

Einfluß der Eigenschaften hydraulischer Bindemittel auf die Eigenschaften hydrothermal gehärteter Leichtbetone

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Stefan Deckers

aus Andernach

eingereicht beim Fachbereich 8
der Universität-Gesamthochschule Siegen

Siegen 2000

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen Januar 1995 bis März 1998 im Labor für Bau- und Werkstoffchemie der Universität-Gesamthochschule Siegen und im Forschungs- und Entwicklungszentrum der Fa. YTONG AG Schrobenhausen. Sie wäre ohne die Unterstützung und Hilfsbereitschaft vieler Menschen aus beiden Einrichtungen nicht denkbar gewesen. Mein Dank gilt Ihnen allen.

Ganz besonders herzlich möchte ich mich bei meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. D. Knöfel, bedanken. Über die Vergabe des interessanten Themas hinaus hat er mich in allen Dingen unterstützt und mir fachlich wie menschlich stets mit Rat und Tat zur Seite gestanden.

Herrn Dr.-Ing. K. G. Böttger danke ich für die ständige Gesprächsbereitschaft, die vielen wertvollen Tips und Tricks und denke gerne an die gemeinsamen Reisen nach Schrobenhausen zurück.

Für ihre Hilfe bei den praktischen Tätigkeiten im Labor für Bau- und Werkstoffchemie der Uni-GH Siegen danke ich Frau Ingrid Hommel, Frau Andrea Born und Frau Bärbel Dörr. Herrn Tilmann Stellbrink möchte ich danken für die gute Zusammenarbeit während der Herstellung und Charakterisierung der Laborklinker.

Den "Insassen des Doktorandenzimmers", Frau Anke Reinschmidt, Herr Jörg Lenz und Herr Karsten Exner spreche ich meinen kollegialen Dank für die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen und die ausgezeichnete Zusammenarbeit aus.

Die Fa. YTONG AG verdient meinen Dank für ihre finanzielle und apparative Unterstützung. Besonders bedanken möchte ich mich bei dem Leiter des Forschungs- und Entwicklungszentrums, Herrn Dr.-Ing. D. Hums für die Vergabe des Themas. Herrn Ing. K-F. Lippe spreche ich meinen Dank für die Betreuung meiner Arbeit und die stetige Bereitschaft zur Diskussion aus. Weiterhin danke ich Herrn Dipl.-Ing. H. Wurm für die interessanten Einblicke in den Bereich der Prozeßtechnik.

Besonders herzlich bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. S. Zürn, der zur gleichen Zeit wie ich im Forschungs- und Entwicklungszentrum der YTONG AG Schrobenhausen promoviert hat. Herr Dr. Zürn hat durch seine Anregungen und Tips wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen und mir in vielen Diskussionen immer wieder neue Wege aufgezeigt.

Herrn Dipl.-Min. G. Spicker gilt mein Dank für die Unterstützung bei den Untersuchungen im Labor und die ständige Gesprächsbereitschaft, wodurch so manche Untersuchung initiiert wurde. Herrn Dr. Peters danke ich für seine Hilfe bei der Röntgenfluoreszenzanalyse und Frau W. Lippe für ihre Mitarbeit bei den REM-Untersuchungen. Darüber hinaus möchte ich allen Mitarbeitern des chemischen Labors des Forschungs- und Entwicklungszentrums der Fa. YTONG AG für ihre Hilfsbereitschaft und Geduld danken.

Herrn H. Seitz sen. danke ich für seine Hilfe bei der Probenpräparation und die Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften. Besonders danke ich ihm jedoch für seine grundlegenden Lektionen in Bayerisch, ohne die mir ein Überleben in Schrobenhausen wohl kaum möglich gewesen wäre.

Der Fa. Readymix danke ich ebenso für die freundliche Unterstützung meiner Arbeit, wie die Bereitschaft zur kritischen Diskussion. Besonders nennen möchte ich Herrn Dr. E. Scholl, der durch seine große Sachkenntnis auf dem Gebiet der Zementchemie immer wieder neue Aspekte in die Diskussion gebracht hat.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Freunden, die mir besonders während der schriftlichen Bearbeitung der Dissertation zur Seite gestanden haben, allen voran Frau Beate Schneider und Frau Ursula Pilz.

Den größten Dank schulde ich jedoch zweifellos meinen Eltern. Ohne ihre finanzielle und menschliche Unterstützung wäre diese Arbeit niemals entstanden. Ich danke beiden ganz herzlich für ihre Geduld und den Glauben an mich.

INHALTSVERZEICHNIS

| | |
|--|-----------|
| 1 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG..... | 14 |
| 2 LITERATURÜBERSICHT | 16 |
| 2.1 ZEMENT..... | 16 |
| 2.1.1 Grundlagen und Begriffsdefinition | 16 |
| 2.1.2 Historische Entwicklung..... | 16 |
| 2.1.3 Herstellung und Zusammensetzung von Zementen | 18 |
| 2.1.4 Beurteilung der Eigenschaften von Zementen | 19 |
| 2.1.5 Faktoren, die die Eigenschaften von Portlandzementen beeinflussen | 22 |
| 2.1.6 Alkalien und SO ₃ im Zementklinker..... | 28 |
| 2.1.6.1 Na ₂ O im Zementklinker..... | 29 |
| 2.1.6.2 K ₂ O im Zementklinker | 30 |
| 2.1.6.3 SO ₃ im Zementklinker | 31 |
| 2.1.7 Hydratation von Portlandzementen..... | 32 |
| 2.2 PORENBETON..... | 34 |
| 2.2.1 Allgemeines | 34 |
| 2.2.2 Eine kurze Diskussion des Begriffs "Porenbeton" | 34 |
| 2.2.3 Historischer Abriß..... | 36 |
| 2.2.4 Grundlagen der hydrothermalen Erhärtung..... | 37 |
| 2.2.4.1 Das System SiO ₂ -H ₂ O | 37 |
| 2.2.4.2 Das System Ca(OH) ₂ -H ₂ O..... | 39 |
| 2.2.4.3 Das System CaO-SiO ₂ -H ₂ O..... | 41 |
| 2.2.4.4 Der 1.13 nm Tobermorit..... | 43 |
| 2.2.4.5 C-S-H(I)..... | 45 |
| 2.2.4.6 C-S-H(II)..... | 45 |
| 2.2.5 Einfluß von Fremdionen auf das System CaO-SiO ₂ -H ₂ O | 45 |
| 2.2.5.1 Einfluß des Aluminiums auf das System CaO-SiO ₂ -H ₂ O | 46 |
| 2.2.5.2 Einfluß des Kaliums auf das System CaO-SiO ₂ -H ₂ O..... | 47 |
| 2.2.6 Beurteilung der Eigenschaften von Porenbeton..... | 48 |
| 3 UNTERSUCHUNGSMETHODEN | 51 |
| 3.1 UNTERSUCHUNGEN AN KLINKERN UND ZEMENTEN..... | 51 |
| 3.1.1 Chemisch-analytische-Meßmethoden | 51 |
| 3.1.1.1 Atomabsorptionsspektroskopie | 51 |

