

Untersuchung des Einflusses von Sulfaten auf das System
CaO-SiO₂-Al₂O₃-K₂O-H₂O
mittels Wärmeflusskalorimetrie und in-situ
Neutronenbeugung unter hydrothermalen Bedingungen

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Chem. B. Walk-Lauffer
aus Kreuztal

eingereicht beim Fachbereich 8
der Universität Siegen
Siegen 2002

Eingereicht:	Dezember 2002
Tag der mündlichen Prüfung:	15. Januar 2003
1. Gutachter:	Prof. Dr. D. Knöfel
2. Gutachter:	Prof. Dr. R. Trettin

urn:nbn:de:hbz:467-283

Kurzfassung

Porenbeton besteht aus den Rohstoffen Sand, Zement, Branntkalk, Wasser und Aluminiumpulver (zur Porosierung). Zusätzlich werden Sulfatträger zur Verbesserung der physiko-mechanischen Eigenschaften Druckfestigkeit und Schwindung eingesetzt.

Ziel dieser Arbeit war es, die Wirkung von Sulfat bzw. verschiedener Sulfate in der Porenbetonproduktion festzustellen und mögliche Reaktionsmechanismen aufzuzeigen.

Aufgrund des Produktionsablaufs ergaben sich drei Abschnitte, die betrachtet worden sind:

1. Der Zeitraum **vor der hydrothermalen Härtung** ist durch die Löschreaktion des Branntkalkes und die (nicht vollständig ablaufende) Zementhydratation geprägt.

Die Löschreaktion von gebranntem Kalk wird verzögert durch:

- Erhöhung der Kalkbrenntemperatur (und/oder –dauer)
- Zusatz von Sulfatträgern (Verzögerung steigt mit der Sulfatlöslichkeit)
- Zusatz von Zement

2. **Während der hydrothermalen Härtung** konnte die Phasenentwicklung mittels Neutronenbeugung kontinuierlich verfolgt werden.

Sulfate erniedrigen die Geschwindigkeit der Reaktion von Ca(OH)_2 mit SiO_2 . Die hydrothermale Reaktion ist zunächst lösungskontrolliert (Bildung amorpher CSH-Phasen) und wird zunehmend durch Diffusionsprozesse beeinflusst (kristalline CSH-Phasen entstehen). Sulfate scheinen den ansonsten kontinuierlichen Übergang zwischen amorphen und kristallinen CSH-Phasen für einen Zeitraum von ca. 30 min. zu unterbrechen.

3. Sulfate erhöhen die Druckfestigkeit und senken die Schwindung des Produkts **Porenbeton**. Neben diesen positiven Einflüssen kommt es jedoch auch zu unerwünschten Nebenerscheinungen: Die Wärmeleitfähigkeit und die Menge eluierbaren Sulfats steigen. Ein hoher Alkaligehalt fördert die Sulfat-Eluierbarkeit aus dem Porenbeton.

Abstract

Autoclaved aerated concrete consists of the raw materials sand, cement, quicklime, water and aluminum powder (pore forming material). Additionally sulfate carriers are used to improve the physico-mechanical characteristics such as compressive strength and shrinkage. The aim of this work was to determine the effect of sulfate and/or different sulfates in the production of autoclaved aerated concrete (AAC). Because of the production process of AAC three sections were investigated:

1. The period **before hydrothermal hardening** is shaped by the hydration of the quicklime and the cement hydration (which is not completed at the end of this period). The slaking of burned lime is retarded:
 - with increasing firing temperature and/or burning duration of the lime
 - with addition of a sulfate carrier (the more soluble the bigger the retardation)
 - with addition of cement

2. By means of neutron diffraction, phase development could be recorded continuously **during hydrothermal hardening**.

Sulfates decrease the reaction rate of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with SiO_2 . At first, the hydrothermal reaction is solution-controlled (amorphous CSH phases are formed) and increasingly affected by diffusion processes (crystalline CSH phases appear). Sulfates seem to interrupt the expected continuous transition between amorphous and crystalline CSH phases for a period of approx. 30 min.

3. Sulfates increase compressive strength, lower shrinking of the **autoclaved aerated concrete** product. Apart from these positive influences, it also effects unwanted side effects: The heat conductivity and the quantity of soluble sulfate rise. A high alkali content promotes the sulfate solubility from the aerated concrete.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand von April 1999 bis August 2002 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. D. Knöfel sowohl im Labor für Bau- und Werkstoffchemie der Universität Siegen als auch im Forschungs- und Entwicklungszentrum der YTONG Holding AG Schrobenhausen.

Herrn Prof. Dr. D. Knöfel und Herrn Dr.-Ing. D. Hums gilt mein besonderer Dank für ihre Gesprächsbereitschaft während der Bearbeitung und für die Vergabe des interessanten Themas.

Dr. K. G. Böttger und Dr. S. G. Zürn (YTONG Holding AG) haben meine Arbeit mit betreut und durch kritische Diskussion zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Ich danke allen Mitarbeitern des Instituts für Bau- und Werkstoffchemie an der Universität Siegen und dem Entwicklungszentrum der YTONG Holding AG in Schrobenhausen für Ihre tatkräftige Unterstützung.

Für die gute Zusammenarbeit mit der LMU München möchte ich Prof. K. T. Fehr und Dipl.-Min. M. Huber danken. In Kooperation mit Ihnen, Dr. S. G. Zürn und Dr. E. Peters (YTONG Holding AG) konnten die Versuche am Institut Laue-Langevin (ILL) durchgeführt werden. An dieser Stelle bedanken wir (die zuvor genannten) uns für die gute Betreuung am Neutronendiffraktometer D20 (am ILL) durch Dr. T. Hansen und für die materielle und finanzielle Unterstützung durch das ILL (Forschungsvorhaben 5-25-52 und 5-25-66).

Gedankt sei Dr. L. Kador und C. Pérez León (BIMF, Bayreuth) und den Siegener Kollegen Dr. E. Thiel und Dipl.-Chem. R. Bornemann (ZEISS) für ihre tatkräftige Unterstützung und für die Bereitstellung der Mikroskope im gemeinsamen Forschungsvorhaben „Beobachtung der Zementhydratation mittels konfokaler Mikroskopie“.

Meine Eltern haben sich großen Dank verdient. Ohne deren vorbehaltlose Unterstützung wäre mir das Studium und sein erfolgreicher Abschluss nicht möglich gewesen. Und ebenso danke ich auch meinen Brüdern und deren Familien, sowie die Familie Lauffer in Brachthausen, die mir durch deren Gemeinschaft Atempausen im hektischen Alltag gaben.

Ich danke ganz besonders der ehfrau gewordenen Petra Lauffer einerseits für ihren Optimismus und ihr Verständnis und andererseits für ihren Namen, wie man schon unweigerlich dem Einband entnehmen kann.

Inhalt

1	Einleitung	3
1.1	Der Baustoff Porenbeton	3
1.2	Produktionsablauf	3
1.3	Problemstellung	4
2	Theoretische Grundlagen	8
2.1	Das System CaO-SiO ₂ -H ₂ O	8
2.1.1	CSH I	9
2.1.2	CSH II	9
2.1.3	Tobermorit	9
2.2	Modellreaktionen vor der hydrothermalen Härtung	11
2.2.1	Zemehydratation	11
2.2.2	Einflüsse von K ₂ O, Al ₂ O ₃ und SO ₃ (bzw. SO ₄ ²⁻) auf die Zementerhärtung	18
2.2.3	Branntkalkhydratation	19
2.2.4	Reaktion des Aluminiumpulvers	19
2.2.5	Reaktionen von Quarzsandbestandteilen unter „Normalbedingungen“	20
2.3	Modellreaktionen während der hydrothermalen Härtung	20
2.3.1	Reaktionsablauf im reinen CaO-SiO ₂ -H ₂ O System unter hydrothermalen Bedingungen	20
2.3.2	Einflüsse von K ₂ O, Al ₂ O ₃ und SO ₃ (bzw. SO ₄ ²⁻) auf die Reaktionsabläufe während der hydrothermalen Härtung	24
3	Untersuchungsmethoden	26
3.1	Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der Ausgangsmaterialien	26
3.1.1	Freikalkbestimmung nach Franke	26
3.1.2	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	26
3.2	Kalorimetrie als Untersuchungsmethode des Sulfateinflusses vor der hydrothermalen Härtung	26
3.2.1	Grundlagen zur Kalorimetrie	26
3.2.2	Handhabung des Differentialkalorimeters	28
3.3	Untersuchungsmethoden während und nach der hydrothermalen Härtung	29
3.3.1	Diffraktometrische Untersuchungsmethoden	29
3.3.1.1	Röntgendiffraktometrie	29
3.3.1.2	Neutronenbeugung	30
3.3.1.3	Verarbeitung der Diffraktogramme	33
3.3.2	Rohdichteprüfung	37

3.3.3	Druckfestigkeitsprüfung	37
3.3.4	E-Modul Bestimmung	38
3.3.5	Wärmeleitfähigkeitsuntersuchung	39
3.3.6	Messung der Schwindung	39
3.3.7	Mikroporenanalyse	40
3.3.8	Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM)	41
3.3.9	Bestimmung des eluierbaren Sulfats	42
3.4	Fehlerbetrachtung	43
4	Materialien	44
4.1	Sulfatträger	44
4.1.1	Gips, Halbhydrat und Anhydrit (synthetisch)	44
4.1.2	Synthetisches Bariumsulfat	44
4.1.3	Synthetisches Kaliumsulfat, wasserfrei	44
4.1.4	Ettringit (CASULprotect®)	44
4.1.5	Anhydrit, Sekundärprodukt	45
4.1.6	Handelsüblicher Stuckgips	45
4.2	Zemente	46
4.2.1	Werkszement	46
4.2.2	Laborzemente	46
4.3	Aluminiumträger	50
4.3.1	Tricalciumaluminat	50
4.3.2	Tonerdeschmelzzement	50
4.3.3	Aluminiumhydroxid	50
4.3.4	Aluminiumpulver	51
4.4	Branntkalk und Kalkhydrat	52
4.4.1	Laborbranntkalke	52
4.4.1.1	Branntkalke für kalorimetrische Untersuchungen	52
4.4.1.2	Laborbranntkalk für ILL-Versuche	54
4.4.2	Werksbranntkalk und Kalkhydrat (Technikumsgießungen)	54
4.5	Quarzsande	55
4.5.1	Quarzmehl für kalorimetrische Untersuchung	55
4.5.2	Quarzsandmehl W12	55
4.5.3	Werksquarzsande S1-S4	56
5	Versuchsdurchführung	57
5.1	Sulfateinfluss auf die Reaktionen vor der hydrothermalen Härtung: Kalorimetrische Untersuchungen	57

5.2	Kontinuierliche Neutronenbeugungsexperimente (ILL)	57
5.3	Diskontinuierliche Versuchsreihen analog zu den ILL-Experimenten	58
5.4	Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Sand und Sulfatträger	60
5.5	Zusätzliche Versuchsreihen	62
5.5.1	Versuche mit aluminatreichem Laborklinker	62
5.5.2	Versuche mit verschiedenen Calciumphosphaten	62
6	Ergebnisse	64
6.1	Sulfateinfluss auf die Reaktionen vor der hydrothermalen Härtung: Kalorimetrische Untersuchungen	64
6.1.1	Einfluss der Zement-Sulfatträger auf die Hydratation der Laborzementklinker	64
6.1.1.1	Aluminatfreie Zemente	64
6.1.1.2	Aluminatreiche Zemente	65
6.1.1.3	Aluminatreiche Zemente mit 1 M.-% K_2O (K_2SO_4 mitgebrannt)	66
6.1.1.4	Aluminatreiche Zemente mit 1 M.-% K_2O (K_2SO_4 nachträglich zugegeben)	67
6.1.2	Einfluss der Klinkerphasengehalte bei gleichem Zement-Sulfatträger auf die Zementhydratation	68
6.1.3	Einfluss der Temperatur bei gleichem Zement-Sulfatträger auf die Zementhydratation	69
6.1.4	Einfluss des Porenbeton-Sulfatträger auf die Hydratation der Laborzemente bei gleichem Zement-Sulfatträger	70
6.1.4.1	Aluminatfreier Zement mit verschiedenen Porenbeton-Sulfatträger	73
6.1.4.2	Aluminatreicher Zement mit verschiedenen Porenbeton-Sulfatträger	74
6.1.4.3	Aluminatreicher Zement 1 M.-% K_2O (K_2SO_4 mitgebrannt) mit verschiedenen Porenbeton-Sulfatträger	74
6.1.4.4	Aluminatreicher Zement 1 M.-% K_2O (K_2SO_4 nachträglich zugegeben) mit verschiedenen Porenbeton-Sulfatträger	75
6.1.5	Einfluss der Porenbeton-Sulfatträger auf die Kalklöschreaktion der Laborbranntkalk	80
6.1.5.1	Weich gebrannter Kalk mit verschiedenen Porenbeton-Sulfatträger	81
6.1.5.2	Hart gebrannter Kalk mit verschiedenen Porenbeton-Sulfatträger	82
6.1.6	Einfluss der Variation eines Bindemittels auf die Hydratation einer Beispiel-Porenbetonmischung	84
6.1.6.1	Variation des Zementtyps	85
6.1.6.2	Variation des Branntkalks	86
6.2	Sulfateinfluss auf die Reaktionen während der hydrothermalen Härtung:	
	Kontinuierliche Neutronenbeugungsexperimente (ILL)	87
6.2.1	Reaktionsmechanismus	88
6.2.2	Auswertung des 0.308 nm-Tobermoritreflexes	89
6.2.3	Phasenzusammensetzung während der hydrothermalen Härtung	91

6.3	Diskontinuierliche Versuchsreihen analog zu den ILL-Experimenten	94
6.3.1	Gegenüberstellung der röntgendiffraktometrischen Ergebnisse der beiden Versuchsreihen	94
6.3.2	Gegenüberstellung der CSH-Morphologie (REM), der Phasenanalyse und der Druckfestigkeit (Technikumsversuche)	95
6.3.2.1	System CaO-SiO ₂ -H ₂ O nach 0, 2, 4, 6 und 8 h Autoklavierung bei 190 °C	95
6.3.2.2	System CaO-SiO ₂ -H ₂ O nach 6 h Autoklavierung bei 190 °C mit verschiedenen Zusätzen	98
6.3.3	Entwicklung der Druckfestigkeit	102
6.3.3.1	Vergleich der ILL-Experimente	102
6.3.3.2	Experimente mit Kaliumhydroxid, Alu-Träger und Anhydrit	103
6.3.3.3	Versuchsreihe mit Alu-Träger	104
6.3.3.4	Experimente mit Sulfatträger	105
6.3.3.5	Experimente mit Kalium-Trägern	106
6.4	Sulfateinfluss auf das gehärtete Material	107
6.4.1	Variation des Sulfatträgeranteils	107
6.4.2	Variation des Sands mit und ohne Anhydrit	109
6.4.3	Variation der Sulfatträgerart	110
6.5	Zusätzliche Versuchsreihen	112
6.5.1	Versuche mit aluminatreichem Laborklinker	112
6.5.2	Versuche mit verschiedenen Calciumphosphaten	112
7	Diskussion	114
7.1	Sulfateinfluss auf die Prozesse vor der hydrothermalen Härtung: kalorimetrische Untersuchungen	114
7.1.1	Einfluss der Zement-Sulfatträger auf die Hydratation der Laborzementklinker	114
7.1.1.1	Aluminatfreie Zemente	114
7.1.1.2	Aluminatreiche Zemente ohne K ₂ O	114
7.1.1.3	Aluminatreiche Zemente mit 1 M.-% K ₂ O (K ₂ SO ₄ mitgebrannt)	114
7.1.1.4	Aluminatreiche Zemente 1 M.-% K ₂ O (K ₂ SO ₄ nachträglich zugegeben)	117
7.1.2	Einfluss der Klinkerphasengehalte bei gleichem Zement-Sulfatträger auf die Zementhydratation	117
7.1.3	Einfluss der Temperatur auf die Zementhydratation bei gleichem Zement-Sulfatträger	118
7.1.4	Einfluss der Porenbeton-Sulfatträger auf die Hydratation der Laborzemente bei gleichem Zement-Sulfatträger	118
7.1.4.1	Aluminatfreier Zement und Porenbeton-Sulfatträger	119
7.1.4.2	Aluminatreiche Zemente und Porenbeton-Sulfatträger	120
7.1.4.3	Porenbeton-Sulfatträger Einflüsse auf die Zemente (nach Sulfatträger aufgeschlüsselt)	121
7.1.5	Einfluss der Porenbeton-Sulfatträger auf die Kalklöschreaktion der Laborbranntkalk	123
7.1.6	Einfluss der Variation eines Bindemittels auf die Hydratation einer Beispiel-Porenbetonmischungen	123

7.1.6.1	Einfluss des Zementes auf die Wärmeentwicklung einer Beispielmischung	123
7.1.6.2	Einfluss des Branntkalks auf die Wärmeentwicklung einer Beispielmischung	126
7.2	Sulfateinfluss auf die Reaktionen während der hydrothermalen Härtung	127
7.2.1	Kontinuierliche Neutronenbeugungsexperimente (ILL)	127
7.2.1.1	Reaktionsmechanismus	128
7.2.1.2	Auswertung des 0.308 nm –Tobermorit-Reflexes	128
7.2.1.3	Phasenzusammensetzung während der hydrothermalen Härtung	129
7.2.2	Diskontinuierliche Versuchsreihen analog zu den ILL-Experimenten	134
7.2.2.1	Gegenüberstellung der röntgendiffraktometrischen Ergebnisse beider Versuchsreihen	134
7.2.2.2	Zusammenfassung charakteristischer Reaktionen in der Porenbetonproduktion	135
7.2.2.3	Druckfestigkeitsentwicklung	143
7.3	Sulfateinfluss auf das gehärtete Material	144
7.3.1	Variation des Sulfatträgeranteils	144
7.3.2	Variation des Sands mit und ohne Anhydrit	144
7.3.3	Variation der Sulfatträgerart	145
7.4	Zusätzliche Versuchsreihen	146
7.4.1	Versuche mit aluminatreichem Laborklinker	146
7.4.2	Versuche mit verschiedenen Calciumphosphaten	146
8	Zusammenfassung	147
8.1	Sulfateinfluss auf die Reaktionen vor der hydrothermalen Härtung: Kalorimetrische Untersuchungen	147
8.2	Sulfateinfluss auf die Reaktionen während der hydrothermalen Härtung	148
8.3	Sulfateinfluss auf das gehärtete Material	148
9	Ausblick	150
10	Literatur	151
11	Anhang	159

Abkürzungen und Umrechnungstabelle

Tabelle I: Verwendete Abkürzungen

Abkürzung	Bezeichnung
ILL	Institut Laue und Langevan in Grenoble
W/M-Wert	Wasser zu Feststoff (Mehl)-Verhältnis
Z-ST	Zement-Sulfatträger
PB-ST	Porenbeton-Sulfatträger
AR	Aluminatreich (14 M:-% C ₃ A)
TZ	Tonerdeschmelzzement
Gi	Gips
HH	Halbhydrat
AH	Anhydrit
AH/HH	Z-ST Gemisch Anhydrit-Halbhydrat (1:1 molar)
Rohdichtenormierte Größen	
A-Zahl	auf Rohdichte (ρ in g/cm ³) normierte Druckfestigkeit (β_D in N/mm ²) $= \frac{\beta_D}{0.016 \cdot \rho^2} [-]$
E-Zahl	auf Rohdichte (ρ in g/cm ³) normierter E-Modul (in N/mm ²) = $\frac{E - Modul}{5.5 \cdot \rho^2} [-]$
$\lambda_{0.5}$	Wärmeleitfähigkeit auf eine Rohdichte von 0.5 g/cm ³ normiert (s. Kapitel 3.3.5)
Einheiten	
% r. F.	relative Luftfeuchtigkeit in %
M.-%	Masseprozent
V.-%	Volumenprozent
at.-%	Atomprozent
Messmethoden	
ESEM	Environmental Scanning Electrone Microscope
REM	Raster-Elektronen-Mikroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DCA	Differential Calorimetry Analyses, in der vorliegenden Arbeit als Wärmeflusskalorimetrie bezeichnet

Tabelle II: In der Zementchemie verwendete Oxidschreibweise und Klinkerphasen

Oxid	Abkürzung	Kurzschreibweise	Klinkerphase
CaO	C	$C_3S^{*})$	Alit
SiO ₂	S	$C_2S^{*})$	Belit
H ₂ O	H	$C_3A^{*})$	Aluminat
Al ₂ O ₃	A	$C_2(A,F)$ oder auch $C_4AF^{*})$	Ferrat
Fe ₂ O ₃	F	C	Freikalk
SO ₃	s		

*) Streng genommen dürfen ausschließlich chemisch reine Klinkerphasen, d. h. ohne Fremdioneneinbau, mit den angegebenen Abkürzungen bezeichnet werden.

Tabelle III: Umrechnungstabelle des Schwefelgehaltes für verschiedene Sulfatträger

	S	SO ₃	SO ₄ ²⁻	CaSO ₄	CaSO ₄ · 1/2 H ₂ O	CaSO ₄ · 2 H ₂ O	K ₂ SO ₄	Ettringit
Molmasse (g/mol _{Schwefel})	32.1	80.1	96.1	136.1	145.1	172.2	174.3	418.4
S	1.000	2.495	2.994	4.240	4.520	5.364	5.430	13.033
SO₃	0.401	1.000	1.200	1.699	1.811	2.150	2.176	5.223
SO₄²⁻	0.334	0.834	1.000	1.416	1.510	1.792	1.814	4.353
CaSO₄	0.236	0.589	0.706	1.000	1.066	1.265	1.281	3.074
CaSO₄·1/2 H₂O	0.221	0.552	0.662	0.938	1.000	1.187	1.201	2.883
CaSO₄·2 H₂O	0.186	0.465	0.558	0.790	0.843	1.000	1.012	2.430
K₂SO₄	0.184	0.460	0.551	0.781	0.832	0.988	1.000	2.400
Ettringit	0.077	0.191	0.230	0.325	0.347	0.412	0.417	1.000

Beispiel: 1 M.-% Kaliumsulfat entspricht 0.551 M.-% SO₄²⁻ bei gleichem Schwefelgehalt

Tabelle IV: Verwendete Synonyme

Vorgabe	Synonyme
Ettringit	Trisulfat, <u>A</u> luminat <u>f</u> errat <u>r</u> trisulfat (AFt)
Monosulfat	<u>A</u> luminat <u>f</u> errat <u>m</u> onosulfat (AFm)
Wärmeentwicklung	Wärmefreisetzungsrate
integrale Wärme	(Hydratations-oder Reaktions-) Enthalpie ΔH

1 Einleitung

1.1 Der Baustoff Porenbeton

Porenbeton gehört zu den dampfgehärteten Baustoffen. Unter hydrothermalen Bedingungen (bei erhöhten Temperaturen von 170 bis 210 °C und gesättigter Wasserdampfathmosphäre¹) reagieren gemahlener Quarzsand (und/oder Flugasche), Branntkalk (und Zement) und Wasser, wobei Calcium-Silicat-Hydrate (CSH-Phasen) gebildet werden. Art und Struktur der gebildeten CSH-Phasen bestimmen die Produkteigenschaften des Porenbetons signifikant. Durch die Wahl der Edukte und der Ausgangsrezeptur wird versucht, die Produkteigenschaften zu optimieren.

Die Geburtsstunde des Porenbetons liegt ca. 125 Jahre zurück. ZERNIKOW (1877) entwickelte einen mit überhitztem Wasserdampf gehärteten Kalk-Sand-Mörtel. Durch Verbesserung des Verfahrens gelang es MICHAELIS (1881) einen brauchbaren Baustoff herzustellen. Im Zuge der weiteren Entwicklung wurden Blähstoffe zugeführt, die das ansonsten kompakte Gefüge durch Einbringen von Gasblasen porosieren. ERIKSSON (1923, 1924, 1925) ließ seine Produktionsmethode patentieren, in der er Aluminiumpulver als Blähstoff einsetzte. Die industrielle Produktion begann 1929 mit dem Markennamen YTONG. Dieser Name stammt von der ersten Produktionsstätte und der schwedischen Bezeichnung für dampfgehärteten Porenbeton:

YXHULTS ÅNGEHÄRDADE GASBETONG

1.2 Produktionsablauf

Zunächst werden die als Mehl vorliegenden Ausgangsstoffe nach bestimmten Rezepturen und Mischsequenzen in einem Mischer vermengt (Abbildung 1). Dieser Prozess dauert nur einige Minuten. Danach wird das Material in Formen gegossen. Nach dem Gießen steigt die Temperatur des ansteyfenden Materials (auch „Kuchen“ genannt) auf bis zu 90 °C an. Nachdem die Grünfestigkeit des Materials nach einigen Stunden erreicht worden ist, werden die Formen der Bauteile in den Porenbetonkuchen hinein geschnitten. Das so präparierte Material ist nun für die hydrothermale Härtung bereit. Nach der Härtung werden die einzelnen Bauteile voneinander getrennt und zum Transport vorbereitet.

Bei der Herstellung von großformatigen Bauteilen werden vor dem Abgießen korrosionsgeschützte Bewehrungsmatten in der Form positioniert.

¹ Die gesättigte Wasserdampfathmosphäre (12 bar bei 190 °C) wird auch Sattedampf genannt.

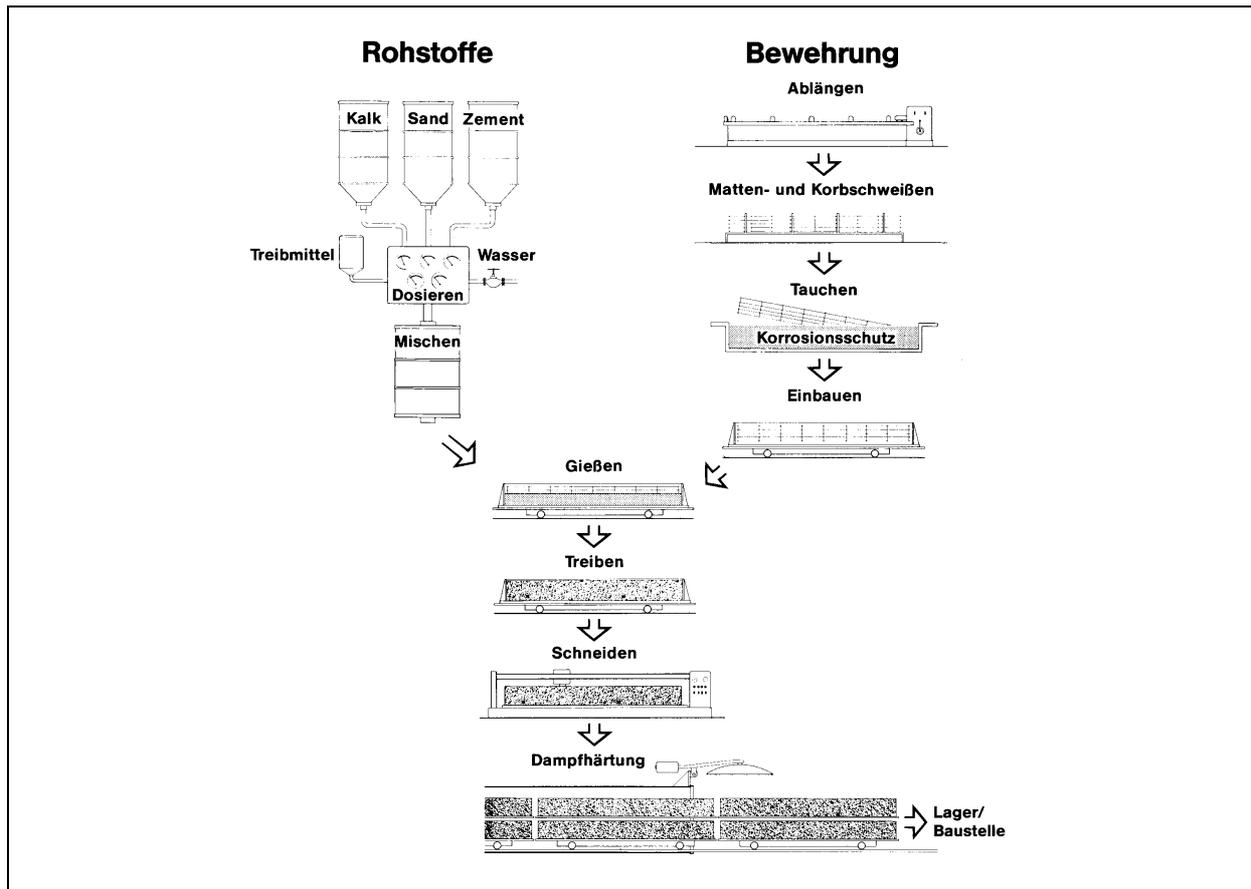


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Prozessfolge bei der Produktion von Porenbeton (WEBER, 1991)

1.3 Problemstellung

Die Güte des Porenbetons hängt u.a. in erheblicher Weise von der chemischen Zusammensetzung der Ausgangsstoffe ab (ZÜRN 1997a).

In der vorliegenden Arbeit wird das Augenmerk auf die Komponente Sulfatträger gelegt. Dessen Wirkungsweise war dem Zeitpunkt, als die vorliegenden der Arbeit begann nicht hinreichend geklärt. In der Praxis werden Sulfatträger (i. d. R. Gips oder Anhydrit) zu folgenden Zwecken eingesetzt

- Steuerung des Ansteif- bzw. Treibprozesses
- Verbesserung der physiko-mechanischen Produkteigenschaften

Sulfatträger werden an sich nicht für die Bildung der festigkeitsgebenden Calciumsilicathydrate (CSH-Phasen) benötigt, da Calciumoxid bzw. Siliciumoxid durch die Ausgangsstoffe Zement und Branntkalk bzw. Sand geliefert werden.

Bei der Porenbetonherstellung wird Sulfat über zwei Rohstoffe in den Baustoff eingebracht. Dies sind zum Einen Sulfate, die direkt in die Ausgangsmischung gegeben werden (meist

sekundäre Rohstoffe Gips oder Anhydrit z. B. aus Rauchgasentschwefelungsanlagen) und zum Anderen Sulfate im Ausgangsstoff Zement, die dessen frühzeitiges Erstarren verhindern sollen.

Mit der vorliegenden Arbeit sollen neue Aspekte des Sulfat-Einflusses in der Porenbetonproduktion unter folgenden Fragestellungen erarbeitet werden:

1. Wie wirken sich Sulfatträger auf die Bindemittelhydratation vor dem hydrothermalen Prozess aus?
2. Wie wirken sich Sulfatträger auf die Kinetik und den mineralogischen Phasengehalt während der hydrothermalen Härtung aus?
3. Wie wirken sich Sulfatträger auf die Produkteigenschaften aus?

1. Einfluss von Sulfatträgern vor der hydrothermalen Härtung

Mit Hilfe der Kalorimetrie sollen die Wechselwirkungen zwischen Sulfatträger, Zement und Branntkalk festgestellt werden.

Da Zemente i. d. R. Sulfate als Erstarrungsverzögerer enthalten, wurden bezüglich ihrer mineralogischen Phasenzusammensetzung und/oder Zement-Sulfatträgerart 12 verschiedene Labor-Zemente hergestellt und bei 40 °C (z. T. bei 25 °C) kalorimetrisch untersucht. Mit einer Auswahl dieser Zemente wurde die Wechselwirkung mit folgenden Sulfaten untersucht:

- Ettringit
- Anhydrit
- Gips
- Halbhydrat
- Kaliumsulfat

Analog wurden zwei Versuchsreihen mit diesen Sulfatträgern mit einem hart gebrannten und einem weich gebrannten Laborkalk durchgeführt.

Durch Versuche mit Variation entweder des Zementes oder des Branntkalks in einer Beispielmischung wurden die Wechselwirkungen in Sulfatträger-Zement-Branntkalk-Mischungen mittels Kalorimetrie zusätzlich untersucht.

2. Einfluss von Sulfatträgern während der hydrothermalen Härtung

In diesem Teil stehen die Reaktionen, die *während* des hydrothermalen Prozesses stattfinden, im Fokus. Zum Erhalten von Informationen über Reaktionen, die im Innern des Autoklaven ablaufen, sind nur wenige bzw. technisch aufwendige Untersuchungsmethoden bekannt. Da im Autoklaven hoher Druck herrscht und z. B. (Röntgen-) Strahlung durch die Stahlmantelung des Autoklaven größten Teils abgehalten wird, ist dies einsichtig.

Zur Erforschung der Kinetik hydrothermaler Reaktionen im System $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$ wurden zwei Ansätze verfolgt:

- Um die Reaktionen *in-situ* verfolgen zu können, wurden Versuche in einer eigens konzipierten Versuchszelle innerhalb eines Neutronendiffraktometers am Institut Max von Laue und Langevin (ILL) in Grenoble/F durchgeführt. Somit war es möglich, *kontinuierlich* Informationen über die Phasenzusammensetzung der Reaktionsmischungen zu erhalten.

Neben den Daten über die Phasenzusammensetzung und deren Veränderung während der hydrothermalen Härtung konnten jedoch keine physiko-mechanischen Eigenschaften des Materials gemessen werden. Dazu wäre ein zu großer und kostspieliger Geräteaufwand nötig gewesen. Außerdem war die Produktmenge aus den ILL-Versuchen zu gering (ca. 10 g).

- Durch eine weitere Versuchsreihe wurden ergänzend zu den Modellversuchen Technikumsgießungen² im Entwicklungszentrum der YTONG Holding AG in Schrobenehausen hergestellt, um beispielsweise Wechselwirkungen zwischen Art des Sulfatträgers und mineralogischer Zusammensetzung des Sandes zu untersuchen. An den *diskontinuierlich* erhaltenen Porenbetonproben (0, 1, 2, 4, 6, 8 h bei 190 °C und Sattedampf autoklaviert) wurde (wenn möglich) die Druckfestigkeit bestimmt. Darüber hinaus wurde das Mikrogefüge mittels Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM) und der Phasenbestand (XRD) untersucht.

² Technikumsgießung: Porenbeton-Mischung mit einer Feststoffeinwaage zwischen 10 und ca. 30 kg.

3. Einfluss von Sulfatträgern auf die Produkteigenschaften

Um das erhaltene Bild über Wechselwirkungen im System $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$ auf die Produkteigenschaften zu erweitern, wurden folgende Parameter bei einer produktionsnahen Rezeptur variiert:

- Art des Sulfatträgers:
 - Bariumsulfat
 - Anhydrit
 - Gips
 - Halbhydrat
- Anteil des (Porenbeton-)Sulfatträgers Anhydrit
 - 0.00 M.-% SO_4^{2-}
 - 1.06 M.-% SO_4^{2-}
 - 2.12 M.-% SO_4^{2-}
- mineralogischer Phasenbestand des Sands

Diese Versuchsmischungen wurden ausschließlich 8 h bei 190 °C unter Sattdampf autoklaviert.

In zwei zusätzlichen Versuchsreihen wurden

- sukzessive Zement-Sulfatträger und Porenbeton-Sulfatträger hinzugefügt und
- statt Sulfatträger verschiedene Calciumphosphate eingesetzt.

2 Theoretische Grundlagen

Die Produktion von Porenbeton lässt sich grob in zwei Phasen einteilen (s. 1.2):

- Zeitraum vom Mischen bis zum Autoklavieren
- Hydrothormaler Prozess

Die Reaktionen in den beiden Abschnitten sind sehr unterschiedlich. In der ersten Phase findet die Hydratation der Bindemittel Branntkalk und (z. T.) Zement statt. Unter hydrothermalen Bedingungen steigt die Löslichkeit von Quarz, der als weiterer Reaktionspartner in Erscheinung tritt. Durch das höhere Angebot an Silicationen bilden sich aus den im ersten Abschnitt gebildeten calciumreichen CSH-Phasen calciumärmere. Ebenso reagiert auch (in der Regel der gesamte) Portlandit mit Silicat. Die vorwiegende CSH-Phase im Produkt ist der unter den gegebenen hydrothermalen Bedingungen (ca. 190°C, Sattndampf) metastabile 1.13 nm Tobermorit (ZÜRN 1997a).

2.1 Das System $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$

Die Einteilung der CSH-Phasen erfolgt nach TAYLOR (1992). C/S drückt im Folgenden das molare Ca/Si-Verhältnis aus. In Abbildung 2 ist ein Überblick über die Phasen im System $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ gegeben.

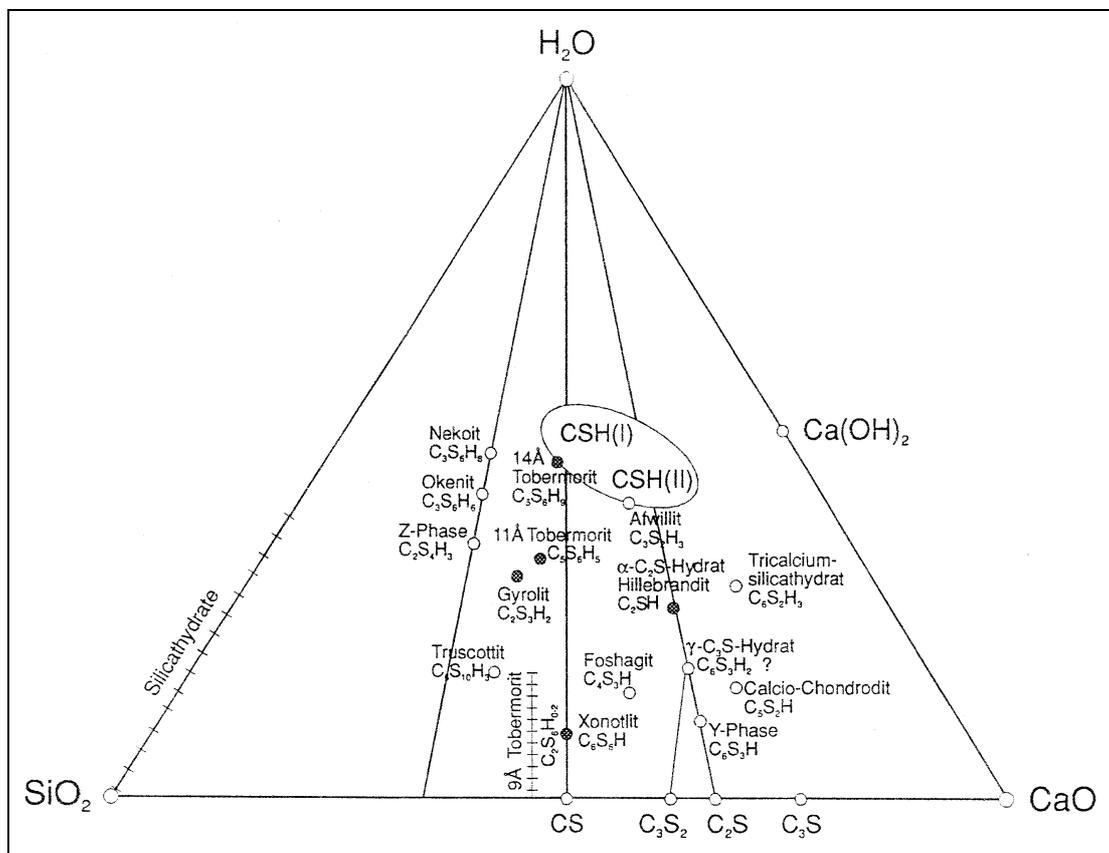


Abbildung 2: Phasen im System $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ umgezeichnet nach TAYLOR (1965)

Die Phasen 1.13 nm Tobermorit, CSH I und CSH II stellen für die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Rezepturen und Härteprüfungen den Hauptanteil der Neubildungen dar.

2.1.1 CSH I

Der Unterschied zwischen den Phasen CSH I und II liegt im C/S-Verhältnis. Die Zusammensetzung von CSH I kann mit der Formel $1.0-1.5 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (1.5-2.5) \text{ H}_2\text{O}$ ausgedrückt werden. CSH I bildet eine Struktur aus feinen Plättchen, die sich, wie es auch bei CSH II der Fall ist, zu feinen Röhren zusammenrollen können (GUNDLACH 1973).

2.1.2 CSH II

Die Zusammensetzung der CSH II-Phase variiert im C/S-Verhältnis zwischen 1.5 und 2. Die Summenformel ergibt sich zu: $1.5-2.0 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (2-4) \text{ H}_2\text{O}$.

BUTT ET AL. (1969 a+b) fand bei einem C/S-Verhältnis > 1.5 bandförmige Kristalle, die bei C/S-Verhältnissen von ca. 1.5 aufgerollt sind.

CSH II bildet sich bei kurzer hydrothermalen Behandlung, wonach CSH als metastabile Phase in Erscheinung tritt (s. 2.3.1), als auch bei der Zementhydratation bei Raumtemperatur.

2.1.3 Tobermorit

Die Gruppe der Tobermorite (s. u.) erhielt ihren Namen nach dem schottischen Ort Tobermory, von dem der 1.13 nm-Tobermorit erstmals beschrieben wurde.

Tobermorit tritt in verschiedenen Modifikationen in Erscheinung und weisen unterschiedliche Kristallwassergehalte auf (Tabelle 1). Alle drei Minerale kommen in der Natur vor, sie sind allerdings sehr selten (GUNDLACH, 1973).

Thermische Analysen ergaben, dass eine Modifikation des 1.13 nm-Tobermorits bei Temperaturen über $300 \text{ }^\circ\text{C}$ in 9 \AA -Tobermorit (Riversiderit) übergeht. Tobermorite, die dieses Verhalten zeigen, werden als normal, andernfalls als anomal bezeichnet (MITSUDA & TAYLOR, 1978).

Nach HAMID (1981) kann der monoklin kristallisierende Tobermorit, welcher den Hauptanteil der bindenden Phase im Porenbeton ausmacht (s. o.), auch in Form einer c-zentrierten pseudoorthorhombischen Zelle dargestellt werden (Abbildung 3). Demnach gibt es zwei unterschiedliche Ketten von SiO_4 -Tetraedern, die durch $\text{Ca}(\text{O}/\text{OH})_6$ -Schichten getrennt sind. Aus der Stapelfolge heraus ergibt sich eine Verdoppelung der Schichtdicke in Richtung der c-Achse auf 2.26 nm.

Tabelle 1: Kristallwassergehalt der verschiedenen Tobermorit-Modifikationen

Anzahl der Wassermoleküle x pro $C_5S_6H_x$ -Einheit	Bezeichnungen
0-2	Riversiderit (9 Å-Tobermorit)
5	(1.13 nm-)Tobermorit (11 Å-Tobermorit)
9	Plombierit (14 Å-Tobermorit)

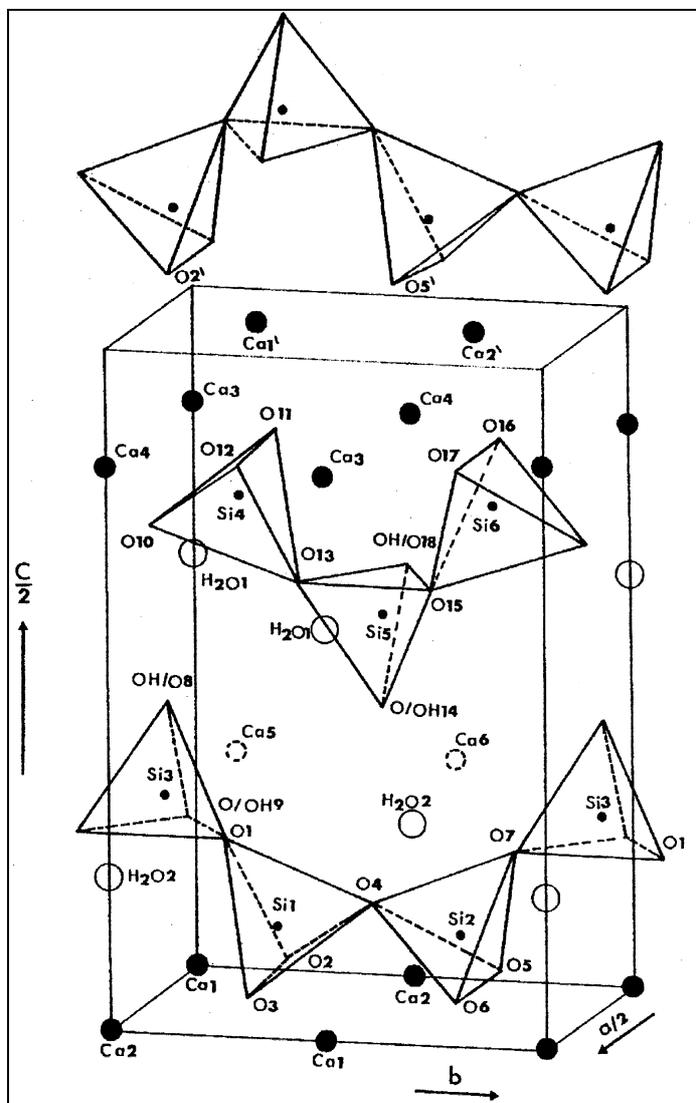


Abbildung 3: Pseudoorthorhombische Zelle (C_{21}) der Tobermorit-Struktur nach HAMID (1981); die gepunktet dargestellten Ca-Atome (Ca5 und Ca6) sind statistisch verteilt.

EL HEMALY ET AL. (1977) sehen an Hand von Versuchen mit synthetisch hergestellten Tobermoriten eine Erklärung für deren unterschiedliches thermisches Verhalten darin, dass in

normalen Tobermoriten nur unverknüpfte Ketten mit einem Defizit an SiO_4 -Tetraedern vorliegen, während bei anomalen dieses Defizit durch Verknüpfungen zwischen den Ketten ausgeglichen wird. Nach MITSUDA & TAYLOR (1975) bewirkt der Einbau von Aluminium neben Alkalien die Bildung von anomalem Tobermorit. Wird ohne Alkalien gearbeitet, kann sowohl normaler als auch anomaler Tobermorit entstehen. Außerdem berichteten die letztgenannten Autoren 1978, dass Tobermorit in beiden Varietäten in der Natur vorkommt. Nahezu alle industriell hergestellten 1.13 nm Tobermorite zeigen anomales Verhalten (ZÜRN, pers. Mittlg.).

BUTT ET AL. (1965) zeigte anhand von Versuchen mit radioaktivem ^{45}Ca , dass ca. ein Fünftel der Calciumionen in wässriger Lösung gegen Ca^{2+} -Ionen aus der Lösung ausgetauscht werden kann. Die Strukturformel $[\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2]\text{Ca}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ verdeutlicht diesen Befund. Stöchiometrisch beträgt das C/S-Verhältnis 0.83, die gefundenen C/S-Verhältnisse variieren zwischen 0.8 und 0.9 (ZÜRN 1997a).

Nach MÖRTEL (1978) sind die Übergänge zwischen CSH I und Tobermorit fließend, während die Übergänge CSH I→Tobermorit→Foshagit nach MITSUDA ET AL. (1986) scharf getrennt sind.

Zum Ende der hydrothermalen Härtung in der Porenbetonproduktion stellt Tobermorit die Hauptbindemittelphase dar (s. 2.3.1), die zu diesem Zeitpunkt im Hinblick auf die Gleichgewichtsphase metastabil ist.

Schon geringe Mengen Al_2O_3 bewirken eine kinetische Hinderung der Bildung der für die jeweiligen C/S-Verhältnisse thermodynamisch stabilen CSH-Phasen zu Gunsten von 1.13 nm-Tobermorit (KALOUSEK, 1957; HUBER & FEHR, 2000).

2.2 Modellreaktionen vor der hydrothermalen Härtung

2.2.1 Zementhydratation

Zemente sind hydraulische Bindemittel, d. h. sie erhärten bei Anwesenheit von Wasser. Sie setzen sich aus Zementklinker und Sulfatträger zusammen. Der Hauptanteil des Zementklinkers besteht beim Portlandzement bis zu 80 M.-% aus Alit (Tricalciumsilicat: C_3S^3) und Belit (Dicalciumsilicat: C_2S). Der Rest enthält neben Alkali oxiden zum größten Teil Aluminat (C_3A), Ferrat [$\text{C}_2(\text{A},\text{F})$] und Freikalk.

Den Zementen können latent hydraulische Stoffe beigemischt sein. Das bei der Hydratation der Klinkerphasen entstehende Calciumhydroxid bewirkt die alkalische Aktivierung der latent hydraulischen Bestandteile (z. B. Hüttensand). Der Vorteil dieser Zemente liegt darin, dass sie

³ Ausführliche Schreibweise der in der Zementchemie üblichen Abkürzungen:

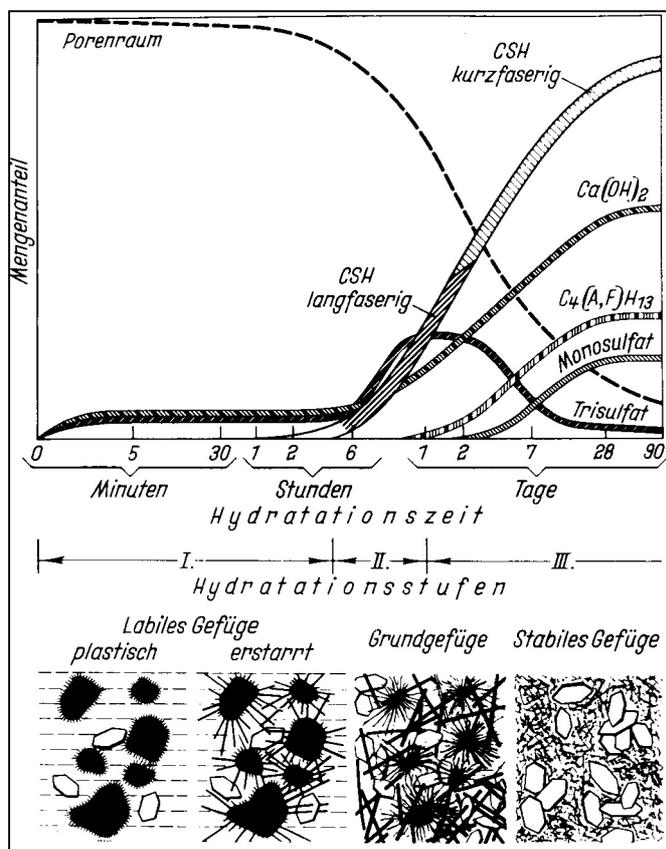
A : Al_2O_3 ; C : CaO ; F : Fe_2O_3 ; H : H_2O ; S : SiO_2 ; s : SO_3

weniger Reaktionswärme entwickeln und deswegen für Massenbeton (z. B. beim Talsperrenbau) Verwendung finden.

Als Zementhydratation wird der gesamte komplexe Prozess der Reaktion eines Zementes mit Wasser (Erstarren und Erhärten) verstanden. Sie ist von kinetischen Parametern abhängig. Ebenso wird die Zementhydratation von strukturellen Veränderungen begleitet.

Hierzu wurden verschiedene Modelle entwickelt, wie die *Kristalltheorie* nach LE CHATELIER (1882), die *Kolloidtheorie* nach MICHAELIS (1892), und viele andere mehr.

LOCHER UND RICHARTZ (1976) entwickelten ein Modell zur Veranschaulichung der chemisch-mineralogischen Reaktionsabläufe und deren Auswirkungen auf das Gefüge im erstarrenden Zementleim. Dieses Bild (Abbildung 4) wurde seither viel zitiert, aber auch diskutiert. So



dass dieses Modell immer weiter verfeinert und verifiziert wurde.

Die Arbeiten von STARK ET AL. (2001a+b) ergaben durch intensive Untersuchung mittels ESEM ein von dem Modell nach Locher/Richartz modifiziertes Schema (Abbildung 5).

Abbildung 4: Schematische Darstellung der Hydratphasen und der Gefügeentwicklung bei der Hydratation des Zements nach LOCHER & RICHARTZ (1976)

Zu Anfang der Hydratation kristallisieren relativ große Mengen Syngenit, welches als Sulfat-Quelle für sekundären Gips und Ettringit zur Verfügung steht. STARK ET AL. (2001a+b) berichten ebenfalls, dass sich auch nach Tagen nur ein geringer Teil des gebildeten Ettringits in Monosulfat umgewandelt hat.

Das Ansteifen bzw. Erstarren eines Zementleimes kann wie folgt vereinfacht beschrieben werden: Das System Zement/Wasser ist im Moment der Zusammengabe grob-kolloidal und befindet sich zunächst im sogenannten Sol-Zustand, d.h. die dispergierten Teilchen sind weitgehend voneinander getrennt und frei beweglich.

Der Übergang zum sogenannten Gel-Zustand, in dem die dispergierten Teilchen weitgehend miteinander raumnetzartig verbunden sind, so dass eine freie Bewegung der Teilchen nicht mehr möglich ist, wird Koagulation genannt.

Falls dem Zementklinker kein Sulfatträger hinzugefügt wird, bewirken die in Tabelle 2 beschriebenen Reaktionen von Aluminat diese Koagulation.

Die Reaktionsbereitschaft der Aluminat-Phase mit Wasser ist sehr groß. Es bilden sich dünntafelige hexagonale Calciumaluminathydrate, die sofort einzelne Partikel überbrücken, so dass nach wenigen Minuten der Zement nicht mehr verarbeitbar ist (=>wassergefüllte Porenräume).

Um die schnelle Koagulation zu verhindern, werden Sulfatträger (Anhydrit und Gips, der bei der Klinkermahlung teilweise zu Halbhydrat oder Anhydrit entwässert) zugesetzt. Dadurch reagieren die aluminiumhaltigen Klinkerphasen an deren Oberfläche zu Calciumaluminatsulfathydraten (Tabelle 3).

Die Sulfatträger Anhydrit und Halbhydrat werden in der Regel bei der Bildung der Calciumaluminatsulfathydrate verbraucht.

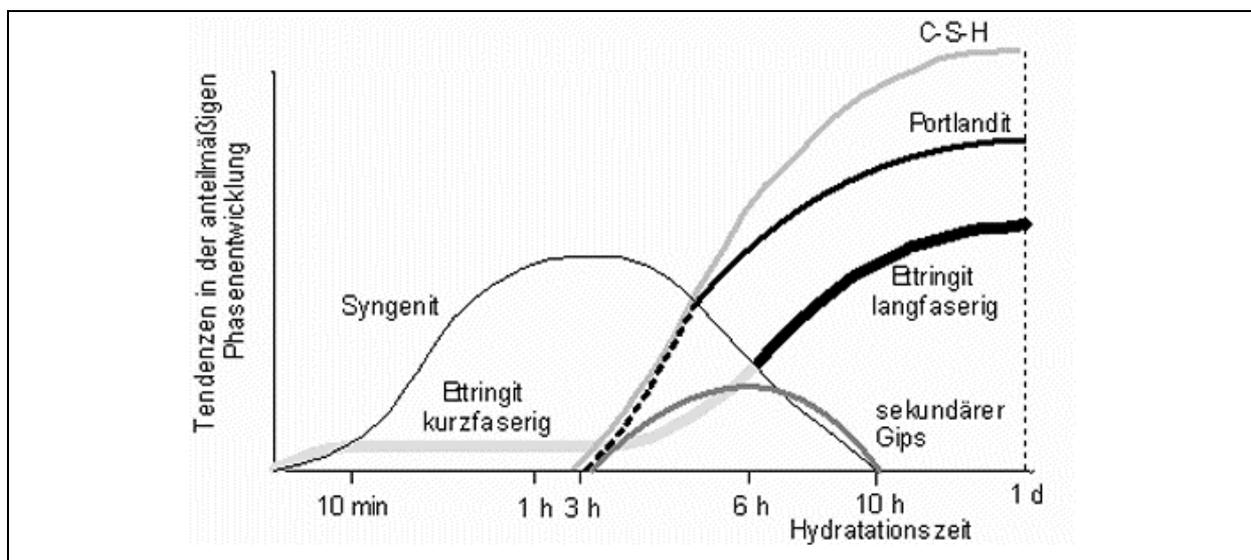


Abbildung 5: Schema der Phasenentwicklung durch Untersuchungen an Zementmörteln mittels ESEM (Stark, 2001)

Tabelle 2: Reaktionen der Klinkerphasen mit Wasser in Abwesenheit von Sulfat

Klinkerphase Zementschreibweise Anteil im Zement	Reaktion Allgemein Beispiel	Parameter, Kristallform der Hydratphase
Alit C ₃ S, Tricalciumsilicat { ca. 60 M% }	$C_3S + (3-x+y) H \rightarrow C_xSH_y + (3-x) CH$ z.B.: $2C_3S + 6 H \rightarrow C_3S_2H_3 + 3CH^{**)}$	0.5<x<1.5 und 0.5<y<2.5 CSH I-Phase: blättchenförmige Bündel, CH eingelagert
Belit C ₂ S, Dicalciumsilicat { ca. 20 M% }	$C_2S + (2-x+y)H \rightarrow C_xSH_y + (2-x)CH$ z.B.: $C_2S + 2H \rightarrow CSH + CH^{**)}$	1.5<x<2.0 und 1.0<y<4.0 CSH II-Phase: faser- artige Bündel, CH eingelagert.
Aluminat-Phase C ₃ A ^{*)} , Tricalciumaluminat { ca. 9 M% }	$C_3A + 6H \rightarrow C_3AH_6$ In Gegenwart von Portlandit: $C_3A + CH + 12H \rightarrow C_4AH_{13}$	Stabile, kubische Kristalle Hexagonal (in Gegen- wart von Portlandit)
Ferrat-Phase C ₂ (A,F), Calciumaluminatferrat { ca. 9 M% }	$C_4AF + nH \rightarrow$ Calciumaluminathydrate+ Calciumaluminatferrathydrate + FH _{gel}	-
Freikalk CaO, Calciumoxid { ca. 2-M% }	$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$ konstitutiv geb. Wasser	Große hexagonale Plättchen

^{*)} Phase, die für schnelles Ansteifen (=Erste Phase des Erstarrens) nach Wasserzugabe verantwortlich ist

^{**)} Erst Monosilicat-Anionen, nach 1 Tag fast nur Disilicatanionen, später Polysilicatanionen

Alit und Belit bilden gleiche Reaktionsprodukte wie bei der Hydratation ohne Sulfatträger. An dem gebildeten CSH-Gel kann sich jedoch Sulfat anlagern.

Zunächst bildet sich eine dünne Ettringit-Schicht, die das Zementleim-Gefüge nicht stark verändert, so dass die Teilchen gegeneinander verschiebbar bleiben (LOCHER ET AL. 1980,

1982 und 1983). Nach Stunden liegen Trisulfat-Stäbchen vor, die sich ineinander verzahnen. Gebildetes Trisulfat wandelt sich später bei Vorhandensein von C₃A oder CAH teilweise in Monosulfat unter Volumenabnahme (13 V.-%) um.

Tabelle 3: Reaktionen der Klinkerphasen mit Wasser in Anwesenheit von Sulfat

Klinkerphase	Modellreaktion	Kristallform
Aluminat-Phase	1) $C_3A + 3Cs + 32H \rightarrow C_3A \cdot 3Cs \cdot 32H$ Trisulfat (Ettringit)	Stäbchenförmig
	2) $C_3A + Cs + 12 H \rightarrow C_3ACsH_{12}$ $C_3A \cdot 3Cs \cdot 32H + 2 C_3A + 4H \rightarrow 3 C_3ACsH_{12}$ Monosulfat	blättrig
Ferrat-Phase C ₂ (A,F)	$C_2(A,F) + nH + Cs \rightarrow$ Calciumaluminat- ferratsulfathydrate	stäbchenförmig, blättrig
Halbhydrat CaSO ₄ ·1/2 H ₂ O	$2 (CsH_{1/2}) + 3H \rightarrow 2 (CsH_2)$	stäbchenförmig
Anhydrit CaSO ₄	$Cs + 2 H \rightarrow CsH_2$ molar gebundenes Wasser	Nadeln

Die Ferrat-Phase spielt beim Ansteifungsprozess gegenüber Aluminat eine untergeordnete aber nicht zu vernachlässigende Rolle, da sie langsamer als die Aluminat-Phase reagiert und zudem in der Regel einen kleineren Anteil des Zements ausmacht (s. Tabelle 2). Die Hydratation verläuft (wenn auch langsamer) analog zu der von Aluminat (ECKART ET AL. 1994).

Die Zementhydratation (mit Sulfatträger) kann in fünf Abschnitte unterteilt werden (Abbildung 6). In Tabelle 5 sind die Prozesse der einzelnen Phasen aufgezeichnet.

Im Zement-Taschenbuch (2000) werden Richtwerte für Reaktionsenthalpien verschiedener Hydratationsprozesse (Tabelle 4) gegeben. Bei anderen Autoren (z. B. TAYLOR 1990, KNÖFEL & HENNING 2002 oder NEUBAUER ET AL. 2002) lassen sich ebenfalls Werte für die Hydratationswärmen einzelner Klinkerphasen finden, die bis zu 15 % von den unten dargestellten abweichen. Die Klinkerphasen können je nach Herstellungsbedingungen und Rohstoffen verschiedene Fremdionen-Gehalte und dadurch ebenso veränderte Kristallstrukturen besitzen. Die freigesetzte Wärme hängt sowohl von diesen Parametern ab als auch von der chemischen Zusammensetzung der Porenlösung. Der Zeitraum der Wärmefreisetzung wird durch

- die Feinheit der Klinker
- die Temperatur und
- chemische Zusammensetzung der Porenlösung

während der Hydratation bestimmt.

