch zweimal wiederholt. Vor dem letzten Evakuieren lagen die Proben mindestens während 24 Stunden im Wasser. Nun wurden die wassergesättigten Körper herausgenommen, das anhaftende Wasser mit einem feuchten Lappen abgestreift und gewogen.

Aus der Gewichtsbestimmung vor und nach der Sättigung lässt sich die Wasseraufnahme berechnen. Sie entspricht dem offenen Porenvolumen:

offenes Porenvolumen = Wasseraufnahme (cm³/g)

oder als offene Porosität

offene Porosität = Wasseraufnahme · Raumgewicht · 100 (%)

Die mit dem Vakuumwassersättigungsverfahren ermittelten Werte finden sich in Tabelle 2.

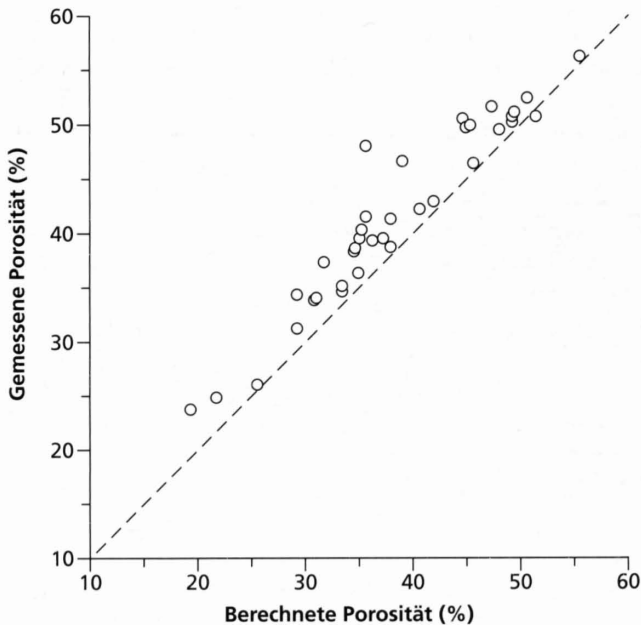
2.3 Resultate der Porositätsbestimmung

In Figur 1 sind die gemessenen Porositäten aus dem Vakuum-sättigungsverfahren gegen die aus der Dichte und dem Raumgewicht berechneten Werte aufgetragen. Bei einem Vergleich der aus den Raumgewichts- und Dichtemessungen berechneten Gesamtporosität mit der offenen Porosität kann folgendes festgehalten werden:

- Die offene Porosität weist allgemein höhere Werte auf als die Gesamtporosität, was widersprüchlich ist. Aufgrund dieser Beobachtung wurde die Dichtebestimmung für einige Proben mit dem Pyknometer wieder-

holt. Die Messungen ergaben höhere Werte für die Dichte. Werden diese für die Berechnung verwendet, so erhält man ein etwas grösseres Porenvolumen. Trotzdem liegt es immer noch unter der gemessenen offenen Porosität. Da dies bei allen vier Proben der Fall ist, ist eine statistische Schwankung innerhalb des Fehlers eher unwahrscheinlich. Es muss darum angenommen werden, dass die mit der Quecksilberauftriebsmethode gemessenen Raumgewichte etwas zu hoch sind.

- Die Beobachtung, dass die offene Porosität der Gesamtporosität entspricht, lässt den Schluss zu, dass die in hydrothermal gehärteten Baustoffen vorhandene Porosität vollständig kommunizierend ist. Es können keine messbaren gefangenen Poren festgestellt werden. Diese offene Porosität ist eine typische Materialeigenschaft für hydrothermal gehärtete Produkte. Dabei spielt es keine Rolle, aus welchem Ausgangsmaterial der Körper hergestellt wurde. Das genaue Porenvolumen ist schwierig zu bestimmen, da die Messung des Raumgewichts und besonders der Dichte sehr sorgfältig durchgeführt werden muss. Für diesen Baustoff kann die Porosität in der industriellen Qualitätskontrolle mit der relativ einfachen Messung der Vakuumsättigung bestimmt werden.



Figur 1: Vergleich der Porositätsbestimmungen aus der Vakuumsättigung und aus der Dichte- und Raumgewichtsmessung.

Tabelle 2: Rohmaterial, Raumgewicht, Dichte, Wasseraufnahme und Porosität der untersuchten Proben.

Probennummer	Rohmaterial	Raumgewicht (g/cm ³)	Dichte (g/cm ³)	Wasseraufnahme (cm ³ /g)	berechnete Porosität (Vol.%)	gemessene Porosität (Vol.%)
2BP	Mergel	1.67	2.44	0.21	31.6	34.6
2BG	Mergel	1.22	2.44	0.42	50.0	51.0
7P	Mergel	1.58	2.40	0.23	34.2	35.9
7G	Mergel	1.21	2.43	0.43	50.2	51.9
14P	Mergel	1.65	2.42	0.21	31.8	34.8
14G	Mergel	1.18	2.43	0.45	51.4	53.2
16AP	Mergel	1.62	2.52	0.23	35.7	37.1
16AG	Mergel	1.21	2.53	0.43	52.2	51.5
19P	Mergel	1.70	2.43	0.19	30.0	32.0
19G	Mergel	1.33	2.48	0.35	46.4	47.2
39AP	Mergel	1.59	2.27	0.22	30.0	35.1
39AG	Mergel	1.21	2.33	0.43	48.1	52.4
39BP	Mergel	1.52	2.35	0.26	35.3	39.1
39BG	Mergel	1.05	2.40	0.54	56.3	57.0
45P	Mergel	1.58	2.47	0.26	36.0	41.1
45G	Mergel	1.26	2.52	0.41	50.0	51.5
56P	Mergel	1.58	2.55	0.25	38.0	40.3
56G	Mergel	1.29	2.52	0.39	48.8	50.3
TMP1	Kiesschl.	1.55	2.40	0.25	35.4	39.4
TMG1	Kiesschl.	1.32	2.42	0.39	45.4	51.3
TMP7	Kiesschl.	1.61	2.53	0.26	36.4	42.3
TMG7	Kiesschl.	1.39	2.56	0.36	45.7	50.5
TMP19	Kiesschl.	1.61	2.53	0.30	36.4	48.8
TMG19	Kiesschl.	1.37	2.54	0.37	46.1	50.7
TMP43	Kiesschl.	1.62	2.40	0.23	32.5	38.1
TMG43	Kiesschl.	1.45	2.41	0.33	39.8	47.4
PZ7P	Molasse	1.58	2.55	0.25	38.0	40.3
PZ7G	Molasse	1.50	2.56	0.29	41.4	43.0
PZ14.2P	Molasse	1.65	2.57	0.24	35.8	40.3
PZ14.2G	Molasse	1.49	2.60	0.29	42.7	43.7
PZ21P	Molasse	1.58	2.51	0.25	37.0	40.1
PZ21G	Molasse	1.57	2.56	0.27	38.7	42.1
PZ36P	Molasse	1.60	2.61	0.25	38.7	39.5
PZ36G	Molasse	1.71	2.60	0.21	34.2	35.4
84/3	KS	1.96	2.66	0.14	26.3	26.8
84/4	KS	2.03	2.62	0.13	22.5	25.6
84/5	KS	2.11	2.64	0.12	20.1	24.5

Kiesschl.: Kiesschlamm (MUMENTHALER, 1979)

Molasse: Molassesandstein (ZGRAGGEN, 1980)

KS: Sand, Splitt; Rohmaterial für industriell hergestellten Kalksandstein

3 QUECKSILBERDRUCKPOROSIMETRIE

Die Porositätsbestimmung der verschiedenen dampfgehärteten Prüfkörper ergab, dass diese Materialien hochporös sind. Wie das Vakuumwassersättigungsvermögen zeigte, sind die Poren nicht isoliert. Es handelt sich vielmehr um eine kommunizierende Porosität. Wegen der hohen Permeabilität des Materials erweist sich die Quecksilberdruckporosimetrie als geeignete Messmethode für die Bestimmung der Porengrössenverteilung.

3.1 Methode

Nichtbenetzende Flüssigkeiten, wie z.B. Quecksilber, dringen nur unter äusserer Kraftanwendung in den Porenraum von Festkörpern ein. WASHBURN (1921) leitete für die Porengrössenbestimmung folgende Gleichung ab:

$$v = - \frac{2\sigma \cos \Phi}{pk}$$

v: Porenradius

σ : Oberflächenspannung der Flüssigkeit

Φ : Randwinkel

p: Druck

k: Proportionalitätskonstante

Für den Randwinkel und die Oberflächenspannung werden meist Werte von 141.3° und 480 dyn/cm eingesetzt. Daraus ergibt sich der Radius für Kapillarporen mit kreisrundem Querschnitt als Funktion des angelegten Drucks p:

$$v = \frac{75'000 (\text{\AA})}{p \text{ (kg/cm}^2\text{)}}$$

Als Untersuchungsgerät diente ein Quecksilberporosimeter nach GUYER et al. (1959) der Firma Carlo Erba mit einem Maximaldruck von 2000 kg/cm^2 . Der kleinste damit messbare Porenradius beträgt 37.5 \AA . Durch eine Druckerniedrigung mittels Evakuieren auf ca. 10^{-3} Torr kann der Messbereich erweitert und Poren mit einem Radius von mehr als $7.5 \text{ }\mu\text{m}$ gemessen werden.

3.2 Porengrössenverteilung in Kalksandstein

HENNICKE & STURHAHN (1969) registrierten bei Messungen von Kalksandstein einen stufenartigen Verlauf der Schrei-

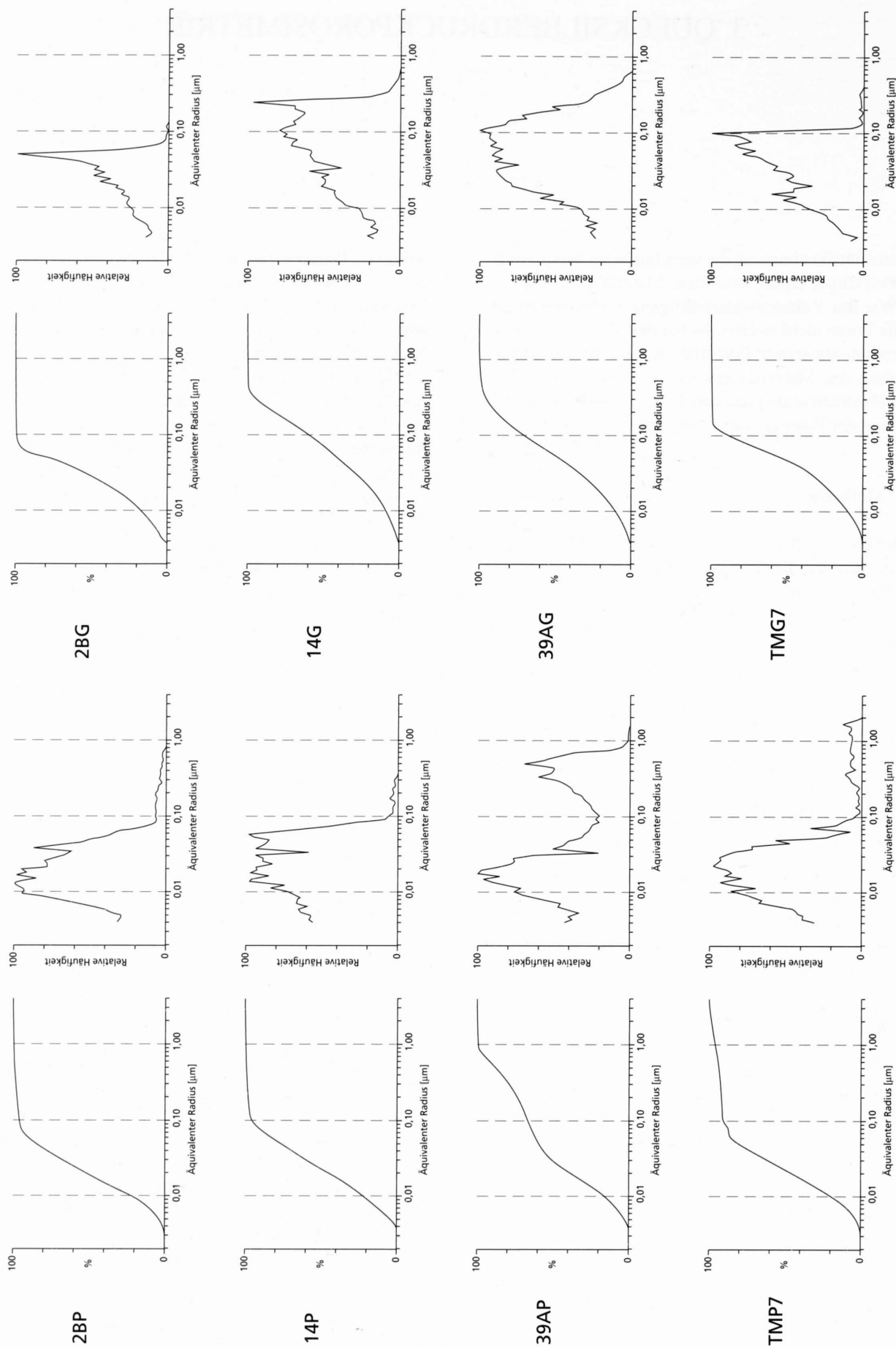
berkurve. Dieser Effekt wird als Eindringen von Quecksilber in «Flaschenhalsporen» beim Erreichen bestimmter Druckschwellen gedeutet. Ihre Untersuchungen, wie auch jene von RAUSCHENFELS (1970) über die Porenverteilung in Kalksandstein, zeigen bei der integralen Darstellung, dass die Porenverteilungskurve bei den kleinsten noch erfassbaren Porenradien nicht flach, sondern ziemlich steil in die Abszisse einmündet. Nach RAUSCHENFELS weisen Kalksandsteine einen hohen Anteil an nicht erfassten Poren unterhalb 75 \AA Porenradius auf. Als weitere Eigenschaft erwähnt er einen gleichmässigen Verlauf der Kurven über das ganze Porenspektrum.

Die Messung der Porengrössenverteilung in den ausgewählten Proben wurde am Mineralogischen Institut der Universität Fribourg durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit einem Mikrocomputer mit angeschlossenem Digitalisiertablett am Institut für Grundbau und Bodenmechanik der ETH Zürich. Die Resultate sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

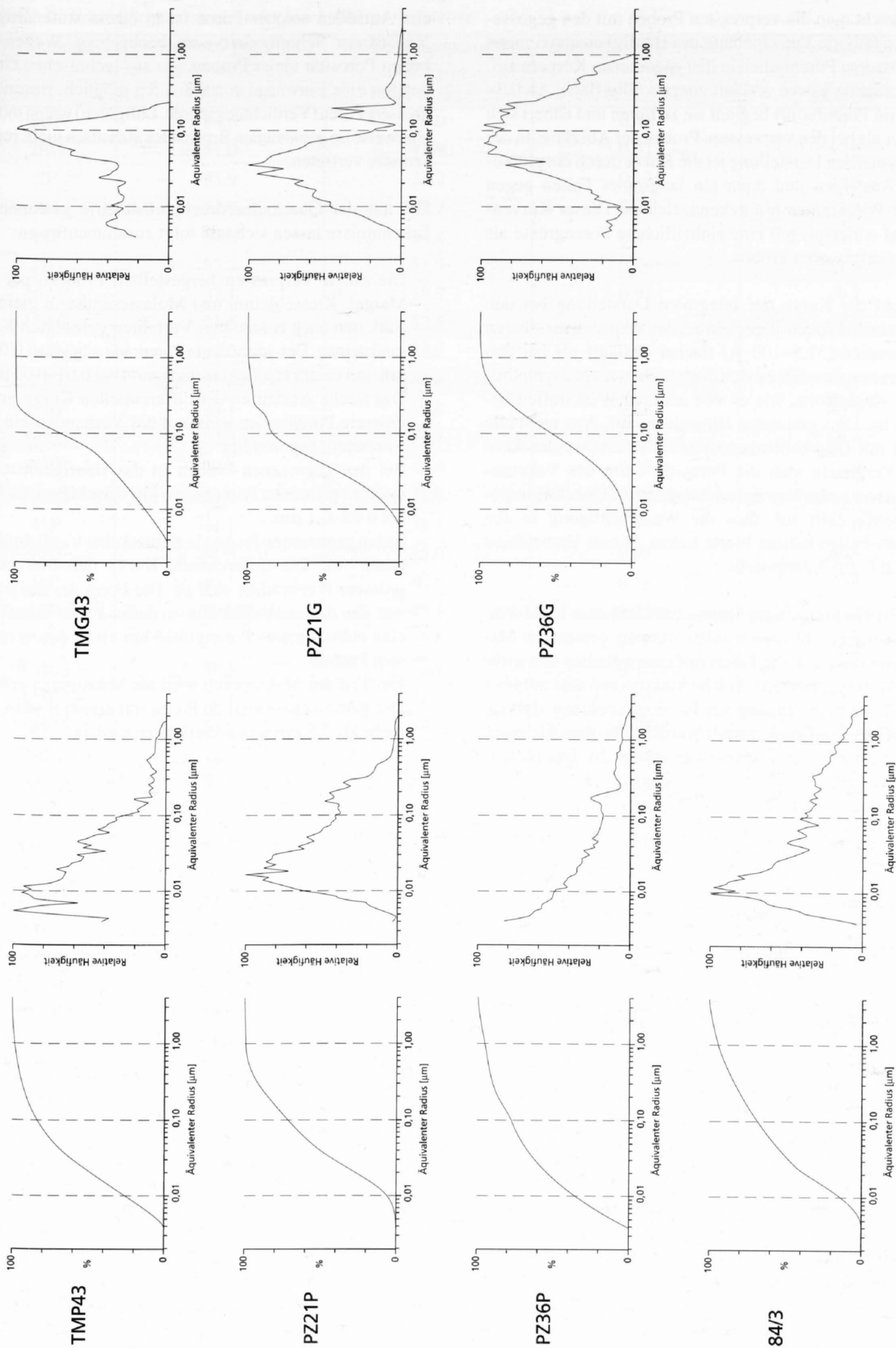
3.3 Diskussion der Resultate

Die Porenverteilungskurven der untersuchten Probekörper sind in Figur 2 zusammengestellt. Für diese Darstellung wurden von den Proben der verschiedenen Rohmaterialien einige möglichst repräsentative ausgewählt. Die integrale Porenradienverteilungskurve des Kalksandsteins 84/3 passt gut in die von RAUSCHENFELS (1970) gegebene Kurve mit einer Quecksilberaufnahme von $0.075\text{--}0.080 \text{ cm}^3/\text{g}$. Der leicht geschwungene Verlauf der Kurve spricht nach RAUSCHENFELS für einen frostbeständigen Kalksandstein.

Die durch Verpressen hergestellten Körper aus Mergeln, Kiesschlamm und Molassesandstein weisen generell einen ähnlichen Verlauf auf. Die integrale Kurve von feinkörnigen Ausgangsmaterialien ist meist völlig flach bei Porenradien von mehr als $1 \text{ }\mu\text{m}$. Erst bei kleineren Radien beginnt die Kurve zu fallen. Damit nimmt der Anteil an feinen Poren rasch zu, was sich in der differentiellen Darstellung durch einen starken Anstieg auszeichnet. Die Proben aus Sandstein und zum Teil auch jene aus Kiesschlamm und Mergel zeigen in der differentiellen Darstellung ein flaches Auslaufen gegen grössere Porenradien. Dies weist auf die Anwesenheit von grösseren Verdichtungsporen hin. Bei allen durch Verpressen hergestellten Proben liegt das Häufigkeitsmaximum bei etwa $0.01 \text{ }\mu\text{m}$ Porenradius.



Figur 2-1: Porenradienverteilung einiger ausgewählter Proben in integraler und differentieller Darstellung.



Figur 2-2: Porenradienverteilung einiger ausgewählter Proben in integraler und differentieller Darstellung.

Vergleicht man die verpressten Proben mit den gegossenen, so fällt die Verschiebung des Häufigkeitsmaximums zu grösseren Porenradien in den gegossenen Körpern auf. Die integrale Kurve verläuft zuerst völlig flach. Ab $0.3\text{--}0.05\text{ }\mu\text{m}$ Porenradius beginnt sie zu fallen und nähert sich flacher als bei den verpressten Proben der Abszisse. In der differentiellen Darstellung ist die Kurve durch ein plötzliches Ansteigen und dann ein langsames Fallen gegen kleine Porenradien hin gekennzeichnet. Dieser Kurvenverlauf widerspiegelt eine einheitlichere Porengrösse als in den verpressten Proben.