| | |
|---|-----------|
| 3.1.1.2 Ionenchromatographie | 52 |
| 3.1.1.3 Freikalkbestimmung nach Franke..... | 53 |
| 3.1.1.4 Phasentrennung nach der Maleinsäure-Methode..... | 53 |
| 3.1.1.5 Bestimmung von wasserlöslichen Alkalien..... | 54 |
| 3.1.2 Physikalisch-analytische-Meßmethoden..... | 54 |
| 3.1.2.1 Röntgendiffraktometrie..... | 54 |
| 3.1.2.2 Röntgenfluoreszenzanalyse | 55 |
| 3.1.2.3 Phasenbestimmung mittels Bildanalyse..... | 56 |
| 3.1.2.4 Lasergranulometrie | 57 |
| 3.1.2.5 Bestimmung der spezifische Oberfläche nach Blaine | 58 |
| 3.2 UNTERSUCHUNGEN AN PORENBETON..... | 58 |
| 3.2.1 Physikalisch-analytische-Meßmethoden..... | 58 |
| 3.2.2.1 Röntgendiffraktometrie..... | 58 |
| 3.2.2.2 Röntgenfluoreszenzanalyse | 59 |
| 3.2.2.3 Bildanalyse..... | 60 |
| 3.2.2.4 Rasterelektronenmikroskopie..... | 62 |
| 3.2.2.5 Elektronenstrahlmikroanalyse | 63 |
| 3.2.2.6 Quecksilberdruckporosimetrie..... | 64 |
| 3.2.2.7 Wärmeentwicklung beim Ansteifen des Porenbetons | 65 |
| 3.2.2 Physikalisch-mechanische-Meßmethoden | 66 |
| 3.2.2.1 Druckfestigkeit | 66 |
| 3.2.2.2 Dynamischer Elastizitätsmodul | 67 |
| 3.2.2.3 Schwindung | 68 |
| 3.2.2.4 Rohdichte..... | 69 |
| 4 CHARAKTERISIERUNG DER AUSGANGSSTOFFE | 70 |
| 4.1 ROHSTOFFE ZUR HERSTELLUNG DER LABORKLINKER..... | 70 |
| 4.1.1 Kalksteinmehl | 70 |
| 4.1.2 Kaolin..... | 70 |
| 4.1.3 Quarzmehl..... | 71 |
| 4.1.4 Eisen-(III)-oxid | 71 |
| 4.1.5 Calciumsulfat-Dihydrat..... | 71 |
| 4.1.6 Kaliumcarbonat..... | 71 |
| 4.2 ROHSTOFFE ZUR HERSTELLUNG VON LABORZEMENTEN | 71 |
| 4.2.1 Calciumsulfat-Dihydrat..... | 72 |
| 4.2.2 Calciumsulfat-Halbhydrat..... | 72 |

| | |
|---|-----------|
| 4.2.3 Anhydrit | 72 |
| 4.2.4 Hüttensand | 72 |
| 4.2.5 Kalksteinmehl | 72 |
| 4.3.6 Kalkmergel..... | 72 |
| 4.3.7 Filterstäube..... | 73 |
| 4.3 ROHSTOFFE ZUR HERSTELLUNG VON PORENBETON..... | 74 |
| 4.3.1 Sandmehle..... | 74 |
| 4.3.1.1 SF 300..... | 74 |
| 4.3.1.2 Aufgemahlener Dorsilit | 75 |
| 4.3.2 Branntkalk..... | 75 |
| 4.3.3 Weißkalkhydrat..... | 76 |
| 4.3.4 Anhydrit | 76 |
| 4.3.5 Aluminiumpulver..... | 77 |
| 4.4.5 Ettringit | 77 |
| 4.4.6 Quarzglasmehl | 77 |
| 4.4.7 Tonerdezement..... | 78 |
| 4.3 BETRIEBSKLINKER | 78 |
| 4.4 BETRIEBSZEMENTE..... | 79 |
| 4.4.1 Externe Betriebszemente | 80 |
| 4.4.2 Porenbetonzemente | 80 |
| 5 PRAKTISCHE ARBEITEN..... | 82 |
| 5.1 HERSTELLUNG VON LABORKLINKERN | 82 |
| 5.1.1 Berechnung der Rohmehle..... | 83 |
| 5.1.2 Charakterisierung der Laborklinker | 86 |
| 5.1.2.6 Exemplarische Bestimmung der Phasengehalte mittels Malein- und/oder Salicylsäure | 92 |
| 5.2 HERSTELLUNG VON LABORZEMENTEN | 92 |
| 5.3 HERSTELLUNG VON PORENBETON | 93 |
| 5.3.1 Rezepturen | 94 |
| 5.3.1.1 Rezepturen für die Untersuchungen mit Laborzementen aus Laborklinkern..... | 94 |
| 5.3.1.2 Rezepturen für die Untersuchungen mit Laborzementen aus Betriebsklinkern und Betriebszementen..... | 94 |
| 5.3.1.3 Rezepturen für weitere Untersuchungen..... | 95 |
| 5.3.2 Durchführung der Gießungen | 95 |
| 5.3.2.1 Gießungen mit Laborzementen aus Laborklinkern..... | 95 |

| | |
|---|-----------|
| 5.3.2.2 Sonstige Gießungen | 96 |
| 5.3.3 Autoklavieren der Porenbetonproben | 96 |
| 5.3.4 Vorbereitung der Probekörper | 97 |
| 6 UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE | 99 |
| 6.1 UNTERSUCHUNGEN AN LABORZEMENTEN AUS LABORKLINKERN | 99 |
| 6.1.1 Porenbetonrohddichten | 99 |
| 6.1.2 A-Zahlen | 101 |
| 6.1.2.1 Abhängigkeit der A-Zahl vom Alitgehalt | 101 |
| 6.1.2.2 Abhängigkeit der A-Zahlen vom Aluminatgehalt mit Sulfatträgerzumahlung zum Zement | 102 |
| 6.1.2.3 Abhängigkeit der A-Zahlen vom Aluminatgehalt ohne Sulfatträgerzumahlung zum Zement | 102 |
| 6.1.2.4 Abhängigkeit der A-Zahlen von den Kühlbedingungen | 103 |
| 6.1.2.5 Abhängigkeit der A-Zahlen vom Kaliumoxidgehalt bei einem Sulfatisierungsgrad von 100 | 104 |
| 6.1.2.6 Abhängigkeit der A-Zahlen vom Kaliumoxidgehalt bei einem Sulfatisierungsgrad von 20 | 105 |
| 6.1.3 E-Zahlen | 106 |
| 6.1.3.1 Abhängigkeit der E-Zahlen vom Alitgehalt | 106 |
| 6.1.3.2 Abhängigkeit der E-Zahlen vom Aluminatgehalt mit Sulfatträgerzumahlung zum Zement | 107 |
| 6.1.3.3 Abhängigkeit der E-Zahlen vom Aluminatgehalt ohne Sulfatträgerzumahlung zum Zement | 108 |
| 6.1.3.4 Abhängigkeit der E-Zahlen von den Kühlbedingungen | 108 |
| 6.1.3.5 Abhängigkeit der E-Zahlen vom Kaliumoxidgehalt bei einem Sulfatisierungsgrad von 100 | 109 |
| 6.1.3.6 Abhängigkeit der E-Zahlen vom Kaliumoxidgehalt bei einem Sulfatisierungsgrad von 20 | 110 |
| 6.1.4 Schwindwerte | 110 |
| 6.1.4.1 Abhängigkeit der Schwindung vom Alitgehalt | 110 |
| 6.1.4.2 Abhängigkeit der Schwindung vom Aluminatgehalt mit Sulfatträgerzumahlung zum Zement | 111 |
| 6.1.4.3 Abhängigkeit der Schwindung vom Aluminatgehalt ohne Sulfatträgerzumahlung zum Zement | 112 |
| 6.1.4.4 Abhängigkeit der Schwindung von den Kühlbedingungen | 112 |
| 6.1.4.5 Abhängigkeit der Schwindung vom Kaliumoxidgehalt bei einem Sulfatisierungsgrad von 100 | 113 |