Tabelle 4: Reaktionsenthalpien von Klinkerphasen zu verschiedenen Reaktionsprodukten
(ZEMENT-TASCHENBUCH 2002)

Umwandlung	Wärmeinhalt (J/g)
$C_3S \rightarrow C_3S_2H_4$	520
$C_2S \rightarrow C_3S_2H_4$	260
$C_3A \rightarrow C_3A \cdot (Cs) \cdot H_{32}$	1140
$C_3A \rightarrow C_3A \cdot 3 (Cs) \cdot H_{32}$	1670
$C_3A \rightarrow C_3AH_{13}$	1160
$C_4AF \rightarrow C_3AH_{13} + C_3FH_{13}$	420
Freies CaO: $C \rightarrow CH$	1150
Freies MgO: $M \rightarrow MH$	840

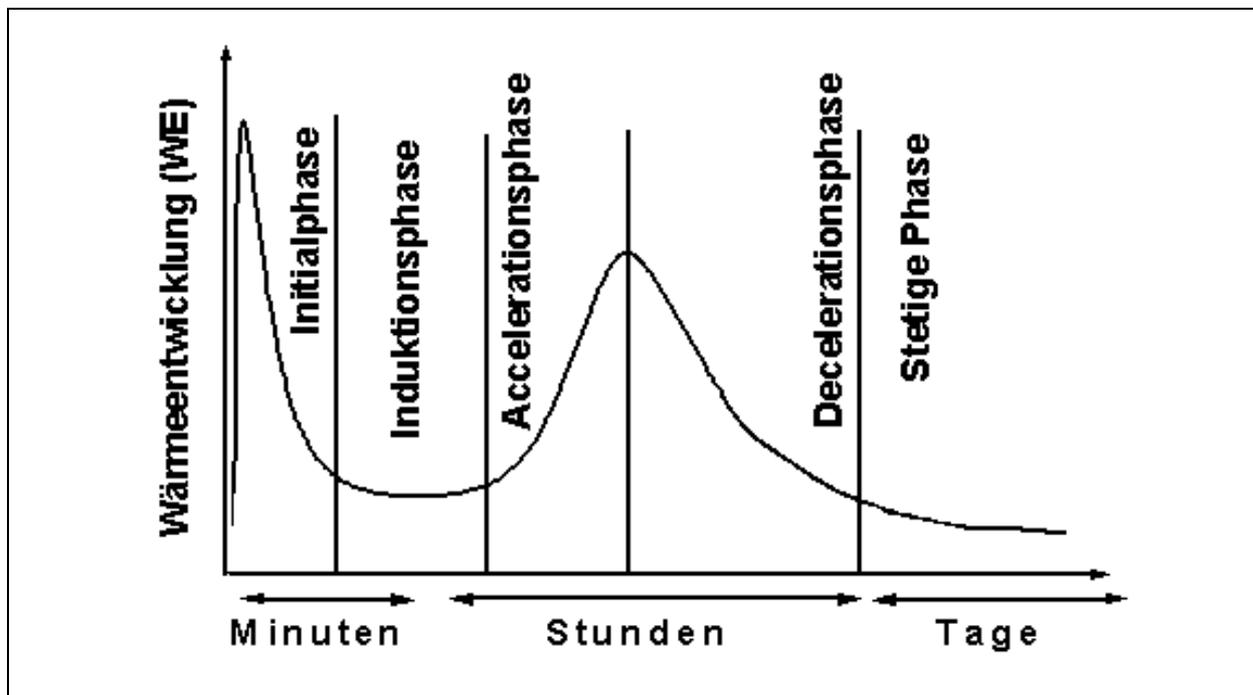


Abbildung 6: Wärmeentwicklung eines Portlandzements

Tabelle 5: Übersicht über die Hydratationsprozesse und deren Auswirkungen auf die chemisch-mineralogische Zusammensetzung und das Gefüge; erweiterte Darstellung aus STEPHAN (1999)

	I. Initialphase (Anfangshydrolyse)	II. Induktionsphase (Dormante Periode)	III. Beschleunigungs- (Accelerations-)phase	IV. Verzögerungs- (Decelerations)phase	V. Stetige Periode
Wärmeentwicklung	Hohe Wärmeentw.: <ul style="list-style-type: none"> • Benetzungswärme • Reaktionswärme (Freikalk löschen) Lösungswärme	Niedrige Wärmeentwicklung	Anstieg der Wärmeentwicklung	Abfallen der Wärmeentwicklung	Sehr geringe Wärmeentwicklung
Chemische und mineralo- gische Ver- änderung	Ettringitbildung	Anstieg der Ca^{2+} -Ionen Konzentration, Umkristallisation von Ettringit	Bildungsbeginn und Wachstum permanenter Hydratationsprodukte; schnelle chemisch kontrollierte Reaktion	Diffusionkontrolliertes Abklingen der Hydratationsreaktionen und der Wärmeentwicklung Ettringit=>Monosulfat	Langzeitreaktionen (einige Jahre): Langsames Wachstum der C-S-H Phasen
Gefügever- änderung	keine	Erhöhung der Viskosität im Leim (Ansteifen) und Erstarrungsbeginn	Erstarrungsende und Beginn der Erhärtung	Anstieg der Festigkeit	Erreichen der Endfestigkeit

2.2.2 Einflüsse von K_2O , Al_2O_3 und SO_3 (bzw. SO_4^{2-}) auf die Zementerhärtung

- Einfluss von K_2O (und Na_2O)

STRUNGE, KNÖFEL & DREIZLER (1985 a+b, 1986, 1990) stellten fest, dass die Alkalien vor allem in das Aluminat und den Belit eingebaut werden, wobei K_2O eher im Belit und Na_2O eher ins Aluminat eintritt. Mit steigendem Sulfatisierungsgrad (s. u.) wird K_2O vermehrt als K_2SO_4 , welches nicht in Klinkerphasen eingelagert wird, gebunden und ist damit leichter löslich als solches, welches in die Klinkerphasen eingebaut ist (JAWED und SKALNY, 1983).

Nach ODLER UND WONNEMANN (1983) beschleunigt K_2O die Hydratation von C_3A , während Na_2O auf diesen Prozess verzögernd wirkt. Untersuchungen von STRUNGE, KNÖFEL & DREIZLER (1985 a+b, 1986, 1990) ergaben dem gegenüber, dass die Erstarrungszeit durch Na_2O stark verkürzt wird und sich K_2O auf die Erstarrung indifferent verhält.

Sowohl steigender K_2O -Gehalt als auch steigender Na_2O -Gehalt des eingesetzten Klinkers beschleunigt die C_3S -Hydratation (WOERMANN, 1979).

STRUNGE, KNÖFEL & DREIZLER (1985 a+b, 1986, 1990) fanden ebenso wie BRÜGGEMANN (1989) eine Abnahme der Druckfestigkeit mit zunehmendem Alkaligehalt der Zemente.

Schädigungen von Betonprodukten können auch durch Reaktionen der Alkalien mit Bestandteilen des Zuschlags hervorgerufen werden (s. 2.2.5).

- Einfluss von Al_2O_3

Aluminat ist neben Ferrat und Alit diejenige Klinkerphase, die aufgrund der hohen Reaktivität (s. 2.2.1) zu Anfang der Hydratation reagiert. Durch Erhöhung des Tonerdemoduls⁴ wird der Aluminat-Anteil und dadurch auch die Frühfestigkeit gesteigert (SCHMITT-HENCO, 1973).

- Einfluss von Sulfat

Enthält Zementklinker Alkalien, so liegen diese vorwiegend als Alkalisulfate vor. Wenn Sulfat im Überschuss vorhanden ist, wird es in die Klinkerphasen aufgenommen. Das Verhältnis zwischen Alkalien und Sulfat wird im sogenannten Sulfatisierungsgrad festgehalten:

$$\text{Sulfatisierungsgrad}[\%] = \frac{SO_3[M. - \%]}{1.2917Na_2O[M. - \%] + 0.8499K_2O[M. - \%]} \cdot 100$$

Ist dieser gleich 100 liegen Alkalioxide und SO_3 in gleichen Mengenanteilen vor. Unter 100 sind mehr Alkalien vorhanden, die dann in die Klinkerphasen eingebaut werden (s. o.). Darüber liegt

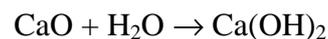
⁴ Der Tonerdemodul (TM) ist in der Zementchemie als das Verhältnis $TM = Al_2O_3/Fe_2O_3$ (Anteile in M.-%) definiert

ein SO₃-Überschuss vor. Dieses SO₃ wird laut STRUNGE ET AL. (1985a) bevorzugt in die Grundmasse (Aluminat und Ferrat) eingebaut und beschleunigt das Erstarren des Zements.

2.2.3 Branntkalkhydratation

Branntkalk (= Calciumoxid, CaO) kann auf verschiedene Weise gelöscht werden. Dabei kommt es auf die Menge des zum Löschen eingesetzten Wassers an. Die Kalklöschreaktion ist mit ca. 1150 J/g eine stark exotherme Reaktion. Daher verdampft ein Teil des Zugabewassers. Wird gerade soviel Wasser eingesetzt, dass nach Abzug des verdampften Wassers soviel Wasser verbleibt, dass das molare Verhältnis (chemisch gebundenes Wasser zu CaO) 1:1 beträgt, wird vom sogenannten Trockenlöschen gesprochen.

Es handelt sich hierbei wahrscheinlich um einen topochemischen Vorgang. Wenn mehr Wasser, als stöchiometrisch zur Branntkalklöschung notwendig ist, zugesetzt wird, handelt es sich um sogenanntes Nasslöschen. Nach GUNDLACH 1973 erfolgt das Nasslöschen über Ionenbildung. Die Reaktion



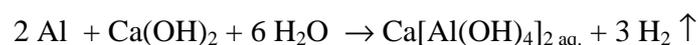
wird durch die wasserlöslichen Salze NaCl oder CaCl₂ beschleunigt, was vermutlich auf die Beseitigung örtlicher Übersättigungen in der Nähe der CaO-Partikel zurückzuführen ist (GUNDLACH 1973). Sulfate oder auch Phosphate hingegen verringern die Löschgeschwindigkeit, da diese schwerlösliche Niederschläge auf der Oberfläche der CaO-Partikel bilden und somit die Diffusion (bzw. auch den Löschvorgang) behindern.

Durch den hohen Wasseranteil einer Porenbetonrezeptur (W/M-Wert 0.5-0.7) handelt es sich bei der Hydratation des Branntkalks um „Nasslöschen“.

2.2.4 Reaktion des Aluminiumpulvers

Metallisches Aluminium verhält sich amphoter, d. h. es wird sowohl von Säuren als auch von Basen angegriffen.

Der Treibprozess, der dem Porenbeton das charakteristische Gefüge gibt, kommt durch die Reaktion des Aluminiumpulvers mit der alkalischen Calciumhydroxid-Lösung unter Entwicklung von Wasserstoffgas zustande:



Die Geschwindigkeit dieser Reaktion kann über die Feinheit des Pulvers oder Zugabe geeigneter Detergentien gesteuert werden. In der Porenbetonproduktion wird dazu mit Wachs beschichtetes Aluminiumpulver verwendet.

2.2.5 Reaktionen von Quarzsandbestandteilen unter „Normalbedingungen“

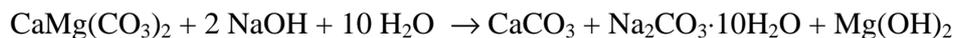
Der Quarz-Anteil im Sandmehl hat bei den Temperaturen, die vor der hydrothermalen Behandlung entstehen (40 bis 80 °C), eine sehr geringe Löslichkeit (GUNDLACH 1973, s. Abbildung 9), und verhält sich inert. Kalorimetrische Untersuchungen haben den selben Befund geliefert (WALK 1999b). Das Sandmehl kann also vor der Autoklavierung als nicht reaktiver Bestandteil angesehen werden.

Bei der Verwendung alkalireicher Zemente kommt es durch die Hydratation der Alkalioxide



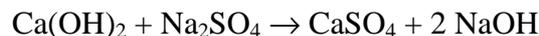
zu einer Erhöhung des pH-Werts auf bis zu 14 (WINKLER 1979). Dadurch können amorphe Minerale wie Flint oder Opal, die sich durch einen hohen Anteil an Gitterstörungen auszeichnen, in Gegenwart von Wasser angegriffen werden. Die entstehenden voluminösen Reaktionsprodukte (Alkalisilicatgele) können Treiberscheinungen auslösen.

Auch Dolomit kann durch Reaktion mit Alkalien Treiberscheinungen verursachen:



Wenn Soda ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) kristallisiert, kann sich hierbei das Volumen vervierfachen (BÖTTGER, 1997).

Bei den genannten Reaktionen sind die Hydroxide, bzw. die Oxide der Alkalien für die Treiberscheinungen verantwortlich. Diese entstehen durch Reaktion anderer Salze (z. B. Sulfaten) mit Portlandit (KNÖFEL & HENNING 2002):



In der Porenbeton-Produktion ist der Zeitraum vor der Autoklavierung zu gering, so dass die genannten Reaktionen nicht oder nur in sehr geringem Maße eintreten.

2.3 Modellreaktionen während der hydrothermalen Härtung

Durch die wesentlich höheren Temperaturen bei der hydrothermalen Härtung gegenüber denen bei normal erhärtenden Beton, und den unterschiedlichen Anteilen der Ausgangsstoffe in der Porenbetonproduktion kommt es zu stofflich unterschiedlichen Neubildungen. Durch die in der Produktion üblichen Temperaturen um 200°C liegt ein Sättigungsdruck des Wasserdampfes von ca. 12 bar vor, für die die Autoklaven ausgelegt sein müssen.

2.3.1 Reaktionsablauf im reinen CaO-SiO₂-H₂O System unter hydrothermalen Bedingungen

Nach MÖRTEL (1980) laufen die Reaktionswege im System CaO-SiO₂-H₂O je nach C/S-Verhältnis wie in Abbildung 7 ab.

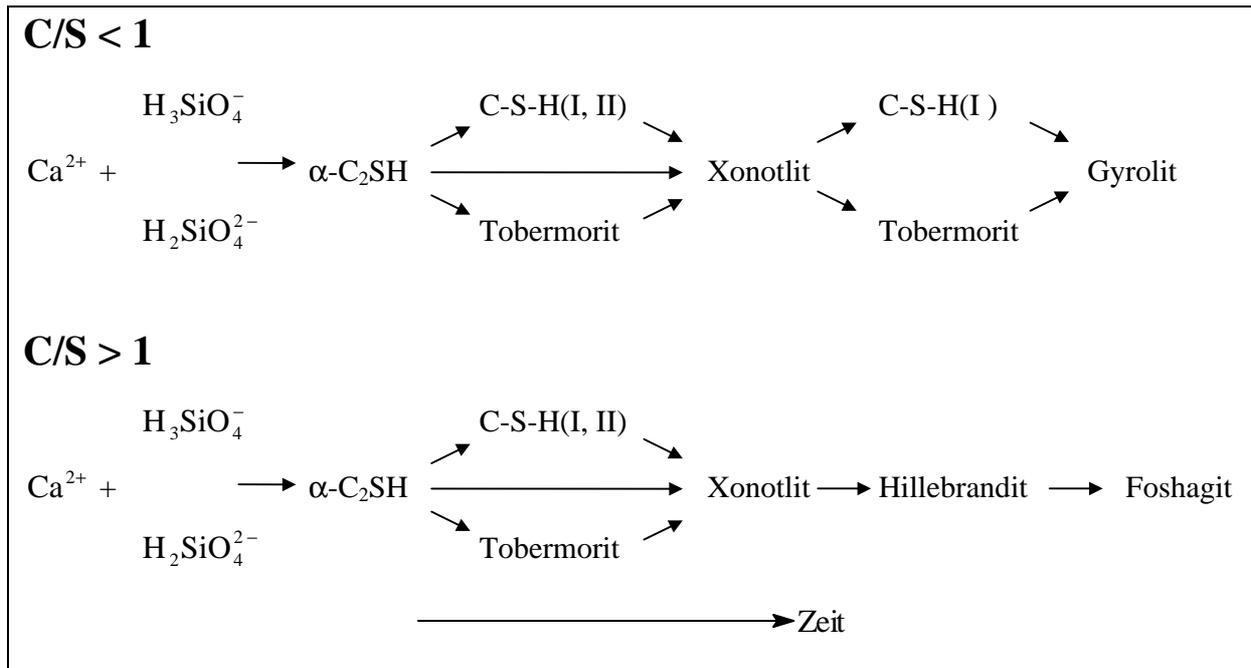


Abbildung 7: Reaktionsverlauf der hydrothermalen Härtung nach MÖRTEL (1980)

Zu Anfang der Reaktion bildet sich aus Calciumionen und Hydrosilicationen die calciumreiche $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -Phase. Wenn die Klinkerphasen Alit und Belit zu den Ausgangsstoffen gehören, bilden auch diese $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -Phase neben anderen calciumreichen CSH-Phasen, bereits unter Normalbedingungen während der Hydratation vor der Autoklavierung. Klinkerphasenreste, die nicht hydratisiert sind, reagieren bei den erhöhten Temperaturen schnell zu diesem Stadium.

Unter Aufnahme von Hydrosilicationen entstehen die calciumärmeren CSH-Phasen CSH I ($\text{C}_{(1.0-1.5)}\text{SH}_{(1.5-2.5)}$), CSH II ($\text{C}_{(1.5-2.0)}\text{SH}_{(2-4)}$) und Tobermorit ($\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$), der sich zu Xonotlit ($\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$) umsetzt.

Ist das C/S-Verhältnis kleiner 1, so bildet sich über C-S-H I bzw. Tobermorit, die für diese Bedingung stabile Phase Gyrolit ($\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_2$).

Bei einem C/S-Verhältnis größer 1 wandelt sich Xonotlit in die calciumreichere CSH-Phase Hillebrandit (C_2SH) und schließlich in Foshagit ($\text{C}_4\text{S}_3\text{H}$) um.

Frühere Untersuchungen von NEESE (1959) und AITHEN & TAYLOR (1960), die von ZÜRN & FEHR (1996) weitgehend für die Porenbeton-Herstellungsbedingungen bestätigt werden konnten, ergaben bei einem C/S-Verhältnis unter 0,7 den in Abbildung 8 angegebenen Reaktionsverlauf:

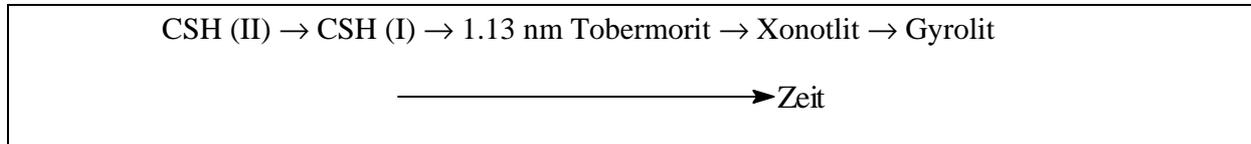
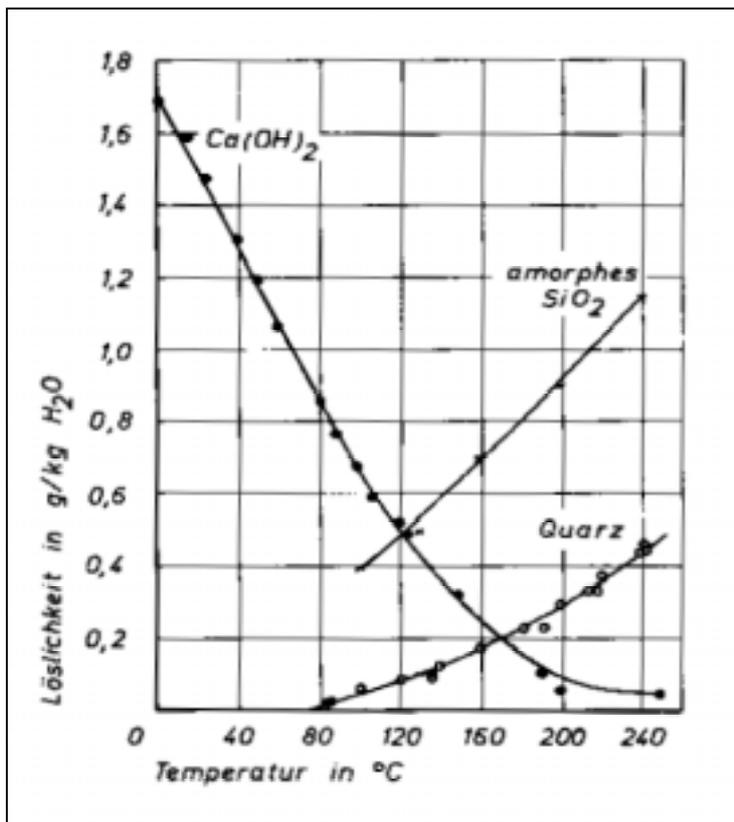


Abbildung 8: Reaktionsverlauf der hydrothermalen Härtung bei einem C/S-Verhältnis unter 0,7 nach ZÜRN & FEHR (1996)

Die Reaktionen zu Anfang des Prozesses werden über die Lösungsgeschwindigkeit des SiO_2 gesteuert, obwohl die Löslichkeit von SiO_2 (aus Quarz) bei Temperaturen über 165 °C höher ist als die von Portlandit (Abbildung 9). Es kommt zu Aufwachsungen von Neubildungen auf den



Quarzpartikeln. Dies führt zur Behinderung des Lösungsvorganges, so dass nun die Diffusion der SiO_2 -Einheiten aus dem Quarz durch die entstehende Schicht hindurch der geschwindigkeits-bestimmende Schritt ist (ZÜRN & FEHR 1997b).

Abbildung 9: Löslichkeit von SiO_2 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Wasser bei verschiedenen Temperaturen (GUNDLACH 1973)

BABUŠKIN & MATVEEV (1965) ermittelten aus der Abschätzung thermodynamischer Daten für verschiedene C/S-Verhältnisse folgende (thermodynamisch) stabile Phasen (Tabelle 6).

Unter Produktionsbedingungen (Temperaturbereich <200 °C und Spitzenhärtezeit 5-7 h) stellt 1.13 nm-Tobermorit die Hauptbindemittelphase dar. In Abbildung 10 wird der röntgenographisch ermittelte Phasenbestand eines Porenbetons mit Quarzsand als SiO_2 -Träger nach ZÜRN (1997a) wiedergegeben.

Tabelle 6: Thermodynamisch stabile Gleichgewichtsphasen bei 175 °C nach BABUŠKIN & MATVEEV (1965)

CaO/SiO ₂ [molar]	Thermodynamisch Stabile Phase
≥ 2,0	Hillebrandit
1,5-1,2	Foshagit
1,2-1,0	Xonotlit
1,0-0,7	1.13 nm Tobermorit
< 0,7	Gyrolit

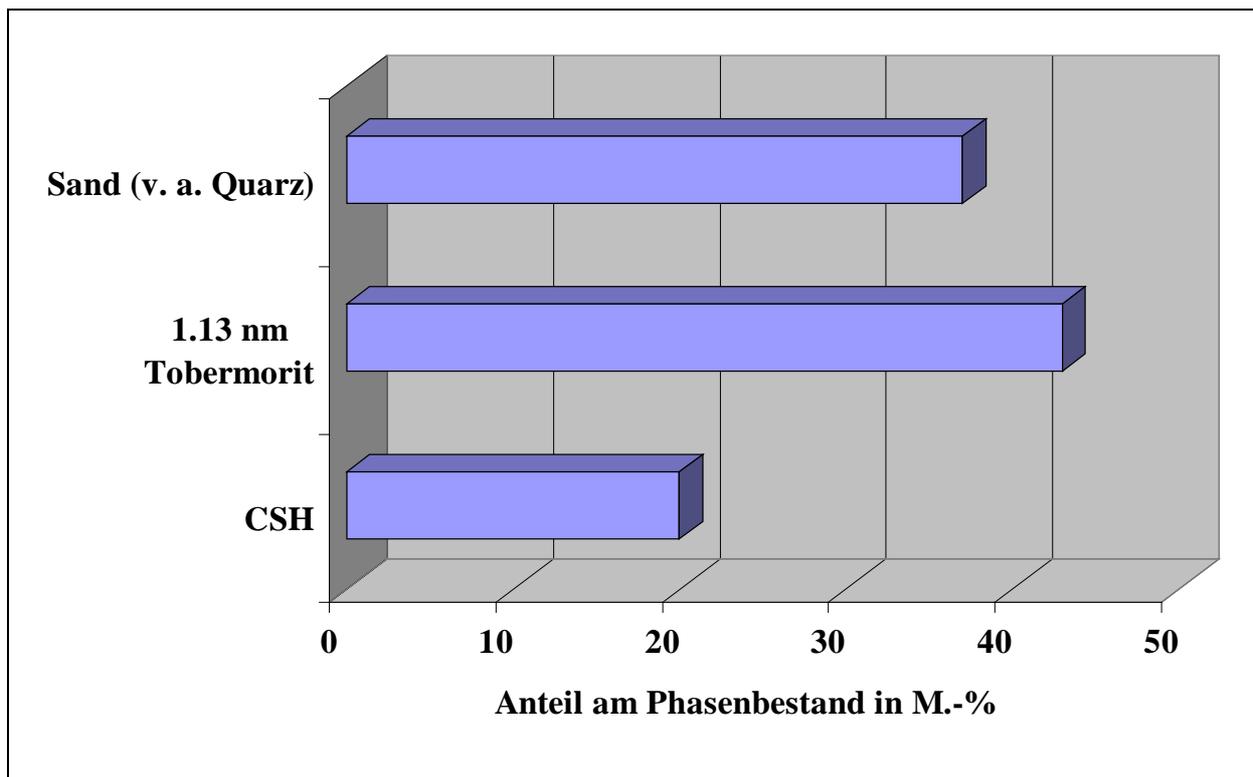


Abbildung 10: Röntgenographisch bestimmter Phasenbestand eines Porenbetons (ZÜRN,1997a)

2.3.2 Einflüsse von K_2O , Al_2O_3 und SO_3 (bzw. SO_4^{2-}) auf die Reaktionsabläufe während der hydrothermalen Härtung

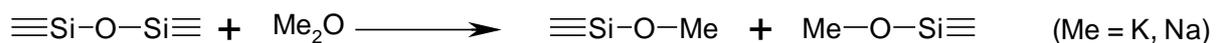
Die Bildung der CSH-Phasen wird während der hydrothermalen Härtung durch Fremdionen beeinflusst. Es folgt eine nähere Betrachtung der drei (für die vorliegende Arbeit interessantesten) Ionen:

- K^+ (Na^+)
- Al^{3+}
- SO_4^{2-}

- Einfluss von K_2O (und Na_2O)

Zement und Sand tragen den Hauptanteil der Alkalien in die Porenbetonmischung ein. Durch die Rückführung des Kondensats im Produktionsprozess reichern sich die löslichen Alkalien im verwendeten Wasser an.

Alkalien wirken negativ auf die Keimbildung der CSH-Phasen (STADE, 1989). Dabei bilden sich Bruchstellen in den Si-O-Si-Ketten der entstehenden CSH-Phasen:

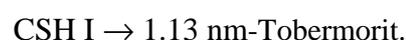


Eine Folge ist die Herabsetzung der Kristallinität des 1.13 nm Tobermorits (STADE, 1989).

Nach DECKERS ET AL. (1997) senkt K_2O (aus dem Zement) die Druckfestigkeit und erhöht die Schwindung. Dabei verschlechtert sich die Phasenausbildung mit zunehmendem K_2O -Gehalt, und auch die integrale Röntgenintensität⁵ des 0.308 nm-Reflexes des Tobermorits geht zurück. BOSCH (1983) fand ebenfalls eine Erniedrigung der Druckfestigkeit und eine Erhöhung der Schwindung durch Alkalien. Er führt dies darauf zurück, dass KOH und NaOH den pH-Wert erhöhen und dadurch die Löslichkeit von $Ca(OH)_2$ herabgesetzt wird. Eine Verminderung der Portlandit-Löslichkeit würde jedoch eine Verbesserung der Tobermorit-Kristallinität zur Folge haben, weil dadurch das CSH-Phasen-Wachstum langsamer und geordneter abläuft. (s. 7.2.1.3)

- Einfluss von Al_2O_3

Nach NOORLANDER (1965) beschleunigt Aluminium die Umwandlung



⁵ Integration des 0.308 nm- Reflexes des Tobermorits durch inneren Standard CaF_2 korrigiert

WIESLAWA (1997) fand eine Erhöhung der Tobermorit-Kristallinität durch $\text{Al}(\text{OH})_3$. LUTTER (1993) vermutete, dass Al^{3+} -Ionen aus dem Zement den negativen Effekt von K_2O (s. o.) kompensieren kann. Mit steigender Kristallinität des Tobermorits geht die Schwindung des gehärteten Materials zurück (ALEXANDERSON 1979).

Untersuchungen von KLIMESH ET AL. (1998) befassten sich mit dampfgehärteten Metakaolin-Kalk-Quarz-Emulsionen. Hydrogranat ($\text{C}_3\text{AS}_{3-x}\text{H}_{2x}$, $x = 0-3$) bildet sich demnach schon bei der Inbetriebnahme des Autoklaven, d. h. bei der Erhöhung der Temperatur bis zum Spitzendruck. Menge und Kristallitgröße wachsen bis zur zweiten Stunde der hydrothermalen Behandlung. Danach beobachteten die Autoren, dass Hydrogranat sich mit einsetzender Tobermorit-Bildung sehr schnell auflöste. Bei $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ -Verhältnissen unter 0.13 (nach 4 Stunden Autoklavierung) konnte Hydrogranat nicht mehr nachgewiesen werden. Bei darüber liegenden $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ -Verhältnissen existiert Hydrogranat neben Tobermorit nach 4-23 h hydrothermalen Behandlung bei 180 °C (HUBER UND FEHR, 2000).

Vergleichbar sind Untersuchungen von ZÜRN (1997a), in denen Kaolinit als aluminiumhaltige Substanz eingesetzt wurde. Bei 15 M.-% Kaolinit in der Sandmischung enthielt das gehärtete Material ca. 2 M.-% Hydrogranat. Damit verbunden trat eine Erniedrigung der Druckfestigkeit und der Schwindung auf.

- Einfluss von SO_4^{2-}

Über den Einfluss von Sulfaten auf dampfgehärtete Baustoffe gibt die Literatur nur wenig Auskunft. In Verbindung mit dem oben beschriebenen Einfluss von Aluminium beschreiben AL-WAKEEL UND EL-KORASHY (1996) einen möglichen Reaktionsweg, der auch während der hydrothermalen Härtung über Ettringit verlaufen soll. Diese Daten werden in 7.2.1.3 zusammen mit den eigenen Ergebnissen diskutiert und bleiben an dieser Stelle ausgespart.

Nach BOSCH (1983) bindet Sulfat Alkalien aus dem Zement. Alkalien (s. o.) stören die Tobermorit-Keimbildung und mindern die $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Löslichkeit. Durch Sulfat sollten negativen Einflüsse auf die Tobermorit-Keimbildung gemindert werden.

Im Ansteifungsprozess wirken Sulfate einerseits bremsend auf die Kalklöschreaktion (GUNDLACH, 1973) und andererseits auf die Zementhydratation (WALK 2000). Die mineralogische Zusammensetzung des für die hydrothermale Härtung fungierende Ausgangsmaterial wird durch das Sulfat v. a. bei Vorhandensein reaktiver Aluminium Komponenten (z. B. C_3A) maßgeblich beeinflusst. Die Affinität des C_3A gegenüber Sulfat führt zur Bildung von Calciumaluminatsulfathydraten.

3 Untersuchungsmethoden

3.1 *Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der Ausgangsmaterialien*

3.1.1 Freikalkbestimmung nach Franke

Für diese Untersuchung (FRANKE, 1941) wurden 1.0000 g der zerkleinerten Klinkerprobe (<90 µm) eine Stunde lang mit 5 ml Acetylessigsäureethylester und 20 ml Isopropanol unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit gekocht. Dadurch wurde das freie CaO und Ca(OH)₂ aus dem Klinkermaterial extrahiert. Die Flüssigkeit wurde nach dem Abkühlen durch eine G3-Glasfritte abfiltriert und der Rückstand mit 20 ml Isopropanol gewaschen. Dem Filtrat wurden anschließend 20 ml Methanol und 2-3 Tropfen Bromphenolblau zugesetzt und mit 0.1 N Salzsäure bis zu einem Farbumschlag von blau nach gelb titriert. Aus dem verbrauchten Säurevolumen V (in ml) ergab sich der Freikalkgehalt (in M.-%) wie folgt:

$$\text{CaO}_{\text{frei}} = V \cdot 0,2804 \text{ (M.-%)/ml}$$

3.1.2 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Pulverisierte Proben wurden mit Spectromelt A12 (Gemisch aus 66 M.-% Di-Lithium-Tetraborat und 34 M.-% Lithium-Metaborat), Hersteller Fa. Merck, über einer Propan-Luft-Flamme bei ca. 1000°C aufgeschmolzen. Die bei diesem Vorgang entstandene Tablette wurde in dem Gerät der Fa. Philips, Modell PW 2400, im Labor des Forschungs- und Entwicklungszentrums der Fa. YTONG Holding AG, Schrobhausen gemessen.

Jedes Element emittiert eine charakteristische Röntgenfluoreszenz-Strahlung. Aus den gewonnenen Spektren wurde mit Hilfe einer entsprechenden Software die elementare Verteilung berechnet. Aus diesen konnten die potentiellen Phasengehalte nach BOGUE (1929) für die Zemente ermittelt werden. Analog dazu ist es möglich die mineralogische Zusammensetzung der Sande zu berechnen.

3.2 *Kalorimetrie als Untersuchungsmethode des Sulfateinflusses vor der hydrothermalen Härtung*

3.2.1 Grundlagen zur Kalorimetrie

Der Begriff Kalorimetrie ist die Bezeichnung für Messmethoden zur Bestimmung von Wärmemengen, die durch Veränderungen vom betrachteten System abgegeben oder aufgenommen werden. Es gibt verschiedene analytische Verfahren, die auf diesem Prinzip beruhen. Die Temperatur der Probe bleibt entweder konstant (z. B. DCA: Differential Calorimetry Analysis) oder sie wird sukzessive erhöht (z. B. DSC: Differential Scanning

Calorimetry). Der Begriff „differential“ hat seinen Ursprung im Messaufbau. Die Wärme, die von der betrachteten Probe ausgeht bzw. gebraucht wird, wird in Relation zur Wärmeauf- bzw. abnahme einer Referenz-Probe gemessen. In einem Differential-Kalorimeter ist daher mindestens ein „Messplatz“ für die Referenz-Probe vorgesehen. Durch ein Thermoelement bzw. der Kombination vieler Thermoelemente (nach WÄCHTLER ET AL. 1983 bis zu 1000) wird eine Thermospannung zwischen Probe und Referenz gemessen. Folglich darf die Referenz-Probe nicht reagieren, da sonst die Wärme-Effekte der Probe durch die der Referenz überlagert würden. Letztendlich dient die Referenz dazu, dass nach Differenzbildung der Messsignale (von Probe und Referenz) Störgrößen (wie z. B. Schwankung der Umgebungstemperatur oder kleine Wärmelecks) eliminiert werden. Sie sollte daher weitestgehend bezüglich Wärmekapazität, Geometrie, Wärmeleitfähigkeit und Wärmeübergang mit der Probe identisch sein (WÄCHTLER ET AL. 1983).

Die gemessene Thermospannung ist direkt von der Probe entwickelten Wärme proportional.

Übliche Referenzproben sind:

- bei der DCA zur Zementmessung: hydratisierte Zementproben (älter als 4 Wochen)
- für die DSC Al_2O_3 .

Bei der DSC werden Probe und Referenz aufgeheizt. Beispielsweise verdunstet bei einer teilweise carbonatisierten Zementsteinprobe zunächst anhaftendes Wasser später auch Kristallwasser. CO_2 wird beim Erreichen der Zersetzungstemperatur von CaCO_3 freigesetzt. Die Probe reagiert bei dieser Methode aus sich heraus. Die Reaktionen und Umwandlungen besitzen jeweils eine Aktivierungsenergie, die durch die Temperaturerhöhung (i. d. R. bis zu 1200°C) aufgebracht wird, wonach die Prozesse ablaufen. Die Umwandlungstemperaturen sind für verschiedene Stoffe charakteristisch.

Bei der DCA wird dagegen zum Einen die Temperatur (relativ⁶) konstant gehalten, und zum Anderen werden im Messgerät zwei (oder mehrere) Komponenten zusammengeführt, die miteinander reagieren. Die entstehende Reaktionswärme fließt von der Probe weg - daher die oftmals verwendete Bezeichnung *Wärmeflusskalorimeter* - und verursacht beim Passieren der Thermoelementkette gegenüber der (nicht reagierenden) Referenz eine Thermospannung.

Die DCA wird u. a. zur Beurteilung des Erhärtungsverhaltens hydraulischer Bindemittel angewendet, wobei das Augenmerk der Hydratationsenthalpie gilt. So kann z. B. überprüft werden, wie langsam NW-Zemente gegenüber anderen Zementen Hydratationswärme freisetzen

⁶ Die Temperatur der Probe (, v. a. in deren Mitte,) kann durch die Reaktionswärme kurzzeitig etwas erhöht sein.

Ebenso kann die Kalorimetrie beispielsweise dazu benutzt werden, den Einfluss von Zusatzmitteln (z. B. Abbindeverzögerer in Form von PB-ST) auf den Hydratationsverlauf anorganischer Bindemittel zu ermitteln.

3.2.2 Handhabung des Differentialkalorimeters

Kalibrierung

Bevor mit dem eingesetzten Differentialkalorimeter Tonical (Hersteller: Fa. Tonitechnik, Abbildung 11) gemessen werden kann, ist eine Kalibrierung notwendig, wobei der Wärmefluss (als Thermospannung) bei verschiedenen definierten Wärmemengen (mit Hilfe eines Kalibrier-Widerstands erzeugt) registriert wird. Durch Auftragen des Wärmeflusses gegen die Spannung wird der Proportionalitätsfaktor K ermittelt. Die Hydratationsenthalpie lässt sich wie folgt berechnen:

$$\Delta H_H = \int \Delta' H(t) dt = K \int \Delta U(t) dt$$

ΔH_H : Reaktionsenthalpie (gesamt)

$\Delta' H(t)$: Reaktionswärmeentwicklungsrate

K : Proportionalitätsfaktor

$\Delta U(t)$: Spannungsdifferenz zwischen Probe und Referenz in Abhängigkeit von der Zeit

In Abbildung 11 ist ein Querschnitt durch die Messkammer gegeben.

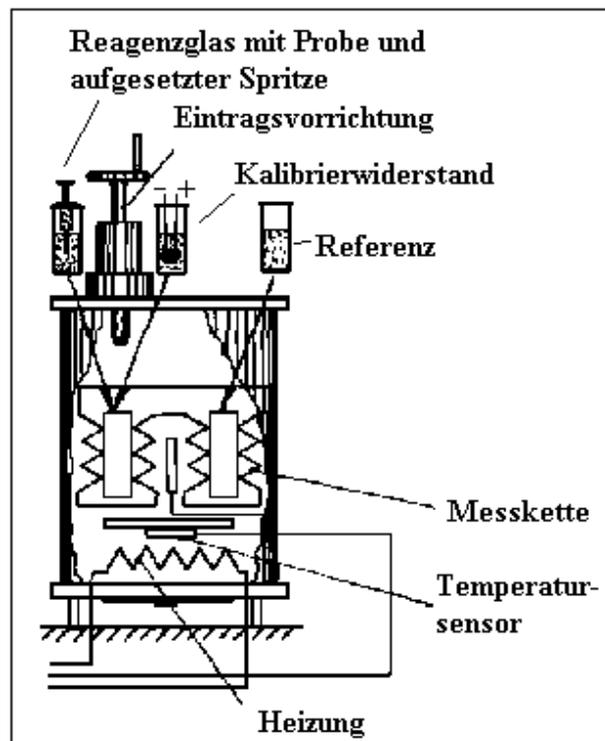


Abbildung 11: Aufbau der Kalorimetermesszelle (Tonical, Fa. Toni-Technik)

Messung

Das mit abgewogenem und verdichtetem Probenmaterial gefüllte und mit Parafilm^{®7} verschlossene Reagenzglas wird in den Probeschacht eingeführt. Eine Spritze, in der die

⁷ Parafilm[®] dichtet das Reagenzglas ab und fungiert so als Septum. Das Zugabewasser würde sonst bei einer Messtemperatur von 40 °C verdunsten.

berechnete Wassermenge für ein Wasser/Feststoffverhältnis von 0.5 enthalten ist, mit aufgesetzter Kanüle wird vorsichtig durch den Parafilm® hindurch gestoßen und ohne Wasser in den Feststoff gelangen zu lassen, fixiert durch den Reagenzglasrand, im Reagenzglas positioniert. Nach Verschließen der Apparatur wird der Temperatur-Abgleich der Probe und des Wassers mit der Gerät-Innentemperatur (=Messtemperatur) abgewartet und nach Starten der Datenerfassung das Wasser in der Spritze über eine Wendel in die vorgelegte Probe befördert.

3.3 Untersuchungsmethoden während und nach der hydrothermalen Härtung

3.3.1 Diffraktometrische Untersuchungsmethoden

Die Wellenlänge der eingesetzten Strahlungsarten war bei den beiden Beugungsmethoden Röntgendiffraktometrie ($\lambda_{\text{Cu,K}\alpha}=0.154$ nm) und Neutronendiffraktometrie ($\lambda_{\text{Neutronen}}=0.24$ nm) unterschiedlich. Deshalb wurden zur Vergleichbarkeit die 2Θ -Werte in die entsprechenden d-Werte mit Hilfe der Bragg-schen Gleichung (BRAGG, W. H. UND BRAGG, W. L. 1913) umgerechnet.

3.3.1.1 Röntgendiffraktometrie

Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung liegt im Bereich der Netzebenenabstände in Kristallen. Das Prinzip der Röntgendiffraktometrie beruht darauf, dass gestreute Röntgenstrahlung nur dann zu einer (konstruktiven) Interferenz führt, wenn die Bragg-Bedingung (BRAGG, W. H. UND BRAGG, W. L. 1913) erfüllt ist. Der Einfallswinkel (Θ , auch Bragg- oder Glanzwinkel genannt) hängt von den Abständen der Netzebenen (d) im Gitter und der Wellenlänge der Röntgenstrahlung (λ) wie folgt ab:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta$$

n : Ordnung des gebeugten Röntgenlichts (i. d. R. =1)

Die Netzebenenabstände sind für kristalline Substanzen charakteristisch.

Zur Vorbereitung für die Messung wurde das von der Probe abgetragene Material mit Hilfe einer Zentrifugenmühle (Typ ZM1000, Hersteller: Retsch) auf eine Korngröße < 40 μm zerkleinert. Als interner Standard wurden 20 M.-% Calciumfluorid (Merck, p.a., gefällt) hinzugefügt und in einem Achat-Mörser ca. 2 Minuten homogenisiert.

Die eigentliche Messung erfolgte mit einem Diffraktometer Typ PW 1800 (Hersteller: Fa. Philips) mit automatischem Divergenzspalt. Die Kenndaten für die Messungen lauten:

Röntgenröhre:	Cu LFF, 40 KV, 45 mA
Wellenlänge:	Cu $K_{\alpha 1}$ = 0.15406 nm; Cu $K_{\alpha 2}$ = 0.15444 nm
Probenrotation:	1 U/min
Bereich (2Θ):	5-50 °
Schrittgröße (2Θ):	0.020 °
Zeit pro Schritt:	2.5 s

3.3.1.2 Neutronenbeugung

Die Neutronenbeugung (auch Neutronenstreuung oder -diffraktometrie genannt) ist die Bezeichnung für eine der Röntgenbeugung ähnliche Methode der Strukturuntersuchung. Hierbei werden thermische Neutronen an den Atomkernen gestreut. Sie treten dabei in Wechselwirkung mit Kernkräften. Bei paramagnetischen Atomen wird eine magnetische Streuung aufgrund von Dipol–Dipol–Wechselwirkungen erzeugt. Die Streufaktoren steigen nur sehr wenig und unregelmäßig mit der Ordnungszahl der Elemente an, so dass die Lage von Wasserstoffatomen neben schweren Atomen gut messbar ist. Charakteristisch für die Neutronenbeugung ist ferner die Empfindlichkeit gegenüber verschiedenen Isotopen desselben Elements, z. B. Wasserstoff und Deuterium.

In der vorliegenden Arbeit wird die Neutronenbeugung als Alternative zur Röntgendiffraktometrie angewendet. Durch die Kombination einer hochintensiven Neutronenquelle, wie sie in dem Hochflussreaktor am Institut Laue Langevin (ILL) in Grenoble existiert, und einem großen positionssensitiven Detektor, wie dem (den gesamten 2Θ -Bereich abgreifenden linearen positionssensitiven) Detektor des D20 (Neutronendiffraktometer s. u.) am ILL, können zeitaufgelöste Spektren (1/min) mit einer Zählrate von 10^6 /min realisiert werden. Das hohe Penetrationsvermögen der Neutronen erlaubt es, nicht nur den Autoklavenstahl zu durchdringen sondern auch ein relativ großes Probenvolumen (ca. 3 cm³) im Gegensatz zur Röntgendiffraktometrie zu untersuchen und somit ein realistischeres Bild der Gesamtprobe zu erhalten.

Das D20 am ILL

Um eine hohe Intensität zu erreichen, umschließt ein positionssensitiver Detektor (PSD, siehe Abbildung 12). Dies macht das D20 zu einem idealen Werkzeug, um z. B. in-situ-Messungen mit Zeitkonstanten unter einer Sekunde durchzuführen (WALTON UND O'HARE 2000 und CONVERT ET AL. 1998).

Verschiedene Monochromatoren und Randblenden, optionale Soller-Collimatoren und Schlitzblenden gewährleisten eine große Auswahl bezüglich der Auflösung, Wellenlänge und Flussdichte. Daher ist das D20 an verschiedene komplexe kristallographische und an die Geschwindigkeit schnell ablaufender Phänomene anpassbar.

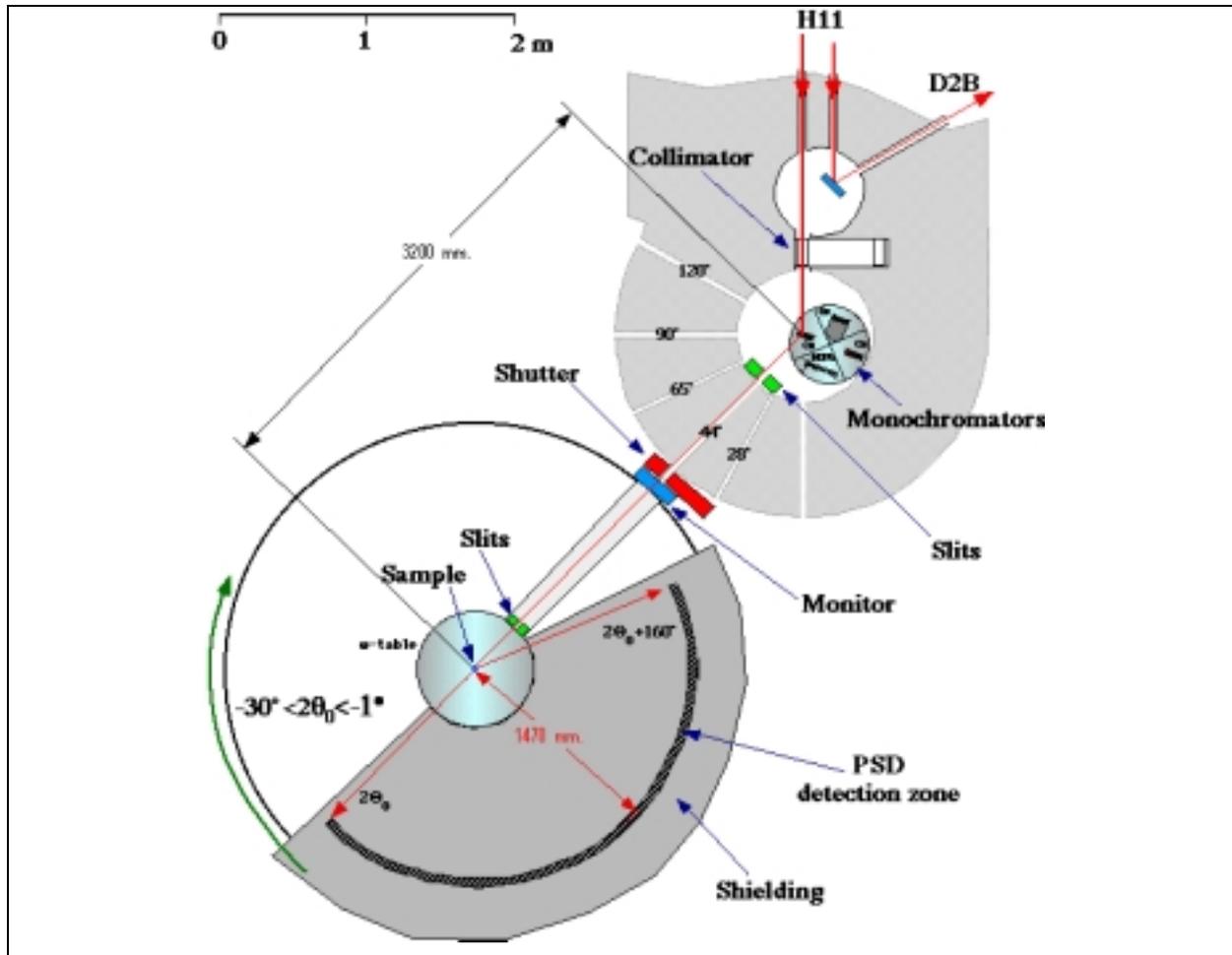


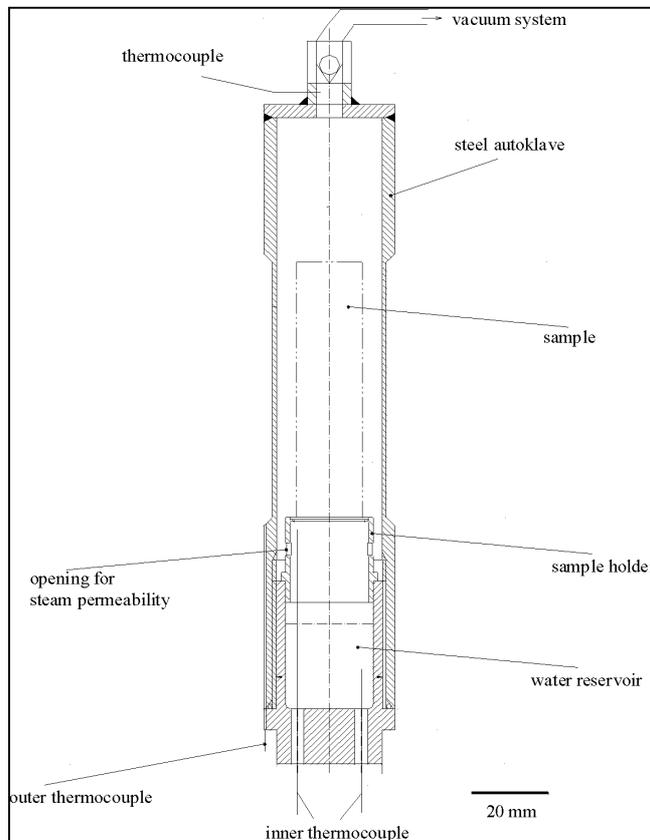
Abbildung 12: Schematischer Aufbau des D20 am ILL (Grafik entnommen am 2.10.2002 von <http://www.ill.fr/YellowBook/D20/NeutronOptics/NeutronOptics.html>)

Die Neutronenquelle

Ein vertikal fokussierender Monochromator aus pyrolytischem Grafit HOPG (002) in reflektierender Position bietet Wellenlängen $\lambda=0.24$ oder 0.25 nm bei einem Startwinkel von 42° oder 44° . Er ist mit Grafitfiltern ausgestattet, um Resonanz zu verhindern. Mit einem Kupfermonochromator (200) in Transmission werden Wellenlängen von $\lambda=0.082$, 0.088 , 0.094 oder 0.13 nm bei Startwinkeln von 26° , 28° , 30° oder 42° erhalten. Für $\lambda=0.13$ nm besitzt der monochromatische Strahl die höchste Flussdichte ($6 \cdot 10^7 \cdot \text{n cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). Die Soller-Collimatoren reduzieren die Divergenz eines inzidenten polychromatischen Strahls ($27'$) auf $\alpha_1=10'$ oder $20'$.

Der hydrothermale Autoklav zur Neutronenbeugung

Der hydrothermale Autoklav für die Neutronenbeugung – nach der englischen Abkürzung HAND⁸ – wurde als eine einfache und preiswerte Reaktionszelle konzipiert, die an das ILL



D20 und dessen Vanadiumofen angepasst ist. Das Wechseln von Proben und Apparatur muss schnell und einfach vonstatten gehen. Daher stellt die Apparatur einen aufrecht stehenden an beiden Enden verschlossenen Tubus dar. Der Dampf, der für die hydrothermale Reaktion notwendig ist, wird innerhalb des Tubus während der Aufheizphase aus einem kleinen Wasserreservoir im Sockel freigesetzt.

Abbildung 13: Schematischer Aufbau des hydrothermalen Autoklaven (HAND)

HAND besteht aus cobalt- und rostfreiem Stahl. Da Cobalt Neutronen absorbiert, wird er dadurch radioaktiv. Die Dicke der Wände beträgt 1 mm im Bereich des Neutronenstrahldurchtritts und hält einem Druck von 30 bar stand. Am oberen Ende ist ein Hahn befestigt, über den der Behälter evakuiert werden kann.

Auf diese Weise wurde vor Versuchsbeginn ein Großteil der Luft mit Hilfe einer Membranpumpe abgezogen. HAND wurde auf die vertikale Achse des Diffraktometers innerhalb des Vanadiumofens montiert (siehe Abbildung 14). Der Ofen besteht aus einem zylindrischen elektrischen Heizelement mit einem Durchmesser von 45 mm. Durch das Ofenmaterial ergibt sich inkohärente Beugung, die als Untergrund additiv im Diffraktogramm erscheint. Die Heizvorrichtung war unter einer großen Vakuumbaube platziert, um Beugung durch Luft und Oxidation des Vanadiumelements zu vermeiden und um eine thermische Isolierung zu schaffen. Durch Anbringen neutronenabsorbierender B₄C-Platten und eines

⁸ Hydrothermal Autoclave for Neutron Diffraction

direkten Strahlenstoppers wurden von den Aluminiumwänden der Vakuumglocke gebeugte Neutronen vom Detektor abgelenkt.

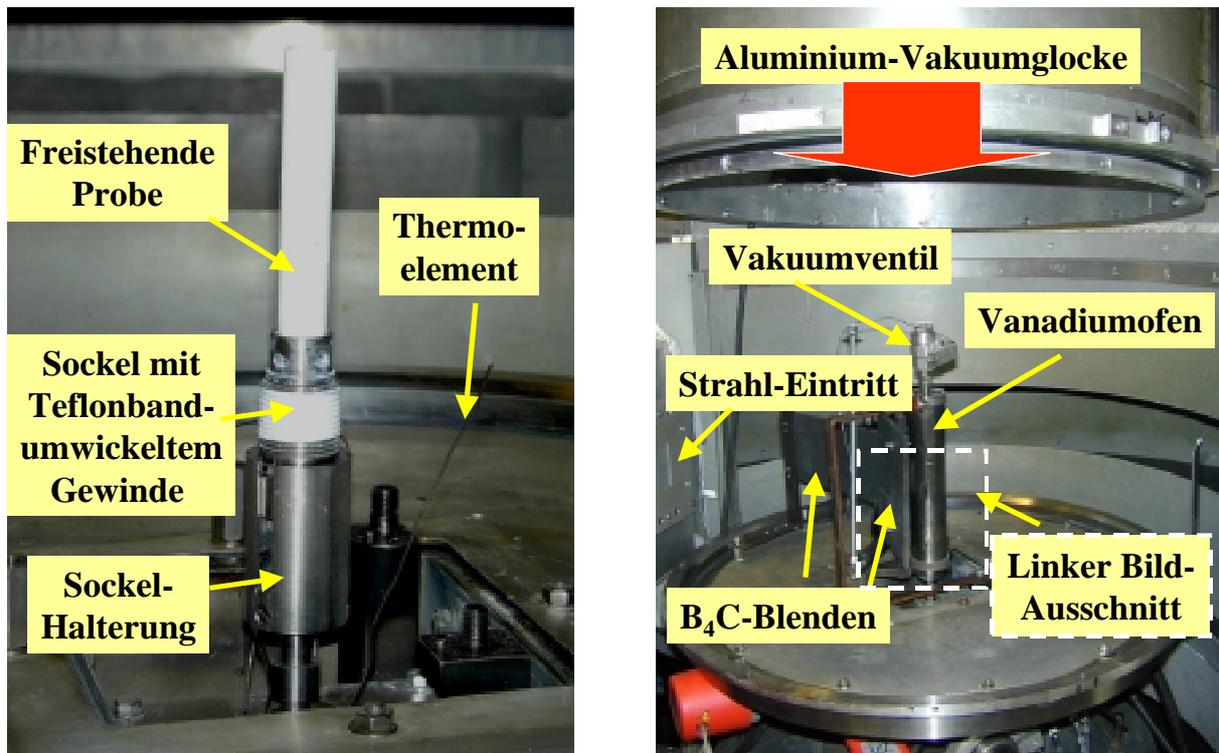


Abbildung 14: Links: Foto der freistehenden (grünesten) Probe auf dem HAND-Sockel. Das Thermoelement wird später an die Außenwand des aufgeschraubten Autoklaven angebracht, damit die Temperatur reguliert werden kann. Rechts: Foto nach Anbringen des Vanadiumofens und der B₄C-Blenden.

3.3.1.3 Verarbeitung der Diffraktogramme

Mit dem Computerprogramm Large Array Manipulation Program (LAMP von Richard Dediere, ILL: ftp://ftp.ill.fr/pub/cs/lamp_runtimes vom 10.2.2002) ist es möglich, große Datenfelder zu bearbeiten, grafisch darzustellen, oder an ihnen mathematische Operationen auszuführen. Als wichtiger Bestandteil der weiteren Datenverarbeitung ist das sogenannte „Anfitten“ der Diffraktogramme zu nennen, also die Ermittlung einer mathematischen Funktion, die einen Reflex im Diffraktogramm mit geringstem quadratischen Fehler (Least Square Verfahren) beschreibt. Hierzu diente die in LAMP implementierte Fit-Routine „newfit“ (von T. Hansen, ILL).

Für die in dieser Arbeit betrachteten Reflexe wurde die Gauß-Funktion gewählt, welche die Form der Reflexe am besten wiedergibt.

In der Ergebnisdatei von LAMP werden folgende Parameter (abzüglich der Verschiebung von der Grundlinie) ausgegeben:

Reflexlage 2Θ (°):	x_c
Reflexintensität (cts):	I_c
Halbwertsbreite des Reflexes 2Θ (°):	FWHM

sowie deren mittlere Standardabweichung.

Die Fläche unter einem Reflex im Diffraktogramm wird durch Auflösen der flächenbezogenen Gaußfunktion nach A erhalten:

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} \exp\left[-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}\right]$$

mit

Verschiebung der Grundlinie (Offset)	$y_0 = 0$
Gesamte Fläche zwischen Kurve und Grundlinie	A
Reflexzentrum	x_c
2σ , näherungsweise 0,849 der Breite bei halber Höhe	$w = 0.849 \cdot \text{FWHM}$

Für $x=x_c$ und $y=I_c$ gilt

$$A = I_c (0.849\sqrt{\pi/2}) \text{FWHM}$$

Es handelt sich hierbei ausdrücklich *nicht* um eine *Rietveld-Analyse*, da keine weiteren Parameter (z. B. Geometrie der Elementarzelle) in die Berechnung hineinfließen, sondern um einen halbquantitativen Ansatz.

Durch die mathematische Beschreibung der einzelnen Röntgen- oder Neutronen-Reflexe ergeben sich folgende Vorteile:

- Glättung des Diffraktogramms und Extraktion des Untergrundes
- Vereinheitlichung der Reflex-Parameter auf wenige überschaubare Parameter.
- Berechnung verschiedener Größen wie Kristallinität und relativer Anteil aus den erhaltenen Parametern

Als halbquantitativer Ansatz (s. o.) für die Menge des gebildeten Tobermorits, wird die integrale Intensität eines markanten Reflexes ($A_{[220]}$) zu der des Flussspat $_{[111]}$ -Reflexes (ZÜRN, 1996 analog DYCZEK ET AL., 1971) ins Verhältnis gesetzt.

$$\xi_{\text{Tobermorit}} = \frac{A_{220, \text{Tobermorit}}}{A_{111, \text{Flussspat}}}$$

In der Tabelle 7 sind die Reflexe, die zur Auswertung der Röntgen- und Neutronen-Diffraktogramme verwendet worden sind, aufgezählt.

Tabelle 7: Zur Auswertung herangezogene Röntgen- bzw. Neutronenreflexe

Feststoff-Komponente	ASTM-Datei	[hkl]	Reflexlage		
			$2 \Theta_{\lambda=0.154 \text{ nm}} (^{\circ})$ Röntgenstrahlung	$2 \Theta_{\lambda=0.240 \text{ nm}} (^{\circ})$ Neutronenstrahlung	$d_{[hkl]}$ (nm)
Quarz	33-1161	101	26.67	42.12	0.334
Portlandit	04-0733	101	34.15	54.44	0.262
Anhydrit	37-1496	020	25.42	40.09	0.349
1.13 nm Tobermorit	19-1364	002	7.84	12.23	1.127
1.13 nm Tobermorit	19-1364	220	28.94	45.82	0.308
Fluorit	08-0864	111	28.24	44.67	0.316

Zur Vereinheitlichung des Verbrauchs der für die hydrothermale Härtung relevanten Ausgangsstoffe Portlandit und Quarz wurde deren integrale Intensität ($A(t)$) jeweils zu der integralen Intensität bei Erreichen der Härtetemperatur $190 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($A(t=0)$) ins Verhältnis gesetzt.

$$A_{rel.}(t) = \frac{A(t)}{A(t=0)}$$

Für den Reaktionsfortschritt α bzw. als Maß für den bereits reagierten Anteil Portlandit oder Quarz gilt:

$$\alpha(t) = 1 - A_{rel.}(t)$$

Um einen Einblick in die Reaktionsmechanismen zu bekommen, wurde versucht, eine Reihe von Gleichungen, die eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (k) beinhalten, an die experimentell ermittelte Daten anzugleichen. Eine etablierte Methode dieser Art Datenanalyse setzt eine allgemeine Umwandlungsgleichung voraus, welche den Reaktionsfortschritt als ein Produkt einer Funktion von α und der Geschwindigkeitskonstanten k ausdrückt (BRAY UND REDFERN 1999):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha)$$

Diese Gleichung kann durch Substitution von $f(\alpha)d\alpha = g(\alpha)$ und Integrieren mit ($t_0 = 0$) zu

$$g(\alpha) = k \cdot t$$

umgewandelt werden. AVRAMI (1939, 1940, 1941) fand auf Grundlage geometrischer, thermodynamischer und kinetischer Überlegungen

$$g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$$

Es ist zu erwarten, dass während der Reaktionszeit (8h bei 190°C) ein Übergang von der lösungskontrollierten zur diffusionskontrollierten Reaktionskinetik stattfindet (s. 2.3.1). Nach KONDO (1967) gilt für lösungskontrollierte bzw. diffusionskontrollierte Reaktionen:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k \cdot t^{1/n}$$

Hierin zeigt $n=1$ eine (allein) lösungskontrollierte Reaktionen an. Bei einer diffusionskontrollierten Reaktionen wird in der Gleichung zusätzlich das für die Diffusion bekannte \sqrt{t} -Gesetz ($n=2$) berücksichtigt. In der Auftragung (Abbildung 15) von $\log[(1-(1-\alpha)^{1/3})]$ gegen $\log(t)$ stellt die Steigung $1/n$ dar.

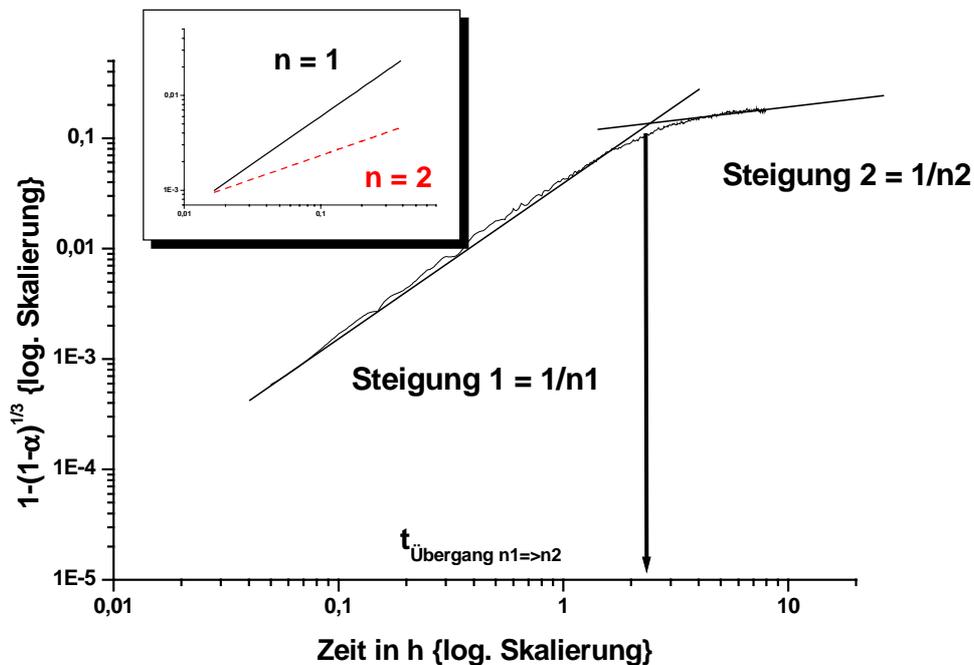


Abbildung 15: Grafische Auswertung der Daten aus den Neutronenbeugungsexperimenten am Beispiel der Standard-Mischung (weitere Versuche siehe: Anhang auf Seite 159 Abbildung 86)

Im Verlauf der hydrothermalen Reaktion findet, wie oben erwähnt, ein fließender Übergang des Reaktionsmechanismus ($n1 \Rightarrow n2$) statt. Um einen Zeitpunkt für diesen Übergang zu bekommen, der als Vergleichszahl bei verschiedenen Versuchen verwendet werden kann,

wurde der x-Wert des Schnittpunktes zwischen den beiden Geraden mit den Steigungen $1/n_1$ und $1/n_2$ (Abbildung 15) als Übergangszeitpunkt $t_{\text{Übergang } n_1 \Rightarrow n_2}$ definiert. Im Folgenden werden n_1 und n_2 als Avrami-Exponenten bezeichnet.