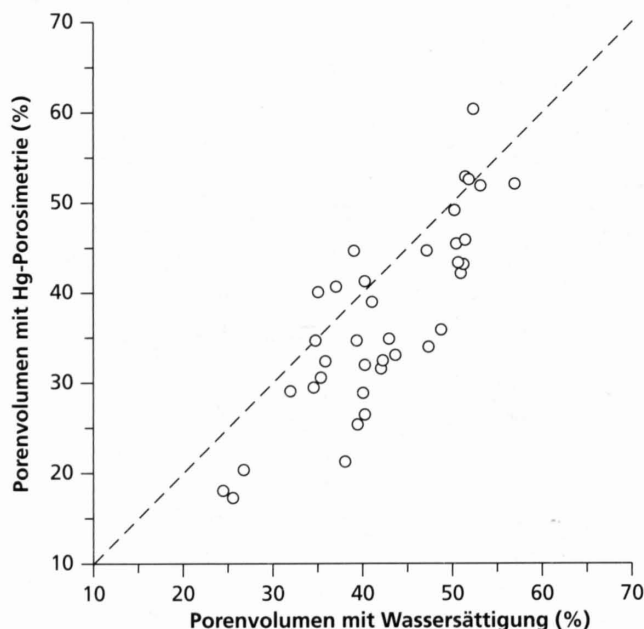
Obwohl die Kurve der integralen Darstellung bei den gegossenen Proben allgemein bei den kleinsten messbaren Porenradien ($37.5\text{--}100\text{ }\text{\AA}$) flacher ausläuft als bei den verpressten, handelt es sich doch nicht um ein asymptotisches Angleichen, wie es von anderen Werkstoffen bekannt ist. Dies gibt einen Hinweis darauf, dass nicht alle Poren mit Quecksilberporosimetrie erfasst werden können. Vergleicht man die Porositätswerte des Vakuumwassersättigungsvermögens mit jenen der Quecksilberporosimetrie, fällt auf, dass die Wassersättigung in den meisten Fällen höhere Werte liefert. Dieser Unterschied wird in Figur 3 dargestellt.

Aus Beobachtungen am Dünnschliff und dem REM-Präparat muss geschlossen werden, dass die gemessene Makroporosität nicht alle Poren mit einem Radius von mehr als $7.5\text{ }\mu\text{m}$ repräsentiert. Solche Makroporen sind nur über viel feinere Poren zugänglich. Es ist anzunehmen, dass sie erst bei einem Druck gefüllt werden, der dem kleinsten Radius im grössten Zugangsweg entspricht. Das plötzli-

che Auffüllen solcher Poren ist in einem stufenartigem Verlauf der Schreiberkurve zu beobachten. Wegen der hohen Porosität vieler Proben war aus technischen Gründen nur eine Einwaage von $0.8\text{--}1.5\text{ g}$ möglich. Besonders grössere Poren (Verdichtungs-poren, Luftporen) waren möglicherweise im gemessenen Bruchstück statistisch nicht repräsentativ vertreten.

Die aus der Quecksilberdruckporosimetrie gewonnenen Erkenntnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die durch Verpressen hergestellten Probekörper aus Mergel, Kiesschlamm und Molassesandstein gleichen stark den nach bekanntem Verfahren gefertigten Kalksandsteinen. Der äquivalente Porenradius liegt bei $0.01\text{--}1\text{ }\mu\text{m}$, mit einem Häufigkeitsmaximum bei $0.01\text{--}0.05\text{ }\mu\text{m}$.
- Das flache Auslaufen der differentiellen Kurve gegen grössere Porenradien weist auf das Vorhandensein von Verdichtungs-poren hin.
- Bei den gegossenen Proben ist das Häufigkeitsmaximum zu grösseren Porenradien hin verschoben. Es liegt bei $0.05\text{--}0.1\text{ }\mu\text{m}$.
- In den gegossenen Proben kommen keine Verdichtungs-poren vor. Die differentielle Kurve fällt hier gegen grössere Porenradien steil ab. Die Form der integralen wie der differentiellen Kurve dieser Probe deutet auf eine einheitlichere Porengrösse hin als in den verpressten Proben.
- Ein Teil der Makroporen wird als Mikroporen erfasst. Der gemessene Anteil an Poren mit einem Radius von mehr als $7.5\text{ }\mu\text{m}$ ist vermutlich zu niedrig.



Figur 3: Das mit der Quecksilberporosimetrie bestimmte Porenvolumen liegt bei den meisten Proben unter dem mit der Vakuumsättigung ermittelten. Dies bedeutet, dass mit der Quecksilbermethode nicht alle Poren gefüllt worden sind.

Tabelle 3: Porositätsmessungen mit Quecksilberporosimetrie.

Probennummer	gemessene Porosität aus Tabelle 2 (Vol %)	offene Mikroporosität < 7.5 µm (Vol %)	offene Makroporosität > 7.5 µm (Vol %)	Totale offene Porosität (Vol %)
2BP	34.6	29.0	0.46	29.5
2BG	51.0	41.9	0.31	42.2
7P	35.9	32.2	0.13	32.4
7G	51.9	52.2	0.45	52.6
14P	34.8	34.4	0.27	34.7
14G	53.2	51.4	0.49	51.9
16AP	37.1	39.7	0.97	40.7
16AG	51.5	52.2	0.64	52.9
19P	32.0	28.2	0.89	29.1
19G	47.2	44.4	0.29	44.7
39AP	35.1	39.3	0.78	40.1
39AG	52.4	59.7	0.73	60.4
39BP	39.1	44.4	0.30	44.7
39BG	57.0	51.6	0.58	52.1
45P	41.1	38.1	0.91	39.0
45G	51.5	45.0	0.91	45.9
56P	40.3	40.6	0.78	41.3
56G	50.3	48.4	0.75	49.2
TMP1	39.4	32.6	2.08	34.7
TMG1	51.3	42.9	0.37	43.2
TMP7	42.3	31.7	0.80	32.5
TMG7	50.5	44.5	0.98	45.5
TMP19	48.8	35.5	0.34	35.9
TMG19	50.7	42.8	0.58	43.4
TMP43	38.1	20.8	0.57	21.3
TMG43	47.4	33.5	0.51	34.0
PZ7P	40.3	30.7	1.23	32.0
PZ7G	43.0	34.0	0.85	34.9
PZ14.2P	40.3	19.7	6.88	26.5
PZ14.2G	43.7	32.9	0.21	33.1
PZ21P	40.1	26.6	2.23	28.9
PZ21G	42.1	30.9	0.67	31.6
PZ36P	39.5	16.5	8.82	25.4
PZ36G	35.4	29.0	1.57	30.6
84/3	26.8	18.5	1.94	20.4
84/4	25.6	15.6	1.72	17.3
84/5	24.5	13.6	4.48	18.1

Offene Porosität: Mit Vakuumsättigung gemessene Porosität. Zum Vergleich der Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie ist für jede Probe die gemessene Gesamtporosität angegeben.

Offene Mikroporosität (<7.5 µm): Die offene Mikroporosität wurde anhand der durch das Zählwerk des Quecksilberporosimeters gelieferten Schritte berechnet. Pro Schritt wird der Quecksilberspiegel in der Dilatometerkapillare (Ø 3 mm) um 0.1 mm abgesenkt. Die Eigenkompressibilität des Quecksilbers wurde in einem Blindversuch ermittelt.

Offene Makroporosität: Wie in Kapitel 3.1 erwähnt, kann die Messmethode auf Porenradien von mehr als 7.5 µm ausgedehnt werden. Dabei wird die Differenz des Quecksilberspiegels in der Kapillare bei evakuiertem und belüftetem Dilatometer mit einem Kathodometer gemessen. Daraus wird die offene Makroporosität bestimmt.

Totale offene Porosität: Gesamtporosität berechnet aus der offenen Mikro- und der offenen Makroporosität.

4 GEFÜGEUNTERSUCHUNGEN AN DÜNNSCHLIFFEN

4.1 Einführung

Wie die Quecksilberporosimetrie gezeigt hat, liegt ein grosser Teil der interpartikulären Poren unter dem Auflösungsvermögen des Lichtmikroskops. Das gleiche gilt für Neubildungen. Grössere Gefügekomponenten wie Sandkörner, Tonpellets, Verdichtungs- und Luftporen sowie die gesamte Matrix können hingegen besser im Dünnschliff untersucht werden.

Um die grösseren Poren, die poröse Matrix und die gröberen Feststoffkomponenten auseinanderzuhalten und um Gefügestörungen wie Mikrorisse zu erkennen, wurden die Proben mit einem fluoreszierenden Kunststoff imprägniert. Bei Proben mit hohem Feinanteil, besonders bei den Proben aus Mergel und Kiesschlamm, lassen sich die gröberen Komponenten des Körpers im Dünnschliff mit einfach polarisiertem Licht gut auseinanderhalten. Kleinere Verdichtungsporen und Mikrorisse sind aber weit weniger gut erkennbar. Bei Kalksandsteinen oder bei den Proben aus Molassesandstein sind grosse Poren nur sehr schlecht auszumachen. Hier sind die fluoreszenzmikroskopischen Untersuchungen die einzige Möglichkeit alle Gefügeelemente zu erfassen.

Das Imprägnieren der Proben und die Herstellung der Dünnschliffe erfolgte durch die Firma LPM AG. Nach einer speziellen, firmeneigenen Methode konnten mit einem niedrig viskosen Kunststoff, der mit einem fluoreszierenden Farbstoff versetzt worden war, auch feinporöse Stoffe verfüllt werden.

4.2 Dünnschliffuntersuchung mit Fluoreszenzmikroskopie

Alle mit fluoreszierendem Kunststoff gefüllten Hohlräume, die im Lichtmikroskop noch auflösbar sind, treten im Dünnschliff bei UV-Beleuchtung im Dunkelfeld als leuchtend gelbe Stellen hervor. Die Quarzkörner dagegen sind als dunkle Komponenten zu erkennen. Feldspäte sind meist mehr oder weniger zersetzt. Sie werden deshalb teilweise mit Kunststoff gefüllt, fluoreszieren leicht und erscheinen dadurch nicht so dunkel wie Quarzkörner. Zwischen den Sandkörnern und allfällig vorhandenen Tonpellets liegt die Matrix. Besonders in den aus Mergeln und Kiesschlämmen hergestellten Proben nimmt sie einen grossen Volumenanteil des gehärteten Körpers ein. Da sie der «Träger» der interpartikulären Poren ist, besteht sie zu einem grossen

Teil aus submikroskopischen Hohlräumen, welche durch neugebildete Phasen begrenzt sind. Diese mehr oder weniger homogene Verteilung von Festkörper und fluoreszierendem Hohlraum geben der Matrix bei Fluoreszenzbeobachtung eine charakteristische, blaugrüne Färbung. Eine sehr ähnliche Farbe zeigen Betondünnschliffe mit hoher, homogen verteilter Zementsteinkapillarität (WILK & DOBROLUBOV, 1981).

Die bezüglich Mineral- und Korngrössenverteilung unterschiedliche Zusammensetzung des Rohmaterials (Mergel, Kiesschlamm, Sandstein, fluvioglazialer Sand) zeigt sich im Gefüge der gehärteten Körper. Zudem manifestiert sich in fast allen Proben die Art der Formgebung. Die gegossenen Proben erscheinen allgemeinen weniger dicht als die verpressten. Die Matrix ist dabei lichter. Dies ist im einfach polarisierten Licht wie auch bei der Fluoreszenzbeobachtung durch hellere Farben zu erkennen. Zudem sind in den gegossenen Proben die mittleren Abstände zwischen den Komponenten grösser.

Die Proben aus feinkörnigem Material sind Körper, die aus tonigen Mergeln und aus einem Teil der Kiesschlämme gefertigt wurden. Vor allem die gegossenen Probekörper zeigen im Dünnschliff ein relativ einfaches Gefüge. In der lichten Matrix sind Tonpellets und z.T. kleinere Sandkörner homogen verteilt. Die einzigen grossen Poren sind kugelige Luftporen. Sonst ist in der Matrix im Normalfall keine Gefügestörung zu beobachten. Als Beispiel für diesen Typ zeigt eine Dünnschliffaufnahme (Abb. 1) der Probe TMG7 die charakteristischen Merkmale. Ein gleiches Gefüge weist die Probe 14G auf. Auch die gegossenen Körper der sehr karbonatreichen Mergel 39A und 39B können zu dieser Gruppe gezählt werden. Die in diesen Proben auftretenden Mikrorisse erniedrigen die mechanische Festigkeit stark (vgl. Abb. 2). Ein sehr ähnliches Gefüge haben auch die Proben 7G (Mergel) und TMG43 (Kiesschlamm).

Die in den Tonpellets vorhandene Porosität ist viel kleiner als jene der Matrix. In einem Teil der Proben ist bei den Tonpellets ein konzentrischer Aufbau zu erkennen (vgl. Abb. 1, 2, 3). In der äussersten Schale deutet eine bräunlich-rote Färbung auf eine Oxidation des Eisens hin. In der zweiten Schale, die sich durch eine eher grünlichgraue Färbung auszeichnet, ist das Eisen vermutlich weniger oder nicht oxidiert worden. Von dieser mittleren Schale hebt sich ein dunkler Kern ab. Die genaue Ursache für diese Dunkelfärbung ist nicht bekannt. Es ist aber möglich, dass

hier eine geringere Porosität vorliegt und darum das Material im Kern dichter, d.h. weniger porös ist.

Kiesschlämme mit höherem Sandanteil (z.B. Probe TMG1) weisen weniger Pellets auf. Solche Proben zeigen ein ähnliches Gefüge wie sandige Mergel. In diesen ist die Korngrösse jedoch gröber. Ganz allgemein nehmen Körper mit einem solchen Gefüge eine Zwischenstellung zwischen den aus sehr feinkörnigem Material (tonige Mergel, tonreiche Kiesschlämme) und den aus grobkörnigem Rohstoff (Sandsteine, Sand) hergestellten Proben ein.

Bei den verpressten Proben kommt eine derart lückenlos geschlossene Matrix zwischen den gröberen Komponenten kaum vor. Eine Ausnahme bildet die Probe 14P (Abb. 3). Sie weist ein fast ideales Gefüge auf. Verdichtungs-poren sind in den Proben aus feinkörnigem Rohmaterial selten zu beobachten. Etwas häufiger kommen sie, allerdings sehr fein, in den Proben TMP7 und TMP1 vor. Wiederum zeigt die letztgenannte Probe ein sehr ähnliches Gefüge wie die Körper aus sandigen Mergeln. Wie in Abbildung 6 deutlich zu sehen ist, enthält die durch Verpressen hergestellte Probe TMP43 viele, relativ grosse Verdichtungs-poren. Ein sehr ähnliches Gefüge ist auch in der Probe 56P beobachtet worden. Solche Poren wirken sich nachteilig auf die Festigkeit der Probekörper aus.

Die aus feinkörnigem Rohmaterial gefertigten Probekörper heben sich deutlich von den aus Molassesandstein hergestellten Körpern und von den Kalksandsteinen ab. Die Korngrösse der groben Komponenten hat einen grossen Einfluss auf andere Gefügeelemente. In diesen Proben nimmt die Neubildungsmatrix nur einen kleinen Volumenanteil des Körpers ein. Den grössten Anteil machen die Sandkörner aus. Dies zeigt sich auch im höheren Raumgewicht dieser Proben (vgl. Tabelle 2).

Abbildung 4 zeigt das Gefüge eines industriell hergestellten Kalksandsteins. Ein ähnliches Gefüge wurde auch in der aus sandigem Mergel gefertigten Probe 2BP beobachtet (Abb 5). Unterschiede bestehen darin, dass im Kalksandstein viel gröbere Sandkörner vorkommen, welche die Funktion eines Zuschlags haben. Zudem scheint die Matrix dichter zu sein. Bedingt durch nicht optimale Verdichtung kann es zu vereinzelt grösseren Poren kommen, die aber nicht miteinander zu einem System verbunden sind, wie es zum Beispiel Probe TMP43 (Abb. 6) zeigt.

Im Gegensatz zum industriellen Kalksandstein, wo ein breites Spektrum bezüglich der Korngrösse vorliegt (0.02–4 mm), zeigen die Körper aus Molassesandstein eine kleine Verteilung (0.05–0.2 mm). Ziel der Untersuchungen von ZGRAGGEN (1980) war es, die Möglichkeit zu prüfen, inwiefern Kunstsandsteine nach dem hydrothermalen Härtungsverfahren hergestellt werden können. Bei guten Eigenschaften könnten diese als Ersatz für natürliche Sandsteinblöcke in bestehenden Bauten eingesetzt werden. Aus diesem Grund wurden die als Rohstoff verwendeten Molassesandsteine nur soweit gemahlen, dass die ursprüngliche Korngrösse beibehalten wurde. Bedingt durch die

ziemlich einheitliche Korngrösse bildet sich ein charakteristisches Gefüge aus. Weil hier eine geringe Variation der Korngrösse vorliegt und zudem die Körner, verglichen mit dem Rohmaterial des Kalksandsteins, besser gerundet sind, gibt es Stellen, die wenig oder überhaupt nicht mit Matrix gefüllt sind. Bei feinkörnigerem Rohstoff, wie z.B. PZ21 (Korngrösse ca. 0.15 mm), finden sich vor allem in den verpressten Proben solche Verdichtungs-poren (Abb. 7). In den gegossenen Proben ist auch hier grösstenteils eine durchgehende Matrix ausgebildet (Abb. 8). Allerdings erscheint sie nie so homogen, wie bei den gegossenen Körpern aus Mergel oder Kiesschlamm.

Je grobkörniger das Rohmaterial ist, desto häufiger und grösser sind in den verpressten Körpern die Verdichtungs-poren. Einen Extremfall stellen die Proben PZ36P und PZ36G (Abb. 9 und 10) dar. Hier kommen sogar in der gegossenen Probe PZ36G Verdichtungs-poren vor, die sonst nur für die verpressten Proben typisch sind. Bei allen Proben ausser PZ36 ist das Raumgewicht der verpressten Körper höher als jenes der gegossenen. Der Unterschied liegt bei den aus feinkörnigem Rohmaterial hergestellten Proben bei 0.15–0.4 g/cm³. Bei den Proben aus Sandstein beträgt der Unterschied höchstens 0.08 g/cm³ (vgl. Tabelle 2). In Probe PZ36 ist die Korngrössenverteilung aber so ungünstig, dass bei der Formgebung durch Giessen ein dichteres Gefüge erreicht wurde als durch Verpressen.

4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Dünnschliffmikroskopie

- Probekörper aus feinkörnigem Rohmaterial, die in Formen gegossen werden, zeigen eine lichte, homogene Neubildungsmatrix, in der gleichmässig verteilt Sandkörner oder Tonpellets eingelagert sind. Als grosse Poren treten nur kugelige Luftporen auf.
- In den verpressten Körpern aus feinkörnigem wie auch aus grobem Material sind Verdichtungs-poren zu beobachten. In feinkörnigem Material, das nach dem Aktivieren sehr fein gemahlen wurde, treten sie nur selten auf. Der Grund für ihre Bildung dürfte im geringen Wassergehalt dieser Proben liegen. Auch die weniger homogen ausgebildete Neubildungsmatrix ist darauf zurückzuführen.
- Industriell hergestellte Kalksandsteine haben im Ausgangsmaterial eine grosse Variationsbreite der Korngrösse. Dadurch entstehen kaum Verdichtungs-poren zwischen den groben Komponenten. Ihr Gefüge gleicht im Dünnschliff stark jenem der Körper aus sandigen Mergeln und Kiesschlämmen.
- Aus Molassesandstein hergestellte Körper lassen sich wegen der Kornform und der geringen Variationsbreite der Korngrösse schlecht verdichten. Es entstehen viele Hohlräume, die wenig oder überhaupt nicht von Bindemasse erfüllt werden. Je grösser die mittlere Korngrösse ist, desto mehr Verdichtungs-poren bilden sich. In Extremfällen können sie sogar in gegossenen Probekörpern auftreten.

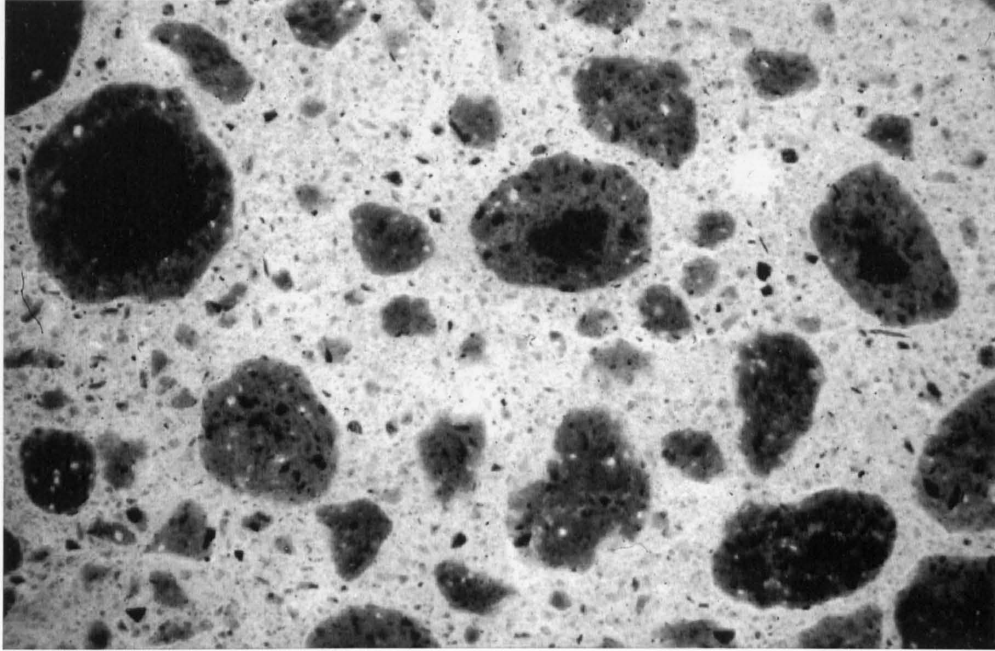


Abb. 1: Gegossene Probe TMG7: In einer homogenen, sehr lichten Matrix liegen grössere und kleinere Tonpellets sowie Bruchstücke davon. Teilweise weisen sie einen hellen Saum auf. (untere Bildkante entspricht 2.7 mm).