| | | |
|----------|--|-----|
| 6.1.4.6 | Abhängigkeit der Schwindung vom Kaliumoxidgehalt bei einem Sulfatisierungsgrad von 20 | 114 |
| 6.1.5 | Makroporositäten | 115 |
| 6.1.5.1 | Flächenanteile der Makroporen | 115 |
| 6.1.5.2 | Anzahl der Makroporen pro Flächeneinheit | 115 |
| 6.1.5.3 | Durchschnittlichen Fläche der Makroporen | 116 |
| 6.1.5.4 | Mittleren Radien der Makroporen | 117 |
| 6.1.5.5 | Rundheit der Makroporen..... | 118 |
| 6.1.5.6 | Optischer Vergleich der Porenbetonproben..... | 118 |
| 6.1.6 | Mikroporositäten..... | 120 |
| 6.1.6.1 | Gelporengehalte | 120 |
| 6.1.6.2 | Kapillarporengehalte | 121 |
| 6.1.6.3 | Luftporengehalte | 121 |
| 6.1.6.4 | Mittleren Porenradien | 122 |
| 6.1.6.5 | Abhängigkeit der mittleren Porenradien vom Alitgehalt | 123 |
| 6.1.6.6 | Abhängigkeit der mittleren Porenradien vom Aluminatgehalt mit Sulfatträgerzumahlung zum Zement | 124 |
| 6.1.6.7 | Abhängigkeit der mittleren Porenradien vom Aluminatgehalt ohne Sulfatträgerzumahlung zum Zement | 125 |
| 6.1.6.8 | Abhängigkeit der mittleren Porenradien von den Kühlbedingungen..... | 125 |
| 6.1.6.9 | Abhängigkeit der mittleren Porenradien vom K_2O -Gehalt bei einem Sulfatisierungsgrad von 100..... | 126 |
| 6.1.6.10 | Abhängigkeit der mittleren Porenradien vom K_2O -Gehalt bei einem Sulfatisierungsgrad von 20..... | 127 |
| 6.1.7 | Röntgenographische Phasenanalyse..... | 127 |
| 6.1.7.1 | Abhängigkeit der integralen Röntgenintensitäten vom Alitgehalt..... | 129 |
| 6.1.7.2 | Abhängigkeit der integralen Röntgenintensitäten vom Aluminatgehalt mit Sulfatträgerzumahlung zum Zement..... | 130 |
| 6.1.7.3 | Abhängigkeit der integralen Röntgenintensitäten vom Aluminatgehalt ohne Sulfatträgerzumahlung zum Zement..... | 131 |
| 6.1.7.4 | Abhängigkeit der integralen Röntgenintensitäten von den Kühlbedingungen | 132 |
| 6.1.7.5 | Abhängigkeit der integralen Röntgenintensitäten vom K_2O -Gehalt bei einem Sulfatisierungsgrad von 100 | 132 |
| 6.1.7.6 | Abhängigkeit der integralen Röntgenintensitäten vom K_2O -Gehalt bei einem Sulfatisierungsgrad von 20 | 133 |
| 6.1.8 | Rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen | 134 |

| | |
|--|-----|
| 6.1.8.1 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Proben ohne Kaliumoxidzusatz..... | 134 |
| 6.1.8.2 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Proben mit Kaliumoxidzusatz..... | 137 |
| 6.2 UNTERSUCHUNGEN MIT LABORZEMENTEN AUS BETRIEBSKLINKERN..... | 139 |
| 6.2.1 Hauptphasengehalte der Betriebsklinker..... | 140 |
| 6.2.2 Korrespondenz zwischen löslichem Kaliumoxid und Gesamtkaliumoxid..... | 141 |
| 6.2.3 Abhängigkeit der Porenbetoneigenschaften von der Zementzusammensetzung..... | 149 |
| 6.2.3.1 Porenbetonrohddichten..... | 149 |
| 6.2.3.2 A-Zahlen..... | 149 |
| 6.2.3.3 E-Zahlen..... | 154 |
| 6.2.3.4 Schwindwerte..... | 156 |
| 6.2.3.5 Mikroporositäten..... | 162 |
| 6.2.3.6 Röntgenographische Phasenanalyse..... | 165 |
| 6.2.3.7 Rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen..... | 166 |
| 6.3 UNTERSUCHUNGEN MIT BETRIEBSZEMENTEN..... | 167 |
| 6.3.1 Untersuchungen mit externen Betriebszementen..... | 167 |
| 6.3.1.1 Porenbetonrohddichten..... | 168 |
| 6.3.1.2 A-Zahlen..... | 168 |
| 6.3.1.3 E-Zahlen..... | 170 |
| 6.3.1.4 Schwindwerte..... | 170 |
| 6.3.1.5 Mikroporositäten..... | 171 |
| 6.3.1.6 Röntgenographische Phasenanalyse..... | 174 |
| 6.3.1.7 Rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen..... | 175 |
| 6.3.2 Untersuchungen mit Porenbetonzementen..... | 176 |
| 6.3.2.1 Porenbetonrohddichten..... | 176 |
| 6.3.2.2 A-Zahlen..... | 176 |
| 6.3.2.3 E-Zahlen..... | 179 |
| 6.3.2.4 Schwindwerte..... | 179 |
| 6.3.2.5 Mikroporositäten..... | 181 |
| 6.3.2.6 Röntgenographische Phasenanalyse..... | 182 |
| 6.3.2.7 Rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen..... | 184 |
| 6.4 UNTERSUCHUNGEN DER WECHSELWIRKUNGEN ZWISCHEN K_2O UND Al_2O_3 | 185 |
| 6.4.1 A-Zahlen..... | 186 |

| | |
|---|-----|
| 6.4.2 E-Zahlen..... | 187 |
| 6.4.3 Schwindwerte..... | 188 |
| 6.4.4 Mikroporositäten..... | 189 |
| 6.4.5 Röntgenographische Phasenanalyse..... | 189 |
| 6.4.6 Rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen | 190 |
| 6.4.7 Einbau von Kalium und Aluminium in den Tobermorit..... | 192 |
| 6.5 UNTERSUCHUNGEN MIT SPEZIALZEMENTEN | 193 |
| 6.5.1 Untersuchungen mit "glasigen Zusätzen" | 193 |
| 6.5.1.1 Porenbetonrohddichten..... | 194 |
| 6.5.1.2 A-Zahlen | 194 |
| 6.5.1.3 E-Zahlen | 195 |
| 6.5.1.4 Schwindwerte | 195 |
| 6.5.1.5 Mikroporositäten | 196 |
| 6.5.1.6 Röntgenographische Phasenanalyse | 198 |
| 6.5.1.7 Rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen | 199 |
| 6.5.2 Untersuchungen mit Kalksteinmehl und Kalkmergel..... | 199 |
| 6.5.2.1 A-Zahlen | 200 |
| 6.5.2.2 E-Zahlen | 201 |
| 6.4.2.3 Schwindwerte | 201 |
| 6.5.2.4 Mikroporositäten | 202 |
| 6.5.2.5 Röntgenographische Phasenanalyse | 202 |
| 6.5.3 Untersuchungen mit Tonerdezement | 203 |
| 6.5.3.1 Porenbetonrohddichten..... | 204 |
| 6.5.3.2 A-Zahlen | 204 |
| 6.5.3.3 E-Zahlen | 205 |
| 6.5.3.4 Schwindenwerte..... | 205 |
| 6.5.3.5 Mikroporositäten | 205 |
| 6.5.3.6 Röntgenographische Phasenanalyse | 205 |
| 6.5.3.7 Rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen | 205 |
| 6.5 UNTERSUCHUNGEN MIT UNTERSCHIEDLICHEN SANDFEINHEITEN..... | 206 |
| 6.5.1 Porenbetonrohddichten | 207 |
| 6.5.2 A-Zahlen | 207 |
| 6.5.3 E-Zahlen..... | 208 |
| 6.5.4 Schwindwerte..... | 208 |
| 6.5.5 Mikroporosität..... | 209 |