Der Reaktionsumsatz kann als Produkt der Reaktionsumsätze von Portlandit und Quarz $\alpha_{\text{ges}} = \alpha_{\text{Portlandit}} \cdot \alpha_{\text{Quarz}}$ angesehen werden. Das entspräche in etwa der Vorgehensweise von KONDO (1967), der jedoch weitere Analysemethoden angewandt hat, um den Anteil gebildeter CSH-Phasen zu ermitteln.

Es wurde beobachtet (s. Kapitel 6.2.2), dass Tobermorit erst entsteht, wenn annähernd sämtlicher Portlandit verbraucht worden ist. In diesem Zusammenhang scheint es darauf anzukommen, wie die Umsätze von Portlandit und Quarz in Relation zueinander verlaufen, d. h. zu welchem Zeitpunkt $t_{\text{Übergang } n_1 \Rightarrow n_2}$ der Übergang zwischen lösungs- zur diffusionskontrollierter Reaktion beim Portlandit- und Quarzverbrauch eintritt.

Die Qualität der Auswertung hängt wesentlich von der Anzahl der Datenpunkte ab. Daher sind die „diskontinuierlichen“ Technikumsversuche (maximal 6 Datenpunkte) für die Auswertung kinetischer Daten im Gegensatz zu den Neutronenbeugungsexperimenten (480 Datenpunkte je Versuch) nur bedingt geeignet.

3.3.2 Rohdichteprüfung

Zur Bestimmung der Rohdichte wurde ein Prisma mit der Grundfläche von ca. 4.5 cm x 4.5 cm über die gesamte Treibhöhe⁹ aus dem Innern des gehärteten Porenbetons herausgeschnitten und bis zur Massenkonstanz bei 105 °C getrocknet. Die Rohdichte ergab sich aus der Masse und dem gemessenen Volumen des Prismas.

3.3.3 Druckfestigkeitsprüfung

Je nach Treibhöhe konnten 3 bis 5 Würfel (10 cm x 10 cm x 10 cm) in Treibrichtung aus dem Porenbetonblock herausgeschnitten werden. Da die Druckfestigkeit stark von der Feuchtigkeit des gehärteten Materials abhängt (BRIESEMANN 1976), wurden die Prüfkörper nach Planschleifen der parallelen Prüfflächen auf 0 M.-% Feuchte bei 60 °C getrocknet und erst dann senkrecht zur Treibrichtung abgedrückt (NF P 14-306).

Die Prüfpresse stammt vom Hersteller TONI-TECHNIK. Die Kraft wurde mit einer Geschwindigkeit von $dF/dt = 0.1 \text{ N}/(\text{mm}^2 \cdot \text{s})$ erhöht.

⁹ Durch die Wasserstoffentwicklung aus der Aluminiumpulver-Reaktion wird das Gefüge porosiert. Die Volumenvergrößerung bewirkt das Hochsteigen der Mischung auf die Treibhöhe.

Da die Druckfestigkeit vergleichbaren Materials mit steigender Rohdichte zunimmt, muss eine Normierung der Druckfestigkeit auf die Rohdichte vorgenommen werden, um Porenbetonprodukte mit verschiedenen Rohdichten vergleichen zu können. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, hat sich in der Praxis die dimensionslose A-Zahl bewährt.

$$A - Zahl = \frac{\sigma_{cp}}{const. \cdot \rho^2} (-)$$

mit: σ_{cp} : Druckfestigkeit (N/mm²)

ρ : Rohdichte (g/cm³)

const.: 0.016

3.3.4 E-Modul Bestimmung

Um den dynamischen E-Modul zu bestimmen, wurden die auf 0 % Feuchte getrockneten Würfel verwendet, die danach der Druckfestigkeitsprüfung unterzogen wurden. Hierbei wurden die Würfel senkrecht zur Treibrichtung zwischen Sender und Empfänger des Prüfgeräts gebracht und die Schalllaufzeit gemessen. Der endgültige Messwert wurde aus dem Mittelwert der Messreihe (3-5 Würfel) bestimmt. Die Formel für die Umrechnung zum dynamischen E-Modul lautet:

$$E - Modul_{dyn.} = \frac{l^2 \cdot 1000 \cdot \rho}{v_{Lt}^2 \cdot 1,11} \left(\frac{N}{mm^2} \right)$$

mit: l : Länge des Würfels (mm)

ρ : Rohdichte (g/cm³)

v_{Lt} : Schalllaufzeit (μ s)

Da auch der E-Modul stark von der Rohdichte abhängt, hat ZÜRN (1997a) analog zur A-Zahl (s. 4.2) eine dimensionslose E-Zahl eingeführt:

$$E - Zahl = \frac{E - Modul_{dyn.}}{const. \cdot \rho^2} (-)$$

mit: const.: 5.5 (g²mm²/cm⁶N)

ρ : Rohdichte (g/cm³)

3.3.5 Wärmeleitfähigkeitsuntersuchung

Die Wärmeleitfähigkeit wurde mittels eines Wärmestrommessplatten-Geräts bestimmt.

Hierbei wird die Wärmestromdichte durch den Probenkörper (Platte nach DIN EN 12664) ermittelt, welche sich aus der Temperaturdifferenz zwischen der konstant geheizten Plattenoberseite und der nicht geheizten Plattenunterseite ergibt.

Das Wärmestrommessplatten-Gerät besteht aus einem homogenen Träger, einem Messfühler zur Messung der Oberflächen-Temperaturdifferenz und einem Messfühler zur Messung der Oberflächentemperatur (vgl. EN 12664).

Da die Wärmeleitfähigkeit stark von der Rohdichte abhängt, wurden die Messwerte auf eine Rohdichte von 0.5 g/cm^3 ($=500 \text{ kg/cm}^3$) normiert, um die Werte miteinander vergleichen zu können.

$$\lambda_{0,5} = \lambda_{\text{trocken}} + (\text{const.} \cdot (500 \cdot \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} - \rho_{\text{trocken}}) / 100) \left(\frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}} \right)$$

mit: $\lambda_{0,5}$:= Wärmeleitfähigkeit normiert auf 500 kg/cm^3 Rohdichte in $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$

λ_{trocken} := Wärmeleitfähigkeit der trockenen Probe in $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$

ρ_{trocken} := Rohdichte der jeweiligen Probe in kg/m^3

const. := Extrapolationsfaktor für die Rohdichteumrechnung; für Porenbeton nach ANTON (1998): $(0.02 \text{ W} \cdot 100 \cdot \text{m}^2) / (\text{K} \cdot \text{kg})$

3.3.6 Messung der Schwindung

Die Messung der Schwindung ($\Delta l/l$) erfolgte an drei Prüfprismen ($4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm} \times 16 \text{ cm}$) pro Probe. Zunächst wurde deren Länge (l_0) nach 48 Stunden Lagerung unter Wasser (bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$) ermittelt. Danach wurden sie 21 Tage bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von $(43 \pm 3) \%$ und $(20 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt, vermessen (l) und noch einmal 2 Tage unter den gleichen Bedingungen wie zuvor gelagert. Sollte danach keine Längenkonstanz erreicht worden sein, folgte eine weitere Lagerung im Klima $20^\circ\text{C}/43\% \text{ rF}$. Der Wert für die Schwindung ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\Delta l/l = \frac{l_0 - l}{l_0}$$

mit l_0 : Länge des Prismas nach der Wasseraufnahme

l : Länge des Prismas nach Lagerung bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ und 43% rF (bei Längenkonstanz)

3.3.7 Mikroporenanalyse

Diese auch als Quecksilberdruckporosimetrie bezeichnete Methode dient der Untersuchung von Porenräumen in porösen Materialien. Dabei lassen sich Poren im Bereich zwischen 2.23 nm bis $2.23 \cdot 10^5$ nm bestimmen. Es handelt sich hierbei um die sog. Mikroporosität. Sie wird durch Hydratation der Zemente und Phasenneubildungen während der hydrothermalen Härtung generiert. Zu den Makroporen hingegen zählen diejenigen Poren, die durch die Reaktion des Aluminiumpulvers hervorgerufen werden und im Bereich von 0.1 bis 3.0 mm liegen. Diese werden mit dem beschriebenen Verfahren nicht erfasst.

Quecksilber zeichnet sich einerseits dadurch aus, dass es bei Raumtemperatur flüssig ist, andererseits benetzt es aufgrund seiner hohen Oberflächenspannung viele Materialien (wie z. B. CSH-Phasen) nicht. Damit Quecksilber in Porenräume eindringen kann, muss Druck angewendet werden, der dem Radius der Poren umgekehrt proportional ist.

Nach WASHBURN (1921) ergibt sich folgende Relation zwischen dem Porenradius und angewendeten Druck:

$$r = \frac{-2 \cdot \sigma \cdot \cos \Theta}{p}$$

r = Porenradius in μm

σ = Oberflächenspannung in N/m

Θ = Randwinkel in $^\circ$

p = Druck in Mpa

Das Probenmaterial wurde vorsichtig zerkleinert und die Fraktion mit 2-4 mm Durchmesser bis zur Messung mit dem Gerät (Hersteller: Micromeretics, Typ: Autopore II 9220) bei 70 °C getrocknet.

Die Porenradieneinteilung erfolgte nach SMOLCYK (1961):

Luftporen : $r > 10 \mu\text{m}$

Kapillarporen: $30 \text{ nm} < r < 10 \mu\text{m}$

Gelporen : $r < 30 \text{ nm}$

Veränderungen in der Porosität traten bei den untersuchten Proben vor allem im Gel- bzw. Kapillarporenanteil auf. Der Übersichtlichkeit halber sind in den Darstellungen zur Porosität ausschließlich Gel- und Kapillarporen-Anteile angegeben. Eine Verschiebung der Mikroporenverteilung im Bereich der Grenze zwischen Gel- und Kapillarporen bewirkt bei

steigendem Kapillarporen-Anteil eine Abnahme des Gelporen-Anteils (und ebenso umgekehrt), wenn die Gesamtporosität konstant bleibt.

Da durch die Präparation ein Großteil der Luftporen zerstört wird, können die Daten für den Luftporenanteil nicht gewertet werden.

3.3.8 Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM)

Im Gegensatz zur Lichtmikroskopie wird bei dieser Methode ein Elektronenstrahl als Strahlungsquelle eingesetzt. Durch eine an eine Kathode angelegte Hochspannung können Elektronen im Vergleich zu Licht mit sehr geringen Wellenlänge emittiert werden. In der Messkammer herrscht Hochvakuum, damit die freie Weglänge der Elektronen genügend groß ist und der Elektronenstrahl nicht durch Zusammenstöße mit Hintergrundteilchen (Luft) geschwächt bzw. aufgeweitet wird. An der Probe wird der Elektronenstrahl gestreut. Aus dem von einer Detektorplatte registrierten Elektronen wird schließlich das REM-Bild erstellt.

Zur Morphologie-Untersuchung der gebildeten CSH-Phasen wurde aus dem Innern der Probe ein 4 cm x 4 cm x 16 cm großes Prisma heraus geschnitten.

In die Stirnfläche wurde mittig mit vier hinein gesägten Schnitten eine Fläche von ca. 0.5 cm x 0.5 cm abgetrennt und heraus gebrochen (Abbildung 16). Das so erhaltene Probestück wurde mit der frischen Bruchfläche nach oben mit einer Silberpaste auf dem Probenträger angebracht und mit Gold bedampft.

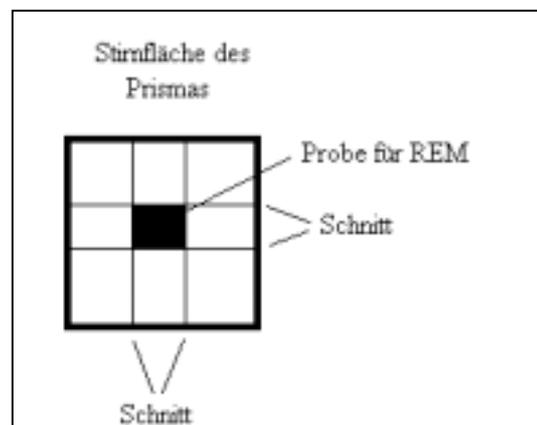


Abbildung 16: Probeentnahme für REM

Das Gerät (Hersteller: Fa. Philips, Typ: XL 20 mit EDAX D4i) bot auch die Möglichkeit der energiedispersiven Röntgen-Spektroskopie, womit auch die Anteile der Elemente in einem Bildausschnitt ermittelt werden konnten.

Zunächst wurden mindestens fünf Stellen einer Probe untersucht, um einen Gesamteindruck über die Probe zu bekommen. Danach wurden repräsentative REM-Bilder aufgenommen.

3.3.9 Bestimmung des eluierbaren Sulfats

Die Eluierbarkeit des Sulfats wurde mit dem Ionenchromatographen DX 100 (Hersteller: DIONEX) bestimmt.

Die Ionenchromatographie stellt ein analytisches Verfahren dar, das die quantitative Bestimmung von Ionen ermöglicht. Die Vorteile gegenüber nasschemischen Verfahren sind

- Schnelligkeit
- Empfindlichkeit
- Selektivität
- Simultanität
- Stabilität der Trennsäule

Als stationäre Phase dient ein Polystyrol-Harz, das mit Divinylbenzol copolymerisiert und mit Austauschergruppen modifiziert ist. Jede Ionensorte weist eine unterschiedliche Affinität gegenüber der stationären Phase auf. Die verschiedenen Ionen werden durch den Eluenten ($\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Pufferlösung) zu charakteristischen Zeiten über die Säule zum Detektor (Leitfähigkeitsmessgerät) transportiert. Die Verweildauer der Ionen auf der Säule wird Retentionszeit genannt.

Zur Eichung müssen Lösungen mit bekannten Konzentrationen hergestellt werden. Die Flächen der Peaks (Integrale) im Kalibrierchromatogramm werden mit den Flächen der Proben-Messungen per Computer verglichen und die Art des Ions über die Retentionszeit ermittelt.

Die Eluate wurden analog zur DIN 38 414 (Teil 4) hergestellt. Dazu wurden zuerst 10 g Porenbeton abgewogen und auf eine maximale Korngröße von 10 mm gebracht. Das dabei anfallende Feinkorn wird der Probe wieder beigemischt. Dann wurde das Material in eine PET-Flasche gefüllt, 100 ml entionisiertes Wasser hinzugefügt und 24 Stunden auf einem Rütteltisch geschüttelt. Abschließend wurden der Feststoff abfiltriert und das verbliebene Eluat in den Ionenchromatographen eingespritzt (ca. 1 ml).

3.4 Fehlerbetrachtung

Für die Untersuchungen an den gehärteten Porenbetonproben wurde anhand von Dreifachbestimmungen die jeweilige Standardabweichung bestimmt. In Tabelle 8 sind die Einzelwerte der Messungen, sowie die Standardabweichungen wiedergegeben.

Tabelle 8: Bestimmung der Standardabweichungen für die Untersuchungen am gehärteten Material

Probe	Einheit	P1	P2	P3	Mittelwert	Standardabweichung
A-Zahl	[-]	1121	1118	1175	1031	32 ¹⁾
E-Zahl	[-]	1093	1004	995	1031	54
Schwindung	[mm/m]	0.28	0.26	0.31	0.28	0.03
Wärmeleitfähigkeit	[W/(m·K)]	0.191	0.189	- ²⁾	0.190	0.001
Eluierbares Sulfat	[mg/l]	1093	1037	- ²⁾	1065	39
$I_{\text{int. Tobermorit}}/I_{\text{int. CaF}_2}$ ³⁾	[-]	0.334	0.325	0.339	0.333	0.007
Kristallinität ⁴⁾	[-]	168.6	175.8	163.3	169.2	6.3

¹⁾ In der Praxis des F+E-Zentrums der YTONG Holding AG liegt der Fehler in der A-Zahl erfahrungsgemäß bei 40-50 Einheiten (ZÜRN, pers. Mitteilung). Daher wird auch von einem Fehler von 40 Einheiten ausgegangen.

²⁾ Doppelbestimmung

³⁾ $I_{\text{int. Tobermorit}}/I_{\text{int. CaF}_2}$: Integrale Intensität des [110]-Tobermorit-Reflexes im Verhältnis zur integrale Intensität des [111]-CaF₂-Reflexes

⁴⁾ Kristallinität: Höhe/Breite-Verhältnis des [002]_{1,13 nm Tobermorit}-Reflexes

Die Untersuchung der Mikroporosität verlief analog zu den von DECKERS ET AL. (1997) durchgeführten Untersuchungen. Der Fehler liegt bei 2 V.-% (DECKERS 1997, pers. Mitteilung).

4 Materialien

4.1 Sulfatträger

Die Sulfatträger sind bis auf ein Sekundärprodukt auf synthetischem Wege hergestellt worden, bzw. als reine Chemikalien von der Fa. Merck eingesetzt worden.

Alle Sulfatträger wurden vor der Verwendung < 63 µm gemörsert.

4.1.1 Gips, Halbhydrat und Anhydrit (synthetisch)

Gips, bzw. Dihydrat (99.8 % reinst) wurde von der Fa. Merck oder Rethmann bezogen. Dieses diente wie zuvor bei den Zement-Sulfatträgern als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Anhydrit (24 h bei 350 °C) und Halbhydrat (24 h bei 100 °C).

4.1.2 Synthetisches Bariumsulfat

Bariumsulfat besitzt von allen eingesetzten Sulfaten die geringste Löslichkeit. Es wurde chemisch reines Bariumsulfat der Fa. Merck eingesetzt.

4.1.3 Synthetisches Kaliumsulfat, wasserfrei

Kaliumsulfat (chem. rein Fa. Merck) ist hygroskopisch und wurde vor der Verwendung bei 105°C ca. 24 h getrocknet. Anschließend wurde es über Silikagel bis zur Verwendung gelagert.

4.1.4 Ettringit (CASULprotect®)

Bei dem synthetischen Ettringit handelt es sich um das Produkt CASULprotect® (Hersteller: Rethmann). Es wird aufgrund der Brandschutzeigenschaften z. B. für die Herstellung von Bauplatten oder Dämmstoffen verwendet.

Produktangaben der Firma Rethmann:

Schüttgewicht:	ca. 300 g/l
Korngröße (% _{d50}):	ca. 300 µm
Kristallwasser:	42 %-45 %
pH-Wert, 10%ige Lsg. :	11.5
Al ₂ O ₃ -Gehalt:	ca. 7.9 M.-%

Das Ergebnis der Röntgenfluoreszenzanalyse (Tabelle 9) weist darauf hin, dass auch Carbonate und Silicate in dem Produkt von Rethmann enthalten sind. Der Al₂O₃-Gehalt liegt etwas niedriger als in der Produktbeschreibung angegeben. Neben Ettringit konnte Gips im Produkt CASULProtect® nachgewiesen werden.

Tabelle 9: Chemische Analyse des „Ettringits“

Oxid	stöchiometrisch	Halbquantitative Analyse
CaO	26.7	31.6
SO ₃	19.1	15.1
Al ₂ O ₃	8.1	7.0
SiO ₂	0.0	0.7
MgO	0.0	0.2
Na ₂ O	0.0	0.2
H ₂ O	54.2	42.7
CO ₂	0.0	2.3

Alle Angaben in M.-%

4.1.5 Anhydrit, Sekundärprodukt

Neben dem synthetisch hergestellten Anhydrit wurde Anhydrit aus der Flusssäureherstellung eingesetzt.

Neben sehr geringen Anteilen von Carbonaten (siehe Tabelle 10) handelt es sich um annähernd 99 % Anhydrit; Mittels Röntgendiffraktometrie wurde ausschließlich Anhydrit (II) festgestellt.

4.1.6 Handelsüblicher Stuckgips

Bei dem als PB-ST eingesetzten Halbhydrat handelt es sich um handelsüblichen Stuckgips (Tabelle 10). Laut qualitativer Röntgendiffraktometrie enthält dieser Stuckgips neben β -Halbhydrat Anhydrit II und Calcit (laut RFA in Tabelle 10 ist auch noch ein Silikat enthalten).

Tabelle 10: Analysen vom Sekundär-Anhydrit und vom Stuckgips

Oxid	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂	SO ₃
Sekundär-Anhydrit	0.04	0.06	0.19	0.18	42.23	0.02	0.04	0.13	56.41
Stuckgips	3.32	1.03	0.49	4.23	35.57	0.07	0.40	8.54	46.35

Alle Angaben in M.-%

4.2 Zemente

4.2.1 Werkszement

Für die Versuchsreihe zur Wechselwirkung des mineralogischen Phasenbestands mit dem Porenbeton-Sulfatträger wurde ein CEM I 32.5R eingesetzt (siehe Tabelle 11 und Tabelle 12).

Tabelle 11: Kennwerte des CEM I 32.5R

Größe	Wert
Spezifische Oberfläche nach Blaine	3270 cm ² /g
Erstarrungsbeginn	130 min
Erstarrungsende	180 min
CaO (frei)	1.02 M.-%
K ⁺ (löslich)	5880 mg/kg

Tabelle 12: Chemische Zusammensetzung des CEM I 32.5R

Oxid	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂	SO ₃
Anteil	19.95	5.07	3.04	3.09	61.69	0.32	0.92	1.18	3.35

Alle Angaben in M.-%

Weitere Kennwerte des eingesetzten CEMI 32.5 R waren:

Kalkstandard III:	KST III (da über 2 M.-% MgO)	= 95
Silicatmodul:	SM	= 2.5
Tonerdemodul:	TM	= 1.7

4.2.2 Laborzemente

Die für die vorliegende Arbeit hergestellten Laborzemente wurden v. a. für die kalorimetrischen Untersuchungen eingesetzt. In der Literatur gibt es verschiedene Ansätze zur kalorimetrischen Untersuchung von Zementen. Auf der einen Seite wurden synthetische Zemente untersucht, deren Klinker aus reinem C₃S, C₂S, C₃A und C₄AF bestehen (z. B. ECKART ET AL. 1994). Auf der anderen Seite wurden Werkszemente eingesetzt und wie z. B. in GU ET AL. (1997) mit CA-Zementen gemischt, um den Aluminat-Gehalt zu erhöhen.

Der Ansatz der vorliegenden Untersuchung lag dazwischen, d. h. es wurden Klinker aus Rohmehl hergestellt, deren Rohmaterialien gegenüber den in der Zementproduktion

verwendeten relativ frei von Nebenbestandteilen (z. B. Na_2O) waren. Auf diesem Weg wurden niedrig dotierte, bzw. gezielt dotierte Klinkerphasen erhalten.

Herstellung

Als Ausgangsmaterialien für die Herstellung der Laborzemente dienten drei verschiedene Laborklinker. Da Aluminium einen großen Einfluss auf die Güte des Porenbetons hat, wurde ein aluminatreicher Zement hergestellt. Bei einem hohen Aluminat-Anteil ist außerdem eine starke Wechselwirkung zu erwarten, wenn der Parameter Sulfatträgerart variiert wurde. Werkzemente in der Porenbetonindustrie können bis zu 15 M.-% Aluminat enthalten. Deshalb wurden auch Klinker mit 15 M.-% Aluminat gebrannt. Zum Vergleich wurde ein aluminatfreier Laborklinker hergestellt.

Um auch den Einfluss von Kaliumoxid und dessen Bindung im Klinker näher zu untersuchen, wurde ein aluminatreicher Zementklinker hergestellt, der 1 M.-% K_2O (nach dem Brennen) im Klinker oder als freies K_2SO_4 enthielten. Dies wurde durch Zugabe eines 1:1 Gemisches aus Gips und Kaliumcarbonat zum Rohmehl bei einem Sulfatisierungsgrad von 70 % (analog zu Werkzementen) erreicht. Da beim Brennen K_2O aus dem Rohmehl sublimierte, wurden 0.4 M.-% K_2O mehr (also 1.4 M.-%) vorgelegt. Als Bezeichnung wurde für diesen Klinker folgende gewählt: „aluminatreicher Klinker (bzw. mit Z-ST: aluminatreicher Zement), K_2SO_4 hinzugebrannt.“

Da die K_2O -Löslichkeit durch dessen Bindung im Klinker bei der Hydratation des Zementes eine wesentliche Rolle spielt (STRUNGE, KNÖFEL, DREIZLER, 1985 a+b, 1986, 1990; ODLER & WONNEMANN 1983), wurde bei einem anderen Klinker durch nachträgliches Einbringen von Kaliumsulfat (Sulfatisierungsgrad =100 %) ein Zement hergestellt, in dem das K_2O leicht löslich vorlag. Für die Berechnung der Rohmehlzusammensetzung wurden folgende Zement-Kennwerte angesetzt:

Kalkstandard II:	KST II	= 98
Silicatmodul:	SM	= 2.3
Tonerdemodul:	TM	= 3.0

Das Alit/Belit-Verhältnis (ca. 5.25/1) wurde bei den drei Klinkern konstant gehalten (vgl. Tabelle 13).

Die Klinker (mit und ohne K_2SO_4), die Aluminat und Ferrat enthalten, wurden 1.5 h bei 1450 °C gebrannt, so dass der Freikalkgehalt bei 1 M.-% lag. Der tatsächliche Phasenbestand der beiden Klinker (ermittelt durch Auflichtmikroskopie) ist annähernd gleich (Tabelle 13). Die Abweichung des aktuellen (mittels Auflichtmikroskopie erhaltene) Phasenbestandes vom

nach BOGUE (1929) berechnete potentiellen, ruft zum Beispiel der Einbau von Aluminium in Alit oder der von Kalium in Aluminat hervor. Die Berechnung nach BOGUE (1929) setzt voraus, dass sich alle Phasen im Gleichgewicht befinden und dass keine Fremdionen dieses Gleichgewicht beeinflussen. Dies ist bei diesen Klinkern nicht der Fall.

Der Klinker ohne die schmelzenden, zwickelfüllenden Phasen Aluminat und Ferrat musste in mehreren Abschnitten bei 1550 °C gebrannt werden, da die Bildung der Klinkerphasen ohne die Schmelze aus Aluminat und Ferrat als Festkörperreaktion und daher wesentlich langsamer abläuft. Zwischen den einzelnen Abschnitten wurde das gesinterte Material in einer Scheibenschwingmühle zerkleinert. Der Reaktionsfortschritt der Klinkerbildung wurde anhand des Freikalkgehaltes verfolgt (Abbildung 17).

Die Klinker wurden <0.5 mm vorgebrochen und in einer Kugelmühle auf die Feinheit (4000 ± 30) cm²/g nach BLAINE aufgemahlen.

Tabelle 13: Potentielle und aktuelle (mittels auflichtmikroskopischer Untersuchung erhaltene) Phasenbestände der Laborklinker in M.-%

Klinker- phase	Aluminatfrei		Aluminatreich			
	Ohne K ₂ SO ₄		Ohne K ₂ SO ₄		Mit K ₂ SO ₄	
	Potentiell	Aktuell ^{*)}	Potentiell	Aktuell	Potentiell	Aktuell
Alit	84	n. b.	66	73	66	74
Belit	16	n. b.	12	8	12	9
Aluminat	0	n. b.	15	14	15	14
Ferrat	0	n. b.	7	5	7	3

^{*)} Der sehr poröse Klinker ohne Aluminat und Ferrat konnte nicht in geeigneter Weise für die auflichtmikroskopische Untersuchung präpariert werden.

Zemente enthalten zur Regulation des Abbindeprozesses Sulfatträger. Diese sind in der Regel Anhydrit und Halbhydrat - Halbhydrat entsteht aus Gips während der Mahlung - aber auch Gips.

Zur Herstellung der Sulfatträger, die dem Klinkermehl hinzugemischt wurden, wurde synthetisches Dihydrat (Fa. Merck, reinst) wie folgt thermische behandelt:

- Anhydrit: 24 h bei 350 °C
- Halbhydrat: 24 h bei 100 °C

Anschließend wurde das Material kleiner 63 µm gemörsert. Bei Halbhydrat wurde darauf geachtet, dass keine Wärme beim Zerkleinern entstand, da sonst die Gefahr einer weiteren Entwässerung bestand. 100 g Klinkermehl (ca. 4000 cm²/g nach BLAINE) wurde so viel Sulfatträger zugegeben, dass der Gesamt-SO₃-Gehalt von 3.0 M.-% erreicht wurde (Tabelle 14), und homogenisiert.

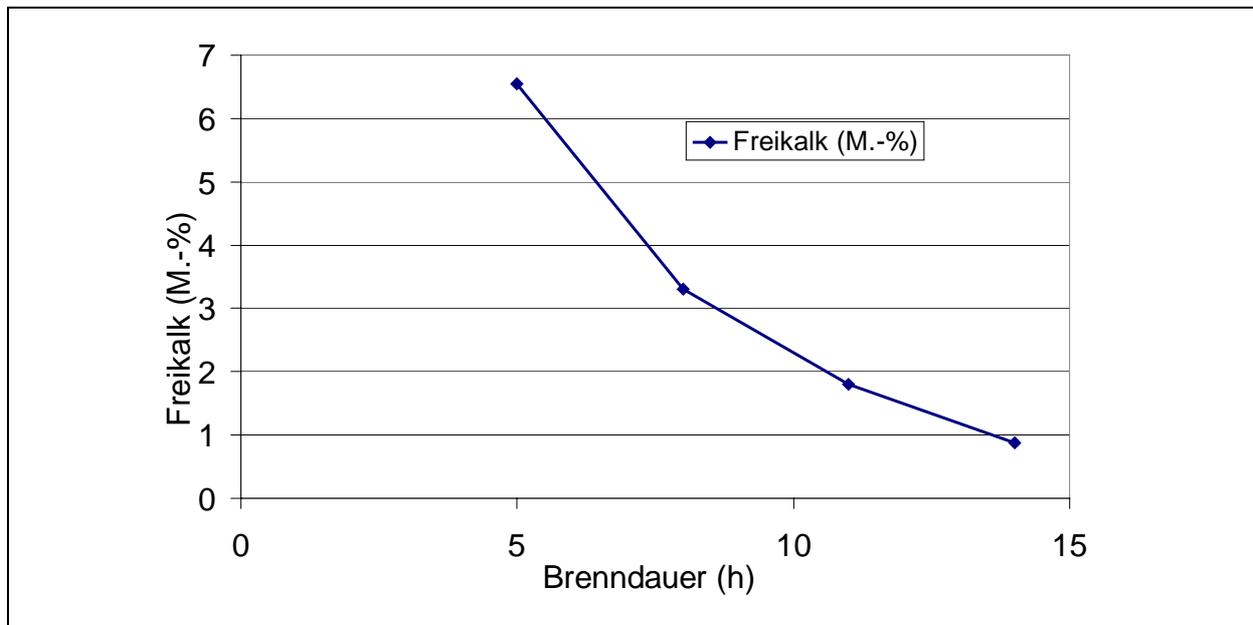


Abbildung 17: Abnahme des Freikalkgehaltes mit der Brenndauer des aluminatfreien Klinkers

Tabelle 14: Zugabe der Sulfatträger zum Klinkermehl in M.-%

Klinker → Sulfatträger ↓	Aluminatfrei ohne K ₂ O	Aluminatreich ohne K ₂ O	Aluminatreich mit 1 M.-% K ₂ O (K ₂ SO ₄ mitgebrannt) ^{*)}	Aluminatreich mit 1 M.-% K ₂ O (als K ₂ SO ₄) ^{**)}
Gips	6.885	6.885	5.425	4.942
Anhydrit	5.367	5.367	4.222	3.852
Anhydrit/Halb- hydrat (1:1 molar)	5.554	5.554	4.369	3.985

^{*)}Zur Stabilisierung von K₂O während des Brennens wurde Gips eingesetzt, dadurch war SO₃ im Klinker vorhanden, welches berücksichtigt wurde.

^{**)}Das SO₃, dass durch das nachträglich Hinzufügen von K₂SO₄ eingebracht worden ist, wurde berücksichtigt.

Aus der Kombination der 4 Klinker mit den 3 Sulfatträgern ergeben sich 12 Zemente.

4.3 Aluminiumträger

4.3.1 Tricalciumaluminat

Analog zu STEPHAN (1999) wurde Calciumcarbonat (Merck, reinst) und Aluminiumoxid stöchiometrisch (3:1 molar) eingewogen und 14 h bei 1250 °C gebrannt. Das Tricalciumaluminat (C_3A) wurde anschließend $< 90 \mu\text{m}$ gemörsert und luftdicht verpackt über Kieselgel gelagert.

4.3.2 Tonerdeschmelzzement

Um den Aluminiumgehalt für die Technikumsgießungen einzustellen, wären relativ große Mengen C_3A nötig gewesen, was einen entsprechend großen Zeit- und Kostenaufwand bedeutet hätte. Deshalb wurde Tonerdeschmelzzement ISTRA40 (Hersteller: Heidelberger Zement AG, $3250 \text{ cm}^2/\text{g}$ nach BLAINE) eingesetzt. Tonerdeschmelzzemente enthalten jedoch vorwiegend CA und/oder C_2A sowie $C_2(A,F)$ als Hauptklinkerphasen. In einem Vorexperiment wurde mittels Röntgendiffraktometrie festgestellt, dass die Phasenzusammensetzung einer dampfgehärteten Probe sich nicht wesentlich durch den Ersatz des C_3A durch ISTRA 40 veränderte.

Tabelle 15: Werkseitige Angaben zur chemischen Zusammensetzung des Tonerdeschmelzzements ISTRA 40

Oxid	Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3
Anteil	40.83	38.66	3.03	14.91

Alle Angaben in M.-%

4.3.3 Aluminiumhydroxid

Da Tonerdeschmelzzement allein in Verbindung mit Branntkalk bzw. Kalkhydrat sehr schnell abbindet, war es nicht möglich, ausschließlich mit Tonerdeschmelzzement als Aluminiumträger Gießungen ohne starke Gefügeschädigungen herzustellen. Daher wurde die Hälfte des zugesetzten Aluminiums in Form von Aluminiumhydroxid (Merck, fein, reinst) eingesetzt.

4.3.4 Aluminiumpulver

Aluminiumpulver wird in einem Teil des Zugabewassers dispergiert und in die Porenbetonmischung ca. 20 Sekunden vor Ende der Mischzeit in der Produktion zugegeben. Genau genommen ist Aluminiumpulver selbstverständlich ein Aluminiumträger. Der Anteil am Feststoff ist jedoch minimal (<0.1 M.-%) und kann gegenüber anderen Rohstoffen wie Sand oder Zement (quantitativ) vernachlässigt werden. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass selbst diese geringen Aluminiummengen, wie sie durch das Aluminiumpulver in eine Mischung hineingebracht werden, das chemisch reine System CaO-SiO₂-H₂O merklich beeinflussen können (s. 2.3.2).

Zur Porosierung aller Technikumsgießungen wurde das Aluminiumpulver OT 6 (Hersteller: Lerberge, Belgien) verwendet (siehe Tabelle 16).

Tabelle 16: Kennwerte des eingesetzten Aluminiumpulvers OT6

Größe	Einheit	Wert
d10	µm	11.6
d50	µm	34.2
d90	µm	84.2
Schüttdichte	g/cm ³	0.15
Benetzbarkeit mit Wasser		schlecht
H ₂ -Freisetzung im Maximum	ml/min	366
H ₂ -Freisetzung in der 3. min	ml/min	160
H ₂ -Freisetzung in der 8. min	ml/min	7
H ₂ -Freisetzung in der 16. min	ml/min	0
Zeitpunkt des Maximums	min	1.7
H ₂ -Gesamtvolumen	ml/g	811
Aktiver Al-Gehalt	M.-%	94.2

4.4 Branntkalk und Kalkhydrat

4.4.1 Laborbranntkalke

4.4.1.1 Branntkalke für kalorimetrische Untersuchungen

Als Ausgangsmaterial diente wie bei der Klinker-Herstellung Kalksteinmehl der Firma Schäfer (CaCO₃-Gehalt ca. 98 M.-%, Feinheit 4240 cm²/g nach BLAINE). Dieses „reine“ Kalksteinmehl wurde deswegen verwendet, da es ein homogen gebranntes Material lieferte.

In der YTONG-Datenbank der Ausgangsmaterialien sind Branntkalke aufgeführt, die t₆₀ – Werte¹⁰ (EN 459-2) von ca. 2 min bis 14 min aufwiesen. Entsprechend wurden Brenntemperatur und Brenndauer variiert (s. Tabelle 17), um die Extremwerte zu erreichen. Das gebrannte Material, das zu mehr als 99 % (bestimmt aufgrund des Gewichtverlusts) entsäuert war, wurde mit einer Scheibenschwingmühle <125 µm gemahlen damit ein Anteil von 90-95 M.-% < 90 µm entstand (YTONG-Anforderung an die Branntkalkqualität).

Die Löschkurven sind Abbildung 18 zu entnehmen. Der Wärmehalt der beiden Branntkalke ist gleich und etwas niedriger als der theoretisch maximal mögliche (Abbildung 19).

Tabelle 17: Kenndaten der hergestellten Branntkalke

	t ₆₀ – Wert	Brenntemperatur	Brenndauer	Anteil < 90 µm
Weichbrannt	2 min.	1175°C	1.75 h	95 M.-%
Hartbrannt	14 min.	1475°C	14 h	90.5 M.-%

¹⁰ Als t₆₀-Wert wird die Zeit bezeichnet, die vergeht, bis die Kalklösckreaktion von 150 g Branntkalk in 600 ml Wasser ausgehend von 20°C eine Temperatur von 60°C unter Röhren in einem Dewar-Gefäß erreicht hat.

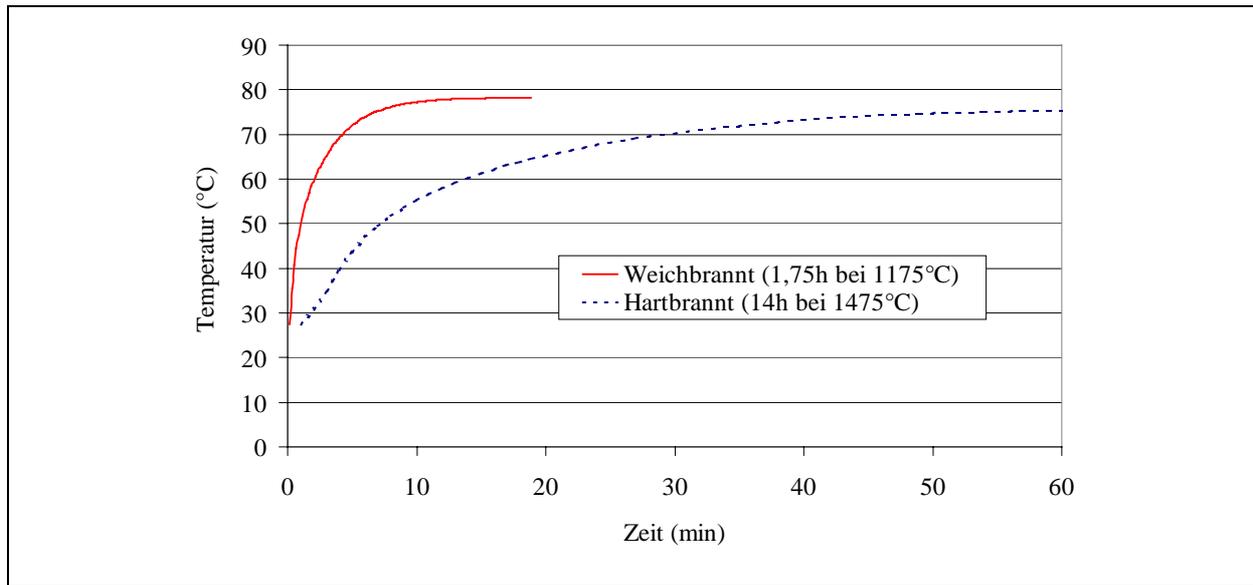


Abbildung 18: Löschkurven der hergestellten Branntkalke

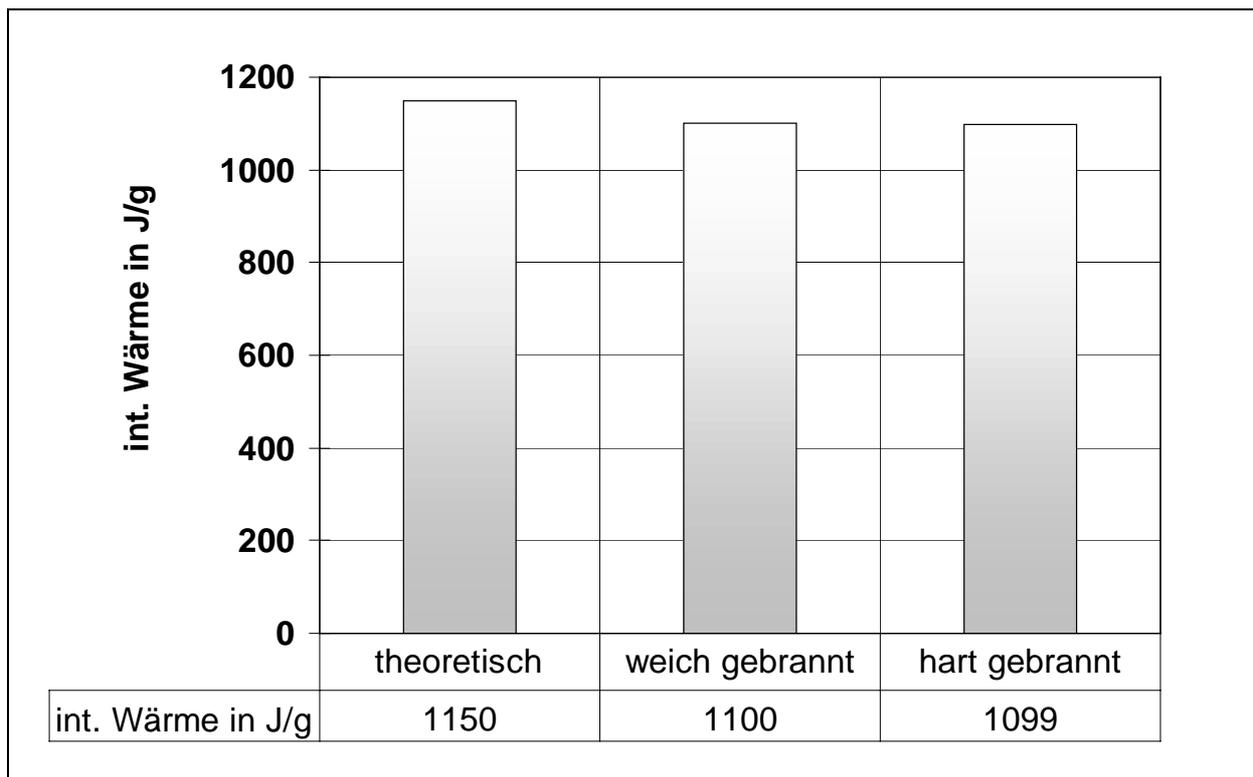


Abbildung 19: Integrale (int.) Wärme der Branntkalke aus kalorimetrischer Bestimmung im Vergleich zur Literaturangabe (s. Tabelle 4).

4.4.1.2 Laborbranntkalk für ILL-Versuche

Calciumcarbonat (Merck, reinst) wurde 14 h bei 1250 °C getempert und auf <90 µm zerkleinert. Das erhaltene CaO wurde in Chargen zu je 20 g in einem luftdichten Gefäß über (blauem) Silikagel gelagert.

Tabelle 18: Chemische Zusammensetzung des Laborbranntkalks

Oxid	SiO ₂	MgO	CaO	CO ₂	SO ₃
Anteil	0.06	0.16	99.85	0.11	0.01

Alle Angaben in M.-%

Tabelle 19: Kennwerte der Reaktivität des Laborbranntkalks

Kennwert	Einheit	Wert
Löschtemperatur nach 2 min	°C	59.1
Löschtemperatur nach 5 min	°C	73.0
Löschtemperatur nach 10 min	°C	78.1
Löschtemperatur nach 20 min	°C	79.5
Löschtemperatur nach 30 min	°C	80.5
Löschtemperatur nach 40 min	°C	82.3
Endtemperatur	°C	83.8
t(60)-Zeit	min	2.1
t(max)-Zeit	min	59.5

4.4.2 Werksbranntkalk und Kalkhydrat (Technikumsgießungen)

Bei der Herstellung größerer Probenmengen wurden Branntkalk und Kalkhydrat des Herstellers Saal (Tabelle 20) eingesetzt. In den Technikumsversuchen, die in Anlehnung an die ILL-Experimente durchgeführt wurden, wurde alternativ der Branntkalk des Herstellers Wülfrath verwendet.

Die Branntkalke, die zur Herstellung von Porenbeton verwendet werden, hydratisieren gegenüber Branntkalken, die in anderen Bauindustriezweigen eingesetzt werden, relativ langsam. Bei zu hoher Reaktivität kann es zum Kochen und damit zum Zusammenfallen der Porenbeton-Mischung kommen.

Tabelle 20: Analysen der Branntkalk und des Kalkhydrats

Oxid	Branntkalk Saal	Branntkalk Wülfrath	Kalkhydrat Saal
SiO ₂	0.77	1.15	0.54
Al ₂ O ₃	0.27	0.31	0.26
Fe ₂ O ₃	0.30	0.37	0.27
MgO	0.70	1.16	1.19
CaO	95.66	96.00	73.05
Na ₂ O	<NWG	0.13	<NWG
K ₂ O	<NWG	<NWG	0.06

NWG: Nachweisgrenze; alle Angaben in M.-%

4.5 Quarzsande

4.5.1 Quarzmehl für kalorimetrische Untersuchung

Als Sandkomponente diente ein auf 2000 cm²/g nach BLAINE aufgemahlener Quarzsand. Dieser zeigte keine Wärmeentwicklung bei einer kalorimetrischen Prüfung gegenüber konzentrierter Kaliumhydroxid-Lösung. Falls eine Alkali-Kieselsäurereaktion (AKR) auftrat, was bei kristallinem SiO₂ (hier z. B. Quarz) nicht oder nur für sehr feine Anteile zu erwarten war, ergab diese keinen thermischen Effekt. Die kalorimetrischen Messwerte an sich wurden nicht beeinflusst.

Es war nicht zu erwarten, dass Quarz in einer so hohen Konzentration gelöst wurde, dass eine Beeinflussung der zu untersuchenden Komponenten befürchtet werden müsste.

4.5.2 Quarzsandmehl W12

Als Sandkomponente diente für der ILL-Versuche und deren Nachstellung als Porenbetone Quarzsand W12 (Quarzwerke Frechen). Er enthält neben Siliciumoxid noch sehr geringe Mengen Eisenoxid und Aluminiumoxid. Röntgendiffraktometrisch konnte ausschließlich Quarz nachgewiesen werden. Weitere Daten sind Tabelle 21 und Tabelle 22 zu entnehmen.

Tabelle 21: Chemische Zusammensetzung des eingesetzten Quarzsands (W12)

Oxid	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CO ₂	H ₂ O
Anteil	99.55	0.15	0.11	0.04	0.08

Alle Angaben in M.-%

Tabelle 22: Lasergranulometrische Analyse des Quarzsands W12

„Maschenweite“ in μm	Durchgang in V.-%
6	24.2
20	55.6
90	100.0

4.5.3 Werksquarzsande S1-S4

Für die Technikumsgießungen, bei denen die Sandsorte variiert worden ist, wurden verschiedene Rohsande getrocknet und im Technikum aufgemahlen. Zum Vergleich wurde ein Quarzsand (S1) mit ca. 99 M.-% SiO_2 -Gehalt aufgemahlen, welcher dem W12 (siehe 4.5.1) entspricht.

Für die Versuche wurden 4 verschiedene Rohsande verwendet, die aufsteigend nach ihrem Al_2O_3 -Gehalt klassifiziert wurden.

Im Folgenden werden die Sande mit S1, S2 usw. benannt (Tabelle 23 und Tabelle 24). Die genauen Analysen der Sande sind im Anhang (Tabelle 47, S. 160) zu finden.

Tabelle 23: Al_2O_3 - und K_2O -Gehalt der Sande

Bezeichnung	Al_2O_3 -Gehalt	K_2O -Gehalt
S1	0.59	0.13
S2	1.47	0.72
S3	4.49	0.91
S4	4.71	0.96

Alle Angaben in M.-%

Tabelle 24: Lasergranulometrische Analyse der Werksquarzsande

Maschenweite in μm	S1	S2	S3	S4
6	17.5	19.1	20.1	24.5
20	37.1	33.9	38.6	49.1
90	82.6	72.9	77.5	90.6

Alle Angaben in V.-%

5 Versuchsdurchführung

5.1 *Sulfateinfluss auf die Reaktionen vor der hydrothermalen Härtung: Kalorimetrische Untersuchungen*

Bei den kalorimetrischen Untersuchungen wurden folgende Parameter variiert:

- Phasengehalt der Zementklinker
- Brannthärte des Kalkes
- Temperatur
- Zement-Sulfatträger
- Porenbeton-Sulfatträger
- Rezeptur

Zur besseren Übersichtlichkeit werden die Zusammensetzungen der Proben und die Probenraster im Kapitel 6.1 den entsprechenden Ergebnissen vorweg gestellt.

5.2 *Kontinuierliche Neutronenbeugungsexperimente (ILL)*

Aufgrund des sehr hohen Streuquerschnitts von Wasserstoff (Kernspinquanzenzahl = 1/2) musste bei der Auswahl der Ausgangsstoffe für die Versuche am ILL sehr darauf geachtet werden, dass diese keinen Wasserstoff enthielten. Mit zunehmendem Wasser(stoff)gehalt der Proben wurde der Untergrund der Neutronen-Diffraktogramme wesentlich höher. Das D₂O/Feststoffverhältnis betrug 0.8 .

Als Standardrezeptur (Std.) diene eine Mischung aus 10 g Branntkalk (100 % kleiner 90 µm) der durch 14 stündiges Brennen von Calciumcarbonat (reinst) der Firma Merck bei 1250 °C erhalten worden war und 20 g Quarzsand W12 (Hersteller: Quarzwerke Frechen). Dies entspricht einem molaren Verhältnis von 0.54.

Der Aluminiumgehalt wurde mittels Zugabe von Tricalciumaluminat (C₃A) eingestellt und betrug 10 at.-% bezogen auf Al+Si. Das im C₃A enthaltene CaO wurde bei der Branntkalkeinwaage berücksichtigt.

Der Sulfatgehalt betrug additiv 2.12 M.-%. Als Sulfatträger wurden Anhydrit (Cs) und Kaliumsulfat (Ks) eingesetzt. Die Kationen Ca²⁺ und K⁺ wurden nicht auf den CaO Gehalt angerechnet, da nicht bekannt ist, dass Sulfat quantitativ eingebaut wird.

Ein Versuch (C₃A+Cs) wurde mit einer Kombination von Aluminat und Anhydrit durchgeführt.

In Tabelle 25 ist eine Übersicht über die Zusammensetzung der (ILL-)Proben für die Neutronenbeugungsexperimente gegeben.

Tabelle 25: Zusammensetzung der Proben für die Neutronenbeugungsexperimente

Kürzel	Bezeichnung	Quarzsand	Branntkalk	Aluminat	Anhydrit	Kaliumsulfat
Std.	Standard	30.00	15.00	0.00	0.00	0.00
C ₃ A	Aluminat	29.15	11.67	7.31	0.00	0.00
Cs	Anhydrit	30.00	15.00	0.00	1.35	0.00
C ₃ A+	Aluminat+	29.15	11.67	7.31	1.35	0.00
Cs	Anhydrit					
Ks	K ₂ SO ₄	30.00	15.00	0.00	0.00	1.73

Alle Angaben in g

5.3 Diskontinuierliche Versuchsreihen analog zu den ILL-Experimenten

Analog zu den Neutronenbeugungsversuchen wurden Versuchsgießungen mit annähernd gleicher chemischer Zusammensetzung hergestellt. Jedoch mussten einige Abweichungen in Kauf genommen werden, die zu einer Veränderung der Systeme führte.

Es wären für Feststoffmengen von ca. 10 kg einige Kilogramm Aluminat nötig gewesen, dessen Herstellung zeitlich und finanziell zu aufwendig gewesen wäre. Daher wurde zunächst auf Tonerdeschmelzzement (ISTRA 40, Firma Heidelberger Zement AG) zurückgegriffen, welcher jedoch im Zusammentreffen mit Branntkalk, bzw. Portlandit zu einem sehr schnellen Ansteifen der Mischungen aufgrund massiver Calciumaluminathydrat-Bildung führte.

Als praktikabel erwies sich eine 1:1 Mischung aus Tonerdeschmelzzement und Aluminiumhydroxid (Fa. Merck). Der Aluminiumanteil wurde beibehalten und wie beim Aluminat wurde hier der CaO-Anteil und darüber hinaus auch der geringe SiO₂-Anteil angerechnet.

Zur Porosierung wurden 0.09 M.-% Aluminiumpulver OT6 hinzugefügt.

Das Wasser/Feststoff-Verhältnis betrug 0.75. Rechnerisch müsste der W/M-Wert 0.72 im Vergleich zum D₂O/Feststoffverhältnis=0.80 betragen, jedoch war die etwas erhöhte Wasserzugabe notwendig, um eine brauchbare Verarbeitbarkeit zu gewährleisten.

Es wurden 8 verschiedene Versuchsreihen hergestellt und die Härtung nach der Auffahrphase zu bestimmten Zeiten abgebrochen (s. Tabelle 26).

Tabelle 26: Versuchsreihen analog zu ILL (genaue Rezepturen s. Tabelle 48, S. 161)

Versuch Nr.	Sand	Zusammensetzung der Feststoffmischung	Abbruch der Härtung nach Auffahrphase
1 a-e	W12	CaO + SiO ₂	0, 1, 2, 4, 6, 8 h bei 190°C
2 a-e	W12	CaO + SiO ₂ + 10 at.-% Al ^{*)}	0, 1, 2, 4, 6, 8 h bei 190°C
3 a-e	W12	CaO + SiO ₂ + CaSO ₄	0, 1, 2, 4, 6, 8 h bei 190°C
4 a-e	W12	CaO + SiO ₂ + CaSO ₄ + 10 at.-% Al ^{*)}	0, 1, 2, 4, 6, 8 h bei 190°C
5 a-e	W12	CaO + SiO ₂ + K ₂ O	0, 1, 2, 4, 6, 8 h bei 190°C
6 a-e	W12	CaO + SiO ₂ + K ₂ O + 10 at.-% Al ^{*)}	0, 1, 2, 4, 6, 8 h bei 190°C
7 a-e	W12	CaO + SiO ₂ + K ₂ O + CaSO ₄	0, 1, 2, 4, 6, 8 h bei 190°C
8 a-e	W12	CaO + SiO ₂ + K ₂ SO ₄	0, 1, 2, 4, 6, 8 h bei 190°C

^{*)}10 at.-% Al: 10 at.-% bezogen auf Si+Al werden durch Al ersetzt; als Aluminiumträger dient eine 1:1 Mischung aus Tonerdeschmelzzement und Aluminiumhydroxid

Die Versuche 1, 2, 3, 4 und 8 entsprechen in ihrer chemischen weitestgehend Zusammensetzung den Versuchen, die am ILL durchgeführten wurden. Darüber hinaus wurde mit den Versuchen 5-7 eine Versuchsreihe realisiert, in welcher der Einfluss von Kalium (in Form von KOH) untersucht wurde.

Die Ausgangsmaterialien wurden nach der in Tabelle 27 angegebenen Mischsequenz homogenisiert. Da Kaliumhydroxid als Feststoff vorlag, wurde es zuvor im Zugabewasser gelöst und dann mit der Standardmischsequenz fortgeföhren.

Tabelle 27: Mischsequenz

Zugabe von	Mischzeit
Wasser + Kalkhydrat	Zusammen vorlegen
Sand	Unter Röhren hinzugeben
Branntkalk	45 s
Aluminiumhydroxid + Tonerdeschmelzzement	20 s
Sulfatträger	20 s
Aluminiumpulver	20 s

Anschließend wurde die Mischung in thermisch isolierte Formen gegossen. Um ein zu rasches Abkühlen zu vermeiden, und um die Temperaturverläufe ähnlich wie bei Produktionsgießungen zu gestalten, wurden die Gießungen in einem Wärmeschrank bei 60 °C

bis zur sogenannten Grünfestigkeit gelagert. Abschließend wurden die Porenbetonkörper in einem Autoklaven hydrothermal (190 °C, Sattdampf) gehärtet (siehe Tabelle 28).

Tabelle 28: Härteregeime

Programmschritt	Dauer (h)
Vorheizen des Autoklavs auf 130 °C	
Evakuieren (0.3 bar)	0.75
Dampfdruck hochfahren (auf 12.3 bar)	1
Dampfdruck (12.3 bar) halten	0, 1, 2, 4, 6, 8
Dampfdruck herunterfahren	0.5

Folgende Untersuchungen wurden an den erhaltenen Proben durchgeführt:

- Röntgendiffraktometrie
- Raster-Elektronen-Mikroskopie
- Druckfestigkeitsuntersuchung

5.4 Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Sand und Sulfatträger

Die Anteile der einzelnen Materialien wurden nach der Grundrezeptur (Tabelle 5) für eine Gesamtfeststoffmenge von 30 kg separat abgewogen.

Das Wasser/Feststoff-Verhältnis betrug bei den Versuchsgießungen nach Standardrezeptur (Tabelle 29) 0.575.

Die Materialien wurden nach der in Tabelle 31 angegebenen Mischsequenz homogenisiert.

Anschließend wurde die Mischung in eingeölte, vorgewärmte Stahlformen gegossen. Um ein zu rasches Abkühlen zu vermeiden und um die Temperaturverläufe ähnlich zu gestalten wie bei den Produktionsgießungen, wurden die Gießungen in einem Wärmeschrank bei 60 °C gelagert. Abschließend wurden die Porenbetonkörper im gleichen Autoklaven wie die Porenbetone zu den ILL-Experimenten hydrothermal gehärtet (Tabelle 32).

Folgende Eigenschaften wurden an den erhaltenen Proben untersucht:

- Trocknungsschwindung
- Druckfestigkeit
- E-Modul
- Mikroporen-Verteilung
- Eluierbarkeit des Sulfats

Tabelle 29: Standardrezeptur der Versuchsgießungen

Material	Einwaage (kg)	Einwaage (M.-%)
Zement	4.545	15.0
Branntkalk	3.848	12.7
SO ₄ ²⁻ -Gehalt	Tabelle 30*	0.00, 1.06 und 2.12
Aluminiumpulver	0.025	0.082
Kalkhydrat	0.909	3.0
Sandmehl	Tabelle 30**	65.5 – 69.3**

*: Da in den Versuchsgießungen der Sulfatträger und der Sulfatträgeranteil variiert wurden, ändert sich je nach Gießung der Anteil des Sulfatträgers.

**: Um die Gesamtfeststoffmenge konstant zu halten, wurde in Relation zum Sulfatträgeranteil die Sandmenge verändert.

Tabelle 30: Einwaage von Sulfatträger und Sand für die Standardrezeptur

Sulfat-Anteil	0.00 M.-% SO ₄ ²⁻		1.06 M.-% SO ₄ ²⁻		2.12 M.-% SO ₄ ²⁻	
	PB-ST	Sand	PB-ST	Sand	PB-ST	Sand
Anhydrit	0.00	20.85	0.45	20.40	0.90	19.95
Halbhydrat (Stuckgips)			0.48	20.37	0.96	19.89
Gips			0.57	20.28	1.14	19.71
Bariumsulfat			0.77	20.08	-	-

Alle Angaben in kg

Tabelle 31: Mischsequenz für die 30 kg Gießungen

Zugabe von	Mischzeit
Wasser + Kalkhydrat	zusammen vorlegen
Sand	unter Rühren hinzugeben
Branntkalk	45 s
Zement + Sulfatträger	45 s
Aluminiumpulver	20 s

Tabelle 32: Härteregime für die 30 kg Gießungen

Programmschritt	Dauer
Mit Dampf (1 bar) spülen	1.50 h
Evakuieren (0.4 bar)	0.75 h
Dampfdruck hochfahren	1.50 h
Dampfdruck (12.3 bar) halten	6.50 h
Dampfdruck herunterfahren	1.25 h

5.5 *Zusätzliche Versuchsreihen*

5.5.1 **Versuche mit aluminatreichem Laborklinker**

Die erste der 1 kg Gießungen (also 1/30 der in Tabelle 29 angegebenen Einwaagen) dieser Serie wurde analog Tabelle 29 mit Klinkermehl (aluminatreich, ohne K_2SO_4 , $4000\text{ cm}^2/\text{g}$ nach Blaine, ohne Zement-Sulfatträger) und ohne PB-ST hergestellt. Für weitere Gießungen wurde das Klinkermehl durch Zusatz von 3 M.-% SO_3 (Anhydrit/Halbhydrat) zuvor zu Zement weiter verarbeitet. Die zweite Probe wurde nach gleicher Rezeptur jedoch mit dem Zement hergestellt, während die dritte Probe 3 M.-% Anhydrit (Sekundärprodukt) enthielt. Die Ausgangsstoffe entsprechen bis auf die Zementkomponente denen, die zur Nachstellung der ILL-Experimente verwendet worden sind (Sand W12, Kalkhydrat, Branntkalk Wülfrath, Sekundär-Anhydrit und Aluminiumpulver OT6).

Folgende Eigenschaften wurden an den erhaltenen Proben untersucht:

- Trocknungsschwindung
- Druckfestigkeit

5.5.2 **Versuche mit verschiedenen Calciumphosphaten**

Als Ersatz für Sulfat sind andere Anionen denkbar. Jedoch gibt es in der Literatur keine Hinweise, auf vergleichbar positive Effekte (Erhöhung der A-Zahl, Verringerung der Schwindung), abgesehen von Aluminaten.

In dieser Versuchsreihe wurde der Einfluss von Calciumphosphaten untersucht. Hierbei wurde analog der Standardrezeptur (Tabelle 29) 2.12 M.-% Sulfat jeweils durch eine äquivalente Phosphat-Menge (Tabelle 33) ersetzt:

- Calciumphosphat: $Ca_3(PO_4)_2$
- Calciumhydrogenphosphat: $CaHPO_4$
- Calciumbisdihydrogenphosphat: $Ca(H_2PO_4)_2$

Tabelle 33: Einwaagen für Calciumphosphate und Sand (analog Standardrezeptur mit 3 M.-% Anhydrit)

Calciumphosphat	Phosphat-Einwaage	Sand-Einwaage
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1.02	19.83
CaHPO_4	0.90	19.95
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0.77	20.08

Alle Angaben in kg

Die Calciumphosphate (chem. rein) wurden von der Fa. Merck bezogen. Die restlichen Ausgangsmaterialien waren: Sand S1, Kalkhydrat, Branntkalk Saal, Aluminiumpulver OT 6 und - zum Vergleich bei einer Mischung - Sekundär-Anhydrit.

Folgende Eigenschaften wurden an den erhaltenen Proben untersucht:

- Trocknungsschwindung
- Druckfestigkeit

6 Ergebnisse

6.1 Sulfateinfluss auf die Reaktionen vor der hydrothermalen Härtung: Kalorimetrische Untersuchungen

6.1.1 Einfluss der Zement-Sulfatträger auf die Hydratation der Laborzementklinker

Anhand der Untersuchungen an verschiedenen Zementen wurden prinzipielle Wirkungen verschiedener Sulfatträger auf die Wärmeentwicklung während der Hydratation von Zementklinkern mit „extremen“¹¹ Aluminatgehalten untersucht (WALK-LAUFFER, 2001b).

Durch die Verarbeitung der vier Klinkermehle mit drei verschiedenen Sulfatträgern wurden 12 Zemente hergestellt. Ein Überblick über die Messungen mit Zementen ohne PB-ST ist in Tabelle 34 gegeben.