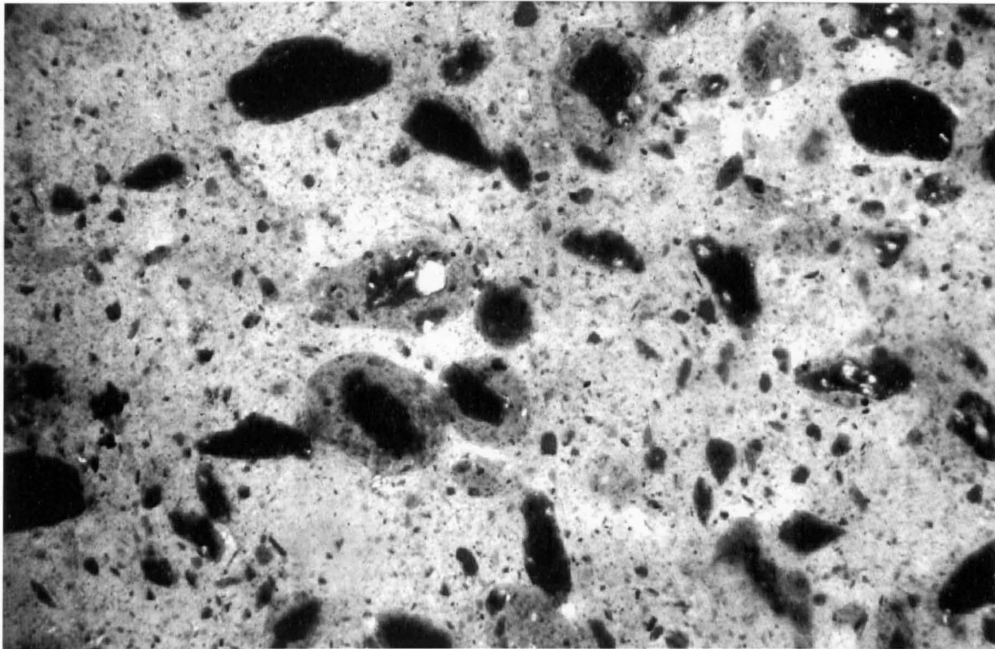


Abb. 2: Gegossene Probe 14G: Das Gefüge gleicht stark demjenigen von Probe TMG 7 (Abb. 1). In dieser Probe treten häufig Mikrorisse auf. (untere Bildkante entspricht 2.7 mm).

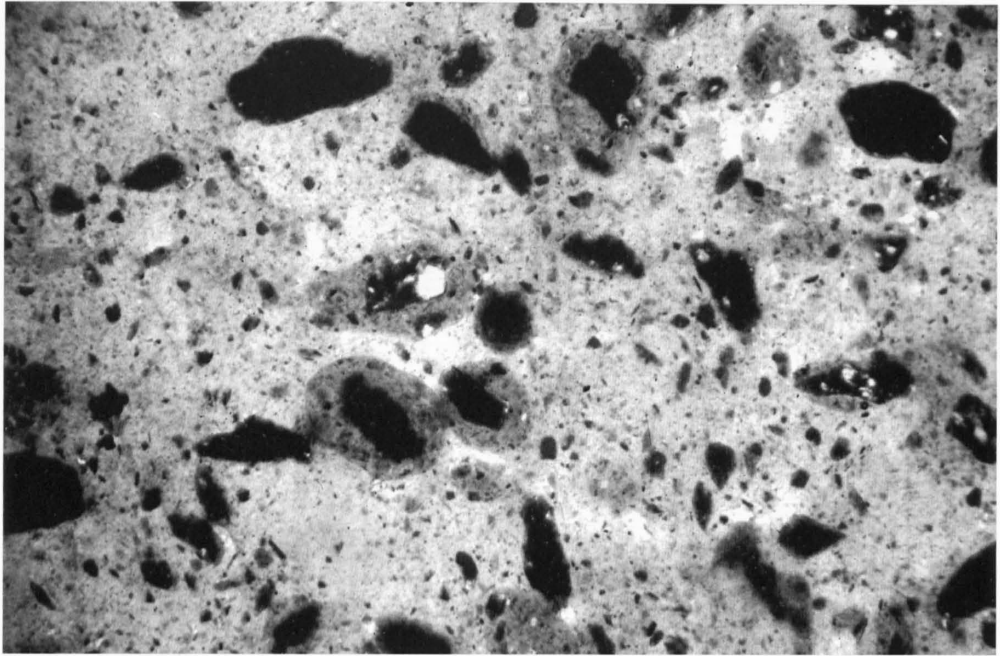


Abb. 3: *Verpresste Probe 14P: Diese Probe zeigt ein sehr dichtes Gefüge. (untere Bildkante entspricht 2.7 mm).*

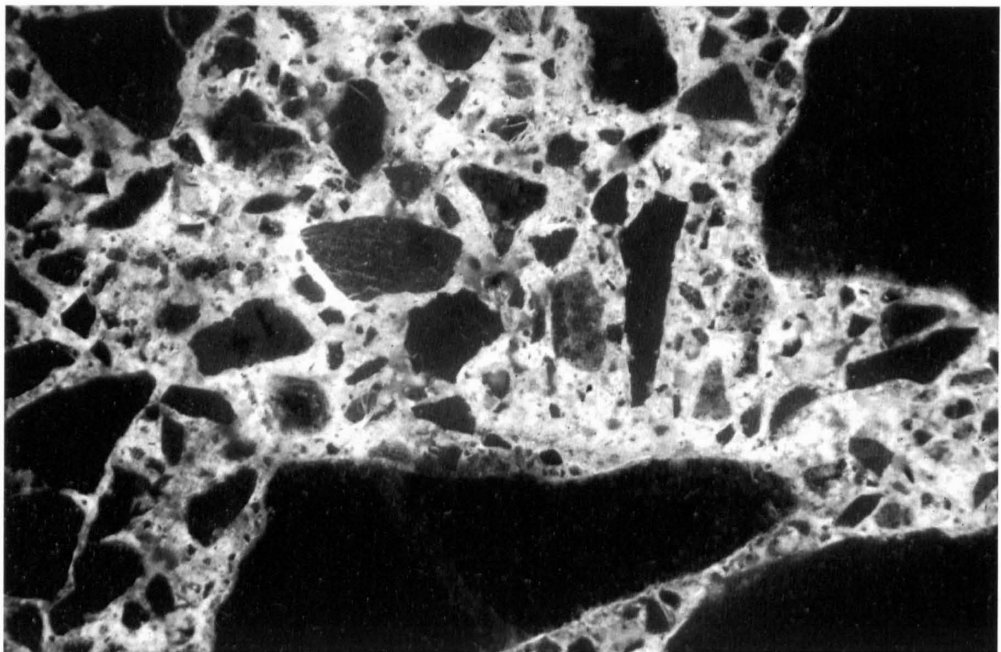


Abb. 4: *Industriell hergestellter Kalksandstein KS90: Verdichtungsporen sind nicht häufig. Im Mikroskop ist deutlich erkennbar, dass es sich bei den meisten gelben Stellen nicht um Hohlräume handelt. Sie sind vielmehr mit hochporöser Matrix gefüllt. (untere Bildkante entspricht 2.7 mm).*

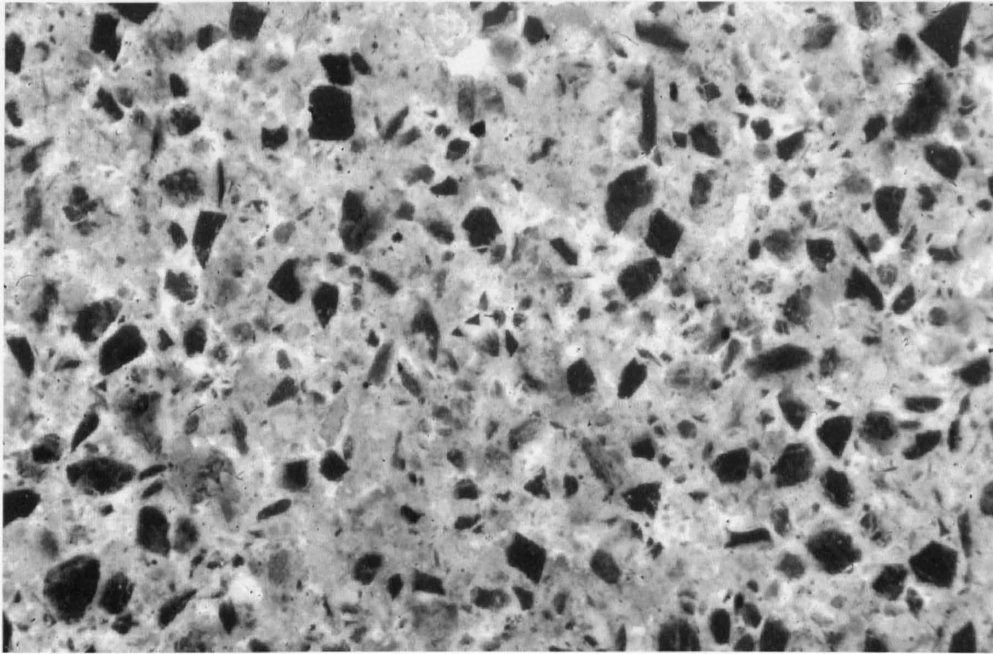


Abb. 5: Verpresste Probe 2BP: Dieser Probekörper aus sandigem Mergel weist ein ähnliches Gefüge wie der Kalksandstein auf. (untere Bildkante entspricht 2.7 mm).

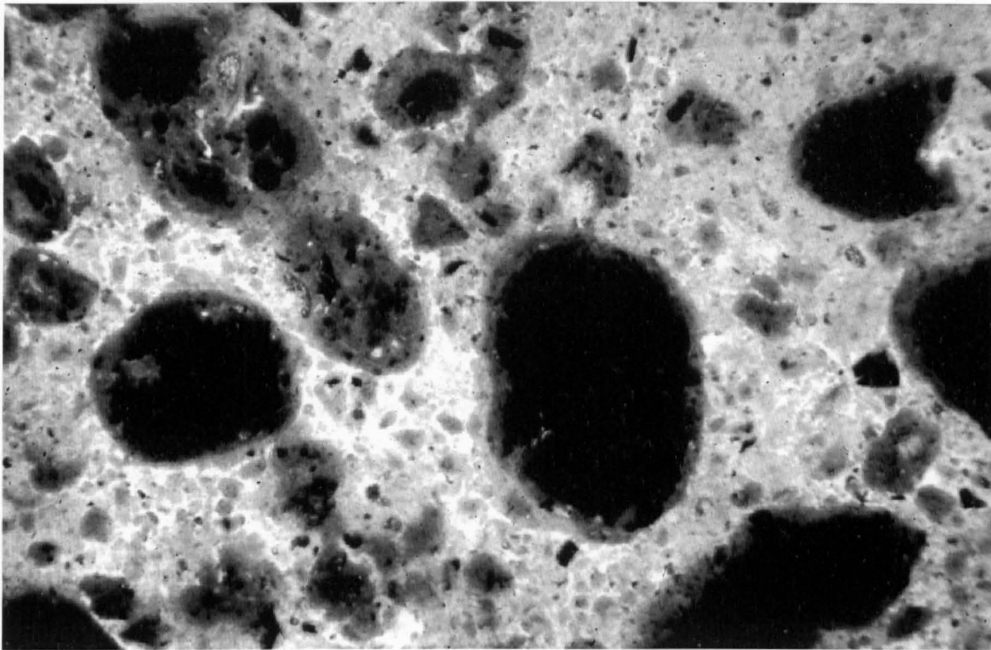


Abb. 6: Verpresste Probe TMP43: Bei der Formgebung wurde diese Probe nicht genügend verdichtet. Dadurch entstanden viele Verdichtungs-poren, welche nicht mit Binde-masse gefüllt sind. (untere Bildkante entspricht 2.7 mm).

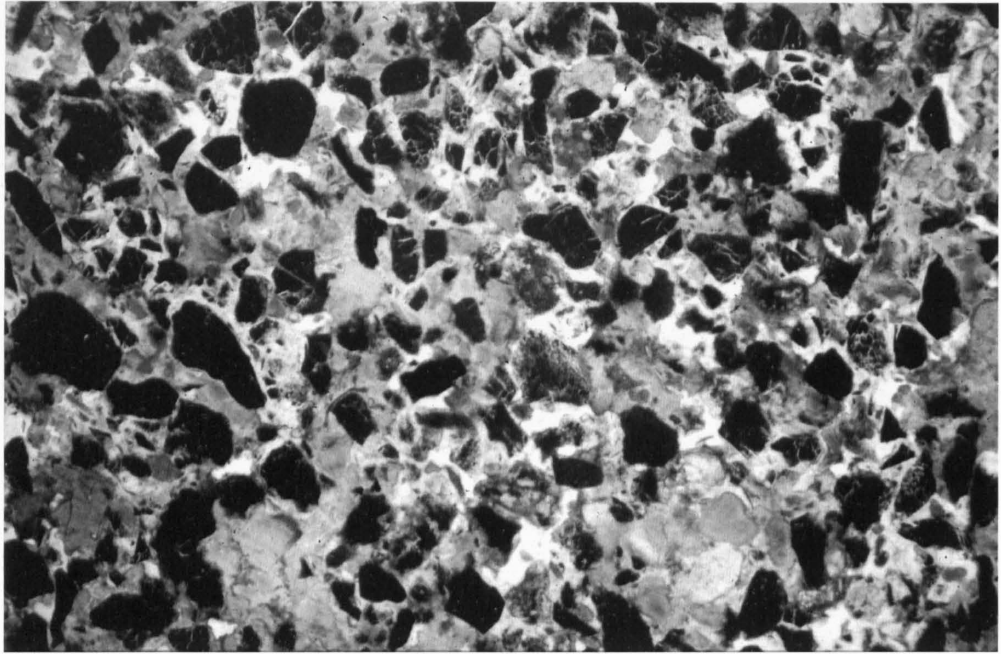


Abb. 7: *Verpresste Probe PZ21P: In diesem Körper aus feinkörnigem Molassesandstein bildete sich eine Vielzahl kleiner Verdichtungs-poren. (untere Bildkante entspricht 2.7 mm).*

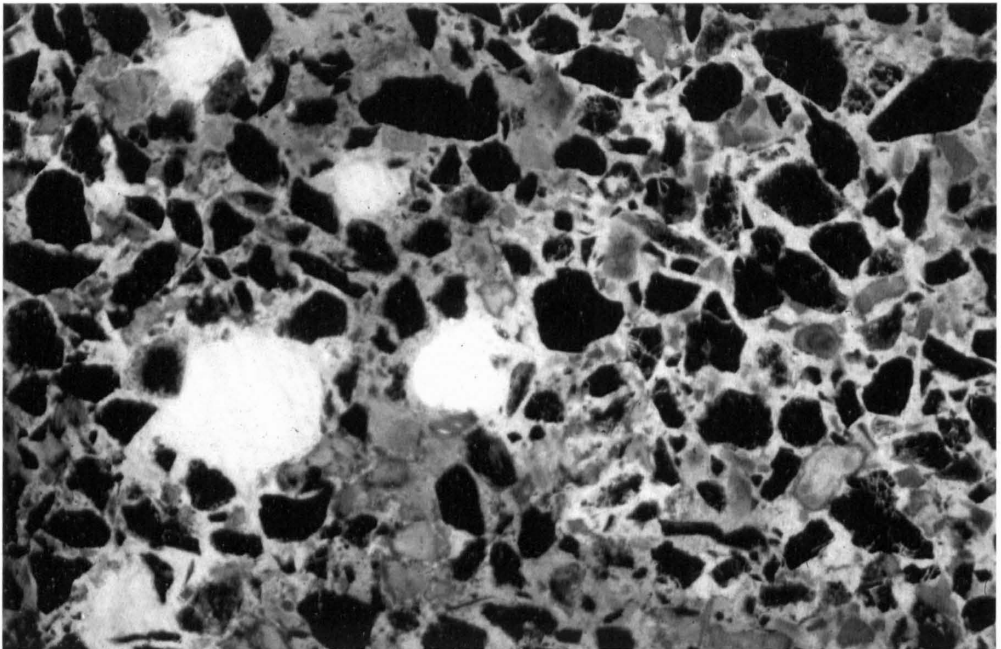


Abb. 8: *Gegossene Probe PZ21G: Bei den grossen Poren handelt es sich um Luftporen. Wie beim Kalksandstein sind die meisten der unförmigen, hellen Stellen mit hochporöser Matrix gefüllt. (untere Bildkante entspricht 2.7 mm).*

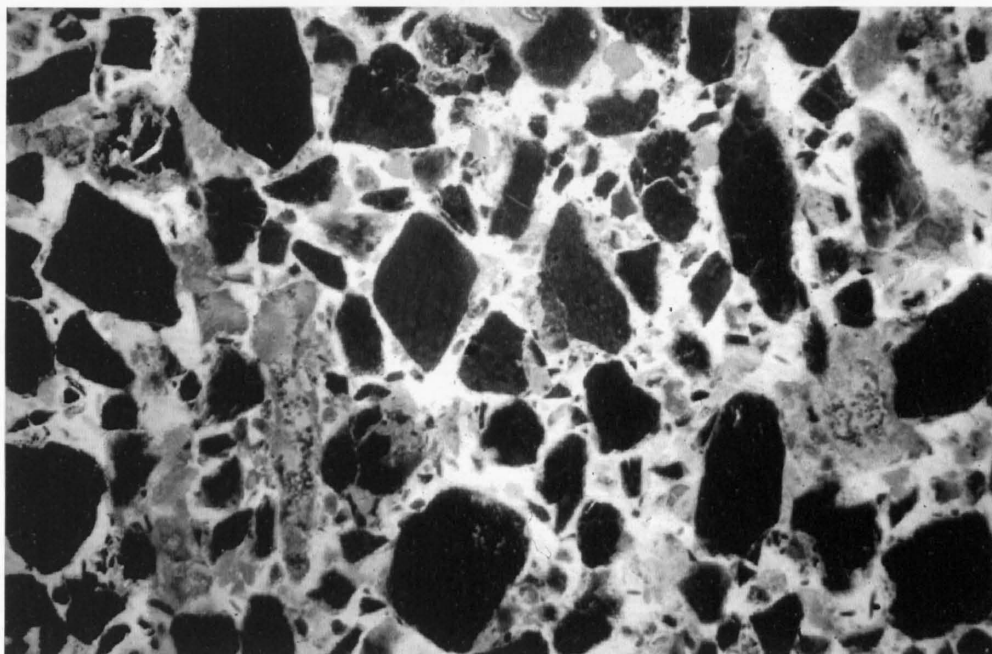


Abb. 9: *Verpresste Probe PZ36P: Mangels kleiner Komponenten können solche Rohstoffe nicht genügend verdichtet werden. Es entstehen viele grosse Verdichtungs-poren. (untere Bildkante entspricht 2.7 mm).*

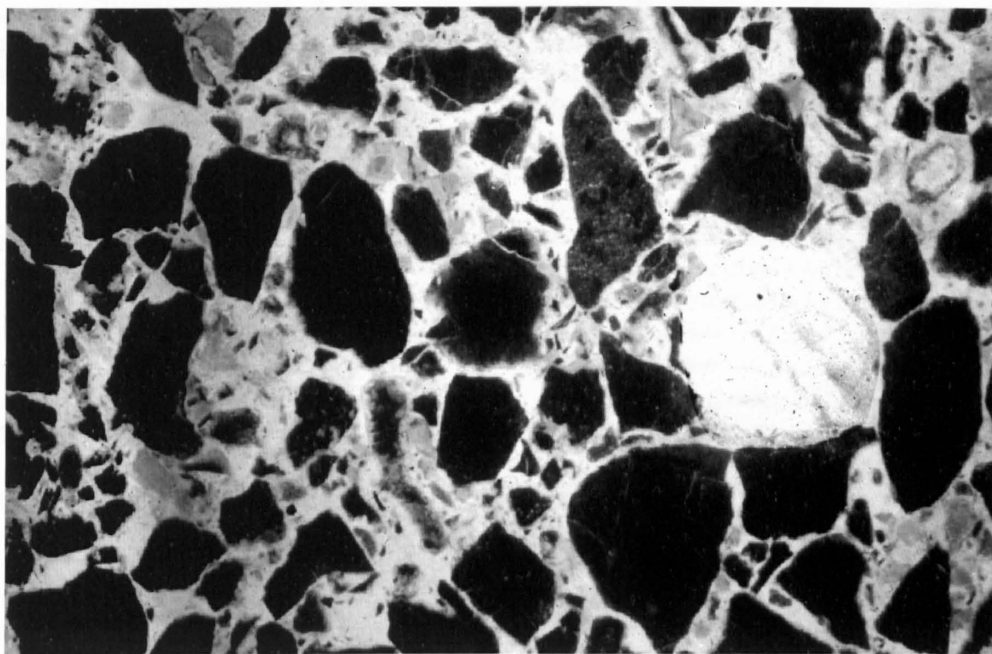


Abb. 10: *Gegossene Probe PZ36G: Bei diesem Rohmaterial wurde durch Giessen eine grössere Verdichtung erreicht als durch Verpressen. Trotzdem sind neben Luftporen auch Verdichtungs-poren zu beobachten. (untere Bildkante entspricht 2.7 mm).*

5 GEFÜGEUNTERSUCHUNG MIT DEM RASTER-ELEKTRONENMIKROSKOP

5.1 Problemstellung

Gefügeuntersuchungen von Gesteinen erfolgen in erster Linie mit dem Polarisationsmikroskop. Bei hydrothermalgehärteten Körpern ist es jedoch nicht möglich, alle Gefügeelemente damit zu erfassen. Neugebildete CSH-Phasen sind zu feinkörnig, um im Dünnschliff beobachtet werden zu können. Das gleiche gilt für den interpartikulären Porenraum. Diese für hydrothermalgehärtete Werkstoffe charakteristischen Gefügekomponenten sind massgebend für die mechanische Festigkeit, für die kapillare Wasseraufnahme, für die Wärmedämmung und ähnliche, materialspezifische Eigenschaften. Eine direkte Untersuchung des Mikrobereichs kann mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) vorgenommen werden.