| | |
|---|------------|
| 6.5.6 Röntgenographische Phasenanalyse..... | 211 |
| 6.5.7 Rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen | 211 |
| 6.6 UNTERSUCHUNGEN MIT UNTERSCHIEDLICHEN SULFATTRÄGERN..... | 213 |
| 6.6.1 Untersuchungen mit Anhydrit..... | 213 |
| 6.6.1.1 Wärmeentwicklung..... | 213 |
| 6.6.1.2 Porenbetonrohddichten | 214 |
| 6.6.1.3 A-Zahlen | 214 |
| 6.6.1.4 E-Zahlen | 215 |
| 6.6.1.5 Schwindenwerte..... | 215 |
| 6.6.1.6 Makroporosität..... | 216 |
| 6.6.1.7 Mikroporosität | 217 |
| 6.6.1.8 Röntgenographische Phasenanalyse | 220 |
| 6.6.1.9 Rasterelektronenmikroskopie | 220 |
| 6.6.2 Untersuchungen mit Ettringit..... | 221 |
| 6.6.2.1 Wärmeentwicklung..... | 225 |
| 6.6.2.2 Porenbetonrohddichten | 226 |
| 6.6.2.3 A-Zahlen | 226 |
| 6.6.2.4 E-Zahlen | 227 |
| 6.6.2.5 Schwindwerte | 227 |
| 6.6.2.6 Makroporosität..... | 228 |
| 6.6.2.7 Mikroporosität | 229 |
| 6.6.2.8 Röntgenographische Phasenanalyse | 232 |
| 6.6.2.9 Rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen | 232 |
| 6.6.3 Untersuchungen mit unterschiedlichen Sulfatträgern im Zement..... | 234 |
| 6.7 UNTERSUCHUNGEN AN "GRAUEN FLECKEN" IM PORENBETON | 234 |
| 6.7.1 Alkalien und Sulfat | 235 |
| 6.7.2 Röntgenographische Phasenanalyse..... | 238 |
| 6.7.3 Rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchung | 238 |
| 7 ZUSAMMENFASSUNG..... | 240 |
| 7.1 EINFLUß DER ZEMENTHAUPTPHASENGEHALTE AUF DIE PORENBETON- EIGENSCHAFTEN | 241 |
| 7.1.1 Einfluß der Silikatphasen | 241 |
| 7.1.2 Einfluß der Aluminatphasen | 241 |
| 7.1.3 Einfluß des Kaliumoxids | 242 |
| 7.1.4 Einfluß des Sulfatisierungsgrades..... | 243 |

| | |
|---|------------|
| 7.1.5 Einfluß der Klinkerkühlung | 243 |
| 7.1.6 Einfluß der Sulfatträgerzumahlung | 243 |
| 7.2 DAS SYSTEM AL_2O_3/K_2O | 244 |
| 7.3 EINFLUß VON ZEMENTZUSÄTZEN | 245 |
| 7.4 EINFLUß DER ZEMENTFEINHEIT | 246 |
| 7.5 EINFLUß DES SANDES UND DER SANDFEINHEIT | 246 |
| 7.6 EINFLUß DES SULFATZUSATZES | 248 |
| 7.7 "GRAUE FLECKEN" IM PORENBETON | 249 |
| 7.8 ABSCHLIEßENDE BEMERKUNGEN | 250 |
| 8 LITERATURVERZEICHNIS | 251 |

Liste der Symbole und Abkürzungen

| | |
|-------------------|---|
| C | CaO |
| S | SiO ₂ |
| A | Al ₂ O ₃ |
| F | Fe ₂ O ₃ |
| H | H ₂ O |
| s | SO ₃ |
| | |
| C ₃ S | Tricalciumsilikat (mit Fremdionen Alit) |
| C ₂ S | Dicalciumsilikat (mit Fremdionen Belit) |
| C ₃ A | Tricalciumaluminat (Aluminat) |
| C ₄ AF | Tetracalciumaluminatferrat (Ferrat) |
| CA | Monocalciumaluminat |
| CA ₂ | Calciumdialuminat |
| C-S-H | Calcium-Silicat-Hydrat |
| | |
| W/M-Wert | Wasser/Mehl-Wert |
| SG | Sulfatisierungsgrad |
| Glv. | Glühverlust |
| n.b. | nicht bestimmt |
| n.b.b. | nicht bestimmbar |
| N.W.G. | Nachweisgrenze |
| RFA | Röntgenfluoreszenzanalyse |
| REM | Rasterelektronenmikroskopie |
| IC | Ionenchromatographie |
| AAS | Atomabsorptionsspektroskopie |
| Σ | Summe |

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Bei der Porenbetonproduktion kommen üblicherweise die Rohstoffe Sand, Branntkalk, Zement, Wasser und Aluminiumpulver zum Einsatz. Der Sand dient als SiO_2 -Lieferant, der Branntkalk als CaO -Quelle und der Zement liefert beides. Daneben bringt der Zement noch eine ganze Reihe von Begleitungen mit: Eisen, Magnesium, Kalium, Natrium, Sulfat und einige mehr.

Zemente sind komplexe Bindemittel. Sie können in einer ganzen Reihe von Parametern variieren. Zu nennen sind vor allem die chemische Zusammensetzung (Oxidgehalte), die Phasenbestände (Art, Menge und Ausbildung), die Mischkristalltypen der Klinkerphasen, die Modifikationen der Klinkerphasen und das Gefüge des Einzelkornes. Eine genaue Kenntnis dieser Einflußgrößen ist Voraussetzung für die Beurteilung der Eigenschaften eines Zementes.

Untersuchungen haben gezeigt, daß die mineralogische Zusammensetzung von Zementen und deren Eigenschaften einen Einfluß auf die Porenbetonproduktion und die Eigenschaften des Porenbetons haben können. So wurde die negative Auswirkung von Kaliumoxid auf Druckfestigkeit und Schwindung in diversen Schriften erwähnt. Ebenso ist aus der Produktion bekannt, daß z.B. die Feinheit des eingesetzten Zementes einen deutlichen Einfluß auf das Ansteifungsverhalten und die Wärmeentwicklung zeigt.

