

# Schlussbericht

---

zu IGF-Vorhaben Nr. 19464 BR / 1

## Thema

Untersuchungen zur Phasenbildung und Gefügeentwicklung bei der hydrothermalen Härtung von Porenbeton mittels in situ-Röntgendiffraktometrie mit dem Ziel der Sulfatreduzierung und Prozessoptimierung

## Berichtszeitraum

01.04.2017 bis 31.08.2020

## Forschungsvereinigung

Forschungsvereinigung Porenbetonindustrie e.V

## Forschungseinrichtung(en)

Hochschule Wismar  
Fakultät für Ingenieurwissenschaften  
Bereich Bauingenieurwesen  
Fachgebiet Baustofftechnologie und Bauphysik

*Wismar, 02.03.21*

Ort, Datum

*Malorny*  
Prof. Dr. Ing. Winfried Malorny

Name und Unterschrift aller Projektleiterinnen und Projektleiter der  
Forschungseinrichtung(en)

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

## Inhaltsverzeichnis

1. Abkürzungsverzeichnis .....	4
2. Zusammenfassung .....	5
3. Gegenüberstellung der angestrebten Ziele und der erzielten Ergebnisse .....	6
4. Forschungsergebnisse.....	9
4.1. Charakterisierung der Werksrohstoffe und -produkte (PP2) – Arbeitspaket 1.....	9
4.1.1. Bestimmung der bauphysikalischen und mechanischen Kennwerte .....	10
4.1.2. Bestimmung der elementarchemischen Zusammensetzung (RFA).....	12
4.1.3. Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....	18
4.2. Herstellung und Prüfung von Laborsteinen – Arbeitspaket 2.....	30
4.2.1. Referenz Laborsteine.....	30
4.2.2. Vorversuche mit modifizierten Rezepturen anhand von Kleintests .....	36
4.2.3. Laborsteine mit modifizierten Rezepturen – Arbeitspaket 5.....	37
4.2.4. Der Einfluss von Sulfat auf bauphysikalische und mechanische Kennwerte – Arbeitspakete 1, 2 und 5 .....	48
4.2.5. Untersuchung der Sulfateluation nach DEV-S4 – Arbeitspakete 1, 2 und 5 .....	53
4.3. Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) – Arbeitspakete 1, 2, 4 und 5.....	59
4.3.1. Untersuchung der Phasenzusammensetzung von Porenbeton.....	62
4.3.2. Untersuchung der Phasenumwandlungen mittels <i>in situ</i> -Messung – Arbeits- pakete 4 und 5.....	83
4.4. Modell zum Einfluss der Sulfatträgerzugabe anhand von REM-Aufnahmen – Arbeitspakete 4 und 5.....	118
4.5. Werksversuche .....	127
4.6. Ausblick .....	128
5. Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens.....	131
6. Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	131
7. Verwendung der Zuwendung .....	132
8. Plan zum Ergebnistransfer.....	133
8.1. Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzeptes .....	135
9. Quellenverzeichnis.....	136
10. Abbildungsverzeichnis .....	137

11. Tabellenverzeichnis .....	147
12. Anhang – Aufbau und Inbetriebnahme eines Messplatzes zur in-situ Röntgen- diffraktometrie – Bedienungsanleitung – Arbeitspaket 3.....	152

## 1. Abkürzungsverzeichnis

A-Zahl..... Verhältnis der Druckfestigkeit  $\sigma_D$  zur Dichte  $\rho$

$$A\text{-Zahl} = \frac{\sigma_D}{(4\rho)^2} \cdot 1000$$

AP ..... Arbeitspaket

bar ..... Druck; relativ zum Atmosphärendruck

mbar (abs) ..... absoluter Druck

CSH..... Calciumsilikathydrat

C/S ..... molares Verhältnis von Calciumoxid zu Siliziumdioxid

D50..... mittlere Partikelgröße

DEV-S4 ..... Deutsches Einheitsverfahren / S4 (DIN 38414 Teil 4)

GV ..... Glühverlust (1 h bei 970°C)

HE ..... Hydroxylellestadit

KA ..... Katoit

KMU ..... kleine und mittlere Unternehmen

KS ..... Kalksandstein

$\lambda$  ..... Wärmeleitfähigkeit

PP2 ..... Porenbeton-Plansteine der Festigkeitsklasse 2

Polydadmac..... Polydiallyldimethylammonium chloride

PVP ..... Polyvinylpyrrolidon

REM ..... Rasterelektronenmikroskopie

RFA ..... Röntgenfluoreszenzanalyse

w-Wert..... Wasserdurchlässigkeit (DIN EN ISO 15148)

XRD..... Röntgendiffraktometrie

## 2. Zusammenfassung

Nach aktuellem Stand der Technik ist bei der Produktion von Porenbeton die Zugabe von Calciumsulfat erforderlich. Die untersuchten Werksprodukte zeigen im Durchschnitt eine Druckfestigkeit von 2,86 und eine A-Zahl von 1450. Der Gesamtsulfatgehalt der untersuchten Werksprodukte variiert zwischen 2 - 4 %, wovon der überwiegende Teil auch wieder als eluierbares Calciumsulfat vorliegt. Mit vergleichbarer Rezeptur hergestellte Laborsteine erreichen ähnliche A-Zahlen, jedoch ohne Sulfatzugabe fällt dieser Wert auf ca. 1100. Für den Einsatz von Porenbeton als Recyclingbaustoff ist eine Sulfatreduzierung erforderlich, ohne die Qualität des Porenbetons zu beeinträchtigen.

Zur Untersuchung des Einflusses von Sulfat auf die Phasenbildung und Gefügeentwicklung bei der hydrothermalen Härtung von Porenbeton wurde ein Messplatz für die in situ-Röntgendiffraktometrie aufgebaut. Das zeitliche Auftreten aller kristalliner Phasen wurde bestimmt und die Bildung der für die Druckfestigkeit relevanten Phase Tobermorit konnte für verschiedene Rezepturen verglichen werden. Es zeigte sich kein deutlicher Einfluss von Sulfat auf die Quantität von Tobermorit und Ansätze für sulfatreduzierte Rezepturen waren hieraus nicht ersichtlich. Das Auftreten der sulfathaltigen Phase Hydroxyllestadit ist jedoch stark von der Sulfatzugabe abhängig.

Die hergestellten Laborsteine weisen einen Tobermoritgehalt von über 55 % auf, der nur geringfügig von der Sulfatzugabe abhängig ist. Für eine optimale Druckfestigkeit und A-Zahl ist neben der Quantität aber noch eine homogene Verteilung der Tobermoritkristalle im Gefüge erforderlich. REM-Aufnahmen zeigen bei Rezepturen ohne Sulfatzugabe deutlich mehr Hohlräume und Poren im einstelligen Mikrometerbereich sowie die sich daraus ergebenden unebenen Bruchflächen. Hierbei hat die Bildung von Hydroxyllestadit möglicherweise einen entscheidenden Einfluss. Zu Beginn der hydrothermalen Härtung ist das Binden von  $\text{Ca}^{2+}$  und ein Umkippen der Lösung von  $\text{Ca}^{2+}$  zu  $\text{SiO}_4^{4-}$ -reich förderlich für eine günstigere Verteilung von  $\text{SiO}_4^{4-}$  im Gefüge und der damit einhergehenden homogeneren Keimbildung von CSH bzw. Tobermorit.

Dieses Forschungsvorhaben vertieft das Verständnis zur Produktion und insbesondere zur hydrothermalen Härtung von Porenbeton. Die entwickelten theoretischen Modelle können bei der Sulfatreduzierung und Prozessoptimierung hilfreich sein.

Das Ziel des Vorhabens wurde damit erreicht.

### 3. Gegenüberstellung der angestrebten Ziele und der erzielten Ergebnisse

Die nachfolgende Tabelle 1 gibt den Überblick zu den angestrebten Zielen in Gegenüberstellung zu den durchgeführten Arbeiten und erzielten Ergebnissen. In Kapitel 4 werden die Forschungsergebnisse in den einzelnen Arbeitspaketen näher erläutert.

*Tabelle 1: Übersicht zu den angestrebten Zielen und erzielten Ergebnissen*

Angestrebte Ziele	Durchgeführte Arbeiten und erzielte Ergebnisse
<i>Arbeitspaket 1</i>	
Charakterisierung der in den Werken eingesetzten Rohstoffe	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bestimmung der elementar-chemischen Zusammensetzung der Rohstoffe</li> <li>• Bestimmung der Korngrößenverteilung vom Sandschlamm ausgewählter Werke</li> </ul>
Charakterisierung der in den Werken produzierten Plansteine PP2	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bestimmung der elementar-chemischen Zusammensetzung</li> <li>• Bestimmung der Phasenzusammensetzung</li> <li>• Bestimmung der Druckfestigkeit, Wärmeleitfähigkeit, Sulfateluation, Wasseraufnahme und des Trocknungsschwindens ausgewählter Werksprodukte</li> <li>• REM Untersuchungen an Bruchflächen</li> </ul>
Aufbau einer Datenbank mit den analytischen Befunden	<ul style="list-style-type: none"> <li>• individuelle Datenzusammenstellungen für die Projektpartner</li> </ul>
<i>Arbeitspaket 2</i>	
Herstellung von Referenz-Laborsteinen nach Werksrezeptur	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Herstellung von Referenz-Laborsteinen nach Rezepturen von drei Werken</li> </ul>
Charakterisierung der Referenz-Laborsteine	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bestimmung der Druckfestigkeit, Wärmeleitfähigkeit, Sulfateluation und des Trocknungsschwindens</li> <li>• Laborsteine können die gleichen Kennwerte erreichen wie Werksprodukte</li> </ul>

Angestrebte Ziele	Durchgeführte Arbeiten und erzielte Ergebnisse
<i>Arbeitspaket 3</i>	
Aufbau eines Messplatzes zur in situ-Röntgendiffraktometrie	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Einbau der Autoklavenkammer</li> <li>• Aufbau der Dampfversorgung</li> <li>• Bestimmen der Messparameter</li> <li>• Optimierung der Versuchsdurchführung</li> <li>• Optimierung der Probenvorbereitung</li> <li>• Anfertigung einer Bedienungsanleitung</li> </ul>
<i>Arbeitspaket 4</i>	
Untersuchung der Phasenumwandlung während der hydrothermalen Härtung	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bestimmung der Phasenumwandlung für Rezepturen mit und ohne Sulfatzugabe</li> <li>• Untersuchung des Einflusses einer Haltephase zu Beginn der hydrothermalen Härtung</li> <li>• Untersuchung der Reaktivität von Hydroxylellestadit</li> </ul>
Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Untersuchung von Proben nach Abschluss und zum Beginn der hydrothermalen Härtung</li> <li>• Bestimmung und Lokalisierung der Phasen anhand der Kristallmorphologie</li> </ul>
Vertieftes Verständnis zum Einfluss der Sulfatzugabe	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vergleich von REM Aufnahmen</li> <li>• REM Untersuchungen zeigen bei Rezepturen ohne Sulfatzugabe Grenzflächen und Hohlräume</li> <li>• Entwicklung eines theoretischen Modells zu den Konzentrationsverhältnissen zu Beginn der hydrothermalen Härtung</li> </ul>

Angestrebte Ziele	Durchgeführte Arbeiten und erzielte Ergebnisse
<i>Arbeitspaket 5</i>	
Regulierung der Wärmeentwicklung ohne Sulfatzugabe	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kompensation der fehlenden Regulierung durch Reduzierung der Abgasstemperatur</li> </ul>
Reduzierung des Trocknungsschwindens	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kontrolle zur Einhaltung des Grenzwertes anhand von ausgewählten Laborsteinen</li> </ul>
Porositätsuntersuchungen mittels Quecksilberdruckporosimetrie und Stickstoffsorption	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aufgrund des meist eingehaltenen Grenzwertes beim Trocknungsschwinden wurden keine Porositätsuntersuchungen durchgeführt</li> </ul>
sulfatreduzierte Rezepturen entwickeln	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Entwicklung sulfatreduzierter Rezepturen und Herstellung von Laborsteinen</li> <li>• erforderliche Qualitätsstandards hinsichtlich der Druckfestigkeit konnten nicht erreicht werden</li> </ul>
Verbesserung der bauphysikalischen und mechanischen Kennwerte	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Laborsteine mit weichgebranntem Kalk und konventioneller Sulfatzugabe zeigen eine verbesserte Druckfestigkeit</li> </ul>

## 4. Forschungsergebnisse

### 4.1. Charakterisierung der Werksrohstoffe und -produkte (PP2) – Arbeitspaket 1

Um eine Übersicht über die aktuellen Qualitätsstandard zu erhalten und als Basis für alle weiteren Untersuchungen wurden Rohstoffe und Porenbetonsteine PP2 (Festigkeitsklasse 2; Rohdichteklasse 0,35; Lambda-Wert 0,09 W/m·K) von 11 Porenbeton-Werken charakterisiert. Im Weiteren werden diese Werke mit Werk 01 bis Werk 11 angegeben. Die Codierung zu den einzelnen Porenbetonwerken ist in der Hochschule Wismar hinterlegt.

Tabelle 2 ist eine Zusammenfassung der wichtigsten von den Werksprodukten ermittelten Kennwerte sowie alle weiteren werkspezifischen Angaben. Einige Untersuchungen für dieses Arbeitspaket werden hingegen nur unter anderen Abschnitten aufgeführt bzw. detaillierter beschrieben:

Korngrößenverteilung vom Sandschlamm .....	31
Trocknungsschwinden.....	52
Sulfateluation nach DEV-S4 .....	53
Phasenzusammensetzung (XRD).....	62

**4.1.1. Bestimmung der bauphysikalischen und mechanischen Kennwerte**

*Tabelle 2: Zusammenfassung der mechanischen und bauphysikalischen Kennwerte, der Phasenzusammensetzung und der elementarchemischen Analyse für die untersuchten Werksprodukte (PP2) mit einer Rohdichte von 0,35 kg/dm<sup>3</sup>*

	Rohdichte kg/dm <sup>3</sup>	Druckfest. N/mm <sup>2</sup>	A-Zahl	$\lambda$ 10 °C W/(m·K)	Gehalt XRD %			C/S
					Tobermorit	Quarz	Calcit	
Werk 01	-	-	-	-	66,3	16,0	9,2	0,76
Werk 02	0,34	3,09	1730	0,084	69,0	15,4	4,9	0,74
Werk 03	0,36	2,95	1420	0,084	71,6	15,6	4,7	0,78
Werk 04	-	-	-	-	51,7	33,3	5,6	0,50
Werk 05	-	-	-	-	70,2	18,5	3,1	0,65
Werk 06	0,37	3,06	1370	0,088	65,2	17,7	9,0	0,72
Werk 07	-	-	-	-	67,2	16,1	5,0	0,73
Werk 08	-	-	-	-	68,2	18,9	5,9	0,62
Werk 09	0,35	2,36	1200	0,079	53,9	19,2	13,7	0,82
Werk 10	0,35	2,83	1450	0,087	61,2	25,8	4,6	0,63
Werk 11	-	-	-	-	66,0	21,1	3,9	0,64
Ø	0,35	2,86	1450	0,084	66,0	21,1	6,3	0,68

Die höchsten Druckfestigkeiten zeigen sich bei Werk 02 und Werk 06, bei ersterem hat dies aufgrund der geringeren Rohdichte keinen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit, bei zweitem ist die Wärmeleitfähigkeit etwas höher. Der Porenbeton (PP2) von Werk 09 zeigt eine geringe Wärmeleitfähigkeit bei geringer Druckfestigkeit, was einhergeht mit einem hohen C/S-Verhältnis, geringem Tobermoritgehalt und hohem Calcit-Gehalt.

Die im Rahmen dieses Arbeitspaketes ermittelten Druckfestigkeiten wurden anhand von jeweils 3 bei 105°C getrockneten Prüfkörpern a 100x100x100 mm bestimmt. Die Berechnung der A-Zahl findet sich auf Seite 4 im Abkürzungsverzeichnis. Die Wärmeleitfähigkeiten wurden nach dem Zweiplattenverfahren (DIN 52612) anhand von jeweils 2 bei 105°C getrockneten Prüfkörpern a 200x200x20 mm bestimmt. Der angegebene Wert wurde, ausgehend von 3 Messungen bei verschiedenen Temperaturen, für eine Probenmitteltemperatur von 10°C extrapoliert. Das Verhältnis von Calciumoxid zu Siliziumdioxid (C/S) wurde aus der elementarchemischen Zusammensetzung berechnet (siehe Tabelle 5). Die Gehalte an Tobermorit, Quarz und Calcit wurden mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) als Teil der kristallinen Phasenzusammensetzung bestimmt (siehe Tabelle 23 Seite 63). Das Sulfat liegt in den Werksprodukten in der Regel als Anhydrit vor, gelegentlich auch als Bassanit oder Gips, bei Werk 07 und Werk 09 konnte auch noch Hydroxylellestadit nachgewiesen werden. Außerdem kommt bei allen Werken in geringen Mengen Katoit vor.

Die Wasseraufnahme wurde nach DIN EN ISO 15148 beispielhaft an Porenbeton (PP2) von 3 Werken bestimmt. Dafür wurden die Seiten der Prüfkörper a 100x100x100 mm mit Wachs versiegelt und diese bei Raumtemperatur konditioniert. Die kontinuierliche Massezunahme in Folge der Wasseraufnahme wurde über 30 h dokumentiert. Es bestätigte sich die lineare Abhängigkeit zur Wurzel aus der Zeit, der w-Wert ist der Anstieg der durch lineare Regression ermittelten Geraden.

*Tabelle 3: Bestimmung der flächenbezogene Wasseraufnahme nach DIN EN ISO 15148 von drei ausgewählten Werksprodukten (PP2) mit einer Rohdichte von 0,35 kg/dm<sup>3</sup>*

	w-Wert			ø	Rohdichte kg/dm <sup>3</sup>	
	kg/(m <sup>2</sup> ·h <sup>0,5</sup> )				25 °C	105 °C
Werk 03	2,30	1,73	2,20	2,08	0,45	0,36
Werk 06	1,42	1,48	1,77	1,55	0,42	0,37
Werk 09	2,00	2,01	1,84	1,95	0,41	0,35

Die hohe Wasseraufnahme von Werk 03 und Werk 09 deutet auf eine höhere Meso- sowie Mikroporosität hin, was die relativ geringen Wärmeleitfähigkeiten (bei vergleichbaren Rohdichten) erklären könnte. Insbesondere Werk 03 zeigt trotz höherer Rohdichte und hohem Tobermoritgehalt eine durchschnittliche Wärmeleitfähigkeit.

#### **4.1.2. Bestimmung der elementarchemischen Zusammensetzung (RFA)**

Die elementarchemische Zusammensetzung wurde von allen zugeschickten Werkssteinen (PP2) und ausgewählten Rohstoffen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt. Diese dient als Grundlage für die chemischen Berechnungen und bei der anfänglichen Auswahl bestimmter Werke. Anhand dieser Daten wurde auch die elementarchemische Zusammensetzung der modifizierten Laborsteine und Kleintests (Arbeitspaket 5) berechnet.

Die Proben wurden im Verhältnis 1:8 mit Lithiumtetraborat aufgeschmolzen und parallel dazu wurde der Glühverlust (GV) bei 970 °C (1 h) bestimmt. Bei dieser Vorgehensweise verdampfen ca. 20 % des  $\text{SO}_3$  und die angegebenen  $\text{SO}_3$ -Gehalte sind mit entsprechendem systematischem Fehler behaftet. Kalibriert wurde die quantitative Analyse mit 27 externen Standards. Mit dem Glühverlust summieren sich die elementarchemischen Gehalte auf ca. 100 %, eine nachträgliche Normierung wurde nicht durchgeführt. Hierbei ist es auch wichtig die in Tabelle 4 dargestellten Messungenauigkeiten zu berücksichtigen. Die relativen Stichprobenvarianzen bei mehrmaligem Messen des gleichen Probekörpers (apparativ) und verschiedener Probekörpern der gleichen Probe (präparativ) dienen der Berechnung der prozentualen Gesamtabweichung. Der angegebene Mittelwert bezieht sich auf Porenbeton (PP2).

*Tabelle 4: Messungenauigkeiten der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), einzeln aufgelistet für die untersuchten Elemente in % des Durchschnittwertes für Porenbeton; die Sulfatbestimmung unterliegt noch eines nicht aufgelisteten systematischen Fehlers durch Abdampfen während der Probenvorbereitung*

	max Kalibrierbereich in %	Ø	Standardabweichung in % von ø		
			Apparativ	Präparativ	Gesamt
Na <sub>2</sub> O %	1,05	0,20	1,13	3,81	4,03
MgO %	35,74	0,52	0,76	1,52	2,74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	61,74	2,73	0,29	1,00	1,17
SiO <sub>2</sub> %	100,0	50,51	0,12	0,65	0,66
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	0,57	0,05	2,98	7,89	10,92
SO <sub>3</sub> %	57,81	2,55	0,24	8,61	8,62
K <sub>2</sub> O %	10,70	0,65	0,42	0,96	1,09
CaO %	98,02	32,28	0,14	0,57	0,64
TiO <sub>2</sub> %	2,70	0,13	5,28	7,55	14,52
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	0,05	0,01	58,5	58,40	88,47
MnO %	1,68	0,03	2,16	5,24	7,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	26,39	1,06	1,33	2,10	3,64
ZnO %	0,11	0,01	3,58	18,60	23,14
SrO %	0,65	0,06	0,48	1,33	2,41

Die Massenanteile der Elemente Chrom, Mangan und Zink liegen bei allen Messungen an der unteren Nachweisgrenze und werden der Übersichtlichkeit wegen nicht weiter angegeben. Die Massenanteile der Elemente Phosphor, Titan und Strontium liegen zwar auch an der unteren Nachweisgrenze, können aber charakteristisch für z.B. einen bestimmten Zement sein. Das Verhältnis von Calciumoxid zu Siliciumdioxid (C/S) wurde direkt aus der elementarchemischen Zusammensetzung berechnet. Es ist zu beachten, dass bei allen Werken ein geringer CaO-Gehalt in Form von Calciumsulfat gebunden ist, entsprechende Korrektur wurde hier nicht durchgeführt.

Die untersuchten Sande lagen bei einigen Werken entweder nur als Rohsand oder Sandschlamm vor. Falls beides vorlag, ist nur die elementarchemische Zusammensetzung des Rohsandes angegeben. Der direkte Vergleich von Rohsand und Sandschlamm eines Werkes zeigt einen Anstieg des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehaltes aufgrund des Mahlprozesses um ca. 0,5 %. Deutliche Unterschiede zwischen den Werken gibt es unter anderem beim CaO-Gehalt, die Sande von Werk 01, 06, 08, 09 enthalten Calcit, dem Sandschlamm von Werk 02 wurde schon Porenbetonstaub zugesetzt. Spuren von Feldspäten und Glimmern zeigen sich in den  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten, ein reiner Quarzsand liegt nur bei Werk 10 vor.

*Tabelle 5: Die elementarchemische Zusammensetzung der untersuchten Werksprodukte (PP2) mit einer Rohdichte von 0,35 kg/dm<sup>3</sup> unter Berücksichtigung des Glühverlustes (GV)*

	GV %	Na <sub>2</sub> O %	MgO %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	SO <sub>3</sub> %	K <sub>2</sub> O %	CaO %	TiO <sub>2</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	SrO %	Σ %	C/S
Werk 01	12,01	0,26	0,82	3,09	47,00	0,07	2,48	0,79	33,23	0,16	1,16	0,06	101,20	0,76
Werk 02	10,26	0,14	0,37	2,24	49,59	0,07	3,07	0,52	34,17	0,09	1,09	0,05	101,69	0,74
Werk 03	10,20	0,13	0,62	2,60	48,31	0,05	2,46	0,78	35,05	0,09	0,91	0,06	101,29	0,78
Werk 04	8,73	0,18	0,37	2,79	57,29	0,06	2,52	0,81	27,01	0,25	1,15	0,04	101,24	0,50
Werk 05	10,60	0,20	0,49	2,61	51,67	0,02	2,50	0,56	31,67	0,10	0,96	0,06	101,47	0,65
Werk 06	11,47	0,39	0,46	3,63	48,62	0,07	1,95	0,67	32,41	0,14	1,43	0,05	101,36	0,72
Werk 07	10,10	0,09	0,65	2,72	49,36	0,02	2,96	0,84	33,39	0,11	1,07	0,05	101,39	0,73
Werk 08	10,04	0,33	0,52	2,97	52,58	0,06	2,08	0,73	30,69	0,13	1,16	0,06	101,38	0,62
Werk 09	11,92	0,26	0,60	3,15	45,42	0,06	3,42	0,64	34,84	0,15	1,02	0,12	101,63	0,82
Werk 10	10,52	0,07	0,48	1,87	53,53	0,02	2,05	0,23	31,39	0,11	0,93	0,07	101,29	0,63
Werk 11	10,62	0,21	0,36	2,31	52,28	0,03	2,54	0,60	31,24	0,10	0,77	0,05	101,13	0,64
∅	10,59	0,20	0,52	2,73	50,51	0,05	2,55	0,65	32,28	0,13	1,06	0,06	101,37	0,68

*Tabelle 6: Die elementarchemische Zusammensetzung der in den Werken als Rohstoff eingesetzten Rohsande (X) vor dem Mahlen bzw. der aufgemahlene Sandschlämme*

Rohsand		GV %	Na <sub>2</sub> O %	MgO %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	SO <sub>3</sub> %	K <sub>2</sub> O %	CaO %	TiO <sub>2</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	SrO %	Σ %
Werk 01	X	1,65	0,50	0,16	3,18	90,67	0,02	0,01	1,34	1,78	0,16	0,55	0,00	100,04
Werk 02		0,85	0,20	0,03	1,60	93,04	0,00	0,13	0,63	2,31	0,06	0,93	0,00	99,79
Werk 03	X	0,26	0,15	0,01	2,04	95,84	0,00	0,04	1,25	0,02	0,03	0,14	0,00	99,77
Werk 04	X	0,41	0,27	0,05	2,59	94,47	0,00	0,01	1,14	0,10	0,36	0,47	0,00	99,88
Werk 05		0,46	0,33	0,04	2,05	94,81	0,00	0,01	0,81	0,35	0,06	0,73	0,00	99,67
Werk 06	X	2,10	0,75	0,15	3,67	88,53	0,00	0,04	1,25	2,76	0,10	0,60	0,01	99,98
Werk 07	X	0,41	0,10	0,00	2,17	95,71	0,00	0,03	1,34	0,00	0,04	0,17	0,00	99,98
Werk 08		1,34	0,55	0,10	3,07	91,22	0,02	0,02	1,08	1,63	0,12	1,20	0,00	100,38
Werk 09	X	1,43	0,43	0,08	2,48	92,39	0,00	0,02	0,96	1,56	0,17	0,46	0,00	99,99
Werk 10	X	0,10	0,03	0,00	0,14	99,10	0,00	0,04	0,01	0,00	0,02	0,05	0,00	99,48
Werk 11	X	0,24	0,35	0,05	2,11	95,80	0,00	0,01	0,87	0,18	0,08	0,37	0,00	100,05
∅		0,80	0,32	0,06	2,28	93,87	0,00	0,03	1,00	0,89	0,10	0,53	0,00	99,89

Tabelle 7: Die elementarchemische Zusammensetzung der in den Werken als Rohstoff eingesetzten Zemente

	GV %	Na <sub>2</sub> O %	MgO %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	SO <sub>3</sub> %	K <sub>2</sub> O %	CaO %	TiO <sub>2</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	SrO %	Σ %
Werk 01	1,90	0,26	2,34	5,57	23,01	0,15	3,19	1,35	61,77	0,28	2,25	0,14	102,30
Werk 01	0,77	0,24	2,57	5,59	21,70	0,31	2,29	0,75	65,00	0,28	3,01	0,15	102,73
Werk 02	1,91	0,13	0,97	4,13	23,42	0,27	2,58	0,82	65,73	0,23	2,22	0,16	102,69
Werk 03	1,77	0,17	0,95	3,81	23,61	0,16	3,20	0,47	66,43	0,19	1,42	0,15	102,41
Werk 04	1,91	0,14	0,98	4,25	23,50	0,27	2,71	0,84	65,23	0,23	2,19	0,16	102,51
Werk 05	1,71	0,24	1,49	5,72	21,17	0,13	3,03	0,90	65,21	0,26	2,52	0,26	102,75
Werk 06	3,41	0,26	1,01	5,16	20,41	0,16	2,83	0,43	64,78	0,24	2,57	0,12	101,48
Werk 06	3,20	0,27	0,99	5,35	20,64	0,17	2,54	0,45	64,64	0,24	2,69	0,12	101,39
Werk 07	2,18	0,22	1,56	5,40	20,32	0,07	3,23	1,07	65,12	0,23	2,90	0,17	102,57
Werk 08	2,60	0,25	1,46	4,65	21,28	0,23	2,59	0,76	65,85	0,23	2,45	0,22	102,65
Werk 09	2,20	0,25	1,14	5,26	21,15	0,16	3,61	0,77	65,87	0,27	1,77	0,24	102,77
Werk 10	1,73	0,24	1,57	5,79	21,18	0,12	3,18	0,81	64,88	0,31	2,33	0,26	102,49
Werk 11	2,00	0,20	0,82	3,95	23,07	0,14	3,03	0,72	66,82	0,19	1,37	0,20	102,54
∅	2,10	0,22	1,37	4,97	21,88	0,18	2,92	0,78	65,18	0,24	2,28	0,18	102,40

### 4.1.3. Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie ist gut dafür geeignet die kristalline Struktur von Porenbeton zu visualisieren. Hierbei ist zu beachten, dass alle Aufnahmen nur einen sehr kleinen Bereich widerspiegeln und nicht repräsentativ für einen ganzen Stein sein können. Sie ermöglichen ein grundlegendes Verständnis des Materials, aber quantitative Aussagen sind in der Regel nicht möglich. Alle Aufnahmen wurden an Bruchflächen durchgeführt.

#### 4.1.3.1. Tobermorit

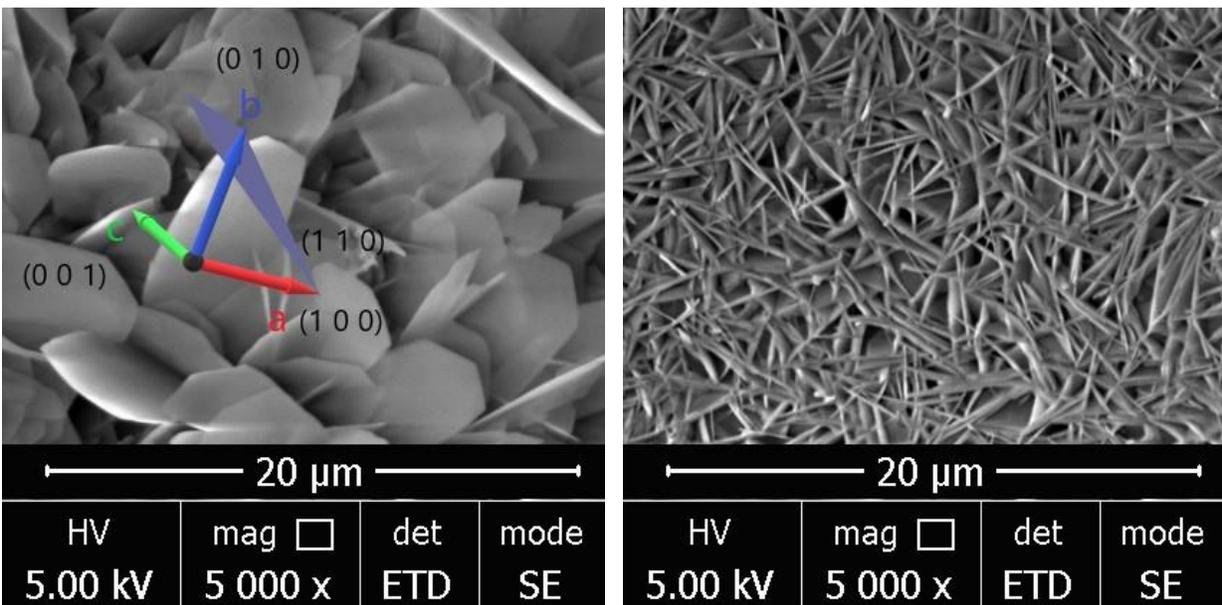


Abbildung 1: REM-Aufnahmen von Tobermoritkristallen in Makroporen; links: entlang der Länge gewachsen mit Modell und Kennzeichnung der Elementarzelle, rechts: durch Luftporenoberfläche begrenztes Längenwachstum und die sich dadurch offenbarende Kartenhausstruktur

Tobermorit bildet sich während des Autoklavierens meist in Form von miteinander verwachsenen dünnen länglichen Platten, Latten oder Nadeln. Diese erscheinen unter dem Rasterelektronenmikroskop aufgrund der geringen Stärke in c-Richtung gelegentlich sogar transparent. Das Längenwachstum von Tobermorit erfolgt bezogen auf die Elementarzelle entlang der b-Richtung. Wird dieses Längenwachstum an der Flüssigkeitsoberfläche unterbrochen zeigen sich gut die miteinander verwachsenen Kristalle, was auch als Kartenhausstruktur beschrieben werden kann. In den meisten Makroporen ist diese Kartenhausstruktur zu beobachten, aber an feuchteren Stellen, z.B. Vertiefungen in der Oberfläche oder Verbindungen zwischen zwei Makroporen (siehe Abbildung 2), ist ein Längenwachstum von Tobermorit möglich. Durch dieses in wässriger Lösung ungehinderte

Wachstum von Tobermorit wird angezeigt, wie das Wasser während des Autoklavierens verteilt war. Bei einigen Werksprodukten (Werk 03, Werk 08) kommt auch in vielen Makroporen Tobermorit mit Längenwachstum vor, folglich wurde hier wahrscheinlich mit einem höheren Wasserüberschuss gearbeitet.

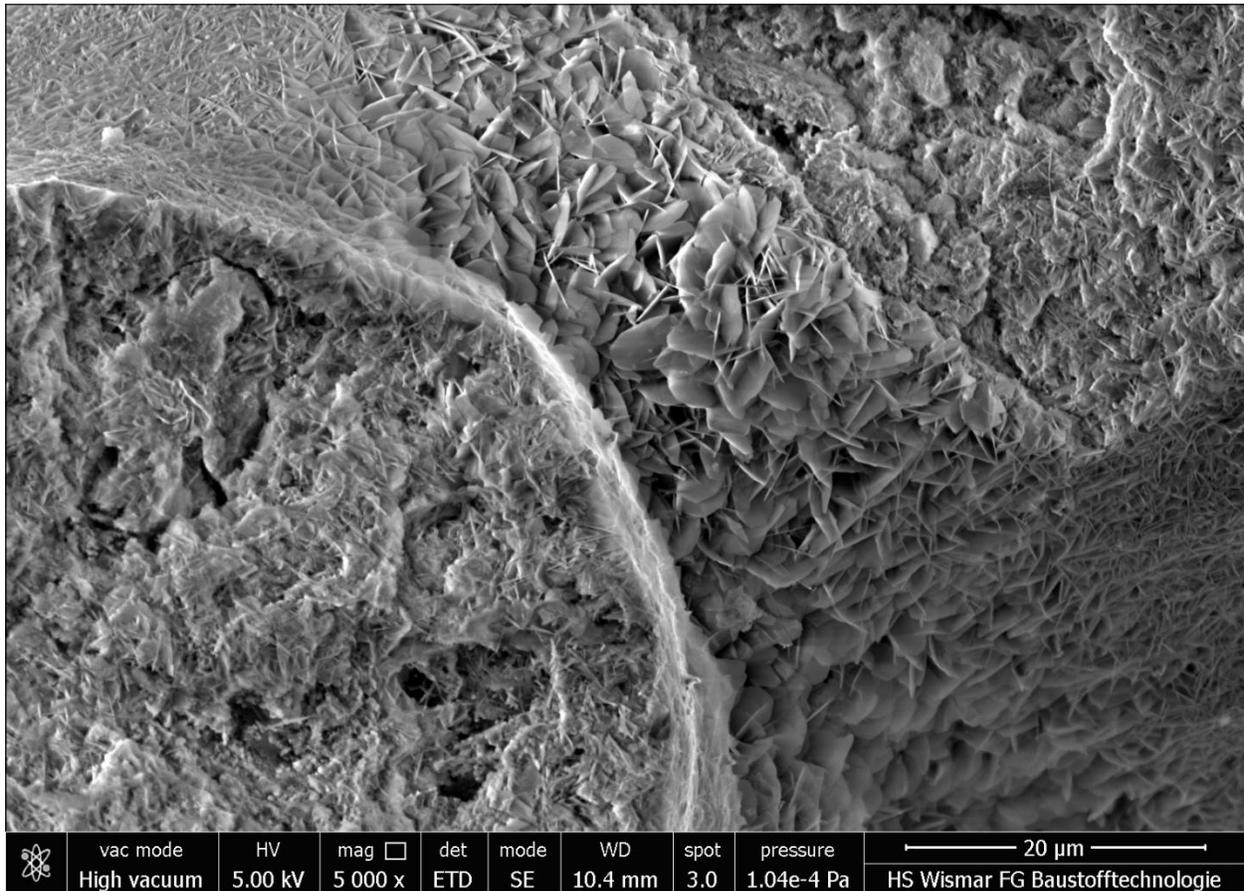


Abbildung 2: Die REM-Aufnahme zeigt die Verbindung zwischen zwei Makroporen (Werk 10), bei denen Tobermoritkristalle in die Länge gewachsen sind, während das Wachstum in den angrenzenden Makroporen (links oben und rechts unten) durch die Luftporenoberfläche begrenzt wurde

An den Bruchflächen durch das Gefüge zeigen sich neben Tobermorit auch Quarzkörner oder Katoit-Agglomerate, die sonst von Tobermorit überwachsen sind. Tobermorit liegt hier in der Regel auch in Kartenhausstruktur vor, aber aufgrund der unebenen Bruchfläche ist diese meist nicht so eindeutig zu erkennen wie in den Makroporen (siehe Abbildung 3). Daneben findet sich an Quarzkörnern gelegentlich auch ein Tobermoritteppich, der nicht mit dem umgebenen Gefüge verwachsen ist (siehe Abbildung 4).

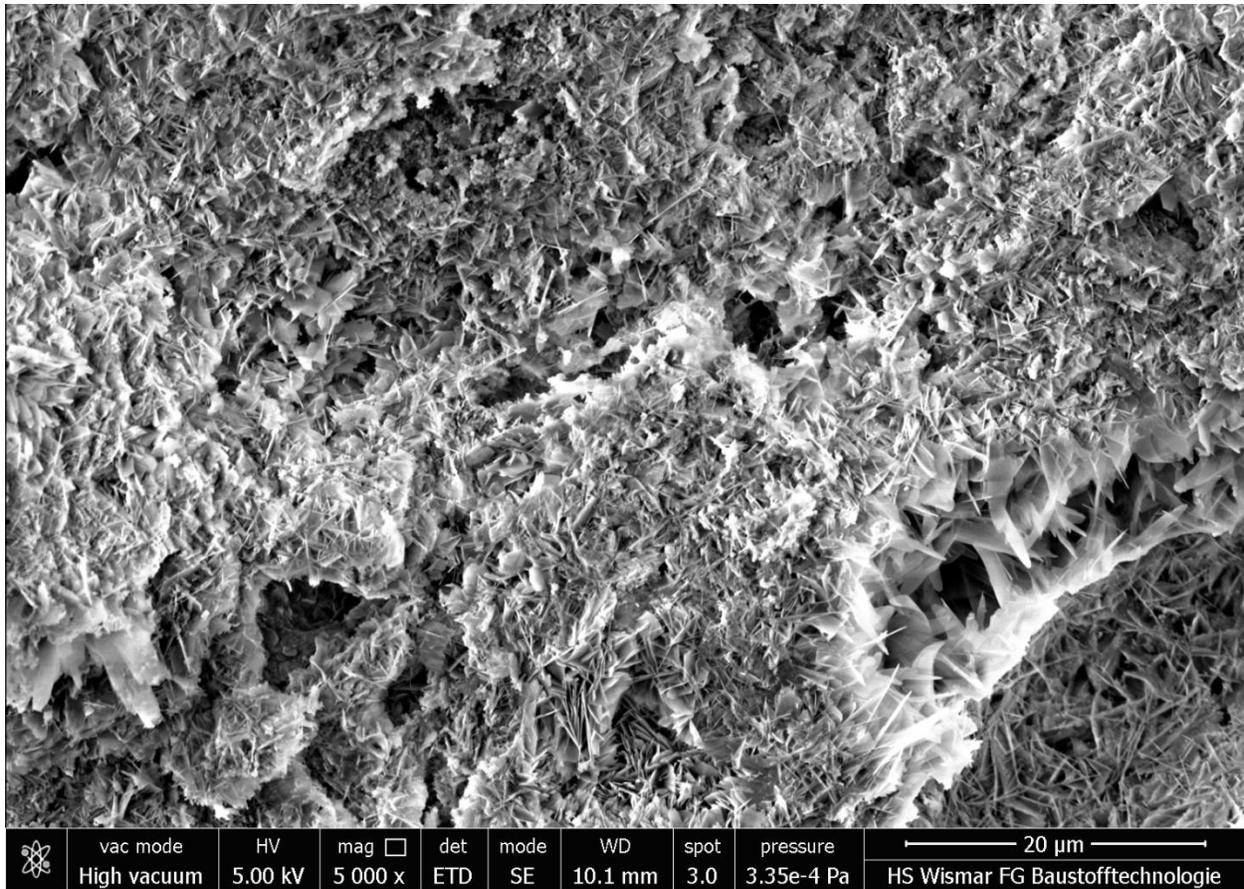


Abbildung 3: Die REM-Aufnahme zeigt die Bruchfläche eines Porenbetongefüges; miteinander verwachsene Tobermorit-Kristalle bilden eine Kartenhausstruktur (Werk 01)

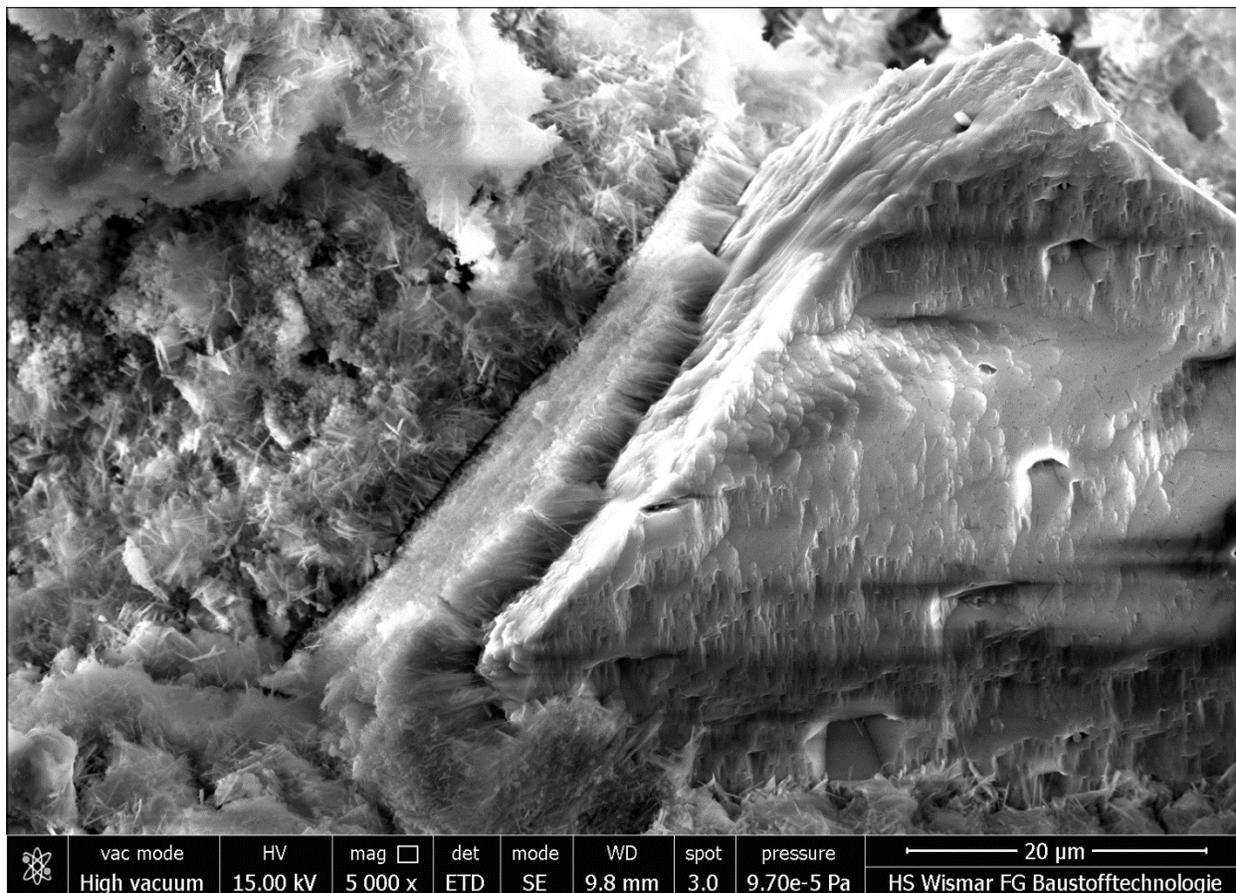


Abbildung 4: Die REM-Aufnahme zeigt die Bruchfläche eines Porenbetongefüges mit einem Quarzkorn; darauf befindet sich ein dichter Teppich aus Tobermorit-Kristallen (Werk 07)

#### 4.1.3.2. Quarz

Die im Porenbeton verbleibenden Quarzkörner zeigen infolge der hydrothermalen Reaktion deutliche Auflösungsspuren und einige Tobermorit-Kristalle wachsen in den so entstandenen Spalt (siehe Abbildung 5). Deswegen lösen sich die Quarzkörner beim Bruch sauber vom Gefüge ab und hinterlassen charakteristische Abdrücke. Ein Bruch durch das Quarzkorn hindurch erzeugt eine muschelige Fläche, was nur sehr selten beobachtet werden konnte (siehe Abbildung 6).

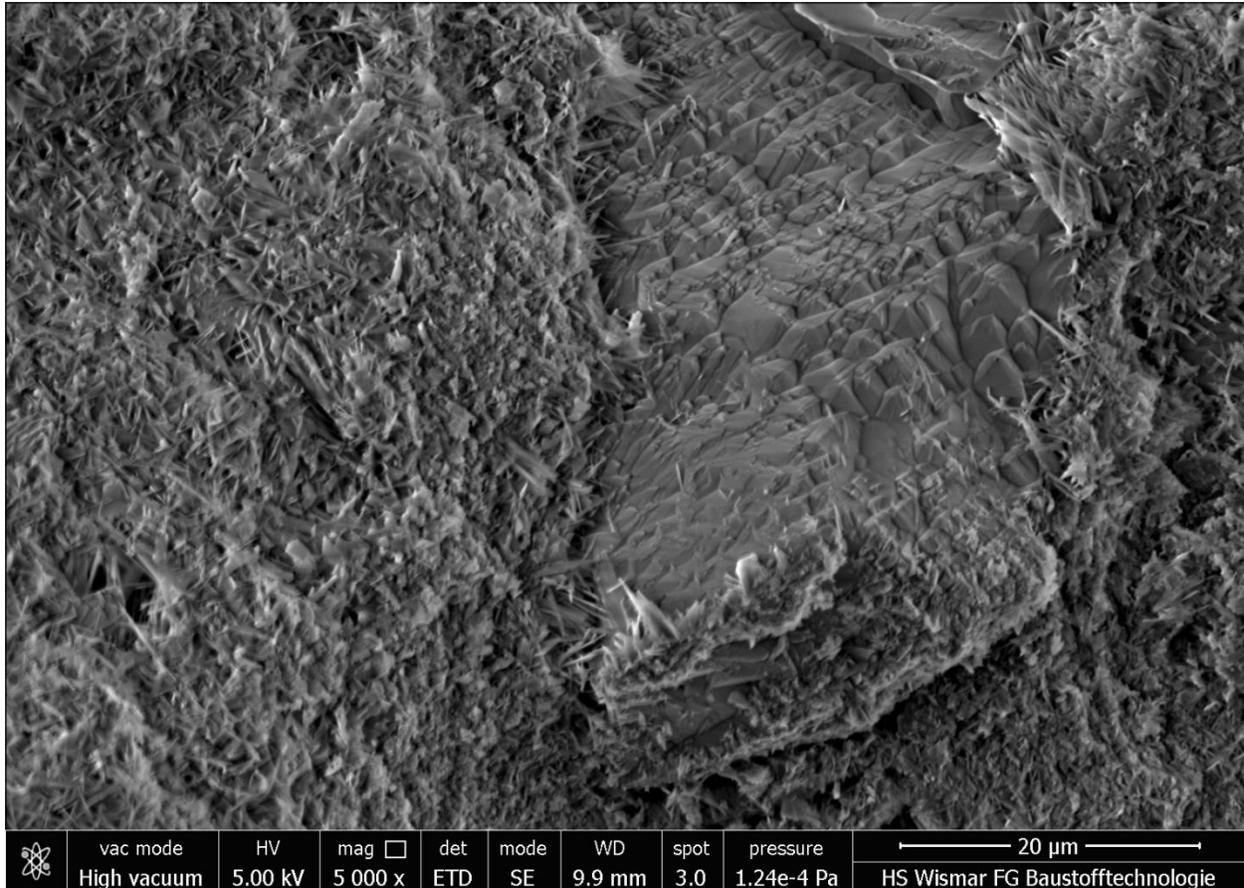


Abbildung 5: Die REM-Aufnahme zeigt die Bruchfläche eines Porenbetongefüges mit einem Quarzkorn, das deutliche Auflösungsspuren zeigt (Werk 06)

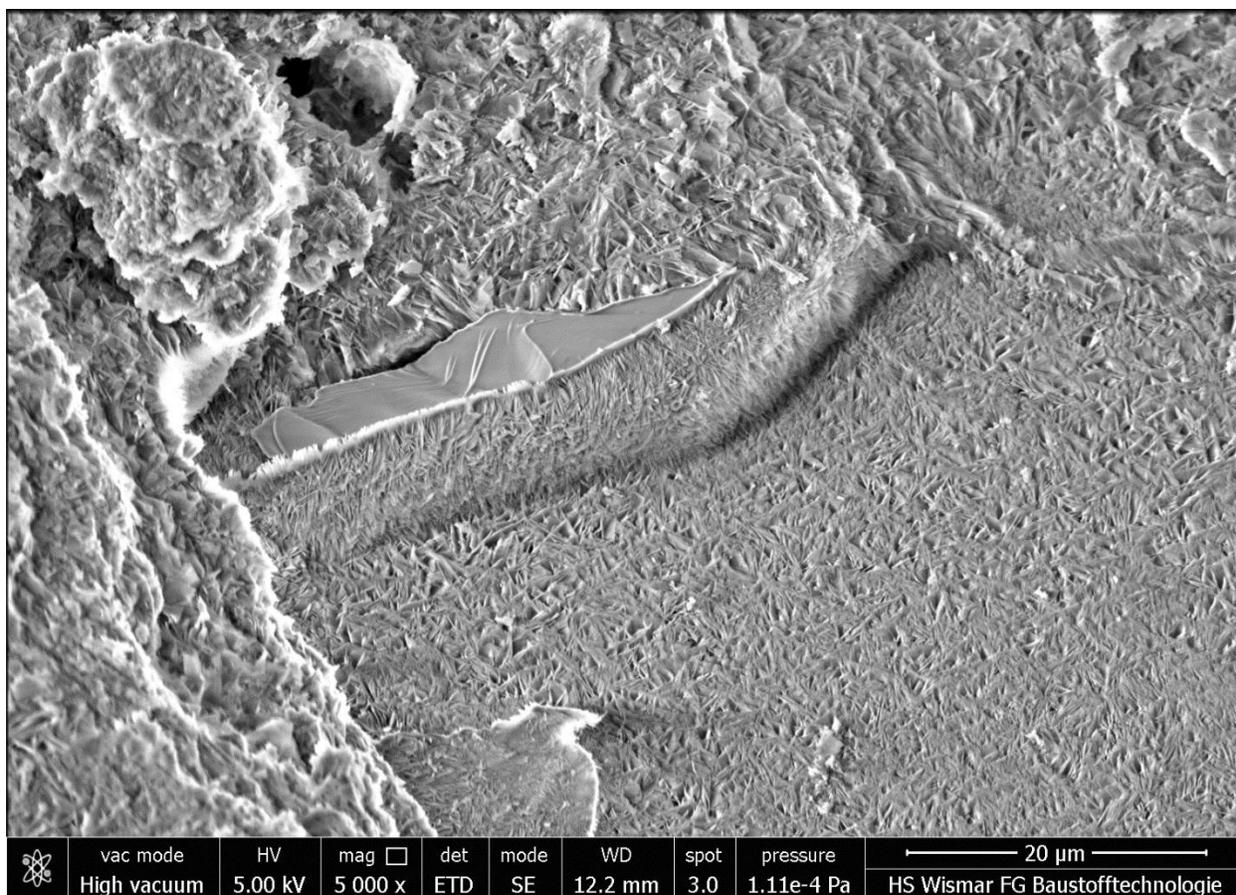


Abbildung 6: Die REM-Aufnahme zeigt die Bruchfläche eines Porenbetongefüges mit dem Abdruck eines Quarzkornes (rechts unten) und der muscheligen Bruchfläche eines weiteren Quarzkornes (Werk 11)

#### 4.1.3.3. Katoit

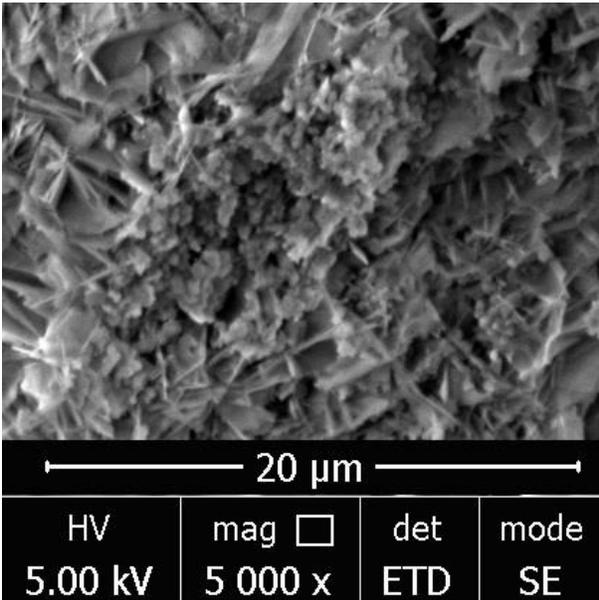


Abbildung 7: Die REM-Aufnahme zeigt die Bruchfläche eines Porenbetongefüges mit einem Agglomerat aus kleinen kugligen Katoit-Kristallen (Werk 06)

Die 2 bis 5 % Katoit im Porenbeton lassen sich bei der Untersuchung mit dem Rasterelektronenmikroskop nur schwer auffindig machen. Katoit-Kristalle sind kugelig, kleiner als 0,5 µm und liegen in Form von charakteristischen Agglomeraten vor.

#### 4.1.3.4. Sulfathaltige Phasen

In den Werksprodukten liegt Calciumsulfat in der Regel als Anhydrit in den Makroporen vor (siehe Abbildung 8). Die Kristalle sind spitz zulaufend und können über 200 µm lang werden. Unter nicht genau bekannten Bedingungen kann auch Bassanit entstehen, der dann flächig die Makroporenoberfläche bedeckt (siehe Abbildung 9). Gips entsteht, wenn Porenbeton bei Umgebungstemperatur starker Feuchtigkeit ausgesetzt ist (siehe Abbildung 10). Auch wenn Gips gelegentlich mittels XRD in den Werksprodukten nachgewiesen werden konnte, ließen sich in diesen Proben keine zweifelsfrei über die Morphologie identifizierbaren Kristalle finden. Die Aufnahmen in Abbildung 10 wurden von einer Probe gemacht, die der Witterung ausgesetzt war. Hydroxyllestadit tritt während der hydrothermalen Härtung auf und zerfällt gegen Ende des Autoklavierens in Anhydrit. Er ließ sich nur bei einigen Proben als Agglomerat sechseckiger Zylinder finden (siehe Abbildung 11).