In der Literatur finden sich verschiedene REM-Untersuchungen an Präparaten von hydrothermalgehärteten Baustoffen (z.B. SCHIMMEL, 1969; SCHWIETE & REHFELD, 1969; LACH 1978; ZGRAGGEN & PETERS, 1980, PRIM & WITTMANN, 1983). Alle diese Gefügeuntersuchungen wurden jedoch an gebrochenen Oberflächen vorgenommen. Der Bruch erfolgt meist entlang einer spezifischen Schwachstelle. Das dabei beobachtete Gefüge zeigt nur selten die oft auch im Mikrobereich heterogen ausgebildete Struktur. Um einen repräsentativen Einblick in das Mikrogefüge zu erhalten, ist es notwendig, dieses an geschnittenen und polierten Oberflächen zu beobachten.

5.2 Herstellung der REM-Präparate

Aus der Arbeit von MEYER et al. (1984) war bekannt, dass die zu untersuchenden Proben vor dem Schleifen und Polieren mit Wachs getränkt werden müssen, da sich sonst der Abrieb in den Poren festsetzt und auch mit Ultraschallreinigung nicht vollständig zu entfernen ist. In den Proben der vorliegenden Arbeit war aufgrund der Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie mit wesentlich kleineren Poren als in grobkeramischen Scherben zu rechnen. Aus diesem Grund war für die Herstellung der Präparate ein besonderes Verfahren entwickelt worden. Es ist im Anhang A detailliert beschrieben.

Erst bei der Niederschrift dieser Arbeit fand sich in der Literatur eine ähnliche Methode zum Imprägnieren von Beton (SOMMER, 1975). Um den Gehalt an Luftporen erfassen zu können, werden diese vorgängig verfüllt, um sie von Schleifmittel frei zu halten. Dazu werden gemäss der ASTM

DESIGNATION C 457-71 (1971) die Proben mit Karnaubawachs getränkt, welches anschliessend mit heissem Xylol herausgelöst wird.

5.3 Gefügebeobachtungen an polierten Oberflächen

5.3.1 Allgemeines

Aufnahmen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit gemacht wurden, sind bis heute (1986) an ähnlichen Werkstoffen nicht bekannt. MEYER et al. (1984) führten Gefügeuntersuchungen an grobkeramischen Produkten durch. Die von ihnen und die in der vorliegenden Arbeit angewandte Technik ist grundsätzlich die gleiche. Die Porengrösse der jeweils untersuchten Materialien ist allerdings sehr verschieden. Wie aus einem Vergleich der mittels Quecksilberporosimetrie ermittelten Porenhäufigkeitsverteilung hervorgeht, ist der Porenradius der Kapillarporen in grobkeramischen Produkten 10–15 mal grösser als derjenige der interpartikulären Poren in hydrothermalgehärteten Erzeugnissen. Aus diesem Grund konnten viele der von MEYER et al. gemachten Erfahrungen nicht auf die vorliegende Problematik übertragen werden.

Im folgenden werden die bei den REM-Aufnahmen gemachten Beobachtungen beschrieben. Dabei ist es unumgänglich, auf eine grosse Anzahl Aufnahmen zu verweisen, in welchen unterschiedliche Gefügemerkmale zu erkennen sind. Ähnlich wie im Kapitel über Gefügeuntersuchungen an Dünnschliffen wird an ausgewählten, repräsentativen Aufnahmen das Gefüge mehrerer, ähnlicher Proben aufgezeigt. Um die Verbindung zu den Beobachtungen im Dünnschliff machen zu können, wird zuerst eine Aufnahme geringer Vergrösserung gegeben. In den meisten Fällen entspricht sie einer Vergrösserung von ca. 340 x (oder 680 x). Sie zeigt einen Teil der Präparatoberfläche mit Gefügekomponenten, wie sie im Dünnschliff zu erkennen sind. Eine mittlere Aufnahme (meist ca. 1'320 x) gibt einen Überblick über das eigentliche Mikrogefüge. In vielen Proben sind Interpartikulärporen bei geringerer Vergrösserung gar nicht erkennbar. In einer dritten Aufnahme (ca. 5'300 x oder 10'600 x) sind Form und Grösse von neugebildeten Phasen und interpartikulären Poren gut zu erkennen. Auch die Art der Verwachsung kann hier beobachtet werden.

Die grosse Streuung der Korngrösse (Sand-/Kieskörner bis hinunter zu Neubildungen) verunmöglicht ein quantitatives

Extrapolieren der mit der grössten Vergrösserung gemachten Beobachtung auf das gesamte Mikrogefüge, wie es MEYER et al. (1984) bei grobkeramischen Produkten vornehmen konnten. Zudem liegt der Durchmesser der interpartikulären Poren vieler Proben in der gleichen Grössenordnung wie die Korngrösse der neugebildeten CSH-Phasen. Dies bedeutet, dass trotz sorgfältigster Präparation von Proben mit feinkörniger Neubildungsmatrix bei starker Vergrösserung kein kontrastreiches Bild gemacht werden kann, welches den Porenraum schwarz und das Festkörperskelett weiss darstellt. Der Versuch, das Mikrogefüge mit Backscatterelektronenstreuung zu erfassen, brachte keine wesentlich besseren Resultate. Somit bleibt die Gefügebeschreibung in den hydrothermalgehärteten Produkten auf phänomenologisch erkennbare Unterschiede beschränkt. Diese sind in den aus unterschiedlichen Rohmaterialien und durch verschiedene Formgebung angefertigten Proben zum Teil sehr deutlich erkennbar.

5.3.2 Detailbeschreibung

Schon die Dünnschliffuntersuchungen zeigten, dass die gegossenen Proben, welche aus sehr feinkörnigem Rohmaterial hergestellt wurden, ein einfaches Gefüge aufweisen. Die REM-Aufnahmen bestätigten die gemachten Beobachtungen.

Wie die Übersichtsaufnahme von TMG43 zeigt (Abb. 11), liegen Tonpellets und kugelige Luftporen homogen verteilt in einer Matrix. Erst bei der mittleren Vergrösserung (Abb. 12) lässt sich die Matrix in ein Feststoffskelett aus neugebildeten Bindemittelphasen und interpartikulären Poren auflösen. Diese Porosität ist homogen in der Matrix verteilt. Die Tonpellets (unterer Bildrand von Abb. 12) zeigen eine viel geringere Porosität. In der grössten Vergrösserung ist die Form der neugebildeten CSH-Phasen zu erkennen. Es handelt sich um relativ kurze, zu plattiger Form neigende Kristalle von ca. 0.5–1 μm Länge. Zum Teil zeigen sie eher ein rundes, krümeliges Aussehen. Die Form der Poren wird durch die begrenzenden Bindemittelphasen geprägt. Dadurch weisen auch die Poren eher längliche Formen auf. Der aus Abbildung 13 abschätzbare häufigste Porenradius (entspricht der halben Breite bei länglichen Poren) liegt etwa bei 0.1 μm . In dieser Probe konnten kleinere, jedoch keine grösseren Poren beobachtet werden, was mit den Ergebnissen der Quecksilberporosimetrie übereinstimmt.

Das verpresste Äquivalent, Probe TMP43, weist Verdichtungsporen auf, wie sie schon im Dünnschliff beobachtet worden sind. Sie liegen am Rand von Tonpellets. In den relativ grossen Verdichtungsporen konnten Bindemittelkristalle ungehindert wachsen. Verglichen mit TMG43 ist in der verpressten Probe die Form und die Grösse der Poren weniger gleichmässig ausgebildet. In TMP43 scheint die Struktur dichter. Es treten eher krümelige, weniger plattige Kristalle auf. Auch wenn es in der verpressten Probe vereinzelte grössere Poren gibt, liegt doch der Durchmesser der meisten Poren unter jenem der gegossenen Probe. Dies bestätigt die Unterschiede in der Porenverteilung, wie

sie mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie festgestellt wurden.

Bei der gegossenen Probe aus karbonatreichem Mergel 39AG ist ein sehr ähnliches Gefüge wie in TMG43 zu beobachten (Abb. 14–16). In einer hochporösen Matrix liegen Tonpellets (Abb. 14). Meist ist zwischen den Pellets, welche nur eine geringe Porosität aufweisen, und der Matrix eine Randspalte zu beobachten (Abb. 15). Wie in Abbildung 16 zu erkennen ist, fehlen plattige Formen bei den Bindemittelphasen. Sie bestehen vielmehr aus gerundeten, krümeligen Körnern, welche in Form von Aggregaten mit feinen Poren vorkommen. Dazwischen treten grössere Poren auf. Die breite Porengrössenverteilung ist die Ursache für das langegezogene Häufigkeitsmaximum im Diagramm der Quecksilberporosimetrie. Die verpresste Probe zeigt allgemein ein dichteres Gefüge. Es kommen Verdichtungsporen und, wie in der gegossenen Probe, eine Randspalte zwischen Tonpellets und Matrix vor. Die Matrix dieser Probe erscheint sehr feinkörnig. Einzelne Kristalle sind nur schlecht zu erkennen. Sie sind auch hier eher rundlich und zeigen eine Krümelform. Es kommen sowohl grössere Poren (Durchmesser: 0.5–1 μm), wie auch sehr feine Poren vor (Durchmesser: 0.1 μm). Die Auswertung der Quecksilberporosimetrie ergab für diese Probe eine bimodale Porengrössenverteilung.

Ein weiteres Beispiel für das Gefüge von Körpern aus feinkörnigem Rohmaterial sind die Proben aus Kiesschlamm Nr. 7. REM-Aufnahmen von Proben aus einem verpressten Körper finden sich in den Abbildungen 17 bis 19. Sandkörner und Tonpellets sind gleichmässig in der Matrix verteilt. In der verpressten Probe ist die Porenform und -grösse auch hier weniger einheitlich ausgebildet als im gegossenen Äquivalent. Die Kristalle der neugebildeten Phasen weisen in der gegossenen Probe unregelmässige Formen (Krümel) auf. In der verpressten Probe kommen neben krümeligen Neubildungen auch plattige Formen vor. Aufgrund der REM-Aufnahmen liegt der häufigste Porendurchmesser zwischen 0.05 und 0.5 μm .

Ein sehr ähnliches Gefüge findet sich auch in den Körpern aus sandigem Mergel 2BG und 2BP. Im Unterschied zu TMG7 sind auch in der gegossenen Probe 2BG plättchenförmige Neubildungen zu beobachten. Allerdings sind sie viel feiner und weniger kräftig als in der verpressten Probe 2BP.

Die Ausbildung von eher plattenförmigen Bindemittelphasen scheint ein typisches Merkmal für sandiges Ausgangsmaterial zu sein. Wie in den Aufnahmen von Körpern aus Molassesandstein oder von einem industriell hergestellten Kalksandstein zu erkennen ist, herrscht diese Form der Bindemittelphasen vor.

Die Abbildungen 20 bis 22 zeigen in Aufnahmen der Probe PZ21P das typische Gefüge eines Körpers aus Molassesandstein. In der kleinsten Vergrösserung (Abb. 20) sind die gröberen Gefügekomponenten zu erkennen. Es sind

Sandkörner, Verdichtungsporen und die Matrix. In der mittleren wie in der grössten Vergrösserung ist die Randspalte um ein Quarzkorn und die heterogene Porengrösse zu beobachten. Wie auch die Aufnahmen anderer Proben zeigten, sind die Verwachsungen der Bindemittelphasen unmittelbar am Quarzkorn, respektive an der Randspalte sehr dicht. Dadurch sind die interpartikulären Poren sehr klein. Mit zunehmender Distanz vom Quarzkorn weg nimmt die Grösse der Tobermoritlatten zu und die Verwachsungsdichte ab. Diese Form der Neubildungen und die Art der gegenseitigen, intensiven Verwachsung führt zu einer Neubildungsmatrix mit Zellenstruktur.

Wenn die Sandkörner nicht genügend dicht zusammengepackt werden, beispielsweise bedingt durch eine ungünstige Korngrössenverteilung, entstehen viele, relativ grosse Verdichtungsporen. Ab einer gewissen Grösse können diese Verdichtungsporen nicht mehr «zuwachsen». Dann wird der Hohlraum nur sehr locker von einigen wenigen, dafür umso grösseren Tobermoritkristallen gefüllt. Die Verwachsungen sind an diesen Stellen wenig dicht. Dadurch bleibt der Kornzusammenhang relativ lose und die Festigkeit gering. Diese Erscheinungen zeigt die Probe PZ36P (Abb. 23–25). In Abbildung 23 wurde eine sehr geringe Vergrösserung gewählt, um einen Überblick über die groben Gefügeelemente zu geben. Hier wird deutlich, wie lose gebunden die einzelnen Sandkörner in dieser Probe sind. Diese Beobachtung deckt sich völlig mit jener am Dünnschliff. Nur ein Teil des Raumes zwischen den Sandkörnern ist mit einer Tobermoritmatrix gefüllt. Wie in Abbildung 24 zu erkennen ist, sind die Tobermoritkristalle nahe bei den Quarzkörnern dicht verwachsen. Weiter entfernt werden die Verwachsungen immer seltener und das Gefüge damit gröber. Die gesamte Bindemasse liegt in Form von Latten oder Platten vor. Eine krümelige, unregelmässig geformte Ausbildung, wie sie in den aus feinkörnigem Rohmaterial hergestellten Körpern beobachtet worden ist, findet sich in diesen Proben nicht.

Zu Vergleichszwecken wurde das Mikrogefüge von zwei industriell hergestellten Produkten untersucht. Die Abbildungen 26 bis 28 zeigen das Gefüge eines Kalksandsteins. Die Übersichtsaufnahme (Abb. 26) zeigt nie so grosse Poren wie die Probe PZ36P. Stellenweise ist die Matrix recht grob und zeigt eine Zellenstruktur, wie sie auch in den Körpern aus Sandstein zu beobachten ist. An anderen Stellen scheint sie sehr dicht und gleicht eher den Proben aus feinkörnigem Material. In den Partien, wo die Zellenstruktur vorherrscht, sind die plattenförmigen Bindemittelphasen intensiv miteinander verwachsen. Die interpartikulären Porenräume weisen einen Durchmesser von ca. 0.2–1 µm auf. Aufgrund der Porengrössenverteilung wären viel kleinere Poren zu erwarten gewesen. Diese Diskrepanz wurde auch bei verschiedenen Proben aus Molassesandstein beobachtet, jedoch kaum oder viel weniger bei Körpern aus feinkörnigem Rohmaterial. Dies kann damit erklärt werden, dass in Proben mit einer hauptsächlich zellenförmig strukturierten Matrix grosse interpartikuläre Poren zwischen den Bindemittelkristallen entstehen. Die platten-

förmigen Tobermorite bilden dabei ein so dicht verwachsenes Gefüge, dass diese Poren nur über kleine Öffnungen zugänglich sind. Die Daten des Vakuumwassersättigungsverfahren zeigen, dass diese Poren kommunizierend sind. Bei der Messung der Porengrössenverteilung mit dem Quecksilberporosimeter werden diese Poren erst dann gefüllt, wenn der den kleinen Eingängen entsprechende Druck erreicht ist. Dadurch wird aber das Bild der Porengrössenverteilung in diesen Proben etwas verfälscht. Bei den feinkörnigen Proben mit unregelmässigen, krümeligen Bindemittelphasen sind die interpartikulären Porenräume weit weniger «abgeschottet». Wie weit in der Matrix von Kalksandstein neben dem zellenartigen Gefüge aus gut ausgebildeten CSH-Phasen noch feinkörnige, krümelige Phasen vorkommen, wie sie in den Körpern aus Mergel oder Kiesschlamm beobachtet werden, kann nicht eindeutig gesagt werden. In Abbildung 27 und 28 sind Stellen mit feinkrümeligem Material zu sehen. Ob es sich um Bindemittelphasen handelt, ist ungewiss. In Abbildung 26 sind in der Übersichtsaufnahme mehrere Stellen mit zellenartiger Matrix zu sehen. Es ist anzunehmen, dass diese Art der Ausbildung in einem Grossteil der Matrix zu finden ist.

Neben Kalksandstein wurde auch ein unverdichteter, hydrothermalgehärteter Baustoff untersucht. Zu diesem Zweck wurde ein Präparat aus Siporex hergestellt (Abb. 29–31). Wie die verschiedenen Abbildungen zeigen, besteht das Gefüge aus einer feinkörnigen, krümeligen Matrix, in der neben den materialspezifischen Luftporen grössere Quarzkörner vorkommen. Die Innenseiten der kugeligen Luftporen ist von einem Tobermoritrasen überwachsen. Unregelmässig geformte Poren werden von grösseren Tobermoritlatten siebartig in kleinere Porenräume unterteilt. Die Matrix ist dadurch im Mikrobereich heterogen zusammengesetzt. Zum Grossteil besteht sie aus locker gepackten, krümeligen Phasen, welche stellenweise durch Aggregate aus grossen Tobermoritkristallen aufgelockert werden.

5.4 Zusammenfassung der REM-Untersuchungen an polierten Oberflächen

- Gegossene Proben weisen allgemein ein einheitlicheres Mikrogefüge als die verpressten auf. Dies betrifft vor allem die Grösse der neugebildeten Phasen in der Matrix und den sich daraus ergebenden interpartikulären Porenraum. Das einfachste Gefüge findet sich in gegossenen Körpern, in deren ebenmässiger Matrix Sandkörner, Luftblasen und gegebenenfalls Tonpellets homogen verteilt sind.
- In verpressten Proben ist das Mikrogefüge viel heterogener. Bedingt durch geringeren Anmachwassergehalt entstehen Verdichtungsporen. In diesen wachsen ungehindert grössere, idiomorphe Kristalle der Bindemittelphasen. Die Matrix ist im Gegensatz zu den verpressten Proben dichter. Die Korngrösse der neugebildeten Phasen und der Porenraum sind heterogen ausgebildet.

- In Körpern aus grobkörnigem Rohstoff (Molassesandstein) ist kein Unterschied in der Ausbildung des Mikrogefüges zwischen den verpressten und den gegossenen Proben festzustellen. In beiden wird die Matrix aus gut kristallisierten, latten- oder plättchenförmigen Bindemittelphasen aufgebaut. Diese sind dreidimensional netzartig miteinander verwachsen, so dass die Matrix zellenartig strukturiert ist. In unmittelbarer Umgebung der Quarzkörner ist die Matrix besonders dicht verwachsen. Weiter davon entfernt wird das Gefüge lockerer. Wenn die Quarzkörner zu wenig dicht gepackt sind, verbleibt ein Hohlraum, der nicht mehr mit Neubildungsmatrix gefüllt wird. In diesen Hohlraum wachsen grössere Tobermoritkristalle ungehindert hinein. Die Verwachsung mit anderen Kristallen ist nicht oder nur ungenügend vorhanden. Dies wirkt sich ungünstig auf die Festigkeitseigenschaften des ganzen Körpers aus.
- In Kalksandstein, wo bei der Aufbereitung des Rohmaterials bewusst darauf geachtet wird, dass neben groben Komponenten (gebrochener Feinkies, Sand, Splitt) auch genügend Feinmaterial vorhanden ist, kann ein sehr kompaktes Gefüge beobachtet werden. Es treten nur sehr wenige Verdichtungsporen auf. Die Matrix zeigt wie in den aus Molassesandstein hergestellten Proben ein zellenartiges Gefüge. Die Bindemittelphasen scheinen aber stärker untereinander verwachsen zu sein als in den Proben aus Molassesandstein. Im dichten, verpressten Kalksandstein gibt es nur wenige Stellen, wo sich grössere Tobermoritkristalle ungehindert entwickeln können.
- Im Gasbeton finden sich nur in Luftporen und in unregelmässig geformten Poren innerhalb der Matrix grosse, idiomorph kristallisierte Bindemittelphasen. Sonst wird die Matrix aus feinkörnigen, krümeligen Phasen aufgebaut.
- Viele REM-Aufnahmen liessen erkennen, dass Quarzkörner nicht fest mit den CSH-Phasen der Matrix verbunden sind. Zwischen den Quarzkörnern und den Bindemittelphasen besteht eine Randspalte. Wie PETERS et al. (1978) zeigen konnten, geht das Silizium aus der Quarzoberfläche in Lösung und wandert zur Ca-Quelle. Nach MOOREHEAD & MCCARTNEY (1967) ist die Diffusionsrate von $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ um Grössenordnungen grösser als jene von Ca^{2+} . Die beobachtete Randspalte entsteht, weil von der Quarzoberfläche SiO_2 in Lösung geht, in Form von $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ durch die erstgebildete Schicht CSH-Phasen diffundiert, die ursprünglich direkt an der Quarzoberfläche gelegen war, und auf der calciumreichen Seite mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reagiert. Die Quarzoberfläche wird dabei im Laufe des Härtungsprozesses stetig zurückkorrodiert.