Tabelle 34: Probenraster zu den Messungen mit Zementen ohne PB-ST oder Branntkalk

Klinker	Aluminatfrei		Aluminatreich		Aluminatreich		Aluminatreich	
	ohne K ₂ O		ohne K ₂ O		mit 1 M.-% K ₂ O (K ₂ SO ₄ mitgebrannt)		mit 1 M.-% K ₂ O (als K ₂ SO ₄)	
Temperatur (°C)	25 ^{*)}	40	25 ^{*)}	40	25 ^{*)}	40	25 ^{*)}	40
Z-ST	Gips	X		X		X		X
	Anhydrit	X		X		X		X
	Anhydrit/Halbhydrat _(1:1 molar)	X	X	X	X	X	X	X

^{*)} Ein Vergleich der bei 25°C gemessenen Proben findet in 6.1.2 statt. Die Messungen bei 25°C und 40°C bei gleichem Z-ST werden in 6.1.3 behandelt.

6.1.1.1 Aluminatfreie Zemente

Durch die Variation des Zement-Sulfatträgers wird das Hydratationsverhalten des aluminatfreien Zements nur geringfügig beeinflusst (Abbildung 20). Der Initial-Peak ist gegenüber den aluminathaltigen Zementen sehr niedrig. Die Hauptwärmemenge wird zwischen der zweiten und achten Stunde frei.

¹¹ Mit „extrem“ werden die zuvor genannten Aluminatanteile 0 und 14 M.-% bezeichnet.

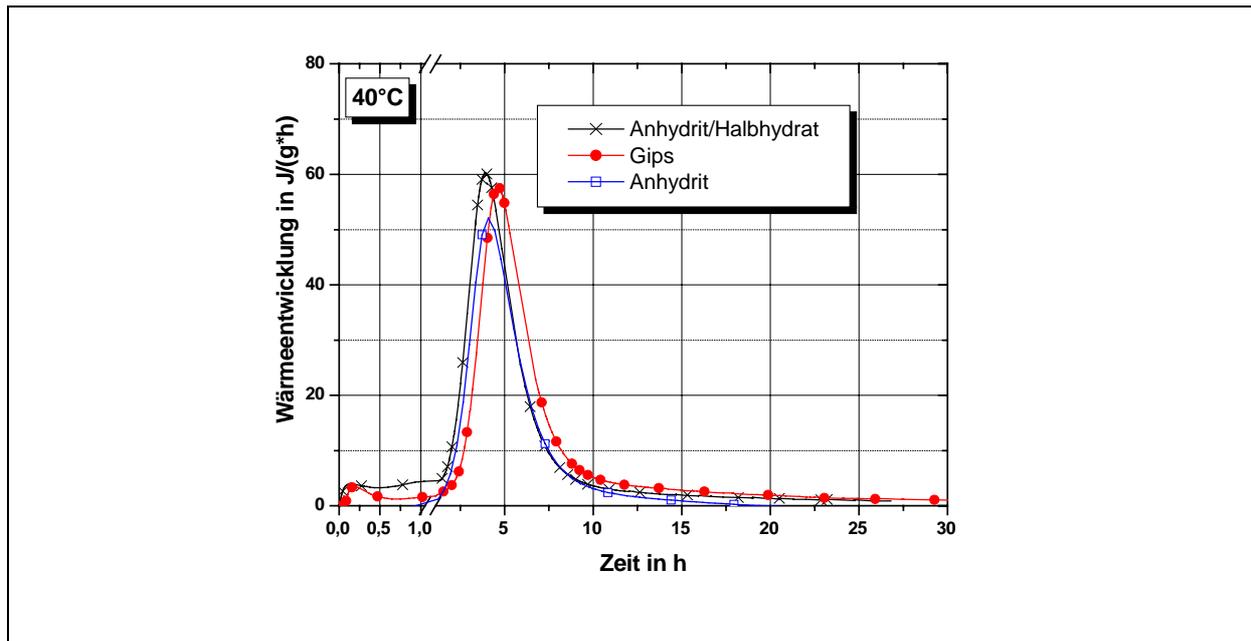


Abbildung 20: Wärmeentwicklung der Zementhydratation (Zemente aus Alit/Belit-Klinker) bei 40°C

6.1.1.2 Aluminatreiche Zemente

Die aluminatreichen Zemente ohne K_2SO_4 weisen einen ausgeprägten Initial-Peak (bis zu ca. 80 J/g·h) auf. Es folgt eine Induktionsphase, die bei Z-ST Anhydrit ca. 2.5 h und bei Anhydrit/Halbhydrat (AH/HH) und bei Gips als Z-ST ca. 0.5 h andauert. In der Decelerationsphase findet bei dem Zement mit Z-ST AH/HH eine Reaktion mit starker Wärmetönung statt, welche die des Initial-Peaks übersteigt. Schwächer fällt die Wärmeentwicklung in diesem Bereich bei dem Zement mit Z-ST Gips aus. Die Wärmeentwicklung bei dem Zement mit Z-ST Anhydrit durchläuft kein zweites Maximum in der Decelerationsphase, es ist jedoch eine Schulter zu erkennen.

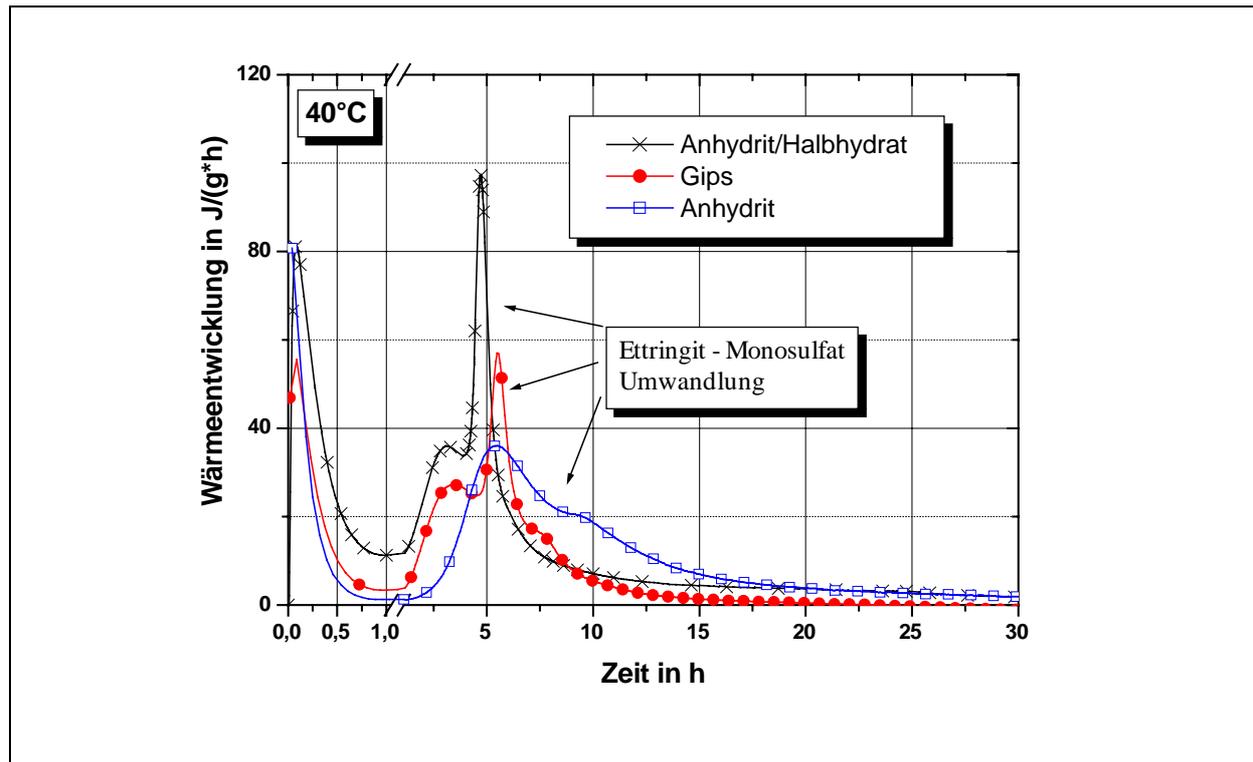


Abbildung 21: Wärmeentwicklung der Zementhydratation (Zemente aus aluminatreichem Klinker, ohne K_2O) bei 40°C

6.1.1.3 Aluminatreiche Zemente mit 1 M.-% K_2O (K_2SO_4 mitgebrannt)

Alle drei Zemente mit hohem Aluminatgehalt reagieren anfangs unter hoher Wärmeentwicklung (Initial-Peak in Abbildung 22). Besonders hoch ist der Initial-Peak bei dem Zement mit dem Z-ST AH/HH, die Ruhephase ist bei diesem Zement sehr kurz und ebenso die Accelerations- und Decelerationsphase.

Die Wärmeentwicklungen der beiden anderen Zemente sind sehr ähnlich. Die Ruhephasen sind etwas länger als bei Z-ST AH/HH. Jedoch haben die Accelerationsphasen bei den drei Zementen die gleiche Länge und Steigung. Das Maximum des zweiten Peaks beim Zement mit Z-ST AH/HH liegt höher als zuvor das Niveau der Ruhephase. Die Decelerationsphasen der Zemente mit Z-ST Gips und Anhydrit dauern länger an als die des AH/HH-Zements. Vor Erreichen des Accelerationsmaximums stagniert die Wärmeentwicklung des Zements mit Z-ST Gips für ca. 40 min.

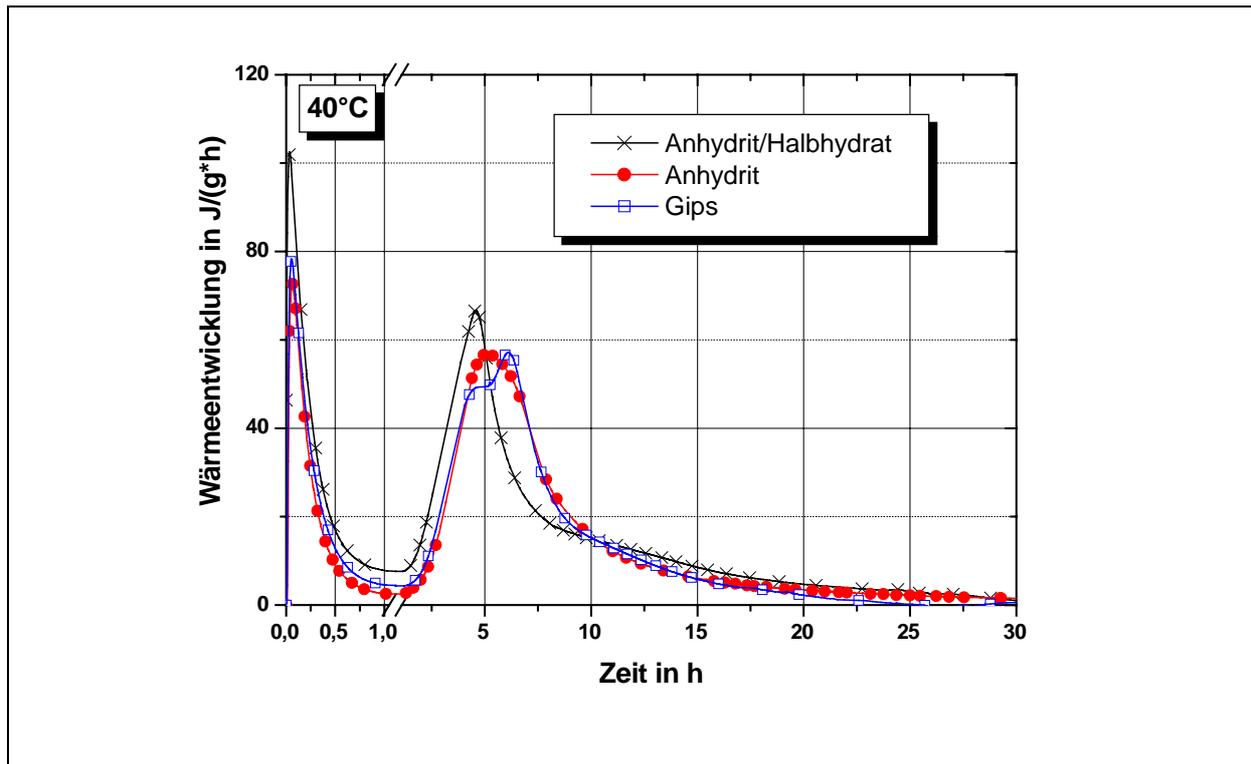


Abbildung 22: Wärmeentwicklung der Zemente auf Basis des aluminatreichen Klinkers mit 1 M.-% K_2O (K_2SO_4 mitgebrannt) bei $40^\circ C$

6.1.1.4 Aluminatreiche Zemente mit 1 M.-% K_2O (K_2SO_4 nachträglich zugegeben)

Die Wärmeentwicklung dieser Zemente (Abbildung 23) ist mit den Zementen vergleichbar, die unter 6.1.1.3 beschrieben worden sind. Jedoch ist die initiale Wärmeentwicklung geringer (ca. $70 \text{ J/g}\cdot\text{h}$) gegenüber $100 \text{ J/g}\cdot\text{h}$ bei den Zementen in 6.1.1.3. Die Maxima der Hauptwärmeentwicklung sind im Vergleich zu den Zementen, bei denen K_2SO_4 mitgebrannt worden ist, etwas verzögert.

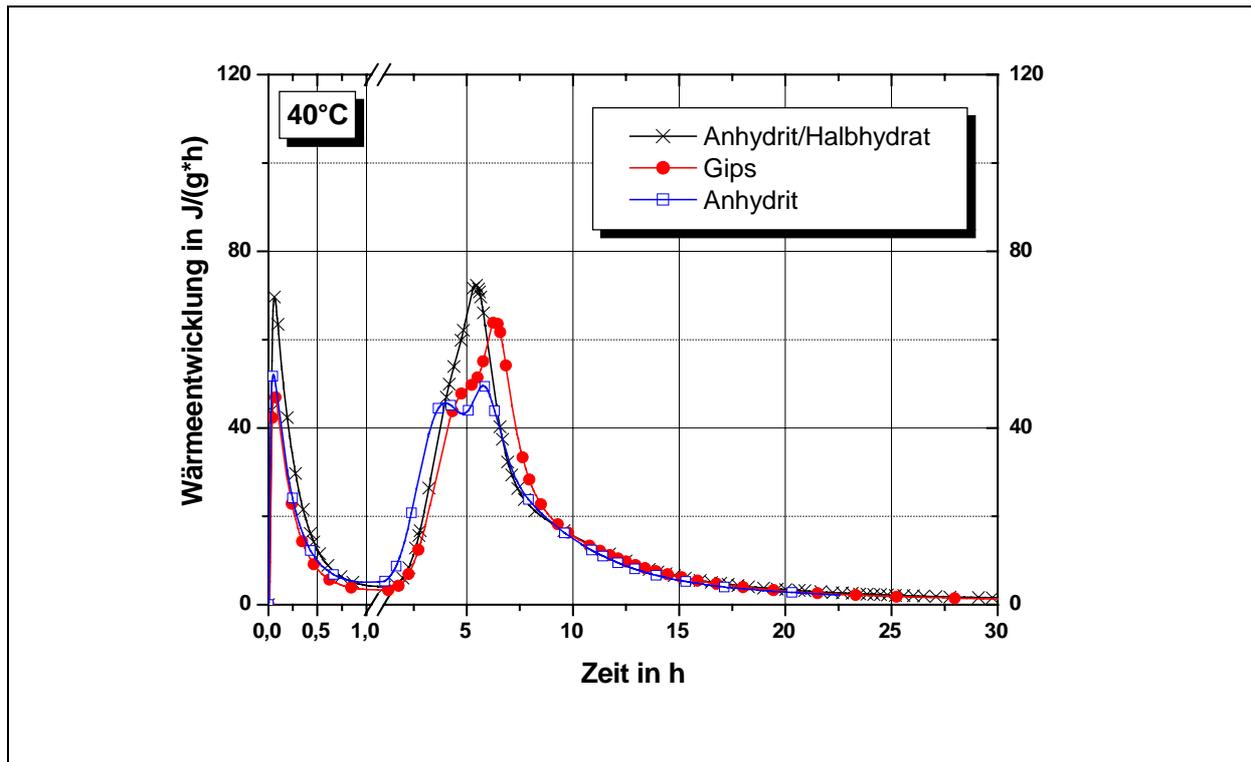


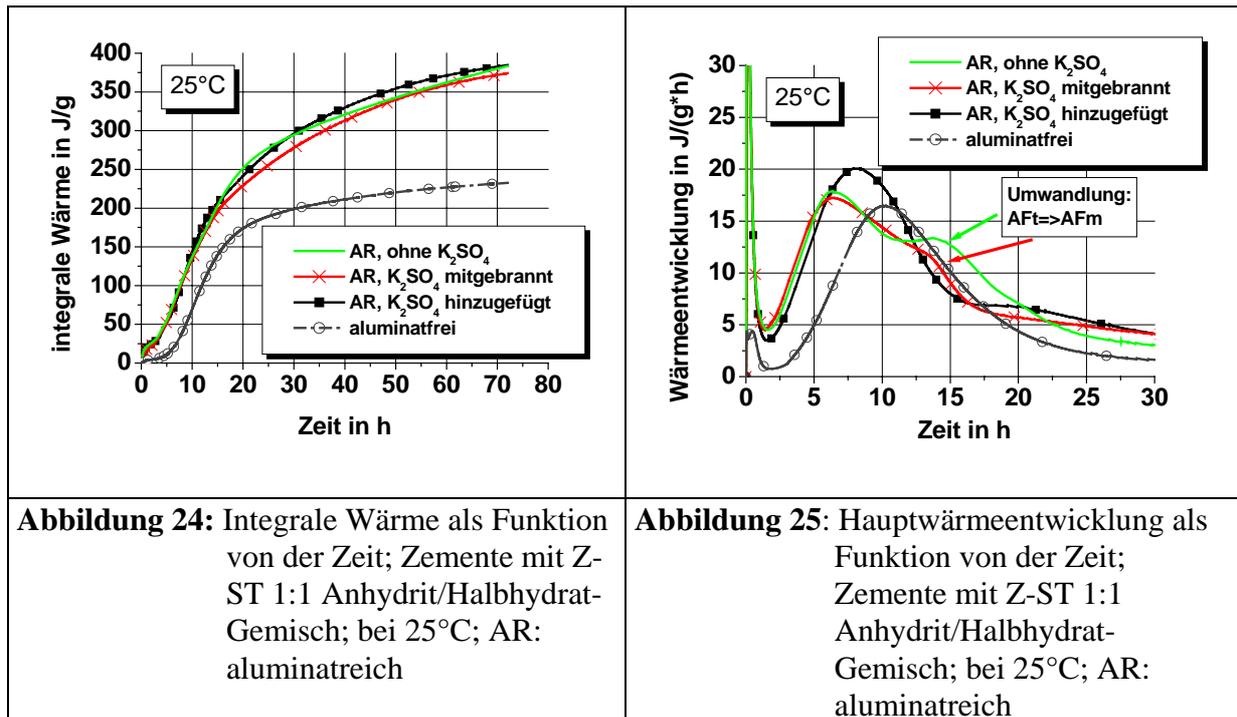
Abbildung 23: Wärmeentwicklung der Zementhydratation (Zemente auf Basis des aluminatreichen Klinkers, Zugabe von 1 M.-% K_2O bei einem Sulfatisierungsgrad = 100% durch K_2SO_4) bei $40^\circ C$

6.1.2 Einfluss der Klinkerphasengehalte bei gleichem Zement-Sulfatträger auf die Zementhydratation

Die integrale Hydratationswärme des aluminatfreien Zements ist ca. 40 % geringer als die Enthalpie der aluminatreichen Zemente (Abbildung 24).

Nach 72 Stunden beträgt die integrale Wärme aller aluminatreichen Zemente etwa 370 J/g.

Jedoch werden Unterschiede in der Kinetik durch den Kaliumsulfat-Zusatz hervorgerufen. Abbildung 25 zeigt eine stark ausgeprägte Schulter in der Decelerationsphase des aluminatreichen Zementes ohne Kaliumsulfat. Diese ist schwächer und tritt früher in Erscheinung bei dem Zement, bei dem K_2SO_4 mitgebrannt wurde. Der dritte aluminatreiche Zement besitzt keine Schulter in der Nähe des Maximums der Hauptwärmeentwicklung. Im späteren Verlauf geht die Wärmeentwicklung nicht kontinuierlich zurück sondern verharrt zwischen der 15. und 21. Stunde auf ca. 7 J/(g·h).

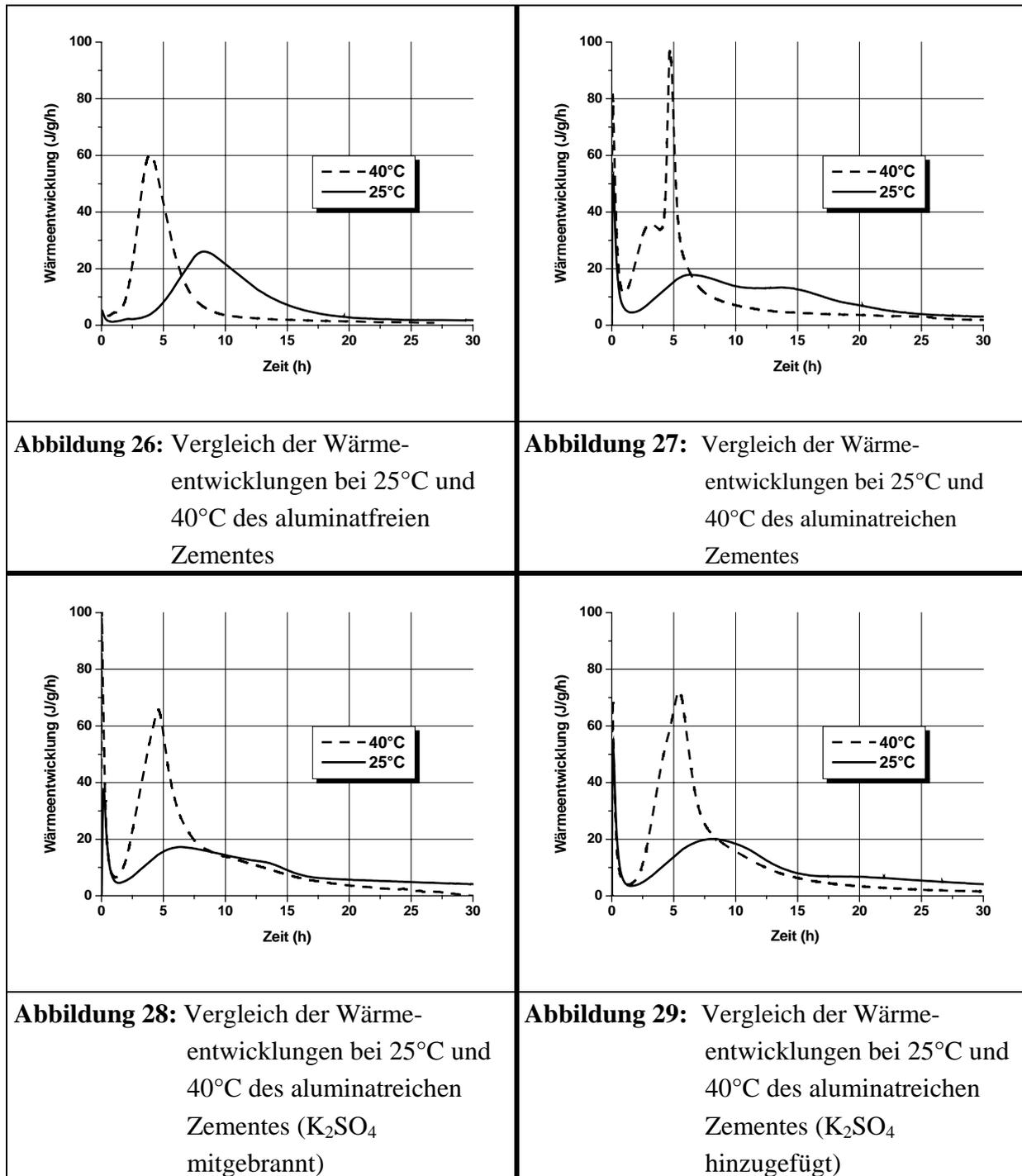


6.1.3 Einfluss der Temperatur bei gleichem Zement-Sulfatträger auf die Zementhydratation

Die Temperaturerhöhung von 25°C auf 40°C erhöht wie erwartet bei allen vier Zementen die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich.

Der aluminatfreie Zement (Abbildung 26) hydratisiert lediglich in einem engeren Zeitintervall. Demgegenüber ändert sich das Bild im Fall des aluminatreichen Zementes ohne Kaliumsulfat (Abbildung 27) erheblich. Es findet eine Reaktion mit einer sehr starken Wärmeentwicklung innerhalb eines sehr schmalen Zeitintervalls statt.

Die Hauptwärmeentwicklung der Zemente, die Kaliumsulfat enthalten (bei der Herstellung mitgebrannt oder später hinzugefügt), wird durch die Temperaturerhöhung in gleichem Maße beschleunigt (Abbildung 28 und Abbildung 29). Jedoch ist die initial freigesetzte Wärme des Zements, bei dem das K_2SO_4 mitgebrannt worden ist, sehr stark erhöht (100 J/g·h !)



6.1.4 Einfluss des Porenbeton-Sulfatträgers auf die Hydratation der Laborzemente bei gleichem Zement-Sulfatträger

Für die Mischungen mit den PB-ST wurden die Zemente mit Anhydrit/Halbhydrat Gemisch (AH/HH) als Zement-Sulfatträger eingesetzt.

Die Ergebnisse, die in Kombination der Zemente mit den synthetischen Calciumsulfhydraten als Sulfatträgern erzielt worden sind, werden getrennt von den restlichen Sulfatträgern (Kaliumsulfat, Sekundärprodukt-Anhydrit und Ettringit) betrachtet.

Die Feststoffanteile entsprechen denen einer Porenbetonmischung (Tabelle 35), wobei der Kalk-Anteil durch Sand ersetzt worden ist. Es wurden 2.12 M.-% SO_4^{2-} hinzugefügt. Die unterschiedlichen Gewichtsanteile Sulfat der Sulfatträger wurden mit der Sandeinwaage ausgeglichen (Tabelle 36).

Tabelle 35: Rezeptur für die kalorimetrischen Untersuchungen der Zement/PB-ST Mischungen

	Masse	Anteil am Gesamtfeststoff
Gesamtfeststoff	5.000 g	100 M.-%
Zement	0.750 g	15.00 M.-%
PB-ST ^{*)} <i>Beispiel: Anhydrit</i>	0.150 g	2.12 M.-% SO_4^{2-} 3.00 M.-%
Quarz ^{*)} <i>Beispiel: Anhydrit</i>	Je nach PB-ST 4.100 g	Je nach PB-ST 79.00 M.-%
Portlandit ^{**)}	0.150 g	3.00 M.-%
Wasser	2.500 g	W/M-Wert = 0.5

^{*)} Siehe auch Tabelle 36

^{**)} Zur Vergleichbarkeit mit Porenbeton-Mischung, in denen immer Portlandit durch Kalklöschreaktion vorhanden ist.

Tabelle 36: Abhängigkeit der Einwaagen Sand und Sulfatträger in Abhängigkeit vom PB-ST (der SO_4^{2-} -Gehalt beträgt einheitlich 2.12 M.-%)

PB-ST	Einwaage PB-ST (g)	Einwaage Sand (g)
Anhydrit (synthetisch & Sekundärprodukt)	0.150	3.950
Gips	0.190	3.910
Halbhydrat	0.160	3.940
Kaliumsulfat	0.192	3.908
Ettringit	0.461	3.639

Zur Vergleichbarkeit mit Porenbeton-Mischung, in denen immer Portlandit durch Kalklöschreaktion vorhanden ist wurde Portlandit hinzugefügt. Dieses hat einen beschleunigenden Einfluss auf die Zementhydratation, was an einer Beispielmischung (aluminatreicher Zement, Kaliumsulfat mitgebrannt und PB-ST Gips) in Abbildung 30 verdeutlicht wird. Der Initial-Peak ist unverändert, während die dormante (=Ruhe-) Phase deutlich verkürzt ist.

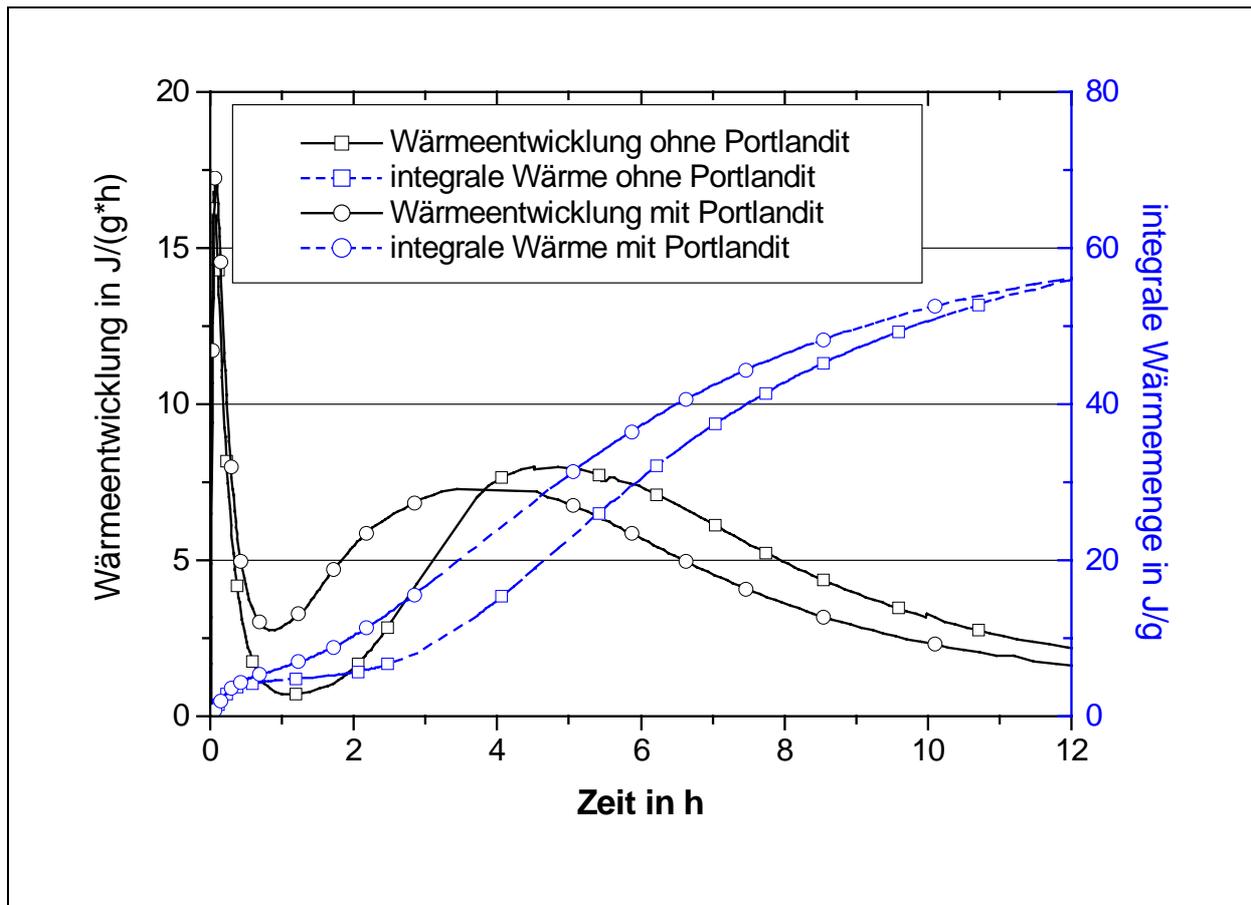


Abbildung 30: Beispielmischung: aluminatreicher Zement, Kaliumsulfat mitgebrannt und PB-ST Gips mit und ohne Kalkhydrat (Portlandit); Messtemperatur: 40°C

Die dargestellten Werte beziehen sich immer auf die gesamte Feststoffmenge (5 g).

Ein Überblick über die Messungen mit PB-ST ist in Tabelle 37 gegeben. Wobei die Messungen der Proben ohne Zement jedoch mit den beiden Branntkalken und den verschiedenen PB-ST im folgenden Kapitel 6.1.5 behandelt werden. Die Messungen, bei denen der Zement variiert wurde (6.1.6.1: mit weich gebranntem Kalk und PB-ST Anhydrit, Sekundärprodukt) sind in Tabelle 37 mit X gekennzeichnet. In 7.1.6.2 werden die Messergebnisse dargestellt, bei denen der Branntkalk variiert wurde (mit aluminatreichen

Zement_{ohne K₂O} und PB-ST Anhydrit_{Sekundärprodukt}). Diese Messungen sind in Tabelle 37 mit **b** gekennzeichnet.

Tabelle 37: Probenraster zu den Messungen mit PB-ST

Zement (Z-ST: Anhydrit/Halb- hydrat)		Ohne Zement			Aluminatfrei ohne K ₂ O			Aluminatreich ohne K ₂ O			Aluminatreich mit 1 M.-% K ₂ O (K ₂ SO ₄ mitgebrannt)			Aluminatreich mit 1 M.-% K ₂ O (als K ₂ SO ₄)		
		OK	WB	HB	OK	WB	HB	OK	WB	HB	OK	WB	HB	OK	WB	HB
PB-ST	Ohne		X	X	X			X			X			X		
	Anhydrit, syn.		X	X	X			X			X			X		
	Anhydrit, Sek.	<u>X</u>	<u>X</u>	X	X	<u>X</u>		<u>Xb</u>	<u>Xb</u>	<u>Xb</u>	X	<u>X</u>		X	<u>X</u>	
	Gips		X	X	X			X			X			X		
	Halbhydrat		X	X	X			X			X			X		
	Kaliumsulfat		X	X	X			X			X			X		
	Ettringit		X	X	X			X			X			X		

^{*)} Bezeichnungen: OK=ohne Branntkalk, WB=weich gebrannter Kalk, HB hart gebrannter Kalk

6.1.4.1 Aluminatfreier Zement mit verschiedenen Porenbeton-Sulfatträger

In Abbildung 31 sind die Wärmeentwicklungen der Hydratation der Mischungen mit den aluminatfreien Zementen (Z-ST: Anhydrit/Halbhydrat-Gemisch) wiedergegeben.

Mit dem PB-ST Ettringit kommt es zu einer hohen Wärmeentwicklung, die nach der Initialphase (ca. 50 min.) einer kurzen Ruhephase (ca. 10 min) direkt in die Accelerationsphase (1 h) und Decelerationsphase (3 h) übergeht.

Die Wärmeentwicklung der restlichen PB-STs ist deutlich geringer.

Mit Halbhydrat tritt eine exotherme Reaktion zwischen der 15. und 60. Minute auf.

Kaliumsulfat und Gips führen zu einer endothermen Wärmeentwicklung in der Initialphase.

Der Unterschied zwischen diesen beiden Messungen liegt darin, dass die Accelerations- und Decelerationsphase bei der Mischung mit Kaliumsulfat deutlich früher (vergleichbar mit der Ettringit-Mischung) eintritt als bei der Mischung mit Gips. Synthetischer Anhydrit und Sekundärprodukt wirken ähnlich. Während der ersten Minuten tritt keine (nennenswerte) Wärmetönung auf. Die Hauptwärmemenge (Accelerations- und Decelerationsphase) wird

zwischen der dritten und achten Stunde nach Anfang der Reaktion freigesetzt (etwas verzögert gegenüber dem reinen Zement).

6.1.4.2 Aluminatreicher Zement mit verschiedenen Porenbeton-Sulfatträger

Ettringit verursacht eine starke Wärmeentwicklung zu Anfang der Hydratation (Abbildung 32). Die Accelerationsphase beginnt im Vergleich zu den anderen Proben sehr früh, wobei die Freisetzung der Wärme sehr schnell zunimmt. Nach Erreichen des Maximums der Wärmeentwicklung fällt die Freisetzungsrates der Wärme schnell ab.

Die Messungen mit PB-ST Gips, synthetischem Anhydrit und Sekundär-Anhydrit weisen im Vergleich zur Probe ohne PB-ST eine geringe Erhöhung des Initial-Peaks auf. Auch im weiteren Verlauf sind die Wärmeentwicklungen dieser drei Proben ähnlich.

Die Zugabe von PB-ST K_2SO_4 führt zunächst zu einem endothermen Effekt; jedoch beträgt die Wärmefreisetzung in der folgenden dormanten Phase $4 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{h})$. Dies ist abgesehen von der Probe mit Ettringit in dieser Phase relativ ausgeprägt. Die Beschleunigung in der Accelerationsphase ist bedeutend stärker als bei den restlichen Mischungen.

Die Probe mit Halbhydrat durchläuft im Anschluss an die Initialphase ein Maximum in der Wärmeentwicklung (15. bis 30. Minute nach Reaktionsstart). Die Accelerationsphase beginnt ebenso früh wie bei der Probe mit Ettringit, jedoch hält die Wärmeentwicklung auf einem dazu niedrigeren Niveau an.

Ab der 5. Stunde sind die Wärme-Freisetzungsrates bei allen Proben außer der mit Ettringit und ohne PB-ST sehr ähnlich.

6.1.4.3 Aluminatreicher Zement 1 M.-% K_2O (K_2SO_4 mitgebrannt) mit verschiedenen Porenbeton-Sulfatträger

Die Messergebnisse der aluminatreichen Zemente mit und ohne K_2O (K_2O , das beim Brennen in das Klinkermaterial eingebaut worden ist) sind ähnlich. Ein Unterschied ist allerdings in der Wärmeentwicklung der Probe mit Halbhydrat zu erkennen (Abbildung 33). Es tritt eine Schulter (ca. $5 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{h})$) in der Wärmeentwicklung beim K_2O -Zement auf, so dass mit $16 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{h})$ beinahe der Maximalwert des Initial-Peaks ($20 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{h})$) erreicht. Nach ca. 20 Minuten fällt die Wärmeentwicklung ab. Bei dem Zement ohne K_2O tritt ebenfalls eine Schulter auf, die sich auf einen niedrigeren Niveau ($8 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{h})$) bewegt, aber längere Zeit anhält (ca. 30 min).

6.1.4.4 Aluminatreicher Zement 1 M.-% K₂O (K₂SO₄ nachträglich zugegeben) mit verschiedenen Porenbeton-Sulfatträger

Auch in der Messreihe mit dem aluminatreichen Zement (1 M.-% K₂O als K₂SO₄ nachträglich zugegeben) sind die Ergebnisse auf den ersten Blick sehr ähnlich gegenüber denen der anderen beiden aluminatreichen Zementen.

Es tritt jedoch gegenüber der Messreihe 6.1.4.3 (K₂SO₄ mitgebrannt) keine nennenswerte Veränderung des Initial-Peaks (mit Ausnahme von Ettringit) ein und das 2. Maximum erscheint ohne PB-ST 2 Stunden später (ca. 6 h). Durch Zugabe von synthetischem Anhydrit oder Gips werden die Länge und die Wärmeentwicklung in der dormanten Phase nicht beeinflusst (Abbildung 34), jedoch sinkt die Wärmeentwicklung in dieser Phase auf ein niedrigeres Niveau als bei der Probe ohne PB-ST. Das 2. Maximum wird stärker abgesenkt als bei dem zuvor beschriebenen aluminatreichen Zement (Kaliumsulfat mitgebrannt).

Bemerkenswert ist, dass bei der Probe ohne PB-ST ein ausgeprägtes Maximum in der Wärmeentwicklung nach 4 h auftritt. Dieser Kurvenverlauf erinnert an den der entsprechenden PB-ST freien Probe des aluminatreichen Zements ohne Kaliumsulfat.

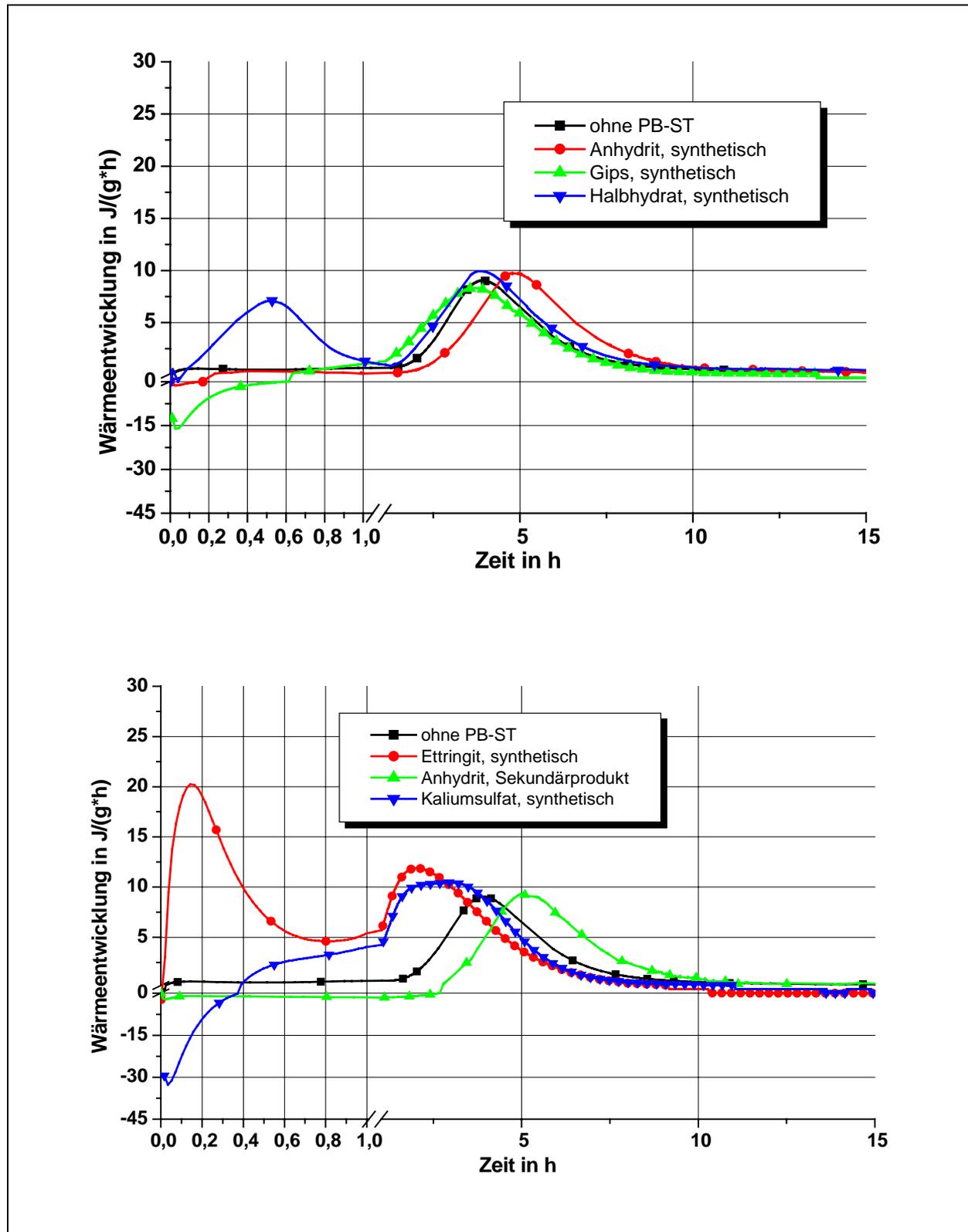


Abbildung 31: Kalorimetrische Untersuchung des aluminatfreien Zements mit verschiedenen PB-ST; Reaktionstemperatur aller Messungen: 40 °C

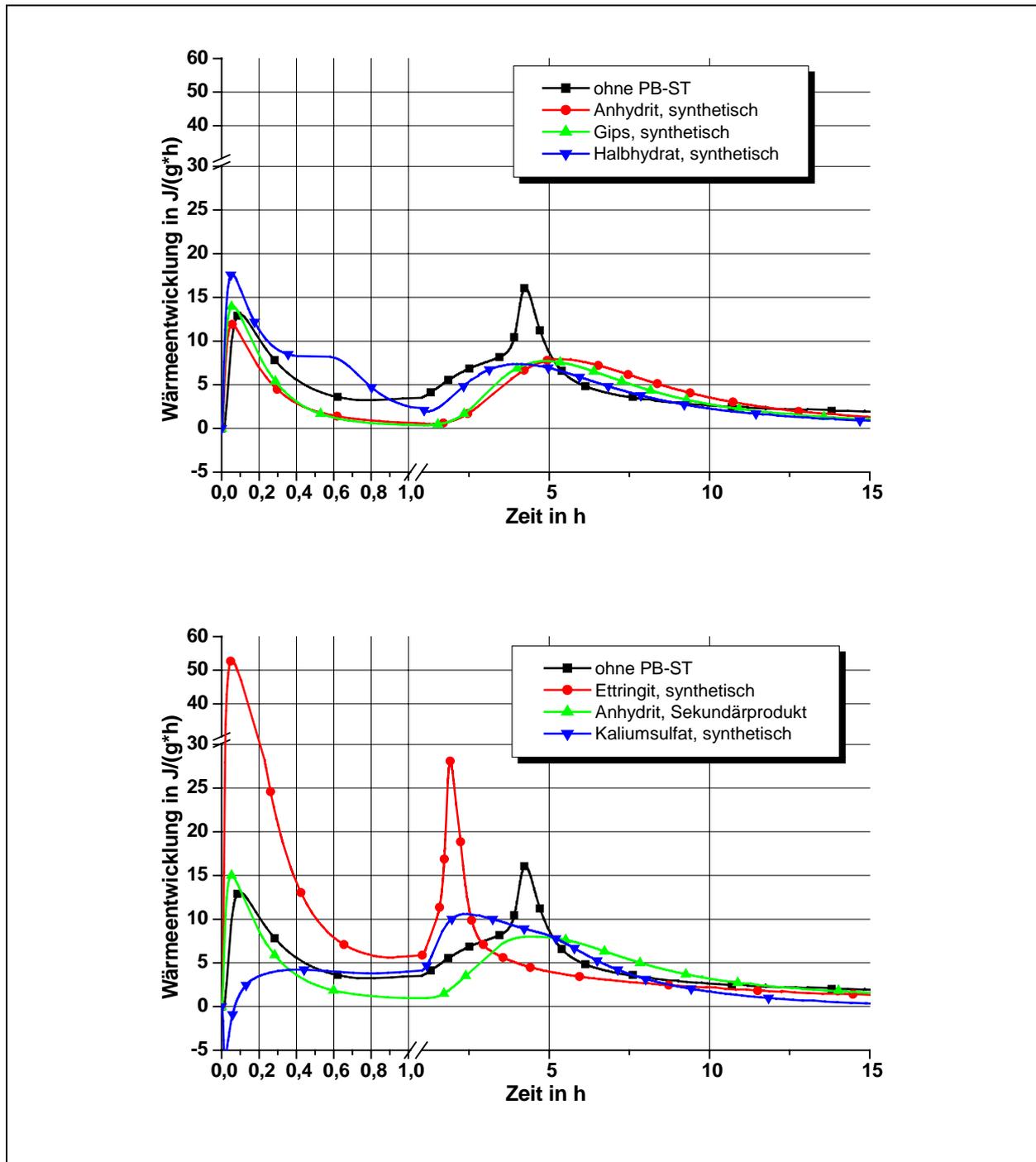


Abbildung 32: Kalorimetrische Untersuchung des aluminatreichen Zementes (ohne K_2SO_4) mit verschiedenen PB-ST; Reaktionstemperatur aller Messungen: 40 °C

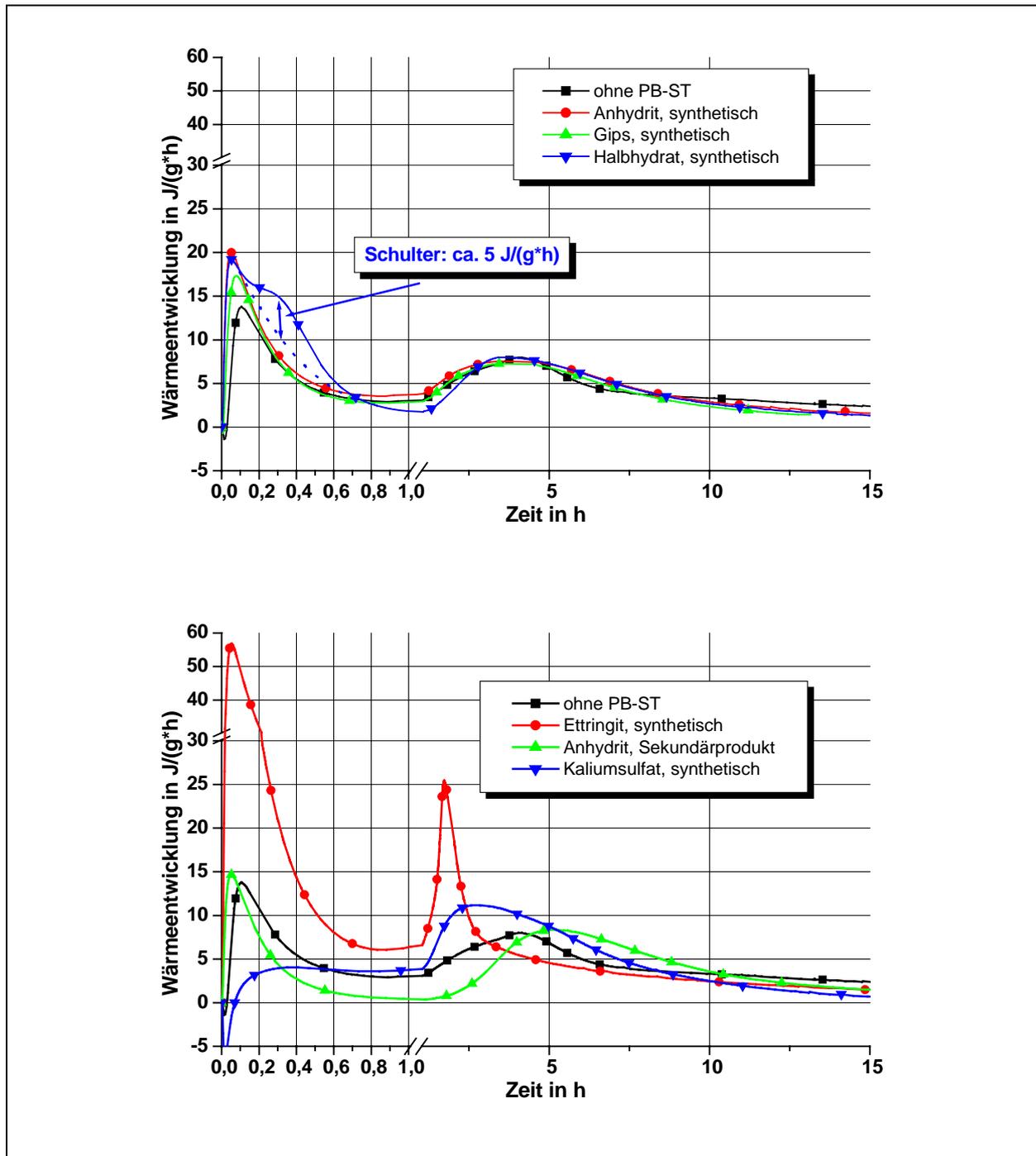


Abbildung 33: Kalorimetrische Untersuchung des aluminatreichen Zementes (Kaliumsulfat mitgebrannt) mit verschiedenen PB-ST; Reaktionstemperatur aller Messungen: $40\text{ }^{\circ}\text{C}$

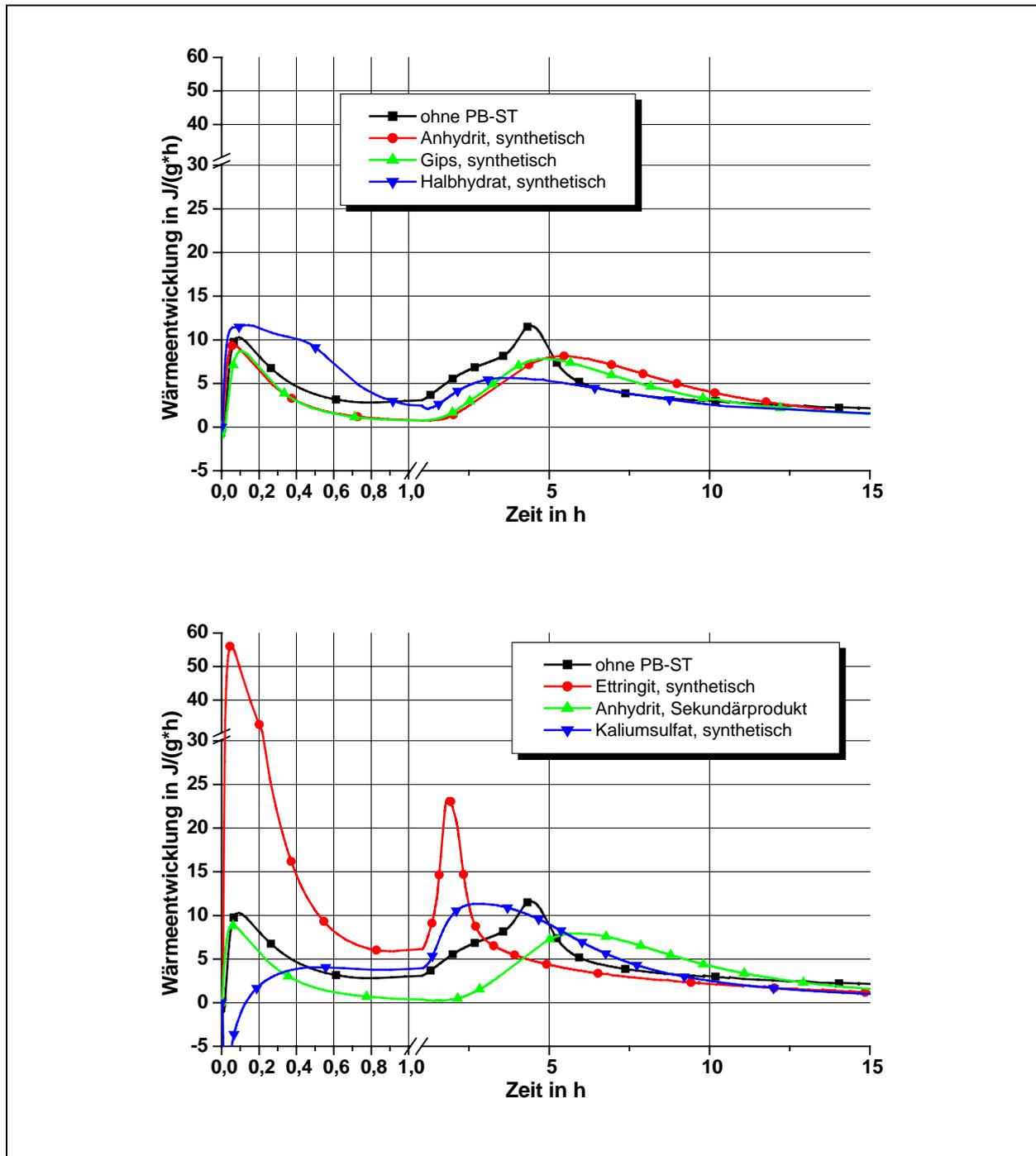


Abbildung 34: Kalorimetrische Untersuchung des aluminatreichen Zementes (Kaliumsulfat hinzugefügt) mit verschiedenen PB-ST; Reaktionstemperatur aller Messungen: 40 °C

6.1.5 Einfluss der Porenbeton-Sulfatträger auf die Kalklöschreaktion der Laborbranntkalk

Analog zu Punkt 6.1.4 wurde die Wirkung verschiedener PB-ST auf Brantkalk untersucht. Die Wärmeentwicklung von 100 M.-% Brantkalk war sehr hoch und wurde gleichzeitig innerhalb so kurzer Zeit freigesetzt, was zu einer Überschreitung des Kalorimeter-Messbereiches führte. Da in der verwendeten Mischung ca. 84 M.-% Quarzsand in der Feststoffmischung enthalten sind, konnte die Wärmeentwicklung mit dem eingesetzten Kalorimeter problemlos gemessen werden. Der Quarzsand ($2000 \text{ cm}^2/\text{g}$ nach BLAINE) setzt neben einer sehr geringen und deswegen vernachlässigbaren Benetzungswärme keine Reaktionswärme frei. Die Rezepturen (Tabelle 38 in Verbindung mit Tabelle 39) enthalten 12.7 M.-% Brantkalk und 3.00 M.-% Kalkhydrat. Sie besitzen die gleiche Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien wie die Technikumsgießungen.

Tabelle 38: Rezeptur für die kalorimetrischen Untersuchungen der Brantkalk/PB-ST Mischungen

	Einwaage	Anteil am Gesamtfeststoff
Gesamtfeststoff	5.000 g	100 M.- %
Brantkalk	0.635 g	12.70 M.-%
PB-ST ^{*)} <i>Beispiel: Anhydrit</i>	Je nach PB-ST 0.150 g	2.12 M.-% SO_4^{2-} 3.00 M.-%
Quarz ^{*)} <i>Beispiel: Anhydrit</i>	Je Nach PB-ST 4.215 g	Je nach PB-ST 81.30 M.-%
Portlandit ^{**)}	0.150 g	3.00 M.-%
Wasser	2.500 g	W/M-Wert = 0.5

^{*)} Siehe Tabelle 39

^{**)} Zur Vergleichbarkeit mit den Technikumsversuchen und den Versuchen unter 6.1.4

Die dargestellten Werte beziehen sich wie zuvor bei der Zement/PB-ST Messreihe immer auf die gesamte Feststoffmenge (5 g).

Tabelle 39: Einwaagen von Sand und Sulfatträger

Sulfatträger (PB-ST)	Einwaage PB-ST (g)	Einwaage Sand (g)
Anhydrit (synthetisch und Sekundärprodukt)	0.150	4.065
Gips	0.190	4.025
Halbhydrat	0.160	4.055
Kaliumsulfat	0.192	4.023
Ettringit	0.461	3.754

6.1.5.1 Weich gebrannter Kalk mit verschiedenen Porenbeton-Sulfatträger

Der weich gebrannte Kalk zeichnet sich durch eine rasche Löschreaktion aus, die ihre maximale Wärmeentwicklung nach 5 Minuten (ca. 625 J/(g·h)) erreicht (Abbildung 35). Die Löschreaktion ist nach einer Stunde fast vollständig abgeschlossen.

Der PB-ST Zusatz bewirkt eine Verschiebung der maximalen Wärmeentwicklung von 6 auf ca. 10 Minuten, bzw. bei Kaliumsulfat auf 13 Minuten. Die Höhe der Peaks nimmt in der folgenden Reihenfolge ab:

- ohne PB-ST
- Ettringit
- Anhydrit, Sekundärprodukt
- Anhydrit, synthetisch
- Gips
- Halbhydrat
- Kaliumsulfat

In der oben aufgestellten Reihenfolge nimmt die Zeitspanne zu, bis der gesamte Branntkalk hydratisiert ist.

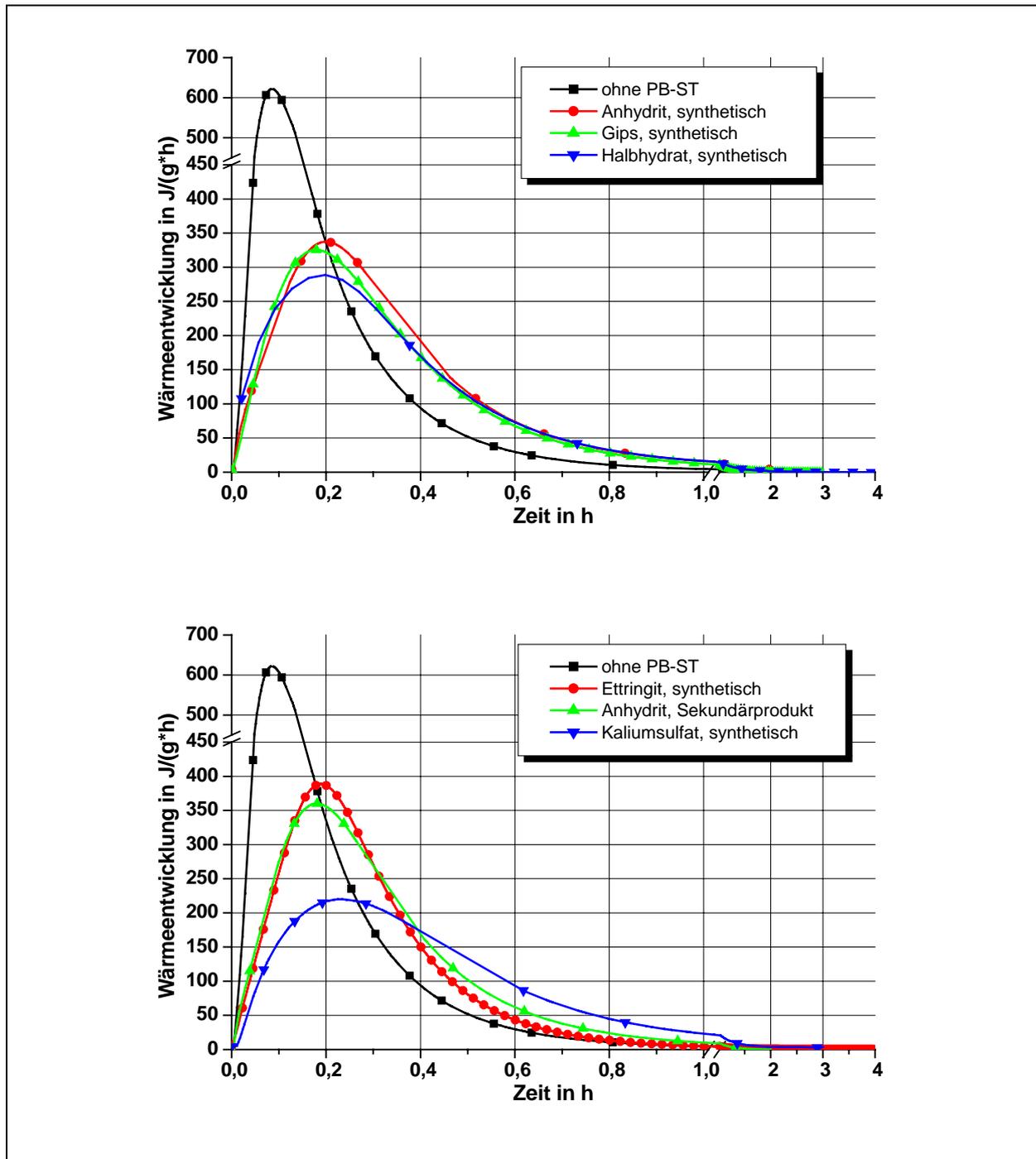


Abbildung 35: Kalorimetrische Untersuchung des weich gebrannten Kalkes mit verschiedenen PB-ST; Reaktionstemperatur aller Messungen: 40 °C

6.1.5.2 Hart gebrannter Kalk mit verschiedenen Porenbeton-Sulfatträger

Der hart gebrannte Kalk hydratisiert, wie zu erwarten war, über einen wesentlich längeren Zeitraum als der weich gebrannte Kalk. Dabei sind die Wärmemengen, die pro Zeiteinheit freigesetzt werden, ebenfalls geringer.