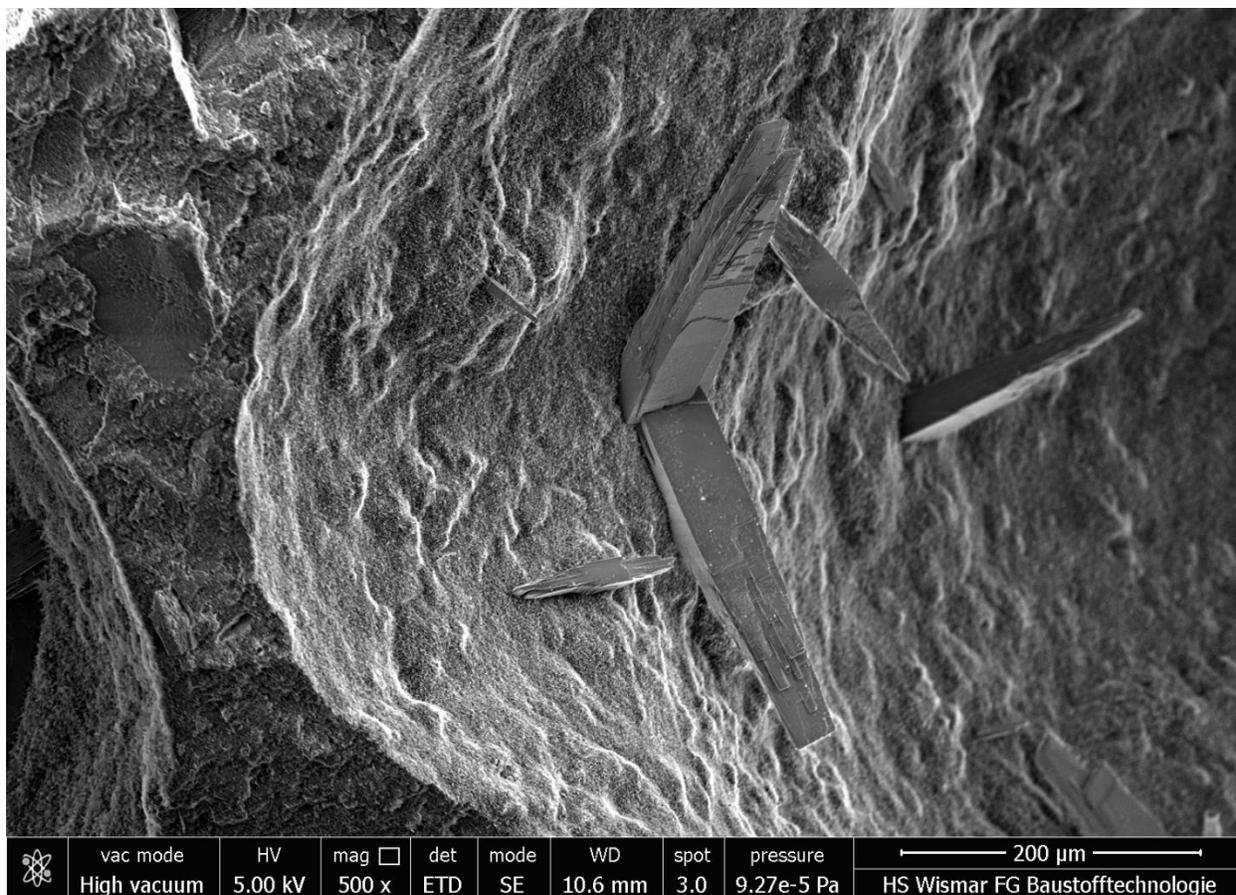


Abbildung 8: Die REM-Aufnahme zeigt mehrere Anhydrit-Kristalle von bis zu 200 μm Länge in einer Makropore (Werk 08)

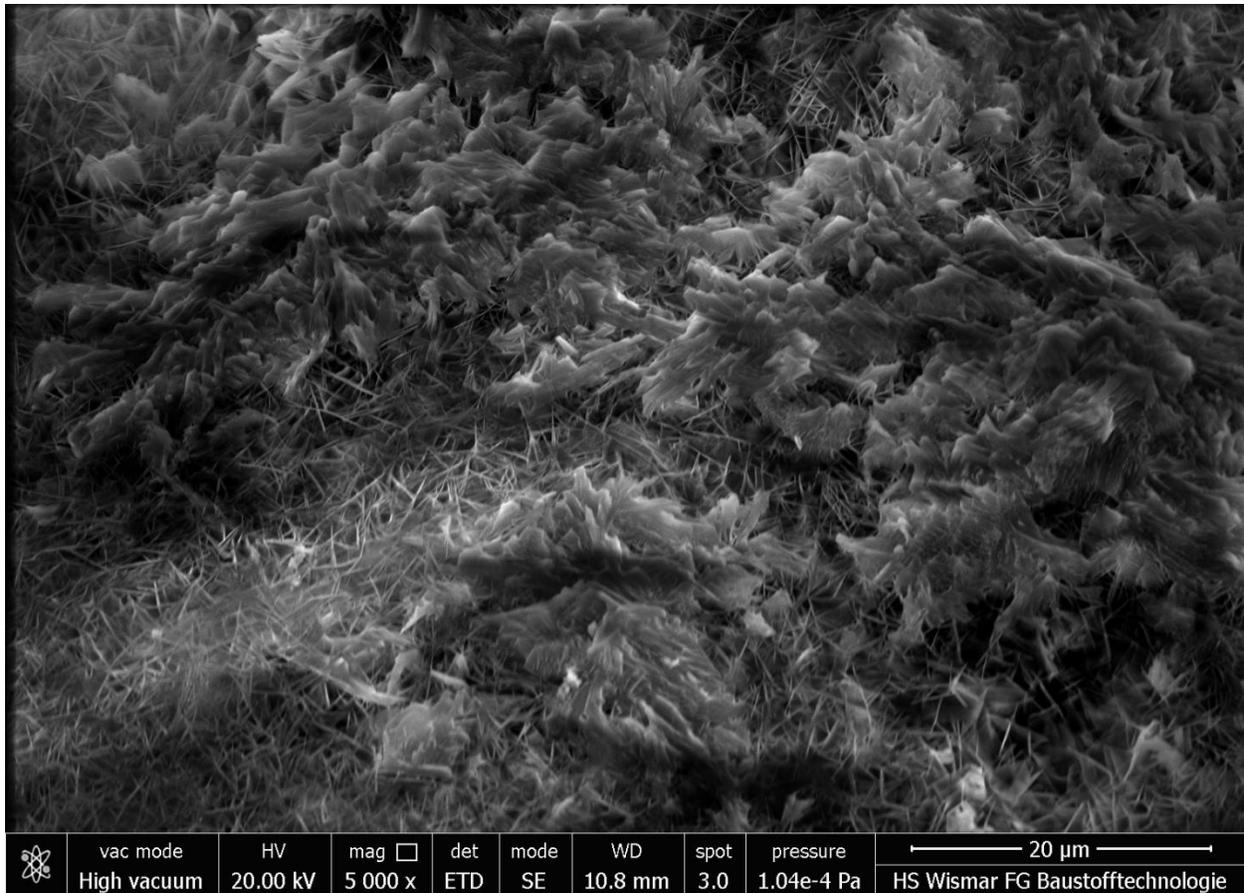


Abbildung 9: Die REM-Aufnahme zeigt flächige Bassanit-Kristalle auf Makroporenoberfläche (Werk 10)

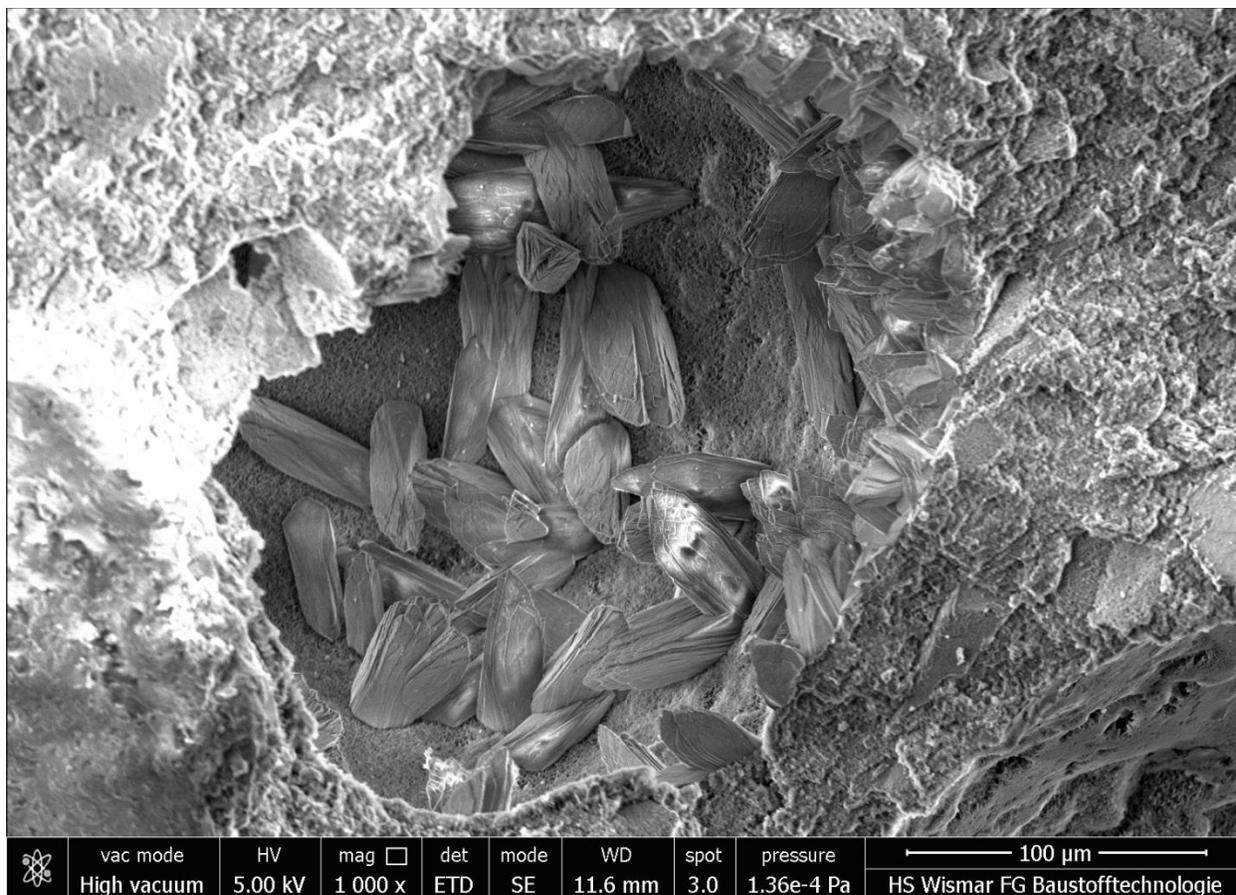


Abbildung 10: Die REM-Aufnahme zeigt Gips-Kristalle in einer Makropore (der Witterung ausgesetzter Porenbeton)

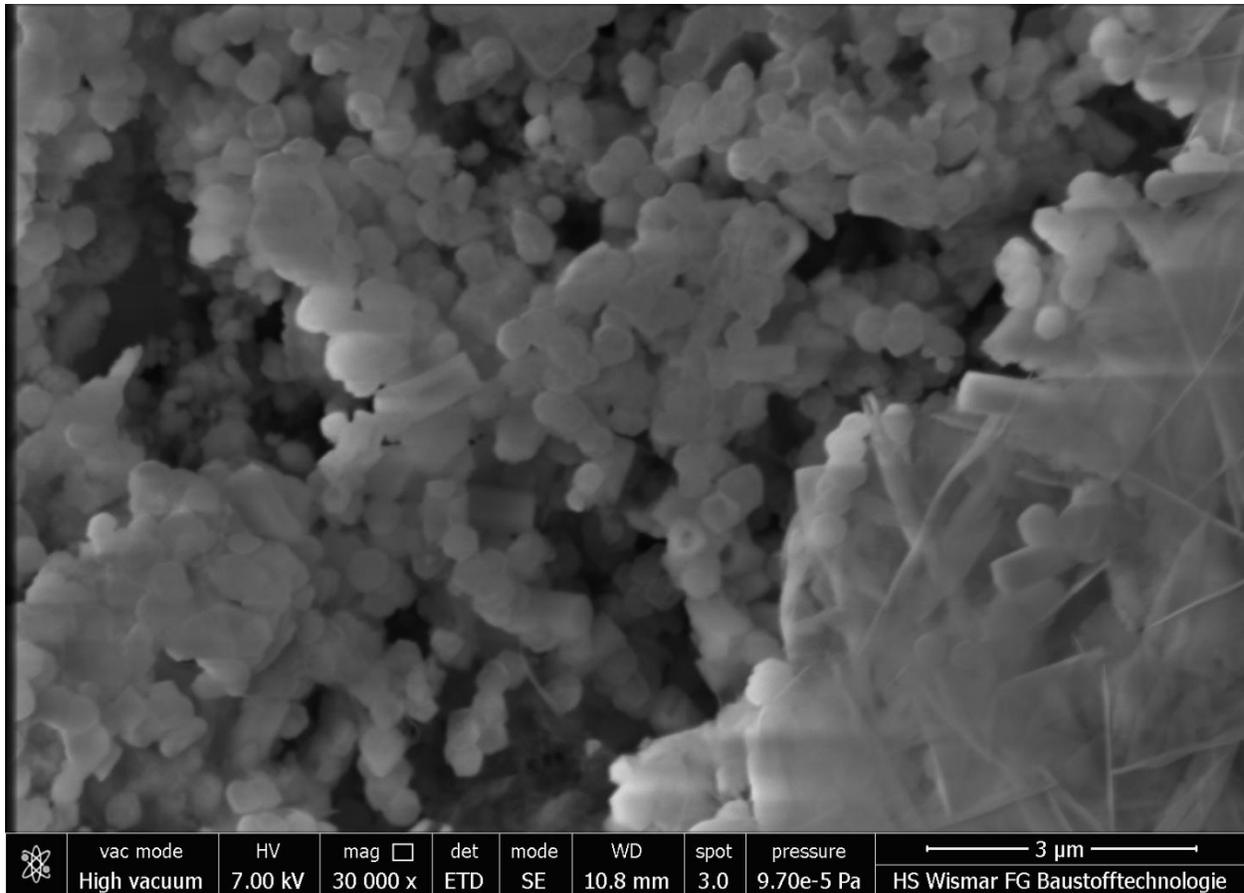


Abbildung 11: Die REM-Aufnahme zeigt Agglomerat von Hydroxyllestadit-Kristallen in einer Makropore (Werk 07)

#### 4.1.3.5. Makroporendurchmesser

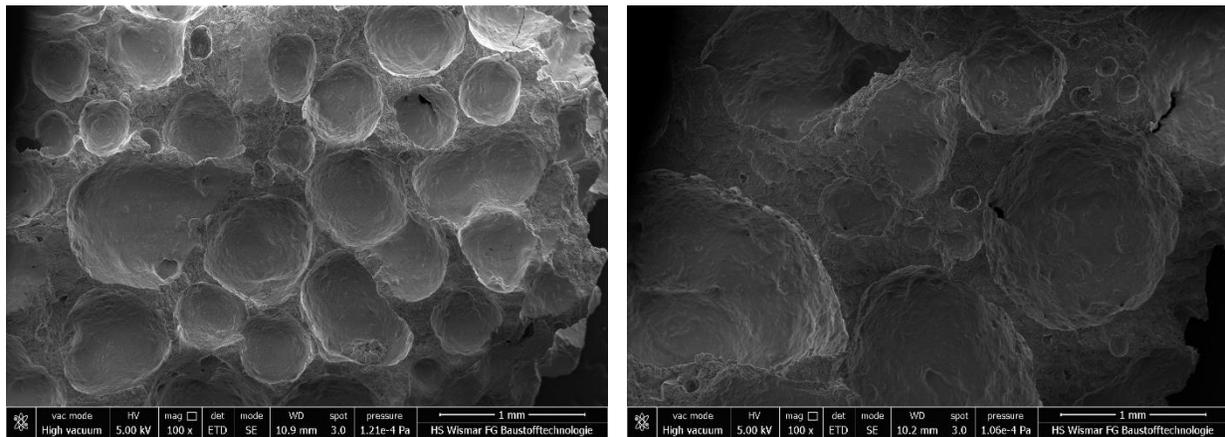
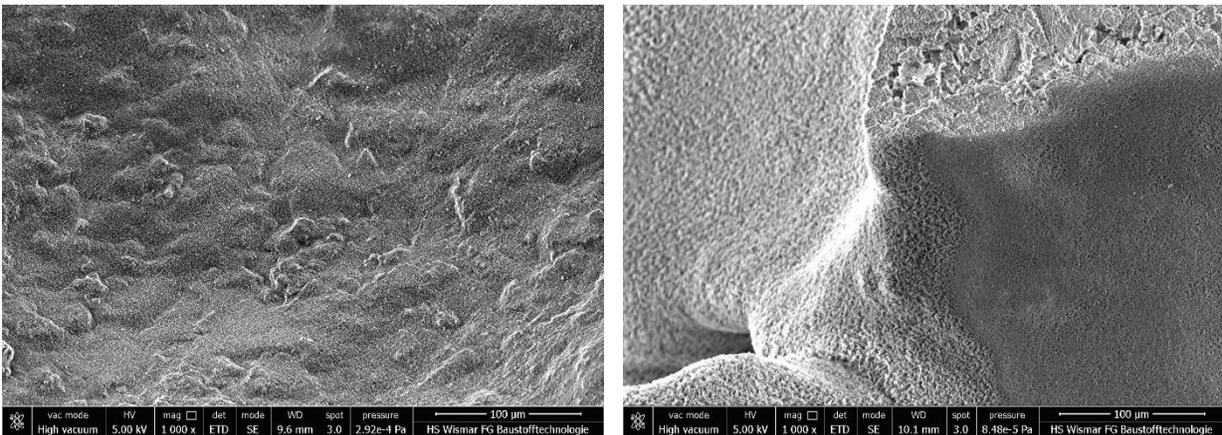


Abbildung 12: Vergleich der Makroporengröße anhand von REM-Aufnahmen (links: Werk 09 Ø 550 μm, rechts: Werk 07 Ø 1280 μm)

Eine Funktion der REM-Benutzeroberfläche ist das Abmessen von Objekten, die es ermöglicht, den Durchmesser einzelner Poren zu bestimmen. Für die Makroporen (PP2) variiert der auf diese Weise ermittelte Wert zwischen 550  $\mu\text{m}$  (Werk 09) und 1280  $\mu\text{m}$  (Werk 07). Bei letzterem zeigen sich kleine Makroporen in den Stegen, in denen sich häufiger Tobermorit mit Längenwachstum befindet. Eine direkte Korrelation des Makroporendurchmessers mit einem bauphysikalischen Kennwert zeigte sich nicht.

#### 4.1.3.6. Porentopographie



*Abbildung 13: Vergleich der Makroporentopographie anhand von REM-Aufnahmen (links: Werk 02 uneben, rechts Werk 03 sehr gleichförmig)*

In Abbildung 13 zeigt sich links eine Makropore mit vielen Unebenheiten, während die Oberfläche rechts sehr gleichmäßig ist. Wie der Makroporendurchmesser korreliert die Topografie nicht direkt mit einem bauphysikalischen Kennwert, kann aber als Indikator für Prozessparameter und das Verhalten während des Treibprozesses genutzt werden. Bei einem langsamen Viskositätsanstieg während des Treibprozesses können sich aufgrund der Oberflächenspannung von Wasser gleichförmigere Makroporen bilden. Unebenheiten deuten auf ein schnelles Ansteifen hin.

## **4.2. Herstellung und Prüfung von Laborsteinen – Arbeitspaket 2**

### **4.2.1. Referenz Laborsteine**

Die Vergleichbarkeit zwischen Werksprodukten und Laborsteinen wurde mittels zu diesem Zweck hergestellten Referenzen verifiziert. Für die Rezepturen wurden 3 Werke anhand der elementarchemischen Zusammensetzung (RFA) (siehe Tabelle 4) und des Tobermoritgehaltes (XRD) (siehe Tabelle 2) ausgewählt:

- Werk 02 (relativ hoher Tobermorit- und Sulfatgehalt)
- Werk 06 (höchster Aluminatgehalt und geringster Sulfatgehalt)
- Werk 10 (geringster Aluminatgehalt)

Die von Werk 02 und Werk 10 zur Verfügung gestellten Rezepturen entsprachen Werksrezepturen mit Porenbetonstaub und Rückschlamm. Bei der von Werk 06 handelte es sich um eine Laborrezeptur ohne Rückschlamm. Dieser ist nicht lagerfähig und konnte somit nicht von den Werken bezogen werden, als Ersatz wurde getrockneter Grünkuchen verwendet. Die Laborrezeptur hatte ein Wasser-Feststoff-Verhältnis von 0,72, während dieses bei den Werksrezepturen etwas höher bei 0,76 bzw. 0,77 lag. Die Korngrößenverteilung des zur Verfügung gestellten Sandschlammes wurde mittels Lasergranulometrie bestimmt. Der Sandschlamm von Werk 06 beinhaltet eine etwas gröbere Fraktion, was zu einer mittleren Partikelgröße (D50) von 32 µm führt. Die Sandschlämme der anderen Werke zeigen eine mittlere Partikelgröße von 23 µm.

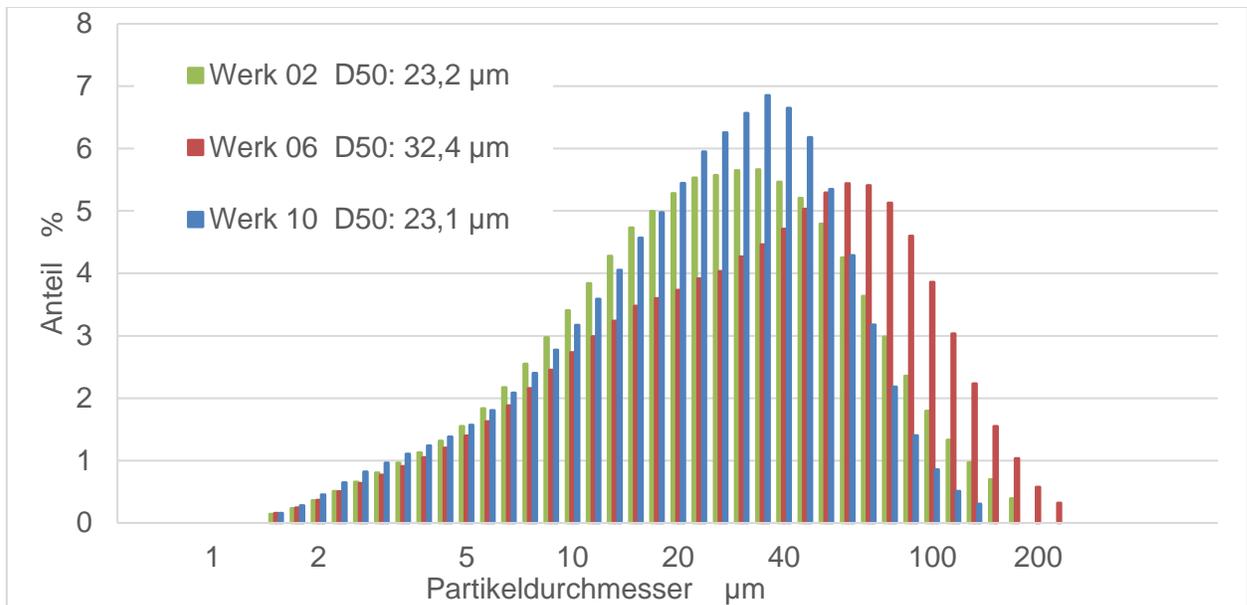


Abbildung 14: Mittels Lasergranulometrie bestimmte Korngrößenverteilung der getrockneten Sandschlämme von Werk 02, 06 und 10

Die Abgusschalen hatten ein Volumen von ca. 10 L, bei einem Grundriss von 20x20 cm und einer Höhe von 25 cm. Diese sind zwar mit Styropor wärmeisoliert, jedoch erforderten Abgusstemperaturen unter ca. 50 °C das Temperieren der Schalungen in einem Wärmeschrank bei 50 - 75 °C. Als Aluminiumpaste wurde ausschließlich Schlenk Aquapor 9004 verwendet, das separat in einem Ultraschallbad für ca. 3 min vordispersiert wurde. Das Dispersieren der Porenbetonmischung erfolgte mit einem Rührwerk vom Typ Ultra-Turrax und Dissolverscheibe bei einer Drehzahl von 5000 min<sup>-1</sup>. Die Dissolverscheibe ist ständigem Verschleiß ausgesetzt und musste für eine ausreichende Dispersierleistung regelmäßig ausgewechselt werden. Der Rückschlamm wurde erst 1:30 min separat und dann weitere 1:30 min mit Sandschlamm vordispersiert. Die Bindemittel wurden zusammen hinzugegeben, nach 50 s die Aluminium-Dispersion, und am Ende wurde die gesamte Mischung nochmals für 40 s dispersiert.

Autoklaviert wurde bei 13,5 bar für 7 h, aber aufgrund von anfänglichen Undichtigkeiten wurde dieser Druck nicht bei allen Steinen erreicht. Nach einem Vakuum von 100 - 200 mbar (abs) wird innerhalb von ca. 2 h aufgeheizt, das anschließende Abkühlen auf unter 100 °C dauert ca. 6 h. In den folgenden Tabellen sind alle hergestellten Referenzen inklusive verworfener Laborsteine aufgeführt.

*Tabelle 8: Referenz Laborsteine nach Werksrezeptur von Werk 02, Parameter bei der Herstellung, Zusammenfassung der Phasenzusammensetzung und der mechanischen und bauphysikalischen Kennwerte*

Werk 02	Abguss- temp. °C	Halte - druck bar	Kommentar	Makroporen- durchmesser mm	Roh - dichte kg/dm <sup>3</sup>	Druck - festigkeit N/mm <sup>2</sup>	A-Zahl	$\lambda$ 10 °C W/(m·K)	Gehalt XRD	
									Tobermorit %	Quarz %
02R_01	58,9	-	ohne Rückschlamm							
02R_02	54,4	-								
02R_03	47,5	-								
02R_04	52,4	12,5	Autoklav undicht	-	0,38	3,76	1610	-	-	-
02R_05	50,3	-								
02R_06	50,9	11,5	Autoklav undicht	0,72	0,35	2,49	1270	-	65,2	18,8
02R_07	53,1	14,0		0,75	0,36	2,89	1360	-	62,2	19,1
02R_08	54,3	14,0		0,78	0,33	2,93	1710	-	-	-
02R_09	50,7	-								
02R_10	48,1	13,0		0,74	0,35	3,45	1720	-	64,0	19,4
02R_11	49,6	13,5		0,79	0,33	3,20	1780	0,081	64,0	19,8
PP2	-	-	-	1,03	0,34	3,09	1730	0,084	69,0	15,4

*Tabelle 9: Referenz Laborsteine nach Werksrezeptur von Werk 06, Parameter bei der Herstellung, Zusammenfassung der Phasenzusammensetzung und der mechanischen und bauphysikalischen Kennwerte*

Werk 06	Abguss- temp. °C	Halte - druck bar	Kommentar	Makroporen- durchmesser mm	Roh - dichte kg/dm <sup>3</sup>	Druck - festigkeit N/mm <sup>2</sup>	A-Zahl	$\lambda$ 10 °C W/(m·K)	Gehalt XRD	
									Tobermorit %	Quarz %
R_01	56,4	12,0	Autoklav undicht	0,96	0,36	2,66	1290	0,085	61,6	21,6
R_02	59,5	12,0	Autoklav undicht	1,11	0,35	2,33	1210	0,084	59,6	21,0
R_03	65,9	-			-					
R_04	58,5	12,5	schlecht Disperg.	1,23	0,36	2,66	1290	0,084	-	-
R_05	58,4	12,5		0,98	0,34	2,59	1420	-	-	-
R_06	55,6	12,5	Vakuumgetrocknet		-					
R_07	57,4	15,5		0,93	0,32	2,56	1540	0,082	63,5	20,3
R_08	58,8	14,0	2 h autoklaviert		-				52,0	27,6
PP2	-	-		0,73	0,37	3,06	1370	0,088	65,2	17,7

*Tabelle 10: Referenz Laborsteine nach Werksrezeptur von Werk 10, Parameter bei der Herstellung, Zusammenfassung der Phasenzusammensetzung und der mechanischen und bauphysikalischen Kennwerte*

Werk 10	Abguss- temp. °C	Halte - druck Bar	Kommentar	Makroporen- durchmesser mm	Roh - dichte kg/dm <sup>3</sup>	Druck - festigkeit N/mm <sup>2</sup>	A-Zahl	$\lambda$ 10 °C W/(m·K)	Gehalt XRD	
									Tobermorit %	Quarz %
10R_01	50,2	-	ohne Rückschlamm							
10R_02	49,9	13,5		0,79	0,40	3,44	1370	0,084	58,2	26,2
10R_03	-	13,5		0,88	0,37	3,21	1450	0,081	63,6	22,8
10R_04	-	-								
10R_05	-	-	zu viskos (neue Dissolverschleibe)							
10R_06	-	-	zu viskos (neue Dissolverschleibe)							
10R_07	48,9	13,5		0,65	0,37	3,11	1400	0,085	60,2	27,1
10R_08	51,0	-								
10R_09	53,0	-								
10R_10	49,3	13,5		0,73	0,34	2,85	1490	0,087	61,7	24,2
10R_11	49,7	13,5		-	0,36	2,66	1260	-	62,0	25,3
10R_13	48,6	13,5	2 h autoklaviert	-						
PP2	-	-		1,16	0,35	2,83	1450	0,087	61,2	25,8

Da der Makroporendurchmesser Rückschlüsse auf das Mischen und den Treibprozess liefert und sich deutlich zwischen Werksprodukten und Laborsteinen unterscheidet, wurde dieser anhand von Fotos bestimmt. Die Aufnahmen wurden senkrecht von einer Porenbetonfläche mit gutem Kontrast (z.B. durch schrägen Lichteinfall) angefertigt und als Skale wurde ein Lineal hinzugelegt. Mit dem Programm ImageJ und dem Granulometrie-Plugin ließ sich eine Größenverteilung in Pixeln ermitteln, die annäherungsweise einer Gauß'schen Normalverteilung entspricht. Der Erwartungswert dieser Funktion konnte anhand der beigefügten Skale von Pixeln in mm umgerechnet werden. Die so ermittelten Werte repräsentieren eine Fläche von ca. 50x100 mm. Bei den Laborsteinen nach Werksrezeptur (Werk 02 und 10) sind die Makroporen deutlich kleiner als die vom Werksprodukt (PP2). Das Auftreiben findet vermutlich bei einer höheren Viskosität als im Werk statt, mögliche Ursachen wären eine stärker verzögerte Aluminiumpaste, viskoserer Rückschlamm oder eine höhere Abgustemperatur. Die nach Laborrezeptur hergestellten Steine (Werk 06) haben hingegen größere Makroporen, wahrscheinlich weil ohne Rückschlamm die Viskosität zu Beginn des Treibprozesses geringer ist.

Die Druckfestigkeit wurde im Unterschied zum Arbeitspaket 1 an Prüfkörpern mit 60x60x60 mm gemessen, falls möglich jeweils 3 Prüfkörpern von unten, aus der Mitte und von oben. Insbesondere die Referenzen nach Werksrezeptur (Werk 02 und 10) zeigten Treibrisse, oftmals trat ein großer Riss im oberen Drittel auf, was zu starken Schwankungen bei den Messwerten führte. Trotzdem wurden in der Regel die A-Zahlen der Werksprodukte erreicht. Bei den Referenzen, bei denen dies nicht der Fall war, konnten entsprechende Probleme identifiziert werden. Neben den Treibrissen waren dies zum Beispiel ein undichter Autoklav oder die schlechte Dispergierleistung einer abgenutzten Dissolverscheibe, was neben zu niedrigen A-Zahlen auch deutlich größere Makroporen ergab. Die Wärmeleitfähigkeit der Referenzen korreliert weitestgehend mit der Rohdichte.

Die Laborrezeptur von Werk 06 ohne Rückschlamm erwies sich als am zuverlässigsten in Hinblick auf das Dispergieren bzw. den Treibprozess und wurde als Grundlage für alle im Rahmen von Arbeitspaket 5 modifizierten Rezepturen ausgewählt (siehe Seite 37). Das Trocknungsschwinden gemäß DIN EN 680 wurde nur beispielhaft an einigen Referenzen ermittelt (siehe Seite 52), und es zeigten sich keine Unterschiede zu den Werksprodukten (PP2). Die Sulfateluation nach DEV-S4 der Referenzen ist etwas geringer als die der Werksprodukte (siehe Abbildung 22; Seite 55).

#### 4.2.2. Vorversuche mit modifizierten Rezepturen anhand von Kleintests

Um möglichst frühzeitig Erfahrungen mit modifizierten Rezepturen zu sammeln, wurden Vorversuche basierend auf der Laborrezeptur von Werk 06 durchgeführt. Ein Kleintest hatte eine Gesamtmasse von durchschnittlich 50 g, und es konnten mehr als 10 gleichzeitig autoklaviert werden. Die daran durchgeführten Untersuchungen mittels XRD sind unter Absatz 4.3.1.3 (siehe Seite 78) beschrieben. Anhand der Kleintests wurden folgende Beobachtungen gemacht:

- Reproduzierbarkeit: Kleine Proben sind während der Herstellung deutlich anfälliger für Schwankungen des Wassergehaltes durch z.B. Austrocknen oder Kondenswasser.
- Makroporengröße: Die Makroporengröße erlaubt Rückschlüsse über den Viskositätsverlauf während der Treibreaktion. Schon beim Mischen viskose sowie kalkreichere Rezepturen ohne Sulfatträgerzugabe haben deutlich kleinere Makroporen.
- Porenbild: Eine Ultraschallbehandlung sowie z.B. PolyDadmac helfen dabei, die Aluminiumpaste zu dispergieren und gewährleisten eine einheitliche Makroporengröße.
- Porentopografie: Grobkörnige Zusätze, wie z.B. ein hydrothermal behandeltes Kalk-Ton-Gemisch, können Unebenheiten hervorrufen, während z.B. Polyvinylpyrrolidon (PVP) eine gleichmäßigere Makroporenoberfläche fördert.
- Bruchflächen: Wenn ein Bruch nicht auf möglichst kurzem Wege durch ein Material verläuft, deutet dies auf Schwachstellen im Gefüge und eine geringere Festigkeit hin. Zementreiche Rezepturen mit Sulfatträgerzugabe zeigen ebene Bruchflächen.

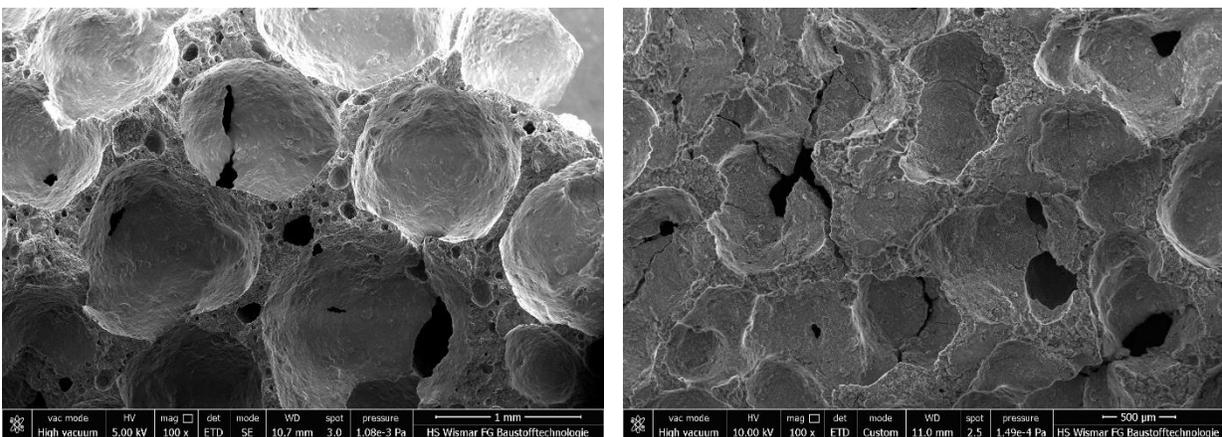


Abbildung 15: Ein Vergleich der Bruchflächen von Porenbeton deutet auf Schwachstellen im Gefüge hin (links: zementreich mit Sulfatträger und PVP, rechts: zementreich ohne Sulfatträger und mit hydrothermal behandeltem Kalk-Ton-Gemisch)

#### 4.2.3. Laborsteine mit modifizierten Rezepturen – Arbeitspaket 5

Das Ziel ist, den Grenzwert des Sulfatgehalts im Eluat nach DEV-S4 ohne negativen Einfluss auf die mechanischen und bauphysikalischen Kennwerte einzuhalten. Die Auslaugung korreliert in der Regel mit dem  $\text{SO}_3$ -Gehalt des Porenbetons (siehe Seite 53). Um den Grenzwert von 600 mg/L zuverlässig zu unterschreiten, sollte der  $\text{SO}_3$ -Gehalt im Porenbeton 0,8 % nicht übersteigen. Dazu ist neben der Reduzierung der Sulfatträgerzugabe wahrscheinlich auch eine geringfügige Reduzierung der Zementzugabe erforderlich. Der Herstellung von Laborsteinen zur Prüfung der mechanischen und bauphysikalischen Kennwerte sulfatreduzierter Rezepturen gingen Vorversuche in Form von Kleintests (<100 mL) (siehe Seite 36) und Referenz Laborsteinen (siehe Seite 30) voraus. Die Untersuchung der Phasenumwandlungen während der hydrothermalen Härtung (Arbeitspaket 4) lieferte hingegen keine Ausgangspunkte für Rezepturen mit verringerter Sulfatzugabe.

Die hergestellten Laborsteine basieren auf der zementreichen Laborrezeptur von Werk 06. Bei variierender Menge des Sulfatträgers Gips wurden die Bezeichnungen aus Tabelle 9 fortgeführt. Ausgehend von dieser zementreichen Rezeptur (Kalk:Zement 2:9) wurde eine Kalkrezeptur (Kalk:Zement 1:1) erarbeitet; entsprechende Laborsteine mit variierender Menge Gips werden als KR bezeichnet. Modifizierte zementreiche Rezepturen tragen z.B. das Kürzel MZ, modifizierte 1:1 Rezepturen z.B. MK. Nur wenn entsprechend angegeben, wurden andere als die vom Werk bereitgestellten Rohstoffe verwendet. Die elementarchemische Zusammensetzung wurde anhand der Rohstoffe berechnet, das C/S Verhältnis liegt bei 0,63 wobei inerte Bestandteile wie z.B. Calciumcarbonat nicht berücksichtigt wurden. Die Herstellung erfolgte wie unter Absatz 4.2 (siehe Seite 30) beschrieben. Autoklaviert wurde im Werks- oder Laborautoklaven bei 12,5 bar für 7 h. Einige Steine wurden testweise unter Zusatz von PolyDadmac hergestellt. Dies ist ein wasserlösliches Polymer mit positiver Ladung und wirkt stabilisierend auf die Aluminiumdispersion. Bezogen auf die Gesamtmasse Feststoff wurden 30 ppm der Aluminiumdispersion hinzugegeben. Das Porenbild wurde homogener und beim R\_09 reduzierte sich die durchschnittliche Makroporengröße im Vergleich zum R\_05 von 0,98 mm auf 0,75 mm. Es zeigte sich aber kein Einfluss auf die Druckfestigkeit. Die Druckfestigkeit ist das entscheidende Qualitätskriterium für dieses Arbeitspaket. In Abbildung 18 wird die A-Zahl in Abhängigkeit vom  $\text{SO}_3$ -Gehalt dargestellt. Zur Bestimmung wurden Prüfkörper mit 60x60x60 mm bei 60°C bis zur Massekonstanz getrocknet. Die Wärmeleitfähigkeiten und das Trocknungsschwinden zeigten keine direkte Beeinflussung durch die Sulfatträgerzugabe und wurden nur beispielhaft ermittelt.

**4.2.3.1. Variation der Sulfatmenge**

*Tabelle 11: Hergestellte Laborsteine mit modifizierten zementreichen Rezepturen (Kalk:Zement 2:9) und Gips, Auflistung des SO<sub>3</sub>-Gehaltes, der Abgusstemperatur und der mechanischen Kennwerte*

	Abgusstemp. °C	Rohdichte kg/dm <sup>3</sup>	Druckfest. N/mm <sup>2</sup>	A-Zahl	Gips % vom Feststoff	SO <sub>3</sub> -Gehalt %
R_05	58,4	0,34	2,59	1420	4,9	3,29
R_09	60,2	0,31	2,29	1470	4,9	PolyDadmac 3,29
R_10	57,8	0,30	1,60	1040	0,0	1,05
R_11	48,2	0,36	2,38	1160	0,0	1,05
R_12	43,9	0,37	2,24	1040	0,0	1,05
R_13	47,3	0,35	2,06	1030	0,3	1,19
R_14	47,1	0,35	2,40	1200	0,6	1,34
R_15	45,8	0,35	2,57	1350	1,3	1,63
R_16	45,9	0,35	2,97	1550	1,9	1,91
R_17	49,5	0,34	2,87	1550	2,5	2,20
R_18	45,5	0,34	2,66	1460	3,1	2,47
R_21	49,2	0,34	2,62	1430	1,0	1,48
R_22	47,9	0,34	2,68	1430	1,6	1,77
R_23	46,1	0,35	2,93	1490	4,9	3,29
R_24	48,1	0,34	3,04	1650	4,9	3,29
R_25	43,3	0,36	2,37	1110	0,0	PolyDadmac 1,05
PP2	-	0,37	3,06	1370		RFA: 1,95

Eine Abgusstemp. von über 50 °C bei reduzierter Sulfatträgerzugabe (R\_10) erwies sich als problematisch, die Steine waren durchzogen von kleinen Treibrissen und nur im oberen Drittel des Steins lagen die Rohdichten über 0,3 kg/dm<sup>3</sup>. Die Werte aus Tabelle zeigen einen Anstieg der A-Zahl ab einer Sulfatträgerzugabe von 1,0 % Gips, was mit einem SO<sub>3</sub>-Gehalt von 1,5 % korreliert. Ohne Sulfatträgerzugabe liegt die A-Zahl bei durchschnittlich 1100, mit ausreichender Sulfatträgerzugabe bei über 1400. Bei der Herstellung von R\_24 wurde der Gips mit dem Sandschlamm zusätzliche 3 min vordispersiert, was eine gesteigerte A-Zahl von 1650 ergab. KR\_12 wurde kurzzeitig bei 15,5 bar und dann auf 8,0 bar abfallend im Laufe von 6 h autoklaviert.

*Tabelle 12: Hergestellte Laborsteine mit modifizierten Kalk:Zement 1:1 Rezepturen und Gips; Auflistung des SO<sub>3</sub>-Gehaltes, der Abgusstemp. und der mechanischen Kennwerte*

	Abgusstemp. °C	Rohdichte kg/dm <sup>3</sup>	Druckfest. N/mm <sup>2</sup>	A-Zahl	Gips % vom Feststoff	SO <sub>3</sub> -Gehalt %
KR_02	30,5	0,40	2,67	1030	0,0	0,59
KR_03	29,7	0,38	3,25	1400	3,1	2,01
KR_04	31,1	0,36	2,81	1330	0,6	0,88
KR_05	30,3	0,37	2,92	1360	1,3	1,17
KR_06	31,8	0,40	3,51	1350	1,9	1,45
KR_07	29,3	0,37	3,14	1430	2,5	1,74
KR_08	30,1	0,37	3,16	1460	3,7	2,29
KR_09	31,7	0,40	2,89	1120	0,0	0,59
KR_10	31,7	0,38	3,22	1400	3,7	2,29
KR_12	29,9	0,37	2,56	1140	0,3	0,74
KR_13	31,3	0,39	3,00	1190	0,0	PolyDadmac 0,59

Die Kalk:Zement 1:1 Rezepturen waren beim Abguss etwas dünnflüssiger als die zementreichen Rezepturen, aber aufgrund der anfangs geringeren Temperatur ergab sich eine geringere Treibhöhe und höhere Rohdichte. Es zeigte sich ein Anstieg der A-Zahl ab einer Sulfatträgerzugabe von 0,6 % Gips. Das ist etwas weniger als bei zementreichen Rezepturen, und der damit korrelierende  $\text{SO}_3$ -Gehalt liegt bei 0,9 %. Die A-Zahlen sind jedoch identisch mit den zementreichen Rezepturen. Ohne Sulfatträgerzugabe liegt sie bei ca. 1100, während mit ausreichender Sulfatträgerzugabe Werte von knapp 1400 erreicht werden. Der Einfluss des Sulfatträgers auf den Temperaturverlauf während der Treibreaktion wird bei den Kalk:Zement 1:1 Rezepturen deutlich und ist in Abbildung 16 dargestellt. Mit zunehmender Zugabe von Gips verzögert sich der Temperaturanstieg, bis ab ca. 2,5 % Gips und einem  $\text{SO}_3$ -Gehalt von 1,7 % keine weitere Veränderung mehr zu beobachten ist.

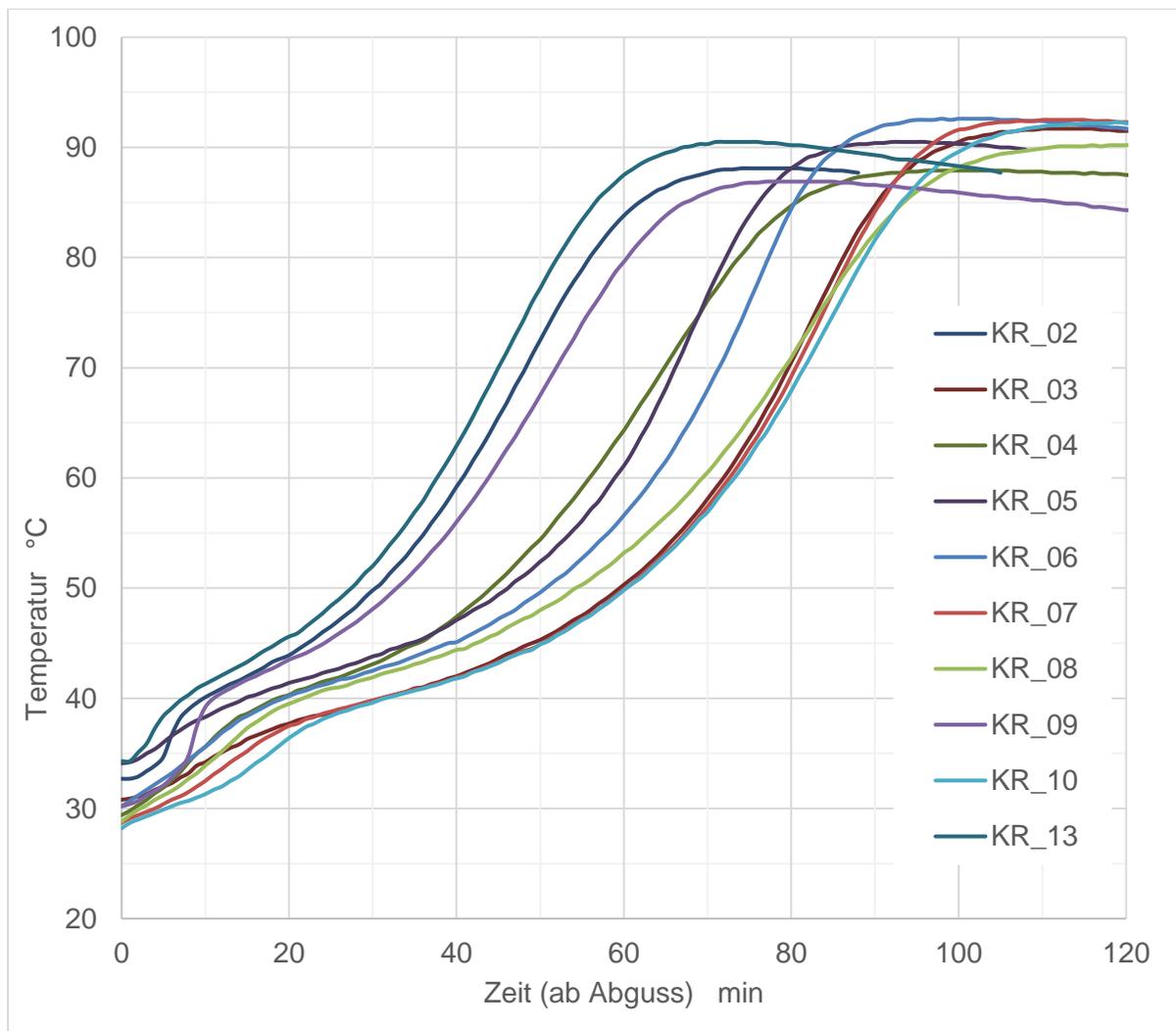


Abbildung 16: Gemessene Temperaturverläufe der Kalk:Zement 1:1 Rezepturen mit unterschiedlicher Gipszugabe ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) für den Zeitraum von 2 h nach dem Abguss

**4.2.3.2. Modifizierte Rezepturen mit Magnesiumsulfat**

*Tabelle 13: Hergestellte Laborsteine mit modifizierten zementreichen Rezepturen (Kalk:Zement 2:9) und Kieserit ( $MgSO_4 \cdot H_2O$ ), Auflistung des  $SO_3$ -Gehaltes, der Abgusstemperatur und der mechanischen Kennwerte*

	Abgusstemp. °C	Rohdichte kg/dm <sup>3</sup>	Druckfest. N/mm <sup>2</sup>	A-Zahl	Kieserit % vom Feststoff	Gips	$SO_3$ -Gehalt %
MZ_01	56,4	0,30	1,60	1060	0,2		1,14
MZ_02	59,0	0,29	1,60	1130	0,3		1,23
MZ_03	57,2	0,31	1,70	1110	0,2		1,14
MZ_04	58,9	0,30	1,76	1160	0,1		1,09
MZ_05	62,2	0,28	1,49	1080	0,1		1,09
MZ_07	48,4	0,35	2,21	1110	0,2		1,14
MZ_08	47,6	0,33	2,09	1220	0,6		1,42
MZ_09	47,0	0,34	2,94	1610	0,6	2,5	2,54
MZ_10	48,5	0,34	2,54	1410	0,6	0,7	1,70

Ausgehend von den positiven Beobachtungen bei den Kleintests mit leicht löslichem Magnesiumsulfatheptahydrat (Bittersalz) wurden anfänglich Laborsteine mit einer ähnlichen Menge Magnesiumsulfatmonohydrat (Kieserit) durchgeführt. Kieserit ist jedoch schlechter löslich als Bittersalz. Diese positiven Beobachtungen auf die Treibreaktion konnten nicht reproduziert werden. Außerdem hatte die anfänglich hohe Abgusstemperatur einen negativen Einfluss auf das Porenbild und die Homogenität der Steine. Ab MZ\_07 war die Rohdichte der Prüfkörper eines Steines homogen. Mit Bittersalz (siehe Tabelle 14) zeigten sich Steigerungen der A-Zahl, aber nur wie anhand des  $SO_3$ -Gehaltes zu erwarten war. Außerdem ist der Einfluss auf die Treibreaktion und das Porenbild nur minimal.

*Tabelle 14: Hergestellte Laborsteine mit modifizierten zementreichen Rezepturen (Kalk:Zement 2:9) und Bittersalz (MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O), Auflistung des SO<sub>3</sub>-Gehaltes, der Abgusstemperatur und der mechanischen Kennwerte*

	Abgusstemp. °C	Rohdichte kg/dm <sup>3</sup>	Druckfest. N/mm <sup>2</sup>	A-Zahl	Bittersalz % vom Feststoff		SO <sub>3</sub> -Gehalt %
MZ_11	47,0	0,36	2,53	1240	0,3		1,15
MZ_12	47,3	0,34	2,36	1310	0,6		1,25
MZ_13	46,1	0,35	2,64	1340	0,6	PolyDadmac	1,25
MZ_14	56,3	0,31	2,02	1290	0,6		1,25
MZ_15	56,7	0,30	1,74	1240	0,6		1,25
MZ_16	57,4	0,29	1,59	1160	0,6		1,25
MZ_18	57,1	0,33	1,84	1050	0,3		1,15
MZ_19	44,6	0,36	2,43	1190	0,2		1,10
MZ_20	46,3	0,34	1,95	1030	0,2	0,3 Kieserit	1,28
MZ_22	44,4	0,34	2,23	1170	0,6	PolyDadmac	1,25
MZ_23	44,2	0,36	2,30	1130	0,6		1,25
MZ_24	44,5	0,34	2,31	1250	1,0		1,35
MZ_25	44,3	0,35	2,78	1400	1,3		1,45
MZ_26	45,0	0,34	2,44	1340	1,6		1,55
MZ_27	45,0	0,32	2,23	1340	1,9		1,65
MZ_28	46,1	0,35	2,61	1360	2,5		1,84
MZ_29	46,4	0,35	2,72	1390	3,1		2,03

*Tabelle 15: Hergestellte Laborsteine mit modifizierten Kalk:Zement 1:1 Rezepturen und Bittersalz (MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O), Auflistung des SO<sub>3</sub>-Gehaltes, der Abgusstemperatur und der mechanischen Kennwerte*

	Abgusstemp. °C	Rohdichte kg/dm <sup>3</sup>	Druckfest. N/mm <sup>2</sup>	A-Zahl	Bittersalz %		SO <sub>3</sub> -Gehalt %
MK_03	26,4	0,38	2,72	1190	0,6		0,79
MK_04	30,1	0,39	2,84	1190	0,6		0,79
MK_05	31,6	0,36	2,81	1320	0,6	PolyDadmac	0,79
MK_06	31,3	0,36	2,20	1060	0,6		0,79
MK_08	31,7	0,36	2,90	1430	0,6	PolyDadmac	0,79
MK_09	31,5	0,37	3,06	1370	3,1	PolyDadmac	1,58
MK_10	29,4	0,41	3,16	1160	0,3		0,69
MK_11	30,7	0,36	2,74	1330	1,0		0,89
MK_12	30,9	0,36	2,62	1240	1,3		0,99
MK_13	31,7	0,36	2,94	1390	1,9		1,19
MK_14	31,1	0,39	3,46	1440	2,5		1,39
MK_21	31,3	0,36	2,36	1160	0,6		0,79
MK_22	36,0	0,35	2,27	1170	0,6		0,79
MK_23	35,2	0,35	2,15	1190	0,6	PolyDadmac	0,79
MK_25	32,3	0,37	2,47	1140	0,6		0,79
MK_27	33,4	0,39	3,02	1230	0,6	PolyDadmac	0,79
MK_31	33,5	0,34	2,51	1360	1,6		1,21

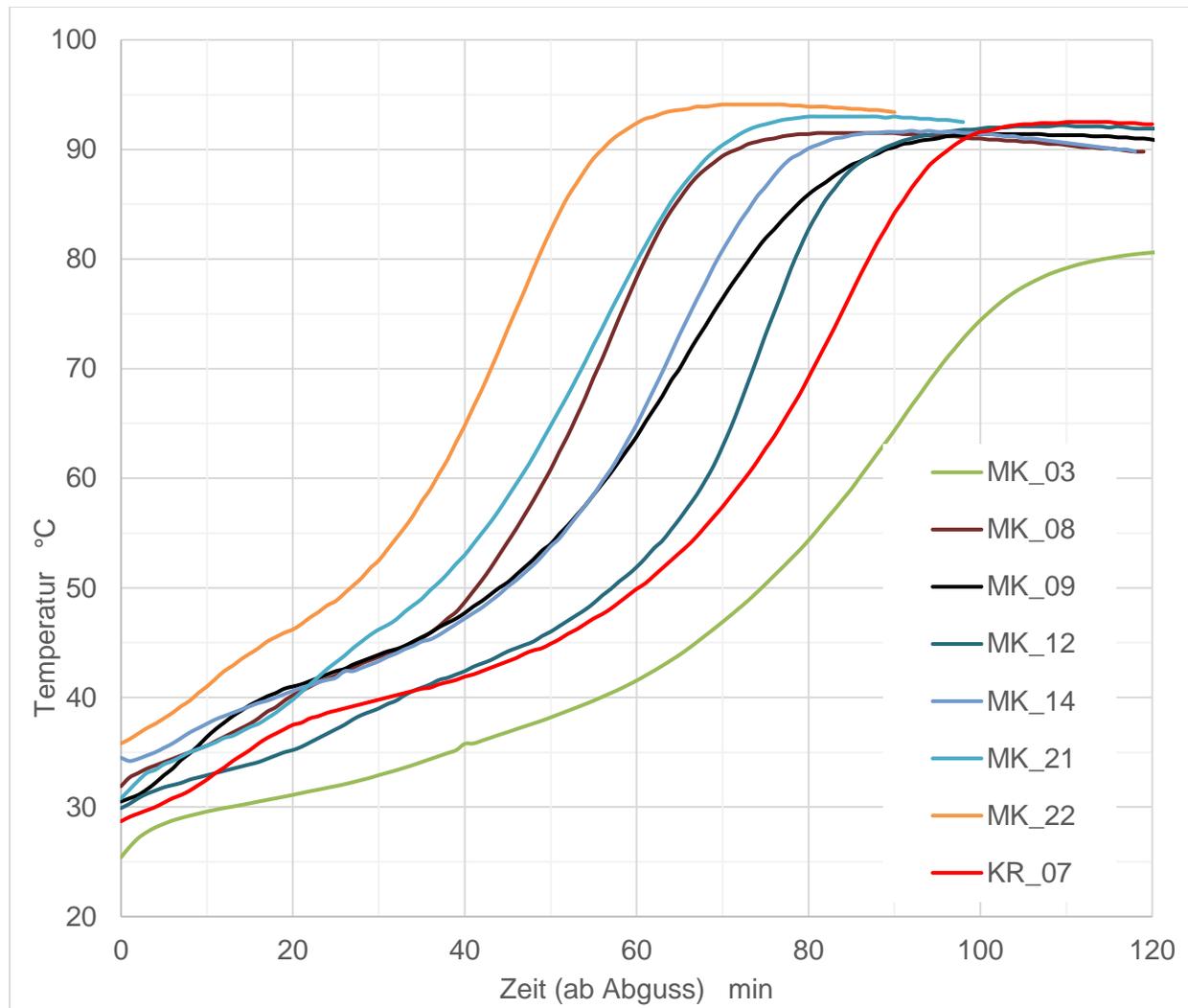


Abbildung 17: Gemessene Temperaturverläufe der Kalk:Zement 1:1 Rezepturen mit unterschiedlicher Bittersalzzugabe für den Zeitraum von 2 h nach dem Abguss

Insgesamt zeigt sich ein regulierender Effekt auf die Wärmeentwicklung. Aber während Abbildung 16 einen klaren Trend aufzeigt, korrelieren die Temperaturverläufe nicht immer mit der zugegebenen Menge Bittersalz. Einerseits ist der  $\text{SO}_3$ -Gehalt von Bittersalz geringer und somit auch die zugegebene Menge Sulfat, andererseits ist es leicht löslich und verzögert die Kalkhydratation gelegentlich stärker als in Form von Gips zugegebenes Sulfat. Der Temperaturanstieg ist bei MK\_03 langsamer aufgrund der geringeren Abgusstemperatur. Hinsichtlich der Druckfestigkeit gibt es bei gleichem  $\text{SO}_3$ -Gehalt keine Vorteile gegenüber Gips. Die guten Kennwerte von MK\_05 und MK\_08 konnten nicht reproduziert werden, als mögliche Ursache kommt feinerer Sandschlamm in Betracht.

#### 4.2.3.3. Modifizierte Rezepturen mit hydrothermal behandeltem Kalk-Ton-Gemisch

Entsprechende Vorversuche mit einem hydrothermal behandelten Kalk-Ton-Gemisch ließen keine positiven Effekte erwarten (siehe Abbildung 15; Seite 36). Dennoch wurden hiermit zwei Laborsteine ohne Sulfatträgerzugabe und gleichbleibendem C/S-Verhältnis hergestellt, um zu untersuchen, ob ein höherer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt einen möglicherweise zusätzlichen negativen Effekt auf die Druckfestigkeit hat. Dies konnte nicht bestätigt werden. Die Druckfestigkeiten waren fast identisch mit vergleichbaren Steinen ohne Sulfatträgerzugabe, nur die Rohdichten waren etwas höher aufgrund des hydrothermal behandelten Kalk-Ton-Gemisches.

*Tabelle 16: Vergleich der mit einem hydrothermal behandelten Kalk-Ton-Gemisch hergestellten Laborsteine und Laborsteinen ohne diese Zugabe, Auflistung des  $\text{SO}_3$ -Gehaltes, der Abgustemperatur und der mechanischen Kennwerte*

	Abgustemp. °C	Rohdichte kg/dm <sup>3</sup>	Druckfest. N/mm <sup>2</sup>	A-Zahl	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt %	$\text{SO}_3$ -Gehalt %
R_11	48,2	0,36	2,38	1160	3,95	1,05
TZ_34	43,9	0,37	2,49	1140	4,39	1,02
KR_09	31,7	0,40	2,89	1120	3,33	0,59
TK_28	30,3	0,42	2,85	990	3,79	0,59

#### 4.2.3.4. Modifizierte Rezepturen mit einem Hydroxyllestadit-Gemisch

Der Einfluss der Sulfatträgerzugabe sollte unabhängig von der Treibreaktion untersucht werden, indem das sich zu Beginn der Phasenumwandlungen bildende Hydroxyllestadit zugesetzt wurde. Dieses wurde unter Grünkuchenbedingungen als inert angesehen, jedoch erfolgte die Herstellung des Gemisches aus Quarzsand, Kalk und Anhydrit nicht unter vollständiger Umsetzung. Die Druckfestigkeiten waren im Vergleich zu Rezepturen mit Gips-Zugabe annähernd identisch bzw. schlechter (siehe Tabelle 17). Es bleibt fraglich, ob der positive Effekt beim HK\_29 auf den Zusatz von Hydroxyllestadit oder Anhydritrückstände zurückzuführen ist.

*Tabelle 17: Vergleich der mit einem Hydroxyllestadit-Gemisch hergestellten Laborsteine und Laborsteinen ohne diese Zugabe, Auflistung des SO<sub>3</sub>-Gehaltes, der Abgusstemperatur und der mechanischen Kennwerte*

	Abgusstemp. °C	Rohdichte kg/dm <sup>3</sup>	Druckfest. N/mm <sup>2</sup>	A-Zahl		SO <sub>3</sub> -Gehalt %
R_22	47,9	0,34	2,68	1430	Gips	1,77
HZ_33	44,0	0,35	2,38	1180	HE	1,77
KR_06	31,8	0,40	3,51	1350	Gips	1,45
HK_29	30,2	0,42	3,76	1310	HE	1,33

#### 4.2.3.5. Modifizierte Rezepturen mit weichgebranntem Kalk

Die Laborsteine WZ\_30 und WZ\_31 wurden mit Weißfeinkalk von Walhalla Kalk hergestellt, die anderen mit Weißfeinkalk 2/2 von Fels-Werke Goslar. Zementreiche Rezepturen mit Weichbrand und voller Sulfatträgerzugabe ermöglichen A-Zahlen von über 1800, bei Kalk:Zement 1:1 Rezepturen und geringer Sulfatträgerzugabe zeigt sich kein Effekt. WK\_34 wurde der potenzielle Treibstabilisator Polyvinylpyrrolidon (PVP) K90 zugesetzt und bei relativ hoher Temperatur abgegossen. Autoklaviert wurde kurzzeitig bei 15,5 bar und dann langsam (6 h) abfallend auf 8,0 bar. Ein negativer Effekt durch die zu schnelle Wärmeentwicklung des weichgebrannten Kalkes zeigte sich nicht.

*Tabelle 18: Mit weichgebranntem Kalk hergestellte Laborsteine, Auflistung des SO<sub>3</sub>-Gehaltes, der Abgustemperatur und der mechanischen Kennwerte*

	Abgustemp. °C	Rohdichte kg/dm <sup>3</sup>	Druckfest. N/mm <sup>2</sup>	A-Zahl	Gips % vom Feststoff	Bittersalz	SO <sub>3</sub> -Gehalt %
WZ_30	48,5	0,33	3,13	1790	4,9		3,29
WZ_31	49,3	0,32	2,61	1570	3,9	1,0	3,15
WZ_32	50,0	0,33	3,21	1820	4,9		3,29
WK_32	39,0	0,36	2,34	1153		0,6	0,79
WK_33	40,1	0,36	2,08	1031		0,6	0,79
WK_34	47,7	0,37	2,44	1115		PVP K90	0,59

#### 4.2.3.6 Modifizierte Rezepturen mit sulfatreduziertem Zement

Die Laborsteine mit sulfatreduziertem Zement wurden ohne zusätzliche Sulfatträgerzugabe hergestellt. Die Rohdichten sind vergleichsweise hoch, und es zeigte sich kein positiver Einfluss auf die Druckfestigkeit. Die Ergebnisse der Auslaugung nach DEV-S4 finden sich in Tabelle 20 (siehe Seite 53). Eine deutliche Reduzierung des Sulfatgehaltes im Eluat war nicht zu beobachten. Die elementarchemische Zusammensetzung des sulfatreduzierten Zementes wurde nicht bestimmt.