Die Einflußgrößen von Zementen sind aus der klassischen Betonchemie hinreichend bekannt. So ist die Anwesenheit größerer Mengen von Alkalien beispielsweise eine der Ursachen für die Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR), die zu Schadensbildern infolge von Treiberscheinungen führen kann. Höhere Feinheiten von Zementen bewirken ein schnelleres Erhärten des Zementsteines und liefern im allgemeinen höhere Festigkeiten insbesondere zu frühen Prüfterminen.

Klassische Betone lassen sich jedoch nicht mit Porenbetonprodukten vergleichen, da sie sich sowohl in der Art ihrer Herstellung als auch der Zusammensetzung deutlich voneinander unterscheiden. Aus diesem Grund lassen sich die Erkenntnisse der klassischen Betonchemie nicht unmittelbar auf die Porenbetonproduktion übertragen. Sie können jedoch Hinweise liefern.

Ziel dieser Arbeit war es, die Einflußgrößen von Zementen zu erkennen und deren Auswirkung auf die Porenbetonproduktion sowie die Eigenschaften der Porenbetonprodukte zu bestimmen. Aus den Erkenntnissen sollten konkrete Aussagen abgeleitet werden, die in der Praxis zur Steuerung von Produktion und Qualitätssicherung verwendet werden können. Darüber hinaus wurden Versuche unternommen, auftretende Probleme durch Einsatz geeigneter Zusätze zu minimieren.

2 Literaturübersicht

2.1 Zement

2.1.1 Grundlagen und Begriffsdefinition

Nach der DIN ENV 197-1 vom Dezember 1992 ist Zement ein hydraulisches Bindemittel, das heißt, ein anorganischer fein gemahlener Stoff, der, mit Wasser angemacht, Zementleim ergibt, welcher durch Hydratation erstarrt und zu Zementstein erhärtet und nach dem Erhärten auch unter Wasser fest und raumbeständig bleibt.

Die Gruppe der Zemente umfaßt eine Reihe von Bindemitteln, die in **Tabelle 1** zu sehen sind.

Tabelle 1: Gegenüberstellung neuer und alter Zementbezeichnungen

| Neue Bezeichnungen | | Alte Bezeichnungen | |
|--------------------------|------------------------------------|--------------------|-------------------------------|
| CEM I | Portlandzement | PZ | Portlandzement |
| CEM II/A-S CEM II/B-S | Portlandhüttenzement | EPZ | Eisenportlandzement |
| CEM II/A-P CEM II/B-P | Portlandpuzzolan- zement | TrZ | Traßzement |
| CEM II/A-V | Portlandflugasche- zement | FAZ | Flugaschezement |
| CEM II/A-T CEM II/B-T | Portlandölschiefer- zement | PÖZ | Portlandölschiefer- zement |
| CEM II/A-L | Portlandkalkstein- zement | PKZ | Portlandkalkstein- zement |
| CEM II/B-SV | Portlandflugasche- hüttenzement | FAHZ | Flugaschehütten- zement |
| CEM III/A CEM III/B | Hochofenzement | HOZ | Hochofenzement |

2.1.2 Historische Entwicklung

Die Wurzeln der Zemententwicklung reichen weit in die Vergangenheit. So verfügten bereits die Römer über ein betonartiges Mauerwerk aus Bruchsteinen mit gebranntem Kalk als Bindemittel, welches sie "Opus Caementitium" nannten. Ihre Baumeister hatten erkannt, daß bestimmte Zusatzstoffe, wie Ziegelmehle und vulkanische Tuffe (nach der italienischen Region

auch Puzzolane genannt), die Eigenschaften des erhärteten Materials deutlich verbessern können. Sie erzeugten auf diese Weise hydraulische Kalke, die höhere Festigkeiten und größere Dauerhaftigkeiten aufwiesen.

Erst viel später – im 18. und 19. Jahrhundert – stellten europäische Bindemittelforscher fest, daß die hydraulischen Eigenschaften eines Kalkes maßgeblich vom Tonanteil abhängen. So fanden der Franzose L. J. Vicat, dessen Name untrennbar mit dem Meßverfahren zur Bestimmung von Erstarrungszeiten verbunden ist, und der Deutsche J. F. John unabhängig voneinander, daß sich Mischungen aus Kalksteinmehl mit 25-30 M.-% Tonanteil bestens zur Herstellung von hydraulischem Kalk eignen. Die Grundlagen zur Herstellung unseres modernen Zementes waren damit gelegt. Was fehlte, war die zur Sinterung notwendige Temperatur von mindestens 1250°C.

Die Bezeichnung "Portlandzement" tauchte erstmals im ersten Viertel des 19. Jahrhundert auf. Der englische Maurer Aspdin brannte 1824 eine Mischung aus Kalk und Ton und erhielt so ein hydraulisches Bindemittel, welches er "Portlandzement" nannte. Der Name ist die Verbindung des römischen Begriffes "Caementum" – im Laufe der Jahrhunderte überliefert zu "Zement" – und dem Namen der englischen Halbinsel Portland. Dort wird ein Kalkstein abgebaut, dessen Farbe vergleichbar ist mit der des erhärteten Zementsteines.

Im Sinne der heute gültigen Definition handelte es sich dabei jedoch um einen hydraulischen Kalk – den sogenannten "Romankalk" – dem im Gegensatz zum Portlandzement die wichtige festigkeitsgebende Alit-Phase fehlt. Die Ursache hierfür liegt in der niedrigen Brenntemperatur. Im Gegensatz zum Portlandzement wird der hydraulische Kalk nur bis ca. 1100 °C und nicht bis zur Sinterung (über 1250°C) erhitzt.

In Deutschland wurde die Entwicklung des Portlandzementes maßgeblich von H. Bleibtreu (1824-1881) vorangetrieben. So ließ er auch die beiden ersten bestehenbleibenden Zementwerke in Züllchow bei Stettin (1855) und in Oberkassel bei Bonn (1858) errichten.

Seither entwickelte sich die Zementherstellung zu einem weltweit bedeutenden Industriezweig, dessen Bedeutung auch heute noch ständig zunimmt. **Tabelle 2** zeigt die Weltzementproduktion in Mio. t von 1995 bis 1998 (QUELLE: CEMBUREAU UND BDZ) und **Tabelle 3** die Zementproduktion der BRD in den Jahren 1995 bis 1998 (QUELLE: CEMBUREAU UND BDZ).

Tabelle 2: Weltzementproduktion 1995-1998

| Jahr | 1995 | 1996 | 1997 | 1998 |
|---------------|------|------|------|------|
| Mio. t Zement | 1423 | 1488 | 1537 | 1530 |

Tabelle 3: Zementproduktion der BRD 1995-1998

| Jahr | 1995 | 1996 | 1997 | 1998 |
|---------------|------|------|------|------|
| Mio. t Zement | 33.3 | 31.5 | 31.3 | 34.0 |

2.1.3 Herstellung und Zusammensetzung von Zementen

Der größte Anteil an der Gesamtproduktion von Zementen in Deutschland kommt dem Portlandzement zu, er betrug 1997 75% (QUELLE: CEMBUREAU UND BDZ). Als Portlandzement wird ein feingemahltes Pulver bestehend aus Klinkermehl und Sulfatträger bezeichnet. Der Portlandzementklinker wird durch Brennen eines Rohmehles aus gemahlenem Kalkstein, Ton, sowie Zusatzstoffe wie z.B. Quarz und Eisenoxid bei Brenntemperaturen von ca. 1450 °C hergestellt.