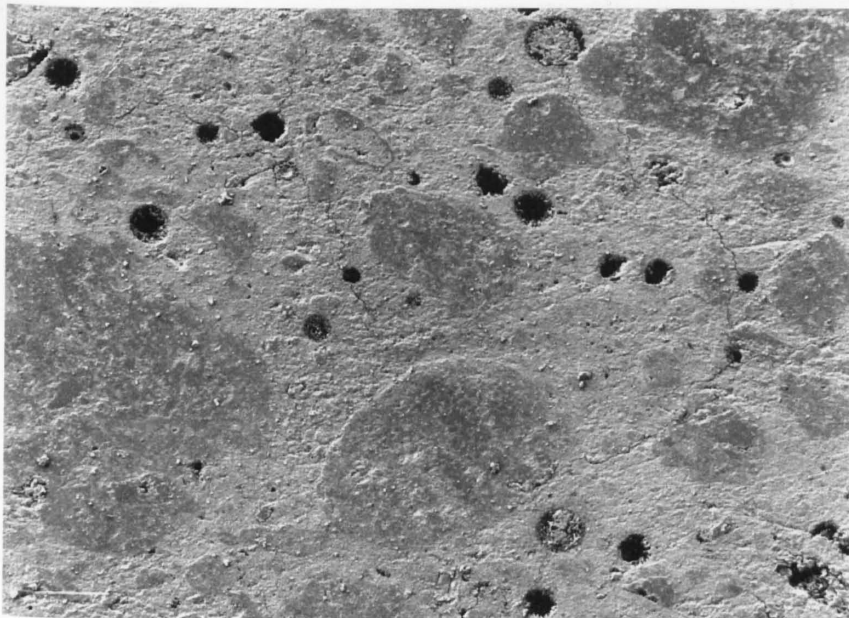


Abb. 11: REM-Aufnahme TMG43: Tonpellets und kugelige Luftporen liegen homogen verteilt in einer feinkörnigen Matrix. Vergrößerung 85x.

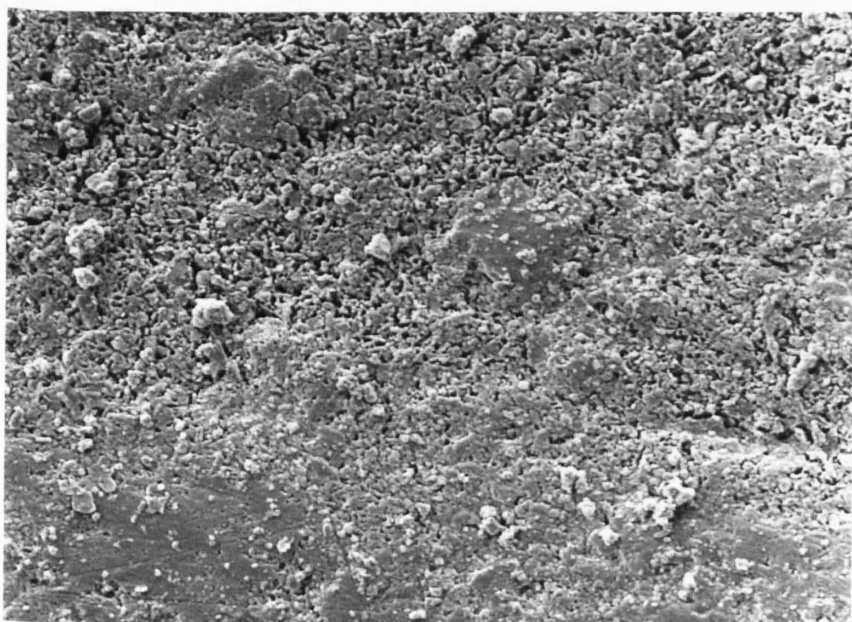


Abb. 12: REM-Aufnahme TMG43: Im unteren Teil des Bildes ist ein Tonpellet zu erkennen. Die Porosität dieser Gefügekomponente ist viel geringer als jene der Matrix. Vergrößerung 2'640x.

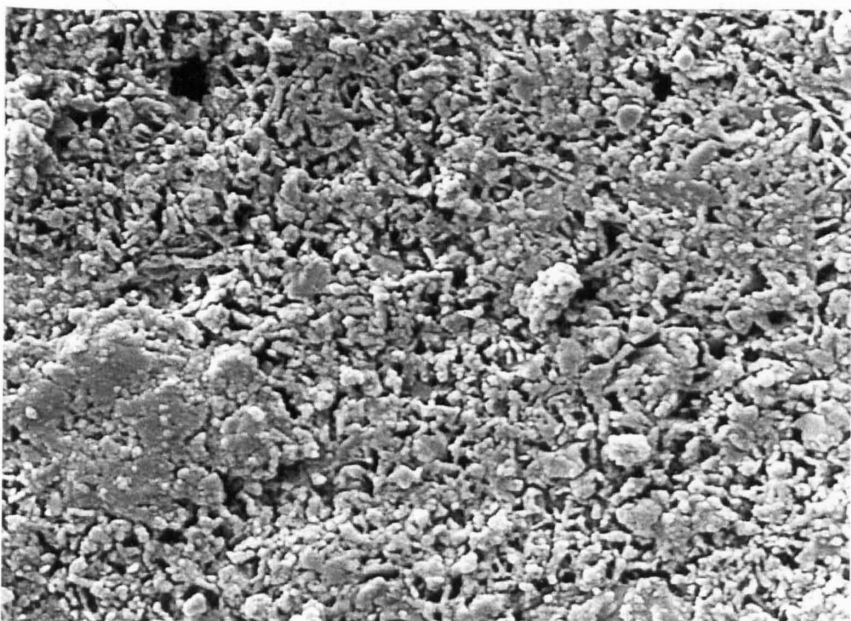


Abb. 13: REM-Aufnahme TMG43: Die Matrix besteht aus krümeligen Bindemittelphasen und unregelmäßig geformten interpartikulären Poren. Vergrößerung 5'300x.

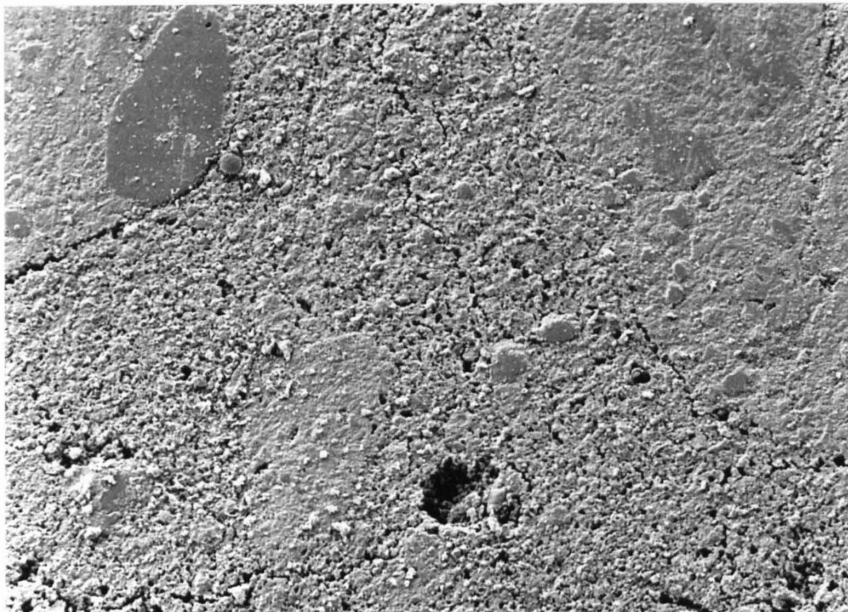


Abb. 14: REM-Aufnahme 39AG: Diese Probe gleicht stark der Probe TMG43. In einer homogen aus- gebildeten Neubildungsmatrix liegen weniger poröse Tonpel- lets gleichmässig verteilt. Ver- grösserung 340x.

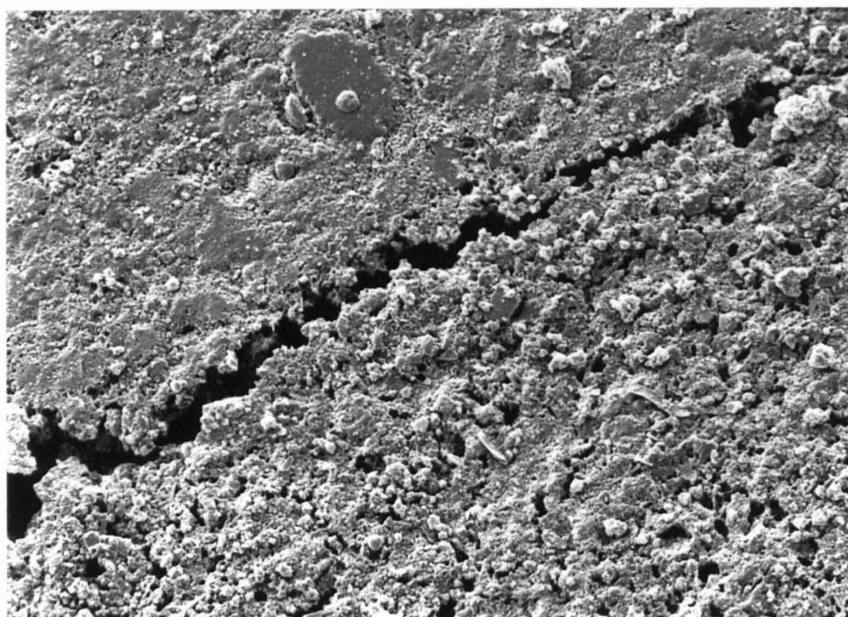


Abb. 15: REM-Aufnahme 39AG: In die- ser Probe ist der schlechte Ver- bund zwischen Matrix und Ton- pellets sehr ausgeprägt. Ver- grösserung 1'320x.

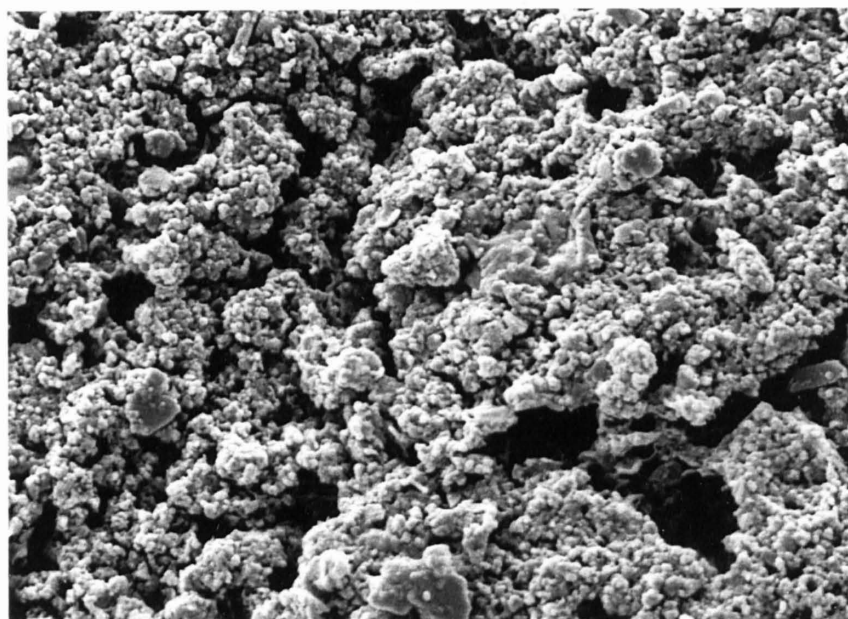


Abb. 16: REM-Aufnahme 39AG: Die Bindemittelphasen zeigen eine krümelige, unförmige Ausbil- dung. Neben sehr feinen Poren kommen auch deutlich grössere vor. Vergrösserung 5'300x.

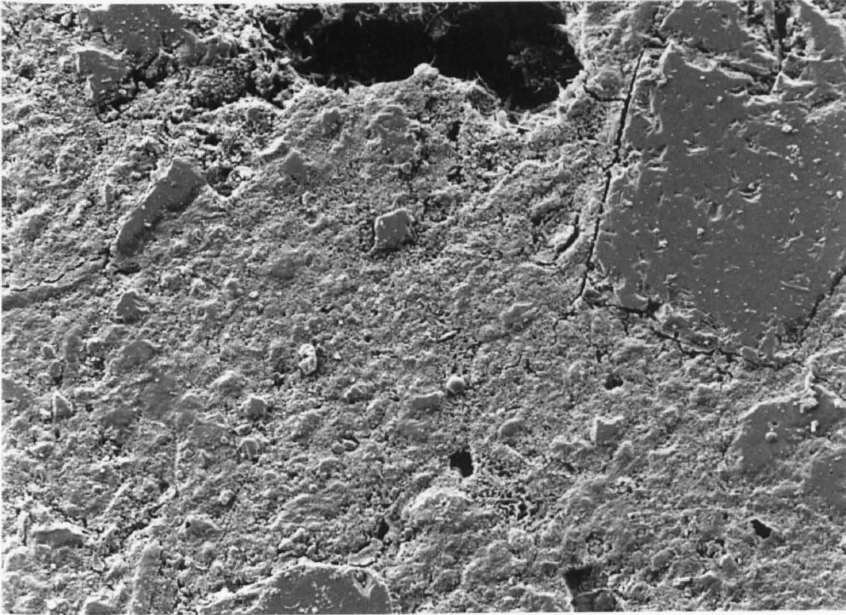


Abb. 17: REM-Aufnahme TMP7: In dieser Probe sind Verdichtungs-
poren selten. Deutlich ist die Rand-
spalte um ein Quarzkorn zu er-
kennen. Vergrößerung 680x.

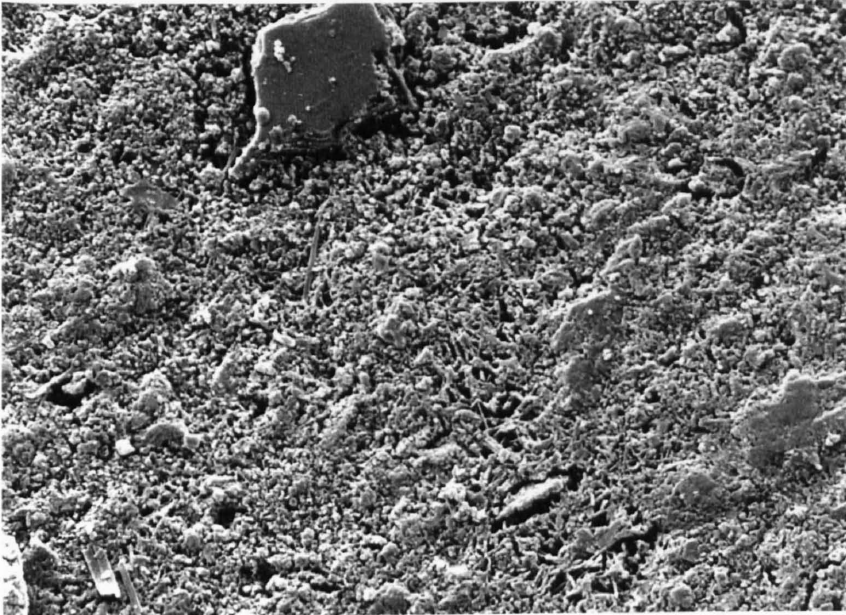


Abb. 18: REM-Aufnahme TMP7: Die Grös-
se der interpartikulären Poren
ist auch hier weniger homogen
verteilt als in der gegossenen
Probe. Vergrößerung 2'640x.

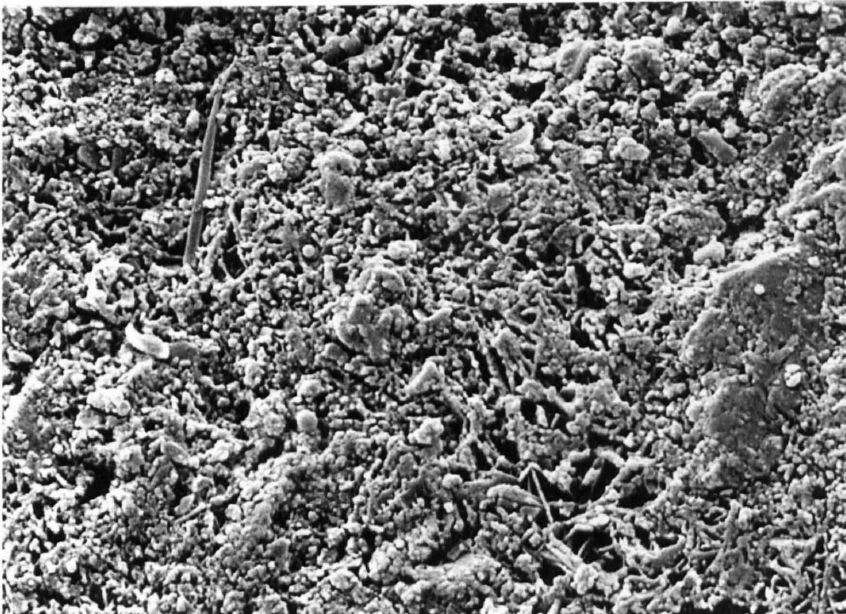


Abb. 19: REM-Aufnahme TMP7: Der Kör-
per besteht aus Sandkörnern ei-
ner hochporösen Neubildungs-
matrix und wenigen Verdichtungs-
poren. Vergrößerung 5'300x.

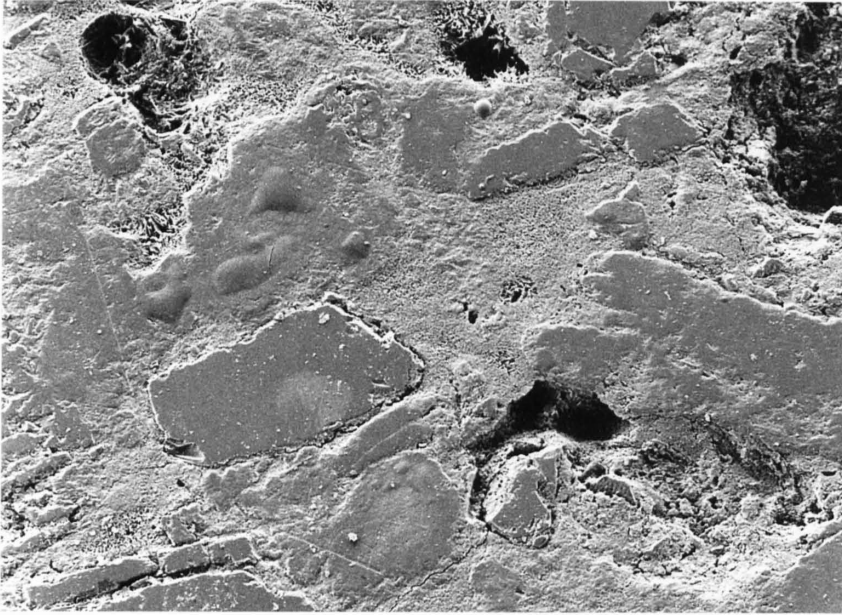


Abb. 20: REM-Aufnahme PZ21P: Der Körper besteht aus Sandkörnern, Verdichtungs- und Verwitterungsporen und einer hochporösen Neubildungsmatrix. Vergrößerung 340x.

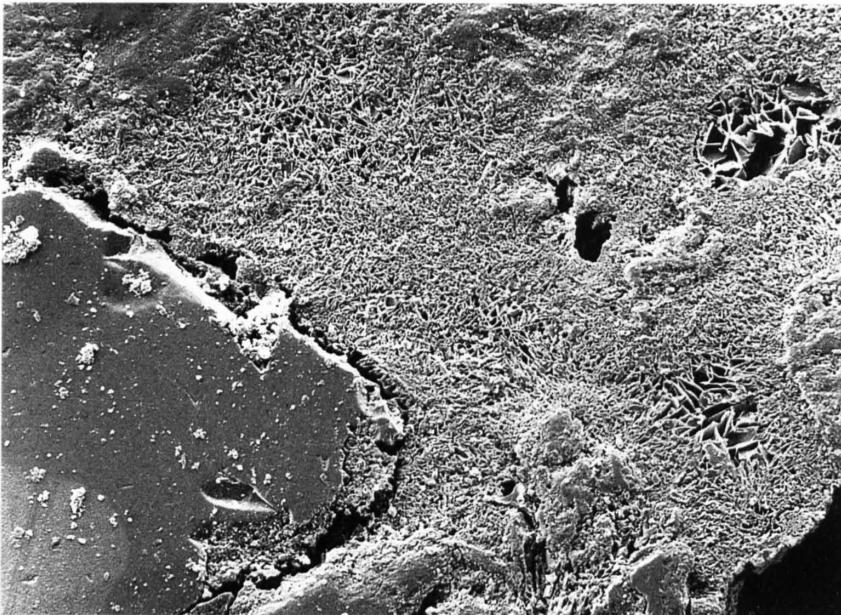


Abb. 21: REM-Aufnahme PZ21P: Der Raum zwischen den Sandkörnern ist mit einer zellenartigen Matrix gefüllt. Vergrößerung 1'320.