*Tabelle 19: Mit sulfatreduziertem Zement hergestellte Laborsteine, Auflistung der Abgustemperatur und der mechanischen Kennwerte*

	Abgustemp. °C	Rohdichte kg/dm <sup>3</sup>	Druckfest. N/mm <sup>2</sup>	A-Zahl
SZ_01	43,0	0,40	2,32	920
SZ_02	43,0	0,40	2,77	1060

#### 4.2.4. Der Einfluss von Sulfat auf bauphysikalische und mechanische Kennwerte – Arbeitspakete 1, 2 und 5

##### 4.2.4.1. Abhängigkeit der Druckfestigkeit vom $\text{SO}_3$ -Gehalt

Die Druckfestigkeit hat sich als das für dieses Projekt entscheidende Qualitätskriterium herausgestellt. Die Darstellung der A-Zahl in Relation zum  $\text{SO}_3$ -Gehalt für alle hergestellten Laborsteine zeigt eine Abhängigkeit der Druckfestigkeit von der Sulfatzugabe bzw. dem  $\text{SO}_3$ -Gehalt bis zu einem bestimmten Wert, darüber hinaus ist der Einfluss auf die A-Zahl gering. Die beiden Trendkurven wurden anhand der jeweiligen Referenzen mit Gipszugabe über die Minimierung der Fehlerquadratsumme ermittelt.

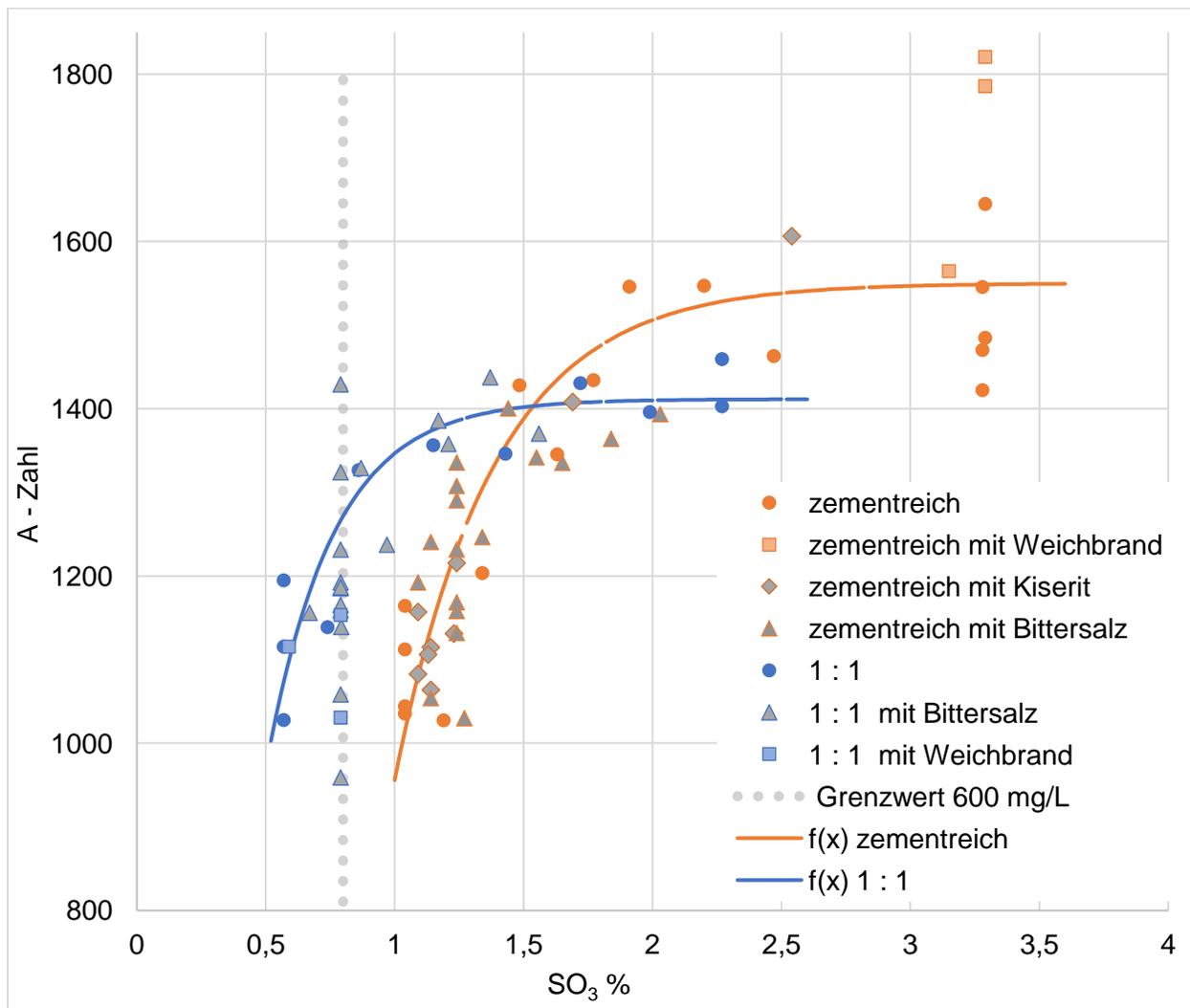


Abbildung 18: Darstellung der A-Zahl in Relation zum  $\text{SO}_3$ -Gehalt für alle hergestellten Laborsteine; die blaue Kurve beschreibt den Trend der Kalk:Zement 1:1 Rezepturen, die orange Kurve den Trend der zementreichen Rezepturen (Kalk:Zement 2:9); der Grenzwert hinsichtlich der Sulfatauslaugung liegt bei 0,8 %  $\text{SO}_3$

Der kritische  $\text{SO}_3$ -Gehalt ist vom Kalk:Zement Verhältnis abhängig, jedoch nicht von der Art des Sulfatträgers. Für Kalk:Zement 1:1 Rezepturen liegt dieser bei 1,5 % und für zementreiche Laborrezepturen bei 2,0 %. Ab diesem Wert wird eine A-Zahl von über 1400 erreicht. Dies erklärt, warum der  $\text{SO}_3$ -Gehalt der Werksprodukte bei mindestens 2 % liegt (siehe Tabelle 5, Seite 15). Rezepturen, die den Grenzwert der Sulfatauslaugung einhalten, erreichen nur in einer Ausnahme eine A-Zahl über 1400, welche nicht reproduziert werden konnte. Als mögliche Ursache kommt feinerer Sandschlamm in Betracht, was im Einklang mit dem vorgestellten Modell (siehe Seite 116) steht. Alternative Sulfatträger wie Kieserit oder Bittersalz regulieren zwar die Kalkhydratation unter Umständen effizienter, zeigen aber den gleichen Effekt auf die A-Zahl. Die Verwendung von weichgebranntem Kalk kann bei zementreichen Rezepturen und ausreichender Sulfatträgerzugabe die A-Zahl deutlich steigern, bei 1:1 Rezepturen und geringer Sulfatträgerzugabe zeigt sich trotz deutlich schnellerer Temperaturentwicklung weder ein positiver noch ein negativer Effekt. Das vermutlich feiner dispergierte und reaktivere CaO bzw. Portlandit zeigen nur in Gegenwart von ausreichend Sulfat einen positiven Effekt. Der positive Einfluss von Sulfat auf die hydrothermale Härtung ist wahrscheinlich deutlich größer als der auf die Treibreaktion.

#### 4.2.4.2. Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit vom $\text{SO}_3$ -Gehalt

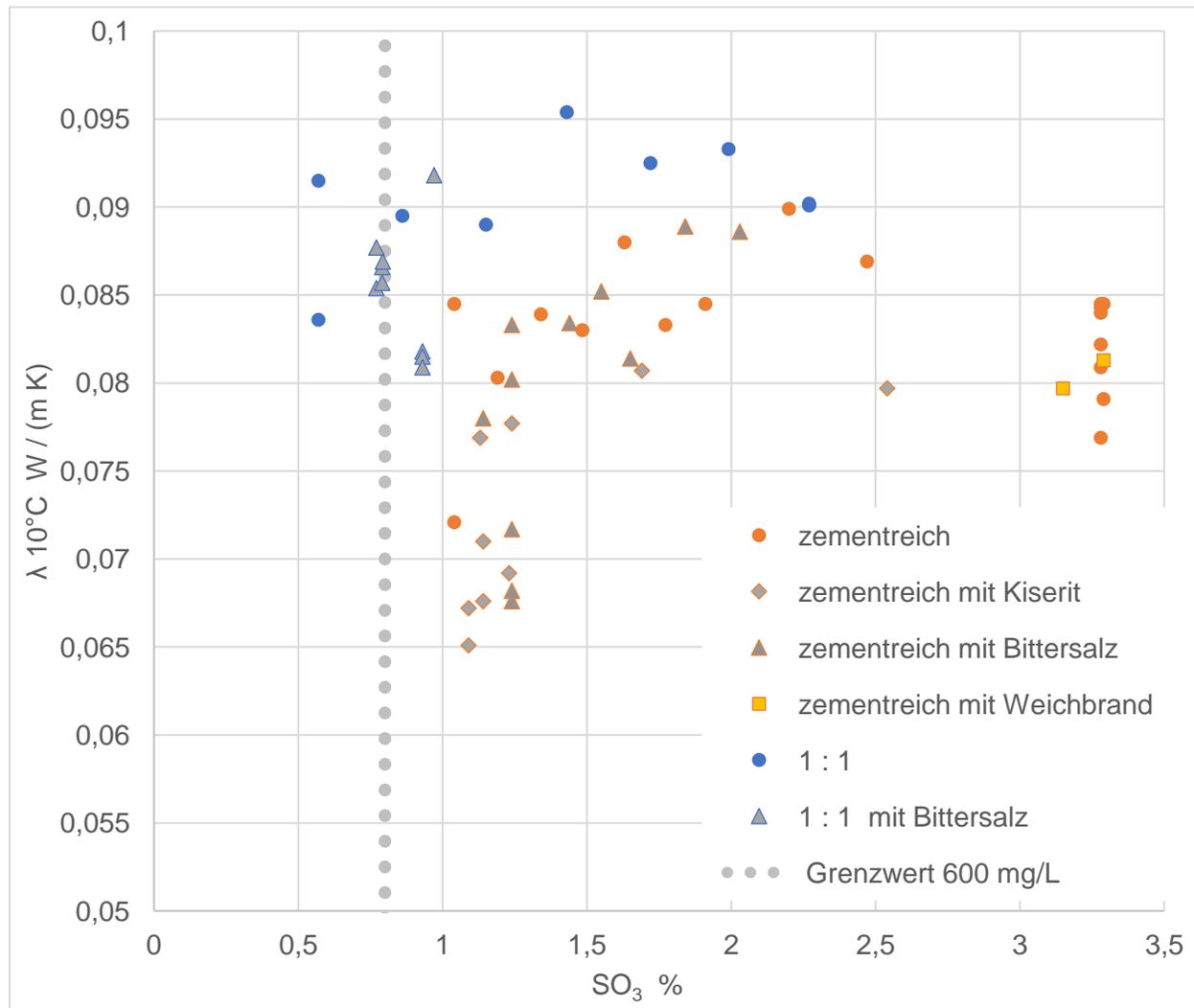


Abbildung 19: Darstellung der Wärmeleitfähigkeit in Relation zum  $\text{SO}_3$ -Gehalt für alle untersuchten Laborsteine (Kalk:Zement 1:1 Rezeptur; zementreich Kalk:Zement 2:9 Rezeptur); es zeigt sich keine direkte Korrelation; der Grenzwert für die Sulfatauslaugung liegt bei  $0,8\%$   $\text{SO}_3$

Die Wärmeleitfähigkeit zeigt keine Korrelation mit dem  $\text{SO}_3$ -Gehalt. Die zementreichen Rezepturen mit einem  $\lambda$ -Wert von ca.  $0,07 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  hatten in der Regel eine nur geringe Rohdichte und Druckfestigkeit. Die Kalk:Zement 1:1 Rezepturen hatten in der Regel Rohdichten von annähernd  $0,4 \text{ g}/\text{cm}^3$  und dementsprechend hohe  $\lambda$ -Werte von über  $0,09 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ . In Abbildung 20 zeigt sich die Korrelation der Wärmeleitfähigkeit mit der Rohdichte.

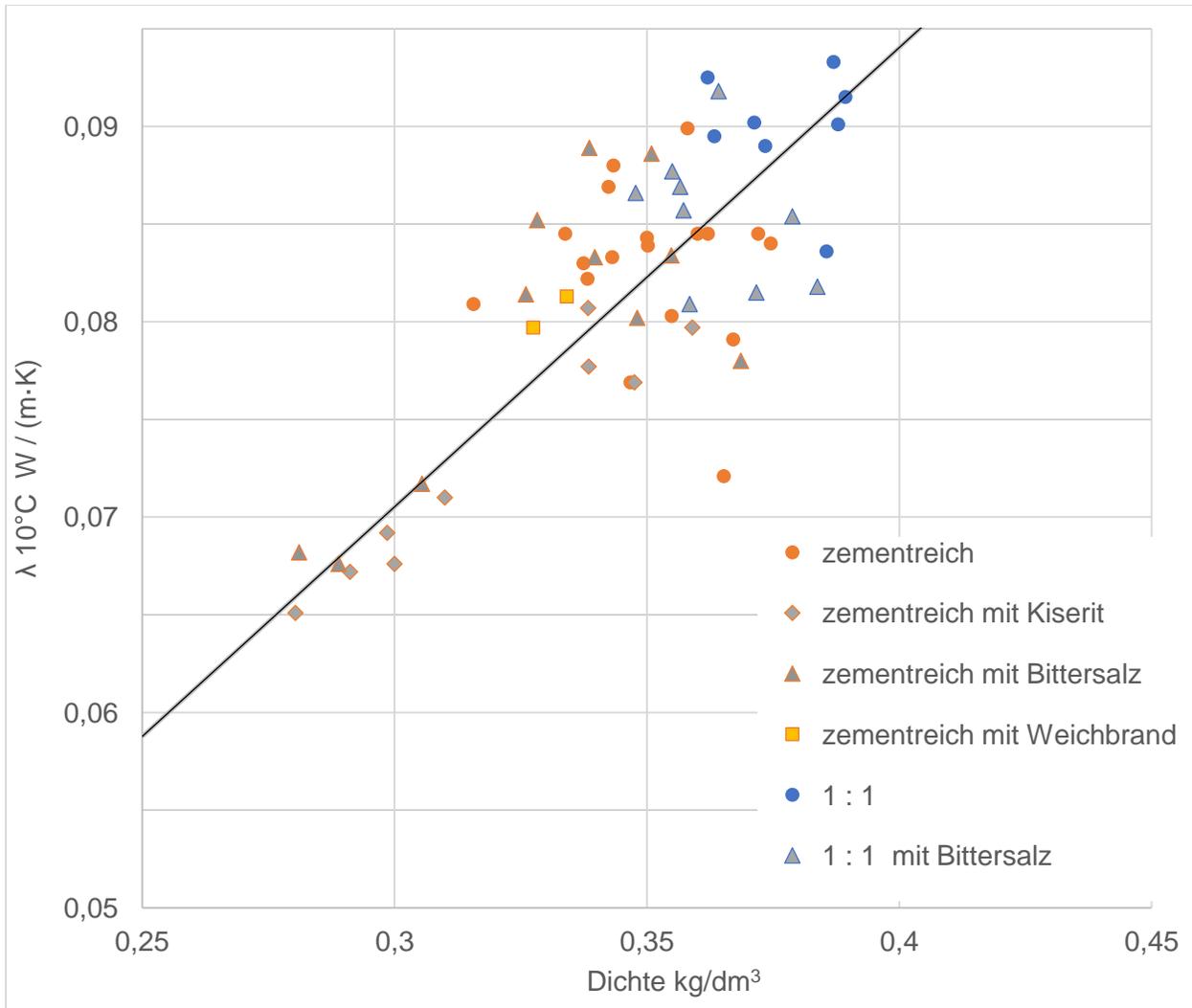


Abbildung 20: Darstellung der Wärmeleitfähigkeit in Relation zur Dichte (Kalk:Zement 1:1 Rezeptur; zementreich Kalk:Zement 2:9 Rezeptur); die schwarze Trendlinie mit der Gleichung  $y=0,235 \cdot x$  beschreibt die Korrelation



#### 4.2.5. Untersuchung der Sulfateluation nach DEV-S4 – Arbeitspakete 1, 2 und 5

Eine Reduzierung der Sulfateluation von Porenbeton ist eines der zentralen Ziele dieses Projektes. Von den zugeschickten Werkssteinen (AP 1), Referenz Laborsteinen nach Werksrezeptur (AP 2), und modifizierten Laborsteinen (AP 5) wurde die Sulfateluation nach DEV-S4 bestimmt. Hierzu wurden die Steine grob gemörsert und mit 100 g Trockenmasse auf 1 L Wasser für 24 h eluiert. Der Sulfatgehalt im Eluat wurde nach 10-facher Verdünnung mittels photometrischer Trübungsmessung als Bariumsulfat bestimmt. Aufgrund der begrenzten Löslichkeit von Calciumsulfat in Wasser ist auch der Sulfatgehalt im Eluat begrenzt. Es wurden maximal 1710 mg/L Sulfat im Eluat gemessen. Wie aus Tabelle 20, Abbildung 23 und Tabelle 21 hervorgeht sind für eine vollständige Auslaugung bis zu 4 Durchläufe nach DEV-S4 erforderlich.

*Tabelle 20: Sulfatgehalt im Eluat nach DEV-S4 mit teils mehrfacher Auslaugung von ausgewählten Werksprodukten und Laborsteinen; der Grenzwert liegt bei 600 mg/L*

	1. Eluat	2. Eluat	3. Eluat	4. Eluat	Sulfat mg/L
Werk 02	1710	1230	830	390	
Werk 06	1250	745			
Werk 08	1360	970	295	102	
Werk 09	1665	1087	377	197	
Werk 10	1585	575			
Werk 11	1577	1187	570	193	
MZ_02	660	140			
MZ_04	560	140,5			
MZ_12	855	194			
MK_04	500	83			
MK_08	520				
SZ_01	680				

Alle Steine der am Projekt teilnehmenden Werke überschreiten die Obergrenze für den eingeschränkten Einbau von Recyclingbaustoffen (bzw. nicht aufbereitetem Bauschutt) der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) von 600 mg/L Sulfat im Eluat deutlich. Die Laborsteine mit Zugabe geringer Mengen Magnesiumsulfat (MZ\_02, MZ\_04 und MZ\_12), zeigten Sulfatgehalte im Eluat, die teils über oder teils unter dem Grenzwert liegen. Auch die zementreiche Rezeptur mit sulfatreduzierten Zement (SR\_01) überschreitet den Grenzwert. Deutlich unterschritten wird dieser nur durch sulfatreduzierte Rezepturen mit Kalk und Zement im Verhältnis 1:1 und geringen Mengen Magnesiumsulfat (MK\_04 und MK\_08). Der Sulfatgehalt im Eluat korreliert in der Regel mit dem  $\text{SO}_3$ -Gehalt des Porenbetons. Umso geringer der  $\text{SO}_3$ -Gehalt umso weniger Sulfat wurde im Eluat gemessen. Um den Grenzwert von 600 mg/L zuverlässig zu unterschreiten, sollte der  $\text{SO}_3$ -Gehalt im Porenbeton 0,8 % nicht übersteigen.

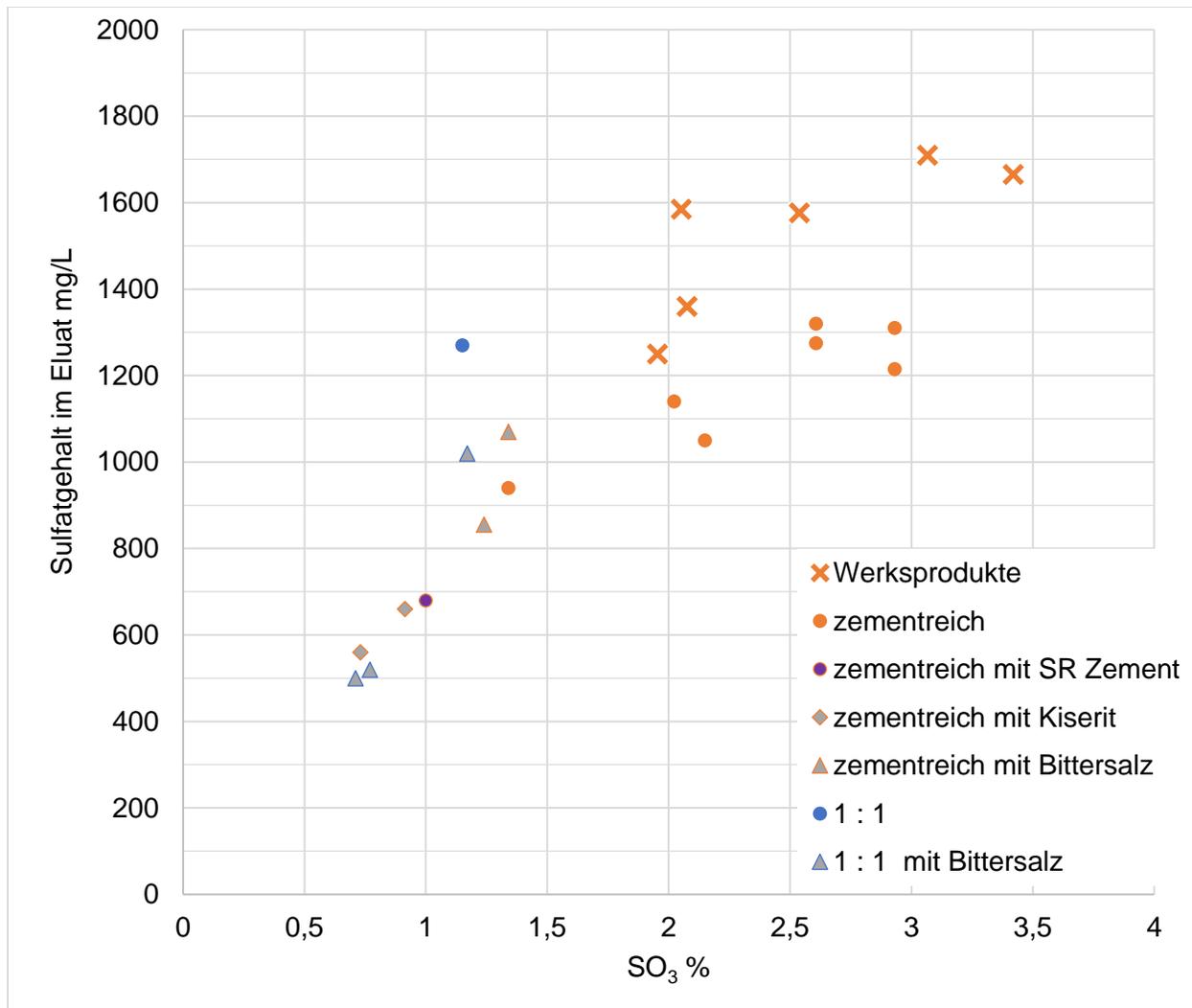


Abbildung 22: Darstellung des Sulfatgehaltes vom 1. Eluat nach DEV-S4 für ausgewählte Werksprodukte und Laborsteine in Relation zum SO<sub>3</sub>-Gehalt (Kalk:Zement 1:1 Rezeptur; zementreich Kalk:Zement 2:9 Rezeptur); bei geringen Gehalten zeigt sich eine lineare Korrelation; der Grenzwert für die Sulfatauslaugung von 600mg/L wird bei weniger als 0,8 % SO<sub>3</sub> eingehalten

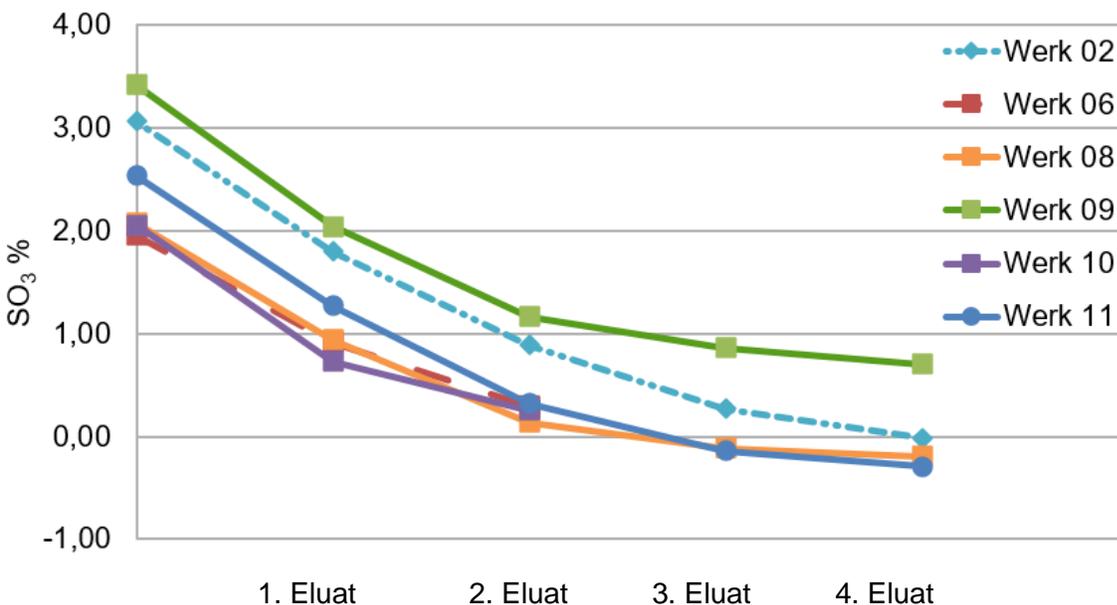


Abbildung 23: Darstellung der mehrfachen Auslaugung ausgewählter Werksprodukte anhand des berechneten in der Probe verbleibenden  $\text{SO}_3$ -Gehaltes; ein abweichendes Auslaugungsverhalten zeigt sich für Werk 09

Abbildung 23 zeigt, dass Sulfat aus dem Porenbeton in der Regel fast vollständig auslaugen kann. Die in Abbildung 23 dargestellten Ausgangswerte beruhen auf der elementarchemischen Zusammensetzung (RFA) (Tabelle 4), die im Falle von Sulfat aufgrund eines systematischen Fehlers ca. 20% zu niedrig ist. Die Werte für die Eluate wurden hingegen nicht direkt gemessen, sondern anhand der eluierten Menge Sulfat berechnet. Es kann somit mehr auslaugen als erwartet wurde. Außerdem würde sich auch ein kleiner systematischer Fehler bei der Bestimmung des Sulfatgehaltes im Eluat nach vier Durchläufen aufsummieren. Aus Tabelle 21 geht hervor, dass der  $\text{SO}_3$ -Gehalt auch nach 4-facher Auslaugung nicht unter ca. 0,3 % fällt. Dieser Anteil ist wahrscheinlich in eine kristalline Phase wie z.B. Tobermorit eingebaut und nicht eluierbar. Ausgehend von einem  $\text{SO}_3$ -Gehalt von 0,8 % und der Annahme, dass 0,3 % nicht eluierbar sind, ergeben die eluierbaren 0,5 %  $\text{SO}_3$  einen Sulfatgehalt im Eluat nach DEV-S4 von 600 mg/L.

Bei der Probe von Werk 9, welche auch noch Hydroxylellestadit enthält, liegt der Wert an nicht auslaugbarem  $\text{SO}_3$  bei über 1 %. Hydroxylellestadit kann somit als schlecht löslich angesehen werden, jedoch bindet es einen signifikanten Anteil  $\text{CaO}$ , und es trägt nicht zur Festigkeit bei. Somit wurde diese Möglichkeit zur Reduktion der Sulfateluation nicht weiterverfolgt.

*Tabelle 21: Elementarchemische Zusammensetzung (RFA) der nach DEV-S4 untersuchten Proben nach mehrfacher Auslaugung*

Durchläufe	Na <sub>2</sub> O %	MgO %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	SO <sub>3</sub> %	K <sub>2</sub> O %	CaO %	
Werk 02	4	0,04	0,38	2,28	50,03	0,27	0,42	32,83
Werk 06	2	0,21	0,46	3,72	49,76	0,83	0,66	32,45
Werk 08	4	0,16	0,52	3,04	53,84	0,31	0,71	29,75
Werk 09	4	0,13	0,60	3,20	46,07	1,04	0,58	33,49
Werk 10	2	0,02	0,47	1,89	54,78	0,67	0,21	30,70
Werk 11	4	0,10	0,37	2,45	54,53	0,32	0,54	30,71
MZ_02	2	0,23	0,54	3,61	50,65	0,57	0,64	30,60
MZ_04	2	0,25	0,48	3,63	50,57	0,44	0,67	30,98
MZ_12	2	0,24	0,55	3,61	50,94	0,61	0,67	30,16
MK_04	2	0,23	0,49	3,01	51,52	0,38	0,68	30,79

*Tabelle 22: Prozentuale Änderung der elementarchemischen Zusammensetzung (RFA) der nach DEV-S4 untersuchten Proben nach mehrfacher Auslaugung*

Durchläufe	Na <sub>2</sub> O %	MgO %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	SO <sub>3</sub> %	K <sub>2</sub> O %	CaO %	
Werk 02	4	74,3	-1,2	-1,7	-0,9	91,1	18,6	3,9
Werk 06	2	45,8	0,0	-2,5	-2,3	57,5	2,2	-0,1
Werk 08	4	50,2	-1,1	-2,3	-2,4	85,1	2,4	3,1
Werk 09	4	51,5	0,5	-1,6	-1,4	69,6	8,9	3,9
Werk 10	2	71,5	2,0	-1,2	-2,3	67,4	6,2	2,2
Werk 11	4	52,5	-4,6	-5,7	-4,3	87,4	9,9	1,7
MZ_02	2	42,2	-1,3	-1,2	-0,4	37,3	2,0	0,4
MZ_04	2	37,1	1,6	-0,7	-0,1	39,3	0,2	-0,3
MZ_12	2	44,2	-2,8	-2,0	-1,4	43,7	7,2	-1,0
MK_04	2	45,8	-1,4	-1,8	-1,1	46,6	5,3	-0,6

Tabelle 22 zeigt, dass neben Sulfat vor allem auch Natrium ausgelaugt werden kann und folglich ein Teil des Sulfates im Porenbeton als leicht lösliches Natriumsulfat vorliegt. Magnesium und Kalium laugen gar nicht bzw. kaum aus, obwohl deren Sulfate auch leicht löslich sind. Es ist davon auszugehen, dass deren Ionen im Gegensatz zu Natrium eher in eine kristalline Phase wie z.B. Tobermorit mit eingebaut werden. Dies spielt eine signifikante Rolle bei der Phasenumwandlung, da sich in Lösung anreichernde Ionen generell negative Auswirkungen auf die Tobermoritbildung haben können.

#### 4.3. Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) – Arbeitspakete 1, 2, 4 und 5

Die Röntgendiffraktometrie erlaubt Rückschlüsse auf die Zusammensetzung eines Feststoffs. Gemessen wird die Intensität (Zählrate oder counts) in Abhängigkeit vom Winkel (2 Theta), und für jede kristalline Phase treten mehrere charakteristische Peaks auf. Die quantitative Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mit Topas 5.0, das anhand von Strukturdaten die Peaks einer kristallinen Phase modellieren kann. Die berechnete Zusammensetzung mit der besten Annäherung an die Messdaten wird in Masseprozent ausgegeben. Es werden nur Phasen berücksichtigt, die auch explizit dafür ausgewählt wurden. Der rwp-Wert beschreibt, wie präzise diese Annäherung bzw. Auswertung eines Diffraktogrammes ist und sollte möglichst klein sein.

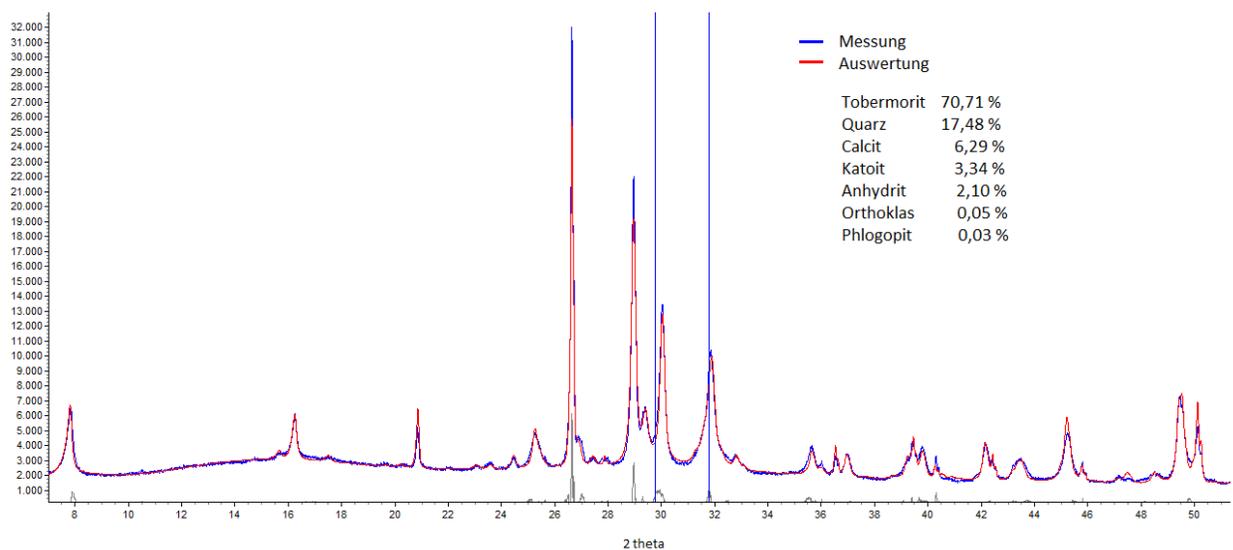
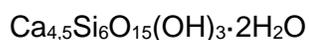


Abbildung 24: Beispieldiffraktogramm von Porenbeton mit der eigentlichen Messung in blau und der Auswertung in rot; die Impulsanzahl (counts) wird in Relation zum Winkel (2theta) dargestellt

Im Porenbeton sind folgende mineralische Phasen nachweisbar:

- Tobermorit (Tob.):



54,63 % SiO<sub>2</sub>

38,24 % CaO

Sobald sich ein eindeutiger Peak bei 29,1° 2 Theta zeigt, wurde Tobermorit bei der Auswertung berücksichtigt. Tobermorit wächst bevorzugt an Oberflächen und in Freiräumen, wodurch der für *in situ*-Messungen bestimmte Anteil immer etwas über dem der gesamten Probe liegt.

- Portlandit (Port.):



Die Größe der Portlanditkristalle variiert stark, deswegen werden bei der Auswertung eine niedrigkristalline und eine höherkristalline Phase miteinander kombiniert. Der angegebene Wert ist eine Summe dieser beiden.

- Quarz (Q):  $\text{SiO}_2$

Quarz löst sich nur bei hohem pH-Wert und unter hydrothermalen Bedingungen.

- Fluorit (F):  $\text{CaF}_2$

Fluorit wird als inert angesehen und ist nur nachweisbar, wenn als interner Standard hinzugegeben.

- Hämatit (Häm.):  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Hämatit wird als inert angesehen und ist nur nachweisbar, wenn als interner Standard hinzugegeben.

- Katoit (KA):



Katoit bildet sich schon zu Beginn des Autoklavierens. Aufgrund des Gitterparameters  $a$  von 1,40 – 1,45 Å wird eine Substitution von 10 % der Hydroxylgruppen durch Silikat angenommen [5].

- Ettringit (Et.):



Ettringit liegt im Grünkuchen vor und wandelt sich zu Beginn des Autoklavierens in Monosulfat um.

- Monosulfat (Mon.):



Monosulfat kann schon im Grünkuchen vorliegen bzw. sich aus Ettringit bilden.

- Hydroxylellestadit (HE):



Sobald Monosulfat sich bei ca. 3 bar zersetzt, bildet sich Hydroxylellestadit.



die Flächen des  $29,3^\circ$  Halos und der in diesem 2 Theta-Bereich vorzufindenden Tobermoritpeaks ins Verhältnis gesetzt. Diese Vorgehensweise ist relativ ungenau, sodass dieser Massenanteil nicht zur Phasenzusammensetzung hinzugerechnet, sondern nur mit den kristallinen Phasen ins Verhältnis gesetzt wurde. Der kristalline Anteil ist umso geringer umso mehr nanokristallines bzw. amorphes CSH vorliegt.

- Feldspäte und Glimmer:

Sind Teil der Sande und liegen auch im Porenbeton vor. Die Bestimmung ist schwierig, da in der Regel eine Vorzugsorientierung auftritt. Die für Porenbeton bestimmten Gehalte liegen immer unter 1 % .

- Calciumaluminathydrat:

Bei Rezepturen ohne Sulfatträgerzugabe liegt es im Grünkuchen vor. Es wurde nicht quantifiziert.

#### **4.3.1. Untersuchung der Phasenzusammensetzung von Porenbeton**

##### **4.3.1.1. Werksprodukte**

Zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung der Werksprodukte wurden 3-fach Messungen durchgeführt und mit Topas 5.0 ausgewertet. In Tabelle 23 sind Mittelwerte der drei Auswertungen angegeben. Abgesehen von Werk 04 und Werk 09 liegen die Tobermoritgehalte zwischen 61 % und 72 %. Ersteres dokumentiert einen hohen Quarzgehalt, letzteres einen erhöhten Calcitgehalt. Neben Anhydrit kann Calciumsulfat auch noch als Bassanit oder Gips vorliegen, was wahrscheinlich durch den Wassergehalt während des Autoklavierens beeinflusst wird. Die Werksprodukte mit Gips und Hydroxylellestadit zeigen im Übrigen die geringsten kristallinen Anteile.

*Tabelle 23: Phasenzusammensetzung und Tobermoritgehalt (Tob.) der Werksprodukte (PP2); Auflistung der kristallinen Phasen und deren Anteil an der Gesamtzusammensetzung*

	Tob. %	Quarz %	Calcit %	Anhydrit %	Katoit %		Krist. Anteil %
Werk 01	66,3	16,0	9,2	4,9	3,4		78,1
Werk 02	69,0	15,4	4,9	7,5	3,1		78,7
Werk 03	71,6	15,6	4,7	3,3	2,4	Gips: 1,3	74,4
Werk 04	51,7	33,3	5,6	5,6	3,6		82,5
Werk 05	70,2	18,5	3,1	5,1	2,9		83,8
Werk 06	65,2	17,7	9,0	3,7	4,3		78,5
Werk 07	67,2	16,1	5,0	3,7	3,6	Gips: 1,5 HE: 3,3	73,2
Werk 08	68,2	18,9	5,9	3,6	3,2		81,2
Werk 09	53,9	19,2	13,7	2,6	4,4	Gips: 2,3 HE: 3,8	65,2
Werk 10	61,2	25,8	4,6	3,4	2,7	Bas.: 2,0	82,4
Werk 11	66,0	21,1	3,9	6,1	2,8		80,0
Ø	64,6	19,8	6,3	4,5	3,3		78,0

**4.3.1.2. Laborsteine**

*Tabelle 24: Phasenzusammensetzung und Tobermoritgehalt (Tob.) der Referenzlaborsteine nach Werksrezeptur; Auflistung der kristallinen Phasen und deren Anteil an der Gesamtzusammensetzung*

	Tob. %	Quarz %	Calcit %	Anhydrit %	Katoit %		Krist. Anteil %
Werk 02	69,0	15,4	4,9	7,5	3,1		78,7
02R_06	65,2	18,8	6,4	5,6	3,9		77,0
02R_07	62,2	19,1	6,0	8,5	4,1		76,3
02R_10	64,0	19,4	4,2	8,5	3,7		76,4
02R_11	64,0	19,8	4,8	7,7	3,5		79,6
Werk 06	65,2	17,7	9,0	3,7	4,3		78,5
R_01	61,6	21,6	7,1	5,9	3,6		84,6
R_02	59,6	21,0	9,2	5,2	4,7		87,1
R_07	63,5	20,3	6,4	6,1	3,5		87,7
R_08	52,0	27,6	8,4	1,9	5,5	HE: 4,4	77,6
Werk 10	61,2	25,8	4,6	3,4	2,7	Bas.: 2,0	82,4
10R_02	58,2	26,2	6,3	5,4	3,8		73,7
10R_03	63,6	22,8	5,5	5,1	2,9		75,2
10R_07	60,2	27,1	3,9	5,5	3,1		82,3
10R_10	61,7	24,2	4,6	6,0	3,4		82,6
10R_11	62,0	25,3	3,9	5,6	3,1		84,4

Die Referenzen für Werk 02 zeigen etwas geringere Tobermoritgehalte als das Werksprodukt, aber ansonsten gibt es keine Auffälligkeiten. Die Referenzen für Werk 06 wurden teilweise unzureichend autoklaviert; z.B. konnte beim R\_08 noch Hydroxyllestadit nachgewiesen werden, und nur der R\_07 zeigt eine mit dem Werksprodukt vergleichbare Phasenzusammensetzung. Die Laborsteine zeigen auch deutlich höhere kristalline Anteile als das Werksprodukt. Bei Werk 10 sind die Phasenzusammensetzungen annähernd identisch; nur

sind bei den Referenzen anstelle von Bassanit die Anhydritgehalte etwas höher. Der höhere kristalline Anteil ab 10R\_07 könnte an einer neuen Dissolverscheibe liegen.

*Tabelle 25: Phasenzusammensetzung und Tobermoritgehalt (Tob.) der Laborsteine mit zementreicher Rezeptur und unterschiedlicher Gipszugabe; Auflistung der kristallinen Phasen und deren Anteil an der Gesamtzusammensetzung*

	Tob. %	Quarz %	Calcit %	Anhydrit %	Katoit %	Krist. Anteil %
R_09	67,4	19,5	4,6	5,4	2,9	76,5
R_10	58,5	24,5	8,5	0,4	7,7	74,1
R_11	61,6	22,0	8,0	0,4	7,4	78,8
R_12	65,7	21,1	7,7	0,5	4,6	66,0
R_13	67,6	19,2	6,7	0,7	5,7	81,3
R_14	64,9	22,7	6,6	0,6	5,1	83,0
R_15	64,9	19,4	9,8	0,5	5,3	76,3
R_16	69,5	17,9	7,0	1,8	3,7	88,4
R_17	67,4	18,6	7,8	2,6	3,6	84,5
R_18	63,6	18,2	11,2	2,3	4,6	77,1
R_21	68,6	18,0	6,9	2,3	4,2	87,9
R_22	68,1	19,4	5,8	3,1	3,6	82,6
R_23	67,2	17,3	5,6	6,5	3,3	79,1
R_24	64,3	18,7	6,5	6,7	3,6	80,2
R_25	65,6	21,4	6,0	2,1	4,7	79,4

Die Bestimmung des Anhydritgehaltes ist nicht besonders genau, aber es lassen sich anhand dieses Wertes Rezepturen ohne Sulfatträgerzugabe identifizieren. Hier zeigt sich keine direkte Korrelation mit dem Tobermoritgehalt oder dem kristallinen Anteil, nur der Katoitgehalt ist abhängig vom SO<sub>3</sub>-Gehalt (siehe Abbildung 28 Seite 74)

*Tabelle 26: Phasenzusammensetzung und Tobermoritgehalt (Tob.) der Laborsteine mit zementreicher Rezeptur und unterschiedlicher Kieseritzugabe; Auflistung der kristallinen Phasen und deren Anteil an der Gesamtzusammensetzung*

	Tob. %	Quarz %	Calcit %	Anhydrit %	Katoit %	Krist. Anteil %
MZ_01	55,1	28,3	8,6	0,8	6,9	61,9
MZ_02	57,4	25,7	9,6	0,5	6,7	61,1
MZ_03	57,8	24,3	9,0	1,3	7,3	68,7
MZ_04	62,7	21,6	9,0	0,6	6,0	71,2
MZ_05	60,1	22,4	9,9	0,4	6,8	69,2
MZ_07	62,0	23,0	7,5	0,4	6,9	79,5
MZ_08	66,3	21,6	6,3	0,6	5,2	78,8
MZ_09	65,5	19,7	6,3	4,3	4,0	81,8
MZ_10	63,6	22,3	6,1	3,1	4,8	82,0

Tabelle 26 demonstriert erneut die Korrelation zwischen  $\text{SO}_3$ - und Katoitgehalt, allerdings hat z.B. MZ\_09 keinen höheren Tobermoritgehalt als MZ\_08. Die höheren kristallinen Anteile ab MZ\_07 könnten durch die verringerte Abgusstemperatur bedingt sein.

*Tabelle 27: Phasenzusammensetzung und Tobermoritgehalt (Tob.) der Laborsteine mit zementreicher Rezeptur und unterschiedlicher Bittersalzzugabe; Auflistung der kristallinen Phasen und deren Anteil an der Gesamtzusammensetzung*

	Tob. %	Quarz %	Calcit %	Anhydrit %	Katoit %	Krist. Anteil %
MZ_11	58,0	25,0	9,0	0,7	7,1	65,1
MZ_12	65,6	20,2	7,1	1,6	5,4	85,0
MZ_13	67,8	20,6	5,6	0,9	4,9	77,5
MZ_14	69,4	19,8	4,9	0,4	5,4	78,2
MZ_15	66,7	21,7	5,4	0,6	5,5	82,3
MZ_16	67,9	21,7	4,1	0,6	5,5	78,5
MZ_18	63,2	22,2	7,4	0,5	6,7	78,4
MZ_19	58,2	23,3	10,0	0,6	7,7	64,1
MZ_20	69,6	18,0	6,4	0,5	5,4	79,2
MZ_22	66,6	16,7	9,7	0,6	6,3	66,6
MZ_23	67,0	21,4	6,5	0,4	4,5	82,6
MZ_24	69,8	18,2	6,6	0,5	4,8	83,6
MZ_25	68,7	20,0	5,9	0,8	4,5	86,7
MZ_26	68,7	18,8	6,4	2,0	3,9	87,7
MZ_27	66,0	19,4	7,9	2,1	4,4	83,4
MZ_28	68,0	19,9	6,1	2,1	3,7	86,5
MZ_29	69,7	18,0	6,1	2,1	4,0	86,8

Die Bittersalzzugabe wurde von MZ\_23 bis MZ\_29 kontinuierlich gesteigert, aber deutliche Unterschiede lassen sich anhand der Phasenzusammensetzung nicht erkennen. Der Anstieg der Druckfestigkeit ab MZ\_25 korreliert nicht mit einem höheren Tobermoritgehalt.

*Tabelle 28: Phasenzusammensetzung und Tobermoritgehalt (Tob.) der Laborsteine mit Kalk:Zement 1:1 Rezeptur und unterschiedlicher Gipszugabe; Auflistung der kristallinen Phasen und deren Anteil an der Gesamtzusammensetzung*

	Tob. %	Quarz %	Calcit %	Anhydrit %	Katoit %	Krist. Anteil %
KR_02	65,6	19,4	9,1	0,2	5,7	69,6
KR_03	71,8	16,3	6,1	3,4	2,4	80,2
KR_04	71,9	16,1	5,6	3,7	2,5	77,6
KR_05	73,6	17,5	4,4	1,7	2,6	78,2
KR_06	74,4	13,8	5,1	3,5	3,1	79,4
KR_07	75,4	15,7	4,3	2,9	1,7	78,8
KR_08	73,1	17,7	3,6	4,0	1,6	76,5
KR_09	69,2	15,4	8,8	1,5	4,9	73,0
KR_10	71,1	16,8	5,7	3,7	2,4	79,2
KR_12	68,7	20,0	5,1	0,3	5,7	65,1
KR_13	77,5	12,9	4,4	1,5	3,6	81,3

Die Kalk:Zement 1:1 Rezepturen ergeben generell höhere Tobermoritgehalte und aufgrund der geringeren Zementzugabe auch geringere Katoitgehalte. Der kristalline Anteil ist tendenziell etwas geringer als bei der zementreichen Laborrezeptur.

*Tabelle 29: Phasenzusammensetzung und Tobermoritgehalt (Tob.) der Laborsteine mit Kalk:Zement 1:1 Rezeptur und unterschiedlicher Bittersalzzugabe; Auflistung der kristallinen Phasen und deren Anteil an der Gesamtzusammensetzung*

	Tob. %	Quarz %	Calcit %	Anhydrit %	Katoit %	Krist. Anteil %
MK_03	71,6	17,1	6,3	0,5	4,5	75,7
MK_04	72,5	16,4	5,9	0,3	4,5	75,0
MK_05	73,9	16,4	5,3	0,3	4,0	78,1
MK_06	70,6	19,4	4,7	0,3	4,9	77,9
MK_08	78,0	14,2	4,6	0,3	2,8	82,3
MK_09	74,1	15,8	6,1	1,2	2,6	83,1
MK_10	76,1	15,7	4,3	0,3	3,5	81,3
MK_11	78,7	14,0	3,9	0,4	2,9	81,3
MK_12	77,8	14,7	4,3	0,4	2,6	85,1
MK_13	76,5	15,4	4,9	0,4	2,7	82,3
MK_14	76,2	15,5	4,9	0,5	2,8	80,9
MK_21	68,8	19,9	7,6	0,4	3,2	83,9
MK_22	73,3	15,9	6,4	0,5	3,8	80,8
MK_23	69,0	18,9	7,4	0,5	4,1	83,4
MK_25	68,6	20,1	6,1	0,5	4,6	87,0
MK_27	74,8	12,4	7,0	1,5	4,2	78,0
MK_31	76,7	14,2	5,1	1,3	2,6	81,8

Die Kalk:Zement 1:1 Rezepturen mit Bittersalz erreichen die höchsten Tobermoritgehalte von allen hergestellten Laborsteinen, nur hat dies nicht immer einen positiven Einfluss auf die Druckfestigkeit. Das gleiche gilt für die in Tabelle 30 und Tabelle 31 aufgeführten Rezepturen mit hydrothermal behandeltem Kalk-Ton-Gemisch und Hydroxyllestadit. Die Phasenzusammensetzungen sind vergleichbar mit denen anderer Rezepturen; die Zugabe von Katoit führt zu keiner messbaren Erhöhung des Katoitgehaltes am Ende des Autokalviers; auch der separat hergestellte Hydroxyllestadit hat sich komplett zersetzt.

*Tabelle 30: Phasenzusammensetzung und Tobermoritgehalt (Tob.) der Laborsteine mit Zugabe eines hydrothermal behandelten Kalk-Ton-Gemisches; Auflistung der kristallinen Phasen und deren Anteil an der Gesamtzusammensetzung*

	Tob. %	Quarz %	Calcit %	Anhydrit %	Katoit %	Krist. Anteil %
TZ_34	67,0	19,2	7,6	0,6	5,4	77,3
TK_28	78,1	12,8	4,3	1,6	3,1	82,8

*Tabelle 2: Phasenzusammensetzung und Tobermoritgehalt (Tob.) der Laborsteine mit Zugabe eines Hydroxylellestadit-Gemisches; Auflistung der kristallinen Phasen und deren Anteil an der Gesamtzusammensetzung*

	Tob. %	Quarz %	Calcit %	Anhydrit %	Katoit %	Krist. Anteil %
HZ_33	65,2	18,8	7,9	2,7	5,2	74,6
HK_29	76,3	14,0	4,4	2,2	3,0	80,9

*Tabelle 32: Phasenzusammensetzung und Tobermoritgehalt (Tob.) der Laborsteine mit weichgebranntem Kalk; Auflistung der kristallinen Phasen und deren Anteil an der Gesamtzusammensetzung*

	Tob. %	Quarz %	Calcit %	Anhydrit %	Katoit %	Krist. Anteil %
WZ_30	63,2	21,4	5,8	6,4	3,1	81,6
WZ_31	65,1	21,2	4,7	5,8	3,1	82,4
WZ_32	65,4	19,0	6,7	5,3	3,5	81,3
WK_32	73,3	16,8	4,1	0,7	5,0	72,6
WK_33	66,2	21,7	5,3	0,7	5,9	69,6

Bei den zementreichen Rezepturen mit weichgebranntem Kalk zeigen sich bis auf den etwas geringeren kristallinen Anteil keine Unterschiede zu den Referenzen. Der geringere Tobermoritgehalt von WK\_33 ließe sich durch eine modifizierte hydrothermale Härtung erklären.

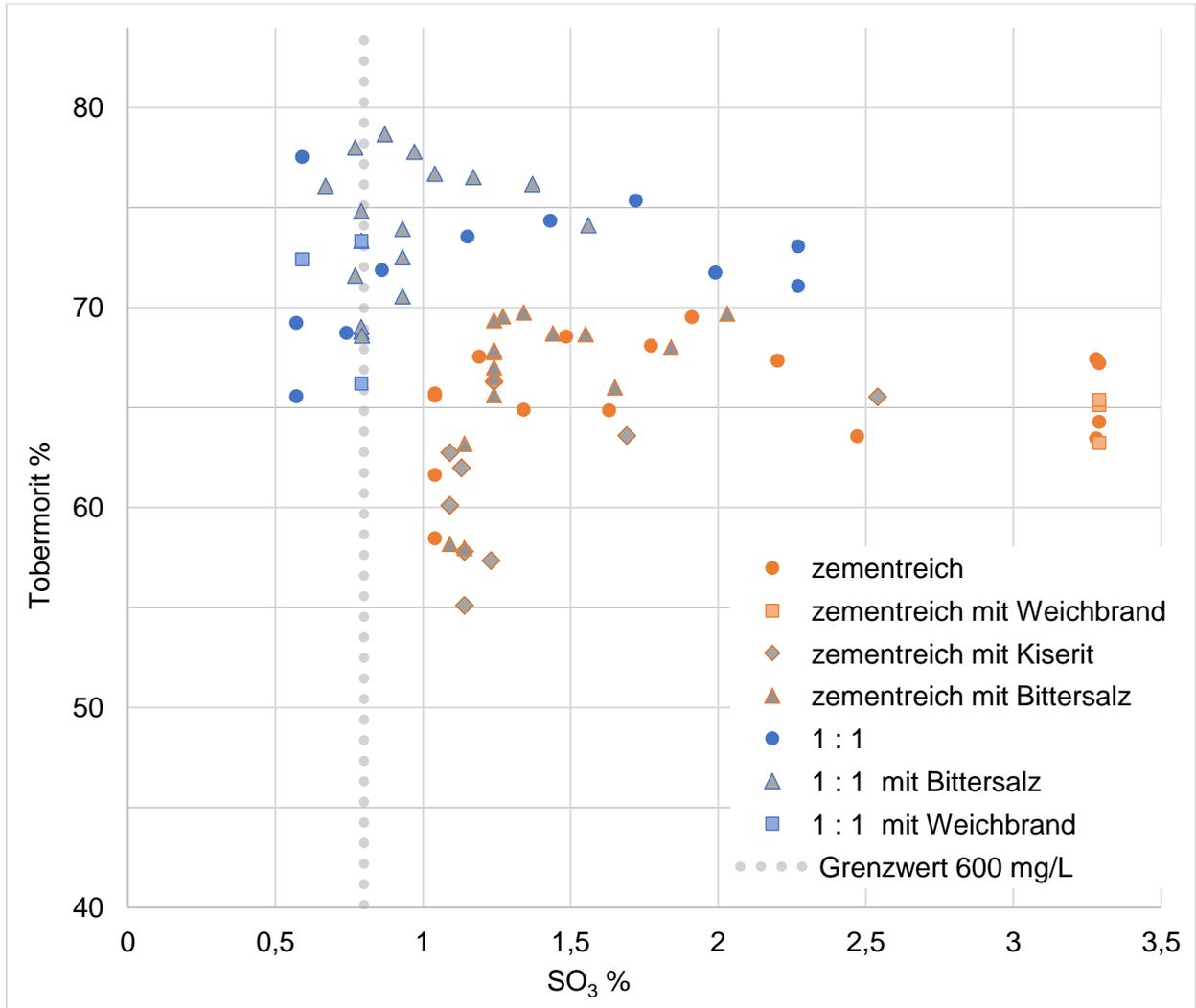


Abbildung 25: Darstellung des Tobermoritgehaltes aller untersuchten Laborsteine in Relation zum SO<sub>3</sub>-Gehalt (Kalk:Zement 1:1 Rezeptur; zementreich Kalk:Zement 2:9 Rezeptur); es zeigt sich keine direkte Korrelation; der Grenzwert für die Sulfatauslaugung liegt bei 0,8 % SO<sub>3</sub>

In Abbildung 25 zeigt sich der Unterschied zwischen zementreichen und Kalk:Zement 1:1 Rezepturen. Letztere weisen höhere Tobermoritgehalte auf, was aber auch eine Folge von weniger Anhydrit und Katoit sein kann. Bei beiden Rezepturen kann der Tobermoritgehalt ohne Sulfatträgerzugabe um ca. 10% einbrechen, was wahrscheinlich auf eine Kombination von ungünstigen Parametern (z.B. während des Treibvorganges) zurückzuführen ist. Es zeigen sich keine Effekte durch die verschiedenen Sulfatträger.

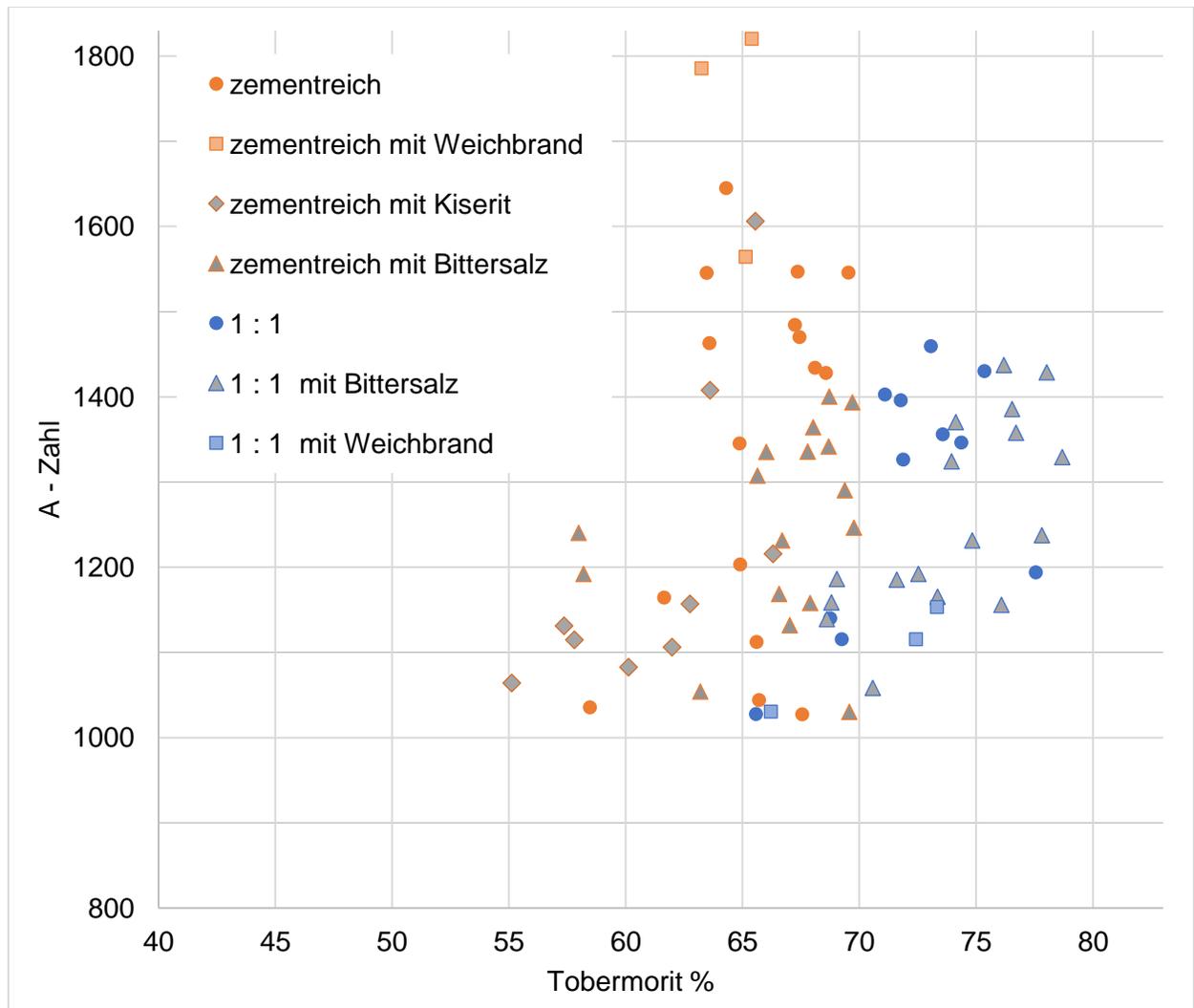


Abbildung 26: Darstellung der A-Zahl aller untersuchten Laborsteine in Relation zum Tobermoritgehalt (Kalk:Zement 1:1 Rezeptur; zementreich Kalk:Zement 2:9 Rezeptur); es zeigt sich keine direkte Korrelation

Abbildung 26 zeigt, dass die A-Zahl nicht proportional zum Tobermoritgehalt ist. Es lässt sich zwar keine Aussage für Porenbeton mit weniger als 55% Tobermorit treffen, aber z.B. zementreiche Rezepturen mit einem Tobermoritgehalt von 65% zeigen eine A-Zahl von 1000 - 1800. Aussagen über die Qualität von Porenbeton sind somit nicht allein anhand des Tobermoritgehaltes möglich.