Im Verlauf des Brennprozesses entweichen zunächst physikalisch und chemisch gebundenes Wasser, wodurch sich die reaktionsfähigen Oxide CaO (C), SiO₂ (S), Al₂O₃ (A) und Fe₂O₃ (F) bilden. Diese reagieren dann miteinander unter Bildung der Hauptphasen C₃S (mit Fremdionen: Alit), C₂S (mit Fremdionen: Belit) C₃A (Tricalciumaluminat, abgekürzt: Aluminat) und C₂(A,F) (Tetracalciumaluminatferrat, abgekürzt: Ferrat). Die Zusammensetzung handelsüblicher Portlandzemente ist in **Tabelle 4** aufgeführt.:

Tabelle 4: Übliche Phasengehalte von Portlandzementen

| | Alit | Belit | Aluminat | Ferrat |
|------|-------|-------|----------|--------|
| M.-% | 50-75 | 5-20 | 5-15 | 5-15 |

Diese Phasen machen – neben den Sulfatträgern CaSO₄ (Calciumsulfat, Anhydrit), CaSO₄·2H₂O (Calciumsulfat-Dihydrat, Dihydrat) und β-CaSO₄·½H₂O (β-Halbhydrat) – den wesentlichen Anteil des Portlandzementes aus. Laut DIN ENV-1 197 dürfen jedoch auch Zuschlagstoffe wie z.B. Kalksteinmehl bis zu 5 M.-% vorhanden sein.

Neben den Portlandzementen haben sich eine Reihe weiterer Zemente bewährt, die durch Zusatz von Zuschlagstoffen zum Portlandzementklinker hergestellt werden können. Sie werden

unter dem Oberbegriff "Kompositzemente" zusammengefaßt. Die wichtigsten Kompositzemente sind der Portlandhüttenzement (früher: Eisenportlandzement) und der Hochofenzement. Beide enthalten gemahlene Portlandzementklinker, Hüttensand und Sulfatträger.

Hüttensand ist ein glasig erstarrter, latent hydraulischer Stoff, der bei der Eisenverhüttung aus Gangart, Koksasche und Zuschlägen entsteht. Laut DIN 1164 muß er mindestens zwei Drittel glasig erstarrte Schlacken (in M.-%) enthalten. Weiterhin muß Hüttensand zu mindestens zwei Dritteln aus CaO, MgO und SiO₂ bestehen. Der Rest enthält üblicherweise Al₂O₃ und geringe Mengen anderer Verbindungen.

Zur hydraulischen Erhärtung benötigt Hüttensand einen Anreger, welcher durch die Hydratation des Portlandzementklinkers in Form von basischem Calciumhydroxid zur Verfügung gestellt wird. Man spricht von der sogenannten "Klinkeranregung" (auch "Kalkanregung" genannt im Gegensatz zur "Sulfatanregung" beim Hüttensand-Gips-Zement).

Zemente mit Hüttensandzusatz zeigen im Vergleich zum Portlandzement deutlich unterschiedliche Eigenschaften. Sie erhärten langsamer als Portlandzemente, entwickeln aber auch eine niedrigere Hydratationswärme. Durch die Abwesenheit von C₃A eignet sich Hüttensand besonders zur Herstellung hochsulfatwiderstandsfähiger Zemente. Laut DIN 1164 gilt ein Zement dann als hochsulfatwiderstandsfähig, wenn er wenigstens 70 M.-% Hüttensand enthält.

2.1.4 Beurteilung der Eigenschaften von Zementen

Zur Beurteilung von Zementen ist die Betrachtung ihrer Eigenschaften von großer Bedeutung. Für die Verwendung ist es wichtig, die Einflüsse der verschiedenen Parameter zu kennen, um so optimale Zemente für die unterschiedlichsten Anwendungsgebiete herstellen zu können. Ebenso ist es von Bedeutung, die Eigenschaften von Zementen entsprechend ihrer Verwendung möglichst konstant zu gestalten.

Die wichtigsten Eigenschaften von Zementen und deren Prüfmethode sind in EN 196 geregelt. Diese sind:

- Wasseranspruch
- Erstarrungsverhalten
- Raumbeständigkeit

- Festigkeitsentwicklung.

Zemente benötigen zur Erhärtung Wasser. Dieses wird einerseits bei der Hydratation der Zementphasen gebraucht, andererseits aber auch zur Benetzung der Oberfläche der Zementpartikel und Gewährleistung einer guten Verarbeitbarkeit. Der Wasseranspruch ist also stets auch eine Funktion der Oberfläche des Zementes und somit seiner Feinheit.

Der theoretische Wasser/Zementwert (W/Z) eines typischen Portlandzementes liegt bei rund 0.40 (POWERS 1947). Liegt der Wert deutlich darunter, kann keine vollständige Hydratation stattfinden. Praktisch wird jedoch mehr Wasser benötigt, um die Suspension mit den Zuschlägen verarbeitbar zu gestalten. Das überschüssige Wasser legt sich als Gleitfilm zwischen die Zementpartikel.

Aus der Notwendigkeit erwächst jedoch eine Problematik. Je höher der W/Z-Wert, desto größer ist die Porosität des erhärteten Zementsteines. Das nicht zur Hydratation benötigte Wasser hinterläßt bei der Austrocknung Hohlräume – die Poren –, welche sich negativ auf die Eigenschaften des Zementsteines auswirken können. Vor allem die Kapillarporen ermöglichen ein verstärktes Eindringen von Wasser und Schadgasen in den Zementstein, was dessen Dauerhaftigkeit reduziert. Aber auch die Festigkeit und der Frost-Tauwechsel-Widerstand sinken.

Das Erstarrungsverhalten ist besonders für die Verarbeitungsphase (plastische Phase) von Bedeutung. Maßgeblich für das Erstarren von Portlandzementen sind:

- Der Calciumaluminatgehalt
- Die Kristallgrößen des Calciumaluminates
- Die Modifikation des Calciumaluminates
- Der Fremdionengehalt des Calciumaluminates
- Die Feinheit des Zementes
- Art und Menge des zugesetzten Sulfatträgers.

Darüber hinaus spielen natürlich zementunabhängige Größen wie Temperatur und Wasserzusatz eine wichtige Rolle.

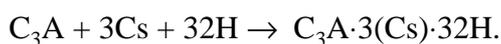
Die reaktivste Phase des Portlandzementes ist das Calciumaluminat. Unmittelbar nach der Wasserzugabe beginnt die Hydratation, welche in Gegenwart von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hexagonale Calciumaluminathydrate, wie z.B.:



liefert (KNÖFEL 1997).

Diese Reaktion ist jedoch mit einer derartig schnellen Gefügeausbildung verbunden, daß ein unverzögerter Zement nicht genügend lange verarbeitbar ist. Aus diesem Grund wird Portlandzementen ein Sulfatträger zugemahlen. Üblicherweise wird ein SO_3 -Gehalt zwischen 2 bis 3.5 M.-% im Zement angestrebt. Eingesetzt werden in der Praxis häufig Gemische aus Calciumsulfat (Anhydrit) und Calciumsulfat-Dihydrat (Dihydrat). Meist enthalten sie β -Calciumsulfat-Halbhydrat (β -Halbhydrat), welches durch Entwässerung des Dihydrates beim Mahlen in der Mühle entsteht.