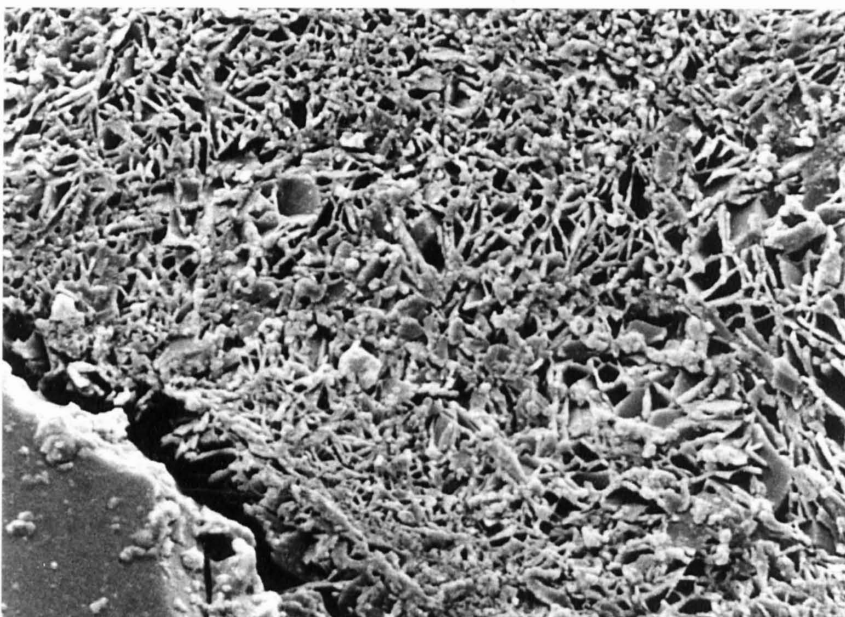


Abb. 22: REM-Aufnahme PZ21P: In der Nähe des Quarzkorns sind die Verwachsungen stärker verfilzt. Weiter davon entfernt werden die Poren grösser. Vergrößerung 5'300x.

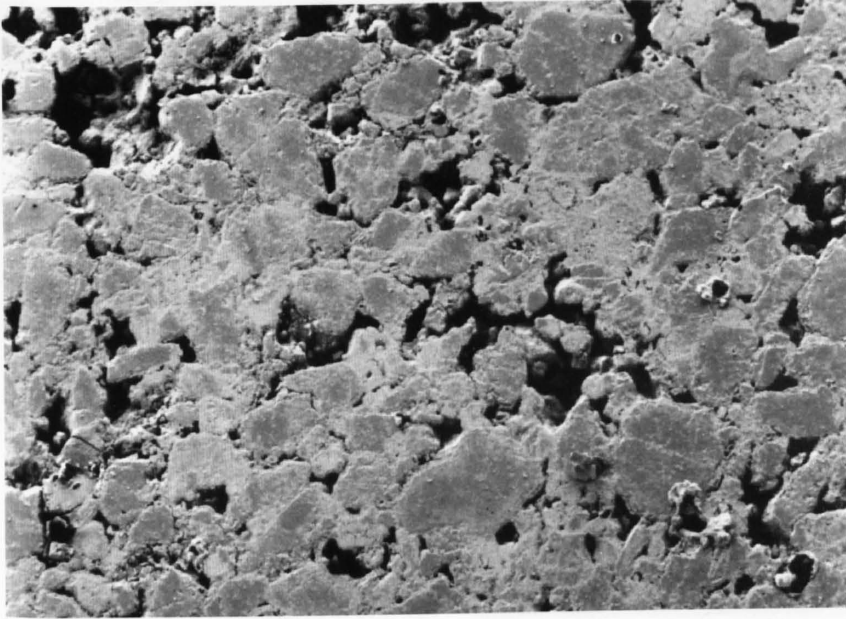


Abb. 23: REM-Aufnahme PZ36P: In der Übersichtsaufnahme ist der lockere Kornzusammenhalt in dieser Probe deutlich zu erkennen. Vergrößerung 43x.

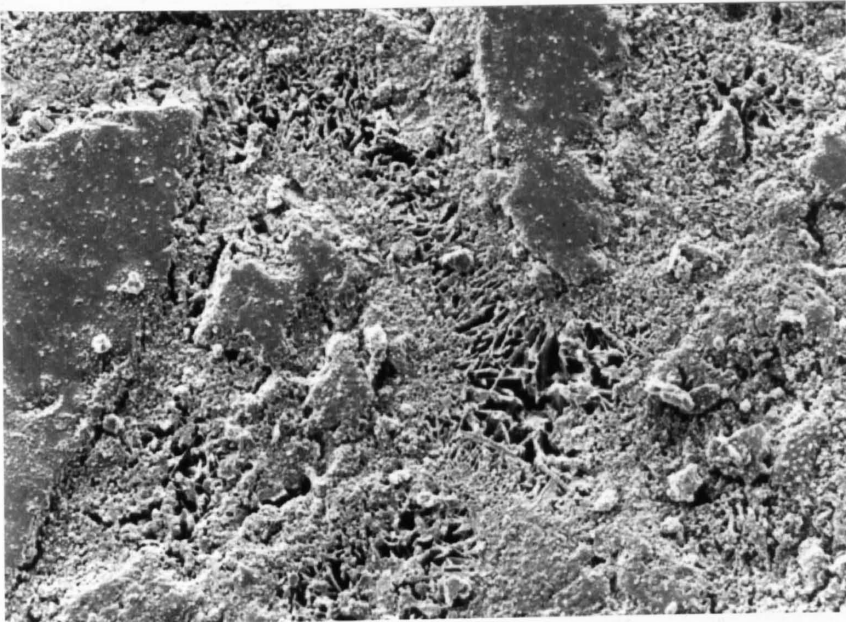


Abb. 24: REM-Aufnahme PZ36P: In dieser Probe bildete sich nicht genügend Bindemasse, um die grossen Verdichtungsstellen zu füllen. Vergrößerung 1'320x.

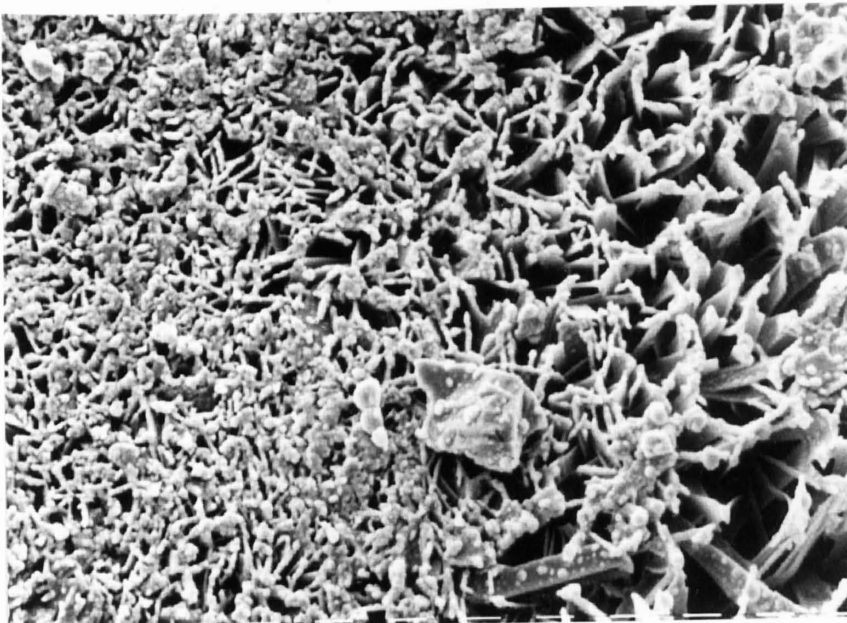


Abb. 25: REM-Aufnahme PZ36P: Wie in Abb. 22 ist in der Nähe des Quarzkorns ein dichteres Gefüge der Matrix zu beobachten, das mit zunehmendem Abstand lockerer wird. Vergrößerung 5'300x.

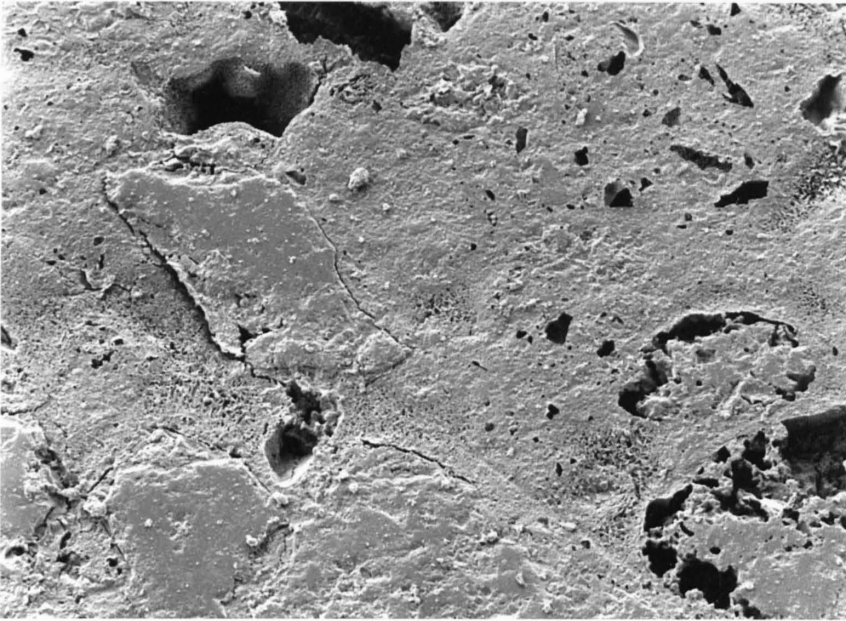


Abb. 26: REM-Aufnahme eines industriell hergestellten Kalksandsteins (84/3): In der Übersichtsaufnahme sind mehrere Stellen mit poröser Neubildungsmatrix erkennbar. Vergrößerung 340x.

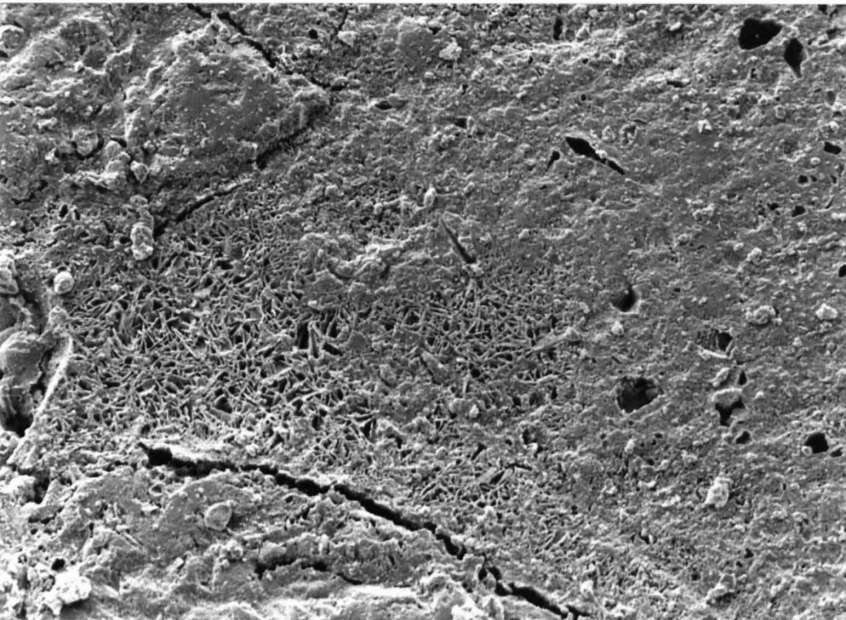


Abb. 27: REM-Aufnahme eines industriell hergestellten Kalksandsteins (84/3): Der grösste Teil der Neubildungsmatrix weist die typische Zellenstruktur auf. Vergrößerung 320x.

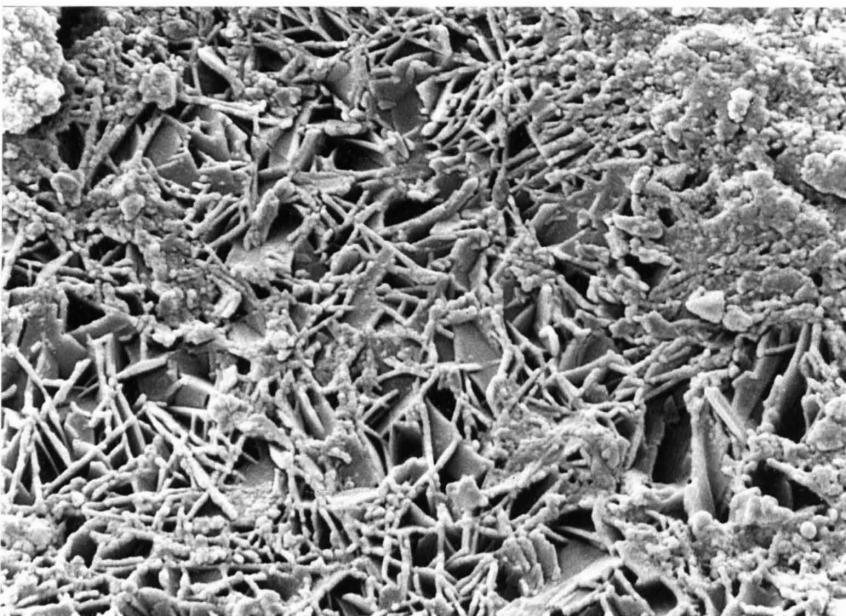


Abb. 28: REM-Aufnahme eines industriell hergestellten Kalksandsteins (84/3): Die Detailaufnahme dieser Probe zeigt die plättchenförmige Ausbildung der Bindemittelphasen. Vergrößerung 5300x.

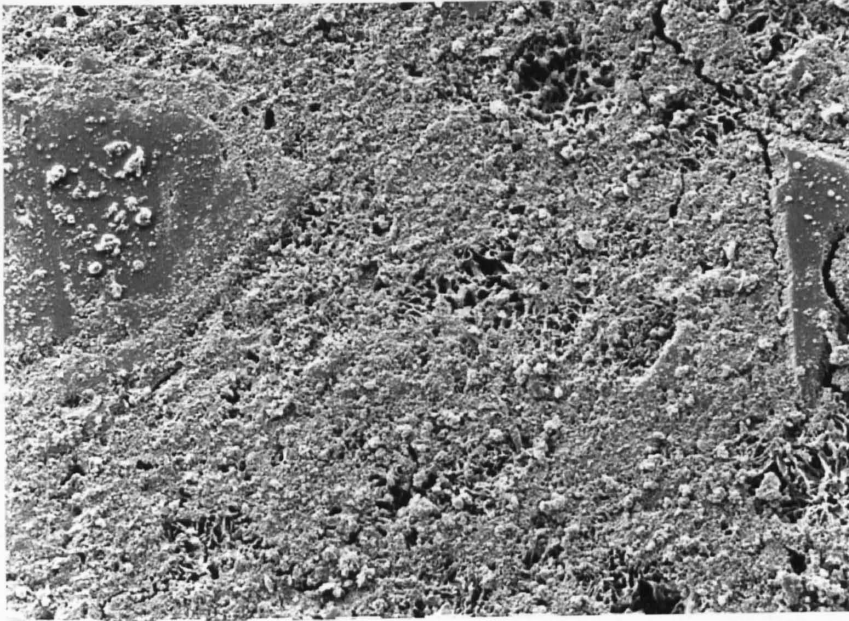


Abb. 29: REM-Aufnahme von Gasbeton SIPOREX: Wie die Übersichtsaufnahme zeigt, besteht der ganze Körper fast gänzlich aus feinkörniger Bindemasse. Selten treten einzelne Quarzkörner auf. Vergrößerung 680x.

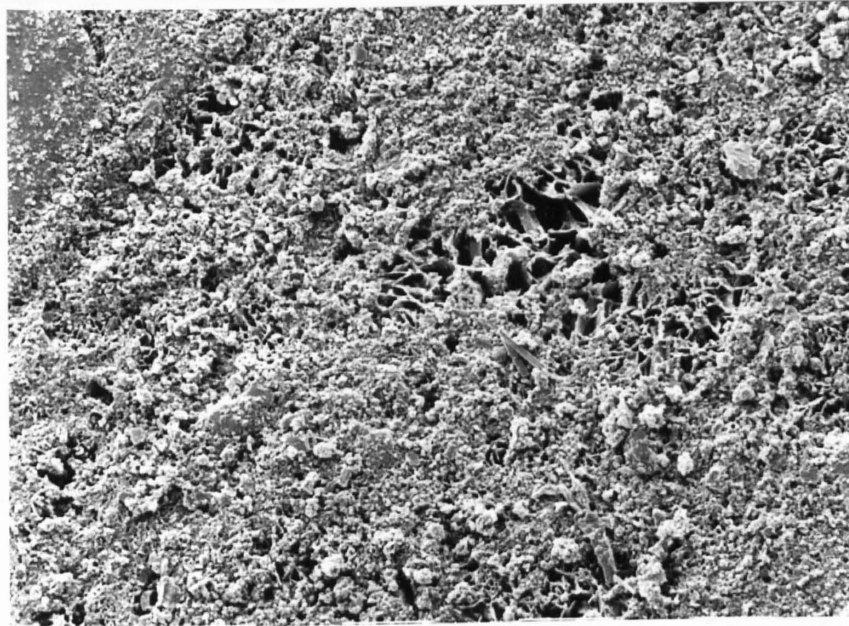


Abb. 30: REM-Aufnahme von Gasbeton SIPOREX: Die Poren bestehen aus kugeligen Luftporen, welche an der Innenwand von einem Tobermoritrasen bewachsen sind, und aus Matrixporen, welche siebartig von einzelnen grösseren Tobermoritlatten unterteilt werden. Vergrößerung 1'320x.

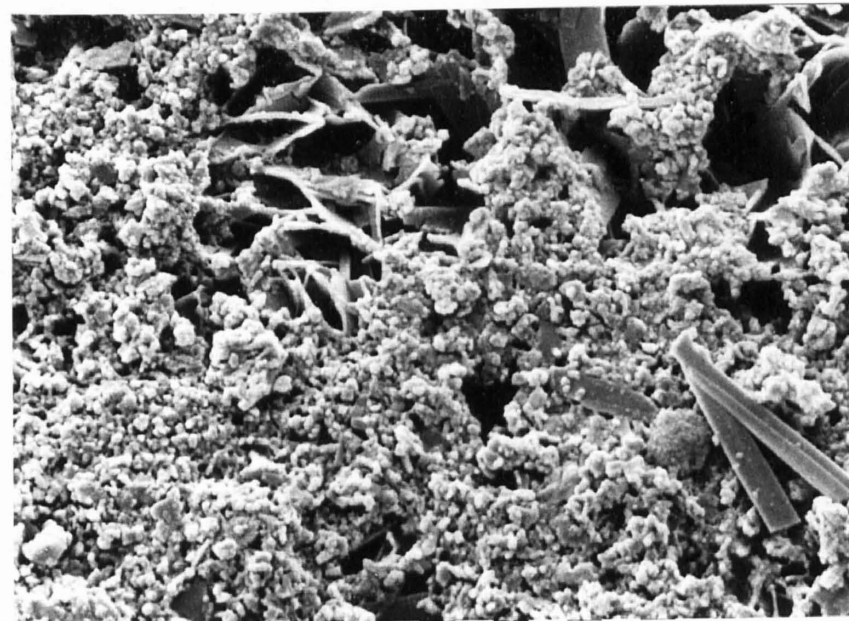


Abb. 31: REM-Aufnahme von Gasbeton SIPOREX: Im übrigen sind die neugebildeten Phasen sehr feinkörnig und krümelig. Vergrößerung 5'300x.

6 DISKUSSION

6.1 Diskussion der Ergebnisse und Beobachtungen

Die aus der Dichte und dem Raumgewicht ermittelten Porositätswerte zeigen, dass es sich bei hydrothermalgehärteten Erzeugnissen um hochporöse Baustoffe handelt. Die Porosität hängt primär vom verwendeten Rohmaterial ab. Sekundär wird sie stark durch die Formgebung beeinflusst. Die Unterschiede zwischen verpressten und gegossenen Körpern bezüglich Porosität sind nur gering, wenn das Rohmaterial ausschliesslich aus relativ groben, gleichkörnigen Komponenten besteht.

Die Resultate der Vakuumsättigung mit Wasser sind meist etwas höher als die aus Dichte und Raumgewicht berechnete Porosität. Daraus lässt sich schliessen, dass es in den hydrothermalgehärteten Produkten keine isolierten Poren gibt. Die gesamte Porosität ist somit vollständig kommunizierend.

Die mittels Quecksilberdruckporosimetrie gemessene Porenradienverteilung zeigt, dass die interpartikulären Poren in den gegossenen Körpern immer etwas grösser sind als im entsprechenden verpressten Äquivalent. Im Dünnschliff kann in den gegossenen Proben eine weniger dichte Neubildungsmatrix beobachtet werden. Auch in den REM-Aufnahmen sind in diesen Proben grössere Poren zu sehen.

Die Porenradienverteilung in integraler Darstellung lässt vermuten, dass nicht alle Poren mit der Quecksilberporosimetrie erfasst werden können. Ein Vergleich zwischen der mit dieser Methode ermittelten Gesamtporosität und den Resultaten der Vakuumwassersättigung bestätigt dies. Wie gross der Anteil an Poren mit einem äquivalenten Radius von weniger als 37.5 \AA ist (= Porenradius, der bei maximalem Druck von 2000 kg/cm^2 mit Quecksilber gefüllt wird), kann nicht bestimmt werden. Es ist auch nicht bekannt, ob bei den nicht erfassten Poren gegebenenfalls nur der Radius ihres Eingangs (Flaschenhalsporen) unter diesem Wert liegt. Da diese Grösse unter dem Auflösungsvermögen des REM liegt, können auch die elektronenoptischen Untersuchungen diese Fragen nicht klären.