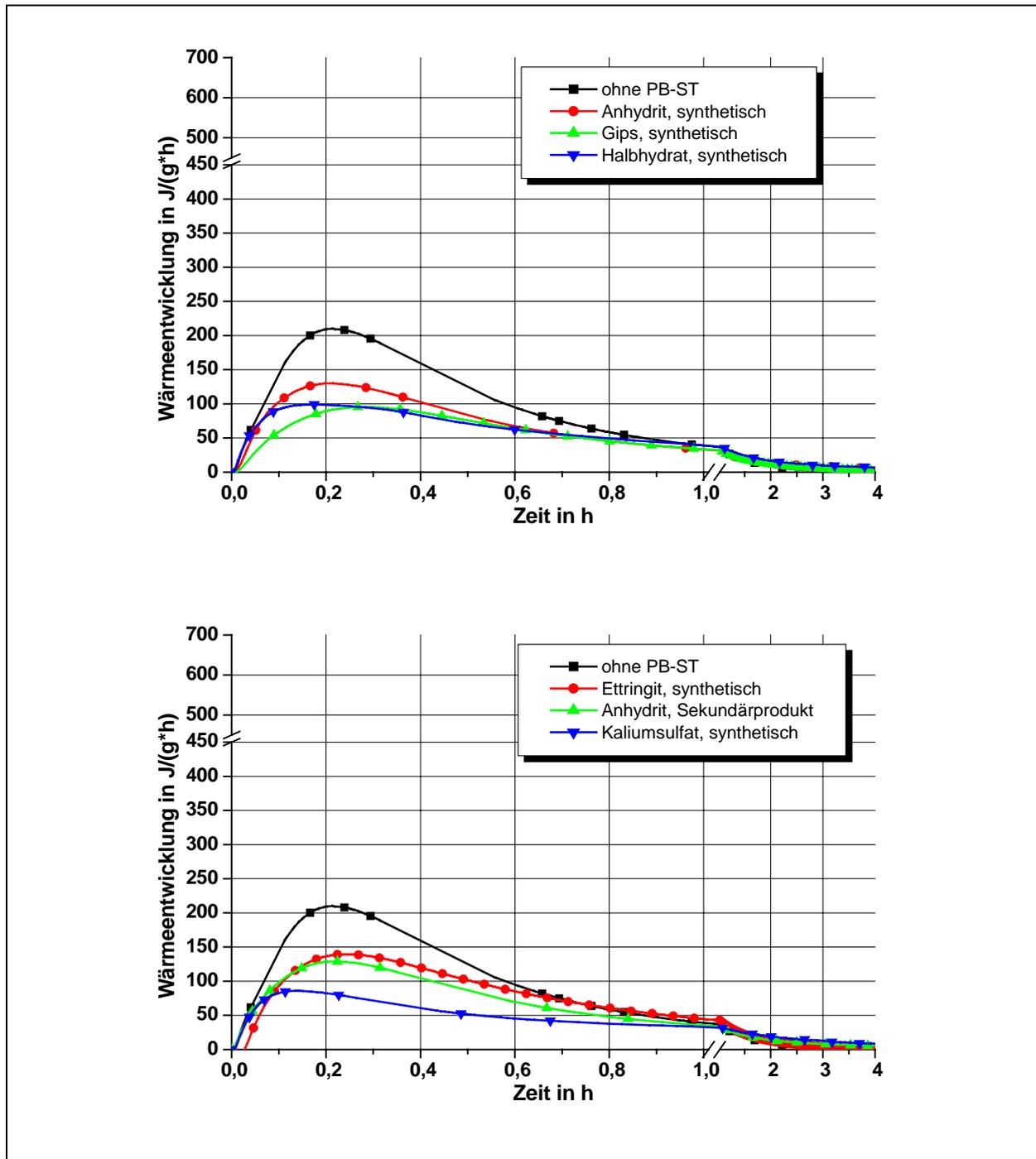


Abbildung 36: Kalorimetrische Untersuchung des hart gebrannten Kalkes mit verschiedenen PB-ST; Reaktionstemperatur aller Messungen: 40 °C

Das Hydratationsende wird in den Mischungen mit den PB-ST Kaliumsulfat und Halbhydrat erst nach mehr als vier Stunden erreicht.

Das Maximum liegt für Halbhydrat und Kaliumsulfat bei ca. 5 Minuten und ist gegenüber den anderen Proben (abgesehen von Gips) relativ gering. Mit Anhydrit (synthetisch und Sekundärprodukt) wird das Maximum wie bei der Mischung ohne PB-ST nach ca. 12 Minuten erreicht. Mit Gips tritt der maximale Wert der Wärmeentwicklung nach 18 Minuten

auf. Am deutlichsten wird die Kalklöschreaktion durch Kaliumsulfat verzögert jedoch das (niedrige) Maximum der Wärmeentwicklung am schnellsten erreicht.

Die Höhe der Peaks in Abbildung 36 nimmt in der folgenden Reihenfolge ab, wobei die maximale Wärmefreisetzungsraten durch Halbhydrat und Gips fast identisch sind:

- ohne PB-ST
- Ettringit
- Anhydrit, Sekundärprodukt
- Anhydrit, synthetisch
 - Halbhydrat
 - Gips (jedoch zu einem späteren Zeitpunkt)
- Kaliumsulfat

6.1.6 Einfluss der Variation eines Bindemittels auf die Hydratation einer Beispiel-Porenbetonmischung

Es ist bekannt (WALK, 1999b), dass sich Zement und Branntkalk gegenseitig bei der Hydratation beeinflussen. In den folgenden Versuchsreihen (6.1.6.1 und 6.1.6.2) werden bei einer Porenbetonmischung mit konstantem PB-ST (Sekundär-Anhydrit, siehe Tabelle 40) nacheinander einerseits die vier Zemente (zusammen mit dem weich gebrannten Kalk) und andererseits die Branntkalke (zusammen mit dem aluminatreichen Zement, K_2SO_4 mit gebrannt) eingesetzt.

Tabelle 40: Rezeptur für die kalorimetrischen Untersuchungen der Zement/PB-ST Mischungen

	Einwaage	Anteil am Gesamtfeststoff
Gesamtfeststoff	5.000 g	100 M.- %
Zement	0.750 g	15.0 M.-%
Anhydrit. Sekundärprodukt	0.150 g	3.0 M.-%
Branntkalk	0.635 g	12.7 M.-%
Quarz	4.100 g	66.3 M.-%
Kalkhydrat	0.150 g	3.0 M.-%
Wasser	2.500 g	W/M-Wert = 0.5

6.1.6.1 Variation des Zementtyps

In Abbildung 37 ist am Beispiel einer Mischung mit weich gebranntem Kalk und dem PB-ST Sekundär-Anhydrit der Einfluss des Zementtyps auf die Wärmeentwicklung wiedergegeben.

Während der Hydratation treten zwei lokale Maxima auf, wobei das erste Maximum das zweite überragt. Die (blaue) gestrichelte Kurve entspricht der Messung der Mischung ohne Zementzusatz (Zement durch Sand ersetzt). Die Wärmeentwicklung ist im Maximum (350 J/(g·h)) annähernd drei mal so hoch, wie die Maxima der Mischungen mit den Zementen.

Die Mischung mit dem aluminatfreien Zement entwickelt eine hohe Wärmemenge in den ersten 15 Minuten, danach fällt die Wärmeentwicklung zunächst für ca. 45 Minuten auf einen Wert von ca. 60 J/(g·h) mit einem sehr schwach ausgeprägten Maximum nach ca. 1 h zurück. Es kann hier quasi nicht von einer dormanten (=Ruhe-)Periode gesprochen werden, da es kein deutliches Minimum in der Wärmeentwicklung gibt. In dem Zeitintervall, welcher der dormanten Periode entspräche (0.5-1 h) wird mehr Wärme freigesetzt als bei den aluminatreichen Zementen. Die Wärmefreisetzung nimmt anschließend langsam ab, bis die Hydratation abgeschlossen ist (8 h nach Reaktionsbeginn).

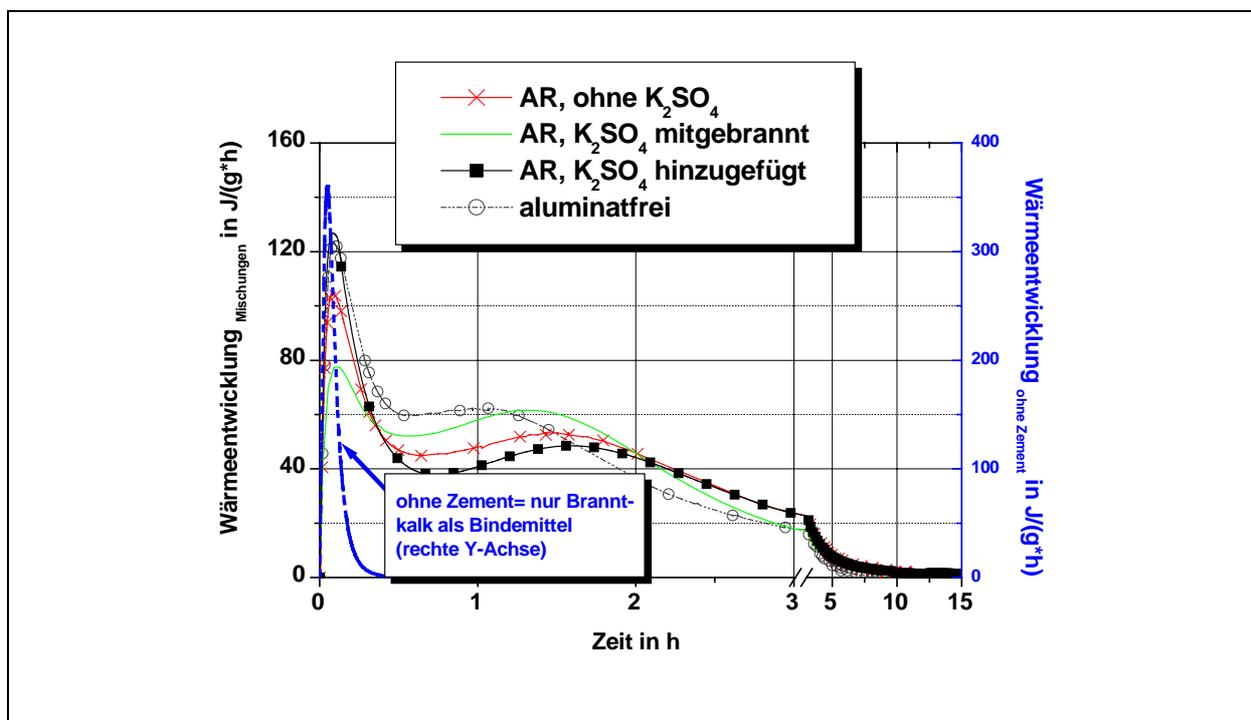


Abbildung 37: Wärmeentwicklung der Mischungen mit Weichbrannt, PB-ST Sekundär-Anhydrit und verschiedenen Zementen; AR: aluminatreich; Branntkalk: Mischung ohne Zement, nur Branntkalk als Bindemittel; Reaktionstemperatur aller Messungen: 40 °C

Der aluminatreiche Zement (mit nachträglichem Kaliumsulfat-Zusatz) führt zu einer ähnlich hohen Wärmeentwicklung zu Anfang der Hydratation wie der aluminatfreie Zement. Jedoch fällt nach der Initialphase die Wärmeentwicklung sehr stark zurück und steigt noch einmal (Accelerationsphase) bis zur 110. Minute an. Das Hydratationsende, bzw. die stetige Phase ist bis zur 10. Stunde nicht erreicht.

Bei der Mischung mit aluminatreichen Zement (ohne Kaliumsulfat) ist eine geringere initiale Wärmeentwicklung eingetreten als bei den Zementen „aluminatreich, Kaliumsulfat-Zusatz“ und „aluminatfrei“. In der „Ruhephase“ ist die Wärmeentwicklung größer als bei der Mischung mit dem aluminatreichen Zement (Kaliumsulfat hinzugefügt).

Die Mischung mit dem aluminatreichen Zement (Kaliumsulfat mitgebrannt) setzt zu Anfang der Hydratation die geringste Wärmemenge frei, jedoch ist das 2. Maximum höher als bei den restlichen Mischungen.

6.1.6.2 Variation des Branntkalks

Die Veränderung der Wärmeentwicklung in Abhängigkeit von der Art des Branntkalks wird am Beispiel der Mischungen mit dem aluminatreichen Zement (ohne Kaliumsulfat) und dem PB-ST Sekundär-Anhydrit durchgeführt (Abbildung 38).

Die Wärmeentwicklung ist bei der Mischung mit weich gebranntem Kalk besonders zu Anfang der Hydratation sehr stark. Sie ist auch bis 2.5 h nach der Wasserzugabe höher als bei den restlichen Mischungen. Danach sinkt die Wärmeentwicklung schnell auf Null.

Die Mischung mit hart gebranntem Kalk reagiert mit Wasser wesentlich träger. Die Wärmeentwicklung fällt etwas zurück und nähert sich erst nach ca. 15 Stunden asymptotisch gegen Null.

Die Hydratationswärme der Mischung mit der Kombination aus hart und weich gebranntem Kalk liegt, wie zu erwarten, fast zu jeder Zeit zwischen den Wärmeentwicklungen der Mischung mit hart gebranntem Kalk und der Mischung mit weich gebranntem Kalk.

In einer Rezeptur ohne Branntkalk hydratisiert der Zement hauptsächlich zwischen der 3. und 20. Stunde. Die Wärmeentwicklung ist um eine Größenordnung geringer.

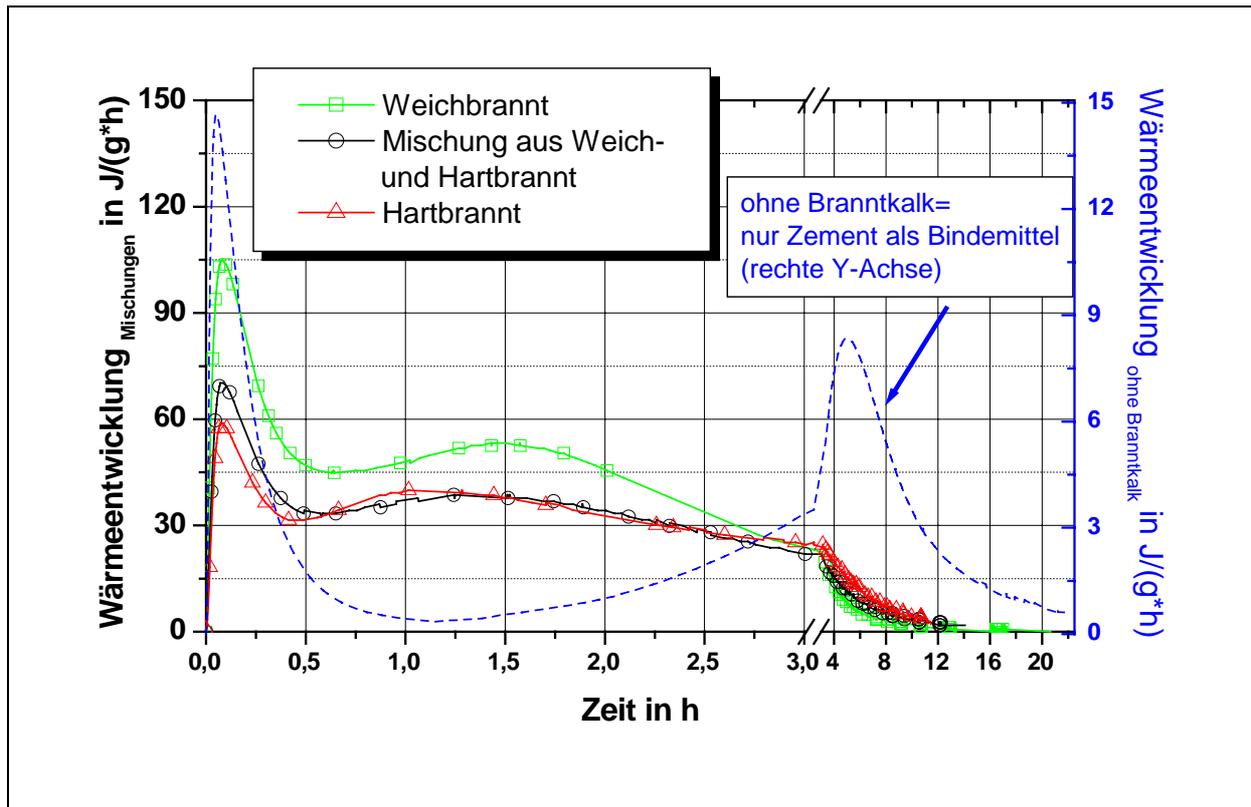


Abbildung 38: Einfluss der Art des Branntkalks auf die Wärmeentwicklung einer Mischung mit dem aluminatreichen Zement (ohne Kaliumsulfat) und dem PB-ST Sekundär-Anhydrit; Reaktionstemperatur aller Messungen: 40 °C

6.2 Sulfateinfluss auf die Reaktionen während der hydrothermalen Härtung: Kontinuierliche Neutronenbeugungsexperimente (ILL)

Zunächst werden die kinetischen Daten aus den ILL-Experimenten ausgewertet. Als Grundlage hierzu dient die Auftragung des Terms $1-(1-\alpha)^{1/3}$ gegen die Zeit in logarithmischer Darstellung. Es ergeben sich pro Messreihe zwei Zeitintervalle mit verschiedenen großen Steigungen ($=n^{-1}$ siehe 3.3.1.3).

Die Abnahme der relativen integralen Intensität (A/A_0) wird in 6.3.1 mit der Abnahme der relativen integralen Intensität der (zeitlich) diskontinuierlichen Versuchsreihe verglichen.

6.2.1 Reaktionsmechanismus

Avrami-Exponenten

Der Avrami-Exponent für den ersten Zeitabschnitt (n_1 in Abbildung 39) ist stets kleiner als 1. Der Standard-Versuch besitzt für n_1 den Wert 0.8. Für die beiden Versuche mit Anhydrit (Cs und C_3A+Cs) fällt n_1 annähernd gleich aus (0.25).

Der Avrami-Exponent für den zweiten Reaktionsabschnitt beträgt ca. 5 im Standard-Versuch, für die anderen Versuche liegt n_2 zwischen 2.2 und 3.3 mit Ausnahme der Probe $C_3A+Anhydrit$ (1.4).

Zeitpunkt des Übergangs zwischen den Reaktionsmechanismen

In Abbildung 39 sind ebenso die Übergangszeiten $t_{\text{Übergang } n_1 \Rightarrow n_2}$ zwischen den Reaktionsmechanismen der ILL-Versuche dargestellt. Sie ergeben sich aus den Schnittpunkten der für die beiden Steigungen ermittelten Geraden erhalten (siehe 3.3.1.3).

Bei dem Versuch mit Kaliumsulfat (Ks) wird der Übergangszeitpunkt am schnellsten erreicht (13 min), gefolgt von der C_3A -Probe (80 min). Die Übergangszeit des Standard-Versuchs beträgt ca. 157 min. Die Versuche mit Anhydrit und $C_3A+Anhydrit$ weisen einen späteren Übergangszeitpunkt als der Standard-Versuch (227 bzw. 265 min) auf.

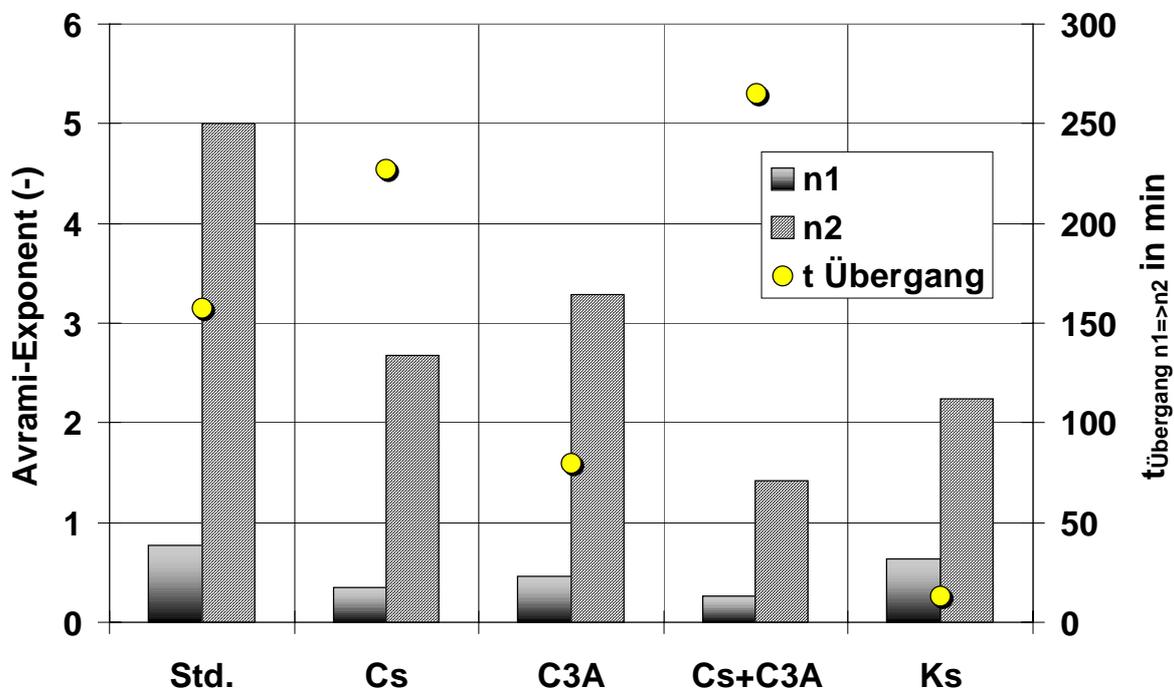


Abbildung 39: Ergebnis der logarithmischen Auftragung von $1-(1-\alpha)^{1/3}$ gegen $\log(t)$:

Avrami-Exponenten der beiden Reaktionsabschnitte und Zeitpunkt

$t_{\text{Übergang } n_1 \Rightarrow n_2}$

6.2.2 Auswertung des 0.308 nm-Tobermoritreflexes

Die Auswertung des 0.308 nm Tobermorits erfolgte mit LAMP. Alle Diffraktogramme eines Versuchs (in Abbildung 40 sind alle Diffraktogramme jeweils in einer dreidimensionalen Darstellung zusammengefasst) im Bereich 0.30-0.32 nm wurden auf das Erscheinen des 3.08 Reflexes hin visuell untersucht.

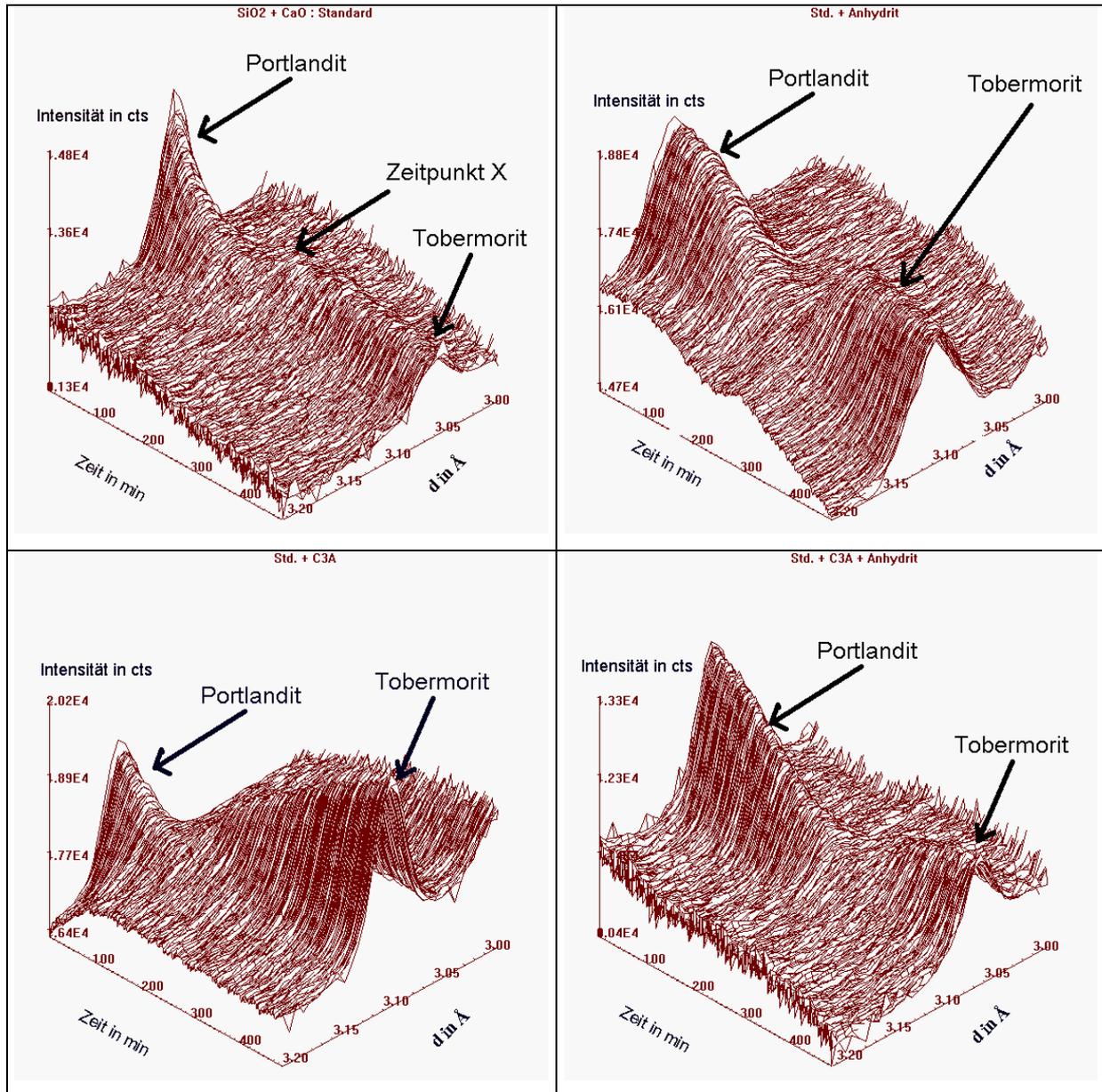


Abbildung 40: Darstellungen des 0.308 nm Tobermoritreflex-Bereichs ($d=0.30-0.32$ nm) in Abhängigkeit von der Zeit. Oben links: Standard-Probe; exemplarisch ist der Zeitpunkt (X) eingezeichnet, von dem an Tobermorit im Diffraktogramm zu erkennen ist. Oben rechts: Zusatz von 3 M.-% Anhydrit. Unten links: Zusatz von 10 at.-% Al (bez. auf Si+Al) C_3A . Unten rechts: Zusatz von 3 M.-% Anhydrit und 10 at.-% Al (bez. auf Si+Al) C_3A

Bei dem Versuch mit Kaliumsulfat entstand kein Tobermorit (Abbildung 41). Die Zeitpunkte des Tobermoritauftritts sind in Abbildung 42 in Abhängigkeit von der Übergangszeit $t_{\text{Übergang } n1 \Rightarrow n2}$ dargestellt. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang.

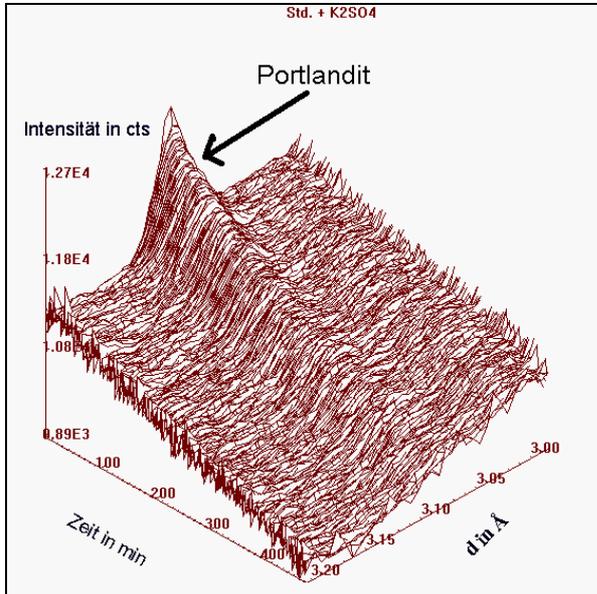


Abbildung 41: Darstellungen des 0.308 nm Tobermoritreflex-Bereichs ($d=3.0-3.2$ nm) in Abhängigkeit von der Zeit der K_2SO_4 -Probe

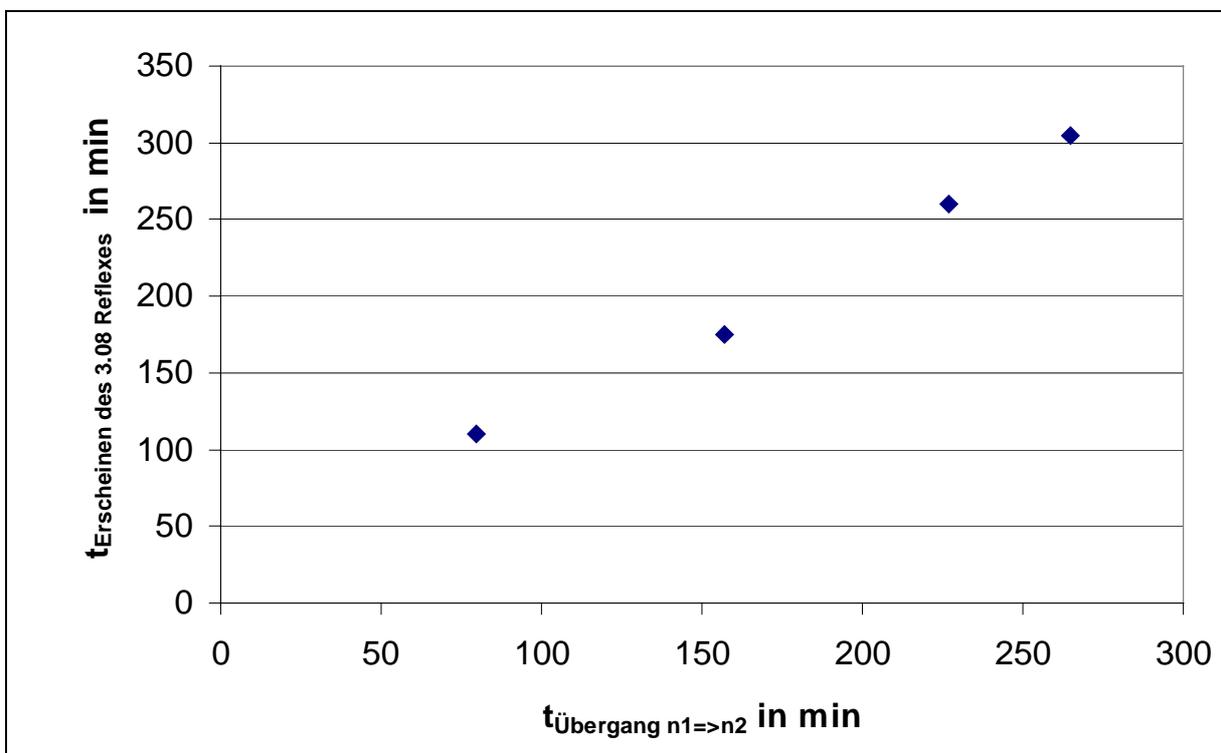


Abbildung 42: Abhängigkeit vom Zeitpunkt des ersten „Tobermoritnachweises“ von der Übergangszeit der jeweiligen Versuchsreihe

6.2.3 Phasenzusammensetzung während der hydrothermalen Härtung

In allen Proben wurde zu Anfang der hydrothermalen Härtung lediglich (neben den sehr intensiven Fe-Reflexen des Autoklavs) Portlandit und Quarz nachgewiesen. Der Portlandit-Reflex verschwindet im weiteren Verlauf der Härtung, bzw. die Intensität der Portlandit-Reflexe nähern sich der Intensität 0 (cts).

Der Portlandit-Reflex bei der *Standard-Probe* (Abbildung 43) geht bis zur 120. Minute zurück. Gleichzeitig verbreitert er sich. Danach ändert sich langsam die Reflexlage (des koinzidierenden CSH-Reflexes) auf $d=0.308$ nm, was dem [220]-Reflex des 1.13 nm Tobermorits entspricht. Von nun an nehmen scheinbar die Intensität und die Halbwertsbreite ab, während die Intensität des Untergrunds abnimmt. Der Basalreflex¹² ist nach 8 h Härtung bei dieser Probe nicht erkennbar.

Bei der *Anhydrit-Probe* (Abbildung 44) geht der Portlandit-Reflex langsamer zurück (ca. 210 min). Nachdem dieser auf sein niedrigstes Intensitätsniveau gesunken ist, folgt eine ca. 30 minütige Pause (keine Reflex in diesem Bereich), bevor die Tobermorit-Reflexe zu erkennen sind. Deren Intensität und Halbwertsbreiten steigen sehr schnell an und nehmen langsam wieder ab. Die Kristallinität (Intensität/Halbwertsbreite) nimmt gleichzeitig zu. Der Basalreflex bildet sich aus einem sehr breiten Reflex bei $d = 1$ nm.

Innerhalb einer Stunde ist der Portlandit in der *C₃A-Probe* verbraucht (Abbildung 45). Gleichzeitig steigt die Intensität eines (vermutlichen) CAH-Reflexes. Er ändert seine Lage von $d=0.270$ nm auf 0.275 nm, während andere Reflexe keine Änderung der Lage aufweisen. Aus einem breiten Reflex bilden sich die drei Tobermorit-Reflexe. Sie nehmen stark an Intensität zu und die Kristallinität steigt. Der 1.13 nm-Basalreflex tritt sehr deutlich in Erscheinung.

Die Probe, die zusätzlich zu *C₃A Anhydrit* enthält unterscheidet sich stark von der *C₃A-Probe*. Der Portlandit-Reflex geht nur sehr langsam zurück (Abbildung 46). Gegen Ende des Portlanditverbrauchs steigt die Intensität des Untergrunds zwischen 0.27 und 0.31 nm kurzfristig an, danach fällt er etwas ab, worauf die Tobermorit-Reflexe zu erkennen sind. Von den drei Tobermorit-Reflexen nimmt als der 0.308 nm-Reflex an Intensität zu, während der 0.295 nm-Reflex an Intensität abnimmt. Ein Reflex bei 0.278 nm (CAH oder CAsH) nimmt bis 210 Minuten ab. Auf der gleichen Reflexlage erscheint ein breiter intensiverer Reflex, mit abnehmender Intensität im weiteren Verlauf. Der 1.13 nm-Tobermoritreflex erscheint später als 0.308 nm-Reflex.

¹² Als Basalreflex wird der [002]-Reflex des 1.13 nm Tobermorits bezeichnet.

Die Intensität des Untergrunds im Bereich 0.27 bis 0.32 nm ist bei der *Kaliumsulfat-Probe* sehr hoch (Abbildung 47). Der Portlandit-Reflex ist auch nach 6 h noch erkennbar. Es entsteht kein Tobermorit, sämtliche Reflexe fehlen.

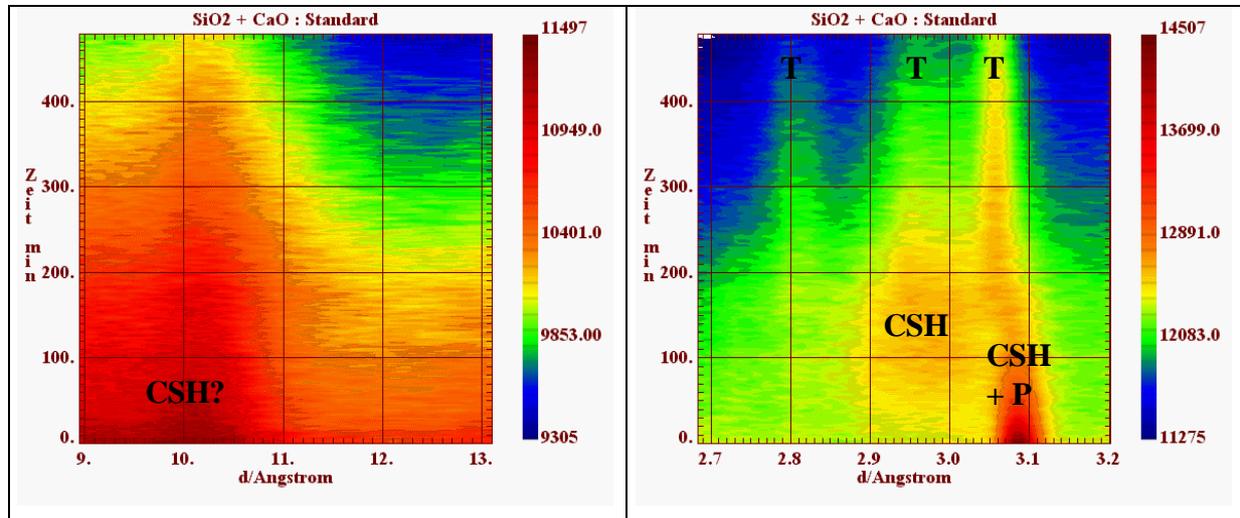


Abbildung 43: Neutronen-Diffraktogramme der Standard-Probe in Falschfarben-Darstellung nach Erreichen der Härtetemperatur 190 °C; links: d-Bereich = 0.8 – 1.3 nm, rechts: d-Bereich = 0.268 – 0.320 nm; P = Portlandit, T = 1.13 nm Tobermorit

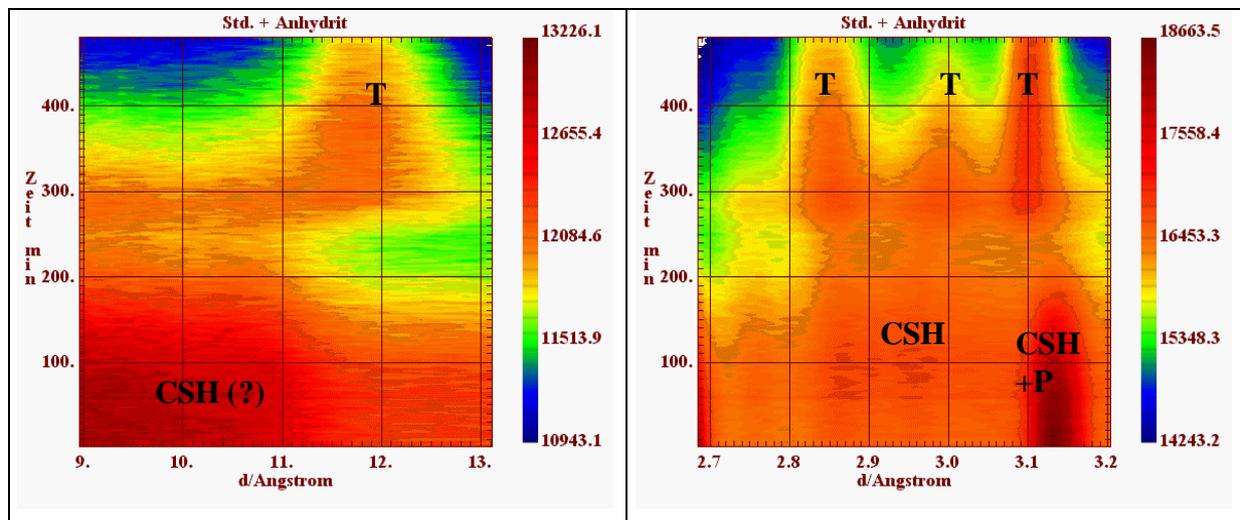


Abbildung 44: Neutronen-Diffraktogramme der Anhydrit-Probe in Falschfarben-Darstellung nach Erreichen der Härtetemperatur 190 °C; links: d-Bereich = 0.8 – 1.3 nm, rechts: d-Bereich = 0.268 – 0.320 nm; P = Portlandit, T = 1.13 nm Tobermorit

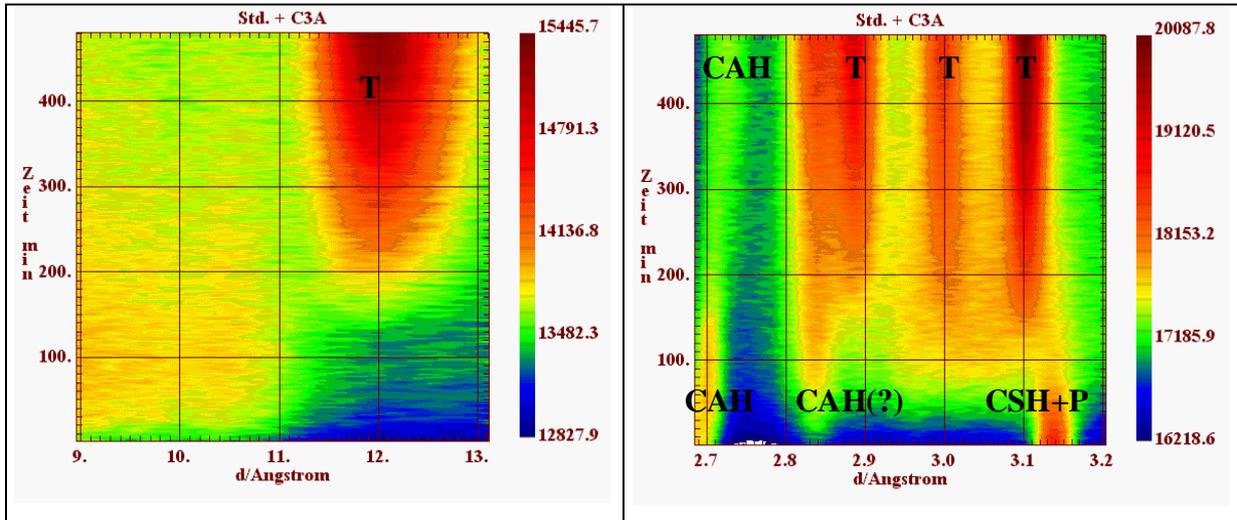


Abbildung 45: Neutronen-Diffraktogramme der C_3A -Probe in Falschfarben-Darstellung nach Erreichen der Härtetemperatur $190\text{ }^\circ\text{C}$; links: d-Bereich = $0.8 - 1.3\text{ nm}$, rechts: d-Bereich = $0.268 - 0.320\text{ nm}$; P = Portlandit, T = 1.13 nm Tobermorit

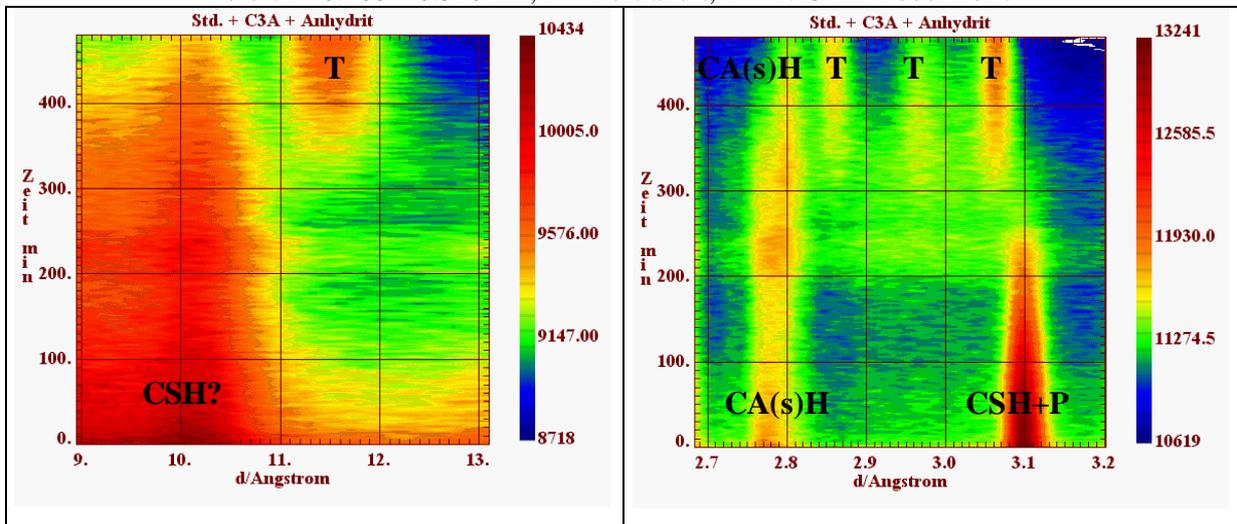


Abbildung 46: Neutronen-Diffraktogramme der C_3A+Cs -Probe in Falschfarben-Darstellung nach Erreichen der Härtetemperatur $190\text{ }^\circ\text{C}$; links: d-Bereich = $0.8 - 1.3\text{ nm}$, rechts: d-Bereich = $0.268 - 0.320\text{ nm}$; P = Portlandit, T = 1.13 nm Tobermorit

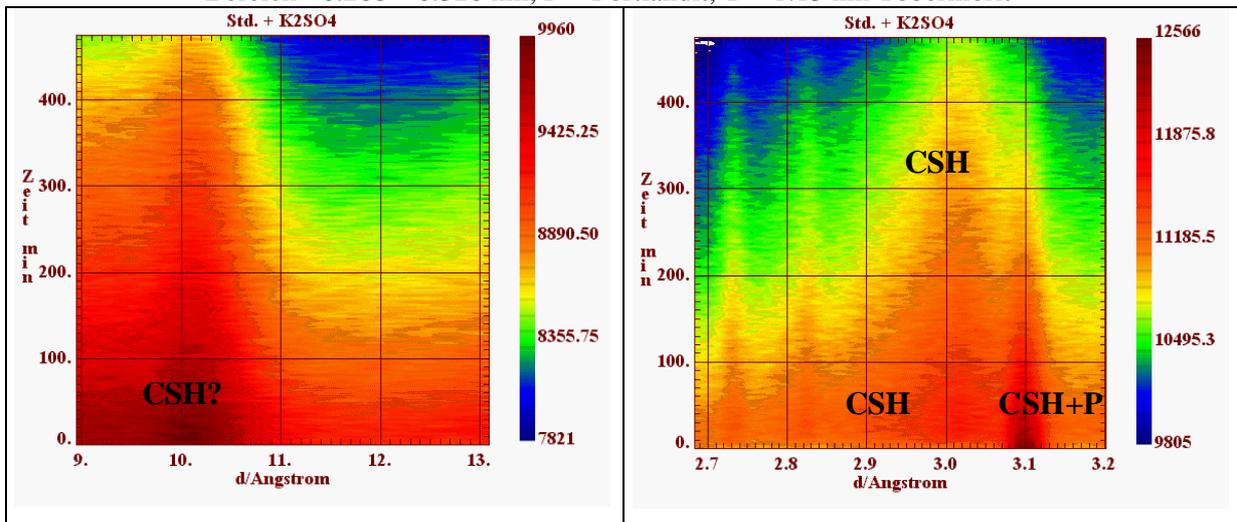


Abbildung 47: Neutronen-Diffraktogramme der Kaliumsulfat-Probe in Falschfarben-Darstellung nach Erreichen der Härtetemperatur $190\text{ }^\circ\text{C}$; links: d-Bereich = $0.8 - 1.3\text{ nm}$, rechts: d-Bereich = $0.268 - 0.320\text{ nm}$; P = Portlandit, T = 1.13 nm Tobermorit

6.3 Diskontinuierliche Versuchsreihen analog zu den ILL-Experimenten

6.3.1 Gegenüberstellung der röntgendiffraktometrischen Ergebnisse der beiden Versuchsreihen

Die Versuche am ILL und im Technikum weisen neben großen Unterschieden in der Kinetik nur wenige Gemeinsamkeiten auf (Abbildung 48).

Portlandit wurde bei allen diskontinuierlichen und bei den kontinuierlichen Versuchsserien zum größten Teil verbraucht. Durch den gleichzeitigen Zusatz von 10 at.-% Al bezogen auf Si+Al (Technikumsgießung: Alu-Träger bestehend aus TZ und $\text{Al}(\text{OH})_3$, ILL-Experiment: C_3A) und 3 M.-% Anhydrit werden Quarz- und Portlanditverbrauch gegenüber der Referenzprobe (Standard) verzögert.

Völlig unterschiedlich beeinflussen die Zusätze Anhydrit, Kaliumsulfat und Alu-Träger die Reaktionsabläufe in den diskontinuierlichen Versuchsreihen gegenüber den entsprechenden ILL-Experimenten.

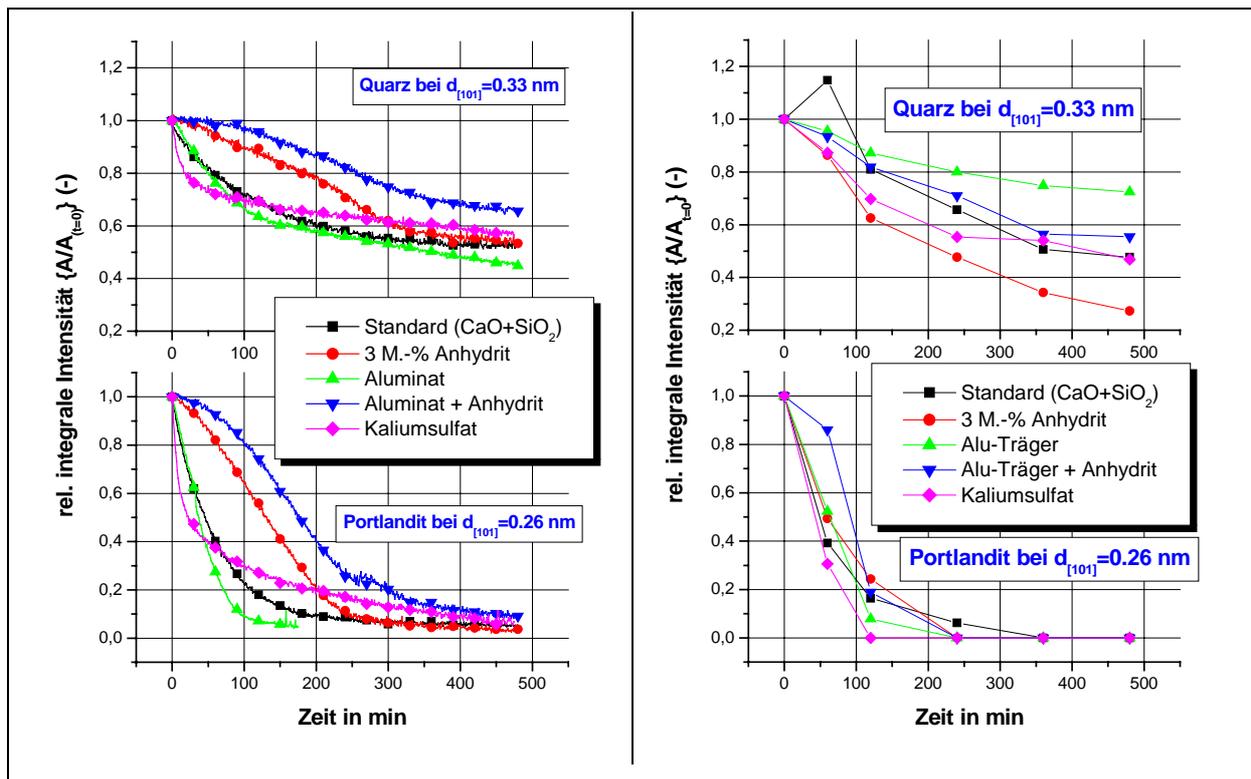


Abbildung 48: Vergleich der Intensitätsabnahmen des [101] Portlandit-Reflexes und des [101] Quarzreflexes; Links: ILL-Experimente, rechts: Technikumsgießungen

Anhydrit bewirkt zwar in beiden Versuchsreihen eine Verzögerung des Portlanditumsatzes, jedoch wird der Quarzumsatz (s. Tabelle 41) im ILL-Experiment verlangsamt, während er bei den Technikumsversuchen erhöht wird.

Mit **Kaliumsulfat** wird in den ILL-Experimenten der Portlandit- und Quarz-Verbrauch zunächst beschleunigt. Die anfangs hohe Reaktionsgeschwindigkeit geht auf ein relativ niedriges Niveau zurück. In den Technikumsversuchen sind die Reaktionsumsätze von Portlandit und Quarz gegenüber der Standard-Probe immer erhöht.

Mit einem **Aluminium-Träger** (ohne Anhydrit) wird die Reaktion bei den ILL-Experimenten stark beschleunigt. Portlandit ist hier am schnellsten verbraucht bei einem Quarzumsatz von ca. 55 %. Bei den Technikumsversuchen ist der Portlanditverbrauch ebenso beschleunigt, wenn auch nicht so stark. Der Quarzverbrauch fällt mit ca. 27 % nach 8 h wesentlich geringer aus.

Bei allen Technikumsversuchen wird Portlandit vollständig verbraucht. In den ILL-Experimenten verbleiben nach Ablauf der Reaktionszeit noch Portlanditreste. Die Unterschiede beim Quarzverbrauch (s. o.), sind jedoch wesentlich gravierender. Sie sind in Tabelle 41 zusammengefasst.

Tabelle 41: Ungefäherer Quarzverbrauch während 8 h Härtezeit (190°C) der ILL-Experimente und der Technikumsgießungen

ILL-Experimente	ILL-Experimente		Technikumsversuche		Technikumsgießungen
	Bezeichnung	Quarzverbrauch	Quarzverbrauch	Bezeichnung	
	Standard	ca. 48 %	ca. 51 %	Standard	
	Aluminat	ca. 55 %	ca. 27 %	Alu-Träger	
	Anhydrit	ca. 48 %	ca. 72 %	Anhydrit	
	Aluminat+ Anhydrit	ca. 35 %	ca. 44 %	Alu-Träger+ Anhydrit	
	K ₂ SO ₄	ca. 42 %	ca. 52 %	K ₂ SO ₄	

6.3.2 Gegenüberstellung der CSH-Morphologie (REM), der Phasenanalyse und der Druckfestigkeit (Technikumsversuche)

6.3.2.1 System CaO-SiO₂-H₂O nach 0, 2, 4, 6 und 8 h Autoklavierung bei 190 °C

Zunächst werden die REM-Bilder (Abbildung 49 bis Abbildung 53) zusammen betrachtet, die zu der Versuchsserie (verschiedene Härtezeiten) mit Standardrezeptur gehören.

0 h Härtezeit bei 190°C (Abbildung 49)

Nach Auf- und Herunterfahren der Temperatur auf maximal 190°C, ohne diese zu halten (0 h), liegen die CSH-Phasen (kein Tobermorit!) als dünne bis zu 0.5 µm lange Fasern vor, die jedoch nicht reagiertes Material ummanteln. Die Druckfestigkeit kann an dem noch sehr duktilen Produkt nicht bestimmt werden. Tobermorit ist phasenanalytisch nicht feststellbar.

2 h Härtezeit bei 190°C (Abbildung 50)

Nach 2 h Härten bei 190°C hat sich die Morphologie der CSH-Phasen deutlich geändert. Aus den dünnen Fasern sind Plättchen geworden. Diese sind unregelmäßig miteinander verwachsen und besitzen eine Ausdehnung von ca. 1 µm x 1 µm. Tobermorit ist röntgendiffraktometrisch nicht nachweisbar, jedoch weist die Probe eine A-Zahl von 1377 auf.

4 h Härtezeit bei 190°C (Abbildung 51)

Nach 4 h hat sich nochmals eine gravierende Veränderung der CSH-Phasen vollzogen. Nun sind die für Tobermorit charakteristischen „Leisten“ zu finden. Diese sind idiomorph, d. h. es liegen schmale Leisten (hier mit einem Breite/Länge-Verhältnis = 1:6) vor, die an den Enden spitz zulaufen. Teilweise sind die Enden etwas zerfasert. Die Druckfestigkeit erhöht sich auf 1448 Einheiten (A-Zahl).

6 h Härtezeit bei 190°C (Abbildung 52)

Zuvor wurden geringe Defekte der Tobermorit-Endflächen beschrieben. Diese Zerfaserung prägt den gesamten Habitus der Tobermorit-Kristalle nach weiteren 2 h Autoklavierung. Die Länge der Zerfaserung beträgt 0.4 – 2.0 µm. Neben der Veränderung der Endflächen scheint der Tobermorit noch weiter in die Länge zu wachsen (ca. 6 µm), während sich die Breite der Tobermorit-Leisten nicht ändert. Die Veränderungen scheinen sich nicht wesentlich auf die Druckfestigkeit auszuwirken (A-Zahl: 1470).

8 h Härtezeit bei 190°C (Abbildung 53)

Das Längenwachstum des Tobermorits scheint nach 6 h abgeschlossen gewesen zu sein. Jedoch hält die Veränderung bzw. die Zerfaserung der Endflächen an. Nun tritt eine Verflechtung bzw. Verwachsung der endständigen Fasern ein und es bildet sich ein Netzwerk zwischen den einzelnen Tobermorit-Kristallen. Die A-Zahl steigt nochmals um 261 Einheiten auf 1731.

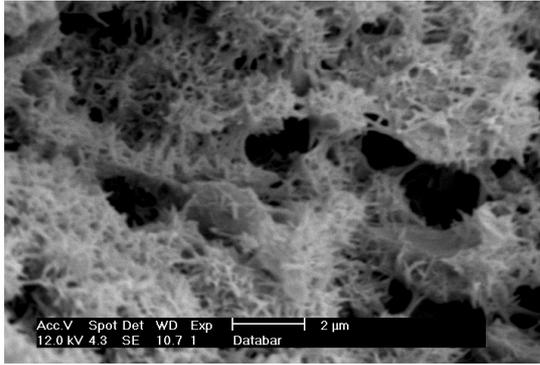


Abbildung 49: REM-Bild
 Rezeptur 1: CaO, SiO₂
 Härtezeit (h): 0
 A-Zahl (-): n. b.
 ζ 1.13 nm Tob. [220] (-) 0

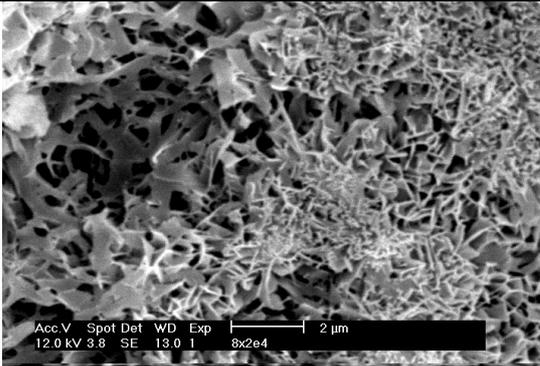


Abbildung 50: REM-Bild
 Rezeptur 1: CaO, SiO₂
 Härtezeit (h): 2
 A-Zahl (-): 1377
 ζ 1.13 nm Tob. [220] (-) 0

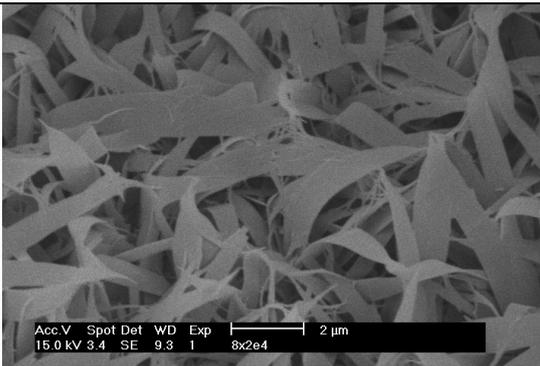


Abbildung 51: REM-Bild
 Rezeptur 1: CaO, SiO₂
 Härtezeit (h): 4
 A-Zahl (-): 1448
 ζ 1.13 nm Tob. [220] (-) 0.015

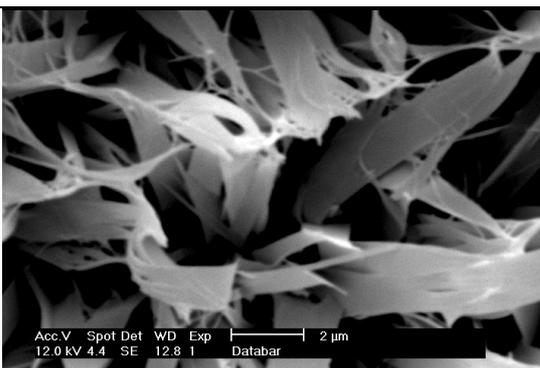


Abbildung 52: REM-Bild
 Rezeptur 1: CaO, SiO₂
 Härtezeit (h): 6
 A-Zahl (-): 1470
 ζ 1.13 nm Tob. [220] (-) 0.028

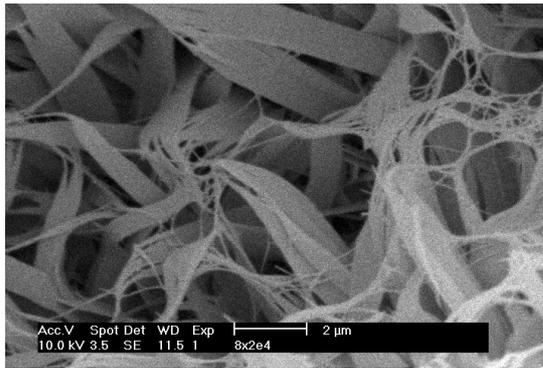


Abbildung 53: REM-Bild
Rezeptur 1: CaO, SiO₂
Härtezeit (h): 8
A-Zahl (-): 1731
 ζ 1.13 nm Tob. [220] (-) 0.141

6.3.2.2 System CaO-SiO₂-H₂O nach 6 h Autoklavierung bei 190 °C mit verschiedenen Zusätzen

Die weiteren REM-Bilder (**Abbildung 54** bis **Abbildung 61**) stammen von den Proben, die **6 h** gehärtet wurden und neben CaO und SiO₂ (W12) noch weitere Zusätze enthalten. Die Druckfestigkeiten werden am Ende dieses Abschnittes (6.3.2.2) beschrieben.

Standard (Abbildung 54)

Die Morphologie der CSH-Phasen wurde bereits in 6.3.2.1 beschrieben. Die Wiederholung dieser Abbildung dient der Übersichtlichkeit.

Alu-Träger-Zusatz (Abbildung 55)

Die Tobermorit-Kristalle sind an den Enden nicht zerfasert und sind vom Habitus eher mit der Standard-Probe vergleichbar, die 4 h gehärtet worden ist. Die Kristalle sind größten Teils idiomorph. Das Längen/Breite-Verhältnis ist ebenfalls vergleichbar mit der 4 h gehärteten Standard-Probe.

Anhydrit-Zusatz (Abbildung 56)

Die Tobermorit-Kristalle sind auffallend breiter (bis 2 μm) als die Standard-Probe. Scheinbar tritt durch Anhydrit eine Kristallisationsförderung an der kristallographischen [010]-Ebene ein. Die Kristalle sind z. T. ineinander verwachsen. Die Endflächen sind geringfügig gestört.

Anhydrit+Alu-Träger-Zusatz (Abbildung 57)

Es erscheint bei der Kombination Alu-Träger und Anhydrit vorwiegend eine Kristallform, die einer Kristallform-Kombination bei den Proben mit einem der beiden Additiven entspricht.

Die Kristalle sind i. d. R. im Verhältnis zur Länge breiter (wie bei Anhydrit), die Endflächen sind jedoch zerfasert entsprechend der Standard-Probe (6 h gehärtet).

Kaliumhydroxid-Zusatz (Abbildung 58)

Es treten vorwiegend zwei morphologisch verschiedene CSH-Phasen auf. Die eine ist sehr fein verwoben und bedeckt die Oberfläche der Luftporen. Daneben haben sich sehr feine CSH-Phasen heraus gebildet, die in Büscheln aus den zuvor beschriebenen CSH-Phasen bis zu ca. 6 µm heraus ragen. Die Ausprägung der CSH-Phasen in der KOH-Probe ist mit keiner anderen in der vorliegenden Arbeit untersuchten Probe vergleichbar. Tobermorit konnte Mittels Röntgendiffraktometrie nicht gefunden werden.

Alu-Träger/Kaliumhydroxid-Zusatz (Abbildung 59)

Die CSH-Phasen sind stark verästelt. Zwischen den Verästelungen sind dünne flächige Neubildungen zu finden, die an diesen wie Segel aufgespannt sind.

Kaliumhydroxid/Anhydrit-Zusatz (Abbildung 60)

Es ist kein Tobermorit röntgendiffraktometrisch nachweisbar. Die statt dessen gebildeten CSH-Phasen („röntgenamorph“) ähneln Nadeln (ca. 3 µm lang) oder Zahnstochern, da sie z. T. an beiden Enden spitz zulaufen.

Teilweise befindet sich eine dünne flächige CSH-Schicht zwischen den nadeligen CSH-Phasen.