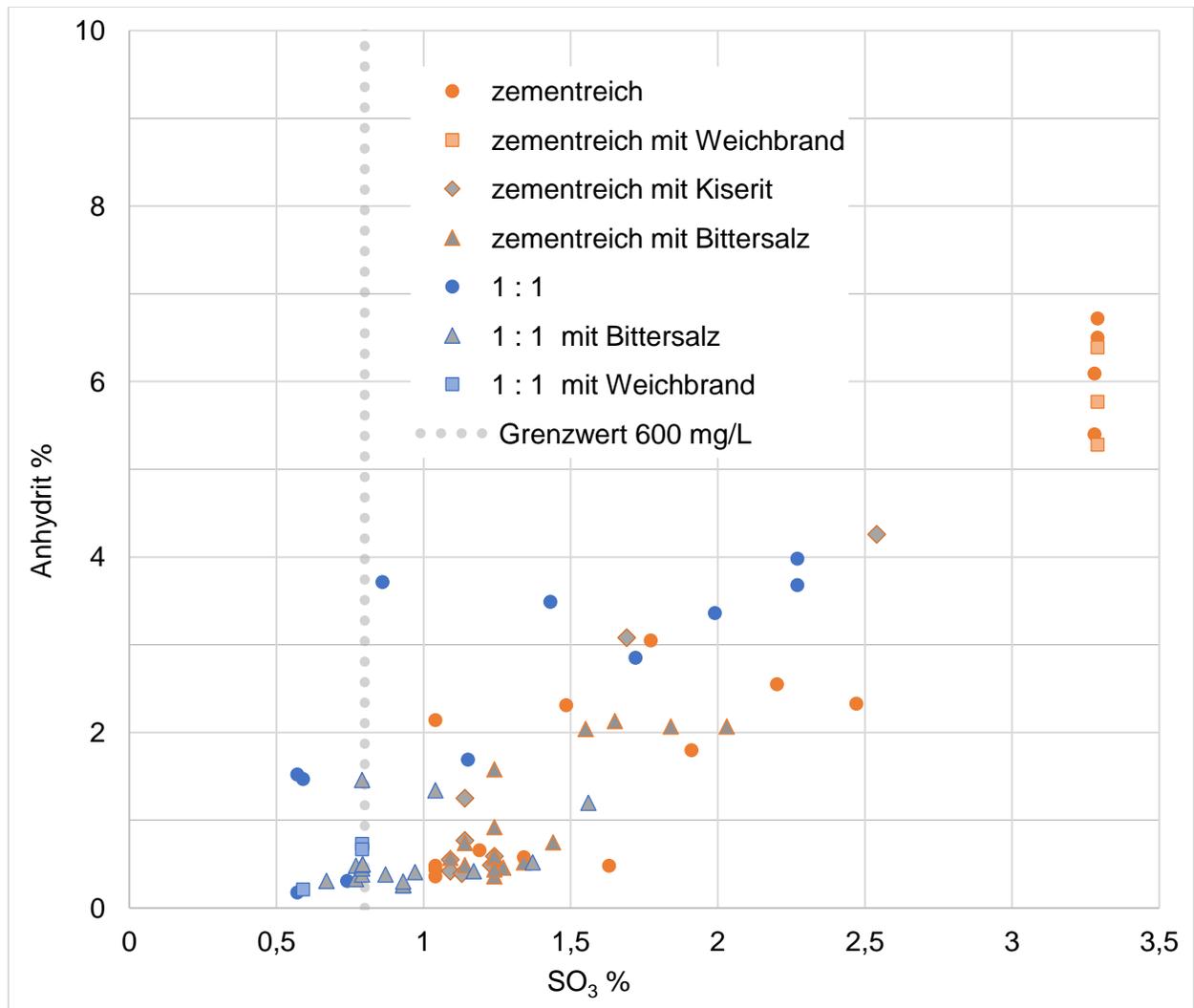


Abbildung 27: Darstellung des Anhydritgehaltes aller untersuchten Laborsteine in Relation zum  $SO_3$ -Gehalt (Kalk:Zement 1:1 Rezeptur; zementreich Kalk:Zement 2:9 Rezeptur); die Bestimmung ist bei einem Wert unter 1,5 %  $SO_3$  ungenau, darüber ist der Anhydritgehalt proportional zum  $SO_3$  Gehalt; der Grenzwert für die Sulfatauslaugung liegt bei 0,8 %  $SO_3$

Der Anhydritgehalt steigt mit dem  $SO_3$ -Gehalt an, jedoch lassen die Schwankungen auf eine relativ ungenaue Quantifizierung schließen. Anhydrit liegt im Porenbeton meist in Form von größeren Kristallen vor und Calciumsulfat kann während der hydrothermalen Härtung leicht im Stein diffundieren. Bei niedrigen Anhydritgehalten stellt die Überlagerung des entsprechenden Peaks mit einem Tobermorit-Peak ein Problem dar.

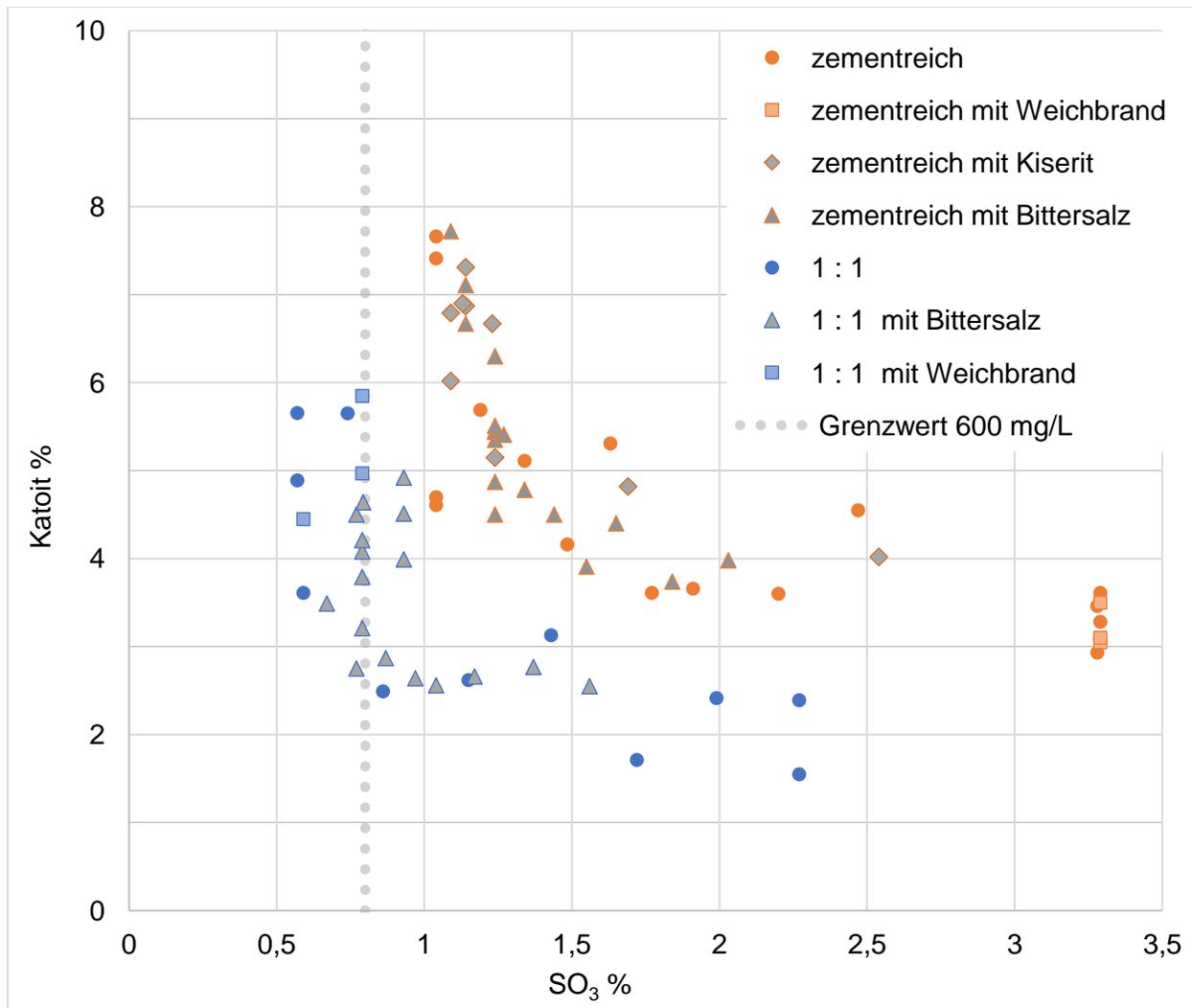


Abbildung 28: Darstellung des Katoitgehaltes aller untersuchten Laborsteine in Relation zum SO<sub>3</sub>-Gehalt (Kalk:Zement 1:1 Rezeptur; zementreich Kalk:Zement 2:9 Rezeptur); der Grenzwert für die Sulfatauslaugung liegt bei 0,8 % SO<sub>3</sub> in Abhängigkeit des SO<sub>3</sub>-Gehaltes

Kalk:Zement 1:1 Rezepturen führen generell zu weniger Katoit, da weniger Zement und somit weniger Aluminat verwendet wurde. Bei beiden Rezepturen kann sich der Katoitgehalt bei unzureichender Sulfatträgerzugabe verdoppeln. Auffällig ist die Ähnlichkeit beider bezüglich der Korrelation der A-Zahl mit dem SO<sub>3</sub>-Gehalt. Die Abhängigkeit der A-Zahl vom Katoitgehalt ist in Abbildung 29 dargestellt.

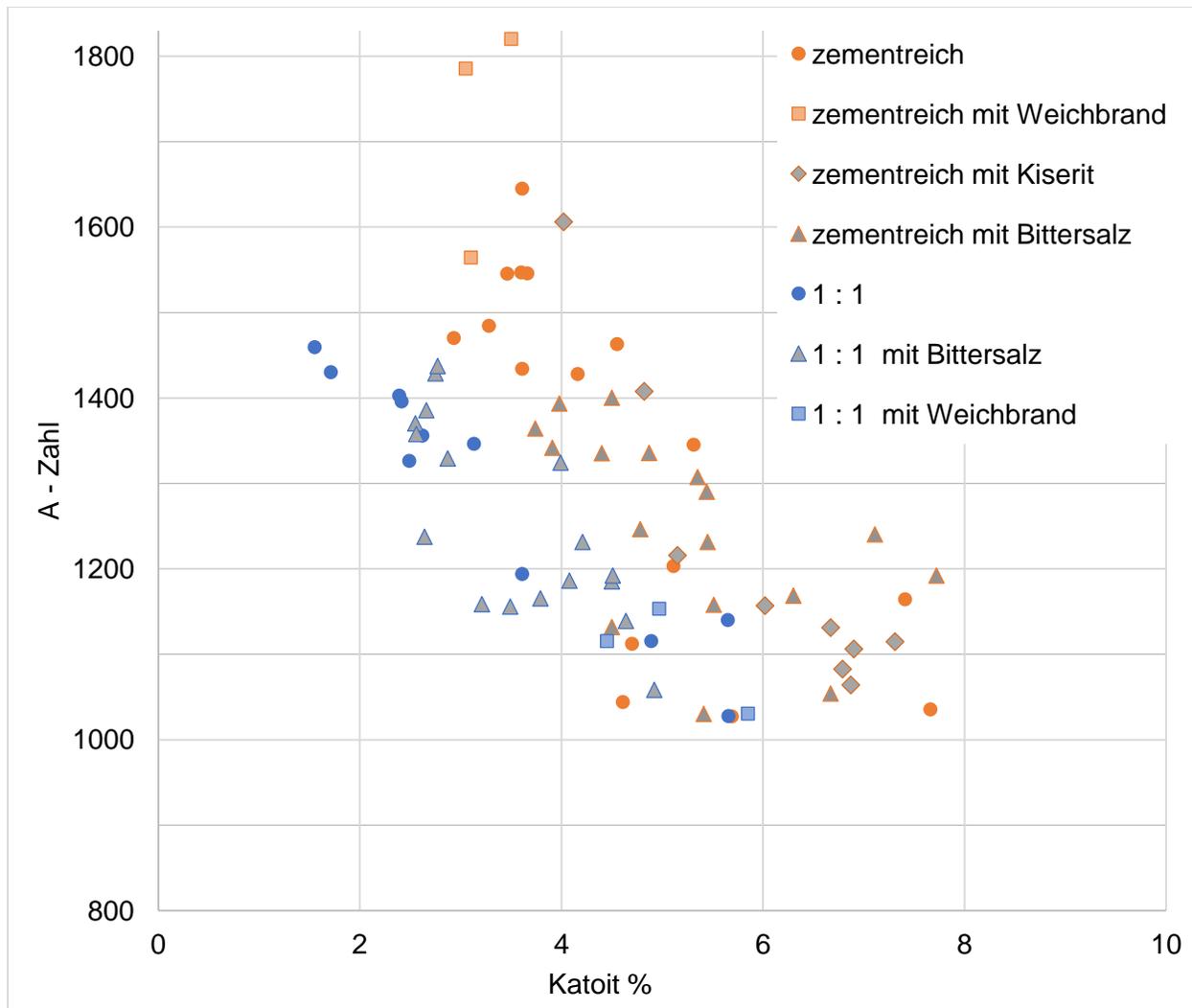


Abbildung 29: Darstellung der A-Zahl aller untersuchten Laborsteine in Relation zum Katoitgehalt (Kalk:Zement 1:1 Rezeptur; zementreich Kalk:Zement 2:9 Rezeptur); es zeigt sich eine Korrelation, die aber auch vom Kalk:Zement Verhältnis abhängig ist

Die A-Zahl ist umgekehrt proportional zum Katoitgehalt; umso weniger Katoit der Laborstein enthält, umso höher ist die A-Zahl. Ein erhöhter Katoitgehalt ist aber nicht die Ursache für den Abfall der A-Zahl bei Laborsteinen mit mangelnder Sulfatträgerzugabe. Zementreiche Rezepturen zeigen bei gleicher A-Zahl generell höhere Katoitgehalte. Wahrscheinlich ist die Reduktion des Katoitgehaltes ein Nebeneffekt der Sulfatträgerzugabe.

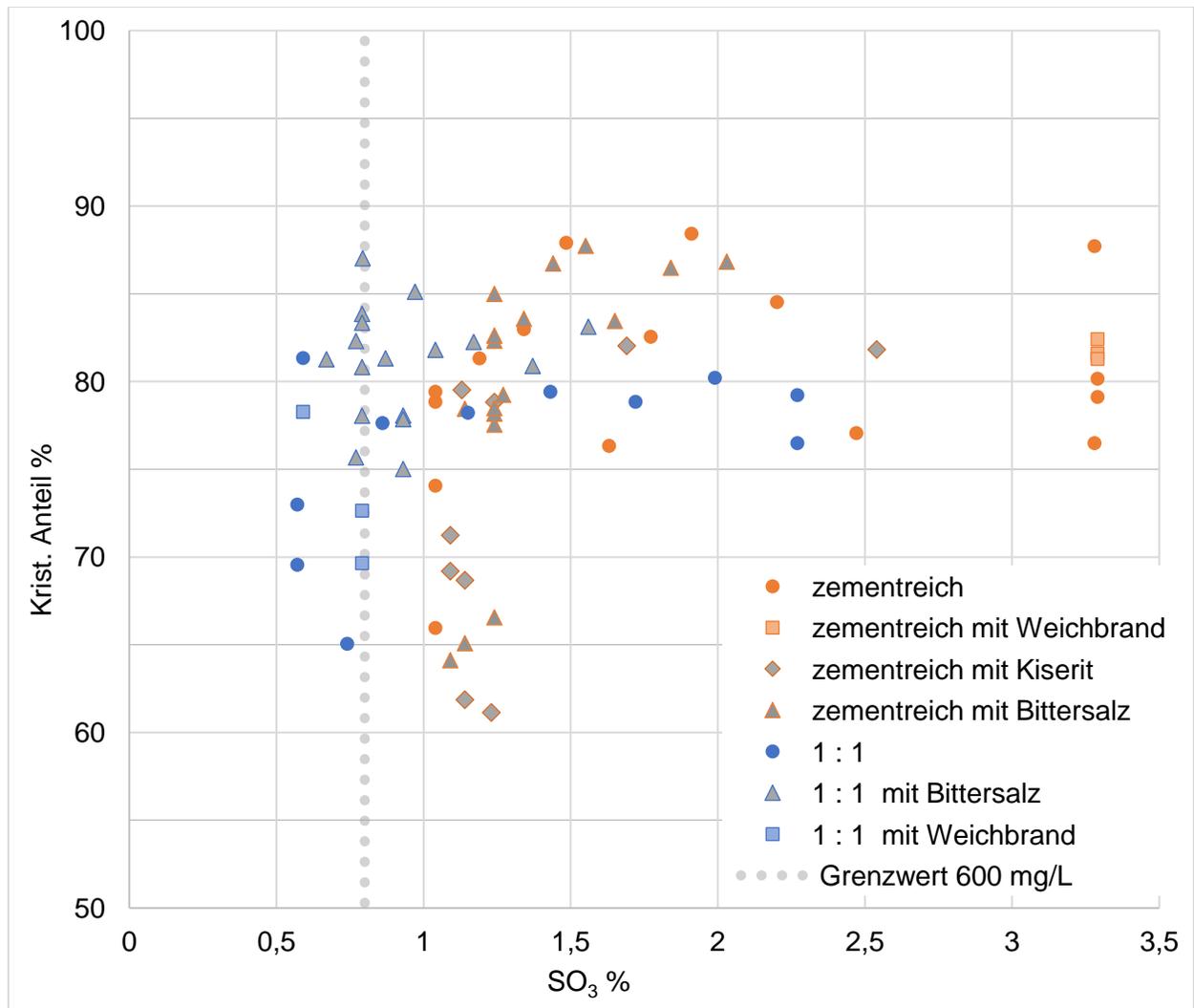


Abbildung 30: Darstellung des kristallinen Anteils aller untersuchten Laborsteine in Relation zum SO<sub>3</sub>-Gehalt (Kalk:Zement 1:1 Rezeptur; zementreich Kalk:Zement 2:9 Rezeptur); es zeigt sich keine direkte Korrelation; der Grenzwert für die Sulfatauslaugung liegt bei 0,8 % SO<sub>3</sub>

Der in Abbildung 30 dargestellte kristalline Anteil zeigt Ähnlichkeiten zum in Abbildung 25 dargestellten Tobermoritgehalt. Nur einige Laborsteine ohne Sulfatträgerzugabe weisen eine unzureichende Phasenumwandlung auf. Es gibt teilweise auch Ähnlichkeiten zu Abbildung 19 (siehe Seite 50). Die Laborsteine mit den geringsten Wärmeleitfähigkeiten haben die geringsten Rohdichten und wurden mit einer hohen Abgustemperatur hergestellt. Bei der Herstellung von Laborsteinen steigt mit der Temperatur im Grünkuchen auch die Gefahr, dass dieser austrocknet.

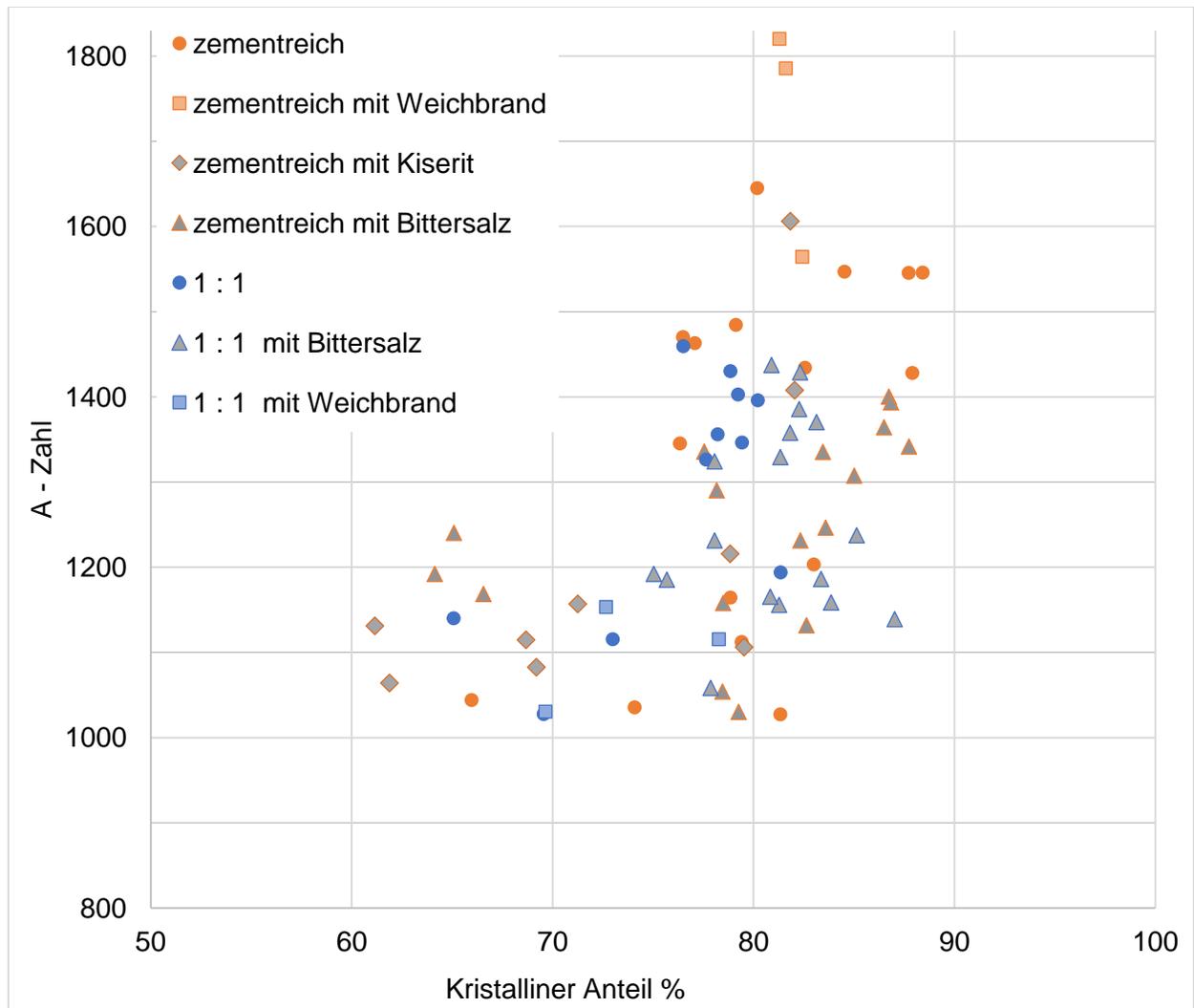


Abbildung 31: Darstellung der A-Zahl aller untersuchten Laborsteine in Relation zum kristallinen Anteil (Kalk:Zement 1:1 Rezeptur; zementreich Kalk:Zement 2:9 Rezeptur); es besteht keine direkte Korrelation, aber Laborsteine mit einer A-Zahl von >1300 zeigen auch kristalline Anteile von mehr als 75%

Anhand von Abbildung 31 lässt sich die Aussage treffen, dass qualitativ hochwertiger Porenbeton mit einer A-Zahl von über 1400 und einen kristallinen Anteil von über 75% einhergeht. Entweder ein kristalliner Anteil von mehr als 75% ist eine Voraussetzung für hohe Druckfestigkeiten oder eine ausreichende Sulfatzugabe garantiert einen entsprechend hohen kristallinen Anteil. Im Umkehrschluss garantiert ein hoher kristalliner Anteil aber keine hohe A-Zahl.

#### 4.3.1.3. Kleintests

Anhand der Kleintest sind einige Rückschlüsse auf die hydrothermalen Reaktionen möglich. Die Rezepturen der hergestellten Kleintests basieren auf der zementreichen Laborrezeptur von Werk 06. Es zeigte sich, dass der Tobermoritgehalt nur geringfügig durch die Sulfatträgerzugabe beeinflusst wird. Den meisten Proben wurde Hämatit oder Fluorit als interner Standard hinzugegeben. Der kristalline Anteil wurde bei der Phasenzusammensetzung nicht berücksichtigt und muss getrennt betrachtet werden.

*Tabelle 33: Phasenzusammensetzung und Tobermoritgehalt (Tob.) der Kleintests T001 - T006; Auflistung der kristallinen Phasen und deren Anteil an der Gesamtzusammensetzung; diese Serie wurde bei 11,5 bar für 7 h autoklaviert; T001 und T004 entsprechen der zementreichen Referenzrezeptur mit Sulfatträgerzugabe; bei T003 und T005 wurden ca. 25 % des Sandes durch Ton ersetzt; T002 und T006 wurden mit halbiertes bzw. ohne Sulfatträgerzugabe hergestellt*

	Tob. %	Quarz %	Calcit %	Anhydrit %	Katoit %		Krist. Anteil %
T001	60,9	23,2	5,4	5,0	5,1		83,0
T002	63,9	21,2	6,7	2,1	5,9		74,0
T003	62,0	15,4	4,4	4,0	7,7	HE: 6,3	79,4
T004	62,0	22,2	5,8	5,7	4,0		80,7
T005	62,4	17,9	5,4	2,5	6,6	HE: 4,9	78,9
T006	62,8	22,2	7,6	-	7,2		69,4

Diese Serie wurde bei 11,5 bar für 7 h autoklaviert. T001 und T004 entsprechen der zementreichen Referenzrezeptur mit Sulfatträgerzugabe. Bei T003 und T005 wurden ca. 25 % des Sandes durch Ton ersetzt; deswegen sind die Quarzgehalte etwas geringer, und noch nicht umgesetztes Hydroxylellstadit lässt auf eine verzögerte Phasenumwandlung schließen. T002 und T006 wurden mit halbiertes bzw. ohne Sulfatträgerzugabe hergestellt; es liegt nach dem Autoklavieren weniger Anhydrit vor, der Katoitgehalt ist höher und der kristalline Anteil geringer als bei T001. Die Tobermoritgehalte sind annähernd gleich.

*Tabelle 34: Phasenzusammensetzung und Tobermoritgehalt (Tob.) der Kleintests T067 - T072; Auflistung der kristallinen Phasen und deren Anteil an der Gesamtzusammensetzung; diese Serie basiert auf Kalk:Zement 1:1 Rezepturen ohne Sulfatzugabe und wurde bei 13,5 bar für 7 h autoklaviert; T069 bis T072 wurde ein hydrothermal behandeltes Kalk-Ton-Gemisch zugesetzt; zusätzlich wurde bei T069 Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), bei T070 Zinkit ( $\text{ZnO}$ ), bei T071 Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und bei T072 Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) zugesetzt*

	Tob. %	Quarz %	Calcit %	Anhydrit %	Katoit %		Krist. Anteil %
T067	71,6	17,7	6,4		4,0		60,7
T068	69,2	17,7	8,5		4,2		62,5
T069	57,2	22,0	9,8	-	3,6	Hämatit: 7,2	62,2
T070	4,5	61,5	7,8	-	4,7	Portlandit: 21,2	-
T071	56,0	27,3	9,8	0,4	5,8		59,9
T072	48,0	26,4	18,2	0,2	6,5		59,7

Die in Tabelle 34 dargestellten Kleintests stellen Kalk:Zement 1:1 Rezepturen ohne Sulfatträgerzugabe dar, welche bei 13,5 bar für 7 h autoklaviert wurden. T067 und T068 zeigen höhere Tobermoritgehalte als bei der zementreichen Rezeptur. Der geringere kristalline Anteil könnte aus dem höheren Wasser-Feststoff-Verhältnis von 0,81 resultieren. T069 bis T072 wurden mit einem hydrothermal behandeltem Kalk-Ton-Gemisch hergestellt und zeigen geringere Tobermoritgehalte. Zusätzlich wurde bei T069 Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) zugesetzt, der sich inert verhält. Bei T070 wurde Zinkit ( $\text{ZnO}$ ) zugesetzt, welches sich wahrscheinlich in Zinkate umwandelte und die eigentliche Phasenumwandlung blockierte. Bei T071 wurde Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) zugesetzt, der sich bei hydrothermalen Bedingungen vollständig umsetzt, ohne die Phasenzusammensetzung stärker zu beeinflussen. Bei T072 wurde Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) zugesetzt, der sich ebenfalls inert verhält.

*Tabelle 35: Phasenzusammensetzung und Tobermoritgehalt (Tob.) der Kleintests T107 - T116; Auflistung der kristallinen Phasen und deren Anteil an der Gesamtzusammensetzung; diese Serie basiert auf zementreichen Rezepturen mit unterschiedlicher Sulfatzugabe und wurde bei 13,5 bar für 4 h autoklaviert; T107 und T108 wurden Anhydrit, T109 und T110 wurden Porenbetonstaub und T111 bis T116 wurden ein hydrothermal behandeltes Kalk-Ton-Gemisch zugesetzt*

	Tob. %	Quarz %	Calcit %	Anhydrit %	Katoit %	Hämatit %	HE %	Krist. Anteil %
T107	40,2	28,4	6,9	3,8	7,3	7,2	4,7	90,8
T108	43,2	26,5	7,2	4,4	6,4	7,1	4,5	84,5
T109	44,7	27,5	8,5	1,6	8,4	7,8		72,7
T110	47,9	26,9	8,0	1,9	7,4	6,9		74,3
T111	50,1	23,9	9,0	2,0	7,8	7,0		69,2
T112	40,9	31,0	8,8	1,5	8,1	7,5		76,3
T113	46,2	25,3	9,2	1,7	8,9	7,8		71,8
T114	49,7	23,8	10,2	1,9	7,4	6,9		70,1
T115	49,2	21,8	11,3	1,7	8,6	7,1		69,3
T116	46,1	25,8	9,7	1,6	8,6	7,6		72,2

Die in Tabelle 35 dargestellte Serie basiert auf einer zementreichen Rezeptur und wurde bei 13,5 bar für 4 h autoklaviert. Die Kleintests T107 und T108 wurden mit Anhydrit hergestellt und enthalten noch Hydroxylellastadit, zeigen in diesem Stadium der hydrothermalen Härtung jedoch die geringsten Tobermoritgehalte. T109 und T110 wurden mit Porenbetonstaub hergestellt und T111 bis T116 mit einem hydrothermal behandeltem Kalk-Ton-Gemisch. Die Tobermoritgehalte sind im Durchschnitt höher, aber der kristalline Anteil ist geringer als bei den Kleintests mit Anhydrit.

*Tabelle 36: Phasenzusammensetzung und Tobermoritgehalt (Tob.) der Kleintests T151 - T160; Auflistung der kristallinen Phasen und deren Anteil an der Gesamtzusammensetzung; diese Serie basiert auf zementreichen Rezepturen mit unterschiedlicher Sulfatzugabe und wurde bei 12.0 bar für 1 h autoklaviert;*

	Tob. %	Quarz %	Calcit %	Anhydrit %	Katoit %	Fluorit %	HE %	Krist. Anteil %
T251	31,1	40,5	12,7	0,4	9,3	5,6	0,1	63,1
T252	30,6	38,2	12,0	0,4	11,2	6,7	0,6	58,0
T253	28,0	40,8	12,2	0,4	10,8	6,7	0,8	51,4
T254	35,1	35,3	9,9	0,4	11,1	7,0	0,9	51,6
T255	23,5	43,5	15,2	0,1	10,0	6,4	1,1	54,4
T256	30,8	35,6	14,0	0,5	10,8	7,1	0,9	54,1
T257	33,0	36,2	9,9	0,8	11,2	7,0	1,8	56,2
T258	36,3	37,0	7,0	1,0	10,4	6,2	1,9	60,0
T259	37,2	36,7	5,4	0,5	11,2	6,1	2,6	57,1
T260	38,5	35,4	7,2	0,6	9,4	6,1	2,6	63,8

Die in Tabelle 36 dargestellte Serie basiert auf einer zementreichen Rezeptur mit Anhydrit und wurde bei 12,0 bar für 1 h autoklaviert. Der Beginn der hydrothermalen Härtung wird abgebildet, was auch Rückschlüsse auf die Phasenumwandlung erlaubt. Der Hydroxylellestaditgehalt steigt linear mit der Sulfatzugabe an. Das Sulfat aus dem Zement trägt nicht zur Hydroxylellestaditbildung bei. Der Tobermoritgehalt nimmt nur leicht mit dem SO<sub>3</sub>-Gehalt zu. Die Katoitgehalte sind in diesem Stadium der hydrothermalen Härtung annähernd gleich und es zeigt sich noch keine Korrelation mit der Sulfatzugabe.

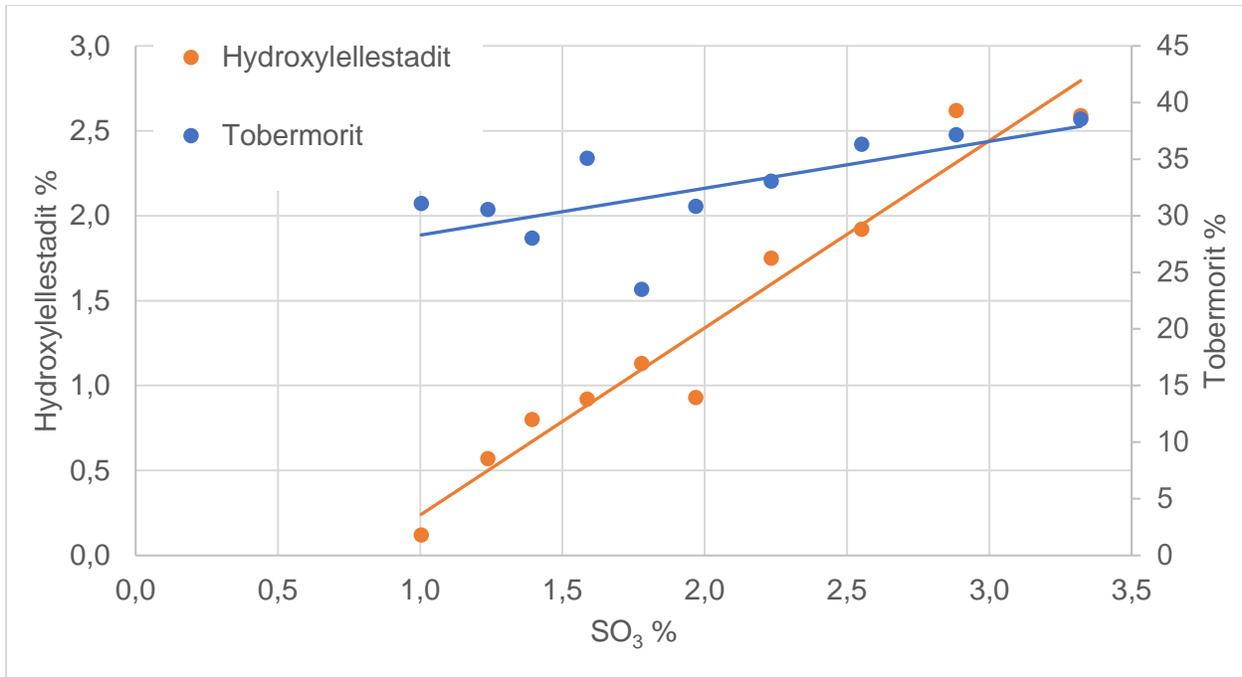


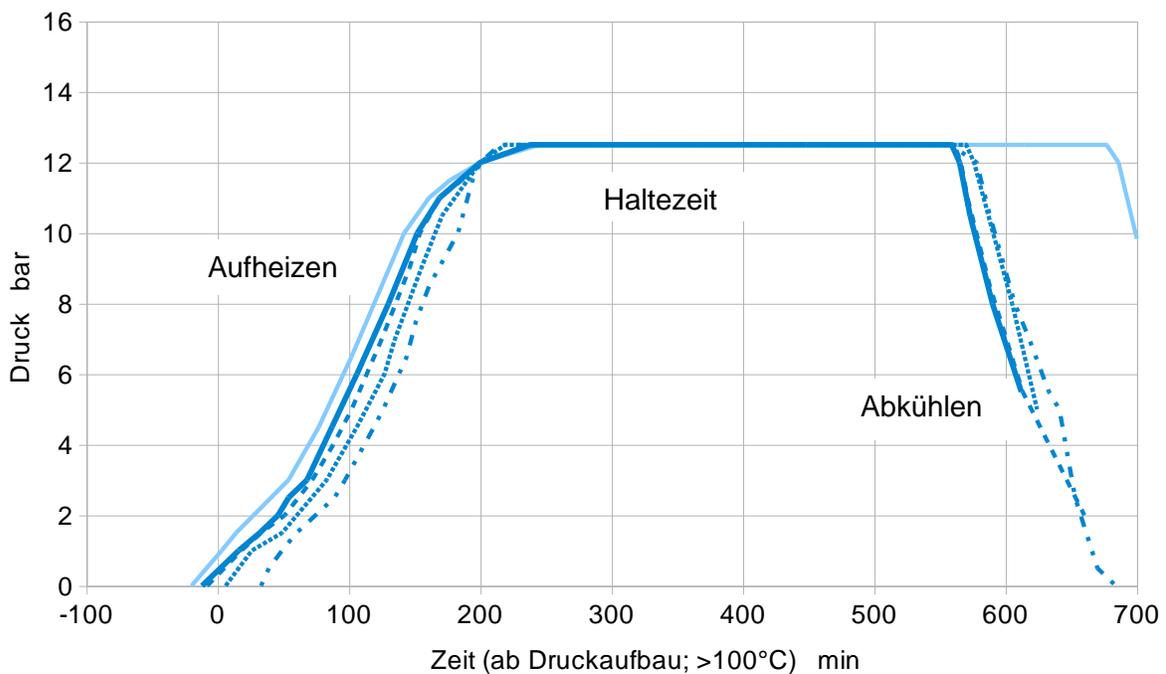
Abbildung 32: Darstellung des Hydroxylellestadit (linke Achse) und Tobermoritgehaltes (rechte Achse) der Kleintests T151 - T160 in Relation zum SO<sub>3</sub>-Gehalt; diese Serie basiert auf zementreichen Rezepturen mit unterschiedlicher Sulfatzugabe und wurde bei 12.0 bar für 1 h autoklaviert; der Hydroxylellestaditgehalt ist proportional zum SO<sub>3</sub>-Gehalt

#### 4.3.2. Untersuchung der Phasenumwandlungen mittels *in situ*-Messung – Arbeitspakete 4 und 5

Zur Untersuchung der Phasenumwandlungen wurden für die Rezepturen jeweils mehrere Versuche durchgeführt. Die zementreichen Rezepturen mit einem Kalk/Zement-Verhältnis von 2:9 und die Rezepturen mit einem Kalk/Zement-Verhältnis von 1:1 wurden sowohl mit als auch ohne Sulfatzugabe untersucht. Das Wasser/Feststoff-Verhältnis beträgt bei allen Proben 0,77 - 0,79, das C/S-Verhältnis 0,63.

*Tabelle 37: Proben für in situ-Messungen basierend auf zementreichen und Kalk:Zement 1:1 Rezepturen, jeweils mit und ohne Sulfatzugabe*

	Einwaage					Berechnung
	Sand	Zement	Kalk	CaF <sub>2</sub>	Anhydrit	SO <sub>3</sub>
Zementreich	46 %	36 %	8 %	5 %	4 %	3,4 %
2:9	48 %	38 %	9%	5 %	-	1,0 %
Kalk:Zement	50 %	20 %	20 %	5 %	4 %	3,0 %
1:1	53 %	21 %	21 %	5 %	-	0,6 %



*Abbildung 33: Darstellung des Druckes in der Autoklavenkammer über die Zeit (ab Druckaufbau; >100°C); Unterschiede zwischen den Versuchen wurden so korrigiert, dass 12,0 bar nach 200 min erreicht werden; die Haltephase liegt bei 12,5 bar und 193°C*

Eine detaillierte Beschreibung des *in situ*-Messplatzes und der Versuchsdurchführung findet sich in der dazu angefertigten Bedienungsanleitung (siehe Anlage). Bis 90°C wurde nur mittels Thermostaten aufgeheizt, dann wurde mit Dampf gespült und das System verschlossen. Der Druckaufbau erfolgte durch sukzessive Erhöhung der Thermostat- und Dampfkesseltemperatur und dauert ca. 200 min. Die Zeitachse der Messreihen wurde so korrigiert, dass 12,0 bar bei 200 min erreicht werden. Falls nicht anders angegeben lag der Haltedruck bei 12,5 bar und die Haltezeit beträgt 6 - 8 h. Die sukzessiven *in situ*-Messungen dauern ca. 10 min bzw. 13 min und wurden einzeln mit Topas 5.0 quantitativ ausgewertet. Anhand des inneren Standards Fluorit wurde der Gehalt an amorphem und nanokristallinem CSH berücksichtigt und die Gehalte der kristallinen Phasen entsprechend nach unten korrigiert. Nur die Massenanteile von Fluorit sind ohne diese Korrektur angegeben. Anhand der einwandfreien Versuche wurden Trendkurven bestimmt, die den jeweiligen Phasenverlauf beschreiben.

Zu beachten ist, dass die Signalaustrittstiefe bei diesen Messungen mit maximal 120 µm anzunehmen ist und somit nur die Oberflächenzusammensetzung erfasst wird. Insbesondere die im Endstadium der hydrothermalen Härtung auftretenden Sulfate Anhydrit und Bassanit sind an der Oberfläche angereichert und wurden, wenn vorhanden, herausgerechnet. Wahrscheinlich setzen sich auch größere Quarzkörner nach dem Abguss ab und werden bei der Messung nicht erfasst. Tobermorit bildet sich bevorzugt an Oberflächen und ist somit auch etwas überrepräsentiert. Es gab noch eine Reihe weiterer Störfaktoren, die zu abweichenden Messergebnissen führten, entsprechende Messreihen sind als „abweichend“ gekennzeichnet und wurden nicht bei der Bestimmung der Trendkurven berücksichtigt.

#### 4.3.2.1. Zementreich mit Sulfatzugabe (12,5 bar)

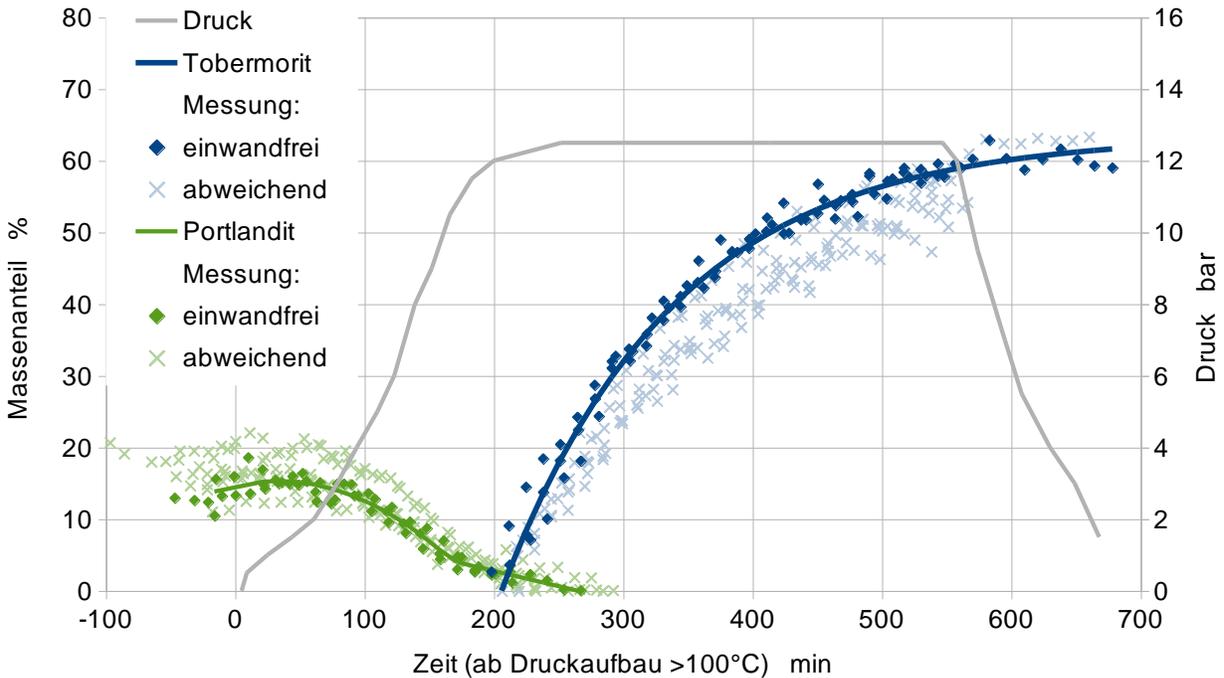


Abbildung 34: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezeptur mit Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Umsetzung von Portlandit zu Tobermorit

Die Versuche sind eingeteilt anhand deren Aussagekraft für die in Tabelle 37 definierten Rezepturen. Gab es während der Durchführung Komplikationen wurden die Versuche als makelbehaftet gekennzeichnet, auch wenn es nur bei z.B. einer Phase zu Abweichungen kam. Modifizierte Rezepturen wurden z.B. mit anderem Sandschlamm oder Sulfatträger hergestellt, da deren Ergebnisse aber innerhalb der Streuung liegen wurden diese nicht getrennt ausgewertet. Bei der Bestimmung der Trendkurven wurden nur die einwandfreien Versuche berücksichtigt.

Portlandit setzt sich während des Aufheizens zu amorphem bzw. nanokristallinem CSH um, dass bei Einsetzen des Haltedruckes zügig zu Tobermorit umkristallisiert. Die Tobermoritbildung findet an der Oberfläche wahrscheinlich etwas schneller statt als im Rest der Probe und die Abweichungen bei einigen Versuchen könnten auch mit diesem Oberflächeneffekt erklärt werden.

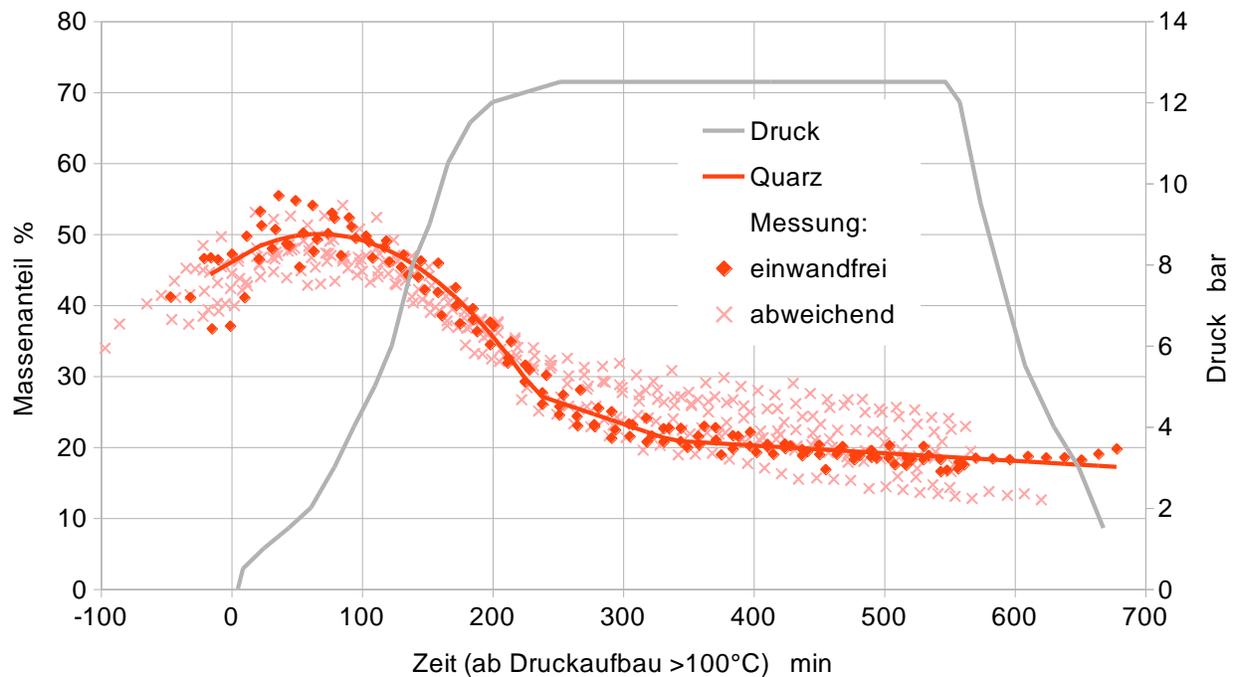


Abbildung 35: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezeptur mit Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltezeit; Umsetzung von Quarz

Während der Bildung von amorphem bzw. nanokristallinem CSH ist der Verbrauch an Quarz relativ zügig und die Schwankungen zwischen den Versuchen sind gering. Bei der Haltezeit ab 200 min zeigen sich deutliche Unterschiede und der Verbrauch hat sich verlangsamt. Wahrscheinlich spiegeln sich hierbei nur die Schwankungen im Tobermoritgehalt wider.

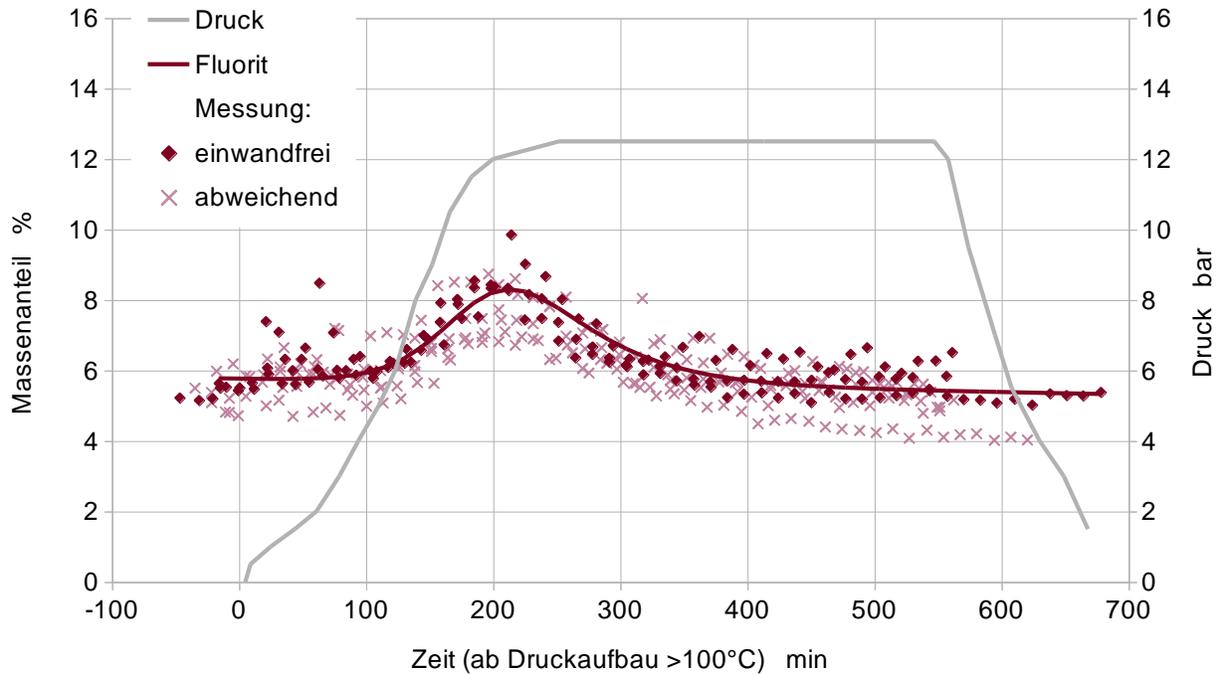


Abbildung 36: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezeptur mit Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Änderungen von Fluorit während der Phasenumwandlung

Die Trendkurve von Fluorit spiegelt den Anteil an amorphem bzw. nanokristallinem CSH wider und wurde genutzt, um alle anderen Massenanteile diesbezüglich nach unten zu korrigieren. Das Maximum liegt bei 200 min, wo auch die Tobermoritbildung einsetzt.

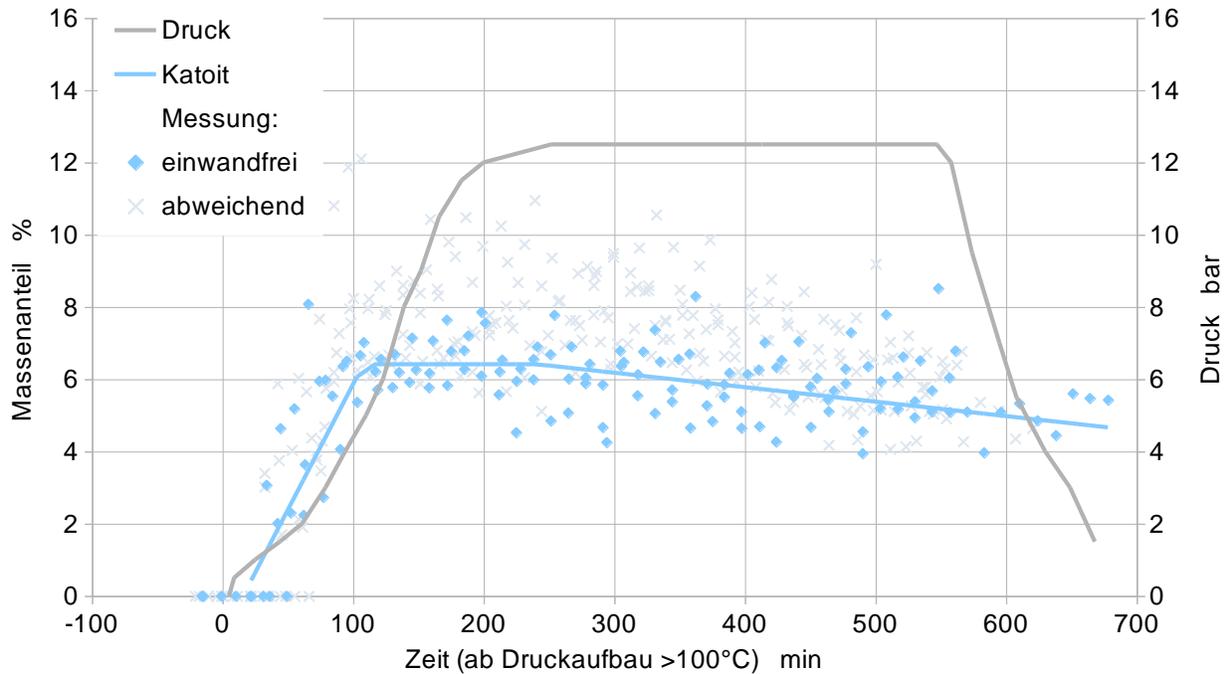


Abbildung 37: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezeptur mit Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Bildung und Zerfall von Katoit

Katoit bildet sich relativ zügig während des Aufheizens und zerfällt langsam bei Haltebedingungen. Die Streuung ist groß, da die Peaks klein sind und es teilweise Überlagerungen mit Tobermorit gibt.

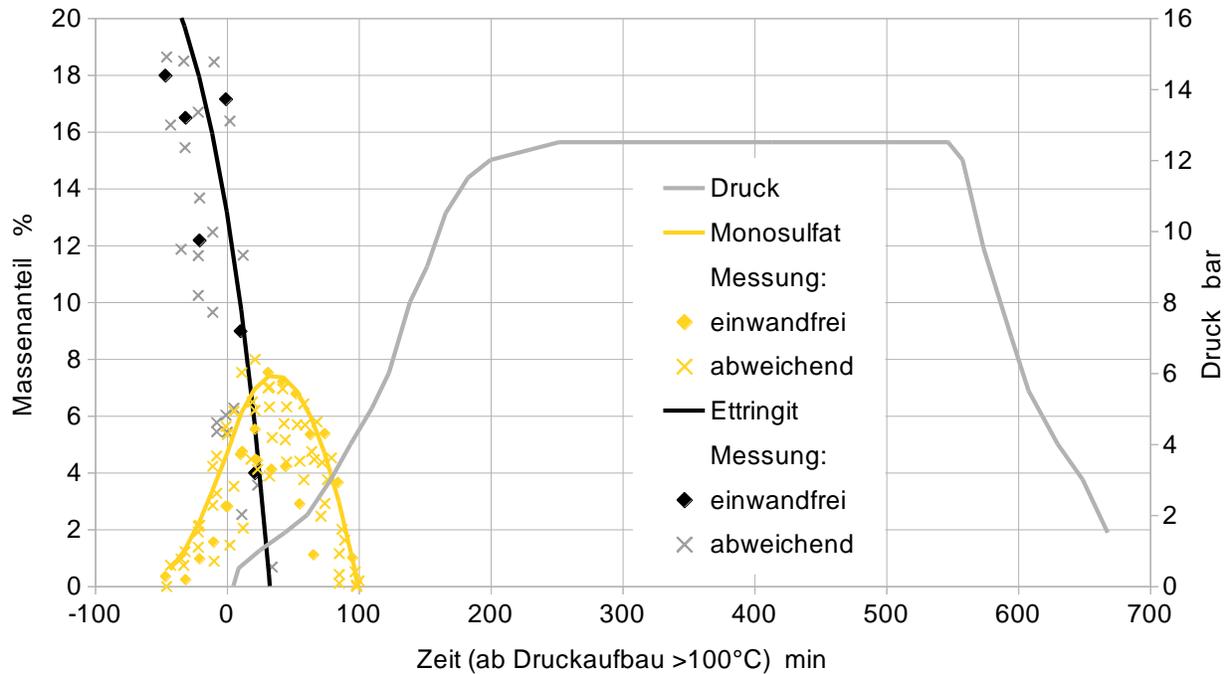


Abbildung 38: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezeptur mit Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Auftreten der Calciumaluminatsulfate

Ettringit zerfällt bei über 100°C zu Monosulfat, das sich dann bei ca. 2 bar zersetzt und sich langsam Hydroxylellastadit ausbildet. Dieses zerfällt erst im späteren Verlauf der hydrothermalen Härtung zu Bassanit oder Anhydrit. Da sich beides an der Oberfläche anreichert, sind entsprechende Werte irreführend und wurden herausgerechnet.