Luft- und Verdichtungs-poren sind im Dünnschliff vor allem mit Fluoreszenzmikroskopie zu erkennen. Quantitativ können sie kaum erfasst werden, da sie als Makroporen isoliert und nur über die interpartikulären Poren zugänglich sind. Aus diesem Grund können sie mit der Quecksilberporosimetrie bei der Makroporenbestimmung nicht gemessen werden.

Die mittels Quecksilberporosimetrie gemessenen Porenradien in Körpern aus grobkörnigem Rohmaterial sind kleiner als die im REM beobachteten Porengrössen. Die Matrix in diesen Körpern ist zellenartig ausgebildet. Die Poren werden durch latten- oder plättchenförmige Bindemittelphasen begrenzt. Dadurch erhalten sie meist geometrische Formen. Die Unterschiede zwischen beobachteter und indirekt bestimmter Porengrösse lassen sich dadurch erklären, dass die Poren nur über viel kleinere Öffnungen zugänglich sind. Dass sie zugänglich und nicht vollständig geschlossen sind, zeigen die Ergebnisse der Vakuumwassersättigung. In diesen Proben täuscht die Quecksilberporosimetrie zu kleine Porenradien vor. Bei Proben aus feinkörnigem Material, wo die interpartikulären Proben unregelmässig begrenzt sind, fallen die Unterschiede viel weniger deutlich aus. Bedingt durch die rundliche, krümelige Form der Bindemittelphasen sind die Poren weniger scharf abgegrenzt und damit auch besser zugänglich. Eine Gegenüberstellung von REM-Aufnahmen und differentieller Porenradienverteilung der beiden Proben PZ14.2G und TMG43 zeigt die Unterschiede deutlich (Abb. 32, 33, Fig. 5a, b).

Beobachtungen mit dem REM ergaben, dass die Bindemittelphasen in Körpern aus feinem Rohmaterial (Kieschlamm, Mergel) feinkörnig und krümelig ausgebildet sind. In Körpern aus grobkörnigem Rohmaterial (Molasse-sandstein) bildet sich vielmehr eine Zellenstruktur aus verwachsenen, idiomorphen Kristallen der Bindemittelphasen. Für die Ausbildung der Neubildungsmatrix scheint die spezifische Oberfläche von Quarz eine wichtige Rolle zu spielen. Wie weit noch andere Faktoren mitwirken, kann aufgrund der Beobachtungen im REM nicht festgestellt werden. Alle Proben, deren Grundmassen feinkörnig und krümelig ausgebildet sind, weisen deutliche Gehalte an Al_2O_3 auf, das aus Tonmineralrelikten oder Zement (Siporex) stammt. SAUMAN (1969) wie auch MITSUDA & TAYLOR (1975) stellten fest, dass die Präsenz von Aluminium die Kristallisation von Tobermorit fördert. Auch eigene Untersuchungen mit dem Autoklavzusatz zum Diffraktometer (BÜHLER, 1986) zeigten den Einfluss von Aluminium. Da in den untersuchten Körpern mit grobkörnigem Quarz auch keine oder nur sehr wenig Tonminerale vorkommen und bei ihrer Herstellung kein Zement verwendet wurde, kann nicht eindeutig festgestellt werden, ob die zellenförmige Struktur nur auf ein langsames Wachstum, bedingt durch eine kleine spezifische Quarzoberfläche, zurückzuführen ist. Es ist denkbar, dass sich bei feinkörnigem, aluminiumhaltigem Rohmaterial beide Effekte überlagern.

Das Auftreten verschiedener Ausbildungsformen der Bindemittelmatrix stellt die Frage nach einem Zusammenhang zwischen mechanischer Festigkeit und Ausbildungsform. Um dies zu beantworten, wurde der E-Modul gegen die Druckfestigkeit aufgetragen (Fig. 4a,b). Die Darstellungen der verpressten Proben lassen vermuten, dass die aus Molassesandstein hergestellten Probekörper gegenüber denjenigen aus Kiesschlamm und zum Teil auch aus Mergel eine deutlich geringere Druckfestigkeit aufweisen. Beim Vergleich der gegossenen Proben gilt dies nur bedingt. Nur ein Teil der Körper aus Kiesschlamm weist eine deutlich höhere Druckfestigkeit auf. Berücksichtigt man jedoch, dass nicht alle Probekörper im gleichen Format gemessen wurden (z.T. als Würfel von 10 cm Kantenlänge, z.T. als Prismen von 4x4x16 cm), so kommt man zum Schluss, dass keine eindeutige Zuordnung der mechanischen Parameter zu einer der beiden Matrixausbildungsformen möglich ist. Das unterschiedliche mechanische Verhalten dürfte eher auf das Vorhandensein von Haarrissen und grossen Verdichtungs-poren zurückzuführen sein oder ist in einer ungünstigen Kornverteilung zu suchen. Die Ursache für die niedrige mechanische Festigkeit kann in einer ungenügenden Härtung oder einer ungünstigen mineralogischen Zusammensetzung der Bindemittelphasen liegen (z.B. Probe 39A).

6.2 Überblick über die angewandten Methoden

Für die Untersuchung des Mikrogefüges hydrothermalgehärteter Baustoffe kamen in dieser Arbeit verschiedenste Methoden zur Anwendung. Die Methoden lassen sich bezüglich Aufwand und Instrumentation in drei Gruppen unterteilen:

1. Zu den einfachsten Methoden zählen die Bestimmung des Raumgewichts, der Dichte und des Vakuumsätti-

gungsvermögens. Sie geben Auskunft über das gesamte Porenvolumen und den Anteil an kommunizierender Porosität im Körper. Diese Parameter lassen sich mit geringem Aufwand und einfachen, technischen Mitteln rasch bestimmen. Dies ist auch der Grund, dass sie von Produktionsbetrieben routinemässig zur Qualitätskontrolle eingesetzt werden.

2. Mit deutlich höherem technischen Aufwand ist die Untersuchung der Porengrössenverteilung mit Hilfe eines Quecksilberporosimeters verbunden. Eine spezielle Vorbehandlung der Proben ist ausser dem Trocknen nicht notwendig. Die Durchführung der Messung und die Auswertung erfolgt bei modernen Geräten automatisch. Die Interpretation der Kurven verlangt etwas Erfahrung, doch können bereits aus einem Vergleich verschiedener Kurven erste wichtige Unterschiede in der Porengrössenverteilung festgestellt werden. Bezüglich hydrothermalgehärteten Werkstoffen kann allgemein festgehalten werden, dass die Quecksilberporosimetrie geeignet ist, um in sehr ähnlichen Proben Unterschiede festzustellen. Bei verschiedenartiger Ausbildung der Neubildungsmatrix sind direkte Vergleiche schwieriger. Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen mit Quecksilberporosimetrie bestätigen die Feststellung von HENNICKE & STRUHAHN (1969), dass diese Methode besonders für interne Vergleiche geeignet ist. Resultate von Absolutmessungen haben nur eine beschränkte Gültigkeit.

3. Mit grösstem technischem und zeitlichem Aufwand sind Untersuchungen bezüglich der räumlichen Anordnung und der Form der Poren sowie eine direkte Beobachtung der Bindemittelphasen verbunden. Die Herstellung von Dünnschliffen und REM-Präparaten erfordert neben den speziellen Einrichtungen auch die notwendige Fachkenntnis. Die Untersuchung am Lichtmikroskop und am

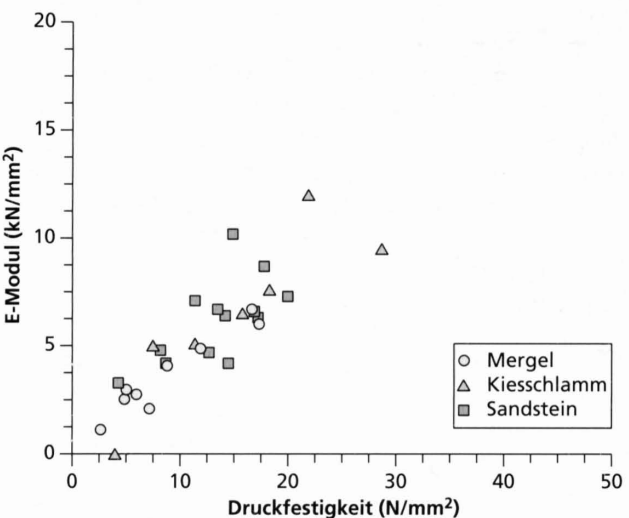
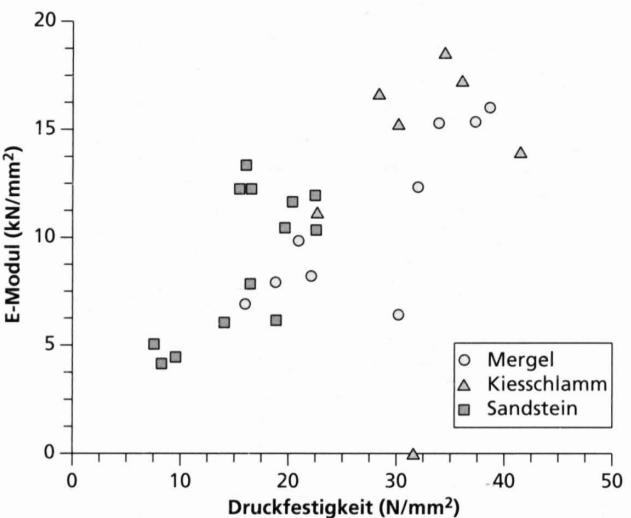


Fig. 4a,b: E-Modul und Druckfestigkeit der verpressten (links) und der gegossenen Proben (rechts).

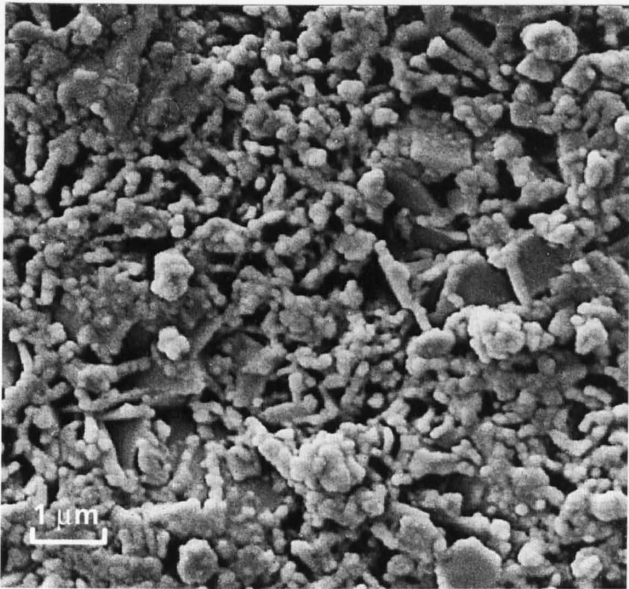


Abb. 32

TMG43

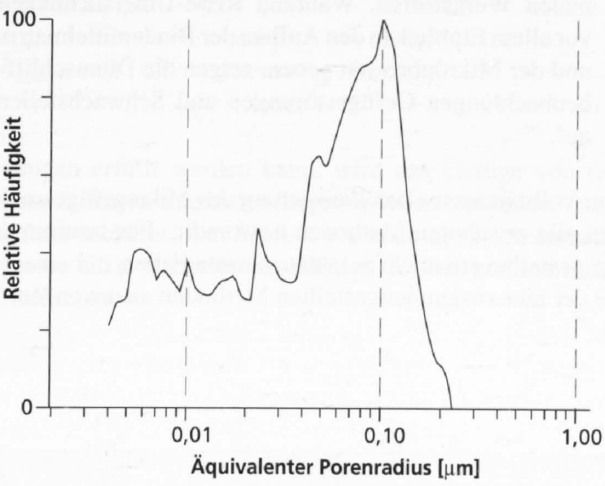


Fig. 5a

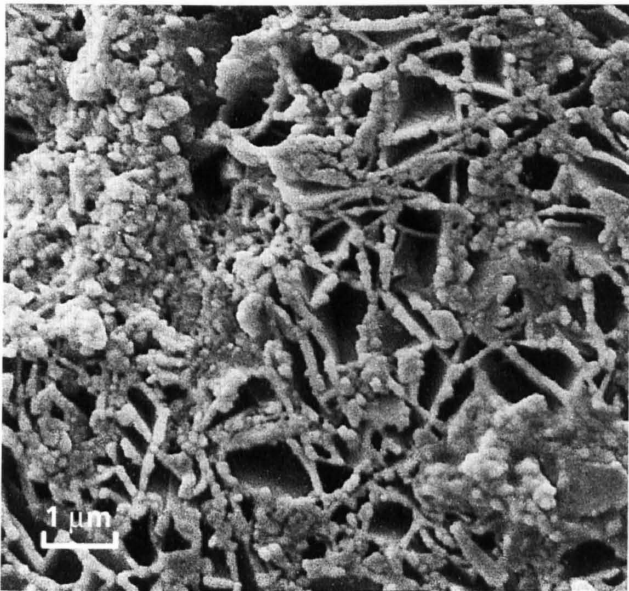


Abb. 33

PZ14.2G

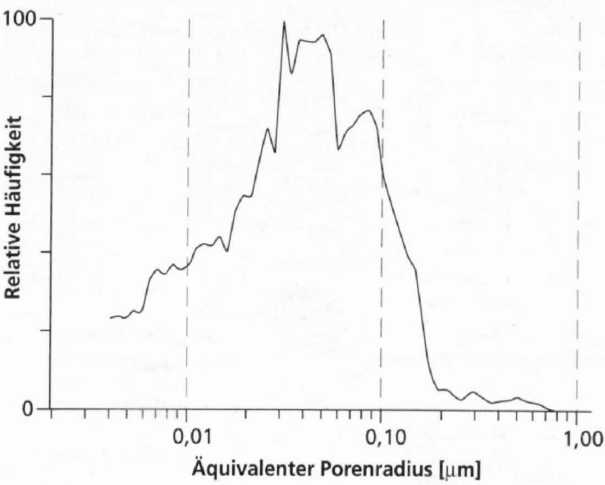


Fig. 5b

Abb. 32, 33: REM-Aufnahmen von TMG43 und PZ14.2G: In beiden Aufnahmen (Vergrößerung 10'600x) kann der durchschnittliche Porendurchmesser anhand der eingeblendeten Mikrometermarken abgeschätzt werden. In der Probe TMG43 mit vorwiegend krümeliger Matrix liegt der Durchmesser bei 0.2–0.5 μm. In der Probe PZ14.2G mit Zellenstruktur ist er deutlich grösser (0.5–1 μm).

Fig. 5a, b: Die Resultate der Quecksilberporosimetrie weisen auf grössere Poren in der Probe aus Kiesschlamm (TMG43) hin. Dieser scheinbare Widerspruch kann mit der Existenz von kleinen Eingängen zu grösseren Poren in der Probe mit Zellenstruktur (PZ14.2G) erklärt werden («Flaschenhalseffekt»).

REM verlangt spezielle Erfahrung respektive Fachpersonal. Dafür liefern die optischen Methoden wichtige Erkenntnisse über das Mikrogefüge von hydrothermalen Werkstoffen. Während REM-Untersuchungen vor allem Einblick in den Aufbau der Bindemittelmatrix und der Mikroporosität geben, zeigen die Dünnschliffbeobachtungen Gefügestörungen und Schwachstellen auf.

Zur vollständigen Charakterisierung des Mikrogefüges waren alle erwähnten Methoden notwendig. Für bestimmte Fragestellungen reicht es in den meisten Fällen, nur einzelne der hier zusammengestellten Methoden anzuwenden.

7 MODELL FÜR DIE GEFÜGEENTWICKLUNG

Die Untersuchung des Mikrogefüges der verschiedenen Probekörper lässt grosse Unterschiede im strukturellen Aufbau der Matrix und der intergranularen Poren erkennen. Die Ausbildung des Mikrogefüges ist eng verbunden mit der Entwicklung der Bindemittelphasen während des hydrothermalen Härtungsprozesses. Die Entwicklung der Bindemittelphasen wird vor allem beeinflusst durch die Art des Rohmaterials und den Wassergehalt, der durch die Formgebung vorgegeben ist. Nachstehend sind diese Faktoren in Zusammenhang gebracht und das entstehende Gefüge daraus abgeleitet. In Figur 6 ist die unterschiedliche Entwicklung des Gefüges schematisch dargestellt.

In hydrothermalgehärteten Erzeugnissen aus einem **feinkörnigen Rohmaterial** entstehen Bindemittelphasen, die sehr feinkörnig und unregelmässig begrenzt sind. Die hohe spezifische Oberfläche und die gute Durchmischung der verschiedenen Mineralphasen, die während der Härtung als Si- resp. als Ca-Quelle wirken, führen dazu, dass viele Kristallkeime der Bindemittelphasen entstehen. Bei einem raschen Wachstum bilden sich viele kleine, xenomorphe Kristalle. Wie die Bindemittelphasen sind auch die interpartikulären Poren unregelmässig geformt. Bedingt durch einen höheren Wassergehalt ist in gegossenen Proben das entstehende Mikrogefüge gleichmässiger ausgebildet als in den verpressten Probekörpern.

Werden die Körper aus **grobkörnigem Rohmaterial** hergestellt, entsteht eine Neubildungsmatrix, die eine zellenförmige Struktur aufweist. Die geringe spezifische Oberfläche erlaubt nur ein langsames Freisetzen der Kieselsäure. Diese diffundiert zur Ca-Quelle. Der Wassergehalt der Probe spielt dabei nur eine untergeordnete Rolle. An der Oberfläche von Quarzkörnern beginnen viele CSH-Phasen zu wachsen. Diese dicker werdende Ummantelung hemmt die Diffusion von $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, wodurch das Kristallwachstum verlangsamt wird. Nun wachsen nur noch wenige Kristalle weiter. Wegen des langsameren Wachstums bilden sich die Phasen besser aus. Da die Platzverhältnisse kein freies Wachstum erlauben, entsteht ein Netzwerk von innig verwachsenen, idiomorphen Bindemittelkristallen. Dieses bildet ein zellenförmiges Mikrogefüge.

Ist der Raum zwischen benachbarten Quarzkörnern klein und ist genügend Calcium vorhanden, füllt sich dieser Raum im Idealfall mit einer homogenen, zellenförmigen Matrix. Die dabei entstehenden Poren sind wegen der gut ausgebildeten latten- oder plättchenförmigen CSH-Kristalle durch ebene Flächen begrenzt. Ist der Hohlraum zwischen benachbarten Quarzkörnern gross und das Ca-Angebot klein, so dass nicht der ganze Raum mit Neubil-

dungen erfüllt werden kann, wird das Gefüge von den Quarzkörnern weg in den ursprünglichen Hohlraum hinein immer lockerer. Am Schluss wachsen nur noch einzelne grosse CSH-Kristalle ungehindert in den verbleibenden Hohlraum.

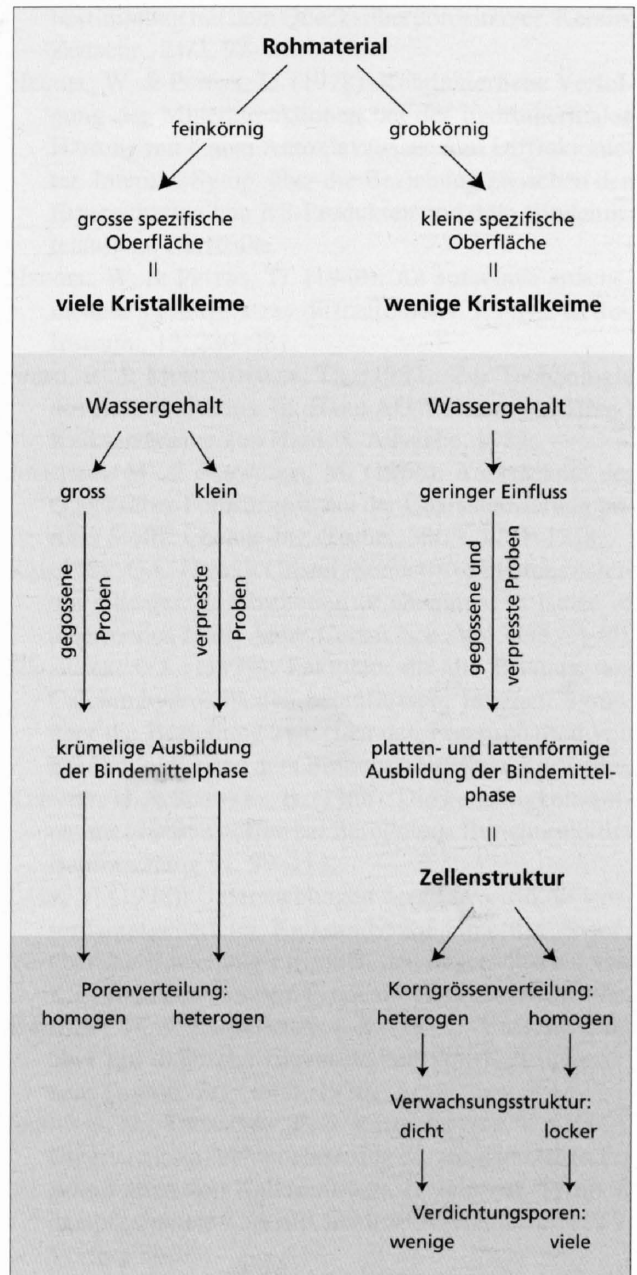


Fig. 6: Schematische Darstellung der Entwicklung des Gefüges aus einem fein- oder grobkörnigen Rohstoff.