Kaliumsulfat-Zusatz (Abbildung 61)

Die „blumenkohlartige“ Morphologie der gebildeten CSH-Phasen erinnert an solche Bilder von CSH-Phasen, die bei der Hydratation von C₃S bei Raumtemperatur entstehen. Ebenso kann die CSH-Morphologie mit der in der Standard-Probe vergleichbar, die hydrothermal auf 190 °C erhitzt worden ist (0 h Autoklavierung bei 190 °C, Abbildung 49).

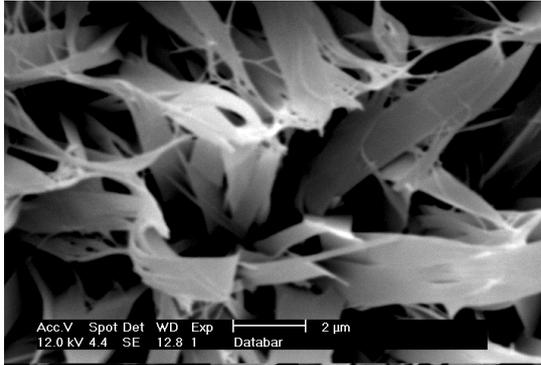


Abbildung 54: REM-Bild
Rezeptur 1: CaO, SiO₂
Härtezeit (h): 6
A-Zahl (-): 1470
 ζ 1.13 nm Tob. [220] (-) 0.028

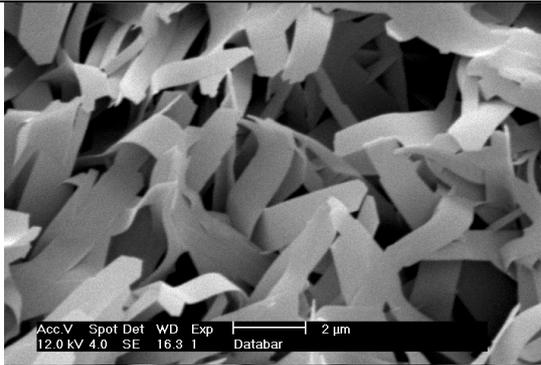


Abbildung 55: REM-Bild
Rezeptur 2: CaO, SiO₂, Alu-Träger
Härtezeit (h): 6
A-Zahl (-): 1097
 ζ 1.13 nm Tob. [220] (-) 0.136

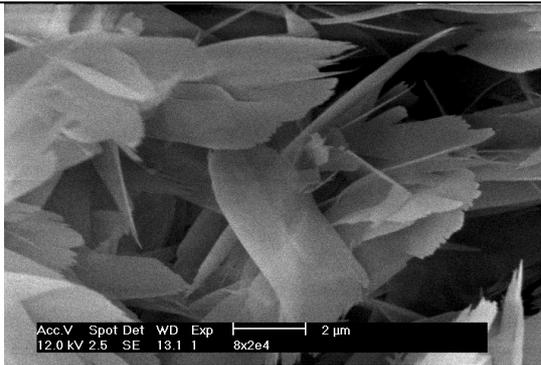


Abbildung 56: REM-Bild
Rezeptur 3: CaO, SiO₂, CaSO₄
Härtezeit (h): 6
A-Zahl (-): 1595
 ζ 1.13 nm Tob. [220] (-) 0.112

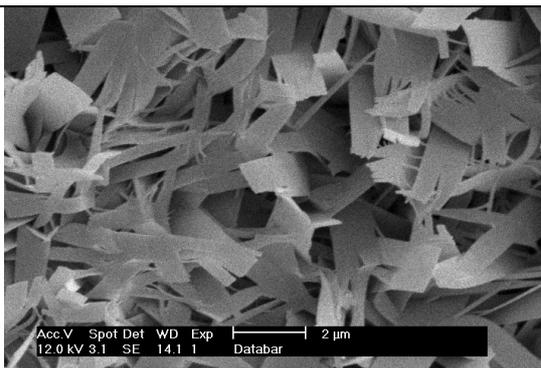


Abbildung 57: REM-Bild
Rezeptur 4: CaO, SiO₂, CaSO₄, Alu-Träger
Härtezeit (h): 6
A-Zahl (-): 1127
 ζ 1.13 nm Tob. [220] (-) 0.139

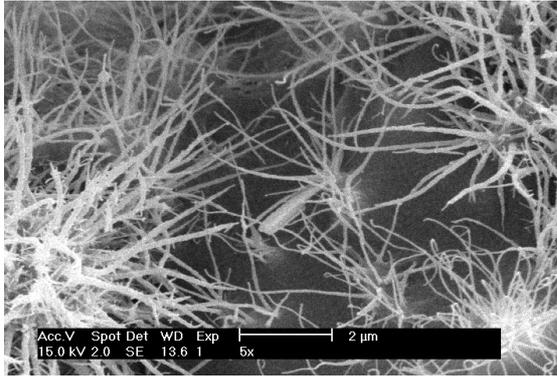


Abbildung 58: REM-Bild
Rezeptur 5: CaO, SiO₂, K₂O
Härtezeit (h): 6
A-Zahl (-): 775
 ζ 1.13 nm Tob. [220] (-) 0

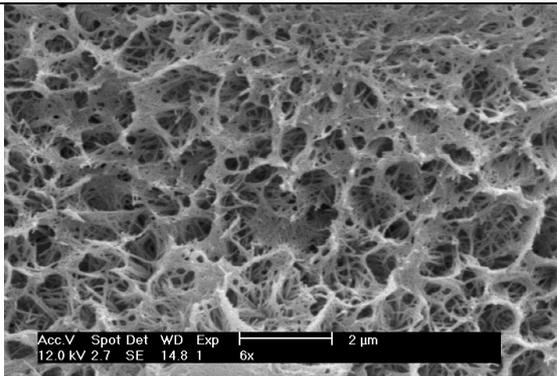


Abbildung 59: REM-Bild
Rezeptur 6: CaO, SiO₂, K₂O, Alu-Träger
Härtezeit (h): 6
A-Zahl (-): 432
 ζ 1.13 nm Tob. [220] (-) 0



Abbildung 60: REM-Bild
Rezeptur 7: CaO, SiO₂, K₂O, CaSO₄
Härtezeit (h): 6
A-Zahl (-): 987
 ζ 1.13 nm Tob. [220] (-) 0

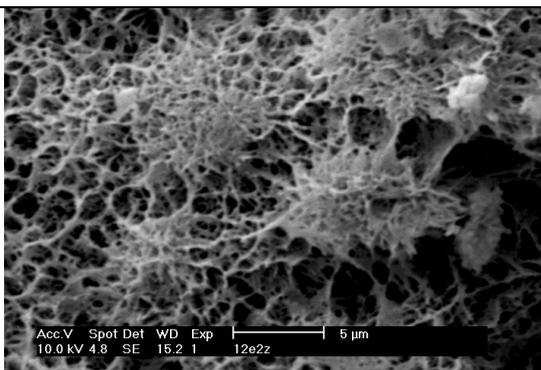


Abbildung 61: REM-Bild
Rezeptur 8: CaO, SiO₂, K₂SO₄
Härtezeit (h): 6
A-Zahl (-): 995
 ζ 1.13 nm Tob. [220] (-) 0.022

6.3.3 Entwicklung der Druckfestigkeit

In diesem Abschnitt werden die Druckfestigkeiten aus den diskontinuierlichen Versuchsreihen in verschiedenen Gruppen dargestellt. Es handelt sich um folgende Versuchsgruppen:

- Versuche, die den ILL-Experimenten entsprechen
- Einsatz von Sulfatträgern
- Einsatz des Al₂O₃-Trägers
- Einsatz von Kalium

6.3.3.1 Vergleich der ILL-Experimente

Die in Abbildung 62 dargestellten Versuchsreihen entsprechen in etwa der chemischen Zusammensetzung der Mischungen, die bei den ILL-Experimenten verwendet wurden. Allerdings handelt es sich um porosiertes Material. Die Druckfestigkeiten der Standard-Probe und der Versuche mit Anhydrit und Alu-Träger befinden sich nach einer Stunde Autoklavierung auf einem Niveau. Wesentlich geringer ist die Druckfestigkeit der Probe mit der Kombination Alu-Träger und Anhydrit (aufgrund starker Gefügeschäden, durch zu schnelles Erstarren). Die Druckfestigkeit der Kaliumsulfat-Probe konnte wegen fehlender Stabilität nicht geprüft werden. Im weiteren Verlauf (2-4 h Autoklavierung) steigen die Druckfestigkeiten. Der Anstieg ist bei der Standard-Probe und der Probe mit Anhydrit am Höchsten und bleibt auf diesem hohen Niveau (ca. 1550 Skalenteile). Die Standard-Probe weist eine zusätzliche Druckfestigkeitserhöhung nach 8h hydrothermaler Härtung auf eine A-Zahl von ca. 1700 auf. Die Druckfestigkeitsentwicklung der Kaliumsulfat-Probe ist unstetig und bewegt sich tendenziell nach oben. Die Alu-Trägerprobe verläuft parallel zu der Standard-Probe auf einem niedrigeren Niveau. Die Druckfestigkeit der Probe mit Alu-Träger und Anhydrit steigt stetig über den gesamten Autoklavierungszeitraum.

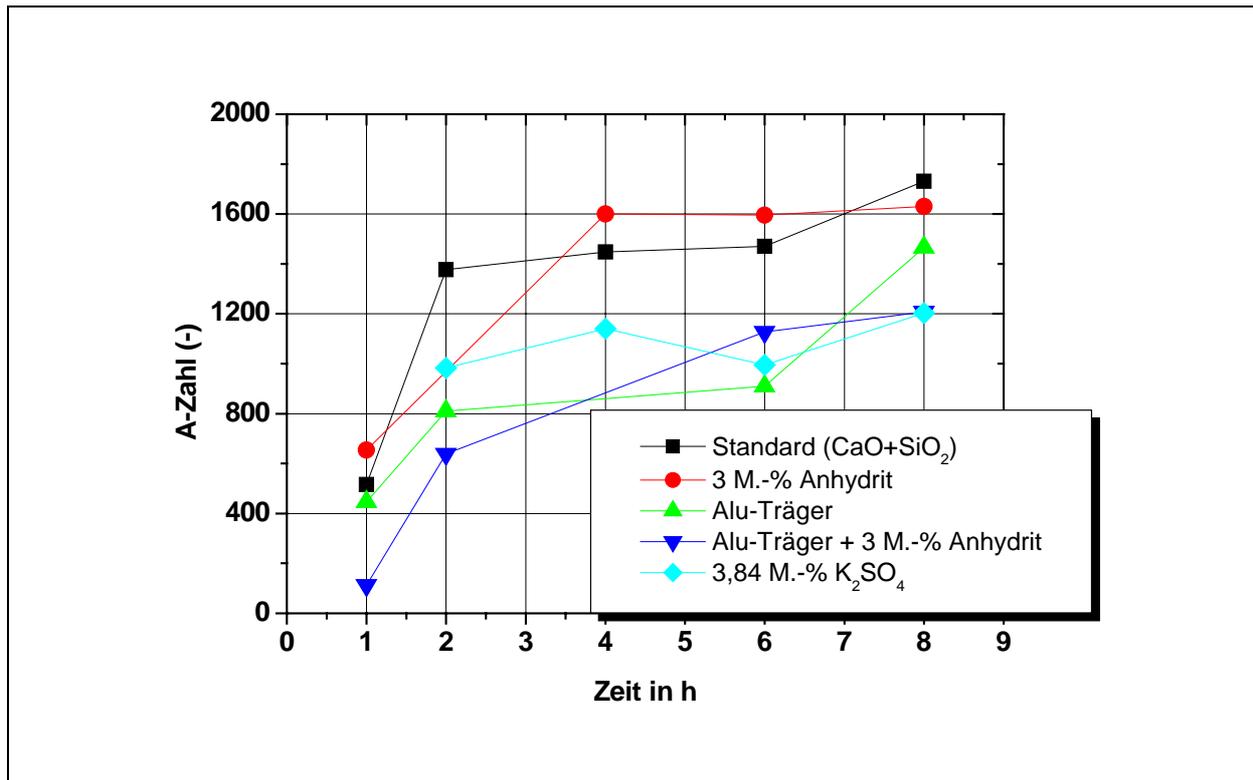


Abbildung 62: Entwicklung der Druckfestigkeit (A-Zahl) der diskontinuierlichen Versuchsreihe, die den ILL-Experimenten entsprechen

6.3.3.2 Experimente mit Kaliumhydroxid, Alu-Träger und Anhydrit

Bei den Proben mit Kaliumhydroxid, Alu-Träger und Anhydrit ist hauptsächlich ein Ion abweichend von der Standardrezeptur angereichert. Das ist für die Mischung mit Aluminiumträger vor allem das Al^{3+} -Ion. Der eingesetzte Tonerdeschmelzzement beinhaltet außerdem einen hohen Eisenanteil.

In Punkt 6.3.3.1 sind bereits die Druckfestigkeitsverläufe der Standard-Probe und der Proben mit Anhydrit und Alu-Träger beschrieben worden. Daher wird im Folgenden hauptsächlich die Probe mit KOH beschrieben.

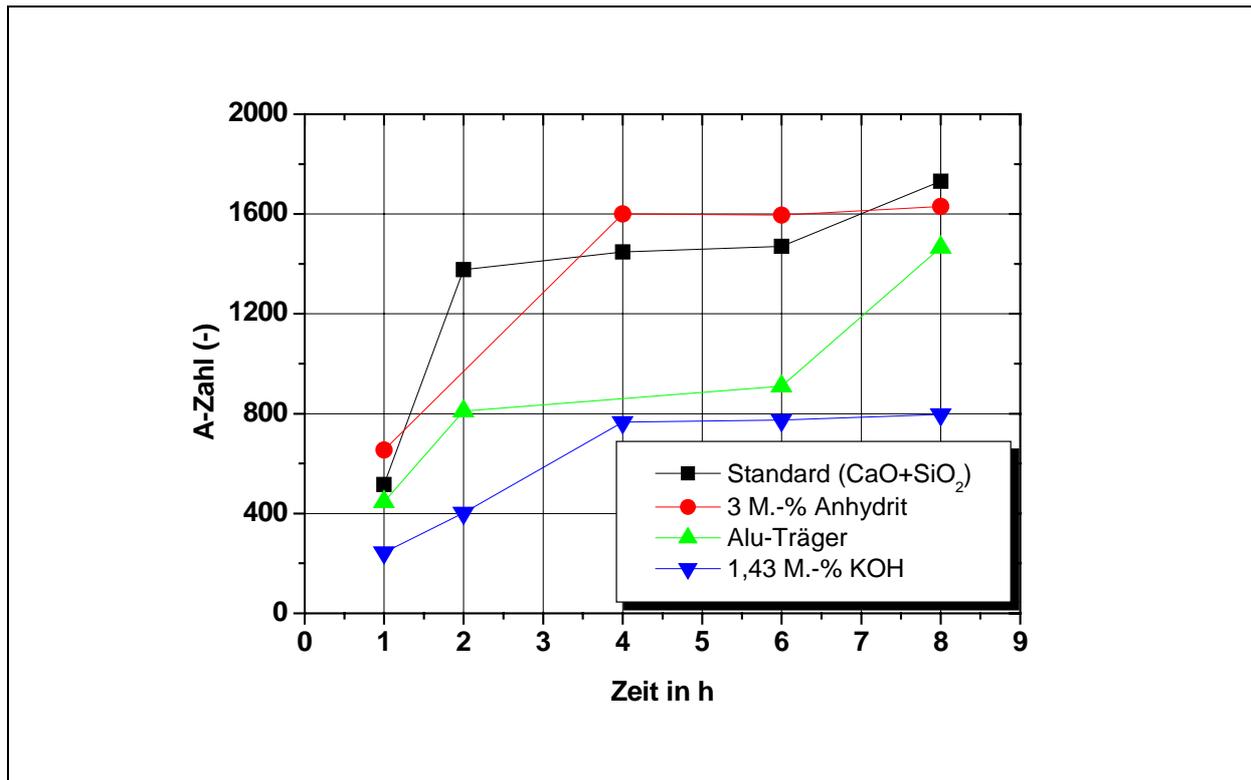


Abbildung 63: Entwicklung der Druckfestigkeit (A-Zahl) der diskontinuierlichen Versuchsreihe mit „einer aktiven Träger-Komponente“

Die Druckfestigkeitsentwicklung dieser Probe verläuft parallel zu der von der Anhydrit-Probe (Abbildung 63). Ebenso ändert sich die Druckfestigkeit nach der vierten Stunde Autoklavierung kaum. Es werden Gemeinsamkeiten der Druckfestigkeitsentwicklung zwischen beiden Proben (KOH und Anhydrit) deutlich.

6.3.3.3 Versuchsreihe mit Alu-Träger

Die Proben Standard, Alu-Träger und Kombination Alu-Träger/Anhydrit wurden zuvor beschrieben. Nachfolgendes bezieht sich schwerpunktmäßig auf die Probe Alu-Träger/KOH. Die Proben mit Alu-Träger besitzen durchgängig eine niedrigere Festigkeit als die Standard-Probe. Die Druckfestigkeit der Probe mit Alu-Träger und KOH steigt stetig auf einem sehr niedrigen Niveau und erreicht nach 8 h Autoklavierung eine A-Zahl von ca. 400, welche beispielsweise die Standard-Probe bereits nach einer Stunde aufweist (Abbildung 64).

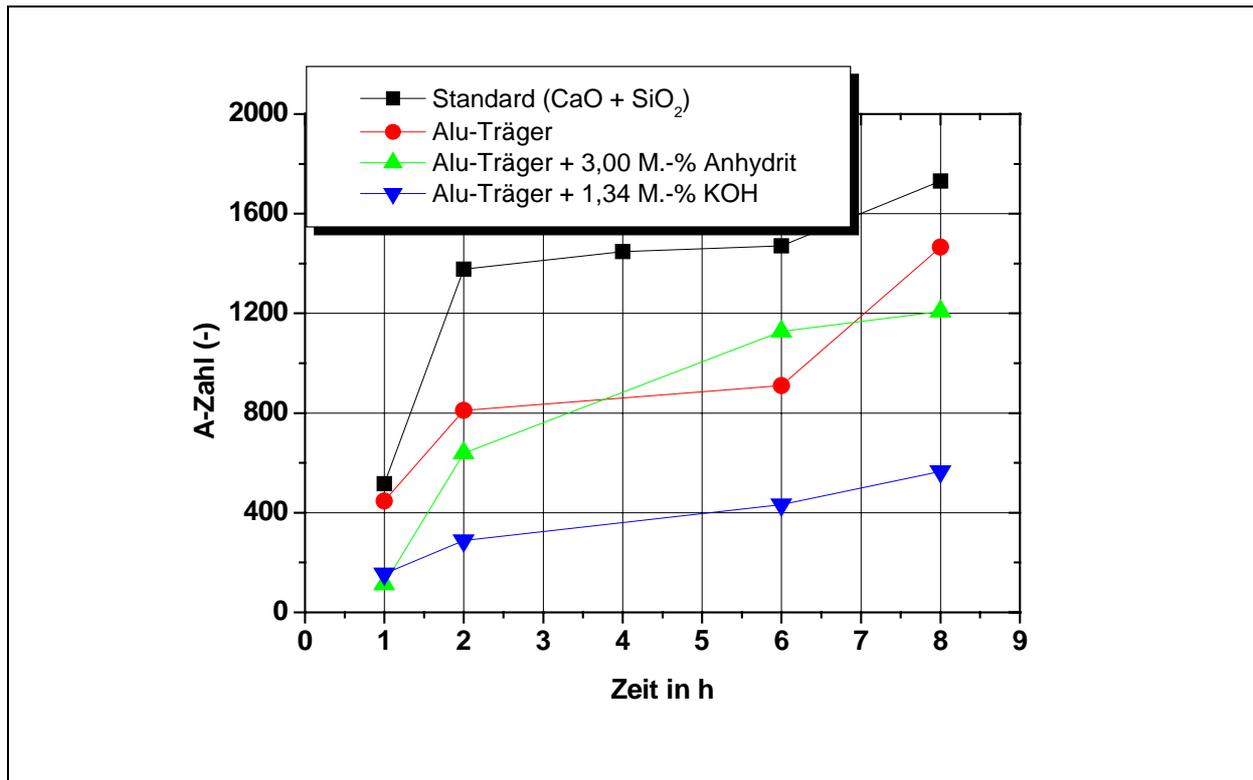


Abbildung 64: Entwicklung der Druckfestigkeit (A-Zahl) der diskontinuierlichen Versuchsreihe mit Alu-Träger

6.3.3.4 Experimente mit Sulfatträger

Die Probe Anhydrit/KOH ist die Einzige, die bislang nicht beschrieben wurde. Die Druckfestigkeitsentwicklung ist zwischen der vierten und achten Stunde ähnlich unstetig wie bei der Probe mit Kaliumsulfat. Bis dahin steigt sie von 450 auf ca. 1100 Skalenteile A-Zahl stetig an (Abbildung 65).

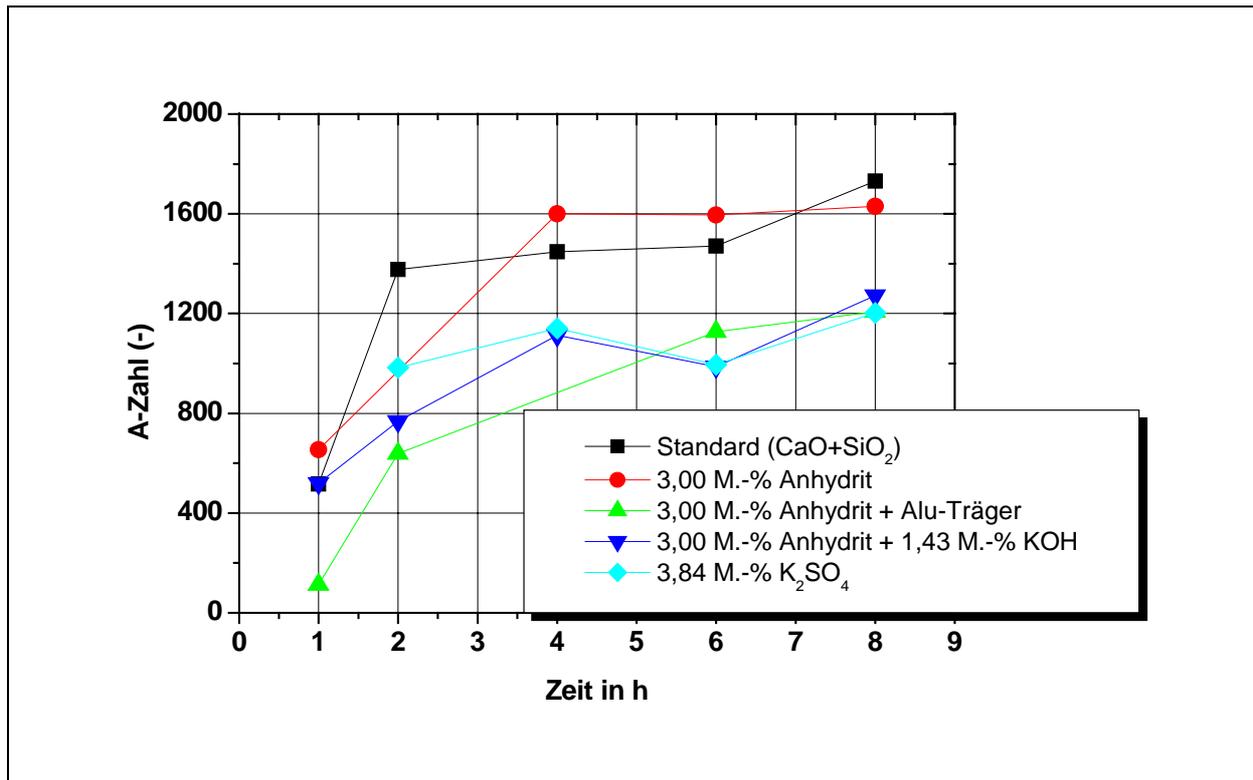


Abbildung 65: Entwicklung der Druckfestigkeit (A-Zahl) der diskontinuierlichen Versuchsreihe mit Sulfatträger

6.3.3.5 Experimente mit Kalium-Trägern

Wie zuvor liegen alle Druckfestigkeiten der Proben mit einem Kalium-Träger unter den Werten der Standard-Probe. Die Herabsetzung der Druckfestigkeit ist besonders stark bei der Kombination mit dem Alu-Träger ausgeprägt gefolgt von der KOH-Probe. Bei zusätzlichem Vorhandensein von Sulfat wird die Druckfestigkeit weniger verringert (Abbildung 66).

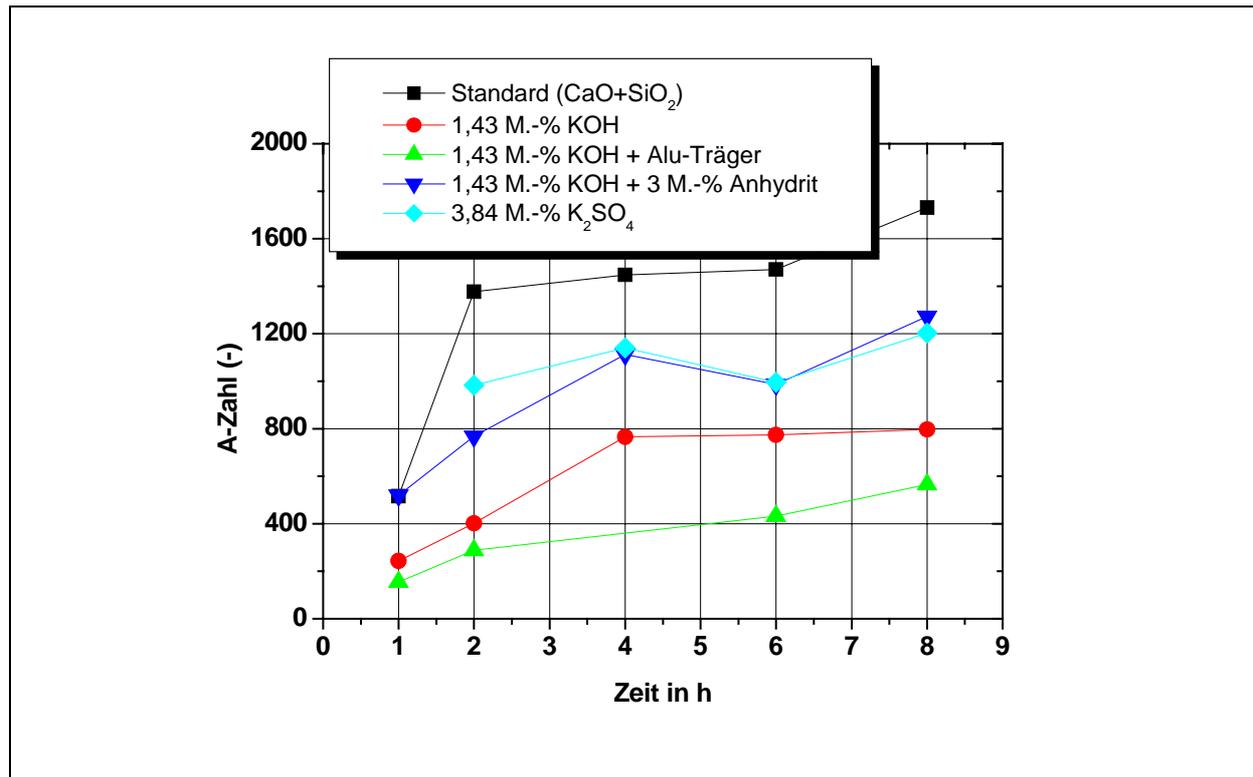


Abbildung 66: Entwicklung der Druckfestigkeit (A-Zahl) der diskontinuierlichen Versuchsreihe mit Kalium-Trägern

6.4 Sulfateinfluss auf das gehärtete Material

Im Folgenden werden mechanische und chemische Eigenschaften der gehärteten Proben beschrieben. Dabei werden die umweltschutzrelevanten Parameter Wärmeleitfähigkeit und eluierbares Sulfat in einem Diagramm zusammengefasst dargestellt.

6.4.1 Variation des Sulfatträgeranteils

Bei dem Quarzsand (S1) bewirkt die Erhöhung des Sulfatanteils (Anhydrit) nur eine geringfügige Verbesserung der Eigenschaften A- und E-Zahl sowie für die Schwindung (Abbildung 67). Hingegen wird beim Werkssand sowohl die E- und A-Zahl als auch die Schwindung signifikant verbessert. Der Anteil der Kapillarporen nimmt beim Quarzsand mit steigendem Sulfatanteil stärker ab als beim Werkssand (Abbildung 69). Korrespondierend dazu nimmt bei beiden Sanden der Anteil der Gelporen zu.

Mit zunehmendem Porenbeton-Sulfatträgeranteil verschlechtern sich die umweltrelevanten Eigenschaften. Sowohl die Wärmeleitfähigkeit als auch der Anteil eluierbaren Sulfats steigen (Abbildung 68). Beim Quarzsand wird die Wärmeleitfähigkeit von einem relativ niedrigen Niveau (0.100 W/(m·K) bei 0 M.-% Sulfatanteil) auf ca. 0.124 W/(m·K) bei einer Zugabe von 2.12 M.-% Sulfat erhöht. Demgegenüber ist die Wärmeleitfähigkeit beim Werkssand bei

niedrigen Sulfatanteilen (0.00 und 1.06 M.-%) höher, bei 2.12 M.-% Sulfatzusatz jedoch niedriger. Umgekehrt verhält es sich bei dem eluierbaren Sulfat. Der Ausgangswert (250 mg/l) ist für beide Sande gleich, der Anteil eluierbaren Sulfats steigt jedoch in geringem Ausmaß mit Quarzsand als Rohstoff.

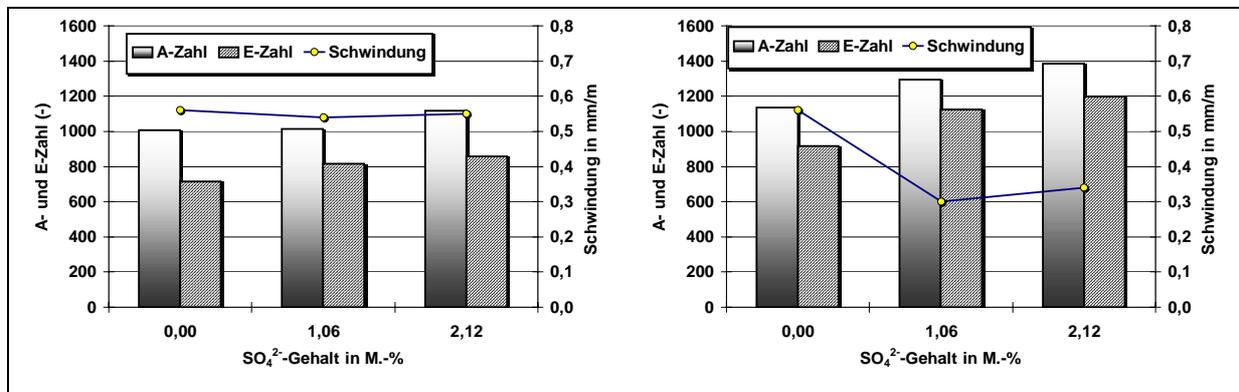


Abbildung 67: Abhängigkeit der Schwindung, der A- und E-Zahl vom Sulfat-Zusatz (Anhydrit); links: Sand S1, rechts: Sand S4

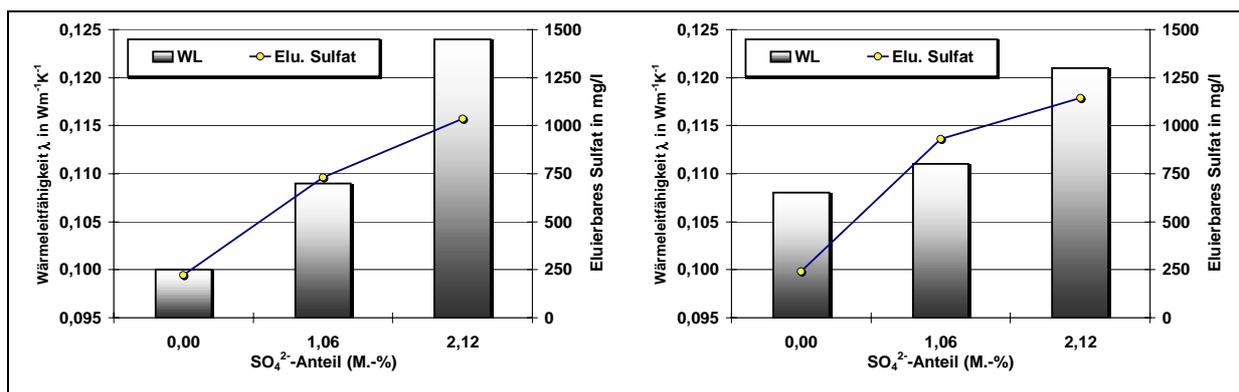


Abbildung 68: Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit und der Sulfat-Eluierbarkeit vom Sulfat-Zusatz (Anhydrit); links: Sand S1, rechts: Sand S4

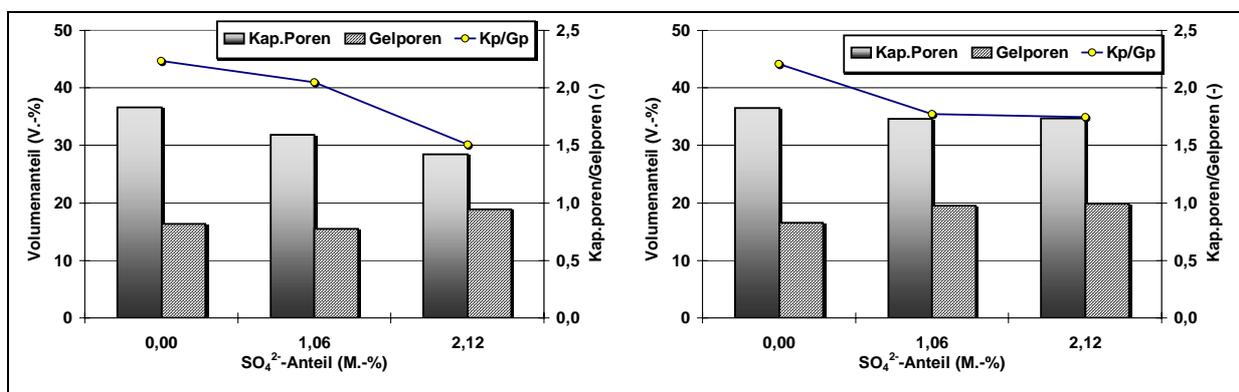


Abbildung 69: Abhängigkeit des Kapillarporen/Gelporenverhältnisses, Kapillar-, und Gelporenanteil vom Sulfat-Zusatz (Anhydrit); links: Sand S1, rechts: Sand S4

6.4.2 Variation des Sands mit und ohne Anhydrit

Bei den Proben ohne Sulfatträger fällt auf, dass die Schwindung (Abbildung 70), eluierbares Sulfat sowie A- und E-Zahl bei Variation des Sands gleichzeitig sinken oder steigen. Dabei ist keine Abhängigkeit vom K_2O -Gehalt des Sands zu verzeichnen. Die Wärmeleitfähigkeit liegt zwischen 0.100 und 0.105 $W/(m \cdot K)$ außer bei der Probe mit dem Sand, der 0.91 M.-% K_2O enthält (Abbildung 71). Die Daten der Mikroporosität zeigen ebenfalls keine Tendenz (Abbildung 72).

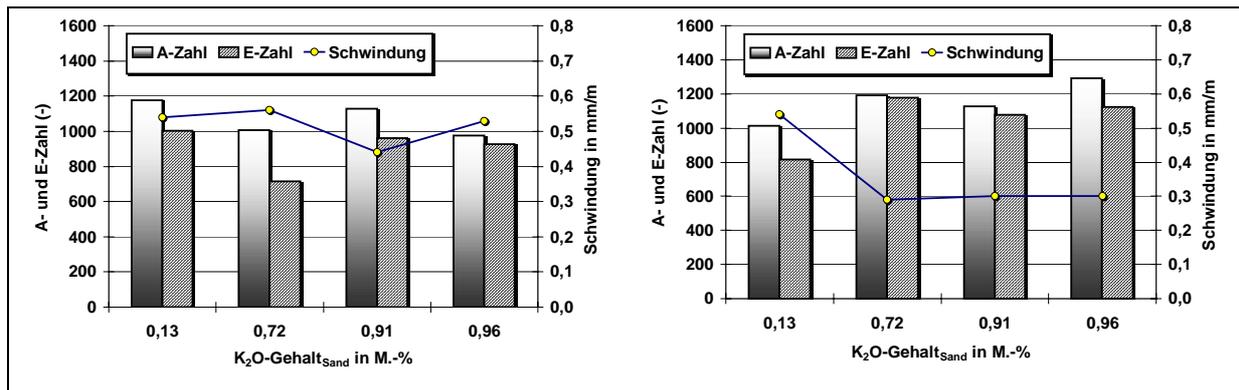


Abbildung 70: Abhängigkeit der Schwindung, A-, und E-Zahl vom K_2O -Gehalt des Sands; links: ohne PB-ST, rechts: 1.5 M.-% Anhydrit

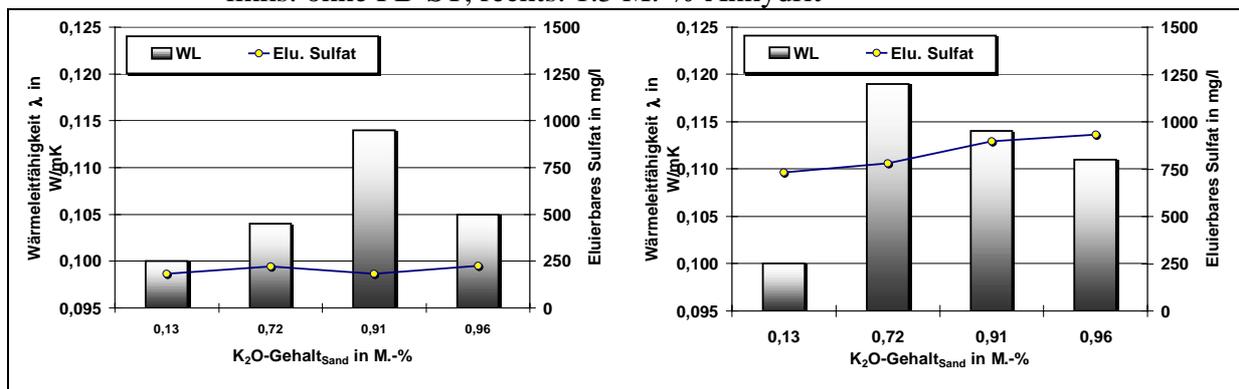


Abbildung 71: Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit und der Sulfat-Eluierbarkeit vom K_2O -Gehalt des Sands; links: ohne PB-ST, rechts: 1.5 M.-% Anhydrit

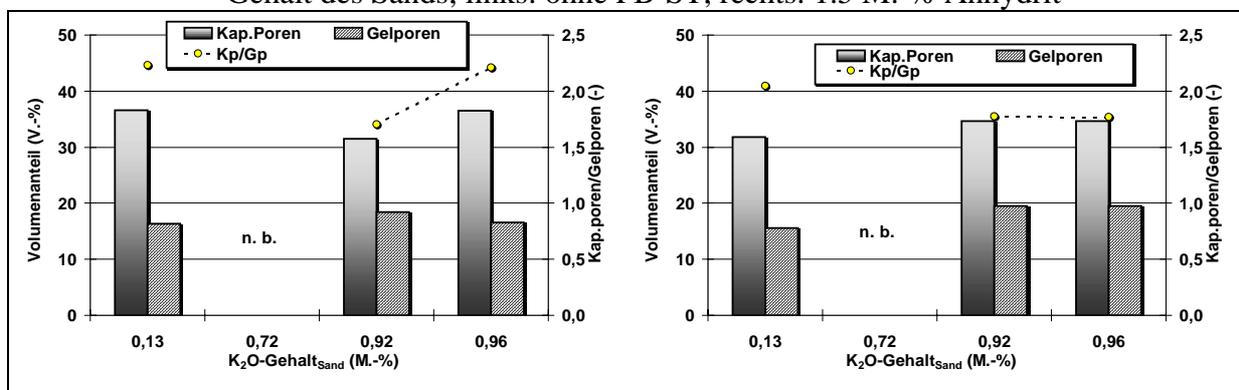


Abbildung 72: Abhängigkeit des Kapillarporen/Gelporenverhältnisses, Kapillar- und Gelporenanteil vom K_2O -Gehalt des Sands; links: ohne PB-ST, rechts: 1.5 M.-% Anhydrit

Anders verhält es sich, wenn 1.5 M.-% Anhydrit hinzu gegeben werden. Mit steigendem K_2O -Gehalt steigen ebenfalls eluierbares Sulfat, A- und E-Zahl. Die Schwindung nimmt von 0.6 mm/m bei 0.13 M.-% K_2O auf 0.3 mm/m bei höheren K_2O -Gehalten ab. Gleichzeitig steigt der Aluminiumanteil im Sand, der demnach auf die Schwindung einen größeren Einfluss hat als dessen Kaliumanteil. Die Wärmeleitfähigkeit liegt zwischen 0.11 und 0.12 W/(m·K) und somit immer höher als bei den Proben ohne Sulfat.

6.4.3 Variation der Sulfatträgerart

In Abbildung 73 bis Abbildung 75 sind die Sulfatträger nach aufsteigender Löslichkeit sortiert. Bei dem Sand S1 ändert sich die A-Zahl bei steigender Sulfatträgerlöslichkeit nicht. Sie sinkt jedoch bei Einsatz von Halbhydrat. Die E-Zahl steigt und erreicht ihr Maximum bei der Verwendung von Gips. Mit Halbhydrat wird eine geringere E-Zahl erzielt (als mit Gips). Beim Werkssand S4 wird eine maximale Druckfestigkeit von 1300 Einheiten (A-Zahl) mit Anhydrit erreicht. Bei Gips und Halbhydrat ist die A-Zahl 100 Skalenteile niedriger. Die E-Zahl hingegen ist bei Einsatz von Gips am höchsten und fällt wie zuvor geringfügig ab, wenn stattdessen Halbhydrat eingesetzt wird.

Bei der Betrachtung der Mikroporenverteilung in Abbildung 75 ist zu sehen, dass bei dem Quarzsand der Kapillarporenanteil bei allen eingesetzten Sulfatträgern ca. 31 V.-% beträgt (36 V.-% ohne Zusatz von Sulfatträgern). Bei Einsatz der leichter löslichen Sulfatträger Gips und Halbhydrat nimmt der Gelporenanteil von ca. 16 V.-% auf ca. 20 V.-% zu. Dadurch nimmt ebenfalls das Kapillar/Gelporenverhältnis ab.

Bei dem Werkssand ändern sich die Kapillar- und Gelporenanteile nicht, wenn Bariumsulfat eingesetzt wird (Abbildung 72). Jedoch sinkt der Kapillarporenanteil, bzw. steigt der Gelporenanteil bei der Anhydrit-Probe. Mit Gips und Halbhydrat werden ungefähr dieselben Werte erreicht wie mit Anhydrit.

Die umweltrelevanten Parameter Wärmeleitfähigkeit und eluierbares Sulfat werden bei dem Quarzsand alleine durch die Calciumsulfate beeinflusst. Die Wärmeleitfähigkeit (Abbildung 74) steigt von ca. 0.098 auf ca. 0.108 W/(m·K). Ebenso steigt die Sulfatlöslichkeit von ca. 250 mg/l auf ca. 750 mg/l. Die Steigerungen sind in erster Näherung für alle Sulfate gleich. Bei dem Werkssand wird die Löslichkeit des Sulfats ebenso erhöht. Jedoch steigt sie vom Bariumsulfat zum Anhydrit von ca. 250 mg/l auf ca. 900 mg/l. Die Wärmeleitfähigkeit weist keine Abhängigkeit von der Art des Sulfatträgers auf. Sie ist allerdings für jeden Sulfatträger höher als beim Quarzsand S1.

Bei den Proben mit Quarzsand S1 ist keine Abhängigkeit des Schwindens von der Löslichkeit des Sulfatträgers ersichtlich. Die Schwindung nimmt hingegen bei den Werkssandproben signifikant ab.

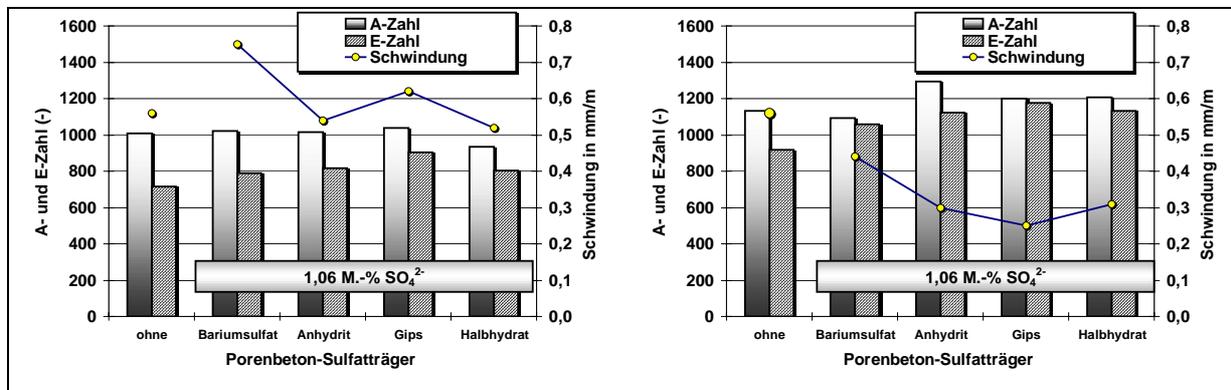


Abbildung 73: Abhängigkeit der Schwindung, A- und E-Zahl von der Art des Sulfatträgers; links: Sand S1, rechts: Sand S4

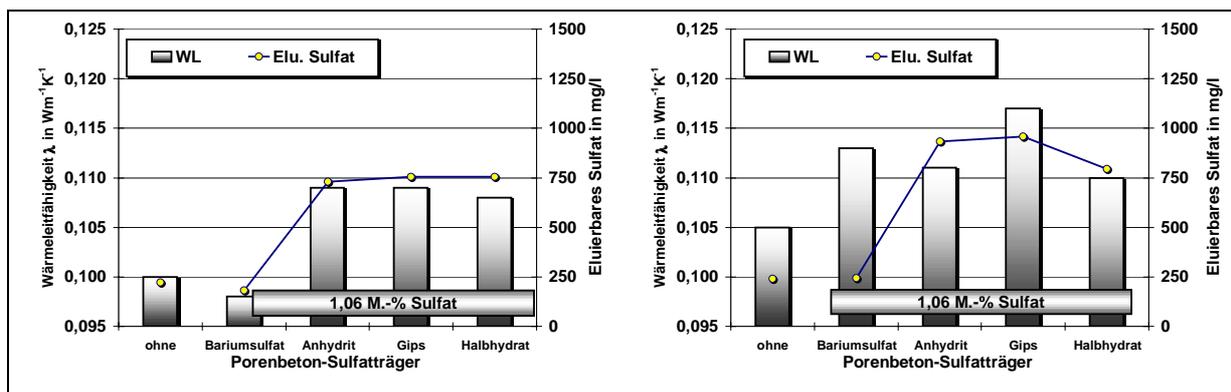


Abbildung 74: Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit und der Anteil eluierbaren Sulfats von der Art des Sulfatträgers; links: Sand S1, rechts: Sand S4

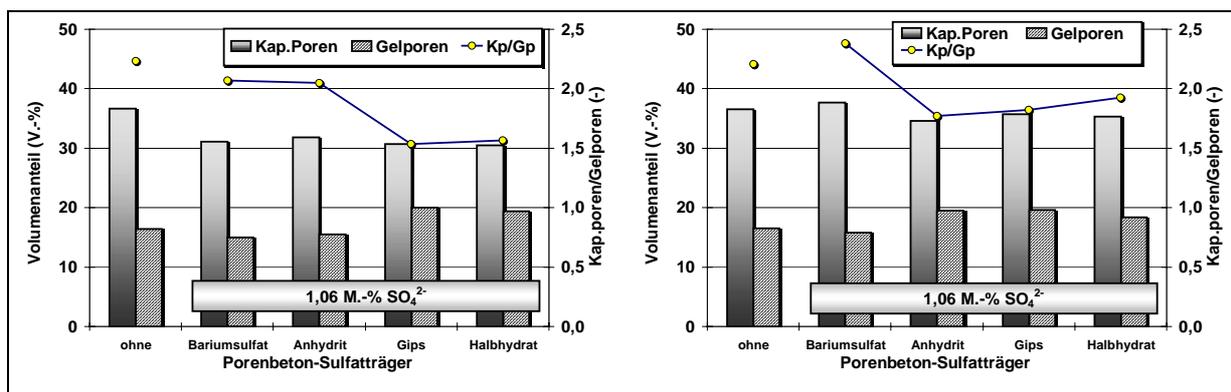


Abbildung 75: Abhängigkeit des Kapillarporen/Gelporenverhältnisses, Kapillar-, und Gelporenanteil von der Art des Sulfatträgers; links: Sand S1, rechts: Sand S4

6.5 Zusätzliche Versuchsreihen

6.5.1 Versuche mit aluminatreichem Laborklinker

Anhand der Versuchsreihe mit dem aluminatreichen Laborzement (ohne Kaliumsulfat) wird deutlich, wie stark sich der Sulfatträgerzusatz, der bereits durch die Zementkomponente in die Porenbeton-Mischung eingebracht wird, auswirkt (Abbildung 76).

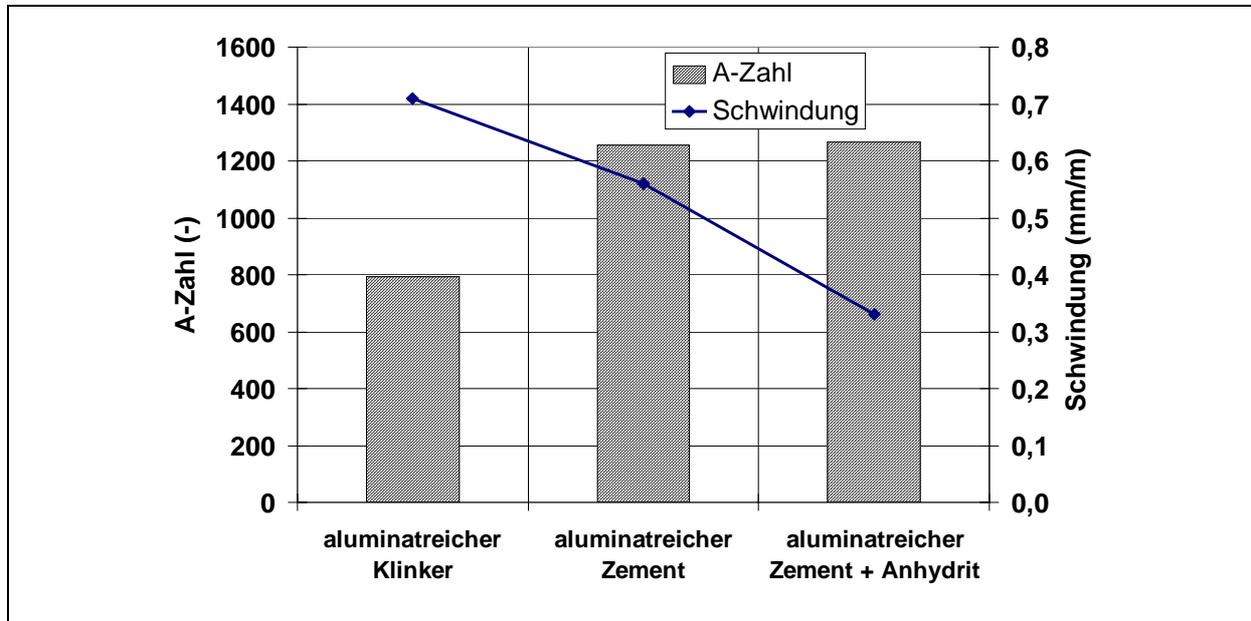


Abbildung 76: A-Zahl und Schwindung der Proben mit dem aluminatreichen Zementklinker (ohne Kaliumsulfat); Sortierung nach steigendem Sulfatgehalt:

Klinker	(ohne Z-ST : 0.00 M.-%)
Zement	(mit Z-ST : 0.54 M.-%)
Zement + PB-ST Anhydrit	(Z-ST+PB-ST : 2.66 M.-%)

Die A-Zahl steigt in diesem Fall um 50 % von ca. 800 auf ca. 1200, während die Schwindung von ca. 0,7 mm/m auf ca. 0,56 mm/m sinkt. Durch eine weitere Erhöhung des Sulfatanteils mittels Porenbeton-Sulfatträger Anhydrit ändert sich die Druckfestigkeit nicht, jedoch geht die Schwindung auf ca. 0,32 mm/m zurück.

6.5.2 Versuche mit verschiedenen Calciumphosphaten

Durch den Einsatz der Phosphate sollte überprüft werden, ob diese Einfluss auf die Schwindung oder Druckfestigkeit von Porenbeton nehmen. In Abbildung 77 ist zu sehen, dass die Schwindung sich gegenüber der Probe ohne Zusatz nicht verändert. Die Druckfestigkeit wird lediglich durch Zusatz von $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ etwas erhöht. In diesem Vergleich wird deutlich,

dass sich ausschließlich Sulfat positiv auswirkt (Erhöhung der Druckfestigkeit, Erniedrigung der Schwindung).

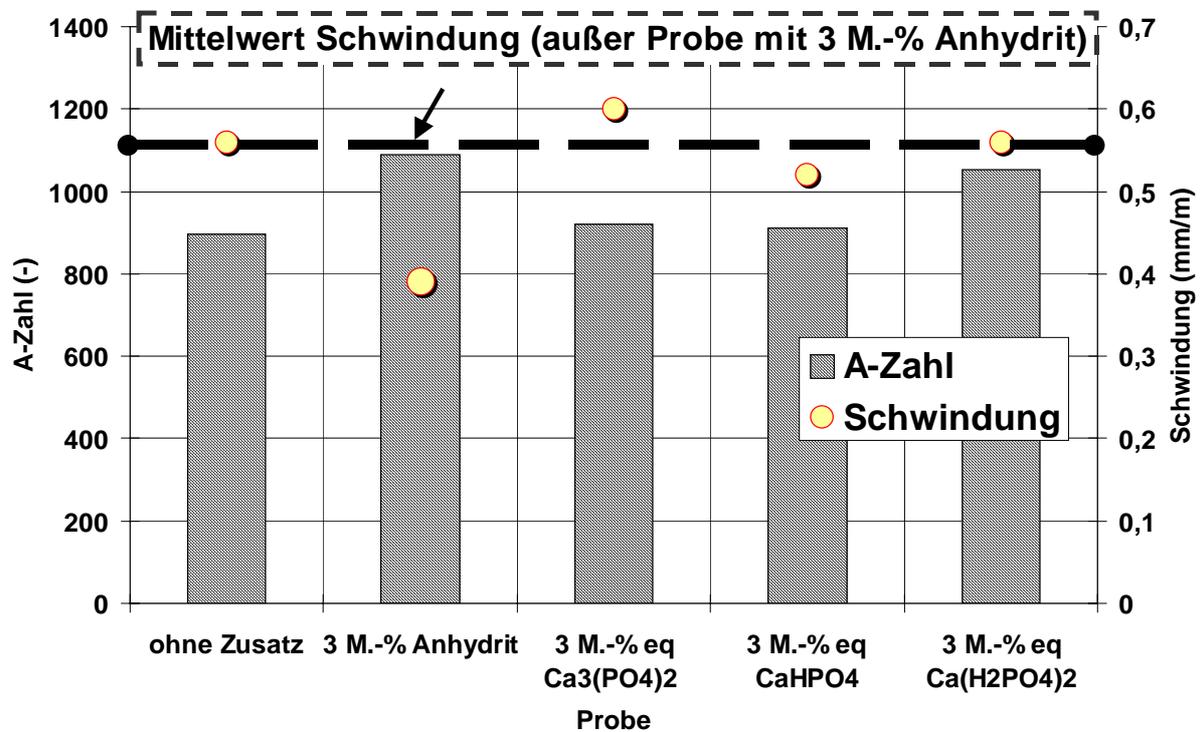


Abbildung 77: Druckfestigkeit und Schwindung der Proben mit verschiedenen Zusätzen; der Zusatz in 30 kg Feststoff beträgt $6,68 \text{ mol SO}_4^{2-}$ bzw. PO_4^{3-}

7 Diskussion

7.1 Sulfateinfluss auf die Prozesse vor der hydrothermalen Härtung: kalorimetrische Untersuchungen

7.1.1 Einfluss der Zement-Sulfatträger auf die Hydratation der Laborzementklinker

7.1.1.1 Aluminatfreie Zemente

Die Hydratation der aluminatfreien Zemente ist nur geringfügig von der Art des Z-ST abhängig, da die gegenüber Sulfat reaktiven Zementphasen Aluminat und Ferrat fehlen. Unter 6.1.4.1 ist ebenfalls zu sehen, dass sich ein solcher aluminatfreier Zement auch gegenüber den PB-ST weitaus indifferenter verhält als die aluminatreichen Zemente.

Bei den Versuchen in 6.1.6.1 läuft die Hydratation mit diesem Zement am schnellsten ab. Durch das Fehlen der reaktiven Phase Aluminat (aber auch das reaktionsträgere Ferrat fehlt) wird die Kalklöschreaktion nicht in dem Maß verzögert wie durch die aluminatreichen Zemente.

7.1.1.2 Aluminatreiche Zemente ohne K_2O

Bei dem Einsatz der leicht löslichen Z-ST Gips und Halbhydrat (Anhydrit/Halbhydrat-Gemisch 1:1 molar) wird die Hauptwärmemenge früher freigesetzt. Dieses ist auf die schnellere Bildung von Ettringit zurückzuführen. Die hohen Maxima in der Wärmeentwicklung nach ca. 5 h könnte nach GU & BEAUDOIN (1997) auf die Konversion von Ettringit zu Monosulfat zurückzuführen sein. In der genannten Veröffentlichung ist der Zeitraum, in dem die Hydratation abläuft wesentlich länger, da die Reaktionstemperatur 20°C beträgt und damit eine Verlangsamung einher geht. Eine erhöhte Temperatur begünstigt demzufolge die Umwandlung.

Die längere Ruhephase des Zements mit Z-ST Anhydrit kann ebenfalls auf ein geringeres Angebot von Sulfationen zurückzuführen sein.

Die Höhe der Wärmeentwicklung in der Initialphase der 3 Zemente ist bei 25°C gleich. Anscheinend spielt für diesen Zement die Art des Z-ST hierfür keine Rolle. Daher sind andere Prozesse, wie z. B. die Reaktion von Freikalk zu Portlandit, für diese Wärmefreisetzung verantwortlich.

7.1.1.3 Aluminatreiche Zemente mit 1 M.-% K_2O (K_2SO_4 mitgebrannt)

Dadurch, dass Kaliumsulfat mitgebrannt worden ist, muss davon ausgegangen werden, dass Kalium in die Klinkerphasen, besonders in das Aluminat (STRUNGE ET AL. 1985 a+b), eingebaut worden ist. Infolgedessen ist die Kristallstruktur des Aluminats verzerrt, was eine

erhöhte Reaktivität zur Folge hat. Besonders stark wird dies bei der Verwendung des Anhydrit/Halbhydrat-Gemisches als Z-ST deutlich. Neben Kaliumsulfat, welches nach dem Brennen noch im Klinker vorhanden war, liefert Halbhydrat aufgrund der relativ hohen Löslichkeit bereits zu Beginn der Hydratation relativ viel Sulfationen, worauf Ettringit unter hoher Wärmefreisetzung gebildet wird.

Die Sulfatkonzentration ist über die gesamte Reaktionszeit bei diesem Zement höher, als beim aluminatreichen Zement ohne Kaliumsulfat. Daher verläuft die Reaktion des Aluminats mit dem Sulfat gleichmäßiger. Als Mechanismus hierfür könnte folgender Ansatz dienen:

Aluminat reagiert mit Sulfat zu Ettringit, welches einen feinkristallinen Saum um die Aluminat-Partikel bildet und weitere Reaktionen behindert. Damit eine weitere Reaktion stattfinden kann, muss entweder Ca^{2+} oder Al^{3+} durch die Ettringitschicht zur Lösung hin oder Wasser und/oder Sulfat zur Aluminatoberfläche hin diffundieren.

Diese Reaktionsphase verläuft demnach diffusionskontrolliert ab. Hierbei spielen folgende Parameter eine Rolle:

- Sulfatkonzentration: je höher, umso mehr Sulfatteilchen können diffundieren
- Reaktivität des Aluminats
- pH-Wert: Ein Kriterium für die Stabilität und Morphologie des Ettringits

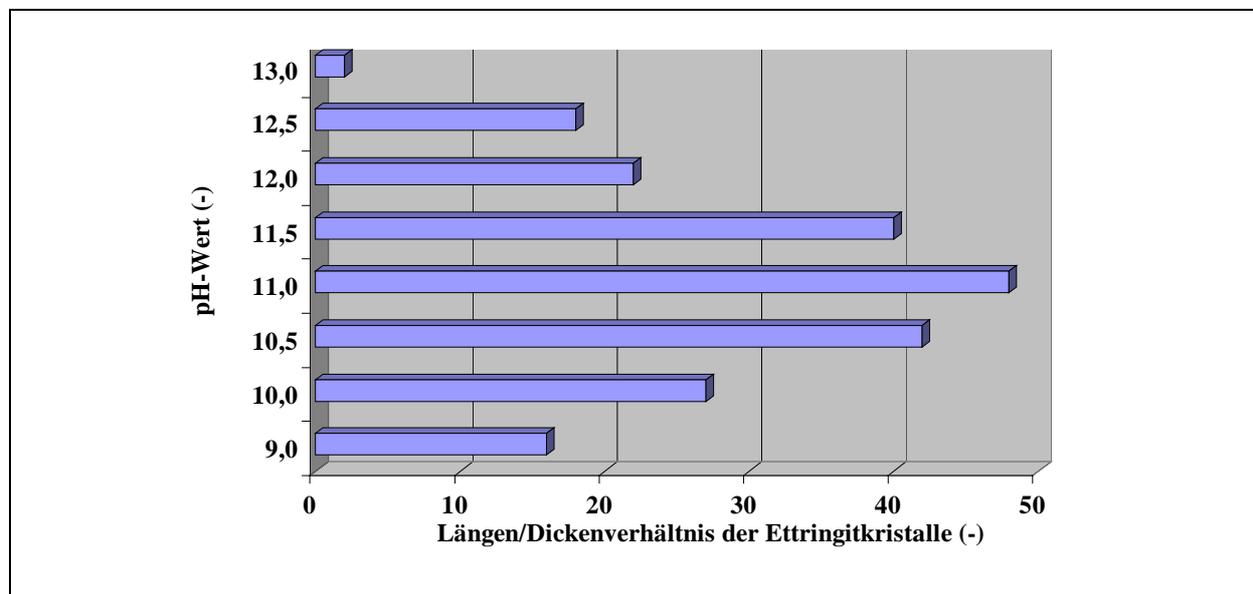


Abbildung 78: Änderung des Ettringit-Habitus in Abhängigkeit vom pH-Wert in der Reaktionslösung (nach CHARTSCHENKO 1995)

Besonders wichtig ist der letzte Punkt, da es denkbar ist, dass die Morphologie die Durchlässigkeit der neu gebildeten Ettringit-Schicht bestimmt (Abbildung 78).

WALK-LAUFFER (2002b) beobachtete bei der in-situ Untersuchung der C_3A -Hydratation in Gegenwart von Sulfationen nach ca. 3.5 h eine innere Kristallisationsschicht (Abbildung 79).