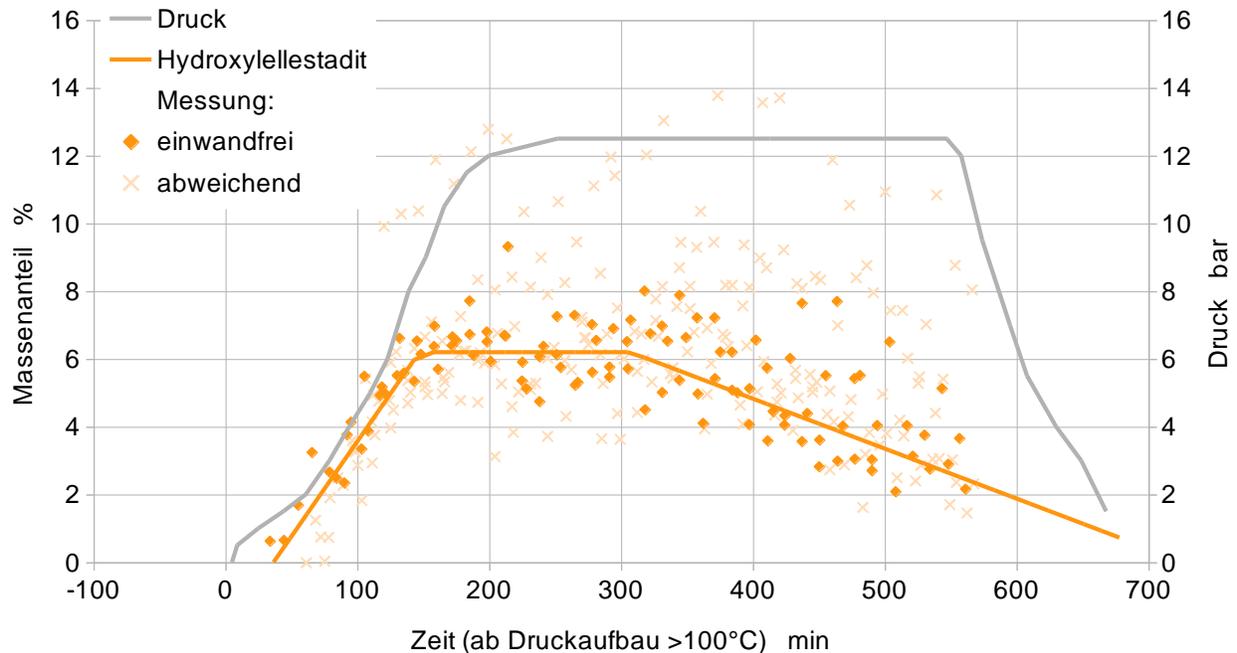


Abbildung 39: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezeptur mit Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Bildung und Zerfall von Hydroxyllestadit

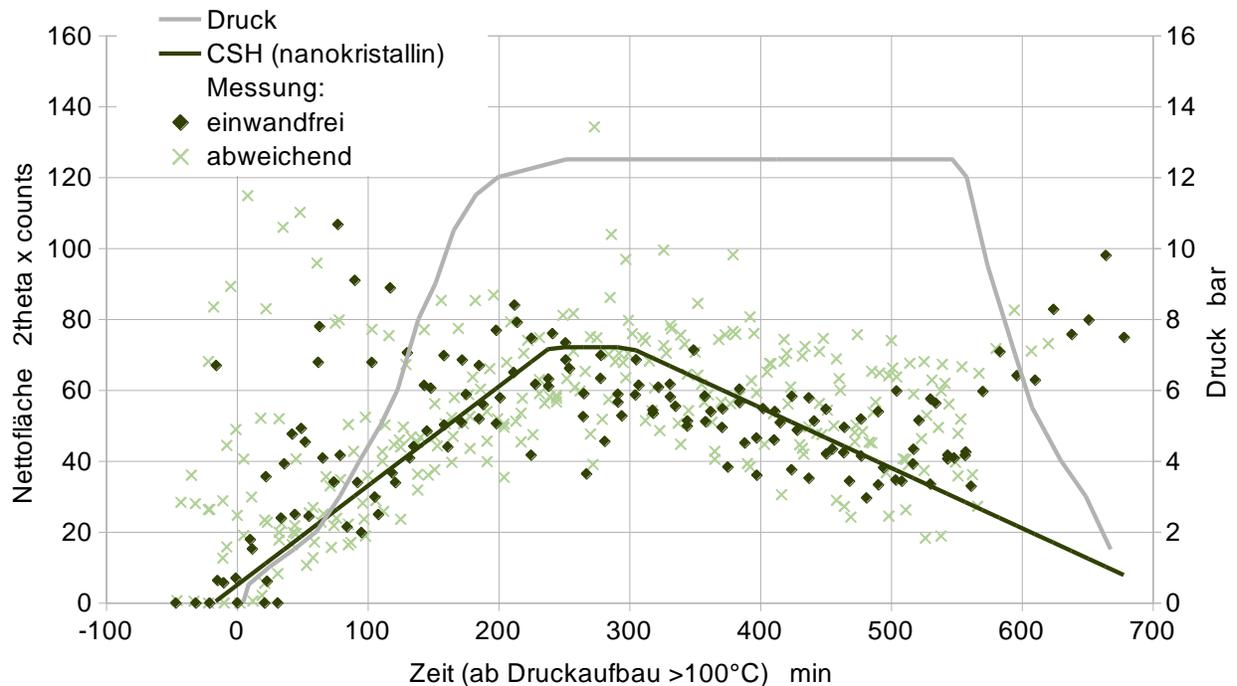


Abbildung 40: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezeptur mit Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Flächenänderungen des Halos bei  $29,3^\circ$  2 Theta, die mit dem Gehalt an nicht quantifiziertem, schlecht kristallinen Calciumsilikathydrat korrelieren

Ergänzend zum inneren Standard Fluorit (Abbildung 36) spiegelt sich der Anteil an amorphem bzw. nanokristallinem CSH auch in dem Halo bei  $29,3^\circ 2\theta$  wider, der in Abbildung 40 über die Nettofläche beschrieben wird. Ab ca. 4 bar (ca. 100 min) bildet sich neben Hydroxylellestadit nanokristallines CSH. Beim Erreichen der Haltebedingungen (200 min) ist fast das ganze Portlandit verbraucht, die Tobermoritbildung setzt ein und amorphes bzw. nanokristallines CSH wandelt sich in dieses um.

4.3.2.2. Zementreich ohne Sulfatzugabe (12,5 bar)

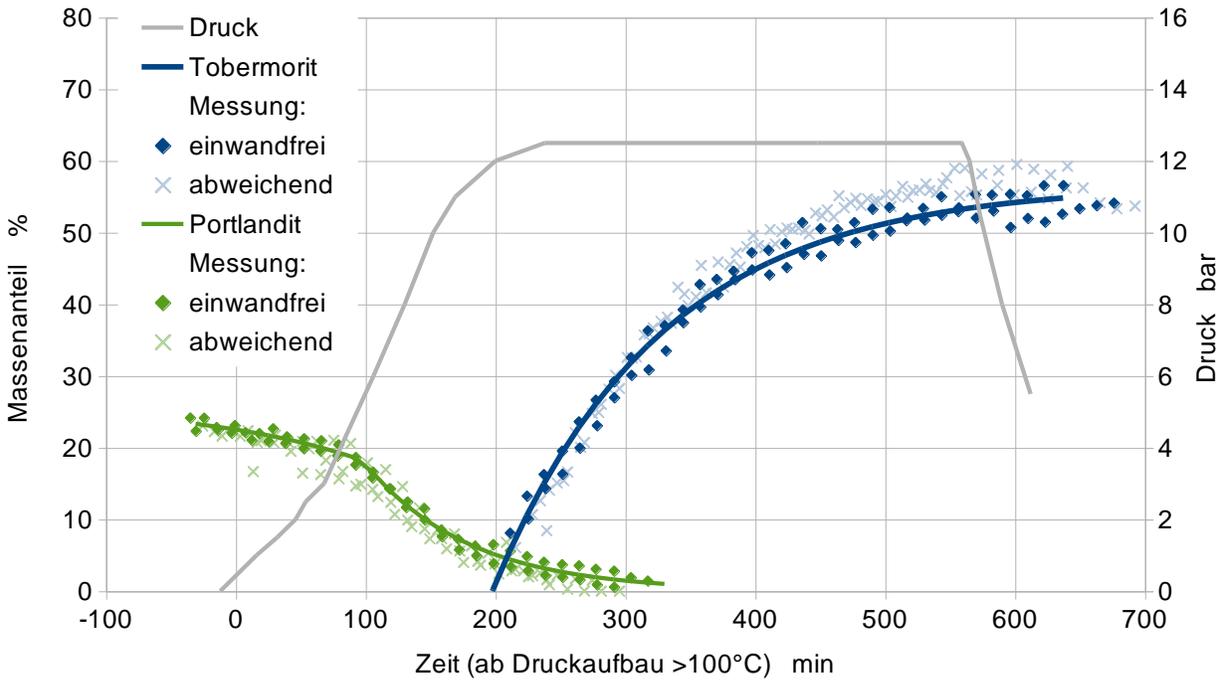


Abbildung 41: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Umsetzung von Portlandit zu Tobermorit

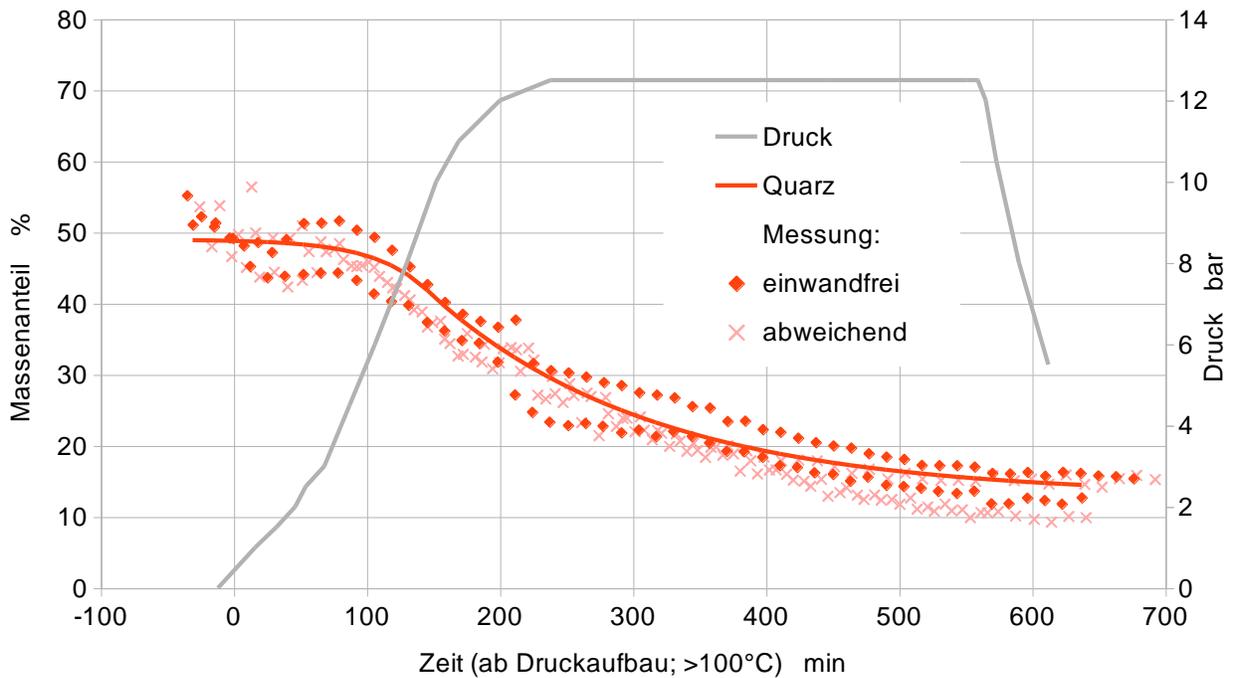


Abbildung 42: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Umsetzung von Quarz

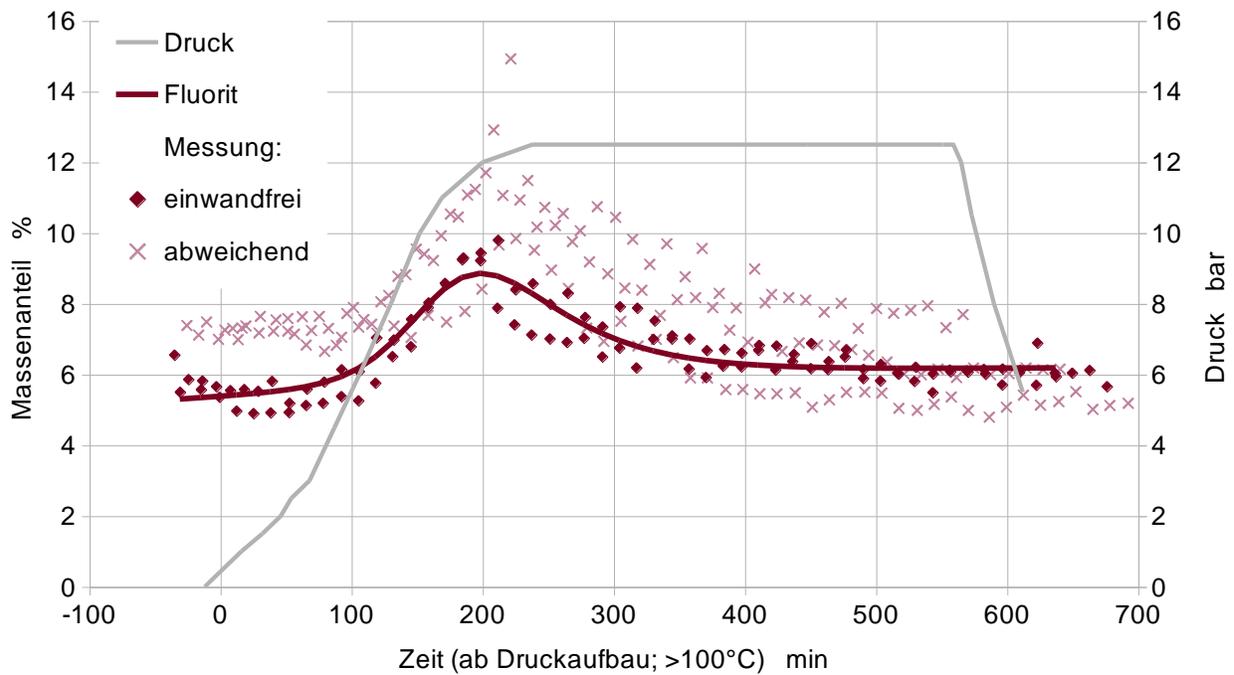


Abbildung 43: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Änderungen von Fluorit während der Phasenumwandlung

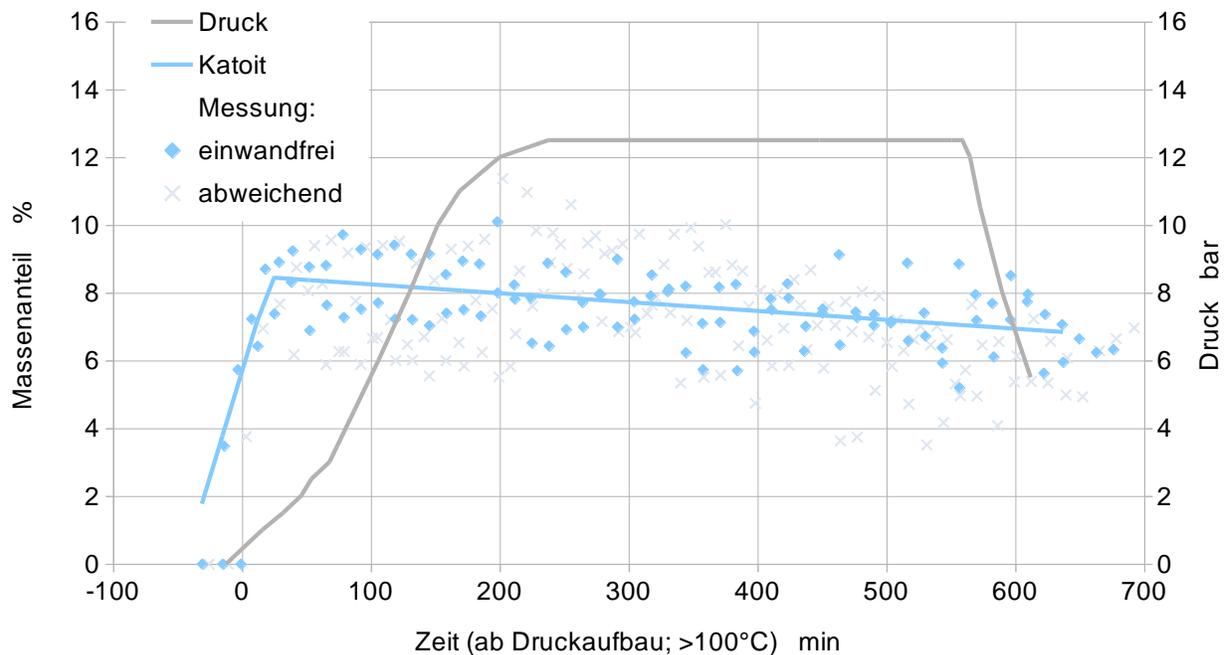


Abbildung 44: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Bildung und Zerfall von Katoit

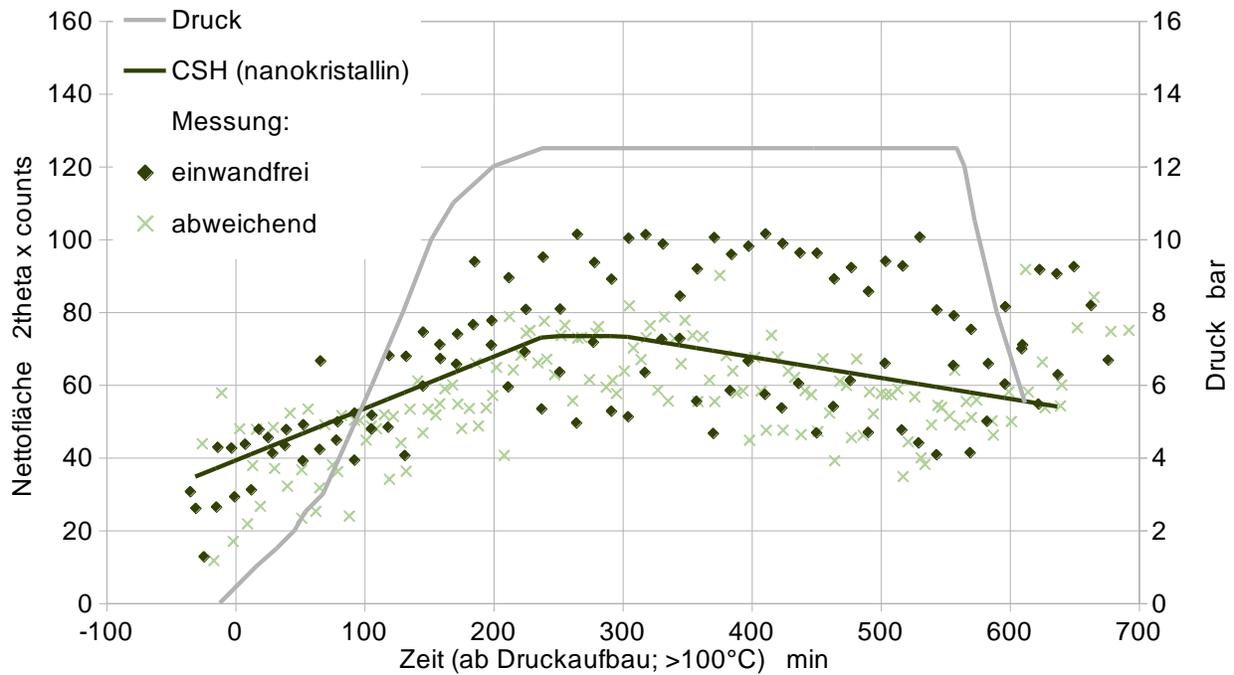


Abbildung 45: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Flächenänderungen des Halos bei  $29,3^\circ 2\theta$ , die mit dem Gehalt an nicht quantifiziertem, schlecht kristallinen Calciumsilikathydrat korrelieren

Die Versuche ohne Sulfatträgerzugabe zeigen bei der Tobermoritbildung eine geringere Streuung, da kein störendes Bassanit oder Anhydrit entsteht. Problematisch sind hingegen schon zu Beginn deutlich erhöhte Fluoritgehalte, die sich nicht allein durch mehr amorphes bzw. nanokristallines CSH erklären lassen. Außerdem findet sich kein Ettringit oder Monosulfat. Katoit bildet sich schon bei  $100^\circ\text{C}$  aus nicht quantifizierbaren Calciumaluminathydraten.

#### 4.3.2.3. Zementreich mit Haltephase

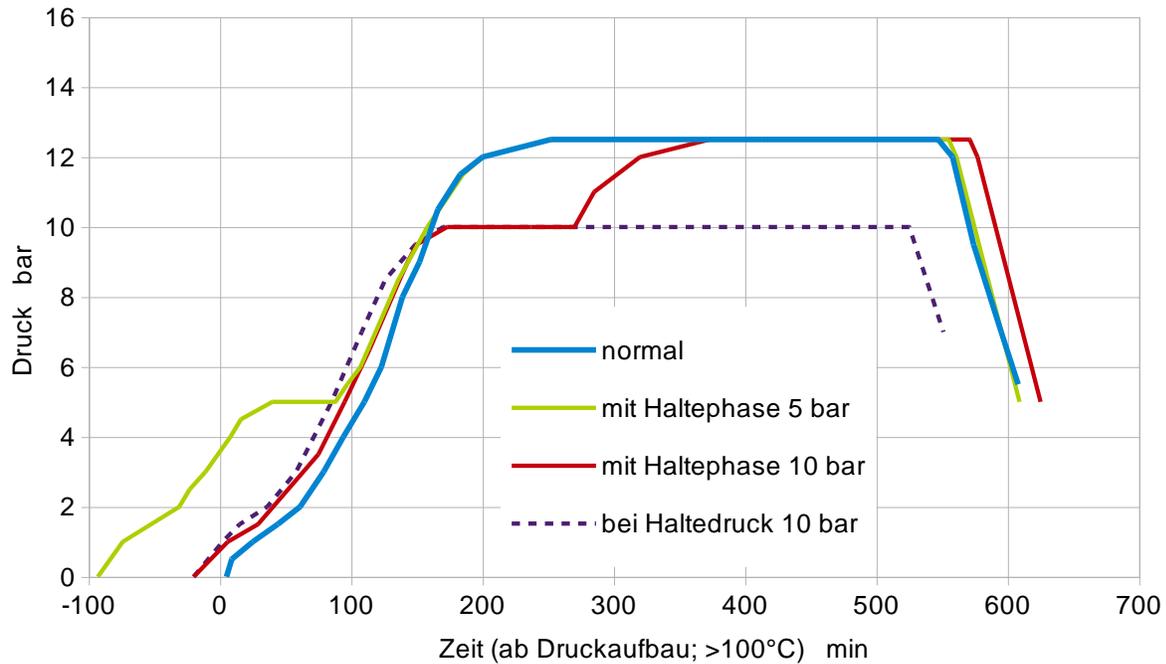


Abbildung 46: Versuche mit alternativen Druckverläufen; Haltephasen dauern ca. 1 Stunde und wurden bei 5 bar oder 10 bar eingelegt

Es wurden Versuche mit einer Haltephase bei 5 und 10 bar durchgeführt, sowie ein Versuch bei einem Haltedruck von nur 10 bar. Die in den folgenden Diagrammen dargestellten Trendkurven entsprechen denen der zementreichen Rezeptur mit  $\text{CaSO}_4$ . Insgesamt zeigen sich nur wenige Auffälligkeiten die eindeutig auf die Haltephasen zurückzuführen sind. Abbildung 52 zeigt eine Zunahme von amorphen bzw. nanokristallinem CSH bei 5 bar und bei Rezepturen mit  $\text{CaSO}_4$  bildet sich schon frühzeitig Hydroxylellestadit. Es ist anzunehmen, dass bei 4-5 bar die Löslichkeit von Quarz ansteigt und die eigentliche Phasenumwandlung beginnt.

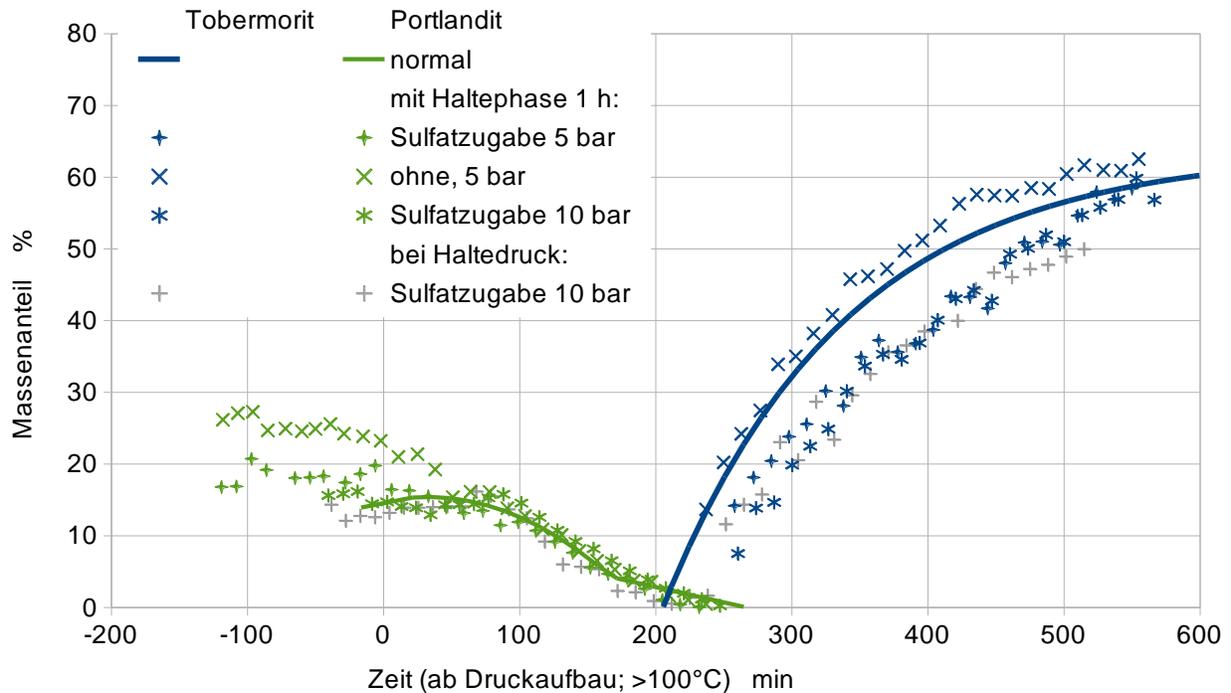


Abbildung 47: Phaseumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezepturen mit Haltephasen; Umsetzung von Portlandit zu Tobermorit

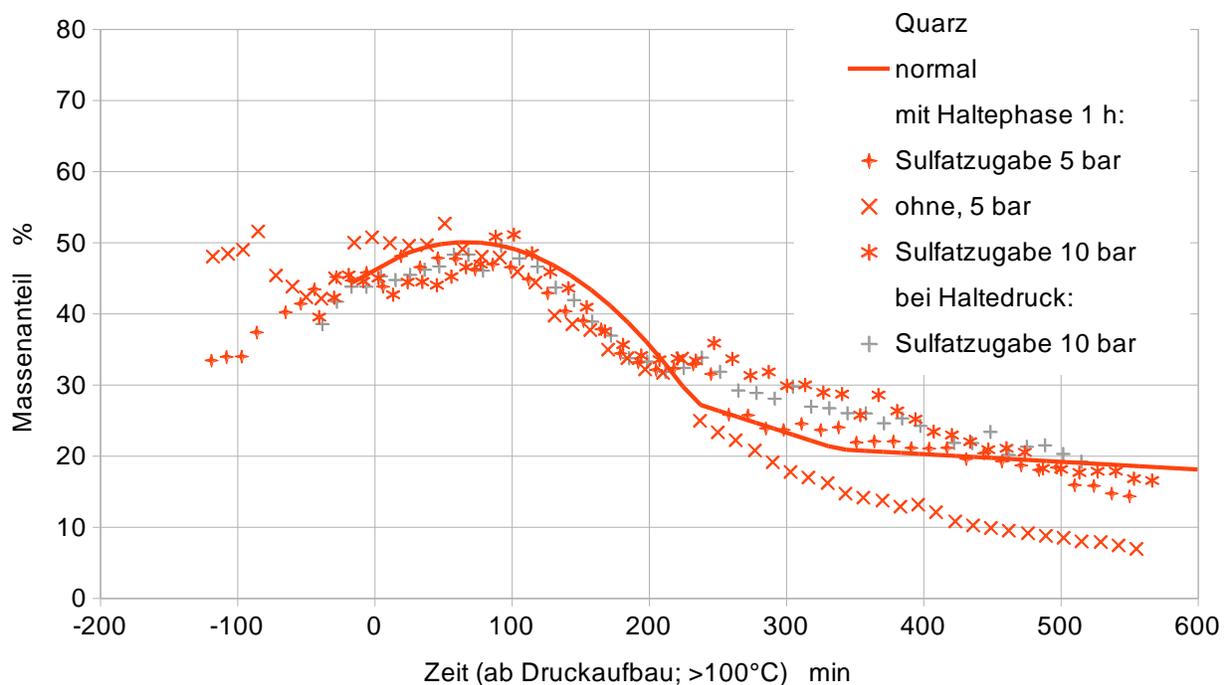


Abbildung 48: Phaseumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezepturen mit Haltephasen; Umsetzung von Quarz

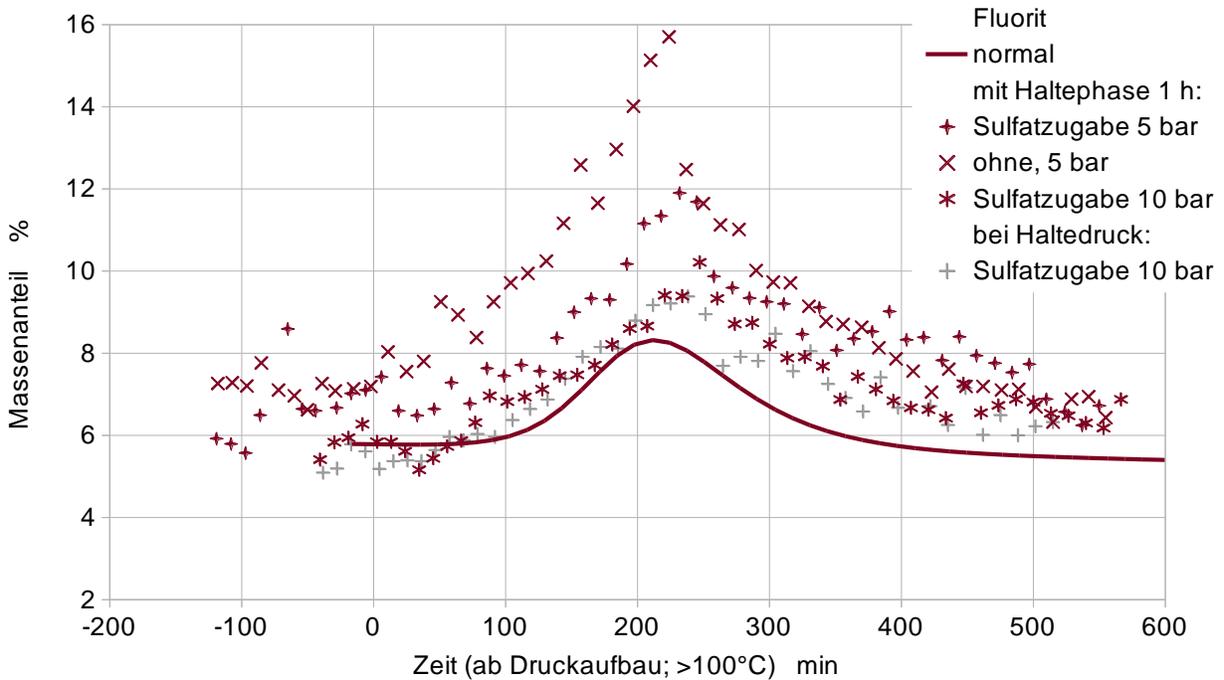


Abbildung 49: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezepturen mit Haltephasen; Änderungen von Fluorit während der Phasenumwandlung

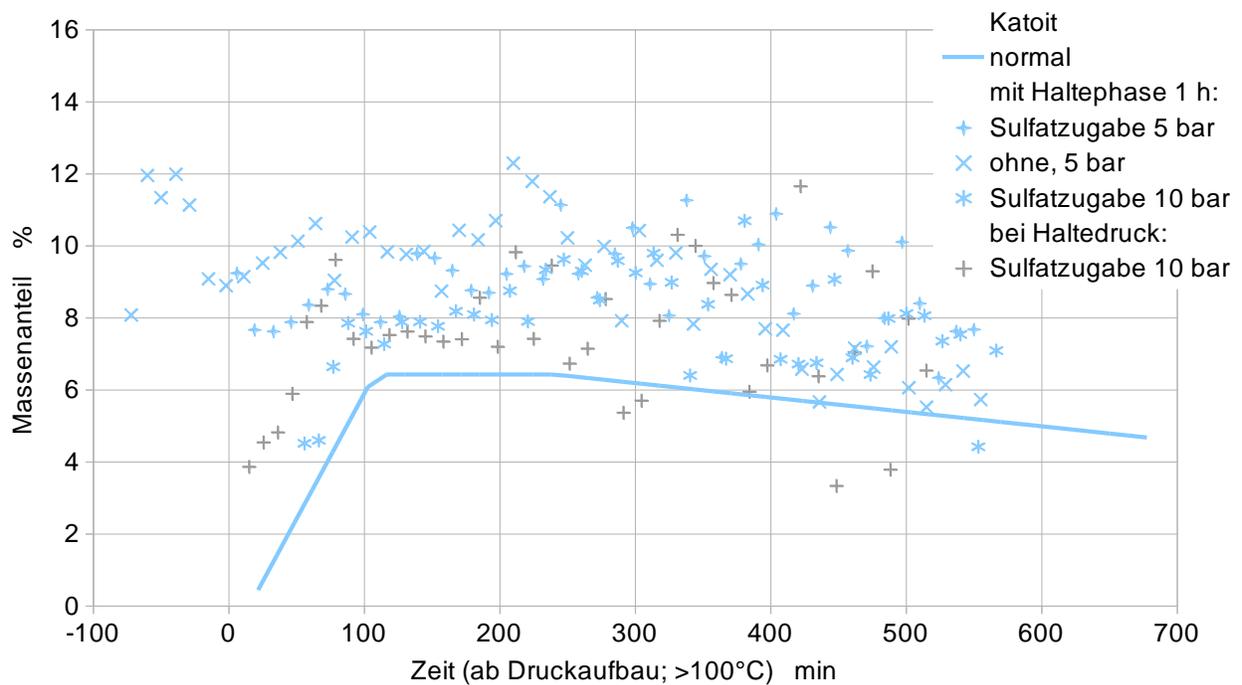


Abbildung 50: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezepturen mit Haltephasen; Bildung und Zerfall von Katoit

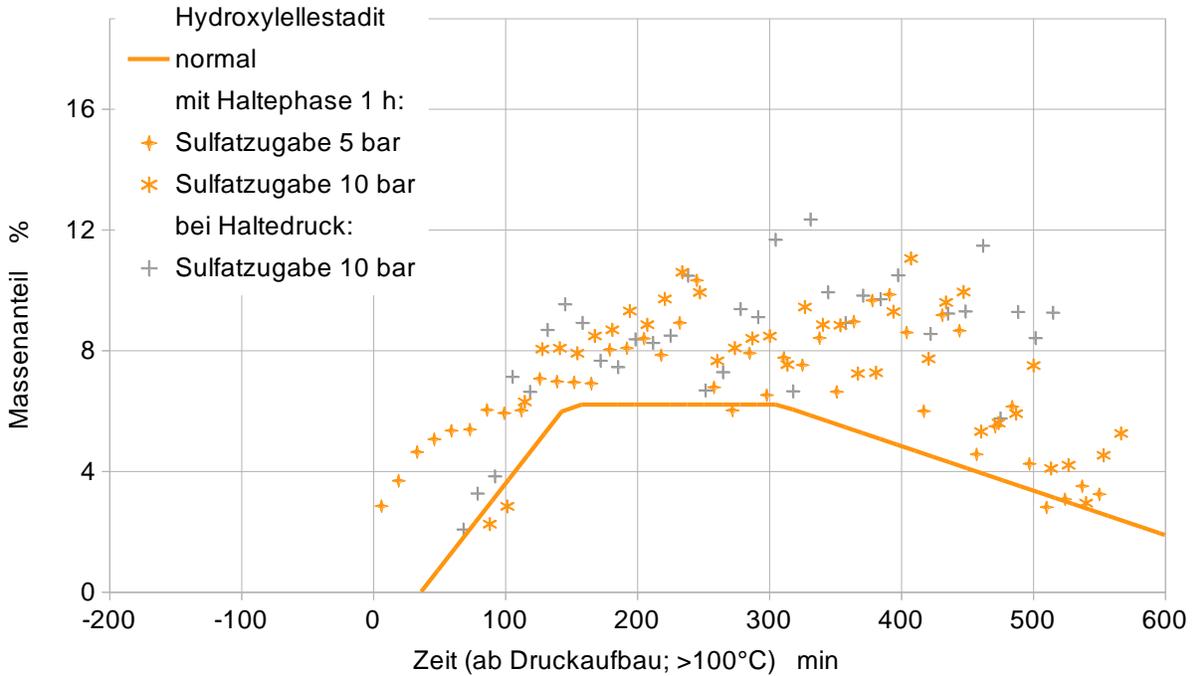


Abbildung 51 Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezepturen mit Haltephasen; Bildung und Zerfall von Hydroxylellestadit

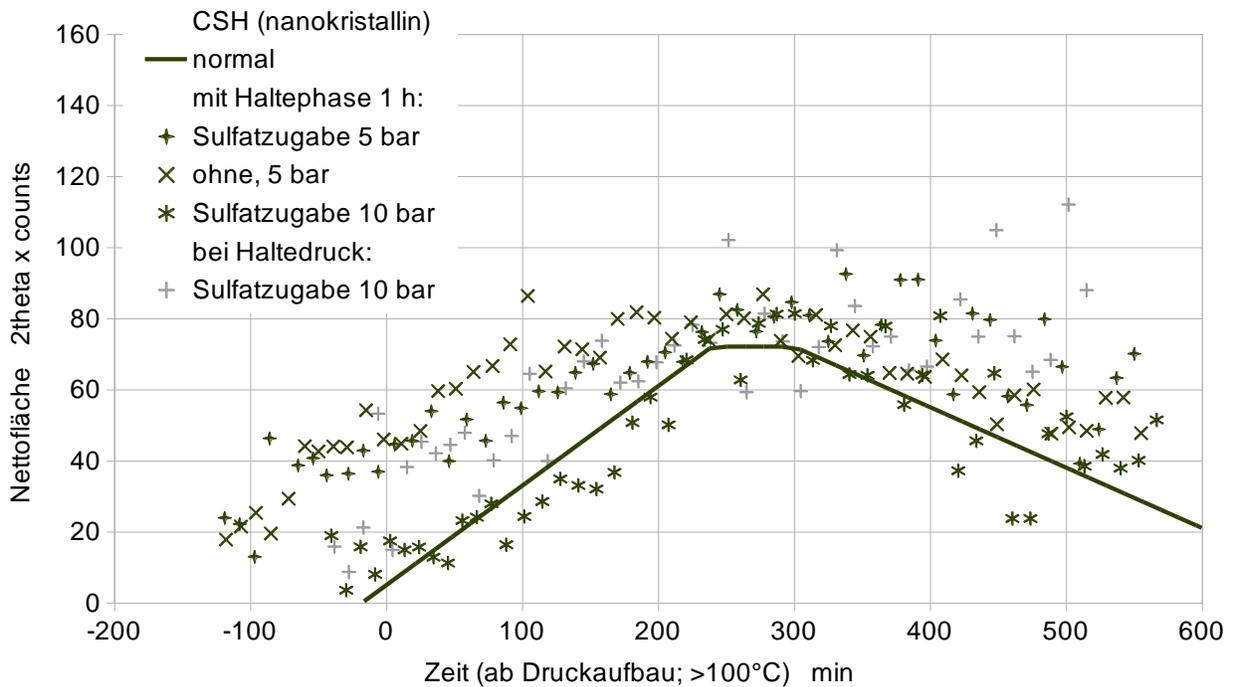


Abbildung 52: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezepturen mit Haltephasen; Flächenänderungen des Halos bei  $29,3^\circ$  2 Theta, die mit dem Gehalt an nicht quantifiziertem schlecht kristallinen Calciumsilikathydrat korrelieren

4.3.2.4. Kalk:Zement 1:1 Rezeptur mit Sulfatzugabe (12,5 bar)

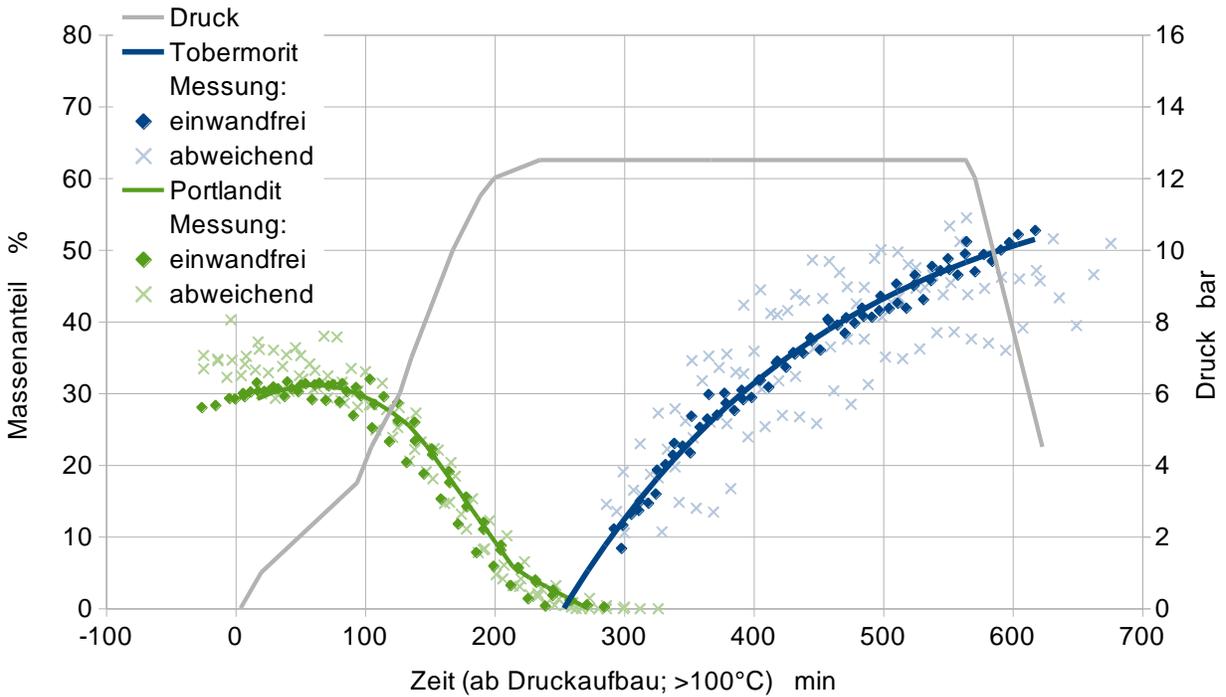


Abbildung 53: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur mit Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Umsetzung von Portlandit zu Tobermorit

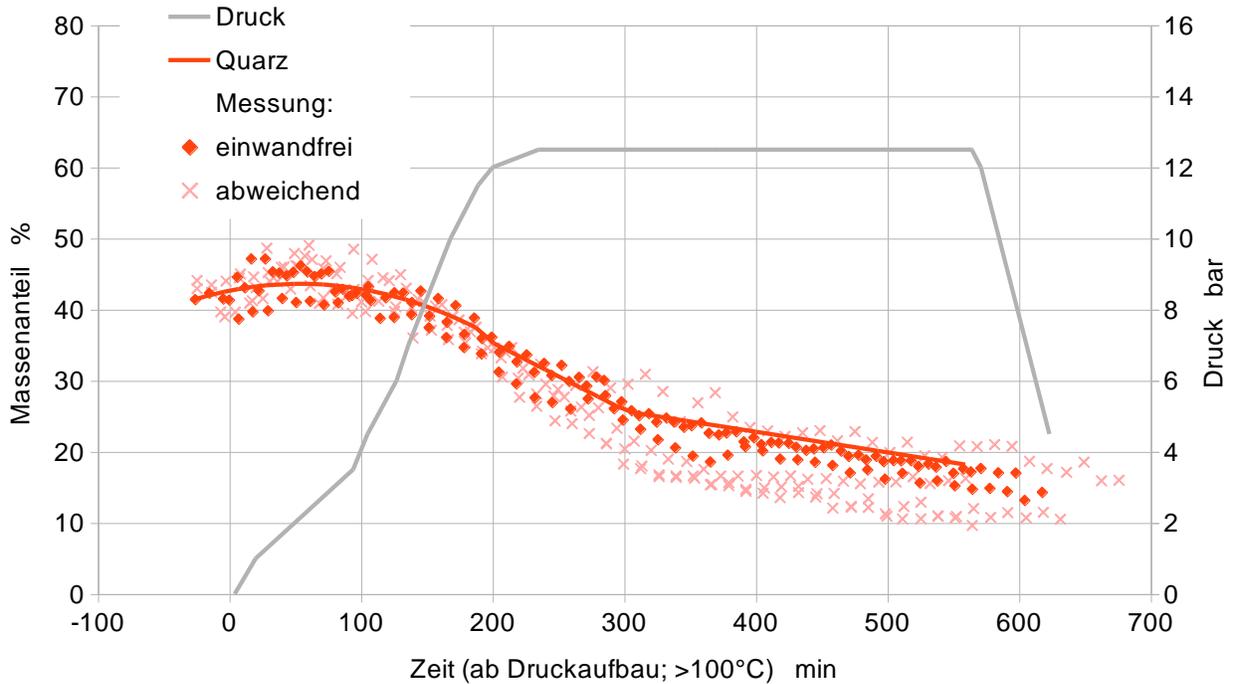


Abbildung 54: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur mit Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Umsetzung von Quarz

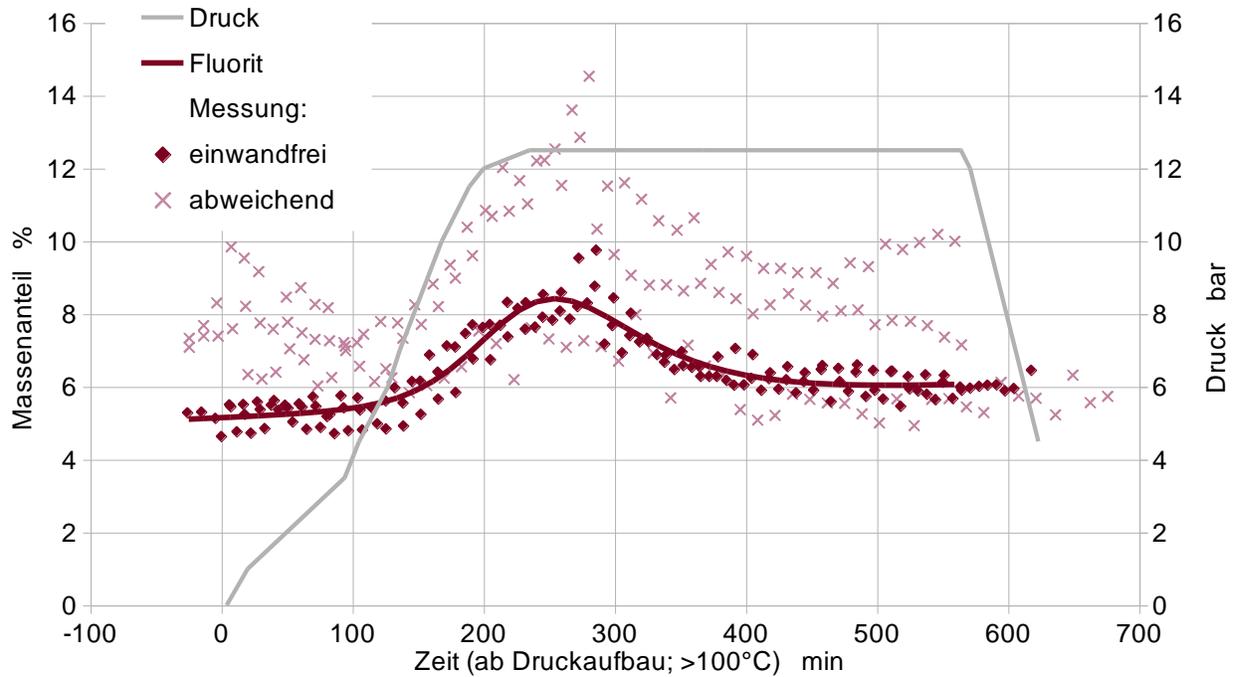


Abbildung 55: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur mit Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Änderungen von Fluorit während der Phasenumwandlung

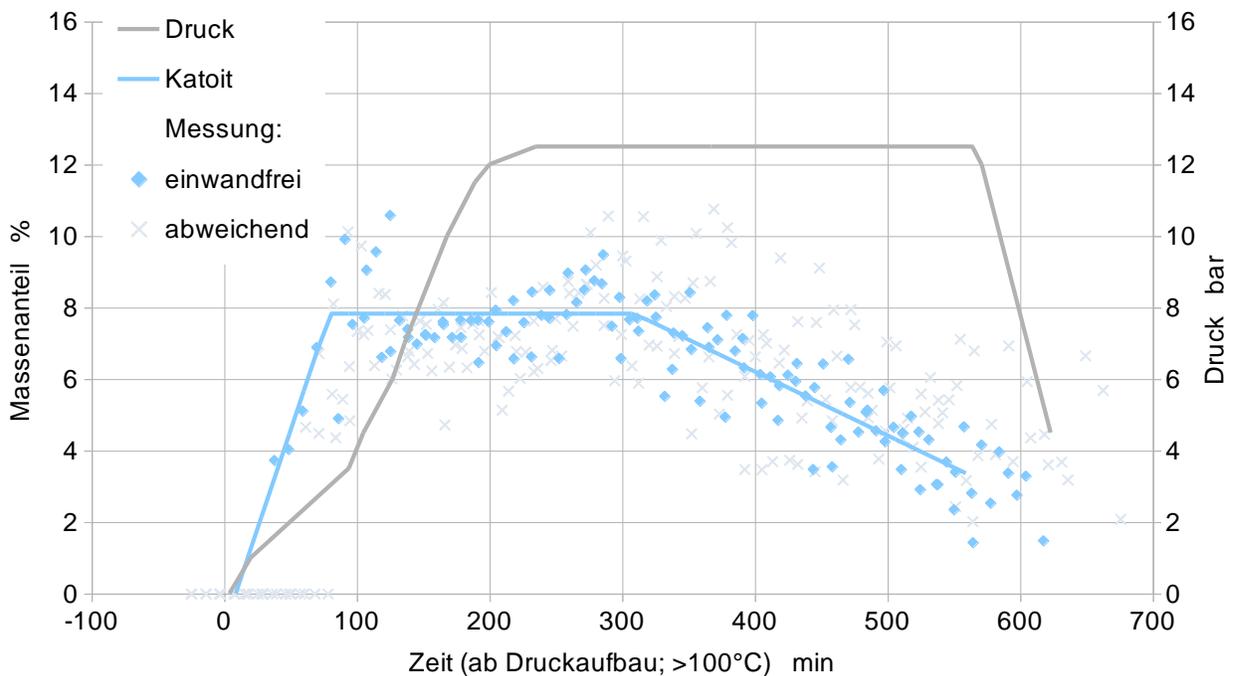


Abbildung 56: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur mit Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Bildung und Zerfall von Katoit

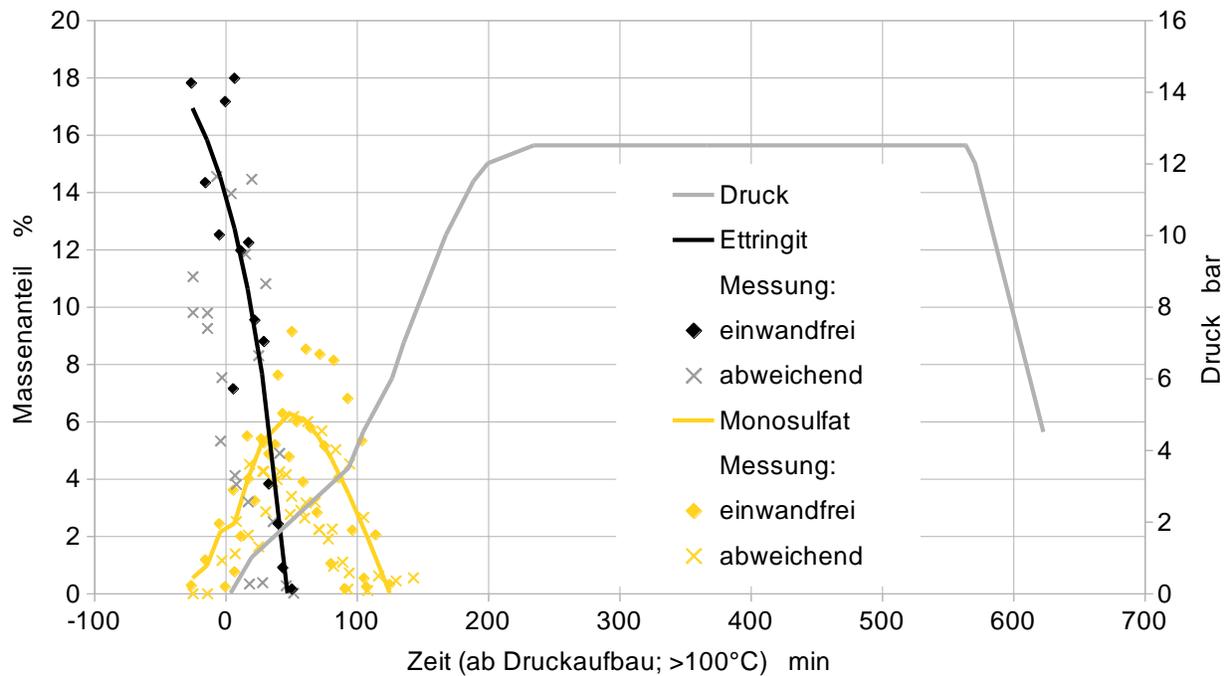


Abbildung 57: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur mit Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Auftreten der Calciumaluminatsulfate

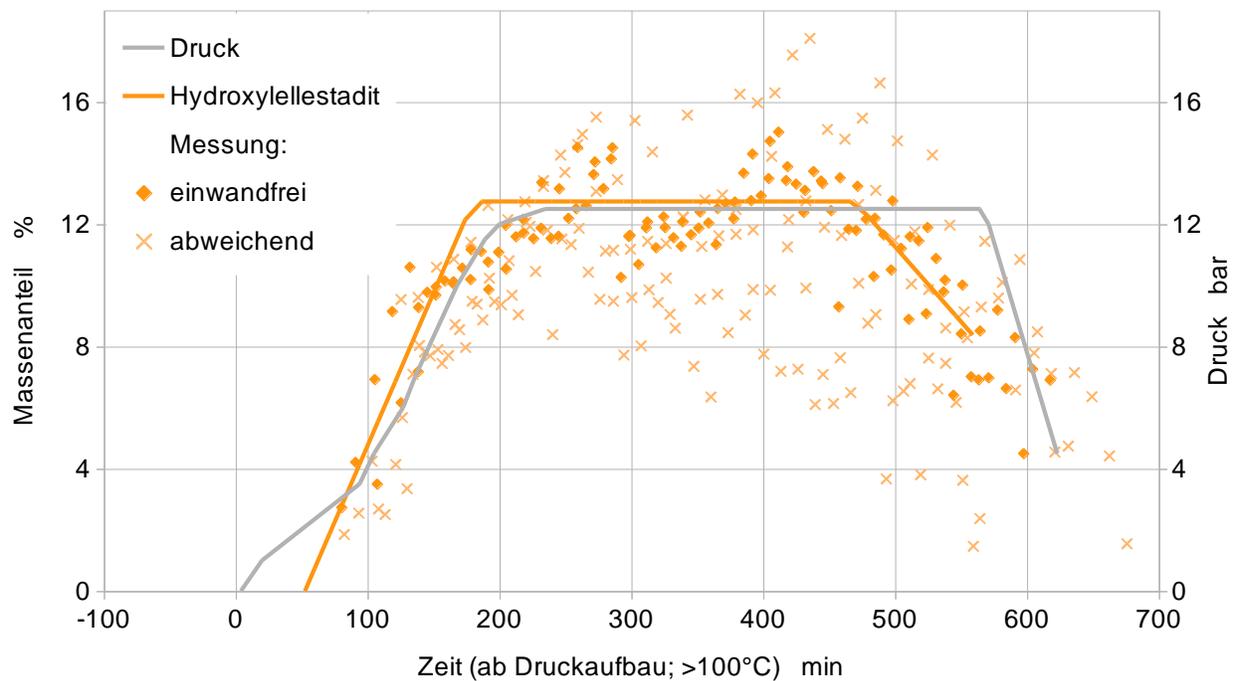


Abbildung 58: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur mit Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Bildung und Zerfall von Hydroxylallestadit

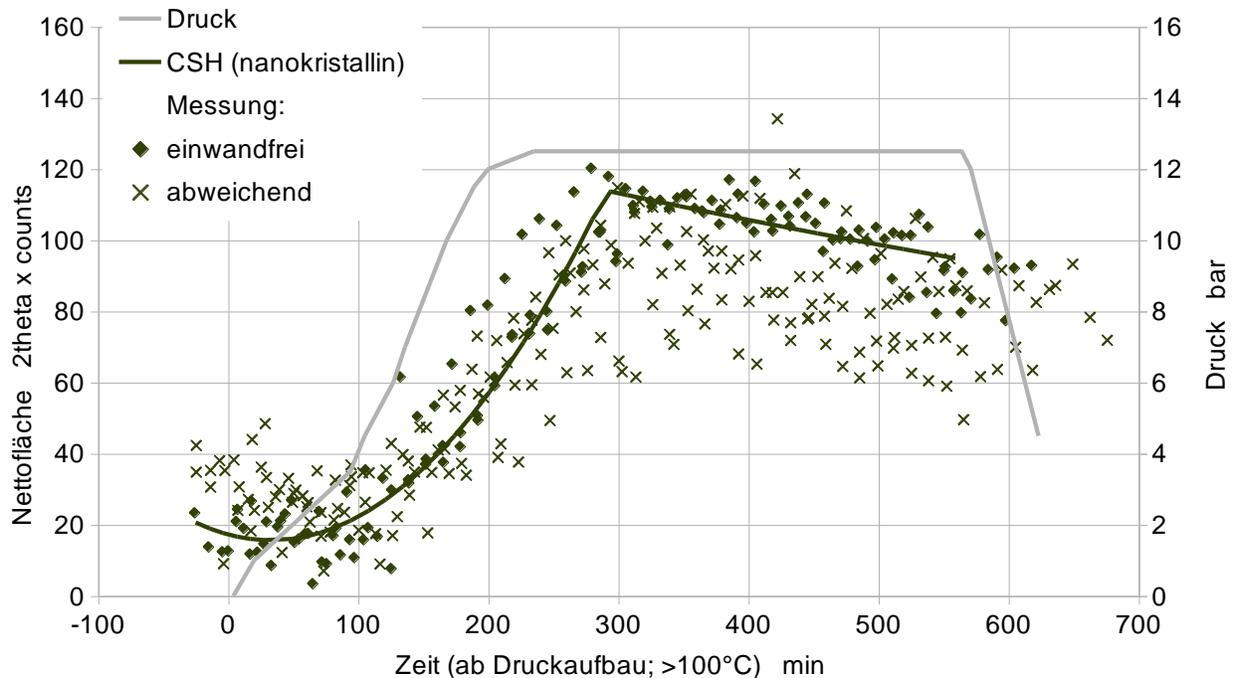


Abbildung 59: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur mit Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Flächenänderungen des Halos bei  $29,3^\circ 2\theta$ , die mit dem Gehalt an nicht quantifiziertem, schlecht kristallinen Calciumsilikathydrat korrelieren

Bei Kalk:Zement 1:1 Rezepturen liegt zum Beginn der Phasenumwandlung deutlich mehr Portlandit vor, das dann länger braucht sich umzusetzen. Das Einsetzen der Tobermoritbildung und das Maximum von amorphem bzw. nanokristallinem CSH sind um ca. 60 min verzögert. Beim Fluoridgehalt kann es extreme Abweichungen geben, die sich nur durch Transportvorgänge in der Probe erklären lassen.