LITERATURVERZEICHNIS

- ASTM Designation C 457-71 (1971): Standard Recommended Practice for Microscopical Determination of Air-Void Content and Parameters of the Air-Void System in Hardened Concrete. 1971 Book of ASTM-Standards, Part 10, pp 261-276, Philadelphia.
- BARON, G., CAILLIERE, S., LAGRANGE, R. & POBEGUIN, TH. (1959): Etude du Mondmilch de la Grotte de la Clamouse et quelques carbonates et hydrocarbonates alcalino-terreux. *Bull. Soc. franc. min.* 82, 150-158.
- BESSEY, G.E. (1964): Hydrated calcium products other than hydraulic cements. In TAYLOR M.F.W. (ed.): *The chemistry of cements*, Academic Press Inc., London, 101-134.
- BÜHLER, CH. (1986): Untersuchung über die Verwendung karbonatreicher Mergel als Rohstoff für die Herstellung hydrothermalgehärteter Baustoffe. Dissertation Universität Bern, Teil 1.
- BUNTEBARTH, G. (1980): *Geothermie*. Springer, Berlin.
- COLDREY, J.M. & LEE, H.N. (1969): Eine Studie über den Einfluss der Kornverteilung von kieselsäurehaltigen Zuschlagstoffen auf die Schwindung von Kalziumsilicat-Probekörpern. II. Intern. Symp. f. dampfgehärtete Kalksilikatbaustoffe, Hannover 1969, Vortrag 17.
- COLDREY, J.M. & PURTON, M.J. (1968): Application of thermal analysis in investigations on calcium silicate bricks. *Journal of appl. Chem.*, 18, 353-360.
- COLE, W.F. & KROONE, B. (1959): Carbonate minerals in hydrated portland cement. *Nature*, 184, B.A. 57.
- DIAMOND, S., WHITE, J.L. & DOLCH, W.L. (1964): Transformation of clay minerals by calcium hydroxide attack. *Clays and Clay Min., Proc. Nat. Conf. Clays Clay Min.* 12, 357-379.
- DIAMOND, S., WHITE, J.L. & DOLCH, W.L. (1966): Effects of isomorphous substitution in hydrothermally synthesized Tobermorit. *Am. Mineral.*, 51, 387-401.
- FLORENTIN, D. (1926): *Ann. chimie analyt. appliq.* 8, 11, 321.
- FRANK, G. (1978): Untersuchungen zur hydrothermalen Umsetzung von Quarz mit Kalk bei verschiedenen Quarz/Kalk/Wasser-Verhältnissen. Internat. Symp. über die Beziehung zwischen den Eigenschaften von KS-Produkten und dem Bindemittelaufbau, Karlsruhe.
- FÜCHTBAUER, H. & MÜLLER, G. (1959): Zur Nomenklatur der Sedimentgesteine. *Erdöl u. Kohle*, 12, 605-613.
- GEBHARDT, M. (1978): Der Einsatz des Rasterelektronenmikroskops zur Identifizierung von CSH-Phasen in Kalksandsteinen. Internat. Symp. über die Beziehung zwischen den Eigenschaften von KS-Produkten und dem Bindemittelaufbau, Karlsruhe.
- GUNDLACH, M. (1973): *Dampfgehärtete Baustoffe*. Bauverlag GmbH, Wiesbaden und Berlin.
- GUYER, A. JR., BOEHLEN, B. & GUYER, A. (1959): Über die Bestimmung von Porengrößen. *Helv. Chim. Acta* 42/6, 2103-2110.
- HALLER, P., KOLLBRUNER, C.F. & IBERG, R. (1969): Aktivierter Ton (Röstton-Verfahren). Institut für bauwissenschaftliche Forschung, 7, 385. Verlag Leemann Zürich.
- HENNICKE, H.W. & STURHAHN, H.H. (1969): Porengrößenbestimmung mit dem Quecksilberporosimeter. *Keram. Zeitschr.*, 21/2, 92-94.
- HEUGEL, W. & PETERS, T.J. (1978): Kontinuierliche Verfolgung der Mineralreaktionen bei der hydrothermalen Härtung mit einem Autoklavzusatz zum Diffraktometer. Internat. Symp. über die Beziehung zwischen den Eigenschaften von KS-Produkten und dem Bindemittelaufbau, Karlsruhe.
- HEUGEL, W. & PETERS, T.J. (1980): An autoclave attachment to a Philips x-ray diffractometer. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 13, 280-281.
- IBERG, R. & MUMENTHALER, TH. (1982): Zur Technologie des Kalksandsteins. In: HARD AG VOLKETSCHWIL (Hrsg.) *Kalksandsteine von Hard*, 3. Ausgabe, 1982.
- JUENTGEN, M. & SCHWUGER, M. (1966): Aussagekraft der Quecksilber-Porosimetrie bei der Charakterisierung poröser Stoffe. *Chemie-Ing.-Techn.*, 38/12, 1271-1278.
- KALOUSEK, G.L. (1957): Cristal chemistry of hydrous calcium silicates: I, substitution of aluminum in lattice of tobermorite. *Journ. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 40/3, 74-80.
- KALOUSEK, G.L. (1979): Faktoren, die die Bildung von Calciumhydrosilikaten beeinflussen. Internat. Symp. über die Beziehung zwischen den Eigenschaften von KS-Produkten und dem Bindemittelaufbau, Karlsruhe.
- KUENZEL, H. & SCHWARZ, B. (1968): Die Feuchtigkeitsaufnahme von Baustoffen bei Beregnung. *Berichte aus der Bauforschung* 51, 99-113.
- LACH, V. (1978): Untersuchungen der Mikrostruktur wasserdampfgehärteter Kalksandsteine. Internat. Symp. über die Beziehung zwischen den Eigenschaften von KS-Produkten und dem Bindemittelaufbau, Karlsruhe.
- LEHMANN, H. & RAUSCHENFELS, E. (1970): Untersuchung über physikalische Eigenschaften von Kalksandsteinen. *Tonind.-Ztg.*, 94/4, 1970.
- LEHMANN, H., THORMANN, P. & RAUSCHENFELS, E. (1969): Untersuchung zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Kalksandstein. II. Internat. Symp. f. dampfgehärtete Kalksilikatbaustoffe, Hannover, 1969, Vortrag 84.
- LUDWIG, P. & SCHWIETE, H.E. (1966): Über die Bestimmung der offenen Poren im Zementstein. *Tonind.-Ztg.* 90, 12, 562-574.

- LYKOW, A.W. (1958): Transporterscheinungen in kapillarporens Körpern. Akademie-Verlag, Berlin.
- MCCAULEY, J.W. & ROY, R. (1974): Controlled nucleation and crystal growth of various CaCO_3 phases by the silica gel technique. *Am. Mineral*, 59, 947–963.
- MCCONNELL, J.D.C. (1959): Vaterite from Ballycraigy, Lanne, Northern Ireland. *Mineral. Mag.* 32, 535–545.
- MEYER, CH., KAUFMANN, B. & KELLER H.J. (1984): Das Mikrogefüge grobkeramischer Scherben. Beiträge zur Geologie der Schweiz, Geotechn. Serie Lfg. 63.
- MITSUDA, T. & TAYLOR, H.F.W. (1975): Influence of aluminium on the conversion of calcium silicate hydrate gels into 11 Å tobermorite at 90°C and 120°C. *Cem. Concr. Res.*, 5, 203–210.
- MOERTEL, H. (1978): Die Gefügeentwicklung der CSH-Phasen in Kalksandsteinen im Temperaturbereich von 120°C bis 250°C bei Haltezeiten von 1/2 Stunde bis 2 Wochen. Folgerungen für die Eigenschaften von Kalksilikatprodukten. Internat. Symp. über die Beziehung zwischen den Eigenschaften von KS-Produkten und dem Bindemittelaufbau, Karlsruhe.
- MOOREHEAD, D.R. & MCCARTNEY, E.R. (1967): The mechanism of the quartz-lime solution reaction at temperatures up to 500°C. Proc. 1st Internat. Symposium on Autoclaved Calcium Silicate Building Products, London 1965, in Soc. of Chem. Ind. (1967), London.
- MUMENTHALER, TH. (1979): Zusammensetzung und Verwertbarkeit von schweizerischen Kiesschlämmen im hydrothermalen Härtungsprozess. Beiträge zur Geologie der Schweiz, Geotechn. Serie, Lfg. 58.
- MUMENTHALER, TH. & PETERS TJ. (1977): Vergleichende Untersuchungen über das Verhalten von reinem Quarzsand und einem fluvio-glazialen Sand aus dem schweizerischen Mittelland (Montet, FR) bei der hydrothermalen Härtung von Baustoffen. Beiträge zur Geologie der Schweiz, Geotechn. Serie, Lfg. 56.
- PETERS, TJ. & JENNI, J.P. (1973): Mineralogische Untersuchungen über das Brennverhalten von Ziegeltonen. Beiträge zur Geologie der Schweiz, Geotechn. Serie, Lfg. 50.
- PETERS, TJ., IBERG, R. & MUMENTHALER TH. (1978): Comparative study of the use of a quartz poor sand for lime silica bricks and the kinetics of the hydrothermal hardening mechanism. *Cem. concr. Res.* 8, 415–424.
- PRIM, P., WITTMANN, F.H. (1983): Structure and water adsorption of aerated concrete. In F.H. WITTMANN, ed.: Autoclaved Aerated Concrete, Moisture and Properties. Elsevier Scientific Publishing Comp., Amsterdam.
- PURTON, H.J. & COLDREY, J.M. (1969): The effect of autoclaving conditions upon the composition and properties of dense autoclaved calcium silicate specimens. II. Internat. Symp. f. dampfgehärtete Kalziumsilikat-Baustoffe, Hannover, März 1969, Vortrag 59.
- QUERVAIN DE, F. (1969): Die nutzbaren Gesteine der Schweiz (3. Aufl.). Kommissionsverlag: Kümmerli u. Frey, Geographischer Verlag, Bern.
- QUERVAIN DE, F. & GSCHWIND, M. (1934): Die nutzbaren Gesteine der Schweiz. Verlag Hans Huber, Bern.
- RAUSCHENFELS, E. (1970): Untersuchung über die Frostwiderstandsfähigkeit von Kalksandsteinen. Dissertation Technische Hochschule Clausthal.
- ROMER, B. & DOBROLUBOV, G. (1972): Angewandte Mikroskopie bei der Baustoffprüfung: Beton, Mörtel, Zement, Kalk, Gips, Keramik. Betonstrassen, 90/91.
- SAUMAN, Z. (1969): Der Einfluss von Tonmineralien auf die Bildung von Kalziumhydrosilikaten. II. Internat. Symp. f. dampfgehärtete Kalziumsilikat-Baustoffe, Hannover, 1969, Vortrag 73.
- SAUMAN, Z. (1971): Carbonization of porous concrete and its main binding components. *Cem. Concr. Res.* I, 645–662.
- SCHAEFER, A. (1964): Frostwiderstand und Porengefüge des Betons. Beziehungen und Prüfverfahren. Dissertation Technische Hochschule Clausthal.
- SCHIMMEL, G. (1969): Gefüge- und Phasenuntersuchungen an dampfgehärteten Calciumsilikat-Baustoffen mit elektronenoptischen Methoden. II. Internat. Symp. f. dampfgehärtete Kalziumsilikat-Baustoffe, Hannover, 1969, Vortrag 74.
- SCHWIETE, H.E. & REHFELD, G. (1969): Gefügeuntersuchung an dampfgehärteten Baustoffen mit Hilfe des Raster-Elektronenmikroskops. *Zement-Kalk-Gips*, 22/3, 109–111.
- SOCIETY OF CHEM. INDUSTRY (1964): Analysis of calcareous materials. Monograph 18.
- SOMMER, H. (1975): Zur mikroskopischen Ermittlung der Luftporen-Kennwerte an erhärtetem Strassenbeton. Dissertation Technische Universität Wien.
- TALVITIE, N.A. (1951): Determination of quartz in presence of silicates using phosphoric acid. *Analyt. Chem.*, 23, 623–626.
- TAYLOR, H.F.W. (1964): The chemistry of cements. Academic Press Inc., London.
- TUCHOLSKY, K. (1931): Zur Psychologie der Löcher. In: Zwischen Gestern und Morgen, Rohwolt Verlag, Hamburg, 1952.
- TURRIZIANI, R. (1964): The calcium aluminate hydrates and related compounds. In TAYLOR M.F.W. ed.: The chemistry of cements, Academic Press Inc., London, 233–286.
- WASHBURN, E.W. (1921): Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 7, 115 ff.
- WILK, W. & DOBROLUBOV, G. (1981): Kontrolle und Optimierung der Werkstoff-Qualität während des Beton-Einbaues mittels mikroskopischer Gefügeuntersuchung im Hinblick auf Dauerhaftigkeit. *Betonstrassen*, 127/128.
- WITTMANN, F.H. (1986): Kenndaten als Grundlage für die Auswahl geeigneter Sanierungsmassnahmen. *Applica* 4/86, 11–15.
- ZAGAR, L. (1967): Verteilung der Porengrösse in keramischen Werkstoffen. *Sprechsaal*, 100/1, 2–4.
- ZGRAGGEN, P. (1980): Verwertbarkeit karbonathaltiger Molassesandsteine als Rohstoffe für dampfgehärtete Baustoffe. Dissertation Universität Bern.
- ZGRAGGEN, P. & PETERS, TJ. (1980): Verwertbarkeit karbonathaltiger Molassesandsteine als Rohstoffe für dampfgehärtete Baustoffe. Beiträge zur Geologie der Schweiz, Geotechn. Serie, Lfg. 59.

ANHANG A

Physikalische Kennwerte gegossener und verpresster Proben

Tabelle 1: Physikalische Kennwerte gegossener Proben.

	2BG	7G	14G	16AG	19G	39AG	39BG	45G	56G
Druckfestigkeit (N/mm²)	17,15	12,39	5,52	5,35	17,82	3,14	7,66	9,30	6,45
Biegezugfestigkeit (N/mm²)	4,02	4,44	2,72	2,34	3,92	0,53	1,67	3,60	2,73
E-Modul (kN/mm²)	6,94	5,12	3,22	2,78	6,25	1,37	2,34	4,32	3,00
Wassersaugvermögen (g/min dm²)	4,00	6,05	9,12	9,16	4,48	9,59	8,81	5,79	9,22
Wasseraufnahme bei 5 Tagen Wasser-lagerung (cm³/g)	0,49	0,53	0,55	0,52	0,45	0,57	0,59	0,48	0,51
Schwindung (mm/m)	0,62	0,72	0,58	0,59	0,53	1,38	0,92	0,61	0,84
Wärmeleitfähigkeit, trocken (W/m K)	0,32	0,32	0,28	0,30	0,38	0,22	0,21	0,33	0,31
Wärmeleitfähigkeit, wassergesättigt (W/m K)	1,15	1,14	1,14	1,22	1,25	1,00	0,93	1,28	1,29

Tabelle 2: Physikalische Kennwerte verpresster Proben.

	2BP	7P	14P	16AP	19P	39AP	39BP	45P	56P
Druckfestigkeit (N/mm²)	32,02	37,31	38,66	20,96	33,93	16,02	30,22	22,13	18,83
Biegezugfestigkeit (N/mm²)	8,87	13,08	13,31	6,29	10,63	5,19	6,62	7,06	6,38
E-Modul (kN/mm²)	12,35	15,37	16,03	9,86	15,31	6,92	6,42	8,22	7,93
Wassersaugvermögen (g/min dm²)	2,02	2,86	2,90	4,02	2,52	7,23	2,70	4,02	4,71
Wasseraufnahme bei 5 Tagen Wasser-lagerung (cm³/g)	0,33	0,35	0,34	0,36	0,30	0,38	0,41	0,40	0,37
Schwindung (mm/m)	0,73	0,88	0,76	0,58	0,72	1,30	1,31	0,50	0,61
Wärmeleitfähigkeit, trocken (W/m K)	0,63	0,57	0,61	0,57	0,70	0,46	0,46	0,52	0,50
Wärmeleitfähigkeit, wassergesättigt (W/m K)	1,41	1,26	1,31	1,39	1,45	1,11	1,04	1,40	1,37

ANHANG B

Probenherstellung für die Untersuchung mit dem Rasterelektronenmikroskop

Aus den Probekörpern werden Klötzchen von ca. 1x2.5x4 cm Kantenlänge ausgesägt und eine der grossen Flächen mit einer mit gebundenem Diamant versehenen Polierscheibe angeschliffen. Im Trockenschrank werden die vorbereiteten Proben getrocknet.

Das Imprägnieren erfolgt mit V-Wachs von BASF. Die Vorteile dieses wachsartigen Polyvinylethers liegen darin, dass er einen niedrigen Schmelzpunkt (45–48 °C) hat und sich in verschiedenen Lösungsmitteln gut löst. Der Wachs, der in Form von dünnen Plättchen vorliegt, wird in einen Rundkolben (500 ml NS 34/35) gegeben. Die zuvor getrockneten und abgekühlten Klötzchen werden ebenfalls in den Rundkolben gebracht worauf dieser mit einem passenden Hahn verschlossen und an eine Vakuumpumpe angeschlossen wird. Der Kolben wird in ein Ölbad gestellt, vorerst aber während ca. 1 Stunde bei Raumtemperatur evakuiert.

Nach dem Evakuieren wird der Hahn geschlossen, die Vakuumpumpe abgestellt und mit dem Aufheizen des Ölbad es und damit des Rundkolbens begonnen. Mit dem Schmelzen des Wachses sinken die Klötzchen ein. Das Ölbad wird auf 100–110 °C erhitzt. Wenn alle Proben vollständig im Wachs eingesunken sind und auch der Wachs diese Temperatur erreicht hat, kann der Kolben belüftet werden. Der heisse Kolben wird während 1–2 Stunden stehen gelassen. Darauf wird im Abstand von ca. 1 Stunde noch zweimal während ca. 5 Minuten evakuiert und anschliessend wieder belüftet. Damit sollte es möglich sein, auch die feinsten Poren zu füllen. Etwa 4–5 Stunden nach Heizbeginn wird die Heizung ausgeschaltet. Kurz bevor der Wachs im Rundkolben erstarrt, werden die Proben mit einer Pinzette entnommen. Anhaftendes Wachs wird nach dem Auskühlen mit einer Klinge sorgfältig entfernt.

Das Polieren erfolgt auf der erwähnten Schleifscheibe mit gebundenem Diamant. Dabei wird die zuvor plangeschliffene Fläche solange bearbeitet, bis sie einen regelmässigen, matten Glanz aufweist. Jeweils drei auf diese Art vorbereitete Klötzchen werden mit Plastilin auf einen Probe-

träger der Poliermaschine geklebt und ihre geschliffenen Flächen mit einem Stempel in einer Ebene ausnivelliert. Poliert wird auf einem harten Poliertuch (Texmet der Firma Buehler), das mit einer Diamant-Vaseline-Mischung beupft worden ist. In der ersten Politur beträgt die Grösse der Diamantkörner 2–3 μ , auf dem Tuch der zweiten Politur 0.5 μ . Die Politur auf jedem Tuch dauert erfahrungsgemäss 2–4 Stunden. Mit etwas Erfahrung lässt sich bald erkennen, ob die Politur der ersten resp. zweiten Stufe abgeschlossen ist. Zu langes Polieren vergrössert das Relief zwischen Sandkörnern oder Tonpellets und der Matrix. Als Faustregel gilt, dass von der „gröberen“ zur „feineren“ Scheibe gewechselt werden kann, wenn sich die Struktur im Auflichtmikroskop deutlich zeigt. Ein Wechsel ist nicht angebracht, wenn noch der grösste Teil der Fläche von einem Wachsfilm bedeckt ist. Der gut polierte Zustand einer Probe ist erreicht, wenn Sandkörner, Tonpellets und Matrix deutlich und gleichmässig im Auflichtmikroskop zu erkennen sind.

Nach dem Polieren werden die Klötzchen zersägt, da sie in der vorliegenden Grösse nicht auf die REM-Probeträger aufgeklebt werden können. Die ideale Probengrösse beträgt ca. 10x10 mm bei einer maximalen Dicke von ca. 7 mm.

Das Reinigen ist ein wichtiger Teil der Präparation. Nach und nach wurde das nachstehend beschriebene Verfahren entwickelt: Die zersägten Stücke werden in eine Extraktions-Hülse und diese in einen Soxhlet gegeben. Der Wachs wird mit Terpentinersatz herausgelöst. Nach einer Extraktionszeit von ca. 2 Stunden werden die Proben herausgenommen und nach dem Abkühlen in ein Becherglas mit Azeton gegeben. Nach kurzer Zeit sind an der Probeneroberfläche feine weisse Fäden von Wachs sichtbar. Die Extraktion im Soxhlet wird so oft wiederholt, bis im Azeton kein Wachs mehr austritt.

Vor dem Aufkleben auf die Probeträger werden die Proben während 15 Sekunden in einem Ultraschallbad in Aceton gereinigt. Nach dem Aushärten des 2-Komponentenklebers können die Proben mit Gold bedampft werden.