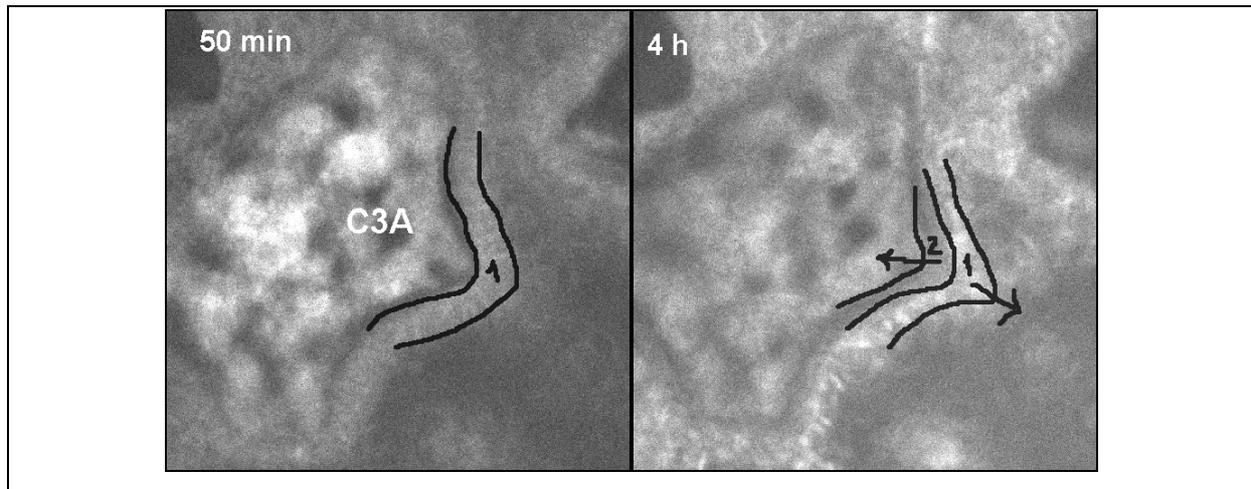


Abbildung 79: Hydratation eines C_3A -Partikels in gesättigter Calciumsulfat-Lösung nach 50 min. und 4 h, Ausschnitt $200 \times 200 \mu m^2$, 1: initiale Kristallisationsschicht; 2: zweite (innere) Kristallisationsschicht (erscheint nach ca. 3.5 h); Temperatur: $20^\circ C$

Dies ist ein Hinweis darauf, dass vor dem „Aufbrechen“ des initial gebildeten Saums aus Calciumsulfoaluminathydraten eine sekundäre Kristallisation an der Oberfläche der Aluminatpartikel bereits fortläuft. Diese Reaktion wiederum unterstützt durch den eigenen Kristallisationsdruck eine Aufweitung des 1. Kristallisationssaumes.

Die Initialphase bestimmt also erheblich die Geschwindigkeit der weiteren Hydratation.

Die Reaktionsgeschwindigkeit (Aluminat und Ferrat) nimmt ab,

- je dichter und/oder je dicker die erste Reaktionsschicht und
- je höher der pH-Wert in der Lösung ist.

Die Konzentration der Sulfationen in der Porenlösung gibt vor, ob und wieviel Trisulfat in Monosulfat umgewandelt wird; daneben ist der Konzentrationsgradient zwischen Porenlösung und Aluminatoberfläche auch für die Geschwindigkeit des Sulfat-Stofftransportes zur Klinkeroberfläche hin maßgebend.

Aufgrund des hohen C_3A/SO_3 -Verhältnisses (ca. 1.3:1 molar) der aluminatreichen Zemente kann theoretisch sämtliches SO_3 als Monosulfat gebunden werden.

In diesem Zusammenhang fanden CLARK UND BROWN (1999 und 2000) in Gegenwart von Natriumhydroxid (das in diesem Zusammenhang vergleichbar mit KOH ist) und einer äquimolaren C_3A /Gips- Ausgangsmischung eine Umwandlung des zuerst gebildeten Ettringits

zum Monosulfat. Bei einem kleineren C_3A /Gips-Verhältnis (1:3 molar) wurde unabhängig von der Natriumhydroxid-Konzentration nach der Ettringitbildung keine Umwandlung festgestellt. Ebenso weisen Berechnungen von GLASSER ET AL. (1995) und DAMIDOT ET AL. (1992) darauf hin, dass mit zunehmender Alkalinität und zunehmender Temperatur die Löslichkeit von Ettringit steigt, obwohl Natrium nicht in dessen Struktur eingebaut wurde.

Ferrat reagiert teilweise ähnlich wie Aluminat. Es gibt einen fließenden Übergang zwischen diesen beiden Phasen, die vom Eisenanteil abhängt. Der Aluminat-Teil im Ferrat reagiert analog wie das C_3A . Je höher der Eisenanteil des Ferrats ist, umso langsamer und mit geringerer Wärmeentwicklung hydratisiert die Klinkerphase (NEUBAUER UND GÖTZ-NEUNHÖFER 2002).

7.1.1.4 Aluminatreiche Zemente 1 M.-% K_2O (K_2SO_4 nachträglich zugegeben)

Wie in Punkt 7.1.1.3 beschrieben, bestimmen die initial gebildeten Calciumsulfoaluminathydrate die Hydratationsgeschwindigkeit. Der Unterschied zu dem zuvor diskutierten Zement liegt darin, dass K^+ -Ionen und entsprechend viel Sulfat des (nachträglich hinzugefügten) K_2SO_4 in Lösung gehen. Der Anteil des eingebauten Kaliums wird bei dem aluminatreichen (K_2SO_4 mitgebrannt) erst nach und nach mit Hydratation der Klinkerphasen (v. a. des Aluminats) in Form von KOH freigesetzt. Dem entsprechend kommt es ebenso zu einem anderen Wachstumsverlauf der Neubildungen, der wiederum deren Permeabilität beeinflussen dürfte. Durch die anfangs hohe K^+ und SO_4^{2-} Ionenkonzentration wird anscheinend beim aluminatreichen Zement, dem K_2SO_4 nachträglich hinzugefügt worden ist, eine weniger durchlässige Schicht gebildet. Besonders stark wirkt sich dies auf den weiteren Hydratationsverlauf gegenüber dem anderen K_2SO_4 enthaltenden Zement mit Z-ST AH/HH aus. Dort läuft die weitere Hydratation um ca. 2 h verzögert ab. Die dormante Phase zeichnet sich bei den restlichen Zementen mit Z-ST Anhydrit oder Gips durch eine etwas geringere Wärmeentwicklung aus und dauert etwas länger gegenüber den aluminatreichen Zementen (K_2SO_4 mitgebrannt).

7.1.2 Einfluss der Klinkerphasengehalte bei gleichem Zement-Sulfatträger auf die Zementhydratation

Die Hydratationswärme beträgt für den aluminatfreien Zement nur ca. 60 % der Enthalpie der aluminatreichen Zemente, da hier keine mit starker Wärmetönung verbundenen Reaktionen des Aluminats oder Ferrats stattfinden können.

Auf die integrale Wärme der Zementhydratation nach 72 Stunden nimmt der Zusatz von Kaliumsulfat keinen nennenswerten Einfluss. Ebenso ist es unerheblich für den Endwert (nach 72 h) der Hydratationswärme, ob und wann das Kaliumsulfat während der Herstellung des Zementes eingebracht wird.

Jedoch werden durch Kaliumsulfat Unterschiede in der Kinetik hervorgerufen. Die Decelerationsphase des aluminatreichen Zementes ohne Kaliumsulfat weist eine stark ausgeprägte Schulter auf. Laut BENSTED ET AL. (1995) handelt es sich hierbei um die Umwandlung von Trisulfat zu Monosulfat bei Anwesenheit von Calciumaluminathydrat. Mittels Röntgendiffraktometrie konnte Ettringit bei allen Proben in dieser Zeitspanne (10-15 h) nachgewiesen werden, jedoch koinzidieren die Reflexe von Monosulfat und Trisulfat weitgehend, so dass keine zuverlässige Aussage von Seiten der röntgendiffraktometrischen Daten her getroffen werden können.

Die Schulter liegt mit zunehmender Verfügbarkeit von Sulfat näher zum Maximum der Hydratationswärme hin und fällt beim aluminatreichen Zement, dem das leichtlösliche Kaliumsulfat nachträglich zugefügt wurde, mit der Hauptwärmetönung zusammen, so dass keine Schulter zu erkennen ist.

7.1.3 Einfluss der Temperatur auf die Zementhydratation bei gleichem Zement-Sulfatträger

Die Temperaturerhöhung von 25 °C auf 40 °C erhöht, wie es von Seiten der Kinetik her zu erwarten war, bei allen vier Zementen die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird allgemein bei einer Temperaturerhöhung von 10 °C um das zwei bis dreifache erhöht. Bei 15 °C beträgt der Beschleunigungsfaktor 2.8-5.2.

Die Umwandlung des Ettringits in Monosulfat findet bei dem aluminatreichen Zement ohne Kaliumsulfat in einem sehr schmalen Zeitintervall statt. Eine komplette Umwandlung des bis zu diesem Zeitpunkt gebildeten Ettringits findet innerhalb weniger Minuten nach 5.5 h statt.

7.1.4 Einfluss der Porenbeton-Sulfatträger auf die Hydratation der Laborzemente bei gleichem Zement-Sulfatträger

Durch die Zugabe von 2.12 M.-% Sulfat in Form der PB-ST Ettringit und Kaliumsulfat wird die Hydratation der Zemente so extrem beeinflusst, dass bei den aluminatreichen Zementen der Zementeinfluss selbst untergeordnet wird. In diesen Fällen sind die Wärmeentwicklungen fast deckungsgleich. Im Folgenden werden die kalorimetrischen Untersuchungen nach den PB-ST aufgeschlüsselt. Die Zemente werden in der Diskussion in den Kategorien aluminatfrei

und aluminatreich zusammengefasst, da der Aluminatgehalt in erster Linie der ausschlaggebende Faktor für die Wärmeentwicklung ist.

7.1.4.1 Aluminatfreier Zement und Porenbeton-Sulfatträger

In der Literatur wird die Bildung von sulfathaltigen C-(S,s)-H-Phasen auf der Alit- und Belitoberfläche bei Zusatz von Alkalisulfaten beschrieben (JELENIC ET AL., 1971, JELENIC ET AL., 1980). Die Alit- und Belit-Hydratationen werden beschleunigt. Gleiches wurde auch bei Gips-Zusatz gefunden (MÉNÉTRIER, 1980). Diese Beobachtungen decken sich mit den Ergebnissen aus der vorliegenden Arbeit. Die leichter löslichen Sulfate Kaliumsulfat, Gips und Halbhydrat beschleunigen auch hier die Hydratation. Anhydrit verlangsamt jedoch die Hydratation, dies kann evt. darauf zurückzuführen sein, dass Anhydrit von den betrachteten Sulfaten die geringste Löslichkeit besitzt. Aufgrund der (Reaktions- bzw.) Lösungskinetik gegenüber leichtlöslichen Sulfate können morphologisch verschiedene Neubildungen entstehen, die einen dichteren C-(S,s)-H-Saum um die C₃S-Partikel bilden können.

Allerdings handelt es sich selbst bei diesem Modellzement + Sulfatträger um ein komplexes System. Es liegt bei allen Mischungen immer ein Grundanteil Sulfat im Zement vor, wobei eine der Zement-Sulfatträgerkomponente leicht lösliches Halbhydrat ist. Bei einer Wassermenge von 2.5 g (bei den kalorimetrischen Untersuchungen) sind lediglich 0.005 g Gips löslich. Es wird hier von Gips als Calciumsulfat ausgegangen, da Gips das Hydratationsprodukt der Calciumsulfate Anhydrit und Halbhydrat ist. Bei der gegebenen Einwaage liegt der Sulfatgehalt immer über der Sättigungsgrenze.

Das Lösungsgleichgewicht



wird durch die Konzentration der Ionen Ca²⁺ und SO₄²⁻ beeinflusst. Die Ca²⁺ bzw. SO₄²⁻ Ionenkonzentration wird durch weitere (Gleichgewichts-) Reaktionen beeinflusst. Calcium wird ebenso in Portlandit eingebaut. Sulfate werden durch die zusätzlich eingebrachten PB-ST hinzugefügt. Kaliumsulfat in diesem Vergleich ist die Substanz mit dem höchsten Löslichkeitsprodukt.

Der endotherme Effekt zu Anfang ist auf die Energie zurückzuführen, die notwendig ist, Kaliumsulfat in Lösung zu bringen (Gitterenergie). Aus den Ionen Ca²⁺, K⁺ und SO₄²⁻ bildet sich ebenso Syngenit. Diese Komponente ist laut STARK ET AL. (2001a+b) gegenüber den CSH-Neubildungen grob kristallin. Daher wird hierdurch die Oberfläche der Klinkerpartikel

nicht durch die Zugabe von Kaliumsulfat mit hydratationshemmenden Schichten überzogen, wie dies beispielsweise durch Ettringitbildung verursacht wird.

7.1.4.2 Aluminatreiche Zemente und Porenbeton-Sulfatträger

Der Unterschied zwischen den Versuchen mit den Zementen ohne PB-ST liegt hier besonders darin, dass das C_3A/SO_3 -Verhältnis ca. 1:6.5 beträgt. Es wird bei den aluminatreichen Zementen Ettringit gebildet, der nicht in Monosulfat umgewandelt wird. Deswegen taucht bei keiner der Mischung ein zweites Maximum oder eine Schulter im Verlauf der Wärmeentwicklung während der Decelerationsphase auf.

Der aluminatreiche Zement, bei dem Kaliumsulfat mitgebrannt wurde, ist reaktiver, wie bereits unter 7.1.1.3 diskutiert. Dies spiegelt sich auch in der Wechselwirkung gegenüber den PB-ST wieder. Bei gleichem PB-ST ist dieser Zement bei unter den aluminatreichen Zementen immer derjenige mit der schnellsten Wärmefreisetzung. Bei Zusatz der leichtlöslichen PB-ST Kaliumsulfat und Halbhydrat ist die erhöhte Reaktivität besonders deutlich.

Der Unterschied zwischen dem aluminatreichen Zement ohne K_2SO_4 (bzw. K_2O) und demjenigen, dem Kaliumsulfat nachträglich hinzugefügt worden ist, liegt darin, dass der Initial-Peak beim zweiten immer etwas niedriger liegt. Dies liegt wie oben beschrieben, am endothermen Lösungsprozess des Kaliumsulfats liegt. Zur Übersicht sind die Wärmeraten des Initial-Peaks der aluminatreichen Zemente in Tabelle 42 wiedergegeben. Ettringit wurde aufgrund der völlig abweichenden Reaktivität nicht aufgeführt.

Tabelle 42: Wärmeraten des Initial-Peaks der aluminatreichen Zemente in Abhängigkeit von den PB-ST in J/(g·h)

Zement Z-ST:AH/HH	Porenbeton-Sulfatträger				
	Kaliumsulfat	Halbhydrat	Gips	Anhydrit	ohne
aluminatreich	-8	18	13	14	13
aluminatreich K_2SO_4 mitgebrannt	-7	20	18	20	14
aluminatreich K_2SO_4 hinzugefügt	-10	10	8	10	10

7.1.4.3 Porenbeton-Sulfatträger Einflüsse auf die Zemente (nach Sulfatträger aufgeschlüsselt)

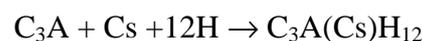
Ettringit, synthetisch (CASULProtect®)

Der Zusatz des Ettringits hat eine extreme Wärmeentwicklung zur Folge. Hierbei ist zu beachten, dass die Oberfläche des zugesetzten Trisulfats große Mengen Wasser adsorbieren kann, das an anderer Stelle nicht zur Hydratation beiträgt. Diese Verringerung des Wasser/Feststoff-Verhältnisses führt zu einer etwas schnelleren Wärmeentwicklung. Unter einem W/Z-Wert von 0.35 ist eine vollständige Hydratation des Zements nicht unbedingt gegeben (KNÖFEL UND HENNING 2002). Da bei diesen Versuchen ein beachtlicher (nicht reaktiver) Anteil Sand den Feststoff ausmacht, ist jedoch immer ausreichend Wasser zur Hydratation vorhanden.

Die starke Wärmeentwicklung ist vermutlich durch CASUL selbst verursacht worden. Mittels Röntgendiffraktometrie konnte Gips als Nebenbestandteil nachgewiesen werden. Vermutlich ist ebenso nicht der gesamte Aluminium-Anteil als Ettringit gebunden und ein Teil des Kristallwassers ausgetrieben worden, so dass hier eine nachträgliche Reaktion stattfindet.

Die Intensität dieser Reaktion hängt von dem mineralogischen Phasenbestand des Zementklinkers ab. Bei dem aluminatfreien Zement beträgt die Wärmerate in der Initialphase 20 J/(g·h) bei den aluminatreichen Zementen dagegen bis zu 60 J/(g·h). Dies ist noch nicht in der Literatur dokumentiert worden. An sich ist die Löslichkeit von Ettringit so gering, dass die Bildung an der Oberfläche der Aluminatpartikel stattfindet. Ein Kristallisationskeim ist nicht notwendig. Doch hier scheint Ettringit Promoter für eine Reaktion zu sein. Dies kann einerseits die Ettringitbildung unter Reaktion des Zement-Aluminats sein, andererseits kann der zugegebene Ettringit in Monosulfat umgewandelt werden. Letzteres wiederum könnte an der Ettringitoberfläche auf Grund der artverwandten Morphologie besonders gut ablaufen.

Die Enthalpien der Reaktionen



betragen 540 bzw. 1340 J/g_(Aluminat) (s. S. 16, Tabelle 4). Folglich wird durch die Umwandlung des Ettringits zu Monosulfat ca. 172 J/g_(Ettringit) freigesetzt. Durch das Hinzufügen von 9.2 M.-% Ettringit (=2.64 M.-% Sulfat) kann sich die Hydratationsenthalpie der gesamten Mischung rein rechnerisch um 15.8 J/g erhöhen.

Bei der Herstellung von CASULProtect® muss das Produkt getrocknet werden. Hierbei kann ein Teil des Ettringit-Kristallwassers abgegeben worden sein, welches direkt nach Wasserzugabe wieder (unter Freisetzung von Wärme) eingelagert wird.

Da der Effekt durch CASUL wesentlich stärker ist, kann davon ausgegangen werden, dass nicht hydratisiertes C₃A im CASULProtect® enthalten ist.

Kaliumsulfat, synthetisch

Der negative Initial-Peak (Abbildungen 31-34) ist auf die aufzubringende Lösungswärme des Kaliumsulfats zurückzuführen, der teilweise durch die Reaktionswärme des Zementes kompensiert wird.

Die Konzentration des leichtlöslichen Kaliumsulfats ist in der Lösungsphase am höchsten. Dadurch werden Einflüsse durch den Klinkerphasengehalt zurückgedrängt. Die Accelerationsphase ist bei allen Zementen annähernd gleich. Die aluminatreichen Zemente entwickeln jedoch in der Decelerationsphase über einen längeren Zeitraum Wärme. Die Sulfatkonzentration ist bei dieser Versuchsreihe am höchsten, wodurch eine gleichmäßige Hydratation während der Ruhephase und Haupthydratationsphase abläuft (siehe WALK-LAUFFER ET. AL. 2002a), d. h. die Wärmeentwicklung bleibt über einen relativ langen Zeitraum konstant.

Halbhydrat, synthetisch

Der exotherme Effekt im Anschluss an die Initialphase, der durch den PB-ST Halbhydrat hervorgerufen wird, ist auf dessen Umwandlung in Gips zurückzuführen. Jedoch ist Halbhydrat abgesehen vom Kaliumsulfat der Sulfatträger mit der größten Löslichkeit. Beim aluminatreichen Zement (ohne Kaliumsulfat-Zusatz) macht sich dies besonders in der Initial-Phase durch eine gegenüber der Probe ohne PB-ST stärkeren Wärmeentwicklung bemerkbar.

Gips, synthetisch

Die verzögernde Wirkung durch den Zusatz des synthetischen Gipses liegt zwischen der des Halbhydrates und der Anhydrite, was auf die Löslichkeit der genannten Sulfate zurückzuführen ist.

Anhydrit, synthetisch und Sekundärprodukt

Die beiden eingesetzten Anhydrite wirken bei allen untersuchten Zement annähernd gleich. In der Regel verzögert Anhydrit die Zementhydratation.

7.1.5 Einfluss der Porenbeton-Sulfatträger auf die Kalklöschreaktion der Laborbranntkalle

Beim weich gebrannten Kalk wirken fast alle Sulfatträger gleich stark bremsend auf die Löschreaktion. Durch die hohe Reaktivität des Branntkalks wird sehr schnell viel Portlandit gebildet.

Erfahrungen der YTONG-Praxis zeigen, dass das Volumen des durch Kalklöschung erhaltenen Portlandits wesentlich höher ist, wenn statt einem hart gebrannten ein weich gebrannter Kalk eingesetzt wird. Dadurch erhöht sich die Portlandit-Oberfläche enorm. Ebenso ist zuvor die Oberfläche des CaO größer, da der weich gebrannte Kalk poröser ist.

Mehr Sulfat ist also notwendig, um durch Gipsbildung auf der gesamten Oberfläche der Branntkalkpartikel eine reaktionshemmende Schicht zu bilden. Bei dem weich gebrannten Kalk ist die Lösung direkt mit Ca^{2+} und OH^- -Ionen gesättigt. Sekundärer Gips wird schon dann ausfallen, bevor Sulfat zur Branntkalkoberfläche gelangt. Ausnahme ist das leicht lösliche Kaliumsulfat, durch welches das Sulfat direkt in Lösung geht und sich somit auch schon in der Nähe der CaO Partikel befindet. Dort kann die sekundäre Gipsbildung den weiteren Kalklöschprozess behindern kann. Ebenso wird durch das Kaliumsulfat der pH-Wert erhöht, so dass das Lösungsgleichgewicht



auf die Feststoffseite verschoben wird. Ebenso stark ist der Einfluss bei dem hart gebrannten Kalk. Hier läuft der Kalklöschprozess jedoch langsamer ab, und Halbhydrat und Gips wirken zusätzlich stärker verzögernd als beim Weichbrannt.

Der Ettringit (CASULProtect®) wirkt ähnlich wie Anhydrit. Da hier nicht die starke Wärmeentwicklung wie bei den Zementen beobachtet wurde, scheint es, dass dieses Produkt besonders im Verbund mit Aluminat diese Reaktivität zeigt, da dann stark exotherme Umwandlungsprozesse Aluminat-Ettringit-Monosulfat stattfinden können. Die Wärmefreisetzung ist bei den Kalken lediglich geringfügig erhöht (s. 7.1.4.3), da gegenüber den Zementen der thermische Effekt durch CASULProtect® relativ gering ist.

7.1.6 Einfluss der Variation eines Bindemittels auf die Hydratation einer Beispiel-Porenbetonmischungen

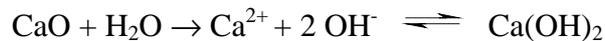
7.1.6.1 Einfluss des Zementes auf die Wärmeentwicklung einer Beispielmischung

Wie in vorangegangenen Arbeiten (WALK ET AL. 1999a+b und 2000) hat sich auch in der Versuchsreihe (6.1.6.1), in welcher der Zement in der Mischung Zement-Branntkalk-Sulfatträger-Sand variiert wurde, wieder gezeigt, dass die Hydratation des Zementes die des

Brantkalks sehr stark mit bestimmt. Diese Beeinflussungen können (theoretisch) durch verschiedene Prozesse hervorgerufen werden:

1. Veränderung der Konzentrationsverhältnisse in der Lösung

Bei dem hohen Wasser/Feststoff-Verhältnis (0.5) wird davon ausgegangen, dass die Reaktion von CaO zu Ca(OH)₂ über die Lösungsphase abläuft (GUNDLACH 1973). Während der Hydratation von Zement ändern sich die Konzentrationsverhältnisse ständig. Bei der Hydratation werden auch die Ionen Ca²⁺ und OH⁻ freigesetzt, welche auch bei der Kalklöschreaktion entstehen. Dies führt zu einer Verschiebung der Gleichgewichte



Es wird das erste Gleichgewicht des Löschvorgangs in Richtung Edukt (also Brantkalk) verschoben. Die Lösung ist jedoch innerhalb kürzester Zeit im gesättigten Zustand. Eine weitere Hydratation von Brantkalk und der Klinkerphasen Alit und Belit führen zu einer Übersättigung der Lösung, der wiederum weitere Fällung von Portlandit folgt. Gegen diesen Konzentrationsdruck reagiert nun nicht der Brantkalk allein sondern steht zusätzlich in Konkurrenz mit dem Zement.

Durch Alkalien (hier v. a. Kalium) im Zement wird der pH-Wert, also die OH⁻-Ionenkonzentration, erhöht, was in obigem Gleichgewicht ebenso eine Verschiebung in Richtung CaO wirkt. Wenn Alkalien mit gebrannt worden sind, wie es bei einem Klinker der Fall war, so liegen sie einerseits als Alkalisulfate vor, jedoch andererseits als Oxid (K₂O) oder sie werden in Klinkerphasen eingebaut. K₂O ist sehr reaktiv und bildet sofort KOH:



Ebenso entsteht KOH wenn der Klinker im Lauf der Hydratation Kalium aus der Klinkermatrix freigibt.

Kaliumsulfat setzt nur in dem Maß KOH frei, wie es über das Gleichgewicht



bzw.



vorgegeben wird, wobei in Folge des Ca(OH)₂ Angebots Reaktion a) vorrangig abläuft.

Daneben kann ebenfalls Syngenit gebildet werden:

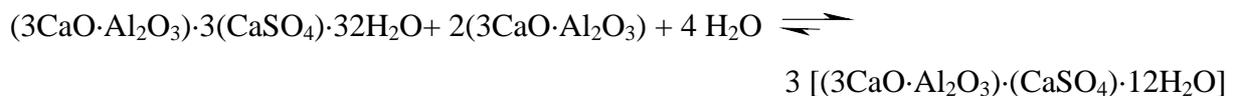


welches nach STARK ET. AL. (2001a+b) in der ersten Phase der Zementhydratation gebildet wird.

In Anwesenheit von Aluminat (bzw. Ferrat) wird schwer löslicher Ettringit gebildet:



Im Gegensatz zu den reinen Zementen ist das C₃A/SO₃-Verhältnis durch die Zugabe des PB-ST nicht 1.4:1 sondern ca. 1:6.5! Es steht also doppelt so viel Sulfat in der Mischung zur Verfügung, wie zur vollständigen Reaktion des Aluminats zum Ettringit benötigt wird. Nach CLARK UND BROWN (1999 und 2000) erfolgt unter diesen Umständen keine Konversion zum Monosulfat, unabhängig von der OH⁻ Ionenkonzentration der Porenlösung:



So wurde in den Kalorimeter-Diagrammen keine Schulter festgestellt, die auf eine solche Umwandlung hinweist. Nach STARK ET. AL. (2001a+b) wandelt sich jedoch nur ein geringer Teil Ettringit in Monosulfat um. Der exotherme Effekt kann ebenso durch eine weitere Ettringitbildung hervorgerufen worden sein. Das restliche Sulfat reagiert mit anderen Ionen wie zuvor beschrieben.

Es laufen eine Reihe von Lösungs- und Fällungsreaktionen ab. Dadurch, dass diese Reaktionen sich gegenseitig beeinflussen und zusätzlich die Temperatur eine Rolle spielt (in der Porenbetonindustrie vor dem Autoklavieren zwischen 20°C-90°C), wird das System sehr kompliziert. Um dieses System hinreichend genau beschreiben zu können, müssen weitere Untersuchungen mit Schwerpunkt auf die Konzentrationsverhältnisse der Lösungsphase durchgeführt werden.

2. Bildung von reaktionshemmenden Schichten

Es ist bekannt (siehe 2.2.1), dass sich in der Initialphase während der Zementhydratation um die Klinkerpartikel dichte Hydrate bilden, die eine weitere Reaktion verlangsamen. Für Aluminat wird als Hydratphase v. a. Ettringit genannt.

Die kalorimetrischen Untersuchungen deuten darauf hin, dass sich ebenfalls Hydratschichten um die CaO-Partikel herum bilden. Wird Branntkalk mit reinem Wasser gelöscht, so bildet sich grobporiges Calciumhydroxid (Portlandit) um den nicht gelöschten Kalk. Portlandit bildet große tafelige Kristalle, die jedoch nicht derart dicht sein können, wie z. B. der feine „Ettringitrasen“ um C₃A herum.

Bei einem Sulfat-Zusatz kommt es auf dessen Löslichkeit an. An der CaO-Oberfläche ist die Ca²⁺-Ionenkonzentration relativ hoch, so dass es mit dem Sulfat zu einer sekundären

Gipsbildung kommt, die die weitere Hydratation behindert. Jedoch sind Gipsnadeln i. d. R. feiner als Portlandit-Tafeln, aber noch einiges gröber als die Ettringitkristallite zu Beginn der Hydratation. Die Löslichkeit des Calciumhydroxids ist nach D'ANS UND EICK (1953) zumindest bei 20°C in Gegenwart von Sulfat (19.7 mmol/l) nur etwas geringer als ohne (20.7 mmol/l).

Jedoch gerade an der CaO Oberfläche ist die Konzentration der Ca^{2+} und OH^- -Ionen sehr hoch, sodass sich hier ebenso mit Aluminationen Calciumaluminathydrate, bzw. Calciumsulfoaluminathydrate bilden können.

In wässriger aluminathaltiger Lösung beobachten XU ET AL. (1997) dass die Hydratation von CaO verzögert wird. Es bilden sich unter 50°C schlecht kristalline Aluminathydrate der Form $\text{C}_3\text{AH}_{(8-12)}$ und über 50°C kristallines C_3AH_6 . Durch Rühren werden die Hydrate zerschlagen, so dass eine annähernd nicht behinderte Hydratation des Branntkalks abläuft.

Zu den Calciumsulfoaluminathydraten gehören Ettringit oder auch Monosulfat. Diese können die Porenräume zwischen den Anfangs gebildeten Portlanditkristallen schließen und somit die weitere Reaktion effektiv behindern.

Im Fall eines „reaktiven“ Zementes, wie der aluminatreiche Zement, dem K_2SO_4 zugebrannt wurde, wird relativ schnell Aluminat aus dem Klinker freigesetzt. Der zuvor beschriebene Effekt, wie er auch beobachtet worden ist, tritt deutlicher zu Tage.

Kombination aus 1. und 2. Hypothese

Es ist anzunehmen, dass die Prozesse in Wirklichkeit komplizierter ablaufen. Doch erscheint es sinnvoll, dass beide Theorien kombiniert einen Einblick in diese Abläufe geben können. Denn Theorie 1 geht auf die Variablen Konzentrationsverhältnisse (z. B. K^+ und SO_4^{2-}) ein, durch diese wird jedoch auch die Morphologie der Neubildungen (z. B. Ettringit) beeinflusst, welche letztendlich nach Theorie 2 auch den Kalklöschprozess steuert.

Daher müsste an dieser Stelle eine weitere Untersuchung dieser Phänomene (wie Korrelation der Löschgeschwindigkeit mit der Morphologie der Neubildungen) vorgenommen werden.

7.1.6.2 Einfluss des Branntkalks auf die Wärmeentwicklung einer Beispielmischung

Zusammen mit Branntkalk reagiert der Zement schneller als ohne. STEPHAN (1999) fand, dass Alit bei höherem Freikalkgehalt schneller hydratisiert. Ebenso sollte dies für Belit gelten. Im Gegensatz dazu reagiert Aluminat mit Portlandit



und bildet eine die Reaktionsgeschwindigkeit erniedrigende Schicht. Besonders effektiv soll dies im Zusammenhang mit Sulfat ablaufen. Diese Messungen wurden von COLLEPARDI ET AL. (1978) bei oder unter 25 °C durchgeführt. Hier sollte überprüft werden, wie die Wärmeentwicklung von Aluminat verändert wird wenn CaO statt Ca(OH)₂ zu gefügt wird.

Der Initial-Peak wird nicht nur durch die Reaktivität des Zementes sondern vor allem auch durch die des Branntkalks beeinflusst. Die Hydratationsdauer der Beispielmischung wird durch die Härte (Länge und Temperatur) des Kalkbrandes bestimmt.

7.2 Sulfateinfluss auf die Reaktionen während der hydrothermalen Härtung

7.2.1 Kontinuierliche Neutronenbeugungsexperimente (ILL)

Die ILL-Versuche sind aufgrund ihrer speziellen Versuchsparameter

- D₂O als „Wasser“
- Nicht porosiertes Gefüge
- Härtung in der Dampfphase
- Si/Al-Verhältnis

nicht direkt mit Ergebnissen anderer Autoren vergleichbar. Mit D₂O laufen die Reaktionen langsamer ab, als mit H₂O. Bei der Untersuchung der C₃S-Hydratation bestimmten CLARK UND BARNES (1995) die Reaktionsgeschwindigkeit mit Hilfe verschiedener Methoden. Dabei beträgt die Reaktionsgeschwindigkeit mit D₂O ein sechzigstel der Reaktionsgeschwindigkeit mit H₂O (siehe Tabelle 43).

Tabelle 43: Reaktionskonstanten von C₃S unter Verwendung der Knudsen-Gleichung 1. Ordnung (KNUDSEN 1984)

Methode	Art des Wassers	Reaktionskonstante (sec ⁻¹)
XRD	H ₂ O	-0.0008(3)
Neutronendiffraktometrie	D ₂ O	-0.0000119(7)
Energiedispersive Pulverdiffraktometrie	H ₂ O	-0.00073(1)

In den Unterkapiteln von 7.2.1 werden die Calciumsilicathydrate, die bei den ILL-Experimenten entstehen, zum besseren Verständnis *CSH* genannt, obwohl diese aufgrund des Einsatzes von D₂O *CSD* (mit D für D₂O) genannt werden müssten. Das selbe gilt für alle weiteren Hydrate (z. B. CAH). „D“ ist eine in der Oxidschreibweise nicht gebräuchlich Abkürzung.

7.2.1.1 Reaktionsmechanismus

Mit der angewendeten Auswertungsmethode zur Bestimmung des Reaktionsmechanismus wurden selten die theoretischen Avrami-Exponenten 1 (für lösungskontrollierte Reaktionen) bzw. 2 (für diffusionskontrollierte Reaktionen) gefunden. Allerdings deuten die Ergebnisse von der Größenordnung her auf den einen ($n < 1$) oder anderen Prozess ($n > 2$) hin. Diese Ergebnisse sind kritisch zu betrachten, so dass den Absolutwerten keine große Bedeutung beigemessen werden sollte. Es wird daher an dieser Stelle auf eine vertiefte Diskussion bezüglich der Avrami-Exponenten verzichtet. Die Ergebnisse für die Übergangszeiten werden im folgendem Kapitel 7.2.1.2 behandelt.

7.2.1.2 Auswertung des 0.308 nm –Tobermorit-Reflexes

Bei der Auftragung der Zeit des Erscheinens des 0.308 nm-Reflexes von Tobermorit gegen den Übergangzeitpunkt zwischen den beiden Abschnitten mit unterschiedlichen Reaktionskontrollen ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Die Regression bildet eine Gerade mit der Steigung = 1 (min/min) und dem y-Achsenabschnitt 19 min (Abbildung 80). Die Tobermorit-Bildung scheint also direkt bzw. unmittelbar nach Veränderung des Reaktionsmechanismus einzusetzen. Der Offset 19 min kann auf die Empfindlichkeit bzw. die Durchführungsweise der Neutronenbeugung zurückgeführt werden. Denkbar ist, dass Tobermorit bereits zum Zeitpunkt $t_{\text{Übergang } n1 \Rightarrow n2}$ entsteht, jedoch bis dahin noch nicht detektiert worden ist. Außerdem wurde der Zeitpunkt $t_{\text{Erscheinen des 3.08 nm Reflexes}}$ visuell bestimmt und ist daher ebenso mit einem Fehler (schätzungsweise ± 10 min) behaftet.

Beim Kaliumsulfat-Versuch entstand zwar kein Tobermorit, es wurde jedoch ein Übergang zwischen verschiedenen Reaktionsmechanismen mit $t_{\text{Übergang } n1 \Rightarrow n2} = 13$ min festgestellt. Demnach müsste ebenso nach ca. 32 min Tobermorit entstehen. Jedoch sind zu diesem Zeitpunkt nur 55 % des Portlandits umgewandelt. Es bilden sich statt dessen calciumreiche CSH-Phasen. Bei den anderen Versuchen sind zum Zeitpunkt $t_{\text{Übergang } n1 \Rightarrow n2}$ mindestens 80 % des Portlandits verbraucht, die Umwandlung calciumreicher CSH-Phasen in calciumärmere beginnt.

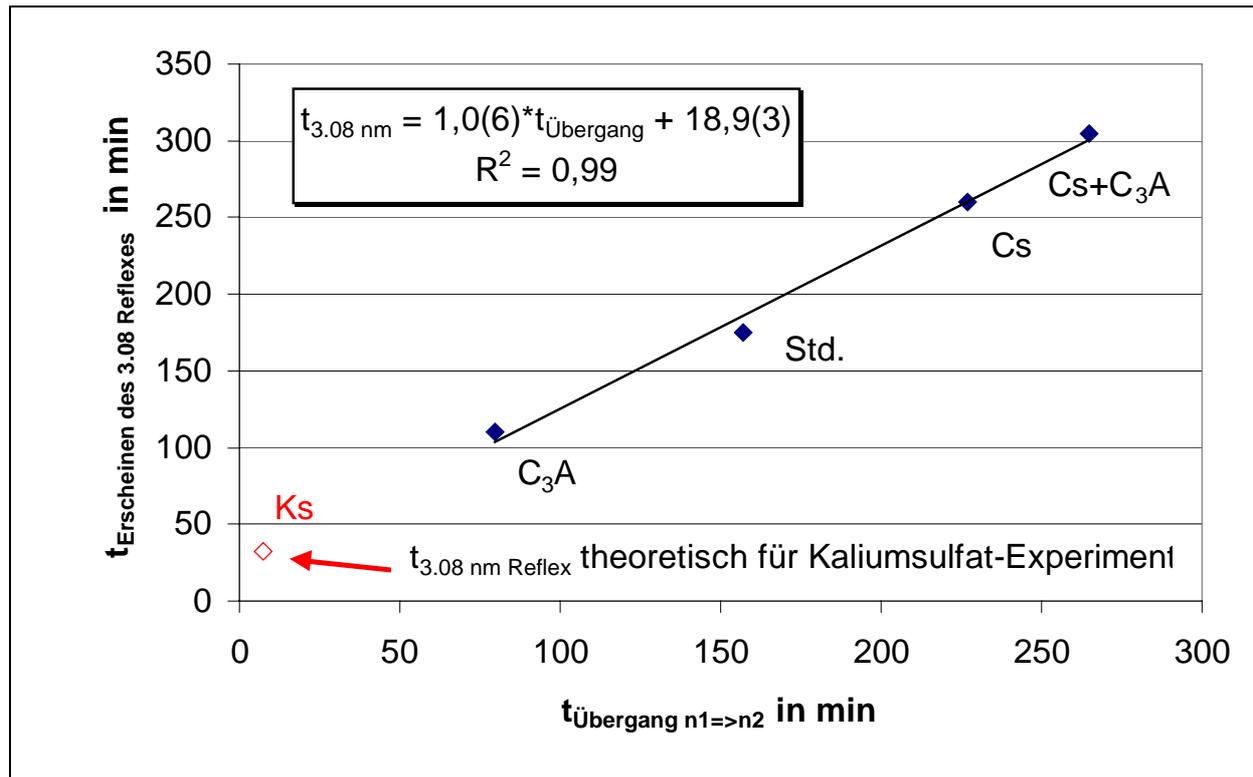


Abbildung 80: Lineare Regression der Abhängigkeit des Zeitpunkts des ersten Tobermoritnachweises von der jeweiligen Übergangszeit (mit $\alpha_{\text{ges.}} = \alpha_{\text{Quarz}} \cdot \alpha_{\text{Portlandit}}$) der jeweiligen Versuchsreihe

7.2.1.3 Phasenzusammensetzung während der hydrothermalen Härtung

Die Zuordnung der Reflexe ausgenommen Portlandit, Quarz und 1.13 nm-Tobermorit ist relativ schwierig. Die Reflexlagen sind durch die Erhöhung der Temperatur (190 °C) verschoben. Zum Teil können aufgrund der Zusammensetzung der Ausgangsmischung Zuordnungen erfolgen.

Die CAH- und CA₂H-Phasen erzeugen wenige Reflexe, die aufgrund der Intensität in den Neutronenspektren sichtbar werden. Die anfangs gebildeten CSH-Phasen besitzen keine weitreichenden kristallinen Strukturen, so dass ihre Reflexe schwach und breit sind. Außerdem koinzidieren einige CSH-Phasen mit dem [101]-Portlandit-Reflex ($d = 0.26 \text{ nm}$). Bei der Standard-Probe gibt es einen kontinuierlichen Verlauf der Reflexlage von 0.26 nm nach 0.31 nm. Die Veränderung der Reflexlage beginnt, nachdem fast der gesamte Portlandit verbraucht worden ist. Ein möglicher Reaktionsmechanismus für diese Phase der hydrothermalen Härtung und der Einfluss von Sulfat darauf könnte wie folgt beschrieben werden:

Portlandit und Quarz reagieren lösungskontrolliert zu calciumreichen CSH-Phasen. Erst wenn die Calciumionenkonzentration niedrig genug ist, kann sich aus den „amorphen“ CSH-Phasen Tobermorit bilden. Dieser Umkristallisationsprozess könnte über die Lösungsphase verlaufen. Einen Hinweis hierauf gibt die Anhydrit-Probe. Nach Bildung der CSH-Phasen und Verbrauch des Portlandits tritt eine „Reaktionspause“ ein, die vergleichbar mit der Induktionsphase während der Zementhydratation ist. Dieses Verhalten scheint durch Anwesenheit von Anhydrit bedingt zu sein. Das in Lösung gehen der Calciumionen aus den CSH-Phasen wird zunächst durch das Sulfat behindert. Nach der Bildung erster Tobermoritkeime schreitet die Tobermorit-Bildung fort. Die Reaktionspause tritt ebenso bei der anderen Anhydrit-Probe (C_3A+Cs) auf (s. u.).

In diesem Zusammenhang ist zu beachten, dass die CSH-Löslichkeit sehr gering ist. Daher ist die Wahrscheinlichkeit, dass primär gebildete CSH-Phasen sukzessiv in Lösung gehen, um rekristallisieren zu können, gering. Dieser Lösungsprozess kann jedoch notwendig sein, um erste Tobermorit-Kristallkeime zu bilden, an denen die weitere Strukturumwandlung der CSH-Phasen in Tobermorit geschehen kann.

Die Proben mit C_3A enthalten weniger Portlandit, da C_3A während der Hydratation Portlandit bindet. Der in geringen Mengen vorhandene Portlandit wird schnell verbraucht. Neben CAH-Phasen bilden sich mengenmäßig wenig CSH-Phasen, die aufgrund des geringen Portlanditvorrats calciumärmer sind als die bei der Standard-Probe. Calciumaluminathydrate wie z. B. C_4AH_{13} bilden große Kristallite. Sie können bei der Zementhydratation zum vorzeitigen Ansteifen führen. Diese CAH-Phasen umschließen die C_3A - und Portlanditpartikel aufgrund ihrer Form und Größe nicht, was ebenfalls eine schnelle Hydratation begünstigt.

Bei dem Reflex, der seine Lage während der hydrothermalen Härtung verändert, könnte es sich zu Beginn um einen Hydrogrossular/Grossular-Mischkristall handeln, der nach und nach in Hydrogrossular umgewandelt wird (siehe HUBER ET AL., 2000).

Tobermorit wird durch den Einbau von Aluminium stabilisiert. Zusätzlich wird dadurch das Kristallwachstum und der Kristallinitätsgrad erhöht.

Durch den Zusatz von Sulfat (Probe C_3A+Cs) bildet sich schon im Vorfeld Ettringit, welcher C_3A -Partikel und Portlandit umschließen kann und so deren weitere Reaktion behindert. Diese „Passivierung“ erklärt, dass noch sehr viel Portlandit bei Erreichen der Härtetemperatur ($190^{\circ}C$) vorhanden ist und im weiteren Verlauf nur langsam abgebaut wird. Nachdem der Portlandit verbraucht ist, tritt - ähnlich wie bei der Anhydrit-Probe (ohne C_3A) - eine

Reaktionspause ein. Scheinbar wirkt hier das Sulfat in gleicher Weise. Dies bedeutet allerdings, dass das Calciumaluminatsulfathydrat in sulfatärmere Calciumaluminatsulfathydrate umgewandelt worden ist und dabei Sulfat freigesetzt wurde. Die unterschiedlichen Reaktionsweisen der C_3A -Proben sind in Abbildung 81 schematisch dargestellt.

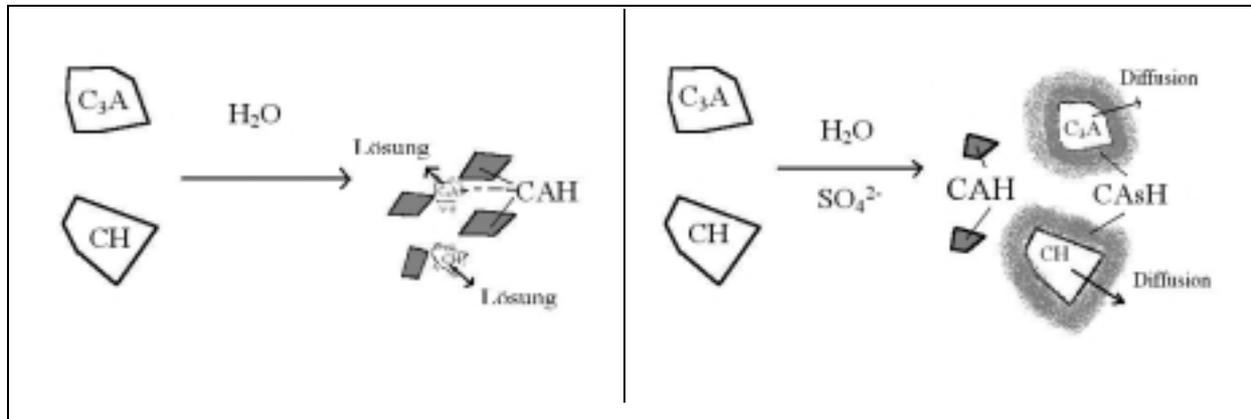
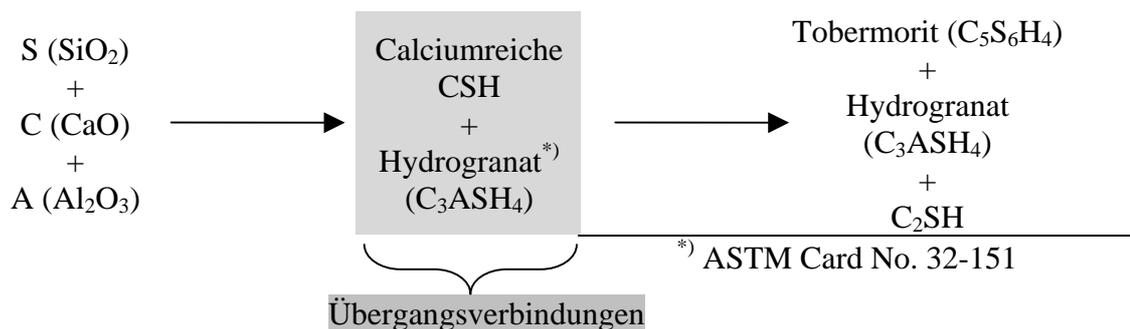
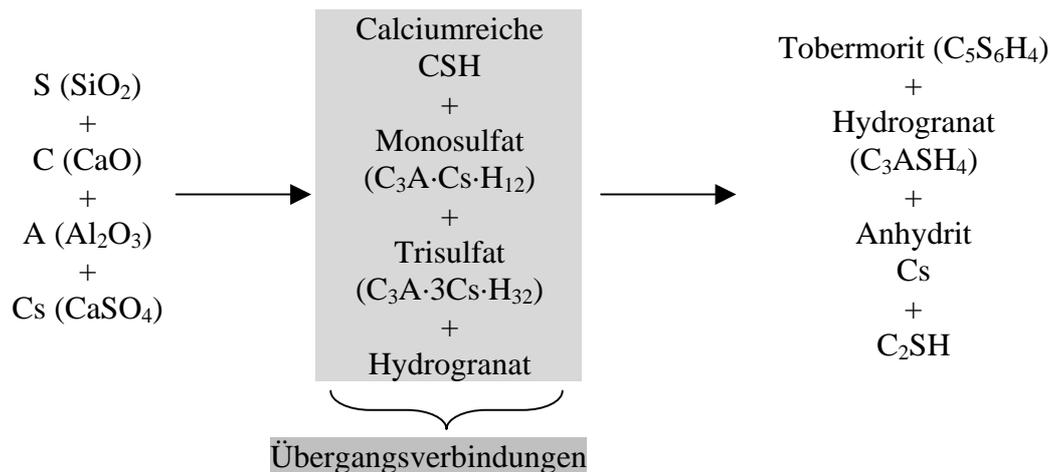


Abbildung 81: Schematische Darstellung der Neubildung aus C_3A und Portlandit (CH); links: ohne Sulfat; rechts: mit Sulfat

Die Calciumaluminatsulfathydrate konnten nicht als Ettringit identifiziert werden, da dessen charakteristische Reflexe fehlen. Es ist anzunehmen, dass die gebildeten Calciumaluminatsulfathydrate eine andere Struktur besitzen. AL-WAKEEL UND EL-KORASHY (1996) schlagen für die hydrothermale Reaktion folgende Reaktionswege vor:

1. Mischung $CaO-SiO_2-Al_2O_3$



2. Mischung $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4$ 

Der erste Reaktionsweg führt wie vorgeschlagen über calciumreiche CSH-Phasen und Hydrogranat (C_3ASH_4). Der Calciumgehalt der CSH-Phasen ist im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchen geringer, da die Calciumaluminathydrate unter Bindung von Portlandit vor der hydrothermalen Härtung gebildet worden sind. Sie können gelöstes SiO_2 unter Bildung von Hydrogranat aufnehmen. Teilweise bildet sich aus den Hydrogranaten aluminiumhaltiger Tobermorit.

Bei Anwesenheit von Sulfat konnte hier kein *Ettringit* nachgewiesen werden. In 7.1.1.3 wurde bereits darauf hingewiesen, dass es nicht nur eine Form des Ettringits gibt. Er kann mit verschiedenem Habitus, der von Parametern wie pH-Wert und Bildungstemperatur abhängt, und mit variabler Stöchiometrie auftreten. Deshalb sollte eher von *Calciumaluminatsulfathydrat* gesprochen werden. Als Produkt finden AL-WAKEEL UND EL-KORASHY (1996) neben Tobermorit, Hydrogranat und C_2SH Anhydrit. Dies stimmt mit den Versuchsreihen überein, die diskontinuierlich durchgeführt worden sind. Während der hydrothermalen Reaktion konnte keine kristalline Sulfatform (eindeutig, s. u.) nachgewiesen werden. Die Ausgangsstoffe von AL-WAKEEL UND EL-KORASHY waren jedoch andere als bei den hier zu besprechenden ILL-Experimenten (Tabelle 44).

Der Vergleich mit den diskontinuierlichen Versuchen zeigt jedoch folgendes:

In den Produkten der Proben mit Alu-Träger ($\text{TZ} + \text{Al}(\text{OH})_3$) und Anhydrit kann Ettringit - wie bei AL-WAKEEL UND EL-KORASHY - nachgewiesen werden, während die entsprechende ILL-Probe (C_3A) zu keinem Zeitpunkt mittels Neutronenbeugung bestimmbares Ettringit enthält. Daher ist zu vermuten, dass als „Übergangsverbindungen“ amorphe Calciumaluminatsulfathydrate vorliegen oder dass Sulfat zum überwiegenden Teil in der Lösungsphase enthalten ist.

Tabelle 44: Ausgangsstoffe der Versuchsreihen der vorliegenden Arbeit und von AL-WAKEEL UND EL-KORASHY (1996)

Ausgangsstoff	AL-WAKEEL& EL-KORASHY	ILL-Experimente	Diskontinuierliche Versuche
Wasser	H ₂ O	D ₂ O	H ₂ O
SiO ₂ -Quelle	Amorphes SiO ₂	Quarzsand (W12)	Quarzsand (W12)
Al ₂ O ₃ -Quelle	Kaolin	C ₃ A, bzw. C ₄ AH ₁₃	TZ + Al(OH) ₃
SO ₄ ²⁻ -Quelle	Gips	Anhydrit (II)	Anhydrit (II)

Kaliumsulfat beschleunigt die Reaktion von Quarz und Portlandit, welche jedoch im weiteren Verlauf stark verlangsamt wird. Da aufgrund des Gleichgewichts



KOH gebildet wird, wird das Lösungs-gleichgewicht von Portlandit



auf die Feststoffseite verschoben. Allerdings wird gleichzeitig durch die pH-Werterhöhung die Löslichkeit des Quarzes gesteigert. Die SiO₂-Lösungsgeschwindigkeit zu Anfang der hydrothermalen Härtung bestimmt die Geschwindigkeit der CSH-Phasenbildung. Dabei wird Ca²⁺ und OH⁻ aus der Lösung entfernt. Somit kann Portlandit erneut in Lösung gehen. Es bilden sich auf den Quarzpartikeln schnell wenig kristalline CSH-Phasen, die das weitere Lösen von Quarz behindern. Die Reaktionsgeschwindigkeitskontrolle schlägt dementsprechend schnell von Lösungs- in Diffusionskontrolle um. Durch die starke Abnahme der Lösungsgeschwindigkeit von Quarz nimmt die Geschwindigkeit der CSH-Phasenbildung ab. Dadurch wird aus dem Lösungs-gleichgewicht immer weniger Ca²⁺ und OH⁻ entfernt. Nun wirken sich auch Kalium und Sulfat zusätzlich auf das Lösungs-gleichgewicht aus, so dass der Portlanditverbrauch langsam abläuft. Für das Ausbleiben der Tobermorit-Bildung können folgende Gründe genannt werden:

- Aufgrund des schnellen CSH-Phasenwachstums ist deren vorgebildete kristalline Struktur wesentlich geringer ausgebildet als bei einem langsameren Wachstum. Die Umwandlung zu höher kristallinen Strukturen erfordert mehrere Schritte.
- Kalium wirkt negativ auf die Keimbildung der CSH-Phasen (STADE, 1989). Es bildet Bruchstellen in den Si-O-Si-Ketten der entstehenden CSH-Phasen, welche als Folge die Kristallinität des 1.13 nm-Tobermorits herabsetzen.

- Dadurch, dass Portlandit letztendlich langsam abgebaut wird, ist in der Lösungsphase die Calciumionen-Konzentration relativ hoch. Wird angenommen, dass die Umwandlung der zunächst gebildeten CSH-Phasen in Tobermorit über die Lösungsphase (s.o.) verläuft, so kann diese gerade wegen der (relativ hohen) Ca^{2+} -Konzentration nicht stattfinden.

Der Untergrund nimmt während der hydrothermalen Härtung stets ab. Die Intensität ist bei den Proben mit C_3A wesentlich geringer. Besonders hoch ist der Untergrund bei der Kaliumsulfat-Probe. Die gebildeten CSH-Phasen sind weniger kristallin als die Calciumaluminathydrate oder Calciumaluminatsulfathydrate. Bei den Proben mit C_3A treten folgende Reflexe (Tabelle 45) in Erscheinung, die – wie oben erwähnt – nicht eindeutig zuzuordnen sind, jedoch widerspiegeln, dass zumindest geordnete Strukturen gebildet wurden.

Tabelle 45: Zusätzliche Reflexlagen der ILL-Experimente mit C_3A

Ohne Anhydrit	Mit Anhydrit	Mögliche Substanz
0.268 nm => 0.273 nm Reflexlage ändert sich (s. o.)	-	Hydrogrossular ^{*)} ASTM: 04-0723
-	0.278 nm	?
-	0.280 nm erscheint nach 300 min	Bassanit ^{*)} ASTM: 33-0310
0.284 nm	-	?

^{*)} Hier stimmt der angegebene Reflex mit dem intensivsten der ASTM-Datei überein, alle weiteren Reflexe fehlen. Daher ist die getroffene Zuordnung sehr fraglich!

7.2.2 Diskontinuierliche Versuchsreihen analog zu den ILL-Experimenten

7.2.2.1 Gegenüberstellung der röntgendiffraktometrischen Ergebnisse beider Versuchsreihen

Kontinuierliche Neutronenbeugungsexperimente wurden mit nicht porierten Proben durchgeführt. Sie verhalten sich kinetisch anders als Porenbeton. Durch den Gebrauch von D_2O laufen die Reaktionen langsamer ab, was sich vor allem durch den langsameren Portlanditverbrauch bemerkbar macht. Grundsätzlich kann festgestellt werden, dass Tobermorit erst dann entstehen kann, wenn kaum noch Portlandit zur Verfügung steht (s. o.). Es kann jedoch vorkommen, dass $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Vergießung bestehen kann. Dieser Portlandit steht nicht zur Reaktion zur Verfügung.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied zwischen den Neutronenbeugungsexperimenten und den entsprechenden diskontinuierlichen Versuchen besteht darin, dass nicht nur die Mengenverhältnisse in den Proben, sondern auch der Phasenbestand unterschiedlich ist. Bei den kontinuierlichen Versuchen wurden außer Portlandit, Quarz, Hydrogrosular und Tobermorit keine weiteren Phasen ermittelt. Zumindest Anhydrit, falls dieser in kristalliner Form vorhanden war, hätte im Diffraktogramm ersichtlich sein müssen, was nicht der Fall war. Die Reflexintensität war zu gering bzw. „neutronenamorphe“ Substanzen wurden gebildet. Da Ettringit bei hohen Temperaturen thermodynamisch nicht stabil ist, ist es wahrscheinlich, dass sich dieser eher bei der Abkühlung bildet, ebenso wie (rekristallisierender) Anhydrit, der z. T. in die Luftporenräume hinein wächst (siehe Abbildung 82).

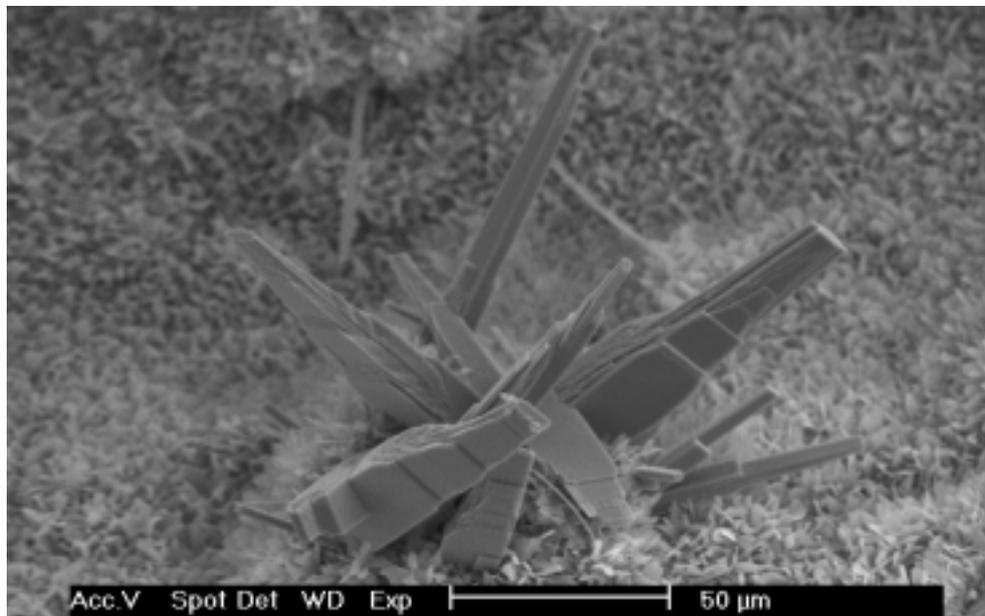


Abbildung 82: Anhydrit in einer Porenbeton-Luftpore

Diese Beobachtung widerspricht einer Studie (KULÍSEK, 1999), der zufolge der Hydratationsgrad von Anhydrit (II) nach hydrothormaler Behandlung (3 h bei 190 °C) in Suspension mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gleich Null ist.

7.2.2.2 Zusammenfassung charakteristischer Reaktionen in der Porenbetonproduktion

Auf der Grundlage von Literaturdaten (s. Kapitel 2) und eigener in dieser Arbeit diskutierten Ergebnisse, werden in diesem Kapitel möglichst viele signifikante Modellreaktionen (siehe Abbildung 83) zusammengestellt, welche den Porenbeton-Produktionsprozess in seiner Gesamtheit erfassen sollen. Das Blickfeld kann erweitert werden, in dem die Rohstoffe der Ausgangsmaterialien (z. B. Kalkstein für Branntkalk) und die für die Herstellung

angewendete Prozessführung berücksichtigt werden. Auf der Produktseite kann Porenbeton ebenso als „Zwischenprodukt“ angesehen werden, dass mit anderen Materialien (z. B. Dünnbettmörtel) oder Gasen (CO_2 , SO_3 , und NO_x aus der Luft) reagiert.

Als Ausgangspunkt in der Porenbetonproduktion dienen folgende Materialien:

- Bindemittel (Zement und Branntkalk)
- Sand
- Aluminiumpulver
- Sulfatträger
- Wasser

Aufgrund der Prozessführung werden Kondensatwasser (aus dem Autoklav) und Rückgut (Verschnitt vom Sägen grünfesten Materials) eingesetzt. Durch die Rohstoffe wird die chemische Zusammensetzung des Produkts festgelegt, welche wiederum während der Produktion die mineralogische Phasenentwicklung neben Parametern wie Druck (Temperatur) und Dauer der hydrothermalen Härtung bestimmt. Die Bedingungen während des Treibprozesses (Temperaturentwicklung der Gießung, Standzeit vom Mischen bis hin zum Autoklavieren) haben sicherlich auch einen Einfluss. Dieser ist jedoch gegenüber den erhöhten Temperaturen im Autoklav relativ gering.

Die chemisch-mineralogische Zusammensetzung der Ausgangsmischung und deren Reaktionen während des gesamten Produktionsprozesses werden im Folgenden auf charakteristische Bestandteile reduziert.