#### 4.3.2.5. Kalk:Zement 1:1 Rezeptur ohne Sulfatzugabe (10,0 bar)

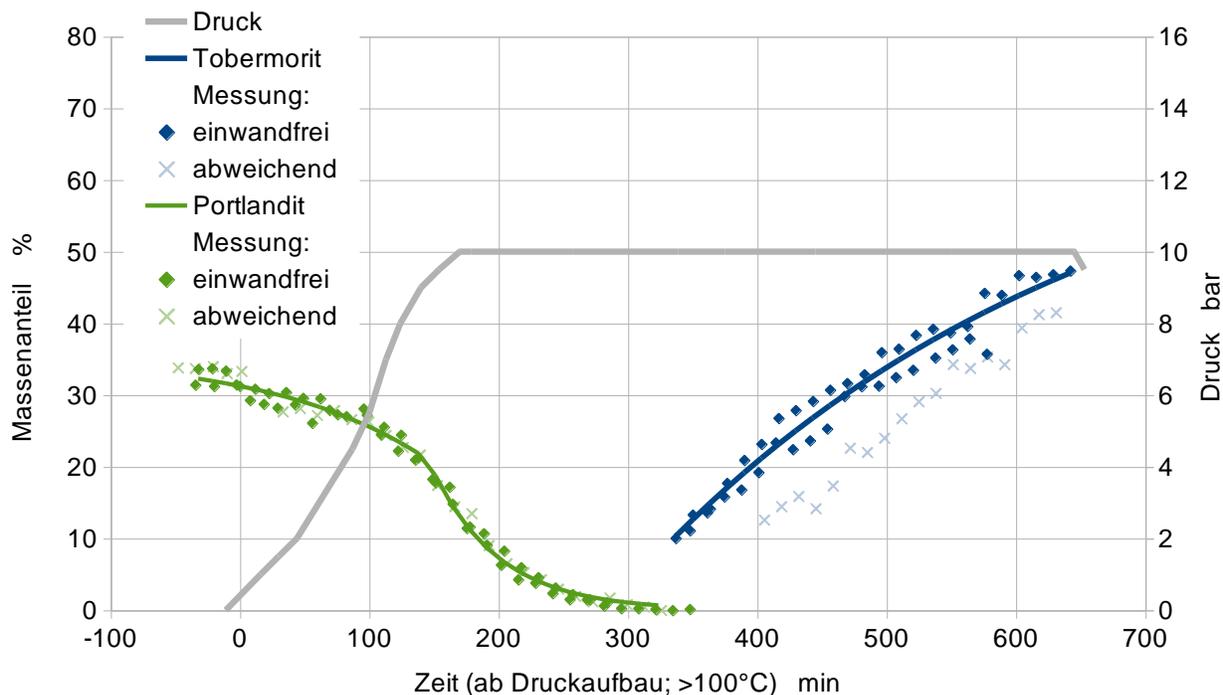


Abbildung 60: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 10,0 bar Haltedruck; Umsetzung von Portlandit zu Tobermorit

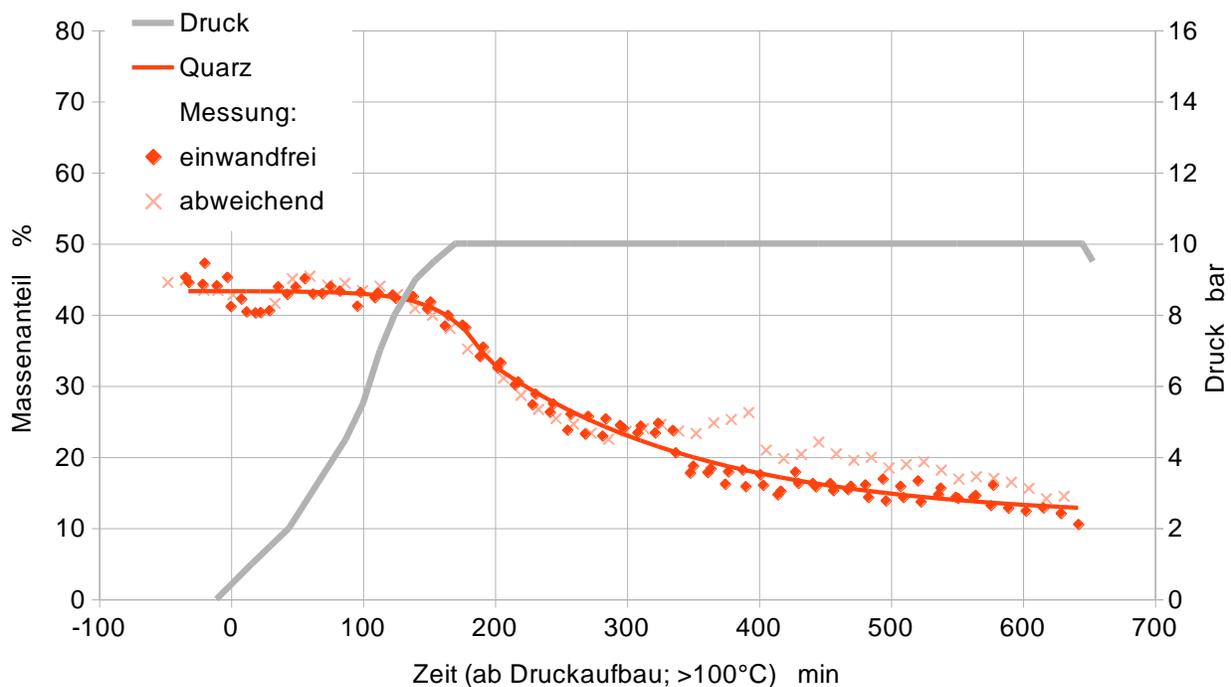


Abbildung 61: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 10,0 bar Haltedruck; Umsetzung von Quarz

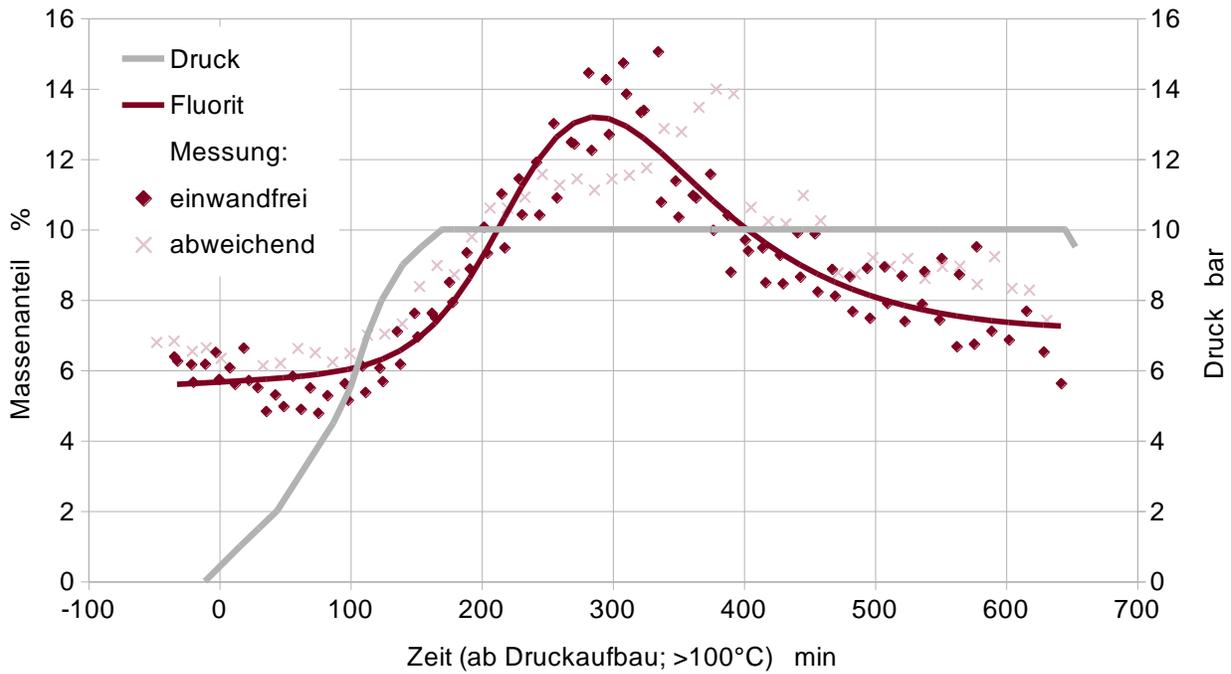


Abbildung 62: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 10,0 bar Haltedruck; Änderungen von Fluorit während der Phasenumwandlung

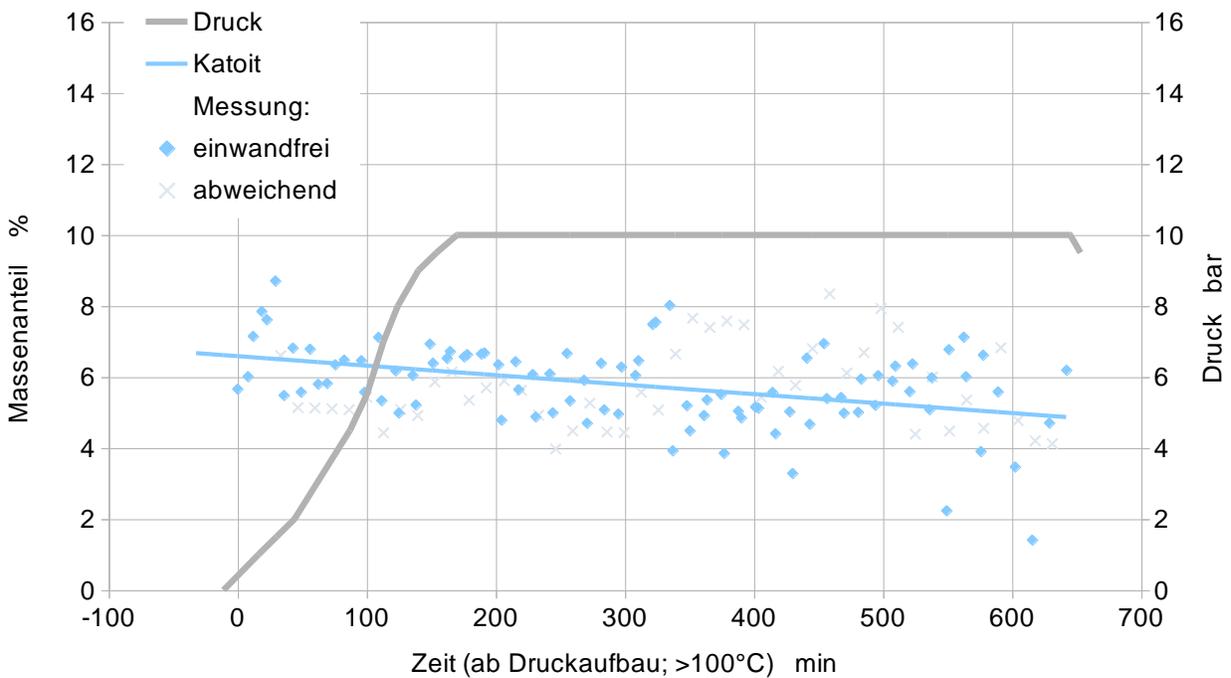


Abbildung 63: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 10,0 bar Haltedruck; Bildung und Zerfall von Katoit

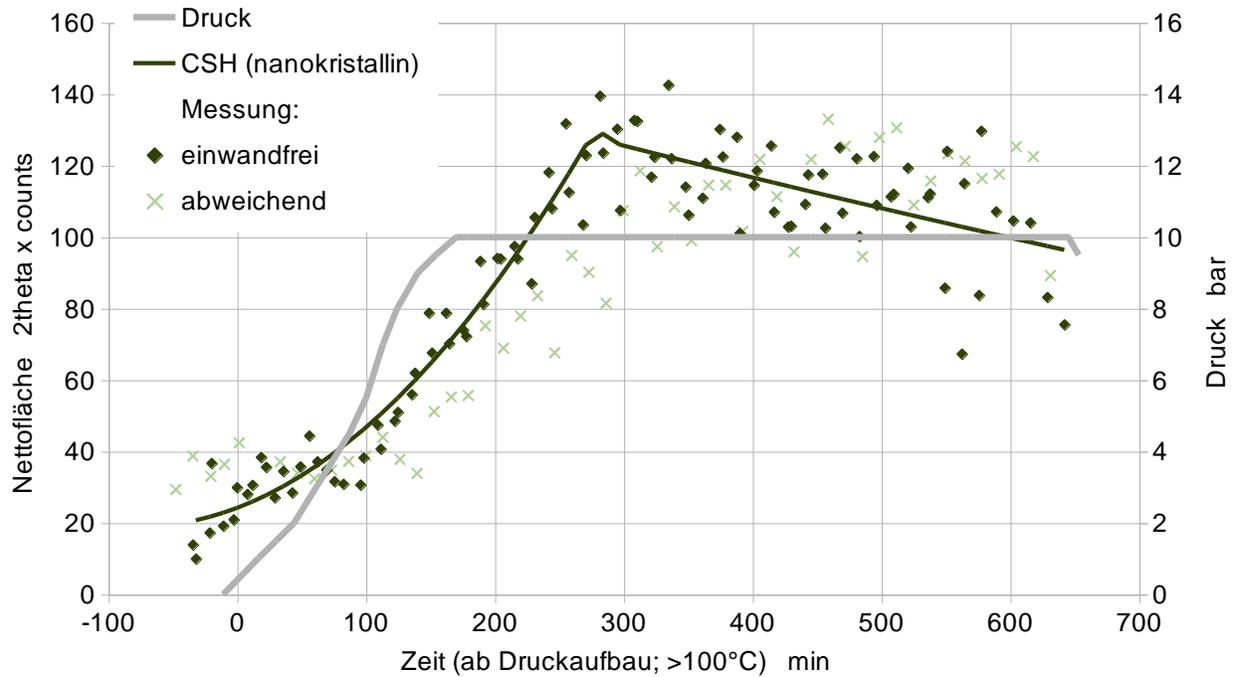


Abbildung 64: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 10,0 bar Haltedruck; Flächenänderungen des Halos bei 29,3° 2 Theta , die mit dem Gehalt an nicht quantifiziertem, schlecht kristallinen Calciumsilikathydrat korrelieren

Es liegen keine sulfathaltigen Phasen vor und die Messreihen zeigen eine gute Reproduzierbarkeit, nur bei einem Versuch war die Tobermoritbildung deutlich verzögert. Der Vergleich mit anderen Haltedrücken ist in Abbildung 76 dargestellt.

4.3.2.6. Kalk:Zement 1:1 Rezeptur ohne Sulfatzugabe (12,5 bar)

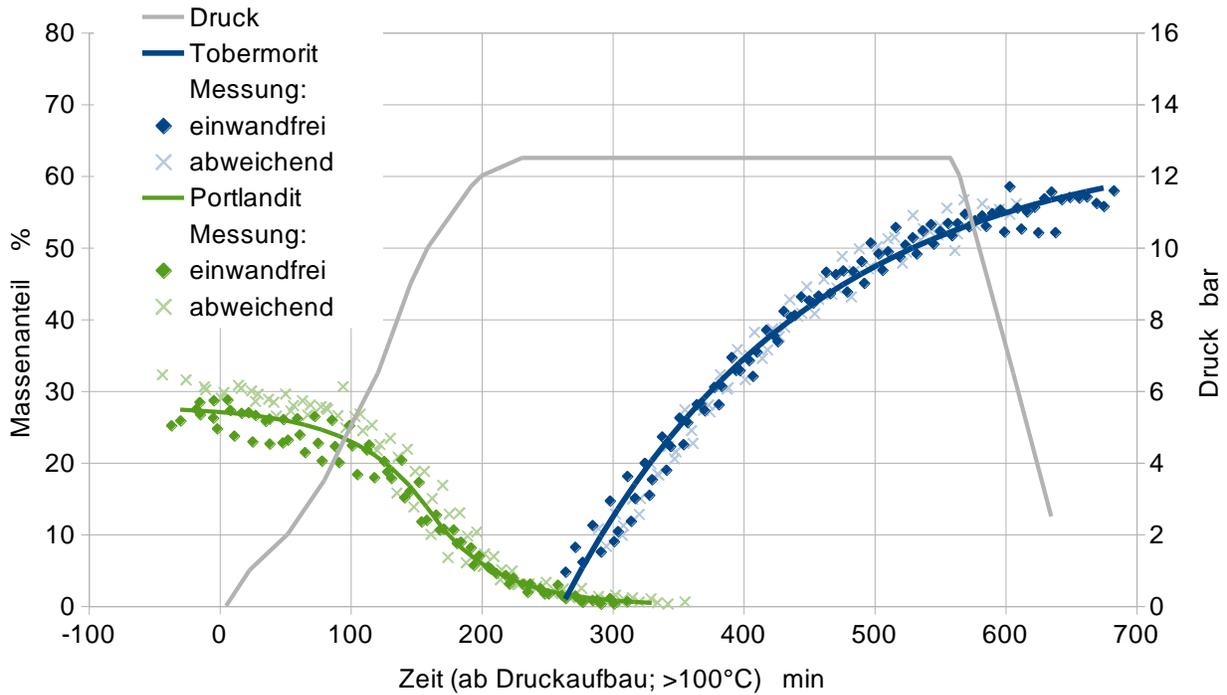


Abbildung 65: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Umsetzung von Portlandit zu Tobermorit

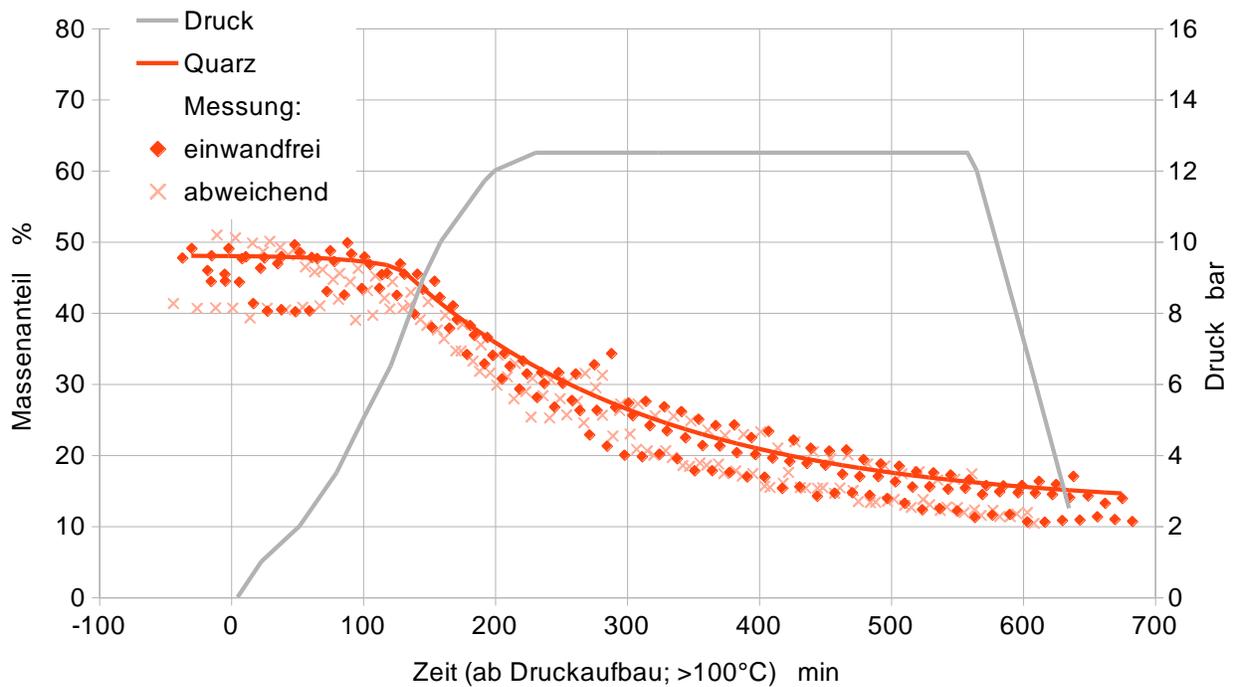


Abbildung 66: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Umsetzung von Quarz

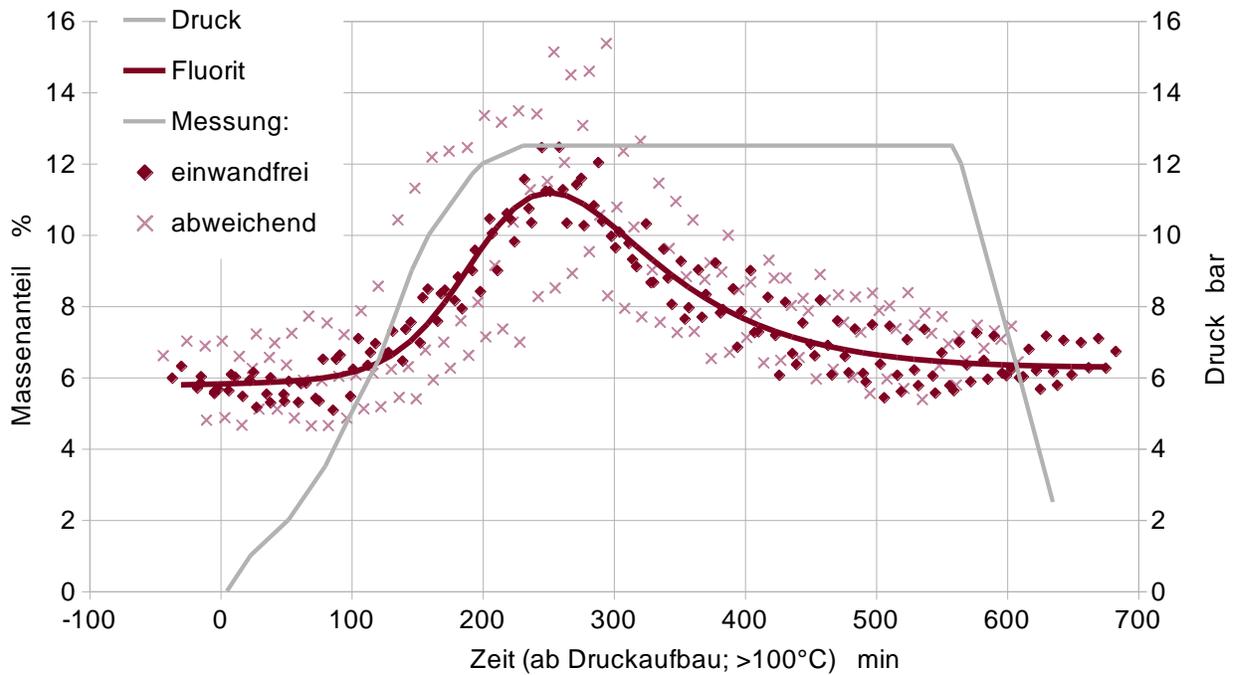


Abbildung 67: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Änderungen von Fluorit während der Phasenumwandlung

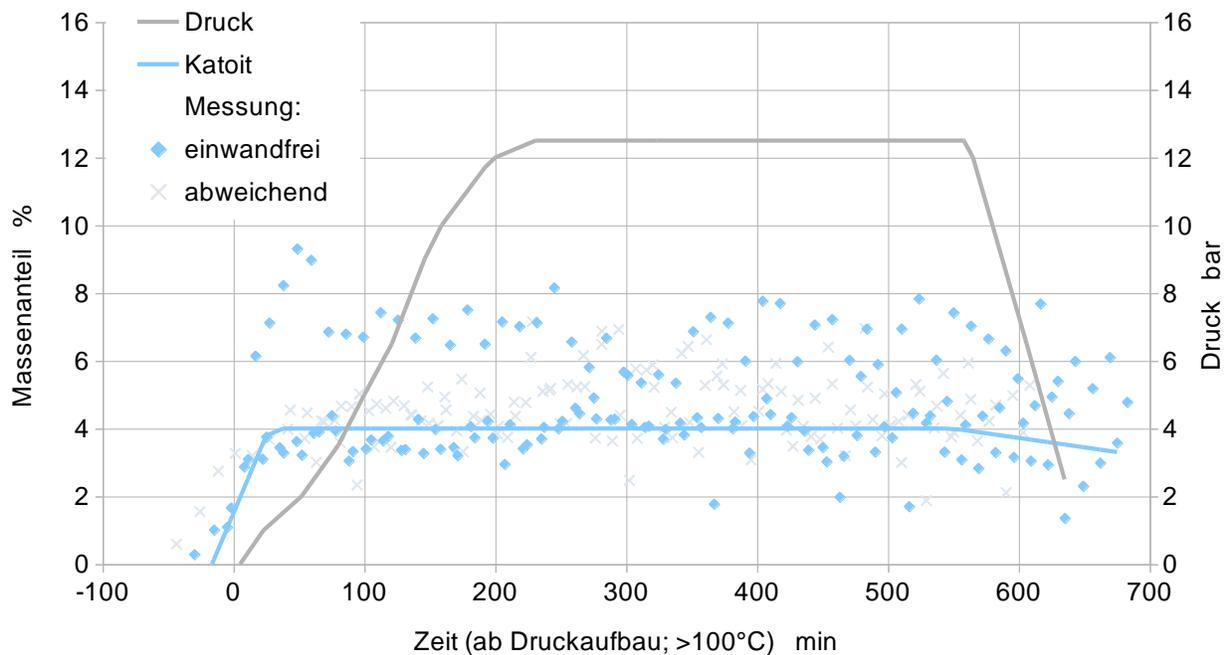


Abbildung 68: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Bildung und Zerfall von Katoit

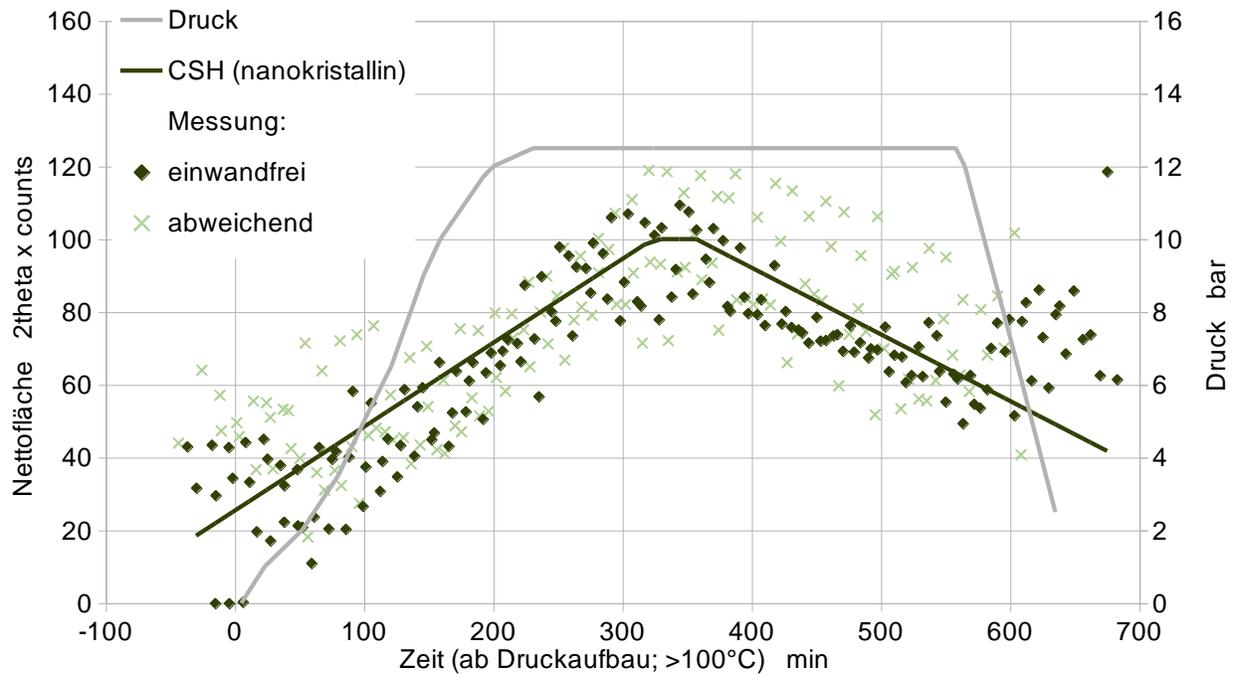


Abbildung 69: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Flächenänderungen des Halos bei 29,3° 2 Theta, die mit dem Gehalt an nicht quantifiziertem, schlecht kristallinen Calciumsilikathydrat korrelieren

**4.3.2.7. Kalk:Zement 1:1 Rezeptur ohne Sulfatzugabe (14,5 bar)**

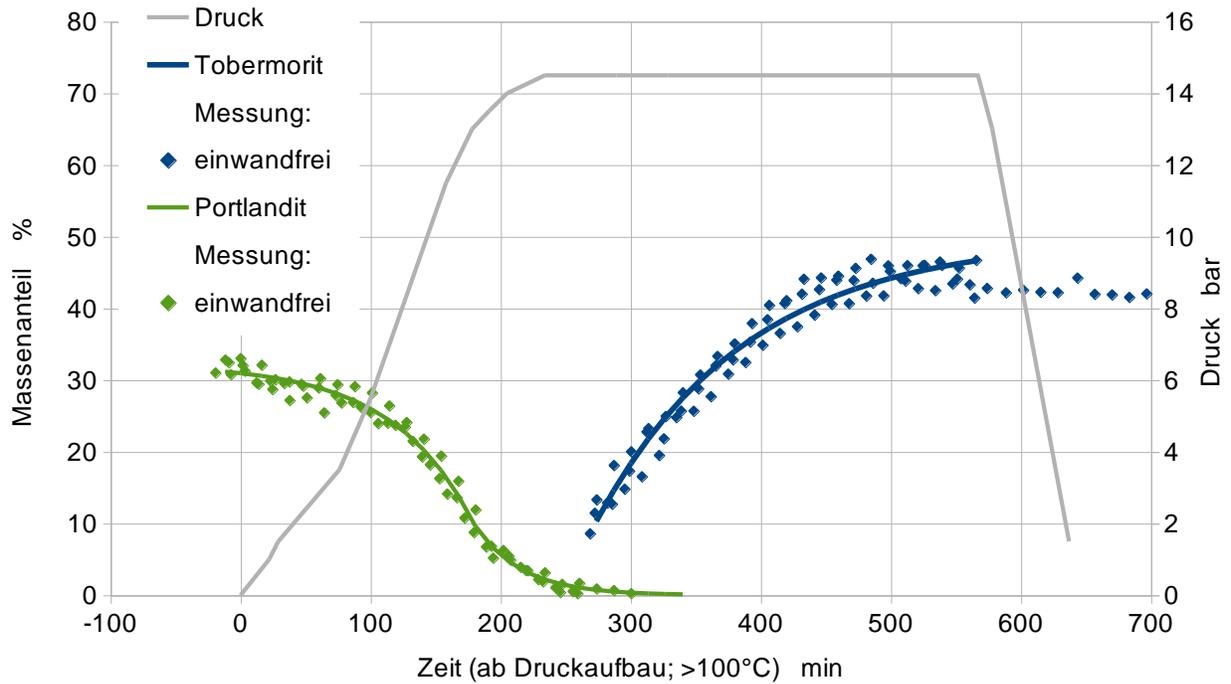


Abbildung 70: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 14,5 bar Haltedruck; Umsetzung von Portlandit zu Tobermorit

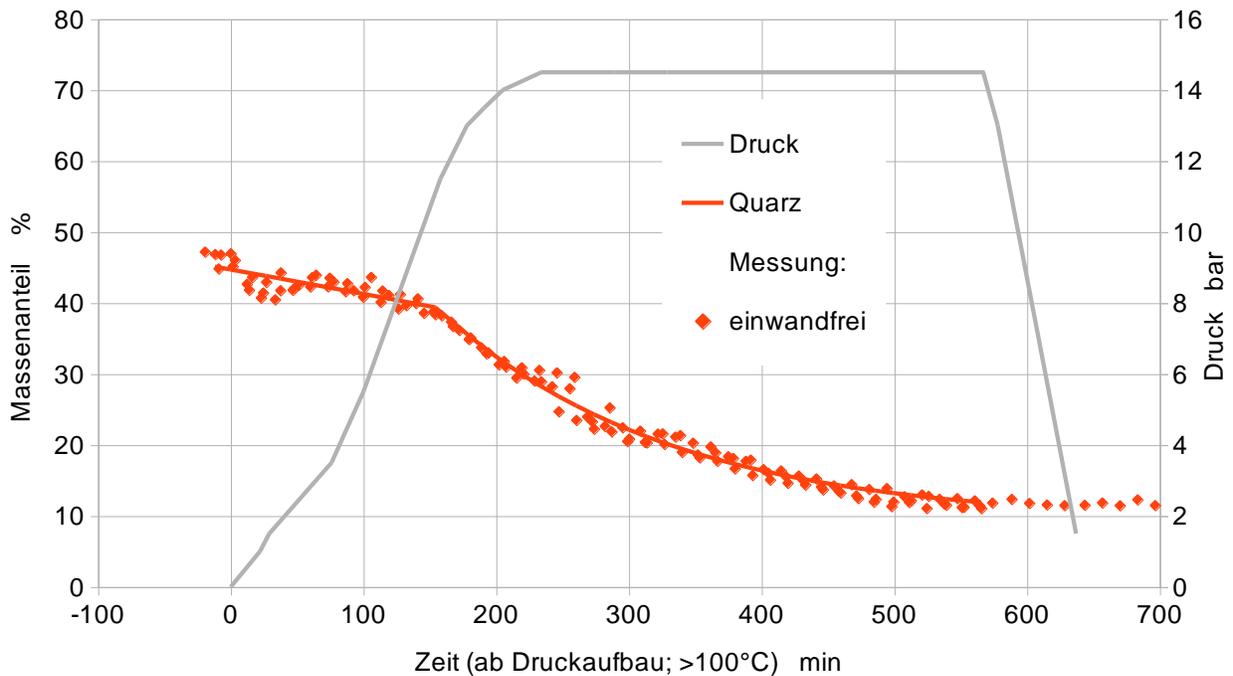


Abbildung 71: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 14,5 bar Haltedruck; Umsetzung von Quarz

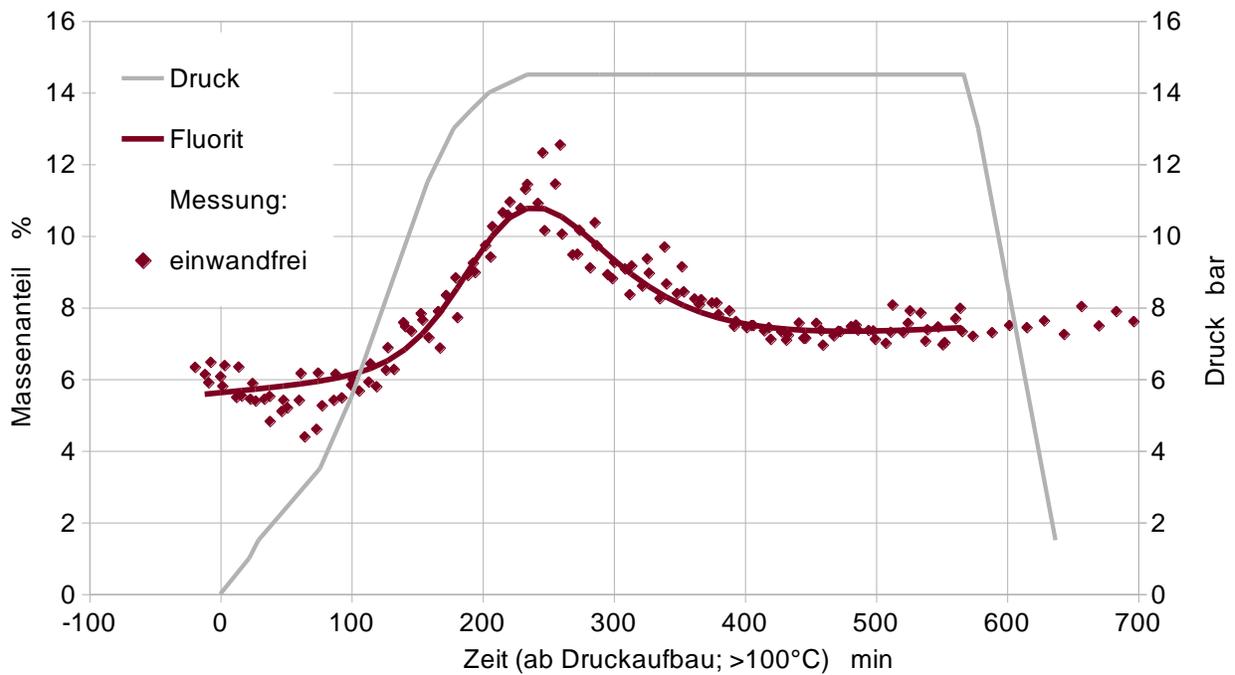


Abbildung 72: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 14,5 bar Haltedruck; Änderungen von Fluorit während der Phasenumwandlung

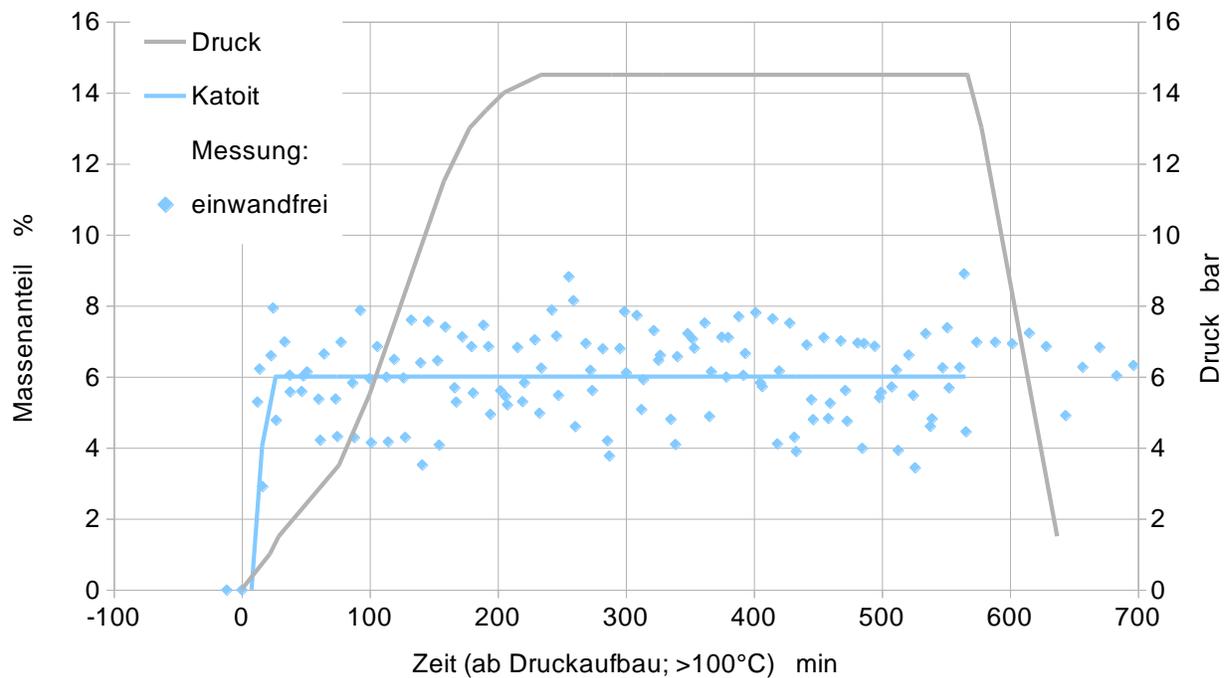


Abbildung 73: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 14,5 bar Haltedruck; Bildung und Zerfall von Katoit

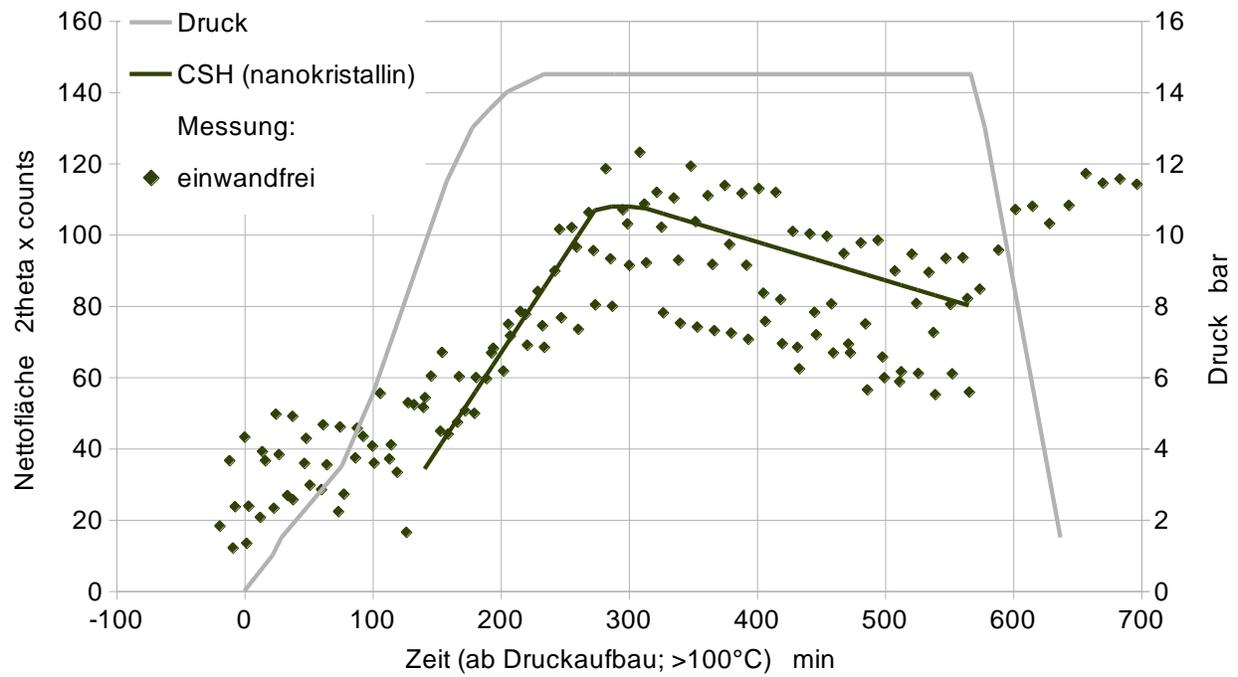


Abbildung 74: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 14,5 bar Haltedruck; Flächenänderungen des Halos bei  $29,3^\circ 2\theta$ , die mit dem Gehalt an nicht quantifiziertem, schlecht kristallinen Calciumsilikathydrat korrelieren

#### 4.3.2.8. Umsetzung von Hydroxyllestadit und Quarz zu Tobermorit

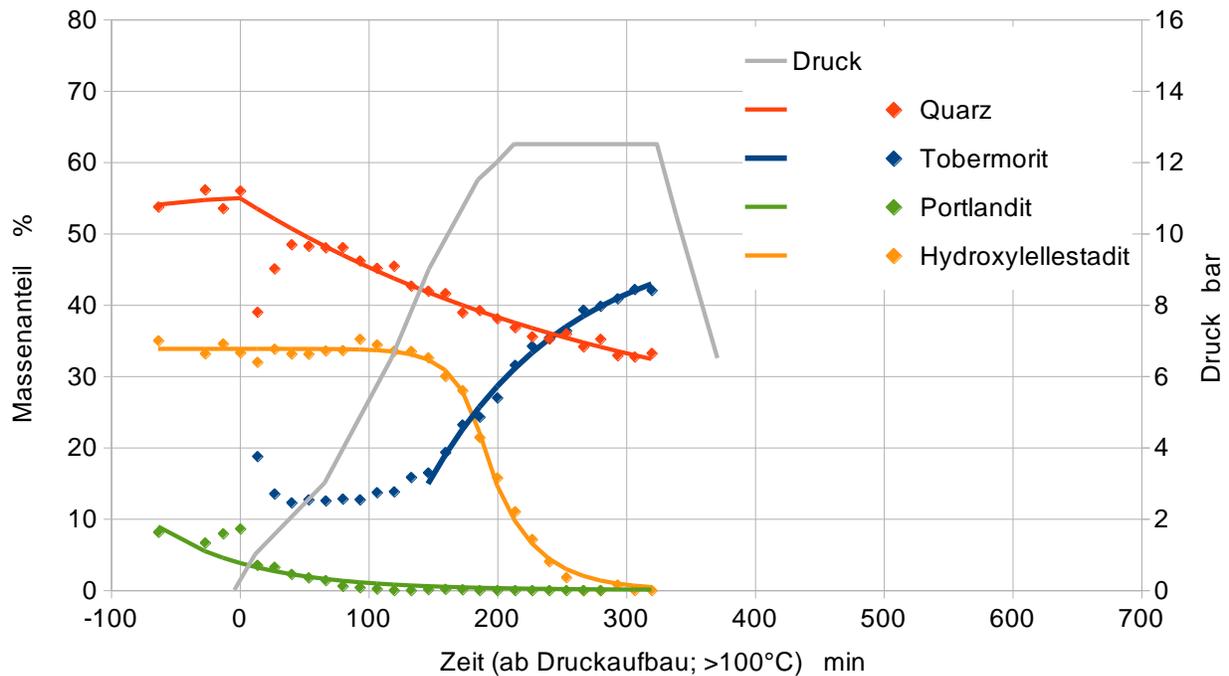


Abbildung 75: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Hydroxyllestadit-Rezeptur bei 12,5 bar Haltedruck; Umsetzung von Hydroxyllestadit und Quarz zu Tobermorit

Um die Reaktivität von Hydroxyllestadit näher zu untersuchen wurde separat hergestelltes Hydroxyllestadit mit Sandschlamm auf einen Porenbetonträger aufgetragen und in der Autoklavkammer wie die anderen Proben hydrothermal behandelt. Ab ca. 8 bar findet eine Zersetzung unter Tobermoritbildung statt. Die Stabilität von Hydroxyllestadit hängt somit nicht von der Reaktionszeit ab, sondern einem anderen Parameter wie z.B. dem pH-Wert. Dies würde die meist vollständige Umsetzung von Hydroxyllestadit bei der hydrothermalen Härtung erklären.

#### 4.3.2.9. Zusammenfassung der Trendkurven

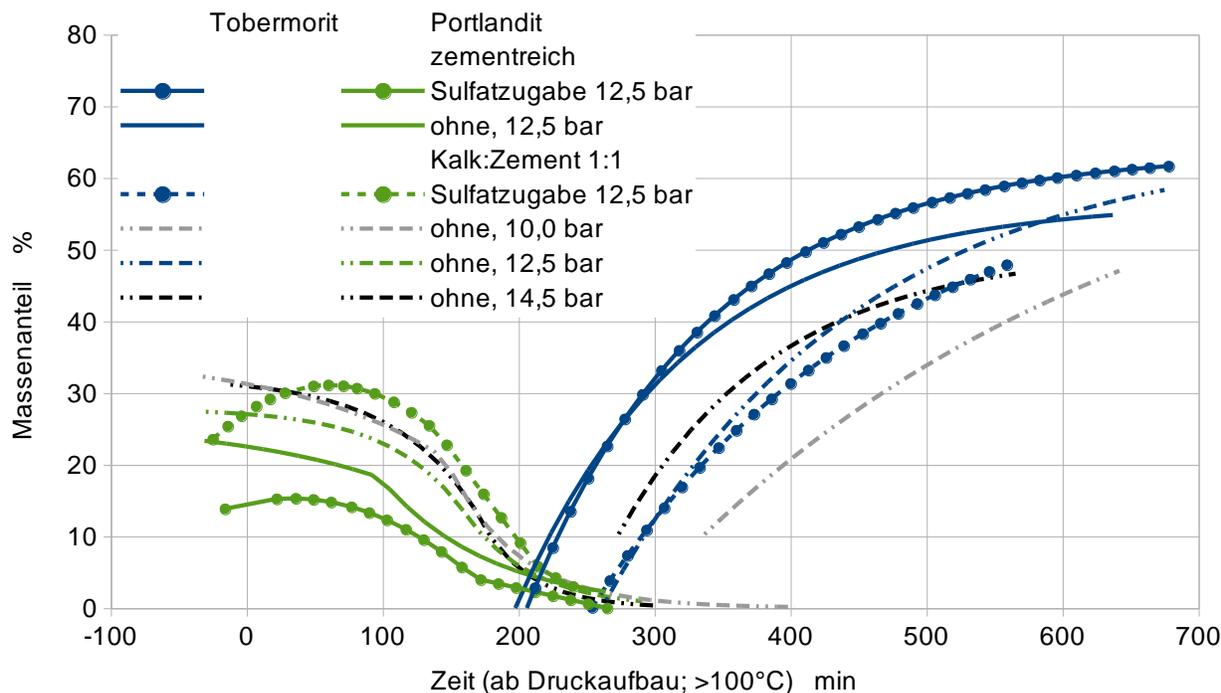


Abbildung 76: Phasenumwandlung und *in situ*-Messungen: Zusammenfassung der Trendkurven für alle Rezepturen und Haltedrucke (werden nach ca. 200 min erreicht); Umsetzung von Portlandit zu Tobermorit

Um die verschiedenen Rezepturen besser vergleichen zu können sind entsprechenden Trendkurven in Abbildung 76 bis Abbildung 82 dargestellt. Hierbei ist weiterhin die Streuung der einzelnen Messungen zu beachten und erklären meist kleine Unterschiede zwischen den Rezepturen. So gibt es deutliche Unterschiede zwischen den zementreichen und den Kalk:Zement 1:1 Rezepturen, aber der Einfluss der Sulfatzugabe ist gering. Die verbleibenden Portlanditpeaks zu Beginn der Tobermoritbildung sind eher klein und scharf, was auf wenige größere Kristalle hindeutet. Tobermorit bildet sich bei zementreichen Rezepturen zügig nach Erreichen des Haltedruckes, bei Kalk:Zement 1:1 Rezepturen ist die Bildung verzögert. Sulfat reduziert bei diesen *in situ*-Messungen scheinbar den finalen Tobermoritgehalt. Bassanit und Anhydrit stören oft die Messungen und werden herausgerechnet, aber auch die Anwesenheit von Hydroxyllestadit könnte den Tobermoritgehalt drücken. Die Tobermoritbildung findet bei 10 bar deutlich langsamer statt als bei 12,5 oder 14,5 bar. Beim Verbrauch von Quarz zeigen sich hingegen keine eindeutigen Unterschiede zwischen den Rezepturen und den Haltedrücken.

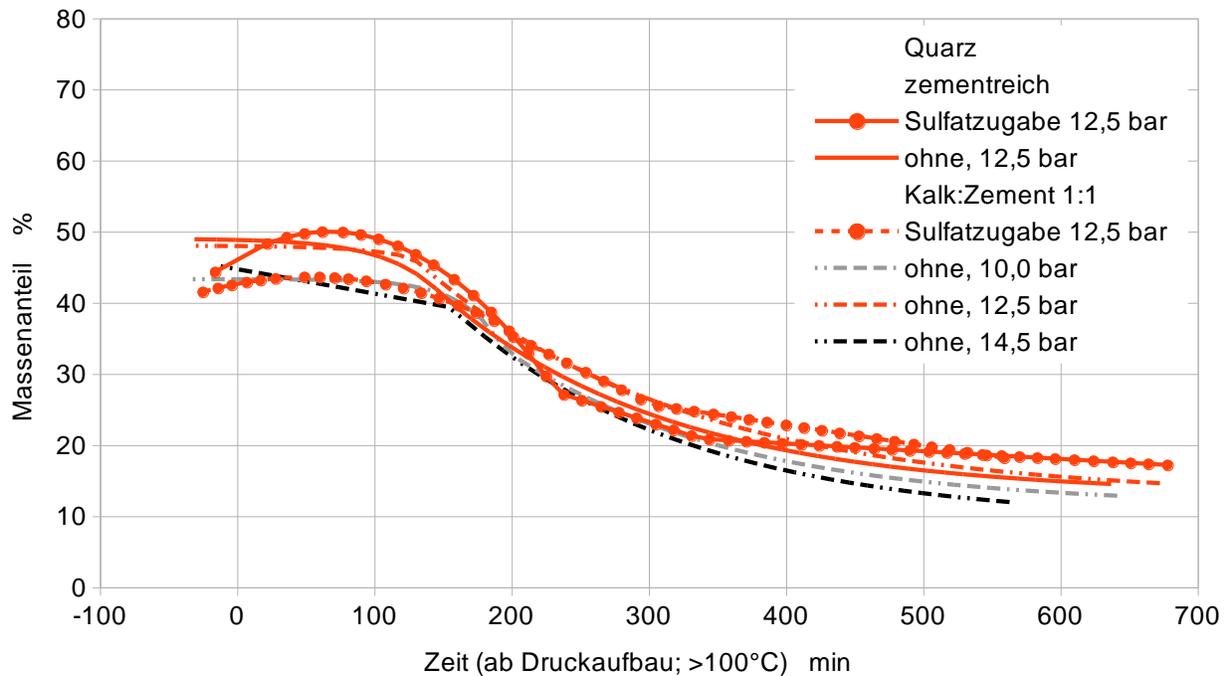


Abbildung 77: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Zusammenfassung der Trendkurven für alle Rezepturen und Haltedrücke (werden nach ca. 200 min erreicht); Umsetzung von Quarz

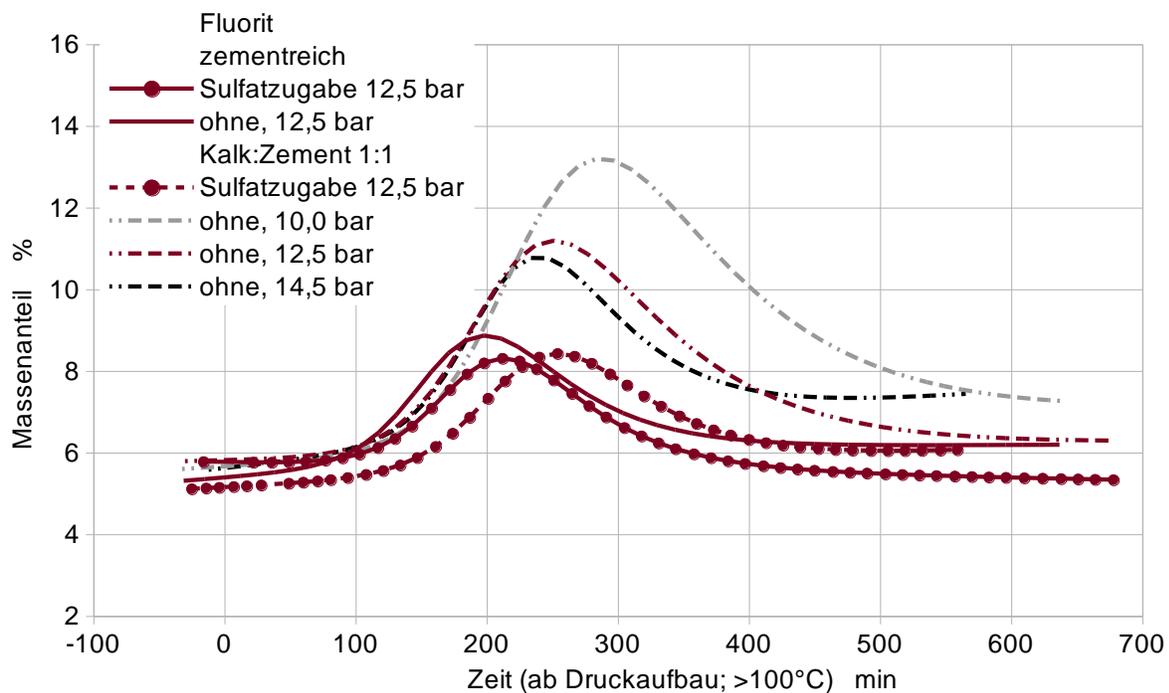


Abbildung 78: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Zusammenfassung der Trendkurven für alle Rezepturen und Haltedrücke (werden nach ca. 200 min erreicht); Änderungen von Fluorit während der Phasenumwandlung

Der bestimmte Fluoritgehalt und somit der Anteil an amorphem bzw. nanokristallinem CSH steigt bei allen Rezepturen ab ca. 100 min (4 - 5 bar) an. Die Maxima korrelieren mit dem Einsetzen der Tobermoritbildung und liegen bei Rezepturen mit  $\text{CaSO}_4$  relativ niedrig. Auffällig ist auch eine leichte Verzögerung, die mit der Anwesenheit von Hydroxylellastadit begründet werden kann. Die Kalk:Zement 1:1 Rezepturen ohne  $\text{CaSO}_4$  sind durch hohe Maxima gekennzeichnet und insbesondere bei einem Haltedruck von 10 bar bildet sich zwischenzeitlich bis zu 60 % amorphes bzw. nanokristallines CSH.

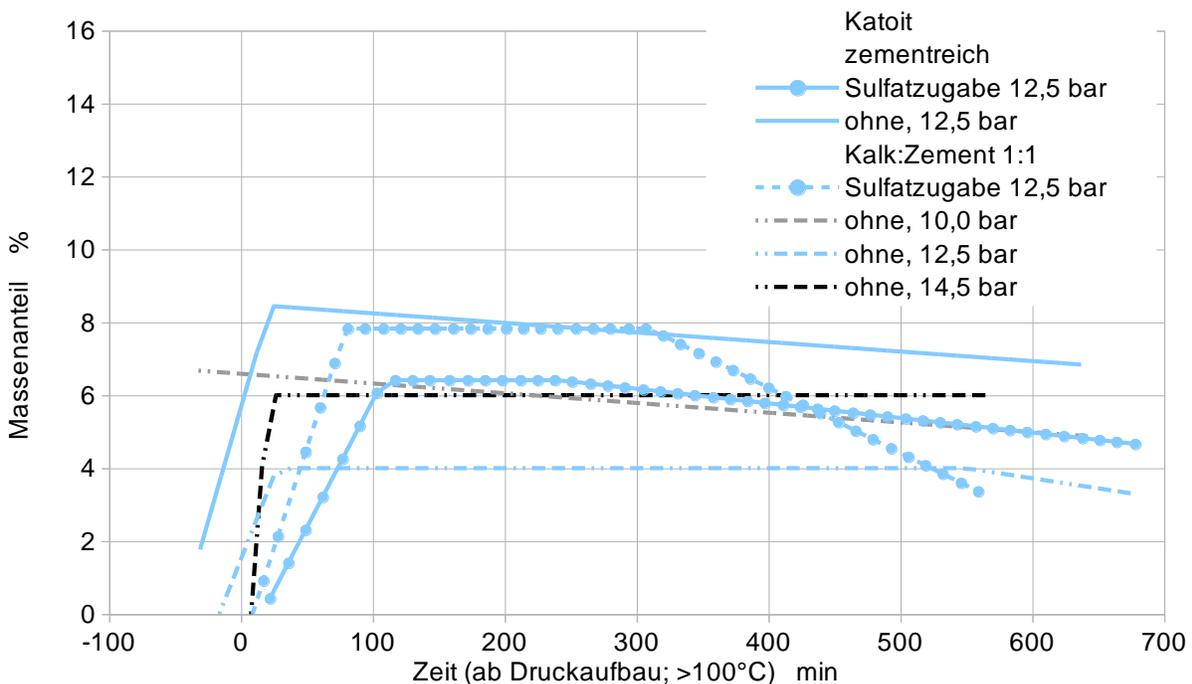


Abbildung 79: Phasenumwandlung und *in situ*-Messungen: Zusammenfassung der Trendkurven für alle Rezepturen und Haltedrucke (werden nach ca. 200 min erreicht); Bildung und Zerfall von Katoit

Katoit bildet sich ohne Zugabe von Sulfatträger und somit ohne Monosulfat früher und löst sich beim Haltedruck auch schlechter auf. Im Gegensatz zu Hydroxylellastadit zerfällt Katoit nicht vollständig. Der Vergleich der Maximalgehalte offenbart einen unbekanntes Fehler. Es ist elementarchemisch nicht plausibel das eine Kalk:Zement 1:1 Rezeptur mit  $\text{CaSO}_4$  Zugabe annähernd die gleichen Katoitgehalte erreicht wie eine zementreiche Rezeptur ohne  $\text{CaSO}_4$ . Bei Rezepturen mit gleichem Zementanteil kann Katoit als Indikator für eine gute Phasenumwandlung angesehen werden.

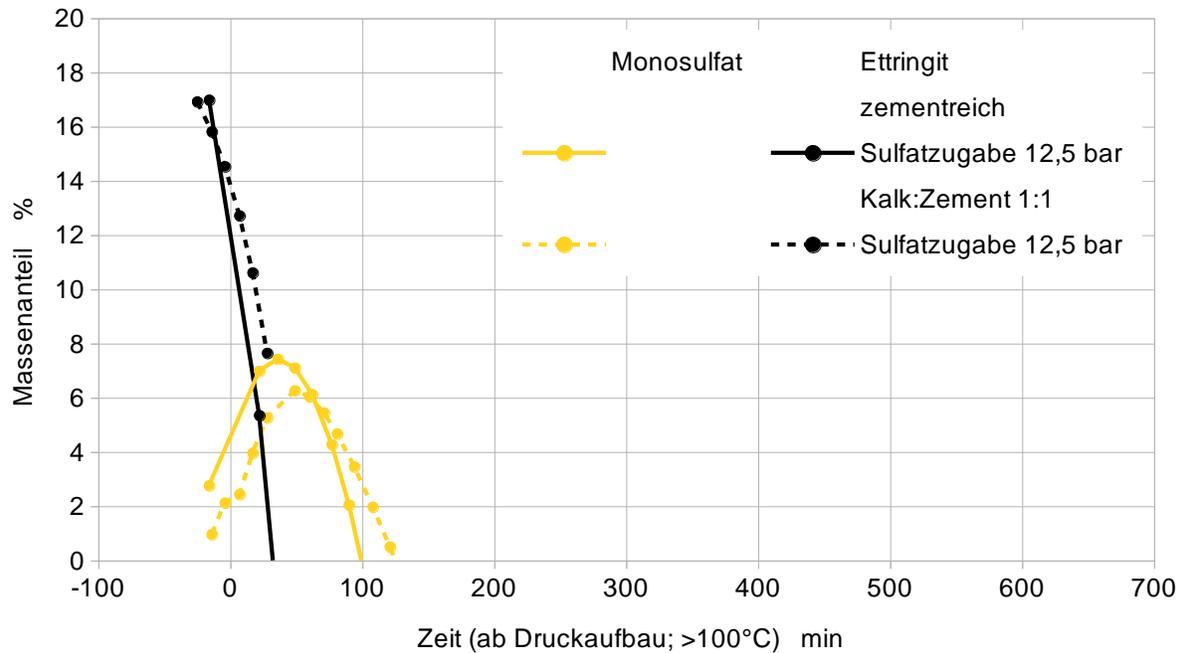


Abbildung 80: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Zusammenfassung der Trendkurven für alle Rezepturen mit Sulfatzugabe (werden nach ca. 200 min erreicht); Auftreten der Calciumaluminatsulfate

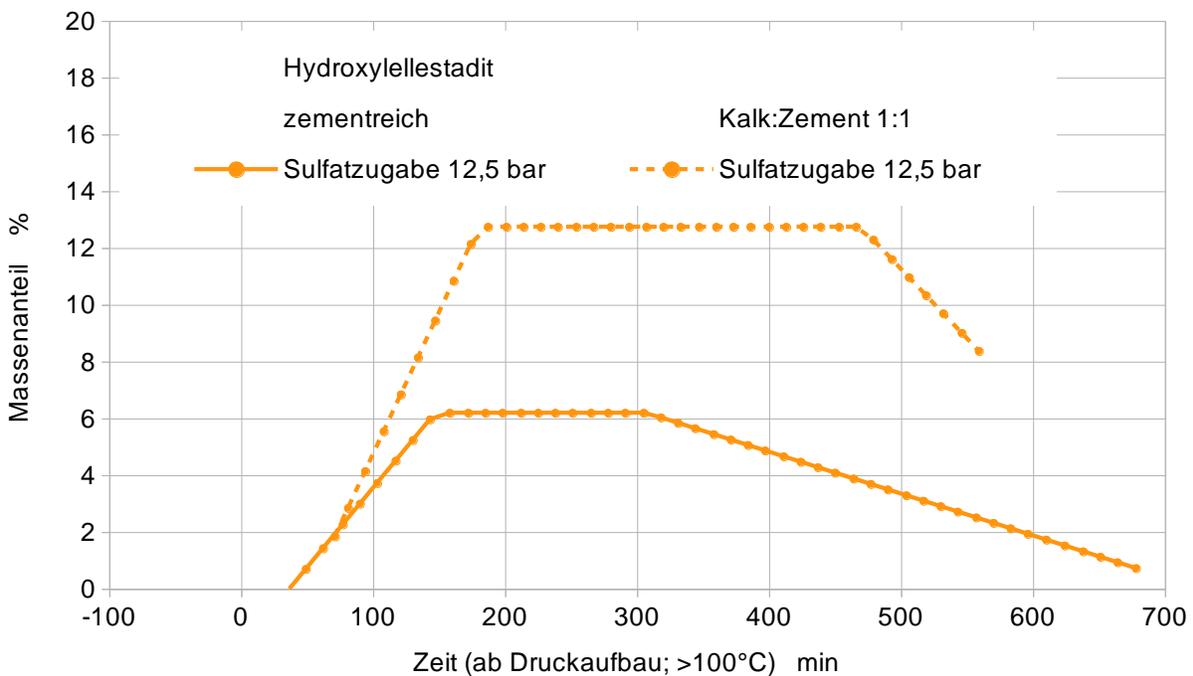


Abbildung 81: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Zusammenfassung der Trendkurven für alle Rezepturen mit Sulfatzugabe (werden nach ca. 200 min erreicht); Bildung und Zerfall von Hydroxyllestadit

Die Calciumaluminatsulfate treten nur bei Rezepturen mit  $\text{CaSO}_4$  auf, aber weitere Unterschiede konnten nicht beobachtet werden. Bei der Kalk:Zement 1:1 Rezeptur mit  $\text{CaSO}_4$  bildet sich doppelt so viel Hydroxylellestadit wie bei der zementreichen Rezeptur, was eine Folge der verzögerten Tobermoritbildung oder des höheren Portlanditgehaltes sein könnte.