Die Wirkungsweise des Sulfatträgers basiert auf der Blockierung der reaktiven Oberfläche des Calciumaluminates durch Ettringit. Durch die entstehenden Hydratationsprodukte und den im Portlandzement enthaltenen Sulfatträger entsteht eine übersättigte Lösung von Calciumhydroxid und Calciumsulfat. Im folgenden reagiert das gelöste Sulfat mit den Aluminat-Phasen und bildet auf deren Oberfläche eine Schicht feiner Ettringit-Kristalle (LOCHER 1973, LUDWIG 1975, LOCHER 1980):



Ettringit, Trisulfat, AFt

Hierdurch werden die Aluminat-Phasen zunächst vor weiterer Hydratation geschützt; es kommt jedoch noch nicht zu einer Verfestigung, da die Ettringit-Kristalle zu klein sind, um miteinander zu vernetzen.

Im Verlauf der Reaktion, die nach 10-15 Minuten beendet ist, sinkt der Sulfatgehalt der Lösung kontinuierlich. Nun folgt eine Ruheperiode von mehreren Stunden, während der keine chemischen Reaktionen stattfinden (Dormate Periode). Durch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen konnte jedoch bewiesen werden, daß eine Umkristallisation des Ettringits

stattfindet. Dadurch entstehen größere Kristalle, die in der Lage sind, ein festes Gefüge aufzubauen. Dieser Vorgang wird als Erstarren des Zementleimes bezeichnet.

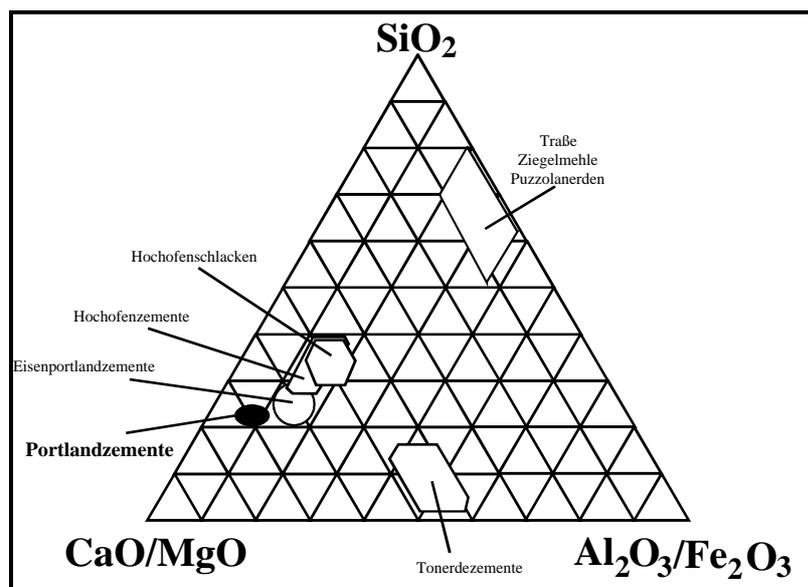
2.1.5 Faktoren, die die Eigenschaften von Portlandzementen beeinflussen

Die Eigenschaften eines Portlandzementes werden von unterschiedlichen Faktoren beeinflusst. Die wesentlichsten sind:

- Hauptphasengehalte (Alit, Belit, Aluminat, Ferrat)
- Modifikationen der Hauptphasen
- Kristallgröße der Hauptphasen
- Anteil an Fremdionen (Mg, K, Na, SO₃ u.a.)
- Feinheit und Korngrößenverteilung des Zementklinkers
- Art und Menge des zugemahlenden Sulfatträgers.

In der Praxis lassen sich diese Einflüsse nicht voneinander trennen. Sie überlagern sich.

Die Hauptphasengehalte, Modifikationen, Kristallgrößen und Fremdionengehalte werden maßgeblich durch die Zusammensetzung des Rohmehles, dessen Feinheit und die Brennbedingungen (Temperatur, Dauer und die Art Abkühlung) beeinflusst. Die Zusammensetzung des Rohmehles muß sich innerhalb bestimmter Grenzen eines Dreistoffsystems bewegen. Gut erkennbar wird dies anhand des in **Abbildung 1** dargestellten Ranking-Diagramms.



Der schwarze Kreis zeigt den Bereich der Zusammensetzung von Portlandzementen an. Deutlich zu sehen ist, daß Portlandzemente sehr viel Calciumoxid enthalten und im Vergleich dazu wenig Aluminiumoxid, Eisenoxid sowie Siliziumdioxid.

Abbildung 1: System $\text{CaO/MgO-Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Rankin Diagram)

Um die Zusammensetzung von Portlandzementen beschreiben zu können wurde eine Reihe von Formeln entwickelt.

Hydraulischer Modul (HM)

$$\text{HM} = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Der hydraulische Modul beschreibt letztlich das Verhältnis von Calciumoxid zu den Hydraulefaktoren Eisenoxid, Aluminiumoxid und Siliciumdioxid. Er liegt bei Portlandzementen zwischen 2.0 und 2.4. Ist er höher, so ist zuviel Calciumoxid vorhanden, und man kommt in den Bereich der Kalke, liegt er niedriger, so steht dem System zuwenig Calciumoxid zur Verfügung.

Ein noch besseres Maß für den optimalen Kalkgehalt von Portlandzementen liefert der Kalkstandard. Obwohl es davon insgesamt drei gibt, hat sich der nach Spohn, Woermann und Knöfel inzwischen durchgesetzt:

Kalkstandard III (bei weniger als 2 M.-% MgO)

$$\text{KSt III} = \frac{100 (\text{CaO} + 0.75\text{MgO})}{2.8 \text{SiO}_2 + 1.18 \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.65 \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Diese Formel gilt nur für einen Magnesiumoxidgehalt bis 2 M.-%. Für darüber liegende Werte ändert sich der Zähler in $100(\text{CaO}+1.5\text{MgO})$.

Der Kalkstandard trifft im Gegensatz zum hydraulischen Modul eine gewichtete Aussage über das Verhältnis von Calciumoxid zu Hydraulefaktoren. Ein Kalkstandard von 100 indiziert den höchsten Calciumoxid-Gehalt, der gerade noch durch die Hydraulefaktoren gebunden werden kann. Liegt der Kalkstandard darüber, ist mit einem verstärkten Auftreten von Freikalk zu rechnen. Liegt er deutlich darunter, steht dem System nicht genügend Calciumoxid zum "Aufkalken" des Belits zu Alit zur Verfügung. In der Praxis liegt der Kalkstandard zwischen 90 und 100.

Zur Betrachtung der Verhältnisse innerhalb der Hydraulefaktoren haben sich zwei wichtige Moduli bewährt: Silikat- und Tonerdemodul.

Silikatmodul

$$SM = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Der Silikatmodul zeigt das Verhältnis von Silicumdioxid zu den anderen beiden Hydraulefaktoren. Mit steigendem Silikatmodul nehmen die silikatischen Phasen zu und die aluminatischen ab, was sich positiv auf die Festigkeitsentwicklung auswirkt. Das Sinterverhalten verschlechtert sich jedoch, da die Aluminatphasen einen niedrigeren Schmelzpunkt aufweisen als die Silikatphasen. Der Silikatmodul liegt üblicherweise zwischen 1.8 und 3.9.

Tonerdemodul

$$TM = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Der Tonerdemodul spiegelt das Verhältnis zwischen Aluminiumoxid und Eisenoxid wieder. Er ist somit ein Maß für die Bildung von Calciumaluminat und Calciumaluminatferrat. Je höher der Tonerdemodul, desto mehr Calciumaluminat bildet sich und umgekehrt. Gleichzeitig steigt die Viskosität der Schmelze mit steigendem Tonerdemodul. Der Tonerdemodul bewegt sich zwischen 1.5 und 2.9.