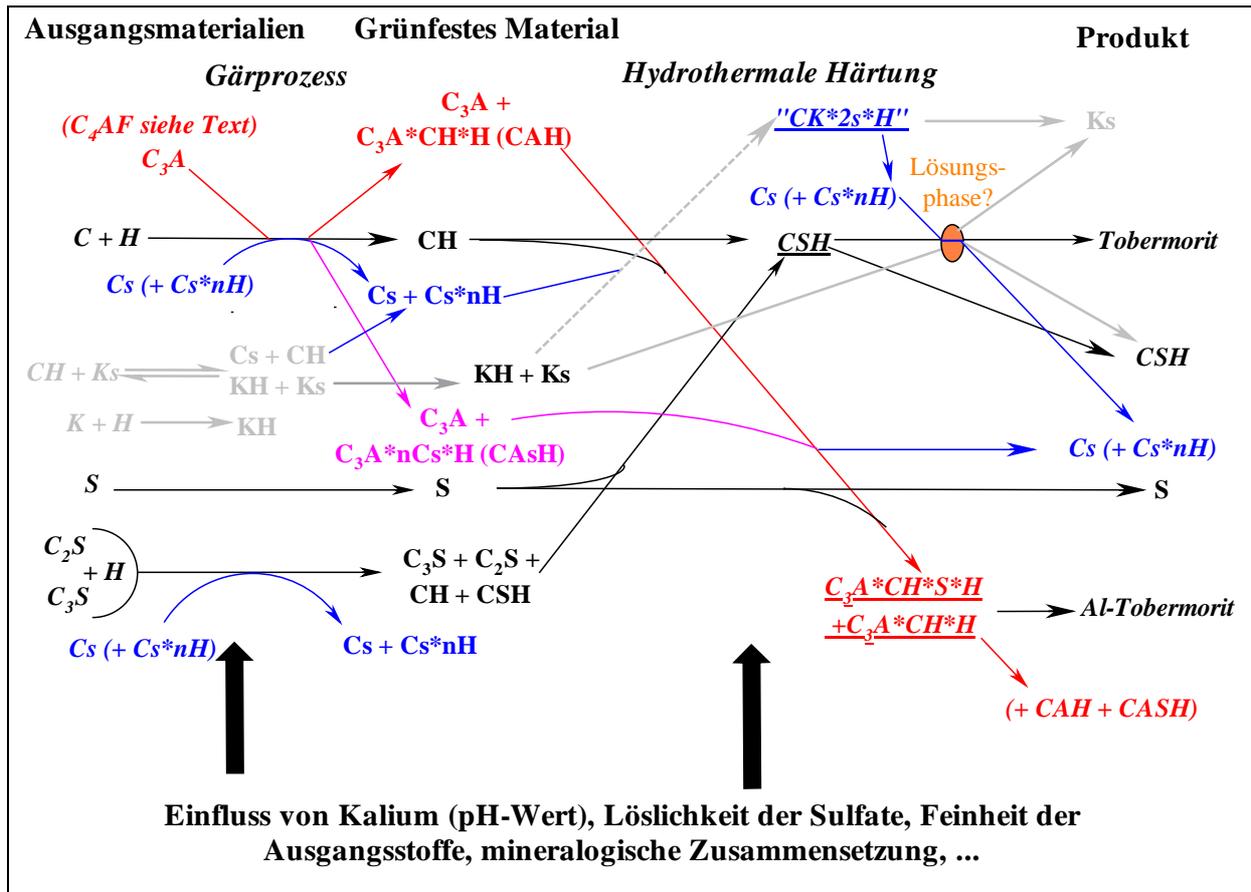


Abbildung 83: Zusammenstellung charakteristischer chemischer Reaktionen in der Porenbetonproduktion vom Mischen der Ausgangsstoffe über das Zwischenprodukt „Grünfestes Material“ bis zum Produkt Porenbeton; Kennzeichnung s. Tabelle 46

Tabelle 46: Legende zur Abbildung 83

Kennung	Bedeutung
Schwarz	Die Grundsteine der CSH-Phasen C (=CaO) und S (=SiO ₂) betreffend
Blau	Sulfatverbindungen/Sulfateinfluss
Rot	Aluminiumverbindungen/Aluminiumeinfluss
Violett	Kombination aus Aluminium (bzw. Aluminat) und Sulfat
Grau	Kaliumverbindung/Kaliumeinfluss
<u>Unterstrichen</u>	Phasen, die während der hydrothermalen Härtung größtenteils umgewandelt werden.
„Lösungsphase?“	Siehe Erläuterung im Text und 7.2.1.3. Das Oval auf dem CSH-Reaktionspfeil deutet den Punkt an, wo sich die Frage über den Reaktionsmechanismus stellt.

Ausgangsstoffe und Treibprozess

Zement

Die Hauptbestandteile des Zements sind die Klinkerphasen C_3S und C_2S (bzw. *Alit und Belit*). Sie sind chemisch Ca- und Si-Quelle und reagieren teilweise im Treibzeitraum zu calciumreichen CSH-Phasen unter Bildung von Portlandit. Sulfate beeinflussen die CSH-Phasenbildung geringfügig. Sekundäre Gipsbildung auf den C_3S - und C_2S -Klinkerpartikeln könnte bei dem hohen Sulfatgehalt (Zusatz von Porenbeton-Sulfatträger) das CSH-Wachstum bremsen, was eine höhere Ordnung der CSH-Phasen bewirken würde. In der Literatur (JELENIC ET AL., 1971, JELENIC ET AL., 1980) wird jedoch für geringere Sulfatkonzentrationen beschrieben, dass die C_3S -Hydratation durch Sulfate (Alkalisulfate) beschleunigt wird und an der C_3S -Oberfläche sich sulfathaltige CSH-Phasen C-(S,s)-H bilden. Eine mögliche Ursache kann die Erhöhung des pH-Werts durch die Alkalien sein, wodurch die C_3S/C_2S -Hydratation beschleunigt wird und der Ordnungsgrad der CSH-Phasen abnimmt. Eine Beschleunigung der C_3S -Hydratation wurde auch von MÉNÉTRIER ET AL. (1980) bei einem Zusatz von Gips gefunden.

Die CSH-Phasen tragen einen (gegenüber Aluminat geringen Teil) zur Grünfestigkeit bei. Ein Großteil dieser Klinkerbestandteile hat bis zur Autoklavierung noch nicht reagiert.

C_3A (*Aluminat*) reagiert in Abwesenheit von Sulfat rasch zu voluminösen Calciumaluminathydraten (CAH), welche die Räume zwischen den Partikeln schnell überbrücken und zu einem sehr schnellen Ansteifen der Mischung führen. Portlandit wird verbraucht. Eine Erhöhung des pH-Werts (z. B. durch KOH^{13}) führt zu einer Beschleunigung dieser Reaktion. In der Regel ist jedoch Sulfat in der Suspension enthalten, was zur Bildung von Calciumaluminatsulfathydraten (CASH=“Ettringit“) führt. Die C_3A -Hydratation wird deutlich verzögert. Außerdem bilden sich scheinbar Neubildungen auf den CaO-Partikeln (Branntkalk), und behindern die Geschwindigkeit der Lösereaktion.

Ist zusätzlich der pH-Wert erhöht, bilden sich gelartige CASH-Phasen, die u. U. dichter die C_3A - und CaO-Partikel ummanteln. Neben CASH-Phasen kann sich ebenso, wenn auch zu einem geringeren Teil, CAH bilden. In beiden Fällen wird Portlandit gebunden. Das Ansteifen der Mischung wird wesentlich durch diese Prozesse bestimmt.

Die Reaktivität von C_4AF (*Ferrat*) steigt mit dem Al_2O_3 -Anteil. Bei der Hydratation stellt das Endglied der Mischkristallreihe C_3A die reaktivste Form dar. Die C_4AF -Hydratation verläuft

¹³ KOH geht auch aus dem Gleichgewicht $Ca(OH)_2 + K_2SO_4 \rightleftharpoons CaSO_4 + 2 KOH$ hervor.

analog der C_3A -Hydratation, wobei zusätzlich gelförmiges Eisenhydroxid gebildet werden kann.

Freikalk CaO wird zu Portlandit gelöscht. Die Reaktionen verlaufen analog der Branntkalk-Löschung. Durch die innige Vermengung des Freikalkes mit den Zementpartikeln ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass das aus dem Freikalk und der aus der C_3S - und C_2S -Hydratation gebildete $Ca(OH)_2$ bei der Reaktion von C_3A und C_4AF verbraucht wird.

Zement-Alkalien sind bei geringem Sulfatisierungsgrad vermehrt in den Klinkerphasen (v. a. C_3A und C_2S) eingebaut. Das führt durch die Verzerrung der Kristallgitter zu einer erhöhten Reaktivität. Dadurch kann aufgrund schneller Ettringitbildung auf C_3A - und Branntkalk-Partikeln die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit stark gemindert werden. Als Folge kann evt. die Branntkalk-Reaktion nicht vollständig ablaufen und später zu Problemen bei der Formhaltigkeit führen. Bei der Hydratation entsteht vermehrt KOH .

Bei hohem Sulfatisierungsgrad sind Alkalien als leichtlösliche Sulfate im Zement enthalten. Diese gehen direkt in Lösung und erhöhen sofort den Sulfat- und Alkaligehalt in der wässrigen Phase. Der pH-Wert wird durch Alkalisulfate etwas erhöht. Es bilden sich anscheinend morphologisch andere CA_sH -Phasen als bei einem Zement mit niedrigem Sulfatisierungsgrad und darüber hinaus gleichen Eigenschaften. Die weitere Hydratation v. a. vom Branntkalk wird weniger behindert.

Branntkalk

Die Geschwindigkeit der Kalklöschreaktion sinkt mit zunehmender

- Partikelgröße
- Brenndauer
- Brenntemperatur
- Löslichkeit der Sulfatträger
- Menge und Reaktivität des Zementes
- Alkalität (pH-Wert)
- Calciumionen-Konzentration

Die beispielsweise gegenüber CSH -Phasen relativ großen Portlanditkristalle sind neben CAH oder CA_sH für das Ansteifen verantwortlich. Die Oberfläche des gebildeten Portlandits ist umso höher, je schneller die Branntkalkhydratation abläuft. An den Kristalloberflächen wird Wasser absorbiert, welches der Suspension Wasser entzieht und dadurch die Viskosität erhöht. In der Hauptsache wird das Ansteifens durch das Verzahnen und durch Adhäsionskräfte zwischen den Portlanditkristallen bewirkt.

Sulfate mindern die Branntkalkhydratation aufgrund sekundärer Gipsbildung und Einführen zusätzlicher Ca-Ionen.

Falls Periklas (MgO^{14}) im Branntkalk enthalten ist, kann aufgrund dessen langsamerer Hydratationsgeschwindigkeit $\text{Mg}(\text{OH})_2$ erst im Autoklav entstehen. Die Volumenvergrößerung beeinträchtigt die Formhaltigkeit.

Sulfatträger

Neben der Sulfatmenge bestimmt die Sulfatträgerart die Lösungsgeschwindigkeit, bzw. die Sulfatkonzentration. Diese hat wiederum Einfluss auf den Zement und den Branntkalk (s. o.), womit auch die Temperaturentwicklung bestimmt wird.

Ettringit hat einen starken Einfluss auf die Hydratation des Zements und kann dessen Hydratation stark beschleunigen. LANGENFELD UND STARK (1998) zeigten, dass Aluminiumsulfate, wie diese in Beschleunigern enthalten sein können, die C_3A -Reaktivität erhöhen. Die gebildeten Ettringitkristalle bilden sich demnach langnadelig aus.

Hart gebrannter Kalk reagiert stärker auf die Sulfate, weil die Löschreaktion langsamer verläuft. Dieses Portlandit besitzt gegenüber dem Portlandit aus weich gebranntem Kalk eine geringere Oberfläche. Das Verhältnis Sulfatkonzentration in der Lösung zur Portlandit-Oberfläche ist daher ebenfalls größer.

Quarzsand

Bis auf leichtlösliche Bestandteile (wie Huminsäuren, Chloride und Alkalisulfate, die in Lösung gehen) reagiert der Sand nicht. Feinanteile und amorphes SiO_2 (Flint, Opal) reagieren in Anwesenheit von Alkalien zu amorphen Alkalihydrosilikaten. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist gering und der Zeitraum vom Mischen bis zum Sägen ist kurz.

Rückgut

Mit dem Rückgut wird ein Teil des späteren Zwischenproduktes „grünfester Porenbeton“ (s. u.) zur Ausgangsmischung hinzugefügt. Das hat zur Folge, dass die darin enthaltenen Kristallisationskeime wie Ettringit und Portlandit die Reaktionen beschleunigen. Je nach Viskosität und Menge des Rückgutes wird die der Mischung beeinflusst.

¹⁴ Nicht in Abbildung 83 aufgeführt, da die Reaktionen analog CaO verlaufen.

Grünfester Porenbeton und hydrothermale Härtung

Im grünfesten Porenbeton liegen neben dem bislang nicht reaktiven Sand Portlandit, CSH, CAH, CAsH, nicht hydratisierte Zementbestandteile, Sulfatträger und eine (Calciumsulfat- und Calciumhydroxid-) gesättigte wässrige Phase vor.

Bei Einsatz von PB-ST ist diese Phase mit Sulfat gesättigt, sofern der PB-ST Anteil entsprechend hoch ist. PB-ST Anhydrit dürfte kaum hydratisiert sein. Gips und Halbhydrat ergeben eine höhere Sulfatkonzentration.

Alkalisulfate (z. B. aus dem Zement) sind in der Lösung enthalten und verdrängen teilweise die Calciumsulfate.

Aufgrund der gesättigten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung beträgt der pH-Wert 12.6. Alkalien heben diesen noch wesentlich an, wobei der Effekt von Alkalisulfat geringer ist als bei KOH (aus dem Klinker).

Die Menge der CSH und CAH/CAsH-Phasen ist durch die Reaktivität des Zementes und die oben beschriebenen Wechselwirkungen festgelegt.

Bei der hydrothermalen Härtung wird nun die Temperatur des Porenbetonkuchens (erfahrungsgemäß 80-90 °C) auf die Härtetemperatur (üblicherweise 180-200 °C) innerhalb von ca. 45 min erhöht. Dabei steigt die SiO_2 -Löslichkeit bei gleichzeitig sinkender $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Löslichkeit. Das Optimum der schnellen CSH-Phasenbildung liegt in etwa im Kreuzungspunkt der beiden Temperatur/Löslichkeitskurven von Quarz und Portlandit. Unter Berücksichtigung der Lösungsgeschwindigkeit befindet sich dieses Optimum bei einer höheren Temperatur (über 190 °C), da diese von Quarz dann höher ist.

Ettringit ist mit zunehmender Temperatur instabil und zersetzt sich vor Erreichen der Härtetemperatur zu anderen CAsH und Calciumsulfat.

Je höher der pH-Wert ist, umso höher ist auch die SiO_2 -Löslichkeit. Portlandit kann ein geringeres Löslichkeitsprodukt als SiO_2 bei entsprechend hohen Temperaturen besitzen. Die Geschwindigkeit, mit der dieses Lösungsgleichgewicht eingestellt wird, ist jedoch relativ hoch. Zur CSH-Bildung ist also immer genügend CH gelöst. Fester Portlandit (CH) wird dann so schnell verbraucht, wie SiO_2 in Lösung geht und CH in CSH bindet. Er entsteht ebenso bei der Hydratation der verbliebenen C_3S - und C_2S -Partikel, die bei Erreichen der Härtetemperatur annähernd komplett hydratisiert sind. Aufgrund des hohen CH-Angebots bilden sich zunächst calciumreiche CSH-Phasen (CSH_2). Die in Lösung gehende Spezies des SiO_2 ist das $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ -Ion, welches die CSH-Phasen bildet. Die SiO_4 -Tetraederketten kondensieren mit zunehmender Reaktionszeit mit weiteren SiO_4 -Einheiten, so dass sich auch die sog. „Dreierkette“ des Tobermorits bilden kann. Alkalien können jedoch Endstellen der

SiO₄-Ketten blockieren und das Kettenwachstum in diese Richtung unterbinden. Dieser störende Einfluss kann beispielsweise durch Flugasche *gemindert* werden. Alkalien werden aufgrund der gegenüber Quarz höheren Reaktivität zuvor unter Bildung von Alkalihydrosilicaten abgefangen. Durch die Anlagerung von „alkalibeladenen“ Hydrosilicaten würden die SiO₄-Ketten dann verlängert werden. Aber die Tetraederecken, die Alkali-Ionen binden, stehen danach nicht zur weiteren Kettenverlängerung zur Verfügung. Die Blockierung kann durch Ionenaustausch mit H⁺ (was ein zusätzlicher Reaktionsschritt darstellt) aufgehoben werden. Das betreffende Alkali-Ion wird freigesetzt und „stört“ an anderer Stelle. Alkalien können ebenso an Sulfate gebunden werden. Gegebenenfalls bildet sich als Übergangsverbindung Syngenit, welcher aber im Produkt Porenbeton nicht vorkommt.

Während der hydrothermalen Härtung wird die überwiegende Menge CSH gebildet. Diese CSH-Phasen werden in Tobermorit umgewandelt. Der Umwandlungsbeginn und der Übergang zwischen lösungs- und diffusionskontrollierter Reaktion fallen zeitlich zusammen (s. 7.2.1.2 und ZÜRN, 1996). Dabei läßt der Ca²⁺-Nachschub nach, ca. 80 % Portlandit sind bis dahin verbraucht.

Die Ergebnisse der kontinuierlichen Versuchsreihe deuten darauf hin, dass die Tobermorit-Bildung, bzw. Tobermorit-Keimbildung über die Lösungsphase verläuft (7.2.1.3) und sich hier der Einfluss der Sulfate bemerkbar macht. Das Kristallwachstum ist verlangsamt, wodurch die Tobermorit-Kristallinität steigt. Alkalien stören die Tobermorit-Bildung, wie oben beschrieben und können die Umwandlung der (schlecht kristallinen) CSH-Phasen in Tobermorit vollends verhindern (Grauer Pfeil in Abbildung 83 zu den CSH-Phasen im Produkt).

Ohne Sulfat bildeten sich Hydrogrossular/Grossular-Mischkristalle (CASH). Im weiteren Verlauf der hydrothermalen Härtung reagiert Grossular zu Al-Tobermorit (aluminiumhaltiger Tobermorit, s. 2.1.3). Der Aluminium-Einbau stabilisiert Tobermorit. In Verbindung mit Alkalien war diese positive Wirkung geringer als vermutet. Mit hohem Alkaligehalt wurde auch bei Aluminium-Zusatz kein Tobermorit gebildet. Bei sehr hohem Aluminiumgehalt wird ein Teil der CASH-Phasen nicht in Al-Tobermorit umgewandelt und Hydrogrossular verbleibt im Produkt.

Sulfate werden überwiegend in Anhydrit umgewandelt, der übrige Teil bindet Alkalien als Alkalisulfate, welche aus dem Produkt leicht heraus lösbar sind und zu Ausblühungen führen können. Durch die Anhydrit-Hydratation wird später Gips gebildet. Alkalien können, wie zuvor beschrieben, entweder als Alkalisilicathydrate bei Einsatz von Flugasche oder zu einem

(geringen) Teil in den CSH-Phasen gebunden sein. Es ist denkbar, dass diese durch Ionen-Austausch freigesetzt werden und ebenso als leichtlösliche Alkalisulfate ausgelaugt werden können.

Aufgrund der Übersichtlichkeit wurde auf die Diskussion weitere Aspekte verzichtet; insbesondere:

- Unterscheidung zwischen Kalium und Natrium (unterschiedliche Atomradien von K^+ und Na^+)
- Einfluss weiterer Ionen (Cl^- , Mg^{2+} , Fe^{3+} , usw.)
- Einfluss der Härtetemperatur
- Einfluss der Sandfeinheit

In den Prozessen „Treibprozess“ und „hydrothermale Härtung“ laufen die beschriebenen Reaktionen gleichzeitig ab und beeinflussen sich gegenseitig aufgrund überlagerter chemischer Gleichgewichte oder Entstehung von Neubildungen, welche die Hydratation behindern, gegenseitig.

Es ist nochmals darauf hinzuweisen, dass diese zusammenfassende Darstellung zur Überschaubarkeit der Komplexität der Reaktionen in der Porenbetonproduktion dient und keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt. Fragen bleiben daher zwangsläufig offen.

7.2.2.3 Druckfestigkeitsentwicklung

Wenn Einflüsse auf die Druckfestigkeit von Porenbeton untersucht werden, ist stets zu berücksichtigen, ob der Treibverlauf gleichmäßig abläuft und ob die Treibhöhe nach Erreichen des Maximums stark zurück fällt. Vor allem letzteres führt zu Gefügestörungen, welche die Druckfestigkeit auch nach dem Härten stark mindern. Bei den Proben mit dem Alu-Träger (1:1 Mischung $Al(OH)_3$ und Tonerdeschmelzzement) ist dies zu beobachten.

Die Ursache hierfür ist die beschleunigte Reaktion in Gegenwart von Portlandit, das durch den Kalklöschprozess in großen Mengen entsteht. Verstärkt wird dies durch die Erhöhung des pH-Werts (z. B. durch KOH). Ebenso erstarrt die Mischung rasch wenn neben TZ gleichzeitig ein Sulfat (z. B. als Anhydrit) vorhanden ist, da in diesem Fall „ideale“ Bedingungen zur Ettringit-Bildung herrschen. Daher sind die A-Zahlen für die Alu-Träger Mischungen kritisch zu bewerten. Neben der Standard-Mischung war der Treibverlauf der Versuche mit $CaSO_4$, K_2SO_4 und KOH problemlos.

Generell konnten drei Arten der Druckfestigkeitsentwicklung beobachtet werden.

- stetig steigende Druckfestigkeit (Alu-Träger+Anhydrit -und Alu-Träger+KOH-Probe)
- stetig steigende Druckfestigkeit bis zur vierten Stunde, später Stagnation (Anhydrit- und KOH-Probe)
- Anstieg der Druckfestigkeit bis zur zweiten Stunde, Stagnation bis zur sechsten Stunde, erneuter Anstieg bis zur achten Stunde (Standard- und Alu-Träger-Probe)

7.3 Sulfateinfluss auf das gehärtete Material

7.3.1 Variation des Sulfatträgeranteils

Es ist bekannt, dass der Anteil an Kapillarporen in direktem Zusammenhang mit der Schwindung steht. So trifft dieses auch hier für die beiden Probenserien zu. In beiden Fällen sinken Schwindung und Kapillarporenanteil gleichzeitig. Jedoch wäre ein stärkerer Effekt bei Quarzsand gegenüber dem Werkssand S4 zu erwarten gewesen, da hier der Anteil der Kapillarporen stärker fällt. In ZÜRN (1997a) und WALK ET. AL. (1999a+b) wird beschrieben, dass die Schwindung des Porenbetons sowohl von der mineralogischen Zusammensetzung des Sands als auch von der Tobermorit-Kristallinität abhängt. Hierbei ist für das Erreichen einer geringeren Schwindung bei einem Sand, der neben Quarz auch nennenswerte (jedoch nicht zu hohe) Anteile Feldspat und/oder Tonminerale enthält, eine geringere Kristallinität des Tobermorits notwendig.

Wie in 6.4.2 bzw. 7.3.2 beschrieben, besteht ein Zusammenhang zwischen dem Anteil der Nebenbestandteile im Sand und der Eluierbarkeit des Sulfats. Die Eluierbarkeit nimmt mit steigendem Kaliumoxidgehalt_{Sand} zu. Dieser Trend setzt sich auch bei den vorgestellten Sanden durch. Es ist anzunehmen, dass eine Bindung des Sulfates an die Alkalien (z. B. durch Feldspäte) geschieht. Die leichtlöslichen Alkalisulfate werden dementsprechend leicht ausgelaugt. Porenbetone mit hohem Feldspat und Sulfatgehalt neigen daher eher zu Ausblühungen (Alkalisulfate). Bei Mischungen mit Quarzsand können sich lediglich Calciumsulfathydrate bilden, die eine geringere Löslichkeit aufweisen.

7.3.2 Variation des Sands mit und ohne Anhydrit

Die mineralogische Zusammensetzung des Sands bestimmt wesentlich die Produkteigenschaften. Da bei den Proben ohne Sulfatträger keine Abhängigkeit vom K₂O-Gehalt des Sands festgestellt werden kann, jedoch eine Abhängigkeit auftritt sobald Anhydrit zugegeben wird, ist anzunehmen, dass bestimmte Sandbestandteile durch Sulfat „aktiviert“ werden. Bei der Auswahl der Sande ist jedoch zu bemerken, dass nicht nur der K₂O-Gehalt

steigt, sondern gleichzeitig auch der Al_2O_3 -Gehalt (siehe Abbildung 84). Die Verbesserung der A-Zahl ist auf die Wechselwirkung Aluminium-Sulfat zurückzuführen. Die Eluierbarkeit des Sulfats steigt aufgrund der Bildung von Alkalisulfaten (siehe 6.4.1).

Die Wärmeleitfähigkeit ist von anderen Parametern abhängig, die innerhalb dieser Messreihe nicht erfasst worden sind.

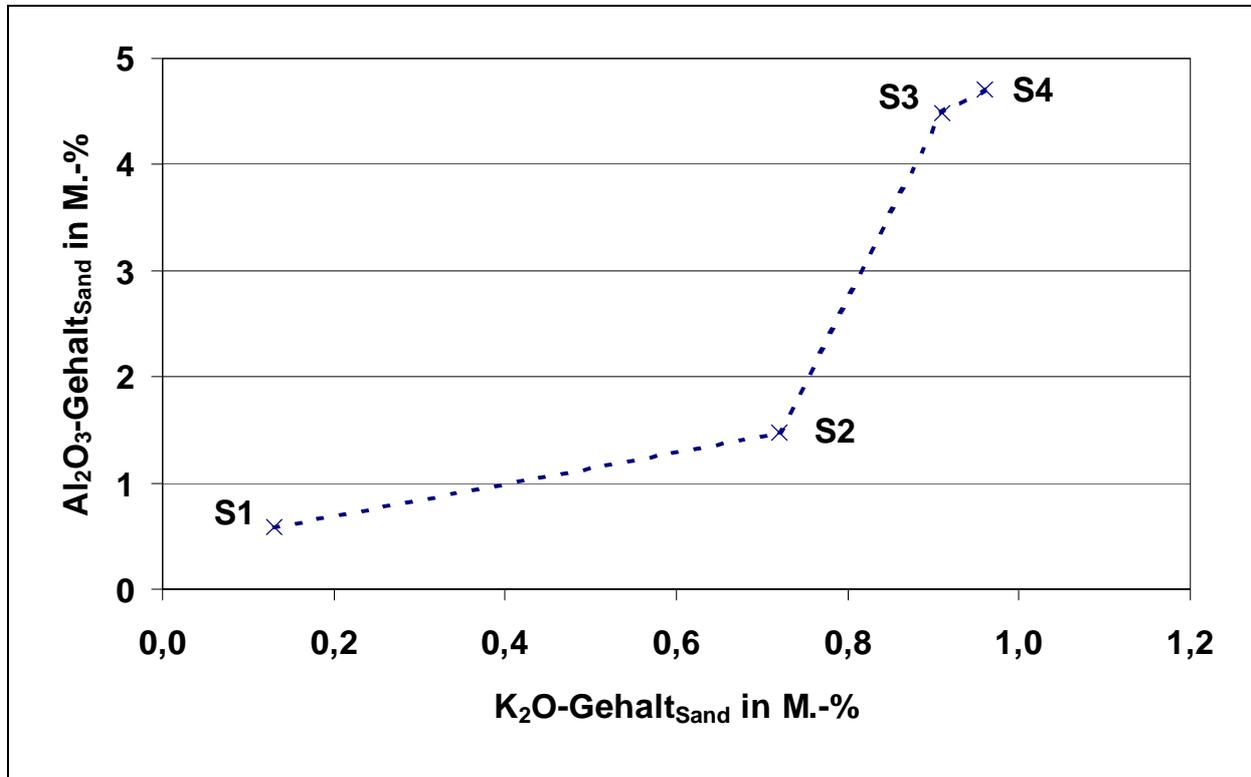


Abbildung 84: Al_2O_3 - und K_2O -Gehalt der Sande S1-S4

7.3.3 Variation der Sulfatträgerart

Es konnte nicht festgestellt werden, dass eine Verbesserung der A-Zahl im Vergleich zu einer Mischung ohne PB-ST eintritt, wenn (1.06 M.-%) Sulfat (PB-ST: Bariumsulfat, Anhydrit oder Gips) eingesetzt wird. Mit Halbhydrat geht die A-Zahl etwas zurück. Dies wird durch Gefügeschädigung verursacht und spiegelt sich auch in der E-Zahl wieder. Der E-Modul wird jedoch bei Zusatz von Porenbeton-Sulfatträgern erhöht. Bei den Werkssandproben scheinen ebenso Gefügeschäden eine große Rolle zu spielen. So wird hier eine niedrigere Druckfestigkeit erreicht, falls Gips oder Halbhydrat eingesetzt werden. Wie auch bei dem Quarzsand drückt sich eine Verbesserung der Gefügeeigenschaften in einer steigenden E-Zahl aus.

In den Kapiteln 6.4.2 wurde dokumentiert, dass die Sulfat-Eluierbarkeit mit dem K_2O -Gehalt der eingesetzten Sande steigt. Dieses Phänomen spiegelt sich auch in den Messreihen zur

Variation der Sulfatträgerart bei der Gegenüberstellung von Quarzsand und Werkssand wieder. Die Eluierbarkeit des Sulfats ist beim Werkssand höher. Sie liegt für die verschiedenen Calciumsulfate auf einem Niveau. Dies liegt daran, dass eine vollständige Umkristallisation im Produktionsprozess stattfindet. Es wird zumeist Anhydrit (II) gebildet. Im Fall erhöhter Kaliumkonzentration entstehen daneben ebenfalls Alkalisulfate. Diese werden vollständig gelöst.

Die Schwindung scheint nur dann signifikant zu sinken, wenn ein ausreichend hoher Aluminiumgehalt vorliegt.

7.4 Zusätzliche Versuchsreihen

7.4.1 Versuche mit aluminatreichem Laborklinker

Bei dieser Versuchsreihe wurde deutlich, wie stark der Sulfat die Porenbeton-Eigenschaft beeinflusst. Bereits durch das Vorhandensein des Sulfats aus dem Zement, werden die Produkteigenschaften (Druckfestigkeit und Schwindung) erheblich verbessert. Der eingesetzte Zement-Klinker stellt aufgrund des hohen Aluminat-Gehalts eine starke Aluminium-Quelle dar, da das gesamte C_3A während der hydrothermalen Härtung (teilweise auch schon vorher) in die chemischen Reaktionen involviert ist. Bereits dadurch ist nach ZÜRN (1997a) eine Verbesserung der Produkteigenschaften zu erwarten. Durch die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuche wird darüber hinaus deutlich, dass neben Aluminat zugesetztes Sulfat auch in geringer Konzentration (nur Z-ST) nochmals die Produkteigenschaften im positiven Sinn beeinflusst. Die weitere Erhöhung des Sulfatträgeranteils durch Zugabe von 3 M.-% Anhydrit verringerte die Schwindung noch einmal merklich.

7.4.2 Versuche mit verschiedenen Calciumphosphaten

Es finden bei Hydrogenphosphaten Säure-Base-Reaktionen mit Portlandit unter Bildung von $Ca_3(PO_4)_2$ statt. Diese sind exotherm und führen zu einer Temperaturerhöhung, was die Hydratationsgeschwindigkeit der Bindemittel erhöht. Letztendlich wird dadurch die Gefügeausbildung beeinflusst, was der Grund für die erhöhte Druckfestigkeit der Probe mit $Ca(H_2PO_4)_2$ sein kann. Die Schwindung wird nicht beeinflusst. Es scheint daher, dass sich die Phosphate während der hydrothermalen Härtung inaktiv verhalten.

8 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit den Einflüssen von Sulfat bzw. Sulfatträgern in den drei Produktionsabschnitten von Porenbeton. Diese sind

- der Treib- und Ansteifungsprozess (vor der hydrothermalen Härtung)
- die hydrothermale Härtung (bei 190 °C unter gesättigter Wasserdampfatosphäre)
- das Produkt Porenbeton

Die Ergebnisse zeigen, dass der Sulfateinfluss nur unter Berücksichtigung weiterer Komponenten (z. B. Alkali- oder Aluminiumverbindungen) verständlich wird.

8.1 *Sulfateinfluss auf die Reaktionen vor der hydrothermalen Härtung: Kalorimetrische Untersuchungen*

Die Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchungen geben die Einflüsse der Sulfatträger auf die untersuchten Bindemittel bezüglich ihrer Reaktivität wieder (Abbildung 85). Es wurde gezeigt, dass eine starke Wechselwirkung zwischen den Hydratationsprozessen des Zements und des Branntkalks vorhanden ist.

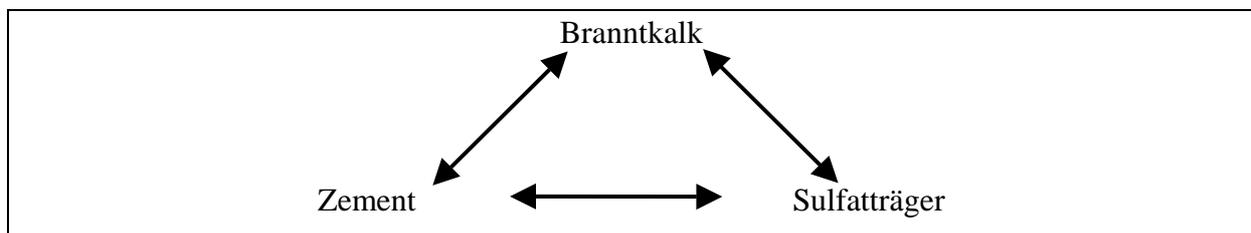


Abbildung 85: Wechselwirkungen im Bindemittelsystem von Porenbeton

Die gesamte Wärmefreisetzung wird in erster Linie vom Branntkalk bestimmt. Jedoch der Zeitrahmen, in dem die Wärme freigesetzt wird, hängt einerseits –wie bekannt- von der Löslichkeit des Sulfatträgers und andererseits von der Reaktivität des Zementes ab. So verringert ein reaktiver Zement (z. B. Einbau von Alkalien in die Klinkerphasen) die Kalklöschreaktion am Anfang mehr als ein weniger reaktiver Zement, bei sonst gleichen Bedingungen (z. B. Zementfeinheit). Dies kann zu einer unvollständigen Löschung des Branntkalks und damit zum Nachwachsen führen, wie es ŠTÍPEK (1975) in der „Bewertung der Zemente für die Porenbetonherstellung“ beschrieb. Als Nachwachsen wird die Volumenvergrößerung bezeichnet, die durch Reaktion von CaO während der hydrothermalen Härtung hervorgerufen wird.

Bei einem hart gebrannten Kalk wirken Sulfatträger wesentlich stärker und unterschiedlicher auf die Löschreaktion als bei weich gebranntem.

8.2 Sulfateinfluss auf die Reaktionen während der hydrothermalen Härtung

Die Reaktionen während der hydrothermalen Härtung laufen zu Anfang lösungskontrolliert und später diffusionskontrolliert ab. Der Übergang zwischen beiden Reaktionsmechanismen trifft mit dem Beginn der 1.13 nm Tobermorit-Bildung zusammen. Dieser Zeitpunkt lässt sich durch die in der vorliegenden Arbeit angewandte grafische Analyse genau bestimmen.

Auf der Grundlage der vorliegenden Ergebnisse wurde ein Modell zum Verständnis der Einflüsse von SO_4^{2-} , Al^{3+} und K^+ entwickelt. Möglicherweise reguliert Sulfat die Umkristallisation von zunächst gebildeten CSH zu Tobermorit über die Lösungsphase.

Beim Zusatz von Kaliumsulfat konnte in erster Linie der Einfluss von Kalium festgestellt werden. Durch die Erhöhung des pH-Werts wird zunächst die SiO_2 -Löslichkeit erhöht, was ein schnelleres CSH-Wachstum zur Folge hat. Außerdem wird durch Kalium die Keimbildung des Tobermorits gestört (BOSCH, 1983). Die kontinuierlichen ILL-Experimente und entsprechende Versuche der diskontinuierlichen Versuchsreihen besitzen daher keinen Tobermorit im 8 h lang gehärteten Produkt (hydrothermal bei 190 °C). Die Proben mit Kaliumsulfat und mit einer Mischung aus Kaliumhydroxid und Anhydrit zeigen ähnliche Ergebnisse (geringe Tobermoritbildung und geringe Druckfestigkeit).

8.3 Sulfateinfluss auf das gehärtete Material

Die Schwindung wird durch Einsatz der Sulfate gemindert. E-Modul, Druckfestigkeit und Wärmeleitfähigkeit werden (z. T. nur geringfügig) erhöht.

Porenbeton kann als Bauschutt nur dann in die Umweltschutzklassifizierung Z 1.2¹⁵ der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) eingestuft werden, wenn neben dem Zement-Sulfatträger kein weiterer Porenbeton-Sulfatträger verwendet wird. Entweder gelangt Porenbeton unter Verwendung eines PB-ST in die Klassifizierung Z 2¹⁶ oder der Porenbeton-Sulfatträger muss eingespart werden. Das wäre ökologisch und ökonomisch ein Fortschritt, jedoch verschlechtern sich in der Regel die Produkteigenschaften und ist deshalb wohl kaum

¹⁵ Z 1.2 unter 300 mg/l eluierbares Sulfat: Einbau nur in hydrogeologisch günstigen Gebieten mit Erosionsschutz

¹⁶ Z 2 unter 600 mg/l eluierbares Sulfat: Eingeschränkter Einbau mit definierten technischen Sicherungsmaßnahmen, z.B. im Straßen- und Wegebau unter wasserundurchlässigen Deckschicht

realisierbar. Der Kalklöschprozess würde lediglich vom Zement gesteuert. Im Extremfall führt dies zum Abkochen der Gießungen.

Als Gegenmaßnahme kann ein härter gebrannter (evt. teilweise „todgebrannter“) Kalk eingesetzt werden. Nach dem Ansteifprozess können nicht hydratisierte CaO-Partikel übrig bleiben, die mit hoher Wahrscheinlichkeit innerhalb der hydrothermalen Härtung unter Volumenzunahme reagieren und die Formhaltigkeit beeinträchtigen.

Die Wirkung der Sulfate ist geringer, wenn ein Sand eingesetzt wird, der neben Quarz auch Feldspäte und Tonminerale enthält. Diese scheinen ebenso positiv wie Sulfate auf die Produkteigenschaften Schwindung und Druckfestigkeit zu wirken.

Wenn Alkalien in der Ausgangsmischung vorhanden sind, werden diese z. T. in Alkalisulfate umgewandelt. Die Menge eluierbaren Sulfats steigt mit zunehmendem Alkali- und Sulfatgehalt, was sich auch in Form von Ausblühungen am Produkt bemerkbar machen kann.

9 Ausblick

Durch die weitere Auswertung der Auffahrphasen (Raumtemperatur => 190 °C) der ILL-Experimente können wertvolle Erkenntnisse zu dem Übergang des Zwischenproduktes „grünfester Porenbeton“ unter „Normalbedingungen“ (atmosphärischer Druck) zu den hydrothermalen Bedingungen gewonnen werden. Als weitere Untersuchungsmethode bietet sich hierfür die DSC an, bei der in Dampfdruckpfännchen hydrothermale Bedingungen geschaffen werden können.

Die vorliegenden Versuchsergebnisse können weiter hinsichtlich

- Geschwindigkeitskonstanten
- Reaktionsordnung
- Aktivierungsenergie (Versuche bei unterschiedlichen Temperaturen) ausgewertet werden.

Bei den Versuchen am ILL wurde D₂O verwendet, was eine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hatte. Es ist von großem Interesse, vergleichbare Versuche mit H₂O durchzuführen und wenn möglich mit porisierten Probekörpern.

Durch weitere Versuchsreihen kann versucht werden, statt Sulfatträger gezielt „verunreinigte“ Sande einzusetzen (siehe 8.3).

10 Literatur

- Aithen, A. und Taylor, H. F. W. (1960): *Hydrothermal Reaktionen in Lime-Silica-Pastes*, J. appl. Chem. 10, 7-15
- Alexanderson, A.(1979): *Relations between Structure and Mechanical Properties of Autoclaved Aerated Concrete*, Cem. Concr. Res. 9,. 507-514
- Anton; H. (1998): *Wärmeleitfähigkeit von YTONG-Porenbeton-Plansteinmauerwerk*, Untersuchungsbericht des FIW München Nr.: D1-25/98 vom 19.11.98
- Avrami, M. (1939): *Kinetics of phase change. I. General theory*, J. Chem. Phys., 7, 1103-1112.
- Avrami, M. (1940): *Kinetics of phase change. II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei*, J. Chem. Phys., 8, 212-224.
- Avrami, M. (1941): *Kinetics of phase change. III. Granulations, phase change, and microstructure*, J. Chem. Phys., 9, 177-184.
- Babuškin, V. I. und Matveev, G. M. (1965): *Thermochemie, Thermodynamik und Chemismus der Reaktionen im System $Ca(OH)_2-SiO_2-H_2O$* , Thermodynamik der Silikate, VEB Verlag für Bauwesen Berlin, 182-231
- Bensted, J. (1991): *The hydration of Portland cement*, World Cement, August 1991, 29-32
- Bensted, J; Audley, G. J. und Aukett, P.N. (1995): *Studies of early hydration with class G oilwell cement using heatflow conduction calorimetry*; Cem. Concr. Res. 25, 426-432
- Bogue, R. H. (1929): *Calculation of the compounds in Portland cement*, Industrial and engineering chemistry analytical edition, 1, 192-197
- Bosch, V. V. (1983): *The Influence of Alkalies on the Characteristics of Cellular Concrete and the Way to Neutralise Their Action*, CBR Technical Studies Department
- Böttger, K. G. (1997): *Arbeitsblatt Treibminerale*, Deutsches Zentrum für Handwerk und Denkmalpflege, Johannesburg
- Bragg, W. H. und Bragg, W. L. (1915): *X-Rays and Crystal Structure*, 1.Aufl., Bell and Sons London, 228
- Bray, H., J. und Redfern, S. A. T. (1999): *Kinetics of dehydration of Ca-montmorillonite*, Phys. Chem. Minerals, 26, 591-600
- Briesemann, D. (1976): *Einfluß der Feuchtigkeit auf die Druckfestigkeit dampfgehärteten Gasbetons*, Cem. Concr. Res. 6, 561-567

- Brüggemann, H. (1989): *Beziehungen zwischen der Zementfestigkeit und chemisch-minerologischen Parametern des Klinkers*, 11. International Conference on Cement Microscopy, New Orleans
- Butt, J. M.; Kolbasov, V. M.; Savin, B. S. (1965): *The influence of finely dispersed calcium carbonate on the hardening process and the composition of the hydration products of silicate concrete*, *Stroitelne Materialy* 11, 33-35
- Butt, J. M. et al. (1969a): *Der Einfluß der Kornzusammensetzung von Sanden und der Zerkleinerungsmethoden auf ihre Reaktionsfähigkeit während der Dampfhärtung* Bundesverband für Kalksandsteinindustrie [Hrsg.], 2. Intern. Symposium dampfgeh. Kalziumsilikatbaustoffe, Hannover
- Butt, J. M. et al. (1969b): *Kinetik der Strukturentwicklung von Calciumhydrosilikaten in dampfgehärteten Silikatmaterialien*, Bundesverband für Kalksandsteinindustrie [Hrsg.]; 2. Intern. Symposium dampfgeh. Kalziumsilikatbaustoffe, Hannover
- Chartschenko, I. J. 1995: *Theoretische Grundlagen zur Anwendung von Quellzementen in der Baupraxis*, HAB Weimar, Habilitationsschrift
- Clark, B.A. und Brown P. W. (1999): *The formation of Calcium sulfoaluminate hydrate compounds from tricalcium aluminate, gypsum and sodium hydroxide solution: Part I*, *Cem. Concr. Res.* 30, 1943-1948
- Clark, B.A. und Brown P. W. (2000): *The formation of Calcium sulfoaluminate hydrate compounds Part II*, *Cem. Concr. Res.* 30, 233-240
- Clark, S. M. und Barnes, P. (1995): *A comparison of Laboratory, Synchrotron and neutron diffraction for the real time study of cement hydration*, *Cem. Concr. Res.*, 25, 639-646
- Clementi, E. (1969): *Der Einfluß der Rohstoffe und der Härtezeit auf die Schwindung von Gasbeton*, Bundesverband für Kalksandsteinindustrie [Hrsg.], 2. Intern. Symposium dampfgeh. Kalziumsilikatbaustoffe, Hannover
- Colleparidi, M.; Baldini, G.; Pauri, M und Corradi, M. (1978): *Tricalcium Aluminate Hydration in the Presence of Lime, Gypsum or Sodium Sulfate*, *Cem. Concr. Res.* 8, 571-580
- Convert, P.; Hansen, T.; Oed, A. und Torregraossa, J. (1998): *D20 high Flux two Axis Neutron Diffractometer*, *Physika B* 241-243, 195-197
- d'Ans, J. und Eick, H. (1953): *Das System CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O bei 20 °C*, *ZKG* 6, 197, 302-311
- Damidot, D.; Atkins, M.; Kindness, A. und Glasser, F. P. (1992): *Sulfate attack on concrete: Limits of the Aft stability domain*, *Cem. Concr. Res.* 22, 229-234

- Deckers, S.; Hums, D.; Knöfel, D. und Lippe, K. F. (1997): *Einfluß der Zementphasengehalte auf die Porenbetoneigenschaften* in "Bauchemie von der Forschung bis zur Praxis", Beiträge der 1. Tagung Bauchemie in München, 184-188
- DIN 38414 (1984): *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser*
- Dyczek, J.R. und Taylor, H.F.W. (1971): *X-Ray determination of tobermorite; quartz and α -dicalcium silicate hydrate in autoclaved calcium silicate materials*, Cem. Concr. Res. 1, 171-173
- Eckart, A.; Ludwig, H.-M. und Stark, J. (1994): *Zur Hydratation der vier Hauptklinkerphasen des Portlandzements*, 12. ibausil in Weimar, 365-379
- Eitel, W. (1964): *Silicate Science* in Silicate Structures (Vol. 1), Academic Press, New York and London
- El-Hemaly, S. A. S.; Mitsuda, T. and Taylor, H. F. W. (1977): *Synthesis of normal and anomalous tobermorites*, Cem. Concr. Res. **7**, 429-438
- EN 12664 (2001): *Wärmetechnisches Verhalten von Baustoffen und Bauprodukten - Bestimmung des Wärmedurchlasswiderstandes nach dem Verfahren mit dem Plattengerät und dem Wärmestrommessplatten-Gerät - Trockene und feuchte Produkte mit mittlerem und niedrigem Wärmedurchlasswiderstand*
- Eriksson, J. A. (1923): DRP 404 677 vom 17.3.1923
- Eriksson, J. A. (1924): DRP 447 194 vom 12.6.1924
- Eriksson, J. A. (1925): DRP 454 744 vom 19.8.1925
- Franke, B. (1941): *Bestimmung von Calciumoxid und Calciumhydroxid neben wasserfreiem und wasserhaltigem Calciumsilikat*, Z. anorg. allg. Ch. **247**, 180-184
- Frigione, G. in S.N. Gosh (ed.), (1983): *Cement technology*, Pergamon Press, New York, 485
- Glasser, F. P.; Damidot, D. und Atkins, M. (1995): *Phase development in cement in relation to the secondary ettringite probleme*, Adv. Cem. Res. 26, 57-68
- Gu, P.; Beaudoin, J.; Quinn, E. G. und Meyers, R. E. (1997): *Early Strength Development and Hydration of Ordinary Portland Cement/Calcium Aluminate Cement Pastes*; Adv. Cem. Bas. Mat. 6, 53-58
- Gundlach, H. (1967): *Untersuchungen über die Beeinflussung der Festigkeit dampfgehärteter Kalksilikat-Erzeugnisse*, TonInd.-Ztg. **91**, 315-330
- Gundlach, H. (1973): *Dampfgehärtete Baustoffe*, Bauverlag GmbH, Wiesbaden, 365

- Hamid, S. A. (1981): *The crystal structure of 11 Å natural tobermorite* $Ca_{2.25}[Si_3O_{7.5}(OH)_{1.5}] \cdot H_2O$, *Z. Kristallogr.* **154**, 53-60
- Langenfeld, M. und Stark, J. (1998): *Frühe Hydratation von Portlandzement unter Zusatzmitteleinfluß-dargestellt im ESEM-FEG*, EDO Herbsttagung Saarbrücken, 28.-30.9.1998, Manusskript (<http://www.uni-weimar.de/~remlabor/edo-text.pdf>, vom 4.10.2002), 13
- Huber, M. und Fehr, K. T. (2000): *Crystal chemistry of aluminum bearing 1.13 nm tobermorite*, 6th International Congress an Applied Mineralogy ICAM, Göttingen, 807-810
- Jawed, I., Skalny; J. & Young, J. F. (1983): *The hydration of Portland cement in Structures and Performance of cement* (Ed. Barnes, P.), Applied Science Publishers, London , 237-317
- Jelenic, I.; Panovic, A.; Halle, R. und Gacesa, T. (1977): *Effect of gypsum on the hydration and strength developpment of commercial portland cemment containing alkali sulfates*, *Cem. Concr. Res.* **7**, 239-245
- Jelenic, I.; Panovic, A. und Bezjak, A. (1980): *Hydration and strength development in Alite- C_3A - CsH_2 -Quartz pastes containing readily soluble alkalies*, *Cem. Concr. Res.* **10**, 463-466
- Kalousek, G. L. (1957): *Crystal chemistry of hydrous calcium silikates: I, substitution of aluminium in lattice of tboermorite*, *J. Am. Ceram. Soc.* **40**, 74-80
- Klimesch, D. S. und Ray, A. (1998): *Hydrogarnet Formation During Autoclaving At 180 °C in Unstirred Metakaloin-Lime-Quartz Slurries* , *Cem. Concr. Res.* **28**, 1109-1117
- Knöfel, D. und Henning, O. (2002): *Baustoffchemie*, 6. Aufl., Verlag Bauwesen, HUSS-Medien GmbH Berlin, 192
- Knudsen, T. (1984): *The Dispersion Model for Hydration of Portland Cement -I. General Concepts*, *Cem. Concr. Res.*, **14**, 622-630
- Kondo, R. (1967): *Kinetic study on hydrothermal reaction between lime and silica*, International Symposium Autoclaved Calcium Silicate Building Products, London, 1965, 92-100
- Kulísek, K. (1999): *Studie über die Anwendung von Abfallkalziumsulfaten bei der Herstellung der Porenbetone*, Technische Hochschule in Brünn, aus dem tschechischen von J. Volec
- Locher, F. W. (1975): *Einfluß der Klinkerherstellung auf die Eigenschaften des Zements*, *Zement-Kalk-Gips* **28**, 265-272

- Locher, F. W.; Richartz, W. und Sprung, S. (1980): *Erstarren von Zement (Teil II: Einfluß des Calciumsulfatzusatzes)*, Zement-Kalk-Gips 33, 271-277
- Locher, F. W.; Richartz, W.; Sprung, S. und Sylla, H.-M. (1982): *Erstarren von Zement (Teil III: Einfluß der Klinkerherstellung)*, Zement-Kalk-Gips 35, 669-676
- Locher, F. W. ; Richartz, W.; Sprung, S. und Rechenberg, W. (1983): *Erstarren von Zement (Teil IV: Einfluß der Lösungszusammensetzung)*, Zement-Kalk-Gips 36, 224-231
- Lutter, J. (1993): *Über den Einfluß der Sandqualität auf die Eigenschaften des hergestellten Porenbetons*, Dissertation an der Technischen Universität Clausthal
- Ménétrier, D.; Jawed, I. und Skalny, J.(1980): *Effect of gypsum on C₃S Hydration*, Cem. Concr. Res. **10**, 697-701
- Michaelis, W. (1881): DRP 14 195 vom 2.6.1881
- Mitsuda, T. (1973): *Paragenesis of 11 Å tobermorite and poorly crystalline hydrated magnesium silicate*, Cem. Concr. Res. **3**, 71-80
- Mitsuda, T. & Chan, C. F. (1977): *Anomalous Tobermorite in Autoclaving Aerated Concrete*, Cem. Concr. Res. 7, 191-194
- Mitsuda, T. & Taylor, H. F. W. (1975): *Influence of aluminium on conversion silicate hydrate gels into 11 Å Tobermorite at 90 °C and 120 °C*, Cem. Concr. Res. 21, 655-662
- Mitsuda, T. & Taylor, H. F. W. (1978): *Normal and Anomalous Tobermorite*, Mineral. Mag. 5, 203-210
- Mitsuda, T. ; Kobayakawa, S. & Toraya, H. (1986): Proc. Eighth Intern. Symp. Chem. Cem., Brazil
- Mitsuda, T. et al. (1992): *Phase Evolution during Autoclaving Process of Aerated Concrete*, J. Am. Ceram. Soc. 75, 1852-63
- Mörtel, H. (1978): *Die Gefügeentwicklung der CSH-Phasen in Kalksandsteinen im Temperaturbereich von 120°C bis 250°C bei Haltezeiten von ½ Stunden bis 2 Wochen. Folgerungen für die Eigenschaften von Kalksilikatprodukten*, Intern. Symp. Kalksandstein, Karlsruhe
- Mörtel, H. (1980): *Mineralbestand: Gefüge und physikalische Eigenschaften von Kalksandsteinen*, Fortschr. Mineral. 58, 37-67
- Neese, H. (1959): *Beitrag zur Kenntnis der in Kalksilikatbeton entstehende Calciumhydroxysilikate im System CaO-SiO₂-H₂O*, Tonind. Z. 83, 125

- Neubauer, J. und Götz-Neuhöfer, F. (2002): *Untersuchung der Hydratationswärmen synthetischer Zementphasen in einem hochempfindlichen isothermen Wärmeflusskalorimeter*, GDCh-Tagung BAUCHEMIE in Würzburg, 55-59
- Noorlander, A. (1965): *Reducing the shrinkage of claium silikate bricks*, Society of Chemical Industrie [Hrsg.]; Intern. Symp. Autocl. Calcium Silicate Buildings Materials; London
- Odler, I. und Wonnemann, R. (1983): *Effekts of Alkalies on Portland Cement Hydration. Part I: Alkali Oxides in-corporated into crystalline lattic of Clincer Minerals*, Cem. Concr. Res. 13, 477-482
- Peters, E. (1996): *Prüfmethode: Wasserlösliche Ionen – Überprüfung von äußeren Einflüssen -*, Laborbericht der Fa. YTONG, unveröffentl.
- Šauman, Z. (1973): *Bedingungen der Entstehung von Hauptbindeohasen in autoklavbehandelten Produkten*, Silikattechnik 24, 272-278
- Schmitt-Henco, C. (1973): *Einfluß der Zusammensetzung des Klinkers auf das Erstarren und Anfangsfestigkeit von Zement*, Zement-Kalk-Gips 26, 63-66
- Smolcyk, H.-G. (1961): *Ettringit-Phasen im Hochofenzement*, ZKG international, 14, 277-293
- Stade, H. (1989): *On the Reaktion of CSH (Di, Poly) with Alkali Hydroxides*, Cem. Concr. Res. 12, 802-810
- Stark, J.; Möser, B. und Eckart, A. (2001a): *Neue Ansätze zur Zementhydratation – Teil 1*, ZKG intern. 55, 52
- Stark, J.; Möser, B. und Eckart, A. (2001b): *Neue Ansätze zur Zementhydratation – Teil 2*, ZKG intern. 55, 114
- Stephan, Dietmar (1999): *Chrom, Nickel und Zink im Klinker und Zement – Einbau, Eigenschaftsänderung und Auslaugung-*, Dissertation, Universität Siegen, 209
- Štipek, Č. (1975): *Bewertung der Zemente für die Porenbetonherstellung*, Stavivo, Nr. 2, 49-53, aus dem tschechischen von J. Volec
- Strunge, J.; Knöfel, D. und Dreizler, I. (1985a): *Einfluß der Alkalien und des Schwefels auf die Zementeigenschaften (Teil I)*, Zement-Kalk-Gips 38, 150-158
- Strunge, J.; Knöfel, D. und Dreizler, I. (1985b): *Einfluß der Alkalien und des Schwefels auf die Zementeigenschaften (Teil II)*, Zement-Kalk-Gips 38, 441-450
- Strunge, J.; Knöfel, D. und Dreizler, I. (1986): *Einfluß der Alkalien und des Schwefels auf die Zementeigenschaften(Teil III)*, Zement-Kalk-Gips 39, 380-386
- Strunge, J.; Knöfel, D. und Dreizler, I. (1990): *Einfluß der Alkalien und des Schwefels auf die Zementeigenschaften(Teil IV)*, Zement-Kalk-Gips 43, 199-207

- Taylor, H. F. W. (1965): *A review of autoclaved calcium silicates*, Intern. Symp. Autocl. Calcium Silicates Building Materials, London
- Taylor, H. F. W. (1992): *The Chemistry of Cements*, Academic Press London, New York, 475
- Wächtler, H.-J.; Stephan, G. und Lutsch, R. (1983): *Thermoanalytische Untersuchungen in der Zementchemie*, Silikattechnik 34, 121-125
- Walk, B. (1999a): *Einfluß von Sand und Zement auf die Porenbetoneigenschaften*, Diplomarbeit, Universität Siegen, nicht veröffentl., 118
- Walk, B.; Böttger, K.G.; Knöfel, D.; Zürn, S.G.; Hums, D. (1999b): *Einfluß von Sand und Zement auf die Porenbetoneigenschaften*, 2. GDCh-Tagung BAUCHEMIE, Siegen, GDCh Monographie Nr. 15, 190 – 194
- Walk, B.; Zürn, S.G.; Böttger, K.G. und Knöfel, D. (2000): *Influence of different sulfate carriers on the reactivity of cement and quicklime*, 6th International Congress on Applied Mineralogy ICAM; Göttingen, 931-934
- Walk-Lauffer, B.; Huber, M.; Hums, D.; Knöfel, D.; Zürn, S.G. (2001): *SEM-Investigations on the microstructure of steam cured building materials*, 23rd International Congress on Cement Microscopy ICMA, Albuquerque (USA), 178-192
- Walk-Lauffer, B.; Knöfel, D. und Zürn, S.G. (2002a): *Kalorimetrische Untersuchungen von Zementen mit extremen Klinkerphasengehalten*, GDCh-Tagung BAUCHEMIE in Würzburg, 70-74
- Walk-Lauffer, B.; Bornemann, R.; Knöfel, D. und Thiel, E. (2002b): *In Situ Observation Of Hydrating Cementclincerphases by Means of Confocal Scanning Microscopy*, 24th International Congress on Cement Microscopy ICMA in San Diego (USA), 95-106
- Walton, R. I. und O'Hare, D. (2000): *Watching growing crystallise using in situ powder diffraction*, Chem. Commun. 23, 2283-2291
- Washburn E.W. (1921): *The dynamics of capillary flow*, Phys. Rev., Second Series 17, 273-283
- Weber, H. (1991): *Das Porenbetonhandbuch*, Bauverlag GmbH, Wiesbaden, Berlin 1991
- Wieslawa Nocun Wczelik (1997): *Effect Of Some Inorganic Admixtures on The Formation And Properties of Calcium Silicate Hydrates Produced In Hydrthermal Conditions*, Cem. Concr. Res. 27, 83-92
- Winkler, A. und Wieker, W. (1979): *Über Synthese, Aufbau und thermisches Verhalten von 11 Å Tobermorit*, Z. anorg. allg. Ch., Bd. 451, 45-56
- Woermann, E.; Hahn, Th. und Eysel, W. (1979): *The Substitution of Alkalies in Tricalciumsilicate*, Cem. Concr. Res. 9, 701-711

- Xu, B.-A., Giles, D. E. und Ritchie, I.M. (1997): *Reactions of lime with aluminate-containing solutions*, Hydrometallurgy, 44, 231-244
- Zement-Taschenbuch (2002), Verein Deutscher Zementwerke e. V. (Hrsg.), Verlag Bau+Technik GmbH, Düsseldorf, 844
- Zernikow (1877): DRP 502 vom 2.7.1877
- Zürn, S. G. und Fehr, K. T. (1996): *Kinetische Studien spezieller, hydrothermal gehärteter Baustoffe*, Beih. Europ. J. Mineral. 8, 328
- Zürn, S. G. (1997a): *Einfluß der Sandminerale auf die Bildung von Calciumsilikathydraten und die mechanischen Eigenschaften von Porenbetonprodukten*, Logos-Verl. Berlin, 227
- Zürn, S. G. und Fehr, K. T. (1997b): *Kinetic study on the crystallisation of calcium-silicate-hydrates in steam cured building materials*, Intern. Symp. Hydrotherm. Reactions, Gatlinburg, U.S.A.

11 Anhang

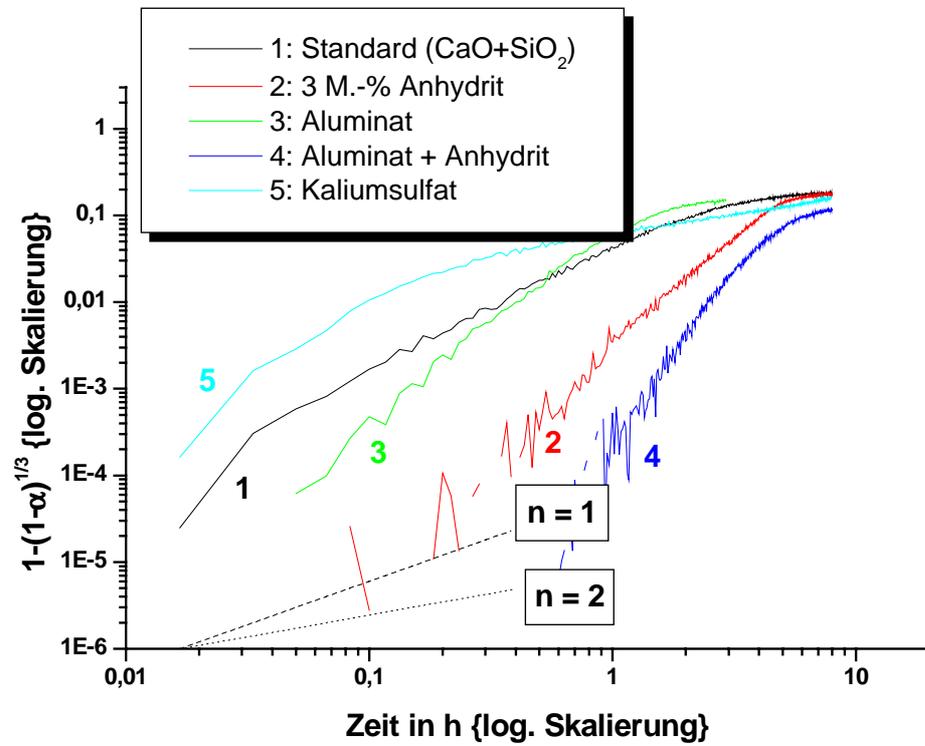


Abbildung 86: Zusammenstellung der Auftragung von $1-(1-\alpha)^{1/3}$ gegen die Zeit in logarithmischer Darstellung

Tabelle 47: Analyse der verwendeten Sande

Oxid\Sand	S1	S2	S3	S4
SiO ₂	98.94	91.34	79.58	76.82
Al ₂ O ₃	0.59	1.47	4.49	4.71
Fe ₂ O ₃	0.05	0.44	2.05	1.93
MgO	0.05	0.06	2.33	2.25
CaO	<0.05	2.78	3.48	5.71
Na ₂ O	<0.05	0.53	0.57	0.60
K ₂ O	0.13	0.72	0.91	0.96
CO ₂	0.06	1.05	4.11	3.97
SO ₃	<0.01	0.03	0.01	0.14
Berechnete mineralogische Zusammensetzung				
Quarz (ber.)	98.00	86.00	70.00	67.00
Feldspat (ber.)	1.00	9.00	10.00	11.00
Cc + Dol (ber.)	0.00	2.00	9.00	9.00
Tonmin. + Glimmer (ber.)	1.00	<0.01	6.00	6.00

Alle Angaben in M.-%

Tabelle 48: Feststoffeinwaagen für die diskontinuierlichen Versuchsreihen

Probe	Standard	Alu-Träger	Anhydrit	Alu-Träger + Anhydrit
CaO	2.10	2.75	2.10	2.75
Ca(OH) ₂	1.63	0.00	1.63	0.00
TZ (ISTRA 40)	-	0.70	-	0.70
Al(OH) ₃	0.00	0.45	-	0.45
Quarzsand (W12)	6.67	6.11	6.67	6.11
KOH	-	0.00	-	-
Anhydrit (aus HF-Produktion)	-	-	0.30	0.30
K ₂ SO ₄	-	-	-	-
Aluminiumpulver	0.008	0.008	0.008	0.008

Tabelle 48 Fortführung: Feststoffeinwaagen für die diskontinuierlichen Versuchsreihen

Probe	KOH	Alu-Träger + KOH	Anhydrit + KOH	Kaliumsulfat
CaO	2.10	2.75	2.10	2.10
Ca(OH) ₂	1.63	0.00	1.63	1.63
TZ (ISTRA 40)	-	0.70	-	-
Al(OH) ₃	-	0.45	-	-
Quarzsand (W12)	6.67	6.11	6.67	6.67
KOH	0.32	0.32	0.32	-
Anhydrit (aus HF-Produktion)	-	-	0.30	-
K ₂ SO ₄	-	-	-	0.38
Aluminiumpulver	0.008	0.008	0.008	0.008

Alle Angaben in kg