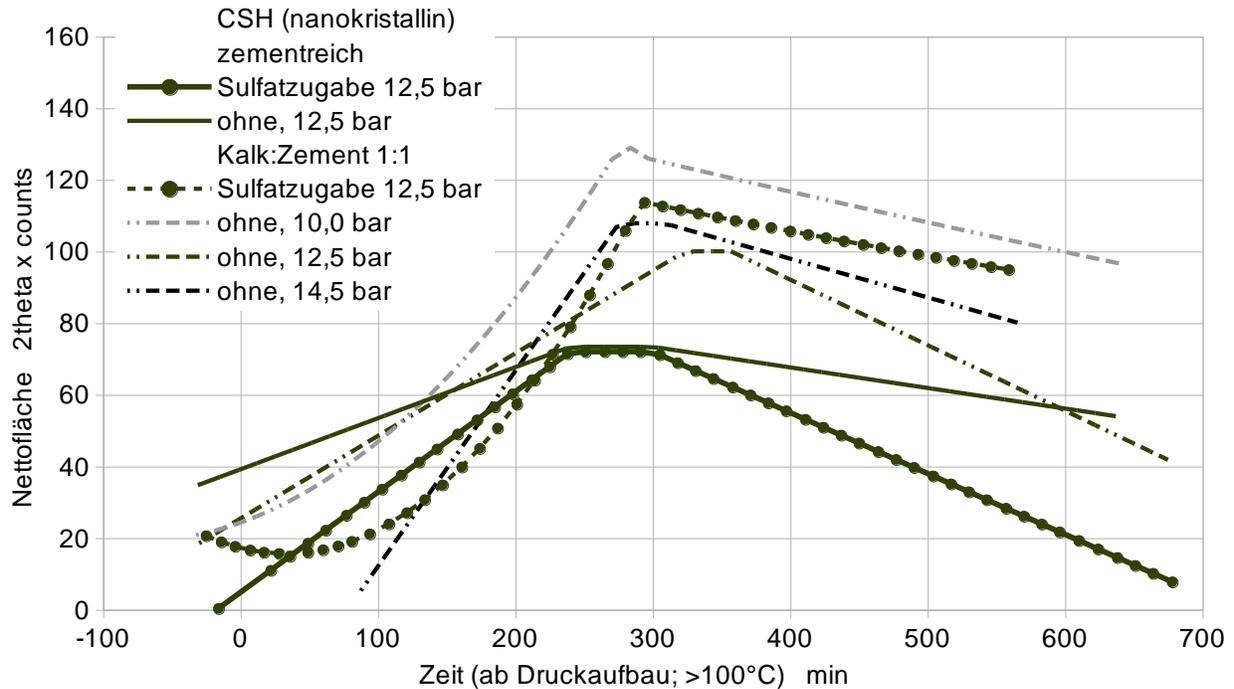


Abbildung 82: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Zusammenfassung der Trendkurven für alle Rezepturen und Haltedrucke (werden nach ca. 200 min erreicht); Flächenänderungen des Halos bei  $29,3^\circ 2\theta$ , die mit dem Gehalt an nicht quantifiziertem schlecht kristallinen Calciumsilikathydrat korrelieren

Anhand Abbildung 82 zeigt sich der Unterschied zwischen zementreichen und Kalk:Zement 1:1 Rezepturen deutlich. Die Fläche des Halos bei  $29,3^\circ 2\theta$  korreliert auch mit dem in Abbildung 78 dargestellten Fluoritgehalt. Bei Kalk:Zement 1:1 Rezepturen liegt das Maximum höher und es bildet sich mehr amorphes bzw. nanokristallines Calciumsilikathydrat.

#### 4.4. Modell zum Einfluss der Sulfatträgerzugabe anhand von REM-Aufnahmen – Arbeitspakete 4 und 5

Die Sulfatträgerzugabe hat einen signifikanten Einfluss auf die Druckfestigkeit, jedoch gemäß den röntgenographischen Untersuchungen nur einen geringen Einfluss auf den Tobermoritgehalt. Tobermorit verleiht Porenbeton die Festigkeit [2] und bildet sich über nanokristalline Calciumsilikathydrate aus Calciumhydroxid, Siliziumdioxid und hydratisierten Klinkerphasen. Da die Sulfatträgerzugabe entsprechend den eigenen experimentellen Befunden keinen signifikanten Einfluss auf die Quantität von Tobermorit hat, ist angesichts der Unterschiede die Frage naheliegend, wo sich dieses innerhalb des Porenbetongefüges bildet. Ausgehend von stichprobenartig durchgeführten REM-Aufnahmen vom Beginn der hydrothermalen Härtung wurden weitere Proben (Tabelle 37 siehe Seite 83) für 1 h bei 10 bar autoklaviert und untersucht.

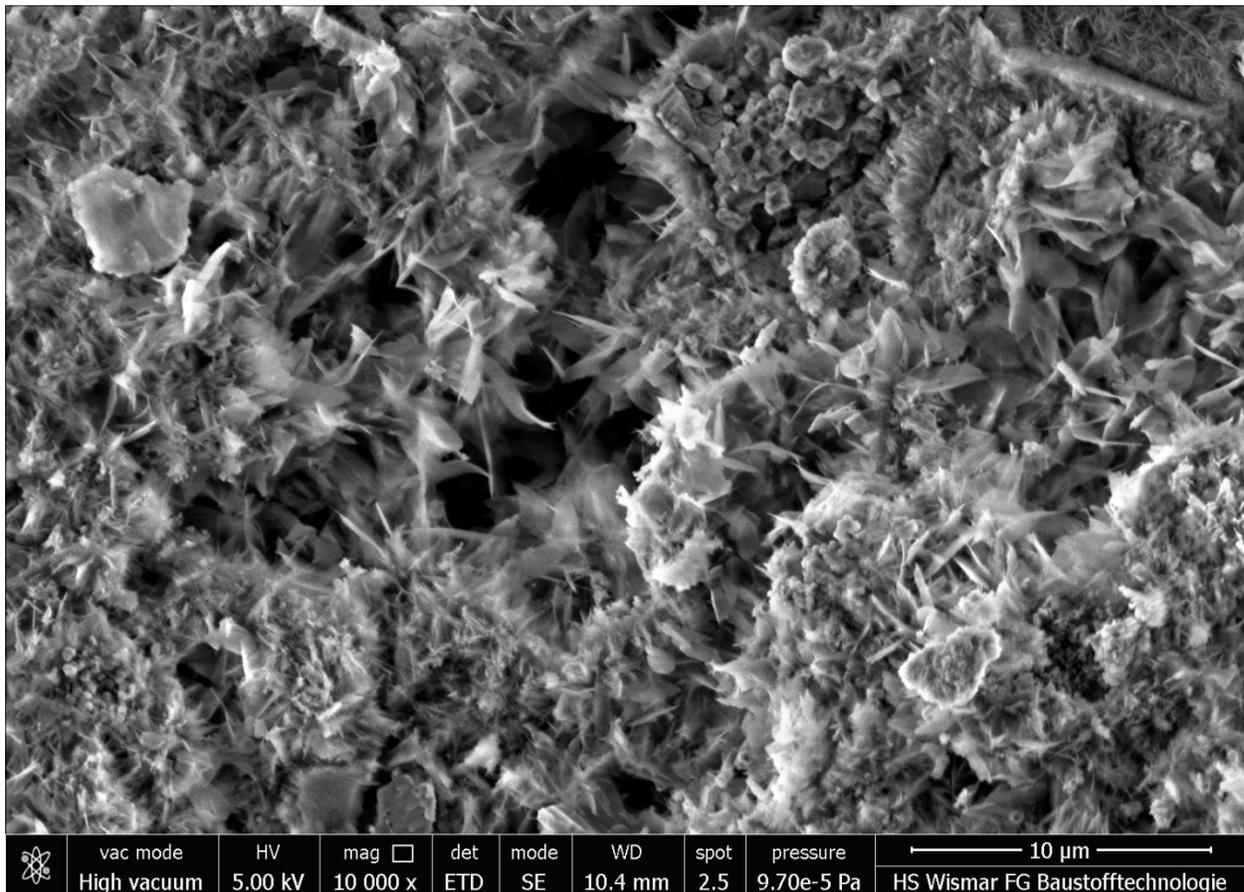
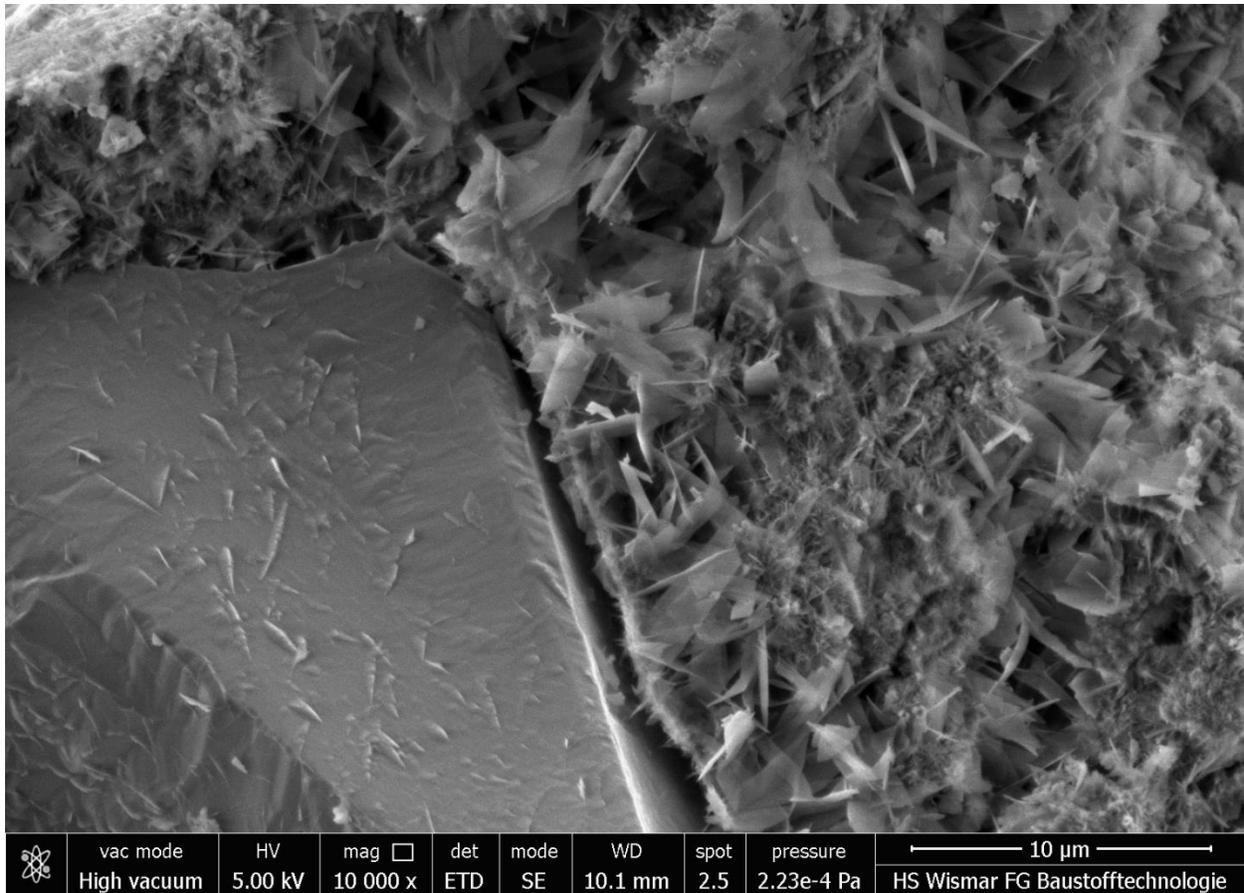


Abbildung 83: Die REM-Aufnahme zeigt die Bruchfläche eines Porenbetongefüges; zementreiche Rezeptur mit Anhydrit nach einer Stunde bei 10 bar; Tobermoritkristallkeime wachsen in Hohlräume hinein



*Abbildung 84: Die REM-Aufnahme zeigt die Bruchfläche eines Porenbetongefüges mit Quarzkorn (links); zementreiche Rezeptur mit Anhydrit nach einer Stunde bei 10 bar; Quarzkorn ist von Gefüge mit Kartenhausstruktur umgeben*

Abbildung 83 zeigt eine ca. 3 µm große Pore im Gefüge. Es haben sich überall längliche, nadelige bzw. plättchenförmige Kristalle unterschiedlicher Größe gebildet. Wahrscheinlich handelt es sich um nanokristallines Calciumsilikathydrat sowie Tobermorit. Ein weiteres Wachstum der Kristalle wird diese Pore verschließen. Abbildung 84 zeigt ein Quarzkorn im Gefüge; abgesehen von einem kleinen Spalt gibt es keine Auffälligkeiten. Der Bruch verläuft gerade entlang der Kante des Quarzkornes.

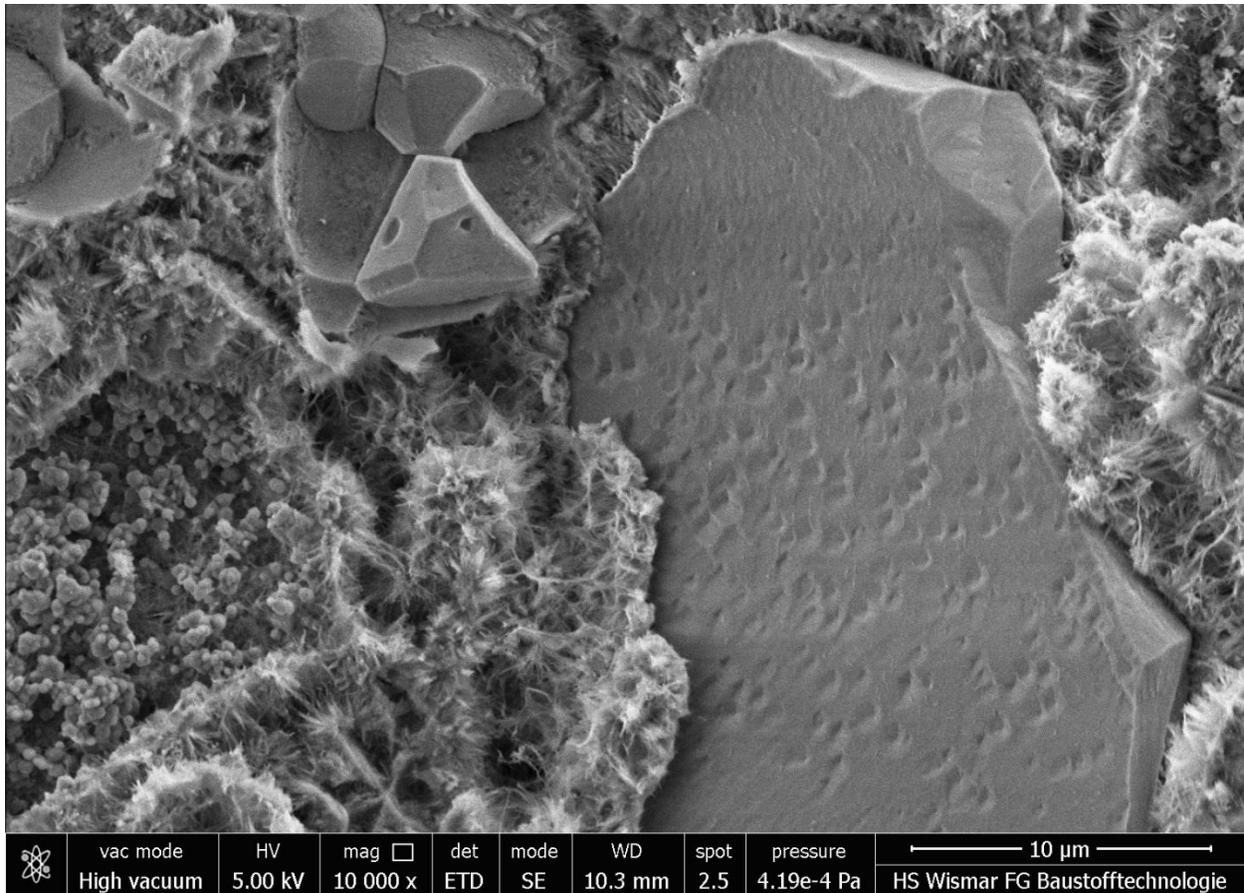


Abbildung 85: Die REM-Aufnahme zeigt die Bruchfläche eines Porenbetongefüges mit Quarzkorn (rechts), Katoit (links) und Fluorit (oben Mitte); zementreiche Rezeptur ohne Anhydrit nach einer Stunde bei 10 bar; Quarzkorn ist von einer dünnen Hülle umgeben, das Gefüge besteht aus kleinen faserigen Kristallen geringer Dichte

Abbildung 85 zeigt rechts der Mitte ein Quarzkorn, oben links Fluorit und links ein Katoitagglomerat. Das Gefüge besteht aus kleinen faserigen Kristallen, und es ist keine ebene Bruchfläche zu erkennen. In der direkten Umgebung von Katoit scheinen sich keine anderen Kristalle gebildet zu haben.

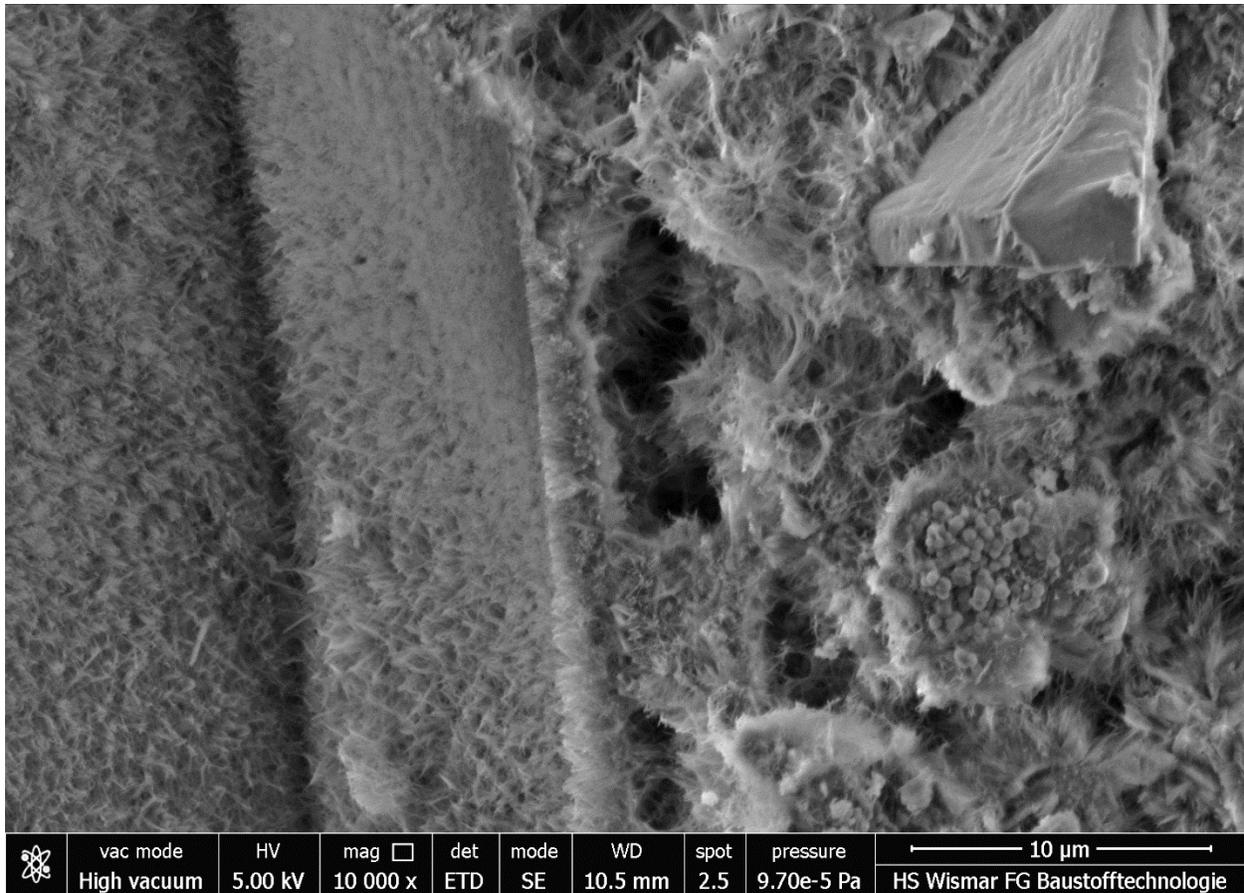


Abbildung 86: Die REM-Aufnahme zeigt die Bruchfläche eines Porenbetongefüges mit dem Abdruck eines Quarzkornes (links) und Quarzkorn (rechts oben); zementreiche Rezeptur ohne Anhydrit nach einer Stunde bei 10 bar; dichter Teppich aus Kristallen am Quarzkorn, aber Hohlräume zeigen keine Tobermoritkristallkeime

Abbildung 86 zeigt auf der linken Seite den Abdruck eines Quarzkornes. Ein dichter Teppich aus kleinen nadeligen Kristallen ist in Richtung der Quarzoberfläche gewachsen. Das daran anschließende Gefüge ist sehr porös mit feinen faserigen Kristallen. Die Calciumsilikathydrate bilden sich bevorzugt am Quarzkorn, während das daran anschließende Gefüge noch nicht ausgefüllt wird. Abbildung 87 zeigt, dass mit Sulfatträgerzugabe schon zu Beginn der hydrothermalen Härtung diese kleinen Porenräume durch größere Tobermoritkristalle ausgefüllt werden können.

Die Phasenumwandlung findet nicht zwangsläufig in einer homogenen Lösung statt. Es gibt Grenzen, an denen sich die Konzentrationen deutlich unterscheiden können. Da die gelösten Verbindungen nicht aktiv durchmischt werden, kommt es vor allem ohne Sulfatträgerzugabe nur lokal zu einer Übersättigung und zur Keimbildung von u.a. Calciumsilikathydraten. Für eine hohe Druckfestigkeit ist eine möglichst homogene Verteilung von Tobermorit als vorteilhaft anzusehen.

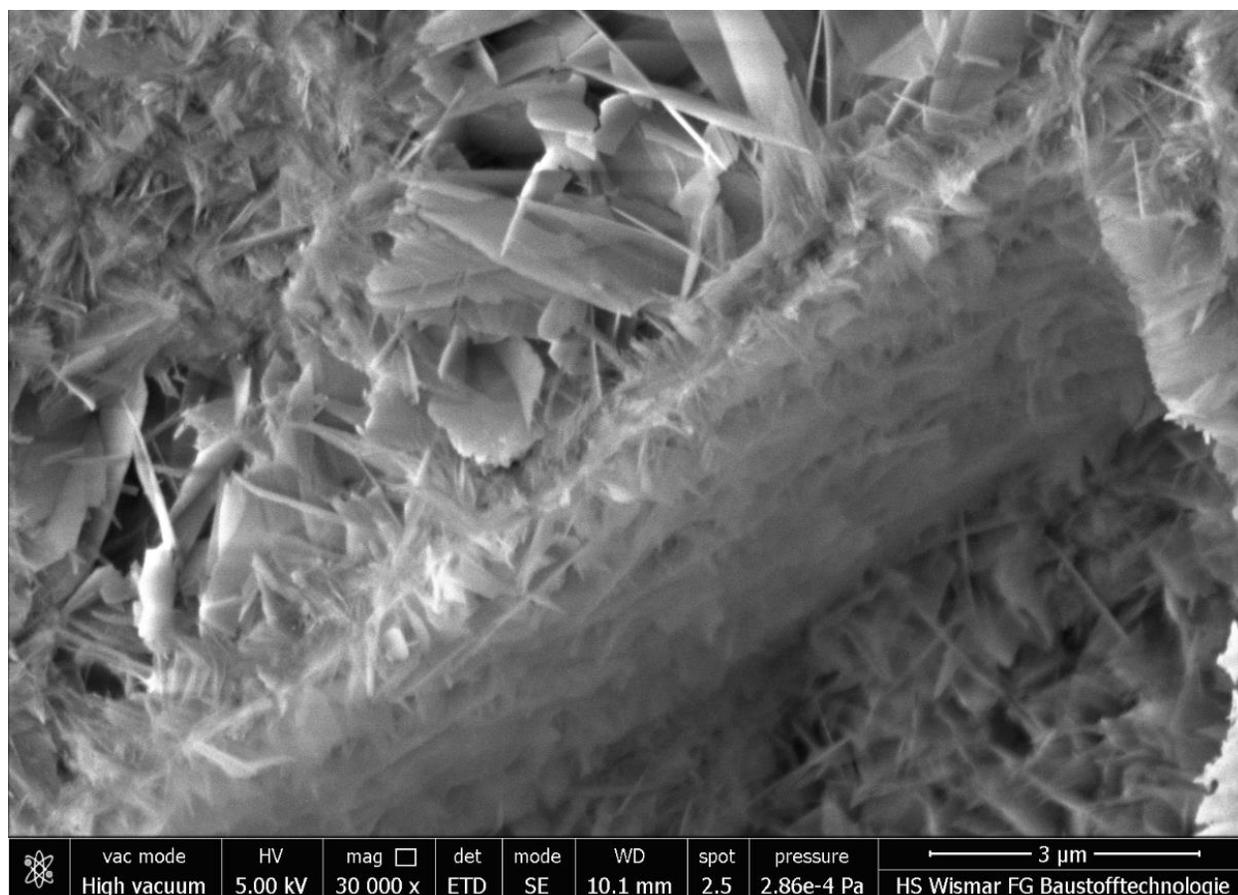


Abbildung 87: Die REM-Aufnahme zeigt die Bruchfläche eines Porenbetongefüges mit dem Abdruck eines Quarzkornes (unten); zementreiche Rezeptur mit Anhydrit nach einer Stunde bei 10 bar; große Tobermoritkristallkeime füllen den Raum neben dem Quarzkorn

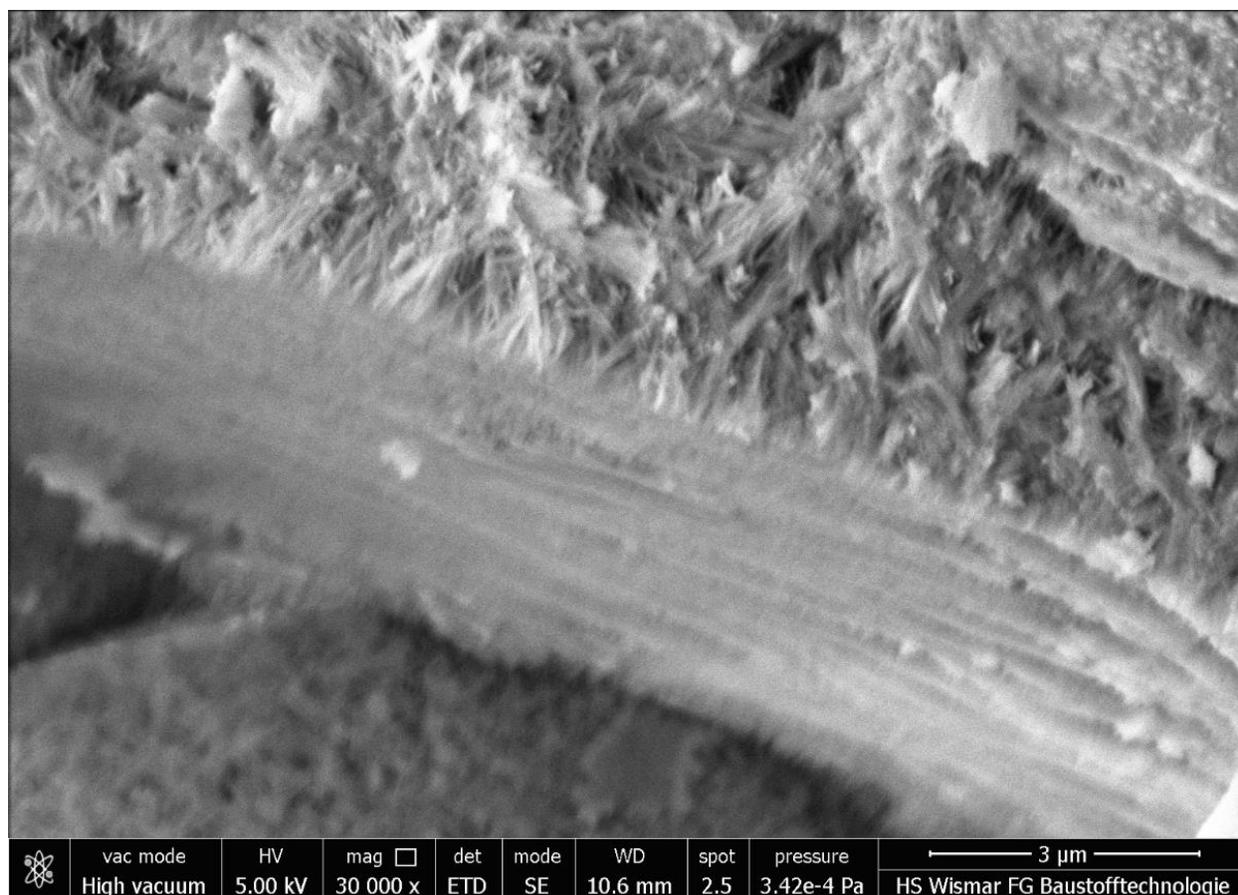


Abbildung 88: Die REM-Aufnahme zeigt die Bruchfläche eines Porenbetongefüges mit dem Abdruck eines Quarzkornes (unten); zementreiche Rezeptur ohne Anhydrit nach einer Stunde bei 10 bar; kleine nadelige Kristalle füllen den Raum neben dem Quarzkorn

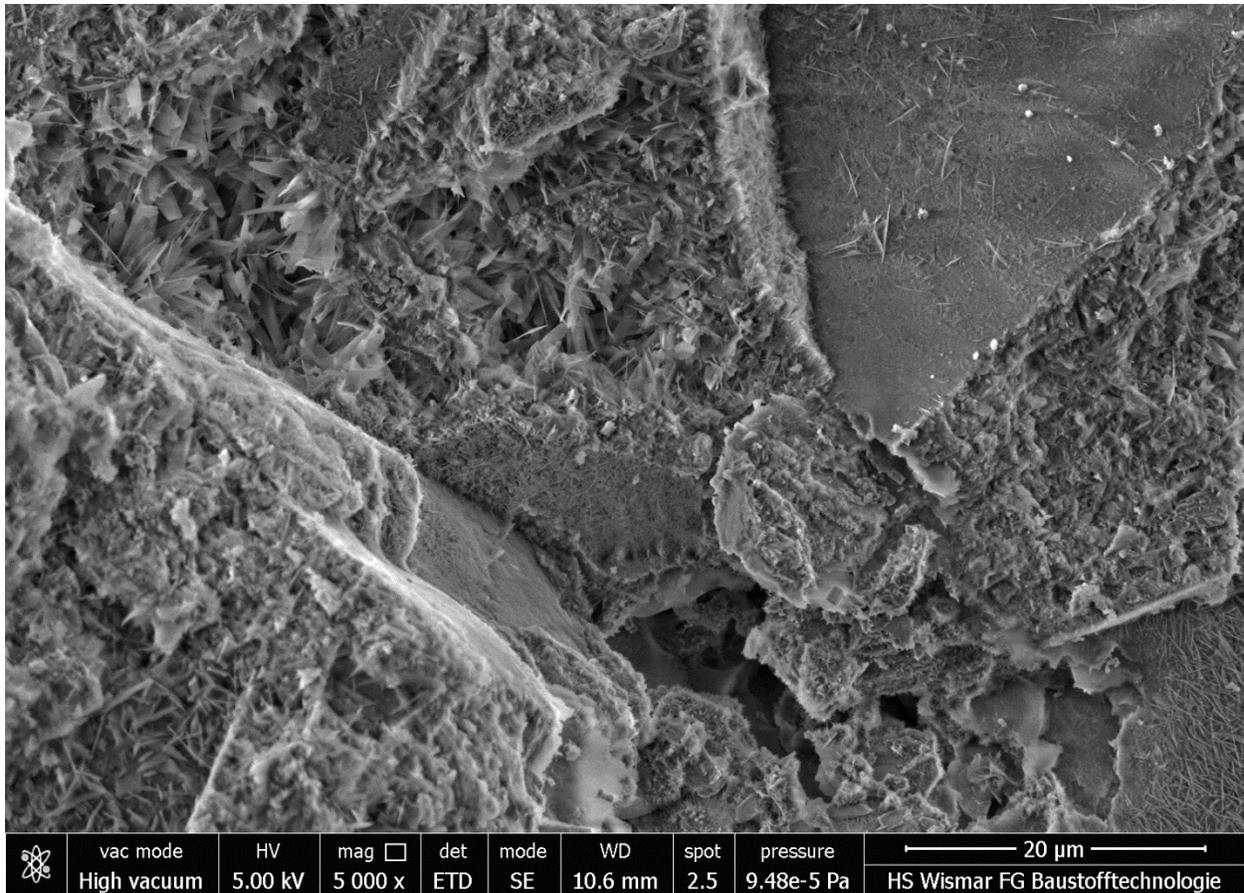
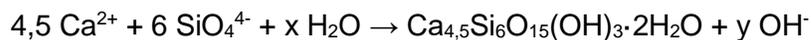


Abbildung 89: Die REM-Aufnahme zeigt die Bruchfläche eines Porenbetongefüges mit dem Abdruck eines Quarzkornes (rechts oben) und Hydroxyllestadit (unten Mitte); zementreiche Rezeptur ohne Anhydrit nach einer Stunde bei 10 bar; große Tobermoritkristallkeime füllen den Hohlraum links oben

Entgegen den vorherigen Beobachtungen bei Rezepturen ohne Anhydrit zeigt Abbildung 89 oben links, wie größere Tobermoritkristalle einen Hohlraum „zuwachsen“. Bei näherer Betrachtung sind unten mittig Hydroxyllestadit Kristalle zu erkennen. Es handelt sich um einen sulfatreichen Bereich im Gefüge. Um ein entsprechendes Modell zum Einfluss der Sulfatträgerzugabe aufzustellen, ist eine genauere räumliche Betrachtung der Lösung und der darin stattfindenden Reaktionen notwendig. Die Bildung von nanokristallinem CSH bzw. Tobermorit kann zu folgender Reaktion vereinfacht werden:



Kommt es zu einer Überschreitung des Löslichkeitsproduktes von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{SiO}_4^{4-}$ , bildet sich das bei den gegebenen Bedingungen stabilste Calciumsilikathydrat. Entscheidend hierbei ist, wo es zu der Übersättigung kommt. Ohne Sulfatträgerzugabe ist die Lösung zu Beginn des Autoklavierens  $\text{Ca}^{2+}$  gesättigt, die Konzentration von  $\text{SiO}_4^{4-}$  ist gering. Mit steigender Temperatur

sinkt die Löslichkeit von  $\text{Ca}^{2+}$ , und die von  $\text{SiO}_4^{4-}$  steigt langsam an. Ab ca.  $170^\circ\text{C}$  (7 bar) ist die Löslichkeit von  $\text{SiO}_4^{4-}$  so hoch, dass sich Quarz merklich auflöst. Eine  $\text{SiO}_4^{4-}$ -reiche Lösung trifft auf eine  $\text{Ca}^{2+}$ -gesättigte Lösung parallel zur Quarzkornoberfläche. Dort kommt es bevorzugt zur Keimbildung von Calciumsilikathydraten. Solange die hydrothermale Lösung weitestgehend  $\text{Ca}^{2+}$  dominiert ist, kann nur wenig  $\text{SiO}_4^{4-}$  über diese Grenze hinaus diffundieren, und die Keimbildung von CSH Phasen im restlichen Gefüge ist gering. Erst wenn das Reservoir an gut löslichem  $\text{Ca}^{2+}$  (Portlandit) aufgebraucht ist, kann sich  $\text{SiO}_4^{4-}$  ausgehend von den Quarzkörnern in der hydrothermalen Lösung ausbreiten und zur Tobermoritbildung beitragen. Von  $\text{Ca}^{2+}$  als auch  $\text{SiO}_4^{4-}$  gibt es ein Reservoir in ungelöster Form (Portlandit und Quarz), das nicht homogen im Gefüge verteilt ist. Die Phasenumwandlung wird zeitweilig dadurch bestimmt, welcher der beiden Stoffe sich schneller löst, was einerseits von der Feststoffoberfläche (Korngröße) und andererseits von der Temperatur abhängig ist.

Mit Sulfatträgerzugabe ist die Lösung zu Beginn des Autoklavierens ebenfalls  $\text{Ca}^{2+}$ -gesättigt, die Konzentration von  $\text{SiO}_4^{4-}$  ist gering. Ab ca.  $150^\circ\text{C}$  (4 bar) ist dann die Konzentration von  $\text{SiO}_4^{4-}$  ausreichend für die Bildung von Hydroxyllestadit. Hierbei wird viel  $\text{Ca}^{2+}$  gebunden ( $\text{C/S} = 3,3$ ), die Konzentration von  $\text{Ca}^{2+}$  sinkt und  $\text{SiO}_4^{4-}$  kann sich mit steigender Löslichkeit im Gefüge ausbreiten. Das C/S Verhältnis der Lösung kippt innerhalb kurzer Zeit. Die Keimbildung kann gleichmäßig im gesamten Gefüge erfolgen.

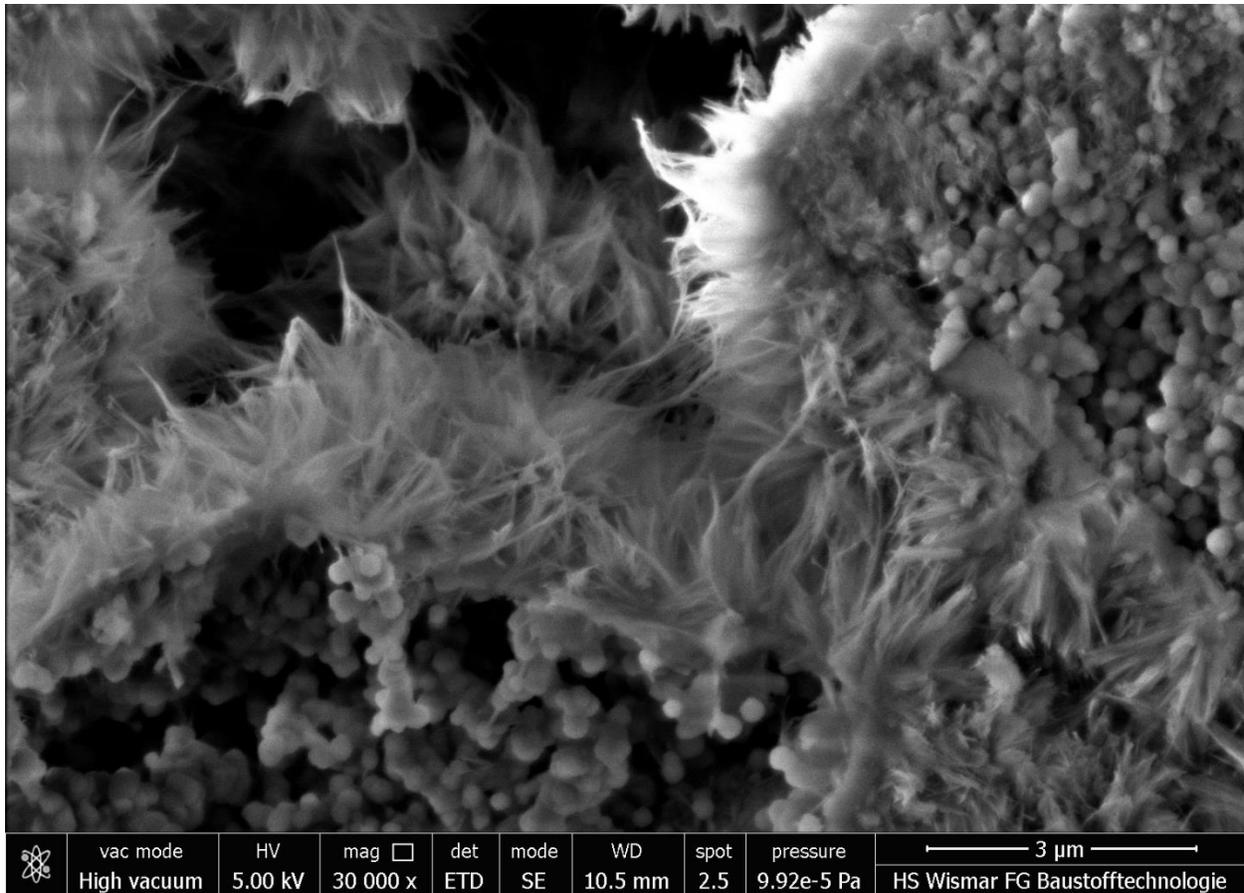


Abbildung 90: Die REM-Aufnahme zeigt die Bruchfläche eines Porenbetongefüges mit Katoitagglomeraten; zementreiche Rezeptur ohne Anhydrit nach einer Stunde bei 10 bar;

Abbildung 90 zeigt Katoitagglomerate und klar davon getrennt Bereiche mit faserigen Kristallen. In deren direkter Umgebung kann die Konzentration von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  zu Beginn des Autoklavierens als hoch angesehen werden. Da  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  die Löslichkeit von  $\text{SiO}_4^{4-}$  negativ beeinflusst [3], sind diese Bereiche wahrscheinlich frei von  $\text{SiO}_4^{4-}$ . Ohne Sulfatträgerzugabe sinkt die  $\text{Ca}^{2+}$  Konzentration langsam im Laufe der Phasenumwandlung, und es bildet sich womöglich eine Ummantelung, da  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  folglich auch die Keimbildung von CSH begünstigen müsste. Mit Sulfatträgerzugabe sinkt die  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration plötzlich, die Auflösung von Katoit kann beginnen, und auch  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  verteilt sich gleichmäßiger im Gefüge.

#### 4.5. Werksversuche

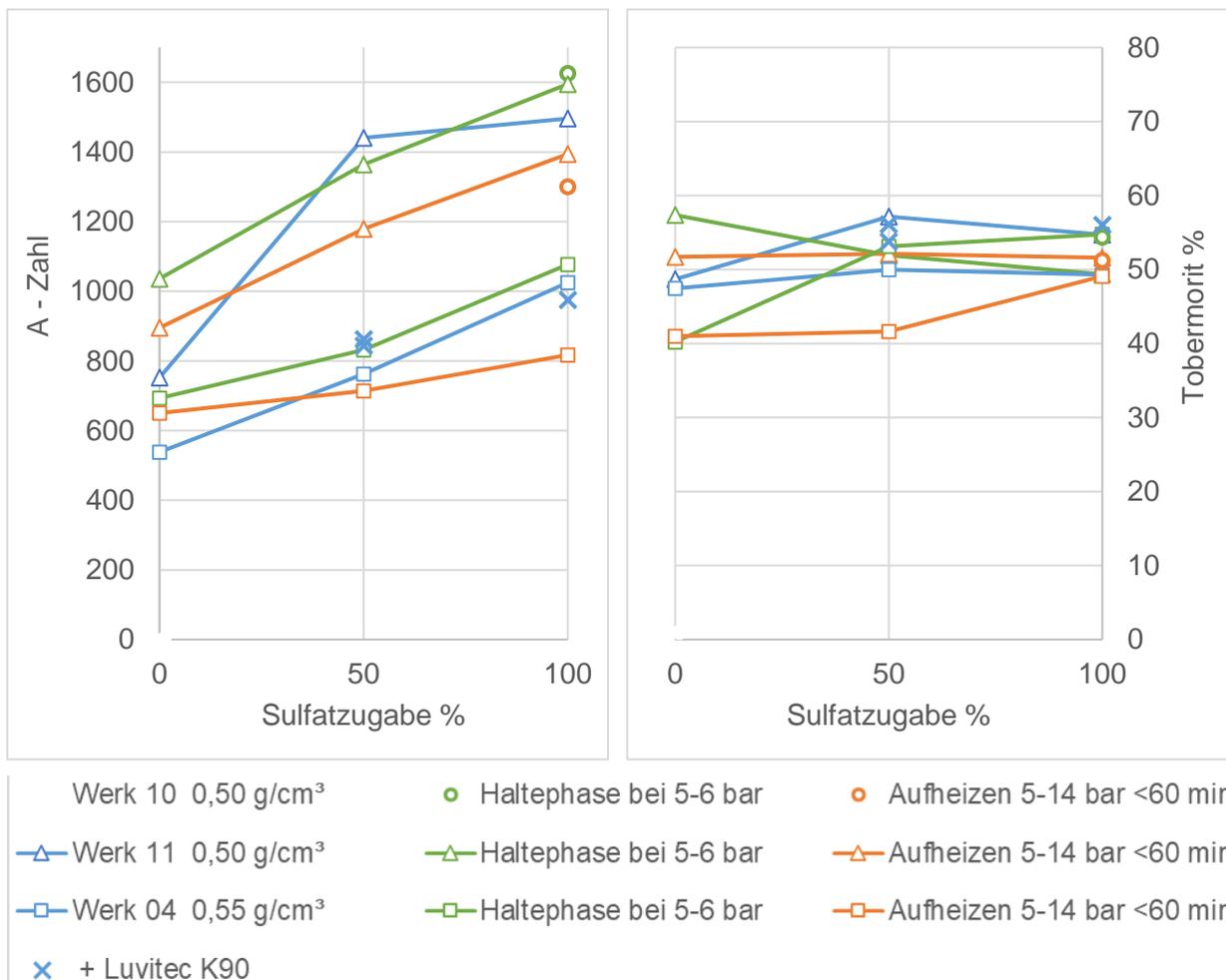


Abbildung 91: Zusammenfassung der Werksversuche; A-Zahl und Tobermoritgehalt bei 100 %, 50 % und 0 % Sulfatzugabe; Porenbetonhärtekurve (blau), mit Haltephase bei 5-6 bar (grün) und mit Kalksandsteinhärtekurve (von 5 bar auf über 14 bar in weniger als 60 min; orange); Versuche mit dem Zusatz Polyvinylpyrrolidon Luvitec K90 sind als Kreuze markiert

Ohne Sulfatträgerzugabe verbessern sowohl die Haltephase (5-6 bar; 2,5h) als auch die Kalksandsteinhärtekurve (Aufheizen 5-14 bar <60 min) die A-Zahl etwas. Bei 5 bar wäre die Konzentration von Silikat noch gering, es kommt zu keiner plötzlichen Keimbildung von CSH an den Quarzkornoberflächen, sondern Silikat kann sich langsam im Gefüge verteilen. Bei der Kalksandsteinhärtekurve kommt es vermutlich zu einer raschen Keimbildung von CSH an den Quarzkornoberflächen, aber die Konzentration an gelöstem Silikat steigt schnell an und verdrängt die Calciumionen. Silikat kann sich daraufhin gleichmäßiger im Gefüge verteilen als bei der Standardhärtekurve. Polyvinylpyrrolidon PVP K90 (0,15% Feststoff auf Gesamttrockenmasse) verbessert bei Steinen mit halber Sulfatträgerzugabe die A-Zahl um 130, aber es wird nicht die Druckfestigkeit einer vollen Sulfatträgerzugabe erreicht.

#### 4.6. Ausblick

Bei den untersuchten Rezepturen erwies sich vor allem die Druckfestigkeit als der von der Sulfatträgerzugabe abhängige Kennwert. Laborsteine ohne Sulfatträgerzugabe erreichen nur eine A-Zahl von ca. 1100, unabhängig vom Zement-Kalk-Verhältnis. Das Trocknungsschwinden ist sehr vom Tobermoritgehalt abhängig, der bei den untersuchten Rezepturen immer ausreichend hoch war und nur geringfügig von der Sulfatträgerzugabe abhängig ist. Für eine optimale Druckfestigkeit und A-Zahl ist zusätzlich zu einem hohen Tobermoritgehalt auch noch eine homogene Verteilung der Tobermoritkristalle im Gefüge erforderlich. REM-Aufnahmen zeigen bei Rezepturen ohne Sulfatträgerzugabe deutlich mehr Hohlräume im einstelligen Mikrometerbereich sowie unebene Bruchflächen.

Anhand der *in situ*-Messungen zeigen sich zwei Besonderheiten der Sulfatträgerzugebe: Einerseits die Reduktion und beschleunigte Zersetzung von Katoit und andererseits die Bildung und Zersetzung von Hydroxyllestadit. Der Einfluss des Katoitgehaltes auf die Druckfestigkeit ist als eher gering einzustufen. Abbildung 29 (siehe Seite 75) zeigt zwar eine Korrelation, aber ein geringer Katoitgehalt garantiert keine hohe A-Zahl. Es handelt sich hierbei nur um einen Nebeneffekt. Hingegen hat die Bildung von Hydroxyllestadit HE womöglich einen entscheidenden Einfluss auf das Lösungsgleichgewicht zu Beginn der hydrothermalen Härtung. Das im Abschnitt 4.4 (siehe Seite 118) entwickelte Modell beschreibt ein Umkippen der Lösung von  $\text{Ca}^{2+}$  zu  $\text{SiO}_4^{4-}$ -reich, da HE ein C/S Verhältnis von 3,3 hat und deutlich mehr  $\text{Ca}^{2+}$  verbraucht wird als bei der Bildung der diversen CSH-Phasen. Die Folge gemäß diesem Modell ist eine günstigere Verteilung von  $\text{SiO}_4^{4-}$  im Gefüge und eine homogenere Keimbildung von CSH bzw. Tobermorit. Das bei der Zersetzung von Hydroxyllestadit freiwerdende  $\text{Ca}^{2+}$  sollte sich günstig auf das Gefüge auswirken. Allerdings zeigten Laborsteine mit direkter Zugabe von HE keine eindeutige Verbesserung der A-Zahl. Da die Zersetzung von HE erst am Ende der hydrothermalen Härtung stattfindet, ist dies ein Indikator für eine abgeschlossene Phasenumwandlung.

Was noch nicht untersucht werden konnte, aber rein theoretisch einen positiven Effekt hätte, wäre die Zugabe von etwas Quarzmehl bzw. sehr fein aufgemahlenem Sand. Bei einer Haltephase (4-5 bar) könnte so, auch bei kalkreicheren Rezepturen, sämtlicher Portlandit schon zu CSH umgesetzt werden. Bei einer Kalksandsteinhärtekurve würde das Quarzmehl schon bei <5 bar die Konzentration an gelöstem Silikat erhöhen, die größeren Quarzkörner werden dann von weniger CSH umhüllt und können daher später besser das Silikat für die Tobermoritbildung bereitstellen.

Anhand des Modelles ergeben sich theoretisch mehrere Ansätze zur Beeinflussung des Lösungsgleichgewichtes zu Beginn der hydrothermalen Härtung:

- Bildung von Hydroxylellestadit (weniger  $\text{Ca}^{2+}$ )
- Verfügbarkeit von Silikat erhöhen (mehr  $\text{SiO}_4^{4-}$ )
- beschleunigtes Aufheizen
- Haltephase bei 4 - 6 bar
- Erhöhung des pH-Wertes (mehr  $\text{OH}^-$ )

Eine Alternative ist die Zugabe von feinerem Sand bzw. Quarzmehl, um die Verfügbarkeit von Silikat zu erhöhen.  $\text{SiO}_4^{4-}$  kann sich dann schon bei unter 5 bar gut lösen und ist von vornherein homogener im Gefüge verteilt. Hiervon wäre nur so viel nötig, wie am Anfang der hydrothermalen Reaktion benötigt wird. Ein wahrscheinlich nicht umzusetzender Ansatz ist die Erhöhung des pH-Wertes bei ca. 4 bar (150 °C). Eine höhere Konzentration von  $\text{OH}^-$  verschiebt das Lösungsgleichgewicht zugunsten von  $\text{SiO}_4^{4-}$ , entsprechende Hydroxide wie z.B. Natriumhydroxid sind allerdings nicht als Zusätze geeignet. Die Löslichkeiten von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{SiO}_4^{4-}$  sind aber auch temperaturabhängig. Ab ca. 4 bar (150 °C) löst sich langsam  $\text{SiO}_4^{4-}$  und ein Aufheizen von 5 bar auf über 14 bar innerhalb von 60 min (bzw. falls technisch möglich auch innerhalb von 30 min) würde das Lösungsgleichgewicht schneller zugunsten von  $\text{SiO}_4^{4-}$  verschieben. Im Gegensatz dazu kann sich während einer Haltephase bei 4 - 6 bar, ohne Überschreiten der maximalen Löslichkeit,  $\text{SiO}_4^{4-}$  in der hydrothermalen Lösung ausbreiten. Anstatt plötzlicher Keimbildung von Calciumsilikathydraten an den Quarzkörnern kommt es nur zu vereinzelter Keimbildung im Gefüge. Wie bei der Bildung von HE wird  $\text{Ca}^{2+}$  verbraucht, aber aufgrund eines geringeren C/S Verhältnisses ist der Effekt kleiner und erfordert möglicherweise eine vollständige Umsetzung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Portlandit).

Bei den Werksversuchen konnte der Entfall der Sulfatträgerzugabe jedoch nicht durch experimentell optimierte Härtekurven kompensiert werden. Allerdings führen sowohl eine Haltephase bei 5 – 6 bar als auch ein beschleunigtes Aufheizen auf über 14 bar zu Verbesserungen gegenüber der Standardhärtekurve. Möglich wäre eine Kombination dreier Ansätze. 1: zur Rezeptur wird Quarzmehl hinzugegeben, 2. es wird eine Haltephase bei 4 - 6 bar eingelegt und 3. anschließend innerhalb von 60 min auf über 14 bar aufgeheizt.

Um die Vermutung zu überprüfen, dass reaktiveres Quarzmehl die Sulfatzugabe kompensieren kann, sind neue Versuchsreihen erforderlich. Es gibt ausführliche Forschungsarbeiten zur optimalen Partikelgröße von Quarzsand, aber nicht in Verbindung mit sulfatreduzierten Rezepturen und angepassten Aufheizkurven [4]. Außerdem bedarf es einer Methodik, welche die Untersuchungen mit dem REM besser mit denen zur Druckfestigkeit korrelieren kann. Der Fokus sollte hierbei auf der Verteilung der Tobermoritkristalle liegen bzw. wie viele Stellen im Gefüge frei von Tobermorit sind. Möglicherweise hilfreich wären auch systematische Studien zur Bruchcharakteristik mit dem REM. Es kann angenommen werden, dass ein homogenes und festes Gefüge in geraden Bruchflächen resultiert.

## **5. Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens**

Die aus dem Forschungsvorhaben gewonnenen Erkenntnisse sind ein wichtiger Baustein für eine ressourcenschonende Weiterentwicklung in der Herstellung von Porenbetonsteinen mit Blick auf die Nachhaltigkeit von Mauerwerk aus Porenbeton.

Allen an dem Projekt beteiligten Werken wurden Analyseergebnisse zu den Rohstoffen und Produkten zugänglich, die sonst aufgrund der meist fehlenden Laborausstattung nur schwer erhältlich wären. Die derzeit genutzten Rezepturen wurden auf den Prüfstand gestellt, und so zeigte sich bei Laborsteinen mit weichgebranntem Kalk und konventioneller Sulfatzugabe eine Qualitätsverbesserung. Das entwickelte theoretische Modell zum Einfluss von Sulfat während der hydrothermalen Härtung kann als Grundlage für eine Minimierung der Sulfatzugabe ohne Qualitätseinbußen dienen und somit die Wiederverwertbarkeit von Porenbeton verbessern. Außerdem ermöglicht es ein tieferes Verständnis des Produktionsprozesses hinsichtlich Verfahrensoptimierungen, Energieeinsparungen und den damit verbundenen wirtschaftlichen Vorteilen.

## **6. Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Die im Rahmen des Vorhabens geleistete Arbeit entspricht im vollen Umfang dem begutachteten und bewilligten Antrag und war demnach für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen. Die Funktionstests der Autoklavenkammer (Arbeitspaket 3) beanspruchten aufgrund unvorhergesehener Probleme deutlich mehr Zeit und verzögerten die Untersuchung der Phasenentwicklung (Arbeitspaket 4). Das Herstellen und Untersuchen von Laborsteinen mit modifizierten Rezepturen (Arbeitspaket 5) ohne vorherige Befunde zur Phasenentwicklung war nötig, um weitere Verzögerungen zu vermeiden.

## 7. Verwendung der Zuwendung

- wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)
  - 1 Angest. mit wiss. Universitätsausbildung 75% 01.07.2017 - 31.12.2019 (30 Monate)
  - 1 Angest. mit wiss. Universitätsausbildung 50% 01.01.2020 - 31.05.2020 (5 Monate)
  - 1 Angest. mit staatlicher Abschlussprüfung 50% 01.08.2017 - 31.12.2019 (29 Monate)
- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)

Zum 20.03.2018 wurde die Autoklavenkammer mit einem Gesamtwert von 49.567 € beschafft und zum 18.06.19 ein Berylliumfenster als Ersatzteil für diese Autoklavenkammer mit einem Gesamtwert von 2.975 €.
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)

Es wurden keine Ausgaben für Leistungen Dritter getätigt.

## 8. Plan zum Ergebnistransfer

	Zeitraum	Maßnahme	Inhalt/Ziel/Durchführung	Realisiert
Während der Laufzeit (04/2017 – 08/2020)	Halbjährlich	Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses		Ja
		1. Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses	Projekteinführung; Erläuterung der Arbeitspakete (AP); Festlegungen für AP 1	24.04.2017
		2. Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses	Vorstellung der anonymisierten Ergebnisse aus AP 1; Festlegungen für AP 2	18.10.2017
		3. Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses	Vorstellung der Ergebnisse aus AP 2 und AP 3; Festlegungen für AP 5	28.06.2018
		4. Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses	Vorstellung der Ergebnisse aus AP 3, AP 4 und AP 5;	30.01.2019
		5. Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses	Vorstellung der Ergebnisse aus AP 4 und AP 5	05.09.2019
		6. Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses	Vorstellung der Ergebnisse aus AP 4 und AP 5	27.02.2020
		7. Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses	Vorstellung der Ergebnisse aus AP 4 und AP 5	24.08.2020
		Halbjährlich	Vorstellung der Projektergebnisse/ Zwischenergebnisse im Technischen Ausschuss des Bundesverbandes Porenbetonindustrie e.V.	Schriftlichen und mündlichen Bericht zu den erreichten Ergebnissen; Diskussion der Schlussfolgerungen für die Praxis

	<b>Zeitraum</b>	<b>Maßnahme</b>	<b>Inhalt/Ziel/Durchführung</b>	<b>Realisiert</b>
		individuelle Daten-zusammenstellungen für Projektpartner	Werksspezifische Ergebnisse aus AP 1 (in Tabellenform)	04.12.2017
		Datenzusammenstellung für Projektpartner	Ergebnisse aus AP 4 (in Diagrammen)	12.12.2019
	Zum Ende der Laufzeit	Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Fachzeitschriften	<i>In situ monitoring of hydrothermal reactions by X-ray diffraction with Bragg-Brentano geometry.</i> Journal of Applied Crystallography, Vol 53, Part 4, Aug 2020, p. 1163 - 1166	18.06.2020
	Zum Ende der Laufzeit	Zusammenstellung der Forschungsergebnisse für den Schlussbericht	Zusammenstellung der Forschungsergebnisse und Präsentation im Projektbegleitenden Ausschuss	24.08.2020
	Zum Ende der Laufzeit	Information für die Unternehmen der Porenbetonindustrie, insbesondere der KMU	Bericht / Vortrag der Forschungsergebnisse im Technischen Ausschuss des Bundesverbandes Porenbetonindustrie e.V.	01.09.2020
Nach Abschluss des Vorhabens	Ab I. Quartal 2021	Veröffentlichung des Abschlussberichtes	Weitergabe / Veröffentlichung des Abschlussberichtes über die Technische Informationsbibliothek (TIB) Hannover und die Internetseite der Forschungseinrichtung (HS Wismar)	
	I. Quartal 2021	Transfer der Ergebnisse innerhalb der Forschungsvereinigung / des Bundesverbandes Porenbetonindustrie e.V.	Mitgliederinformation / Übersendung des Abschlussberichtes an die Mitglieder der Forschungsvereinigung / des Bundesverbandes Porenbetonindustrie e.V. /	

			Präsentation der Ergebnisse in den technischen Gremien des Bundesverbandes Porenbetonindustrie e.V.	
Ab III. Quartal 2021	Weiterer Transfer der Ergebnisse in die Wirtschaft		1. Artikel in einer Fachzeitschrift 2. Integration der Ergebnisse in das Fachbuch „Porenbeton-Handbuch“ (nächste Auflage)	
Ab III. Quartal 2021 sowie folgende Semester	Kooperation mit Hochschulen und Berufsschulen; Einfließen der Ergebnisse in die akademische Lehre		Integration der Forschungsergebnisse in Gastvorlesungen an Hochschulen	

### 8.1 Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzeptes

Während der Projektlaufzeit wurden die Ergebnisse halbjährlich im Rahmen des projektbegleitenden Ausschusses den beteiligten Mitgliedern der Forschungsvereinigung Porenbetonindustrie e.V. vorgestellt. Gleiches erfolgte durch Berichterstattung der Projekt-Zwischenergebnisse im Technischen Ausschuss des Bundesverbandes Porenbetonindustrie e.V. Eine individuelle Zusammenstellung der werksspezifischen Ergebnisse aus dem AP 1 sowie eine Datenzusammenstellung aus dem AP 4 wurde für alle Projektpartner durchgeführt.

Zum Ende der Projektlaufzeit erfolgte eine Veröffentlichung der Ergebnisse in der wissenschaftlichen Fachzeitschrift „Journal of Applied Crystallography“ (siehe auch Abschnitt 8). Im August 2020 wurde die Zusammenstellung der Projektergebnisse im projektbegleitenden Ausschuss präsentiert sowie über die Forschungsergebnisse im Technischen Ausschuss des Bundesverbandes Porenbetonindustrie e.V. berichtet.

Eine Veröffentlichung des Schlussberichtes erfolgt Ende Februar / Anfang März 2021 auf der Webseite der Hochschule Wismar. Zu dem ist eine Weitergabe des Schlussberichtes an die Technische Informationsbibliothek (TIB) im März 2021 geplant. Corona-bedingt kann jedoch

eine Veröffentlichung dort erst in 4 bis 5 Monaten erfolgen. Als weitere Transfermaßnahme erfolgt eine Mitgliederinformation mit Übersendung des Schlussberichtes an die Mitglieder der Forschungsvereinigung und des Bundesverbandes Porenbetonindustrie e.V. Ende März 2021 sowie zusätzlich eine Präsentation der Forschungsergebnisse in den technischen Gremien des Bundesverbandes Porenbetonindustrie e.V. Für 2021 ist eine weitere Veröffentlichung in einer Fachzeitschrift geplant – genaue Daten hierzu stehen Corona-bedingt derzeit noch nicht zur Verfügung. Die Integration der Ergebnisse in Gastvorlesungen an Hochschulen, die derzeit Corona-bedingt als Online-Veranstaltungen stattfinden, ist ab Sommer 2021 gewährleistet. Auch sollen die Ergebnisse in die nächste Auflage des Fachbuches „Porenbeton-Handbuch“ einfließen (Zeitpunkt derzeit noch unbekannt).

Der Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft ist ausreichend, um eine spätere Evaluierung der Forschungsergebnisse insbesondere für KMU zu ermöglichen.

## 9. Quellenverzeichnis

- [1] S. Grangeon, F. Claret, C. Roosz, T. Sato, S. Gaboreau, Y. Linard; Structure of nanocrystalline calcium silicate hydrates: insights from X-ray diffraction, synchrotron X-ray absorption and nuclear magnetic resonance; *J. Appl. Cryst.* (2016). 49, 771–783
- [2] H. Gundlach; *Dampfgehärtete Baustoffe*; Bauverlag GmbH Wiesbaden und Berlin (1973)
- [3] L. Lunevich, P. Sanciolo, A. Smallridge, S. R. Gray; Silica scale formation and effect of sodium and aluminium ions -<sup>29</sup>Si NMR study; *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 2 (2016) 174–185
- [4] K. Matsui et.al.; In situ time-resolved X-ray diffraction of tobermorite formation in autoclaved aerated concrete: Influence of silica source reactivity and Al addition; *Cement and Concrete Research* 41 (2011) 510-519
- [5] E. Passaglia, R. Rinaldi; Katoite, a new member of the  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3\text{-Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  series and a new nomenclature for the hydrogrossular group of minerals; *Bull. Minéral.* (1984) 107

## 10. Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: REM-Aufnahmen von Tobermoritkristallen in Makroporen; links: entlang der Länge gewachsen mit Modell und Kennzeichnung der Elementarzelle, rechts: durch Luftporenoberfläche begrenztes Längenwachstum und die sich dadurch offenbarende Kartenhausstruktur .....18
- Abbildung 2: Die REM-Aufnahme zeigt die Verbindung zwischen zwei Makroporen (Werk 10), bei denen Tobermoritkristalle in die Länge gewachsen sind, während das Wachstum in den angrenzenden Makroporen (links oben und rechts unten) durch die Luftporenoberfläche begrenzt wurde ..... 19
- Abbildung 3: Die REM-Aufnahme zeigt die Bruchfläche eines Porenbetongefüges; miteinander verwachsene Tobermorit-Kristalle bilden eine Kartenhausstruktur (Werk 01) .....20
- Abbildung 4: Die REM-Aufnahme zeigt die Bruchfläche eines Porenbetongefüges mit einem Quarzkorn; darauf befindet sich ein dichter Teppich aus Tobermorit-Kristallen (Werk 07) .....21
- Abbildung 5: Die REM-Aufnahme zeigt die Bruchfläche eines Porenbetongefüges mit einem Quarzkorn, das deutliche Auflösungs Spuren zeigt (Werk 06) .....22
- Abbildung 6: Die REM-Aufnahme zeigt die Bruchfläche eines Porenbetongefüges mit dem Abdruck eines Quarzkornes (rechts unten) und der muscheligen Bruchfläche eines weiteren Quarzkornes (Werk 11).....23
- Abbildung 7: Die REM-Aufnahme zeigt die Bruchfläche eines Porenbetongefüges mit einem Agglomerat aus kleinen kugeligen Katoit-Kristallen (Werk 06).....24
- Abbildung 8: Die REM-Aufnahme zeigt mehrere Anhydrit-Kristalle von bis zu 200 µm Länge in einer Makropore (Werk 08).....25
- Abbildung 9: Die REM-Aufnahme zeigt flächige Bassanit-Kristalle auf Makroporenoberfläche (Werk 10) .....26
- Abbildung 10: Die REM-Aufnahme zeigt Gips-Kristalle in einer Makropore (der Witterung ausgesetzter Porenbeton) .....27

Abbildung 11: Die REM-Aufnahme zeigt Agglomerat von Hydroxylellestadit-Kristallen in einer Makropore (Werk 07) .....	28
Abbildung 12: Vergleich der Makroporengröße anhand von REM-Aufnahmen (links: Werk 09 Ø 550 µm, rechts: Werk 07 Ø 1280 µm).....	28
Abbildung 13: Vergleich der Makroporentopographie anhand von REM-Aufnahmen (links: Werk 02 uneben, rechts Werk 03 sehr gleichförmig) .....	29
Abbildung 14: Mittels Lasergranulometrie bestimmte Korngrößenverteilung der getrockneten Sandschlämme von Werk 02, 06 und 10 .....	31
Abbildung 15: Ein Vergleich der Bruchflächen von Porenbeton deutet auf Schwachstellen im Gefüge hin (links: zementreich mit Sulfatträger und PVP, rechts: zementreich ohne Sulfatträger und mit hydrothermal behandeltem Kalk-Ton-Gemisch).....	36
Abbildung 16: Gemessene Temperaturverläufe der Kalk:Zement 1:1 Rezepturen mit unterschiedlicher Gipszugabe ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) für den Zeitraum von 2 h nach dem Abguss.....	40
Abbildung 17: Gemessene Temperaturverläufe der Kalk:Zement 1:1 Rezepturen mit unterschiedlicher Bittersalzzugabe für den Zeitraum von 2 h nach dem Abguss .....	44
Abbildung 18: Darstellung der A-Zahl in Relation zum $\text{SO}_3$ -Gehalt für alle hergestellten Laborsteine; die blaue Kurve beschreibt den Trend der Kalk:Zement 1:1 Rezepturen, die orange Kurve den Trend der zementreichen Rezepturen (Kalk:Zement 2:9); der Grenzwert hinsichtlich der Sulfatauslaugung liegt bei 0,8 % $\text{SO}_3$ .....	48
Abbildung 19: Darstellung der Wärmeleitfähigkeit in Relation zum $\text{SO}_3$ -Gehalt für alle untersuchten Laborsteine (Kalk:Zement 1:1 Rezeptur; zementreich Kalk:Zement 2:9 Rezeptur); es zeigt sich keine direkte Korrelation; der Grenzwert für die Sulfatauslaugung liegt bei 0,8 % $\text{SO}_3$ .....	50
Abbildung 20: Darstellung der Wärmeleitfähigkeit in Relation zur Dichte (Kalk:Zement 1:1 Rezeptur; zementreich Kalk:Zement 2:9 Rezeptur); die schwarze Trendlinie mit der Gleichung $y=0,235 \cdot x$ beschreibt die Korrelation .....	51

- Abbildung 21: Darstellung des Gesamtschwindmaßes der untersuchten Laborsteine in Relation zum  $\text{SO}_3$ -Gehalt (Kalk:Zement 1:1 Rezeptur; zementreich Kalk:Zement 2:9 Rezeptur); es zeigt sich keine direkte Korrelation; der Grenzwert für die Sulfatauslaugung liegt bei 0,8 %  $\text{SO}_3$ .....52
- Abbildung 22: Darstellung des Sulfatgehaltes vom 1. Eluat nach DEV-S4 für ausgewählte Werksprodukte und Laborsteine in Relation zum  $\text{SO}_3$ -Gehalt (Kalk:Zement 1:1 Rezeptur; zementreich Kalk:Zement 2:9 Rezeptur); bei geringen Gehalten zeigt sich eine lineare Korrelation; der Grenzwert für die Sulfatauslaugung von 600mg/L wird bei weniger als 0,8 %  $\text{SO}_3$  eingehalten .....55
- Abbildung 23: Darstellung der mehrfachen Auslaugung ausgewählter Werksprodukte anhand des berechneten in der Probe verbleibenden  $\text{SO}_3$ -Gehaltes; ein abweichendes Auslaugungsverhalten zeigt sich für Werk 09 .....56
- Abbildung 24: Beispieldiffraktogramm von Porenbeton mit der eigentlichen Messung in blau und der Auswertung in rot; die Impulsanzahl (counts) wird in Relation zum Winkel (2theta) dargestellt .....59
- Abbildung 25: Darstellung des Tobermoritgehaltes aller untersuchten Laborsteine in Relation zum  $\text{SO}_3$ -Gehalt (Kalk:Zement 1:1 Rezeptur; zementreich Kalk:Zement 2:9 Rezeptur); es zeigt sich keine direkte Korrelation; der Grenzwert für die Sulfatauslaugung liegt bei 0,8 %  $\text{SO}_3$ .....71
- Abbildung 26: Darstellung der A-Zahl aller untersuchten Laborsteine in Relation zum Tobermoritgehalt (Kalk:Zement 1:1 Rezeptur; zementreich Kalk:Zement 2:9 Rezeptur); es zeigt sich keine direkte Korrelation.....72
- Abbildung 27: Darstellung des Anhydritgehaltes aller untersuchten Laborsteine in Relation zum  $\text{SO}_3$ -Gehalt (Kalk:Zement 1:1 Rezeptur; zementreich Kalk:Zement 2:9 Rezeptur); die Bestimmung ist bei einem Wert unter 1,5 %  $\text{SO}_3$  ungenau, darüber ist der Anhydritgehalt proportional zum  $\text{SO}_3$  Gehalt; der Grenzwert für die Sulfatauslaugung liegt bei 0,8 %  $\text{SO}_3$ .....73

- Abbildung 28: Darstellung des Katoitgehaltes aller untersuchten Laborsteine in Relation zum  $\text{SO}_3$ -Gehalt (Kalk:Zement 1:1 Rezeptur; zementreich Kalk:Zement 2:9 Rezeptur); der Grenzwert für die Sulfatauslaugung liegt bei 0,8 %  $\text{SO}_3$  in Abhängigkeit des  $\text{SO}_3$ -Gehaltes .....74
- Abbildung 29: Darstellung der A-Zahl aller untersuchten Laborsteine in Relation zum Katoitgehalt (Kalk:Zement 1:1 Rezeptur; zementreich Kalk:Zement 2:9 Rezeptur); es zeigt sich eine Korrelation, die aber auch vom Kalk:Zement Verhältnis abhängig ist.....75
- Abbildung 30: Darstellung des kristallinen Anteils aller untersuchten Laborsteine in Relation zum  $\text{SO}_3$ -Gehalt (Kalk:Zement 1:1 Rezeptur; zementreich Kalk:Zement 2:9 Rezeptur); es zeigt sich keine direkte Korrelation; der Grenzwert für die Sulfatauslaugung liegt bei 0,8 %  $\text{SO}_3$ .....76
- Abbildung 31: Darstellung der A-Zahl aller untersuchten Laborsteine in Relation zum kristallinen Anteil (Kalk:Zement 1:1 Rezeptur; zementreich Kalk:Zement 2:9 Rezeptur); es besteht keine direkte Korrelation, aber Laborsteine mit einer A-Zahl von >1300 zeigen auch kristalline Anteile von mehr als 75% .....77
- Abbildung 32: Darstellung des Hydroxyllestadit (linke Achse) und Tobermoritgehaltes (rechte Achse) der Kleintests T151 - T160 in Relation zum  $\text{SO}_3$ -Gehalt; diese Serie basiert auf zementreichen Rezepturen mit unterschiedlicher Sulfatzugabe und wurde bei 12,0 bar für 1 h autoklaviert; der Hydroxyllestaditgehalt ist proportional zum  $\text{SO}_3$ -Gehalt .....82
- Abbildung 33: Darstellung des Druckes in der Autoklavenkammer über die Zeit (ab Druckaufbau; >100°C); Unterschiede zwischen den Versuchen wurden so korrigiert, dass 12,0 bar nach 200 min erreicht werden; die Haltephase liegt bei 12,5 bar und 193°C 83
- Abbildung 34: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezeptur mit Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Umsetzung von Portlandit zu Tobermorit85
- Abbildung 35: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezeptur mit Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Umsetzung von Quarz.....86
- Abbildung 36: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezeptur mit Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Änderungen von Fluorit während der Phasenumwandlung.....87

Abbildung 37: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezeptur mit Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Bildung und Zerfall von Katoit.....	88
Abbildung 38: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezeptur mit Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Auftreten der Calciumaluminatsulfate .....	89
Abbildung 39: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezeptur mit Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Bildung und Zerfall von Hydroxylellestadit .....	90
Abbildung 40: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezeptur mit Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Flächenänderungen des Halos bei $29,3^\circ$ 2 Theta, die mit dem Gehalt an nicht quantifiziertem, schlecht kristallinen Calciumsilikathydrat korrelieren.....	90
Abbildung 41: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Umsetzung von Portlandit zu Tobermorit	92
Abbildung 42: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Umsetzung von Quarz.....	92
Abbildung 43: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Änderungen von Fluorit während der Phasenumwandlung.....	93
Abbildung 44: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Bildung und Zerfall von Katoit.....	93
Abbildung 45: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Flächenänderungen des Halos bei $29,3^\circ$ 2 Theta , die mit dem Gehalt an nicht quantifiziertem, schlecht kristallinen Calciumsilikathydrat korrelieren.....	94
Abbildung 46: Versuche mit alternativen Druckverläufen; Haltephasen dauern ca. 1 Stunde und wurden bei 5 bar oder 10 bar eingelegt .....	95
Abbildung 47: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezepturen mit Haltephasen; Umsetzung von Portlandit zu Tobermorit.....	96

Abbildung 48: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezepturen mit Haltephasen; Umsetzung von Quarz.....	96
Abbildung 49: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezepturen mit Haltephasen; Änderungen von Fluorit während der Phasenumwandlung.....	97
Abbildung 50: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezepturen mit Haltephasen; Bildung und Zerfall von Katoit.....	97
Abbildung 51: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezepturen mit Haltephasen; Bildung und Zerfall von Hydroxyllestadit .....	98
Abbildung 52: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: zementreiche Rezepturen mit Haltephasen; Flächenänderungen des Halos bei $29,3^\circ$ $2\theta$ , die mit dem Gehalt an nicht quantifiziertem schlecht kristallinen Calciumsilikathydrat korrelieren....	98
Abbildung 53: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur mit Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Umsetzung von Portlandit zu Tobermorit	99
Abbildung 54: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur mit Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Umsetzung von Quarz.....	99
Abbildung 55: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur mit Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Änderungen von Fluorit während der Phasenumwandlung.....	100
Abbildung 56: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur mit Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Bildung und Zerfall von Katoit.....	100
Abbildung 57: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur mit Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Auftreten der Calciumaluminatsulfate...	101
Abbildung 58: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur mit Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Bildung und Zerfall von Hydroxyllestadit .....	101

Abbildung 59: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur mit Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Flächenänderungen des Halos bei $29,3^\circ$ 2 Theta , die mit dem Gehalt an nicht quantifiziertem, schlecht kristallinen Calciumsilikathydrat korrelieren.....	102
Abbildung 60: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 10,0 bar Haltedruck; Umsetzung von Portlandit zu Tobermorit .....	103
Abbildung 61: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 10,0 bar Haltedruck; Umsetzung von Quarz.....	103
Abbildung 62: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 10,0 bar Haltedruck; Änderungen von Fluorit während der Phasenumwandlung.....	104
Abbildung 63: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 10,0 bar Haltedruck; Bildung und Zerfall von Katoit.....	104
Abbildung 64: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 10,0 bar Haltedruck; Flächenänderungen des Halos bei $29,3^\circ$ 2 Theta , die mit dem Gehalt an nicht quantifiziertem, schlecht kristallinen Calciumsilikathydrat korrelieren.....	105
Abbildung 65: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Umsetzung von Portlandit zu Tobermorit .....	106
Abbildung 66: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Umsetzung von Quarz.....	106
Abbildung 67: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Änderungen von Fluorit während der Phasenumwandlung.....	107
Abbildung 68: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Bildung und Zerfall von Katoit.....	107

Abbildung 69: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 12,5 bar Haltedruck; Flächenänderungen des Halos bei $29,3^\circ$ 2 Theta, die mit dem Gehalt an nicht quantifiziertem, schlecht kristallinen Calciumsilikathydrat korrelieren.....	108
Abbildung 70: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 14,5 bar Haltedruck; Umsetzung von Portlandit zu Tobermorit .....	109
Abbildung 71: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 14,5 bar Haltedruck; Umsetzung von Quarz.....	109
Abbildung 72: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 14,5 bar Haltedruck; Änderungen von Fluorit während der Phasenumwandlung.....	110
Abbildung 73: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 14,5 bar Haltedruck; Bildung und Zerfall von Katoit.....	110
Abbildung 74: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Kalk:Zement 1:1 Rezeptur ohne Sulfatzugabe bei 14,5 bar Haltedruck; Flächenänderungen des Halos bei $29,3^\circ$ 2 Theta , die mit dem Gehalt an nicht quantifiziertem, schlecht kristallinen Calciumsilikathydrat korrelieren.....	111
Abbildung 75: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Hydroxyllestadit-Rezeptur bei 12,5 bar Haltedruck; Umsetzung von Hydroxyllestadit und Quarz zu Tobermorit...	112
Abbildung 76: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Zusammenfassung der Trendkurven für alle Rezepturen und Haltedrücke (werden nach ca. 200 min erreicht); Umsetzung von Portlandit zu Tobermorit.....	113
Abbildung 77: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Zusammenfassung der Trendkurven für alle Rezepturen und Haltedrücke (werden nach ca. 200 min erreicht); Umsetzung von Quarz.....	114
Abbildung 78: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Zusammenfassung der Trendkurven für alle Rezepturen und Haltedrücke (werden nach ca. 200 min erreicht); Änderungen von Fluorit während der Phasenumwandlung.....	114

- Abbildung 79: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Zusammenfassung der Trendkurven für alle Rezepturen und Haltedrucke (werden nach ca. 200 min erreicht); Bildung und Zerfall von Katoit .....115
- Abbildung 80: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Zusammenfassung der Trendkurven für alle Rezepturen mit Sulfatzugabe (werden nach ca. 200 min erreicht); Auftreten der Calciumaluminatsulfate ..... 116
- Abbildung 81: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Zusammenfassung der Trendkurven für alle Rezepturen mit Sulfatzugabe (werden nach ca. 200 min erreicht); Bildung und Zerfall von Hydroxylellestadit.....116
- Abbildung 82: Phasenumwandlung und in situ-Messungen: Zusammenfassung der Trendkurven für alle Rezepturen und Haltedrucke (werden nach ca. 200 min erreicht); Flächenänderungen des Halos bei  $29,3^\circ$  2 Theta, die mit dem Gehalt an nicht quantifiziertem schlecht kristallinen Calciumsilikathydrat korrelieren ..... 117
- Abbildung 83: Die REM-Aufnahme zeigt die Bruchfläche eines Porenbetongefüges; zementreiche Rezeptur mit Anhydrit nach einer Stunde bei 10 bar; Tobermoritkristallkeime wachsen in Hohlräume hinein .....118
- Abbildung 84: Die REM-Aufnahme zeigt die Bruchfläche eines Porenbetongefüges mit Quarzkorn (links); zementreiche Rezeptur mit Anhydrit nach einer Stunde bei 10 bar; Quarzkorn ist von Gefüge mit Kartenhausstruktur umgeben ..... 119
- Abbildung 85: Die REM-Aufnahme zeigt die Bruchfläche eines Porenbetongefüges mit Quarzkorn (rechts), Katoit (links) und Fluorit (oben Mitte); zementreiche Rezeptur ohne Anhydrit nach einer Stunde bei 10 bar; Quarzkorn ist von einer dünnen Hülle umgeben, das Gefüge besteht aus kleinen faserigen Kristallen geringer Dichte ..... 120
- Abbildung 86: Die REM-Aufnahme zeigt die Bruchfläche eines Porenbetongefüges mit dem Abdruck eines Quarzkornes (links) und Quarzkorn (rechts oben); zementreiche Rezeptur ohne Anhydrit nach einer Stunde bei 10 bar; dichter Teppich aus Kristallen am Quarzkorn, aber Hohlräume zeigen keine Tobermoritkristallkeime ..... 121

- Abbildung 87: Die REM-Aufnahme zeigt die Bruchfläche eines Porenbetongefüges mit dem Abdruck eines Quarzkornes (unten); zementreiche Rezeptur mit Anhydrit nach einer Stunde bei 10 bar; große Tobermoritkristallkeime füllen den Raum neben dem Quarzkorn .....122
- Abbildung 88: Die REM-Aufnahme zeigt die Bruchfläche eines Porenbetongefüges mit dem Abdruck eines Quarzkornes (unten); zementreiche Rezeptur ohne Anhydrit nach einer Stunde bei 10 bar; kleine nadelige Kristalle füllen den Raum neben dem Quarzkorn .....123
- Abbildung 89: Die REM-Aufnahme zeigt die Bruchfläche eines Porenbetongefüges mit dem Abdruck eines Quarzkornes (rechts oben) und Hydroxyllestadit (unten Mitte); zementreiche Rezeptur ohne Anhydrit nach einer Stunde bei 10 bar; große Tobermoritkristallkeime füllen den Hohlraum links oben.....124
- Abbildung 90: Die REM-Aufnahme zeigt die Bruchfläche eines Porenbetongefüges mit Katoit-agglomeraten; zementreiche Rezeptur ohne Anhydrit nach einer Stunde bei 10 bar;.....126
- Abbildung 91: Zusammenfassung der Werksversuche; A-Zahl und Tobermoritgehalt bei 100 %, 50 % und 0 % Sulfatzugabe; Porenbetonhärtekurve (blau), mit Haltephase bei 5-6 bar (grün) und mit Kalksandsteinhärtekurve (von 5 bar auf über 14 bar in weniger als 60 min; orange); Versuche mit dem Zusatz Polyvinylpyrrolidon Luvitec K90 sind als Kreuze markiert .....127
- Abbildung 92: Schemata der Dampfversorgung, Kondensatrückführung und Temperaturregelung (Alle angegebenen Drücke entsprechen dem am Manometer angezeigten Überdruck!) .....153

## 11. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Übersicht zu den angestrebten Zielen und erzielten Ergebnissen .....	10
Tabelle 2:	Zusammenfassung der mechanischen und bauphysikalischen Kennwerte, der Phasenzusammensetzung und der elementarchemischen Analyse für die untersuchten Werksprodukte (PP2) mit einer Rohdichte von 0,35 g/cm <sup>3</sup> .....	10
Tabelle 3:	Bestimmung der flächenbezogene Wasseraufnahme nach DIN EN ISO 15148 von drei ausgewählten Werksprodukten (PP2) mit einer Rohdichte von 0,35 g/cm <sup>3</sup> ....	11
Tabelle 4:	Messungenaugigkeiten der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), einzeln aufgelistet für die untersuchten Elemente in % des Durchschnittwertes für Porenbeton; die Sulfatbestimmung unterliegt noch eines nicht aufgelisteten systematischen Fehlers durch Abdampfen während der Probenvorbereitung .....	13
Tabelle 5:	Die elementarchemische Zusammensetzung der untersuchten Werksprodukte (PP2) mit einer Rohdichte von 0,35 g/cm <sup>3</sup> unter Berücksichtigung des Glühverlustes (GV) .....	15
Tabelle 6:	Die elementarchemische Zusammensetzung der in den Werken als Rohstoff eingesetzten Rohsande (X) vor dem Mahlen bzw. der aufgemahlene Sandschlämme .....	16
Tabelle 7:	Die elementarchemische Zusammensetzung der in den Werken als Rohstoff eingesetzten Zemente.....	17
Tabelle 8:	Referenzlaborsteine nach Werksrezeptur von Werk 02, Parameter bei der Herstellung, Zusammenfassung der Phasenzusammensetzung, der mechanischen und bauphysikalischen Kennwerte .....	32
Tabelle 9:	Referenz Laborsteine nach Werksrezeptur von Werk 06, Parameter bei der Herstellung, Zusammenfassung der Phasenzusammensetzung, der mechanischen und bauphysikalischen Kennwerte .....	33
Tabelle 10:	Referenz Laborsteine nach Werksrezeptur von Werk 10, Parameter bei der Herstellung, Zusammenfassung der Phasenzusammensetzung, der mechanischen und bauphysikalischen Kennwerte .....	34

Tabelle 11:	Hergestellte Laborsteine mit modifizierten zementreichen Rezepturen (Kalk:Zement 2:9) und Gips, Auflistung des SO <sub>3</sub> -Gehaltes, der Abgustemperatur und der mechanischen Kennwerte .....	38
Tabelle 12:	Hergestellte Laborsteine mit modifizierten Kalk:Zement 1:1 Rezepturen und Gips, Auflistung des SO <sub>3</sub> -Gehaltes, der Abgustemperatur und der mechanischen Kennwerte.....	39
Tabelle 13:	Hergestellte Laborsteine mit modifizierten zementreichen Rezepturen (Kalk:Zement 2:9) und Kieserit (MgSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O), Auflistung des SO <sub>3</sub> -Gehaltes, der Abgustemperatur und der mechanischen Kennwerte .....	41
Tabelle 14:	Hergestellte Laborsteine mit modifizierten zementreichen Rezepturen (Kalk:Zement 2:9) und Bittersalz (MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O), Auflistung des SO <sub>3</sub> -Gehaltes, der Abgustemperatur und der mechanischen Kennwerte .....	42
Tabelle 15:	Hergestellte Laborsteine mit modifizierten Kalk:Zement 1:1 Rezepturen und Bittersalz (MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O), Auflistung des SO <sub>3</sub> -Gehaltes, der Abgustemperatur und der mechanischen Kennwerte .....	43
Tabelle 16:	Vergleich der mit einem hydrothermal behandelten Kalk–Ton-Gemisch hergestellten Laborsteine und Laborsteinen ohne diese Zugabe, Auflistung des SO <sub>3</sub> -Gehaltes, der Abgustemperatur und der mechanischen Kennwerte.....	45
Tabelle 17:	Vergleich der mit einem Hydroxylellestadit-Gemisch hergestellten Laborsteine und Laborsteinen ohne diese Zugabe, Auflistung des SO <sub>3</sub> -Gehaltes, der Abgustemperatur und der mechanischen Kennwerte .....	46
Tabelle 18:	Mit weichgebranntem Kalk hergestellte Laborsteine, Auflistung des SO <sub>3</sub> -Gehaltes, der Abgustemperatur und der mechanischen Kennwerte .....	47
Tabelle 19:	Mit sulfatreduziertem Zement hergestellte Laborsteine, Auflistung der Abgustemperatur und der mechanischen Kennwerte .....	47
Tabelle 20:	Sulfatgehalt im Eluat nach DEV-S4 mit teils mehrfacher Auslaugung von ausgewählten Werksprodukten und Laborsteinen; der Grenzwert liegt bei 600 mg/L .....	53

Tabelle 21:	Elementarchemische Zusammensetzung (RFA) der nach DEV-S4 untersuchten Proben nach mehrfacher Auslaugung .....	57
Tabelle 22:	Prozentuale Änderung der elementarchemischen Zusammensetzung (RFA) der nach DEV-S4 untersuchten Proben nach mehrfacher Auslaugung .....	57
Tabelle 23:	Phasenzusammensetzung und Tobermoritgehalt (Tob.) der Werksprodukte (PP2); Auflistung der kristallinen Phasen und deren Anteil an der Gesamtzusammensetzung.....	63
Tabelle 24:	Phasenzusammensetzung und Tobermoritgehalt (Tob.) der Referenzlaborsteine nach Werksrezeptur; Auflistung der kristallinen Phasen und deren Anteil an der Gesamtzusammensetzung.....	64
Tabelle 25:	Phasenzusammensetzung und Tobermoritgehalt (Tob.) der Laborsteine mit zementreicher Rezeptur und unterschiedlicher Gipszugabe; Auflistung der kristallinen Phasen und deren Anteil an der Gesamtzusammensetzung .....	65
Tabelle 26:	Phasenzusammensetzung und Tobermoritgehalt (Tob.) der Laborsteine mit zementreicher Rezeptur und unterschiedlicher Kieseritzugabe; Auflistung der kristallinen Phasen und deren Anteil an der Gesamtzusammensetzung .....	66
Tabelle 27:	Phasenzusammensetzung und Tobermoritgehalt (Tob.) der Laborsteine mit zementreicher Rezeptur und unterschiedlicher Bittersalzzugabe; Auflistung der kristallinen Phasen und deren Anteil an der Gesamtzusammensetzung .....	67
Tabelle 28:	Phasenzusammensetzung und Tobermoritgehalt (Tob.) der Laborsteine mit Kalk:Zement 1:1 Rezeptur und unterschiedlicher Gipszugabe; Auflistung der kristallinen Phasen und deren Anteil an der Gesamtzusammensetzung .....	68
Tabelle 29:	Phasenzusammensetzung und Tobermoritgehalt (Tob.) der Laborsteine mit Kalk:Zement 1:1 Rezeptur und unterschiedlicher Bittersalzzugabe; Auflistung der kristallinen Phasen und deren Anteil an der Gesamtzusammensetzung .....	69
Tabelle 30:	Phasenzusammensetzung und Tobermoritgehalt (Tob.) der Laborsteine mit Zugabe eines hydrothermal behandelten Kalk-Ton-Gemisches; Auflistung der kristallinen Phasen und deren Anteil an der Gesamtzusammensetzung .....	70

Tabelle 31:	Phasenzusammensetzung und Tobermoritgehalt (Tob.) der Laborsteine mit Zugabe eines Hydroxyllestadit_Gemisches; Auflistung der kristallinen Phasen und deren Anteil an der Gesamtzusammensetzung.....	70
Tabelle 32:	Phasenzusammensetzung und Tobermoritgehalt (Tob.) der Laborsteine mit weichgebranntem Kalk; Auflistung der kristallinen Phasen und deren Anteil an der Gesamtzusammensetzung.....	70
Tabelle 33:	Phasenzusammensetzung und Tobermoritgehalt (Tob.) der Kleintests T001 - T006; Auflistung der kristallinen Phasen und deren Anteil an der Gesamtzusammensetzung; diese Serie wurde bei 11,5 bar für 7 h autoklaviert; T001 und T004 entsprechen der zementreichen Referenzrezeptur mit Sulfatträgerzugabe; bei T003 und T005 wurden ca. 25 % des Sandes durch Ton ersetzt; T002 und T006 wurden mit halbiertes bzw. ohne Sulfatträgerzugabe hergestellt .....	78
Tabelle 34:	Phasenzusammensetzung und Tobermoritgehalt (Tob.) der Kleintests T067 - T072; Auflistung der kristallinen Phasen und deren Anteil an der Gesamtzusammensetzung; diese Serie basiert auf Kalk:Zement 1:1 Rezepturen ohne Sulfatzugabe und wurde bei 13,5 bar für 7 h autoklaviert; T069 bis T072 wurde ein hydrothermal behandeltes Kalk-Ton-Gemisch zugesetzt; zusätzlich wurde bei T069 Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), bei T070 Zinkit ( $\text{ZnO}$ ), bei T071 Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und bei T072 Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) zugesetzt .....	79
Tabelle 35:	Phasenzusammensetzung und Tobermoritgehalt (Tob.) der Kleintests T107 - T116; Auflistung der kristallinen Phasen und deren Anteil an der Gesamtzusammensetzung; diese Serie basiert auf zementreichen Rezepturen mit unterschiedlicher Sulfatzugabe und wurde bei 13,5 bar für 4 h autoklaviert; T107 und T108 wurden Anhydrit, T109 und T110 wurden Porenbetonstaub und T111 bis T116 wurden ein hydrothermal behandeltes Kalk-Ton-Gemisch zugesetzt .....	80
Tabelle 36:	Phasenzusammensetzung und Tobermoritgehalt (Tob.) der Kleintests T151 - T160; Auflistung der kristallinen Phasen und deren Anteil an der Gesamtzusammensetzung; diese Serie basiert auf zementreichen Rezepturen mit unterschiedlicher Sulfatzugabe und wurde bei 12.0 bar für 1 h autoklaviert; .....	81

Tabelle 37: Proben für in situ-Messungen basierend auf zementreichen und Kalk:Zement 1:1  
Rezepturen, jeweils mit und ohne Sulfatzugabe .....83

## **12. Anhang**

# Bedienungsanleitung

zu IGF-Vorhaben Nr. 19464 BR / 1

Projekt: Autoklav XRD

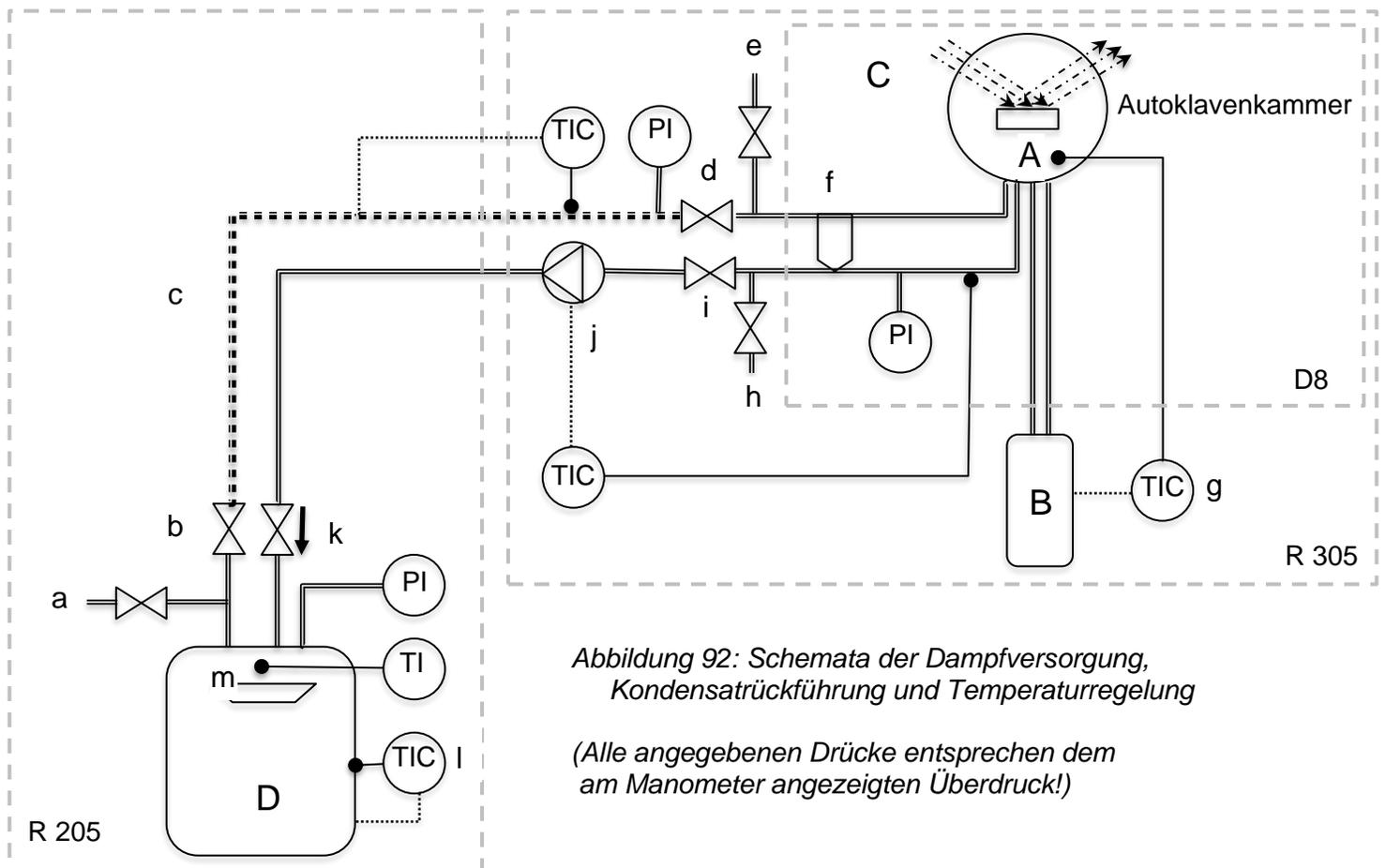
AP 3: Aufbau und Inbetriebnahme eines Messplatzes zur *in situ*-Röntgendiffraktometrie

Verfasser: Karsten Mesecke

zuletzt aktualisiert: 15.06.2020

## 1. Geräte:

- A Autoklavenkammer (AK) ..... Anton-Paar
- B Thermostat ..... Julabo Presto A30
- C Röntgendiffraktometer ..... Bruker D8 Discover
- D Autoklav ..... Zirbus HDA 30-20



Dampfversorgung und Kondensatrückführung:

- a Ablass oder Vakuum (R 205) ..... Kugelhahn
- b Dampf (R 205) ..... Kugelhahn
- c Heizband ..... Temperatur einstellbar 20 °C – 200 °C
- d Dampf (R 305) ..... Kugelhahn
- e Stickstoff oder Druckluft ..... Kugelhahn
- f Kondensatumleiter ..... Drosselung nicht Justierbar
- g Heizmantel der AK ..... Temperatur einstellbar 0 °C – 200 °C
- h Ablass (R 305) ..... Ventil
- i Kondensatrücklauf ..... Kugelhahn
- j Kondensatrückförpumppe ..... Schwingkolbenpumpe max. 135 °C
- k Rückschlagventil
- l Heizmantel vom Autoklaven ..... Temperatur einstellbar 20 °C – 250 °C
- m CO<sub>2</sub> Absorber ..... Edelstahlschale inkl. Deckel und Kalk

Zubehör:

- Probeschalen (2x flach, 3x tief)
- Füllkörper für tiefe Schalen
- Zahnartzspiegel
- Kondensatschutz aus Teflon
- Aufsatz für Spritzflasche
- Wasserbad
- Alu-blöcke

## 2. Vorbereitung

Einbau der Autoklavenkammer:

Montage und Einbau der Autoklavenkammer in das Röntgendiffraktometer sind in der Bedienungsanleitung von Anton Paar beschrieben. Die Montage der Leitungsanschlüsse lässt sich deutlich einfacher ohne Isolierung durchführen. Am Kondensatumleiter (f) können alle Leitungen abgetrennt werden, sodass ein kompletter Ausbau von der AK bis hierhin möglich ist. Mit einer entsprechend modifizierten Diffraktometer Konfiguration ist die Höhenverstellung der AK als Autoklave\_Z im DIFFRAC.COMMANDER eingebunden. Dieser Parameter kann von -3 mm bis 3 mm variiert werden. Die flachen Probeschalen erfordern im Normalfall 0,0 mm, die tiefen Probeschalen -1,5mm. Bei teilweiser Demontage bleibt die AK im D8 an der Seite liegen

und die Höhenverstellung mit dem Diffraktometer verbunden. Für eine komplette Demontage der AK muss das Diffraktometers D8 (C) ausgeschaltet und später die Konfiguration ausgetauscht werden.

Reinigung und Wartung der Autoklavenkammer:

Je nach Art der Verunreinigung haben sich zum Säubern der AK VE-Wasser, Ethanol, Seifenwasser sowie verdünnte Essigsäure bewährt. Mit Hilfe eines Spritzflaschenaufsatzes kann die Innenseite der Röntgenfenster oder die Kondensatleitung gespült werden. Tropfenbildung an der Kaptonfolie erfordert z.B. gelegentliches Spülen mit Ethanol, da sich hier organische Rückstände anlagern. Probleme beim Kondensatabfluss erfordern z.B. gründliches Spülen der Leitungen mit verdünnter Essigsäure und Ethanol.

Wartung der Autoklavenkammer:

Beryllium ist bei hydrothermalen Bedingungen sehr korrosionsempfindlich. Zwar ist die Innenseite durch eine Kaptonfolie geschützt, jedoch kann Kapton mit der Zeit verspröden und reißen sowie beim Kontakt mit alkalischem Probematerial hydrolysieren. Deswegen sollte die Innenseite vor jedem Versuchsdurchlauf mit Zahnarztspiegel und Taschenlampe kontrolliert werden. Nach ca. 10 Versuchsdurchläufen sollte die Kaptonfolie generell getauscht werden. Hierzu wird die Isolierung der AK entfernt und alle Schrauben schrittweise gelöst, die obersten zwei Schrauben werden jeweils mit dem Fensterrahmen abgenommen. Um die Berylliumfolie einfacher lösen zu können, ist ein Aufheizen auf ca. 80 °C hilfreich. Um Verunreinigungen an der Berylliumfolie zu entfernen (Giftig! Handschuhe tragen!) kann mit den genannten Reinigungsmitteln und wenn erforderlich mit sehr feinem Sandpapier (>1000) gearbeitet werden. Dabei sollte die Bildung giftiger Stäube vermeiden werden. Etwaige Korrosionsstellen sollten genau kontrolliert werden, Beryllium neigt zu Lochfraß. Vor dem Einsetzen der neuen Kaptonfolie sollte die Kontaktfläche zwischen den Folien staubfrei sein, nur so kann sie bei erhöhtem Druck direkt an der Berylliumfolie anliegen. Um Luftblasen zu vermeiden ist es auch hilfreich die Berylliumfolie mit z.B. Silikonöl zu benetzen, sodass die Kaptonfolie beim Einsetzen etwas an dieser festklebt. Der O-Ring sollte auch überprüft werden und sauber sein, etwaige Abnutzung auf Höhe der Schrauben ist bauartbedingt und hat keinen Einfluss auf die Dichtigkeit. Ein Austausch ist deutlich seltener erforderlich als bei der Kaptonfolie. Die beiden Folien werden zusammen eingesetzt und die Fensterrahmen mit den jeweils obersten Schrauben platziert. Die weiteren Schrauben werden von oben nach unten eingesetzt und parallel dazu auch schon etwas angezogen. Das Festziehen erfolgt in vielen kleinen Schritten.

#### Probenvorbereitung:

Die Bragg-Brentano Geometrie erfordert eine ebene Oberfläche, die sich beim Aufheizen nicht verformt oder bewegt. Die Festigkeit kann durch entsprechenden Zementgehalt in der Mischung gewährleistet werden oder durch formstabile und ggf. poröse Substrate. Auf diese wird nur eine geringe Probenmenge aufgetragen, sodass die Stabilität dann von der eigentlichen Probe unabhängig ist. Die tiefen Schalen werden zur Hälfte mit Füllkörpern bestückt und einem groben Papiertuch abgedeckt, dies erleichtert deren Reinigung, verringert die erforderliche Probenmenge und verbessert die Stabilität der Oberfläche. Unter der Probe eingeschlossene Luftblasen können diese beim Aufheizen anheben, die Füllkörper erlauben eine Zirkulation unter der Probe. Gemessen wird nur auf den vorderen 15 mm der Probeschale (zur Seite des Griffes) und es muss nur dieser Bereich befüllt werden. Insbesondere bei weicheren Proben ist es erforderlich vorher ein Teflonband straff um diesen Bereich zu wickeln. Beim Abnehmen werden so keine Partikel mit abgerissen und die Zusammensetzung der Probe bleibt unverändert.

Der Abguss der Mischung erfolgt direkt in die Probeschalen, diese werden in Küchenfolie eingewickelt. Die Oberfläche wird mit einem ebenen Alu-Block beschwert, etwas Pulver (z.B. Portlandit, Anhydrit) verhindert ein Ankleben. Zusätzliche Gewichte auf den Alu-Blöcken sind ggf. erforderlich. Bei Porebetonmischungen erfolgt dann das Temperieren im Wasserbad bei z.B. 70 °C für 6 h. Entsprechende Festigkeit kann schon nach einem Tag erreicht werden. Die vorm Austrocknen geschützten Proben können bis zu einigen Wochen aufbewahrt werden.

#### Wasserdampf:

Als Dampferzeuger ist der Autoklav (D) vorgesehen. Dieser ist über eine Dampf- und eine Kondensatrückführung mit der AK verbunden ist. Der Dampf muss während der in-situ Messung CO<sub>2</sub>-frei sein. Carbonatisierung von Ca(OH)<sub>2</sub> bildet Calcit an der Probenoberfläche und stört die zu untersuchende Phasenumwandlung. Autoklav (D) wird dazu mit ca. 5 L Reinstwasser befüllt und der CO<sub>2</sub> Absorber, eine Schale mit ca. 200g trockenem Kalk, auf einem Gestell so platziert, das nur Dampf mit dem Kalk in Kontakt kommt. Deswegen hat die Schale auch eine Abdeckung, um sie vor Kondensat zu schützen. Nach jedem Befüllvorgang oder einem längeren Stillstand sollte der Autoklav (D) evakuiert und auf 200°C Manteltemperatur (I) aufgeheizt werden, um alles CO<sub>2</sub> zu absorbieren. Bei jedem Versuchsdurchlauf verliert der Autoklav auch etwas Wasser. Mit abnehmendem Füllstand im Autoklaven steigt die für angestrebten Druck erforderliche Manteltemperatur (I). Ein Nachfüllen ist auch ohne Öffnen des Autoklaven (D) möglich, indem ca. 1 L Wasser über (a) eingesaugt wird.

### 3. Durchführung

Vorheizen der Dampfversorgung:

Autoklav (D) sollte nach der Vorbereitung oder einem vorherigen Versuch verschlossen sein und unter Vakuum stehen. Bei geschlossenem Dampf (R 205) (b) wird eine Manteltemperatur (I) von 130 °C eingestellt. Die Innentemperatur benötigt daraufhin ca. 2-3 Stunden um 120 °C zu erreichen. Das Heizband (c) wird auch auf 130 °C gestellt, erreicht diese aber innerhalb weniger Minuten. Dampf (R 305) (d) ist etwas undicht und deswegen sollte Dampf (R 205) (b) erst kurz vor dem Spülen mit Dampf geöffnet werden.

Einsetzen der Probe:

Die Berylliumfenster werden vor jedem Versuchsdurchlauf mit Zahnarztspiegel und Taschenlampe auf Verunreinigungen kontrolliert und dann kurz mit Seifenwasser gespült um spätere Tropfenbildung zu minimieren. Im Anschluss wird der Innenraum der AK noch mit etwas VE-Wasser gespült und der obere Bereich trockengewischt. Von oben herabhängende Wassertropfen könnten beim Einsetzen der Probe von dieser aufgesogen werden. Die Folienabdeckung der Probe wird entfernt, gegebenenfalls kann etwas Wasser zu den Füllkörpern in der Probeschale gegeben werden und diese wird in die AK eingesetzt. Der Kondensatschutz wird bis zum Anschlag darüber geschoben und der Deckel verschlossen (siehe Bedienungsanleitung Anton Paar). Das Drehen des Deckels wird deutlich erleichtert, indem auf den Dichtring etwas Graphit aufgetragen wird. Der Ablass (R 305) (h) bleibt geöffnet und es kann ca. 1 min mit Stickstoff (e) gespült werden.

Vorheizen und Spülen der AK mit Dampf:

Vorheizen bis 90 °C erfolgt mit dem Thermostaten (B), wobei der Ablass (R 305) (h) geöffnet bleibt. Spätestens zu diesem Zeitpunkt sollte auch die Röntgenröhre eingeschaltet werden. Die Messungen können gestartet werden, es ist kein Eingriff innerhalb des Diffraktometer D8 (C) mehr erforderlich. Vor dem Spülen der AK mit Dampf sollte mindestens eine Kontrollmessung durchgeführt werden. Anhand der Peakform lässt sich überprüfen ob die Oberfläche intakt und eben ist. Die Peaklage korreliert mit der Höhe und lässt sich über den Parameter Autoklave\_Z korrigieren. Das Verhältnis der Peakintensitäten gibt Aufschluss über die Oberflächenzusammensetzung und sollte innerhalb eines Erwartungsbereiches liegen. Repräsentativ für eine jeweilige Rezeptur sind nur Proben mit gleicher Oberflächenzusammensetzung.

Bei ca. 90°C wird der Dampf (R 305) (d) etwas geöffnet. Die Leitungen, der Kondensatumleiter (f) und die AK werden mit Dampf gespült, was sich mit einer kurzen Verzögerung durch einen plötzlichen Temperaturanstieg der AK bemerkbar macht. Das sich bildende Kondensat fließt über den Ablass (R 305) (h) ab. Dieser wird nach 10 min auf 2 Umdrehungen gedrosselt und nach weiteren 10 min ganz geschlossen. In der Regel verbleibt etwas Luft in der Rückleitung, die später durch kurzes Öffnen vom Ablass (R 305) (h) entfernt werden kann.

Beim Spülen der AK mit Dampf kann auch schon die Pumpe (j) eingeschaltet werden, wobei deren Temperatursensor ca. 90 °C misst. Die Parameter der Kondensatrückförpumpe (j) sind min. Temperatur, max. Temperatur und Laufzeit. Sobald die min. Temperatur unterschritten ist läuft die Pumpe für 0,2s. Übersteigt der daraus resultierende Temperaturanstieg nicht die max. Temperatur ist ein Neustart erforderlich. Min und max. Temperatur sollten sich deswegen nur um 1 K unterscheiden. Bei leerer Rücklaufleitung sollte 45/46 °C eingestellt werden, wenn im Autoklaven (D) zwischen zwei Durchläufen kein Unterdruck entsteht, ist die Rücklaufleitung voll und es sollten 80/81 °C eingestellt werden.

Aufdampfen und Hochheizen:

Mit dem Verschließen des Ablasses (R 305) (h) wird der Rücklauf (i) geöffnet und das Thermostat (B) auf 110 °C gestellt. Die Temperatur des Thermostaten (B) sollte beim Hochheizen ca. 6 K über der AK Temperatur liegen. Dies kann automatisch eingestellt werden, indem am Thermostaten (B) unter "Fühler justieren" 6 K zu der gemessenen AK Temperatur addiert werden und der Sollwert der Thermostat Temperaturregelung (g) über die AK Temperatur definiert wird.

Es befindet sich in der Regel noch etwas Luft in den Leitungen, die durch mehrmaliges sehr kurzes Öffnen des Ablasses (R 305) (h) entfernt werden muss. Die Luft behindert den Kondensatrücklauf und macht sich z.B. durch klappern der Pumpe bemerkbar. Es ist das Wechselspiel zwischen den Temperaturen in der AK und der Kondensatleitung zu beobachten. Diese reagieren auf kleinste Druckschwankungen und zeigen somit den Zustand des Systems. Wenn z.B. Dampf einströmt, sollte die Temperatur der AK zu Beginn recht zügig steigen. Kondensat bildet sich und die Temperatur der Leitung sinkt. Sammelt sich Kondensat in der AK behindert dies den Zustrom von Dampf und auch diese Temperatur sinkt, spätestens dann ist ein Ablassen erforderlich. Strömt dann plötzlich wieder Dampf in die AK, schnellt die Temperatur hoch, ansonsten kommt es aufgrund des Druckabfalls zu einer kurzen Abkühlung. Die Temperatur der Leitung sollte in jedem Fall steigen, da frischeres und wärmeres Kondensat nachströmt. Passiert dies ohne Abpumpen, fließt das Kondensat von alleine ab.

Bei zuverlässigem selbständigen Kondensatrücklauf (z.B. Abpumpen ohne klappern) kann der Dampf (R 305) (d) ganz geöffnet und die Manteltemperatur (I) alle 30 min um 20 K erhöht werden. Die Temperatur des Thermostaten (B) sollte ca. 6 K über der AK Temperatur liegen. Kurz vor Erreichen der Haltetemperatur bzw. des Haltedruckes muss der Kondensatrücklauf (i) gedrosselt werden um die Pumpe (j) vor Überhitzen zu schützen. Die Temperatur an der Pumpe sollte 90 °C nicht überschreiten. Während der gesamten Aufheizphase kann auch schon gemessen werden, um bei Oberflächenveränderungen den Versuch rechtzeitig abubrechen.

#### Haltezeit:

Das genaue Einstellen des Haltedruckes ist ggf. langsam und der Beginn der Haltezeit sollte mit entsprechender Toleranz ausgewählt werden. Die Temperatur des Thermostaten (B) wird auf einen festen Wert eingestellt und die Feinjustierung des angestrebten Druckes sollte über die Manteltemperatur (I) erfolgen. Die entsprechende Manteltemperatur (I) variiert mit dem Füllstand des Autoklaven (D).

#### Abkühlen:

Nach Ablauf der Haltezeit wird die Manteltemperatur (I) gedrosselt und das Heizband (c) ausgeschaltet. Die Temperatur der AK (ohne "Fühler justieren") wird als Sollwert für die Thermostat Temperaturregelung (g) definiert. Das System kühlt so langsam ohne abrupten Druckabfall ab. Es kann weiter gemessen werden, aber Kondensattropfen an der Kaptonfolie können die Qualität verschlechtern. Bei unter 160 °C können Dampf (R 205) (b) und Rücklauf (i) verschlossen werden. Dampf (R 205) (b) und Dampf (R 305) (d) sind bei hohen Temperaturen schwergängig und müssen vor dem Schließen erst etwas Abkühlen. Bei unter 1,0 bar kann über den Anschluss (e) mit Stickstoff oder Druckluft ein weiterer Druckabfall vermieden werden. Bei unter 100 °C kann der Ablass (R 305) (h) vorsichtig geöffnet werden, ein schneller Druckabfall kann zum Reißen der Kaptonfolie führen.

#### 4. Messung

Beispiel Experiment:

Soller (primär).....	Entfernt
Autoklave_Z .....	-1,5 mm (tiefe Schale)
Slitwidth.....	2,0 mm
Opening Degree .....	2,56°
Röntgenröhre .....	40 kV / 40 mA
Messmodus.....	Offset coupled Theta/Theta
Zeit pro Schritt.....	0,2 s
Schrittweite.....	0,01°
Offset .....	- 0,7°
2Theta (start).....	14,2°
Theta (start).....	6,4°
2Theta (Ende) .....	50,8°
Messdauer .....	ca. 13. min

Die gemessene Intensität nimmt durch das Berylliumfenster um 45% ab. Dies lässt sich durch Ausbau des primären Sollers bei minimalem Qualitätsverlust kompensieren. Dieser ist magnetisch befestigt und lässt sich durch seitliches Verschieben entfernen. Messungen werden mit DIFFRAC.SUITE gestartet bzw. es wird eine Jobliste erstellt.

Im Gegensatz zu normalen XRD Messungen gibt es Störfaktoren, die die Auswertbarkeit der Diffraktogramme reduzieren. Kondensattropfen können sich an der Innenseite der Fenster sammeln, den Untergrund anheben und die Peakintensitäten reduzieren. Kondensat auf der Probenoberfläche kann zu Auswaschungen und einer veränderten Phasenzusammensetzung führen. Bei angetrockneter Probe sind die Phasenumwandlungen verzögert. Bewegungen der Probe verschieben die Lage der Peaks und können ggf. reversibel sein. Kompletter Signalverlust kann durch Aufplatzen der Probe oder Füllen der AK mit Kondensat erfolgen. Bei einem kompletten Signalverlust muss auch eine Kontaminierung der Kaptonfolie mit Probenmaterial in Erwägung gezogen werden, und der Versuch sollte umgehend abgebrochen werden.

## 5. Ablaufprotokoll

Datum:

Probe: vom:

Rezeptur:

Haltezeit: bei:

Autoklav (D) befüllt/verschlossen:

Kaptonfolie zuletzt getauscht:

<i>Zeit/Erledigt</i>	<i>Dauer</i>	<i>Arbeitsschritt</i>	<i>Zeit/Erledigt</i>	<i>Dauer</i>	<i>Arbeitsschritt</i>
		Dampf/Kondensat zu			Autoklav (D) 170 °C
		Ablass offen			Heizband (c) 150 °C
		Berylliumfenster OK			Autoklav (D) 190 °C
		AK gespült			Heizband (c) 170 °C
		AK Oberseite trocken			Autoklav (D) 210 °C
		Autoklav (D) 130 °C			Heizband (c) 190 °C
		Heizband (c) 130 °C			Autoklav (D) 220 °C
		Probe eingesetzt			Rücklauf (i) drosseln
		Kondensatschutz			Aufheizautomatik aus
		AK Verschlossen			Thermostat (B) 198 °C
	1 min	N2 spülen			Pumpentemp. < 90 °C
		Thermostat (B) 90 °C			Druck eingestellt
		Kontrollmessung			Haltezeit beginn
		Thermostat (B) 99 °C			Haltezeit ende
		Dampf etwas auf			Autoklav (D) aus
		98 °C erreicht ?			Heizband (c) aus
		Ablass gedrosselt			Abkühlautomatik
		Pumpe an			Dampf (R 205) (b) zu
		Thermostat 110 °C			Rücklauf (i) zu
		Ablass zu			Thermostat (B) 30 °C
		Rücklauf auf			< 1,0 bar
		Aufheizautomatik			Dampf (R 305) (d) zu
		Luft entfernt ?			Druckluft oder Stickstoff
		Kondensatrücklauf ?			Ablass auf
		Dampf voll auf			AK geöffnet
		Autoklav (D) 150 °C			Probe entnommen