Die Moduli sind ein Werkzeug zur Beurteilung der optimalen oxidischen Zusammensetzung eines Zementes. Über die darin enthaltenen Phasen machen sie jedoch keine Aussagen. Bei einer gegebenen oxidischen Zusammensetzung eines Zementes lassen sich die Phasengehalte unter Annahme bestimmter Voraussetzungen stöchiometrisch berechnen. Diese Voraussetzungen sind:

- Es werden nur die reinen Phasen C_3S , C_2S , C_3A und C_4AF betrachtet (kein Einbau von Fremdionen!)
- Es wird keine Mischkristallbildung berücksichtigt (C_4AF anstatt $\text{C}_2(\text{A}, \text{F})$!)

- Alle Phasen befinden sich im Gleichgewichtszustand (keine Berücksichtigung der schnellen Abkühlgeschwindigkeit!).

Bei genauerer Betrachtung ist festzustellen, daß diese Annahmen mit einigen Fehlern behaftet sind. Trotzdem lassen sich mit Hilfe dieser Annahme brauchbare Voraussagen für die Phasenzusammensetzung treffen. Man spricht in diesem Zusammenhang von dem sogenannten "potentiellen Phasengehalt". Im Gegensatz dazu wird der analytisch ermittelte Phasengehalt als "aktueller Phasengehalt" bezeichnet.

Zur besseren Handhabbarkeit des stöchiometrischen Berechnungsvorgangs hat BOGUE (1947) vier Formeln aufgestellt, mit deren Hilfe sich der potentielle Phasengehalt eines normalen Portlandzementklinkers aus der oxidischen Zusammensetzung berechnen läßt:

$$\begin{aligned} C_3S &= 4.0710 \cdot CaO - 7.6024 \cdot SiO_2 - 6.7187 \cdot Al_2O_3 - 1.4297 \cdot Fe_2O_3 \\ C_2S &= 2.8675 \cdot SiO_2 - 0.7544 \cdot C_3S \\ C_3A &= 2.6504 \cdot Al_2O_3 - 1.6920 \cdot Fe_2O_3 \\ C_4AF &= 3.0432 \cdot Fe_2O_3. \end{aligned}$$

Die hieraus berechneten potentiellen Phasengehalte weichen aus den genannten Gründen z.T. deutlich von den aktuellen ab. Durch den Einbau von Aluminium und Eisen in die silikatischen Phasen liegt der Grundmassegehalt (Aluminat und Ferrat) meist etwas niedriger. Der Alitgehalt ist hingegen für gewöhnlich höher als berechnet, da der Gleichgewichtszustand bei 1450 °C durch die rasche Abkühlgeschwindigkeit eingefroren wird.

Für die Eigenschaften eines Portlandzementes sind die Phasengehalte von großer Bedeutung. Maßgeblich für die Festigkeitsentwicklung sind die silikatischen Phasen Alit und β -Belit, wohingegen die aluminatischen Phasen nur wenig zur Festigkeit beitragen. Laut Untersuchungen von BOGUE (1955) zeigt der hydratisierte Alit im Vergleich zum hydratisierten β -Belit die größeren Festigkeiten zu frühen Prüfterminen, was sich zu sehr späten Prüfterminen umkehrt. Diese Untersuchungsergebnisse wurden 1995 von STARK ET AL. bestätigt. Obwohl es kaum zur Festigkeitsentwicklung beiträgt, kommt dem Tricalciumaluminat eine entscheidende Rolle beim Erstarren des Zementes zu (**siehe Kapitel 2.1.4**).

Die Reaktivität der Zementphasen ist abhängig von den Modifikationen bzw. dem Fremdioneneinbau. Vom C_2S sind beispielsweise fünf kristallographische Modifikationen bekannt,

welche in reiner Form nur in bestimmten Stabilitätsbereichen existieren (LEHMANN ET AL. 1969). Diese sind: γ -C₂S, β -C₂S (Mineralname: Larnit), α'_L -C₂S (Mineralname: Bredigit), α'_H -C₂S und α -C₂S. Laut LOCHER (1978) ist eine Abnahme der hydraulischen Eigenschaften von der α - über die α' - bis hin zur β -Modifikation feststellbar. Bei unzureichender Stabilisierung kann es bei der Abkühlung eines Portlandzementklinkers nach GILLE ET AL. (1965) sogar zur Bildung des hydraulisch inaktiven γ -C₂S kommen, welcher aufgrund seiner geringeren Dichte Sprengungen im Gefüge hervorruft. Es kommt zum sogenannten "Zerrieseln" des Klinkers. Zur Verbesserung der hydraulischen Eigenschaften werden daher in Portlandzementen stets gittergestörte β -Formen sowie in Belitzementen stabilisierte Hochtemperaturmodifikationen α - und α' -C₂S angestrebt.

Neben den Modifikationen sind auch die Kristallgrößen der Zementphasen für die Eigenschaften des Portlandzementes von Bedeutung. Die Kristallgrößen werden von unterschiedlichen Faktoren beeinflusst. Als wichtigste sind zu nennen:

- Feinheit des Rohmehles
- Brenndauer und -temperatur
- Viskosität der Schmelze während des Brennvorgangs
- Abkühlgeschwindigkeit.

Obwohl sich zahlreiche Autoren in der Vergangenheit mit dem Thema beschäftigten, konnte noch keine eindeutige Klärung des Themas erzielt werden. Sicher ist jedoch, daß die Kristallgrößen einen deutlichen Einfluß auf die Eigenschaften des Zementklinkers ausüben. So zeigen beispielsweise die Kristallgrößen des Alits einen wesentlichen Einfluß auf die Festigkeit des Zementsteines. Laut BUTT UND TIMASHEV (1962) werden bei Alit-Kristallgrößen von 35 bis 45 μm die höchsten Festigkeiten erreicht. Feinere und gröbere Kristalle bewirken einen Festigkeitsabfall. OKOROKOV ET AL. zeigten 1975, daß Alitgrößen von 70 bis 100 μm ein Maximum der Festigkeit des Zementsteines bei einem Alter von 90 Tagen bewirken.

Einen weiteren Einfluß auf die Eigenschaften des Zementes zeigen die Fremdionen. Auf diesen Punkt wird aufgrund seiner Bedeutung für diese Arbeit in **Kapitel 2.1.6** gesondert eingegangen.

Sehr wichtig für die Hydratation eines Zementes ist dessen Feinheit. Klinkerkörner weisen allenfalls eine geringe hydraulische Aktivität auf. Erst durch das Mahlen auf eine ausreichende Oberfläche werden die gewünschten Eigenschaften erzielt. Dabei ist festzustellen, daß die Reaktivität eines Zementes – und damit auch seine Festigkeitsentwicklung – mit steigender Oberfläche erheblich zunimmt. Die spezifischen Oberflächen handelsüblicher Zemente variieren zwischen ca. 3000 und 5000 cm²/g nach Blaine.

Die Korngrößenverteilung hängt laut LOCHER ET AL. (1973) und ROCK (1985) maßgeblich vom Mahlverfahren aber auch von der Klinkerbeschaffenheit ab. Für das Erhärtungsverhalten des Zementes ist nach WUHRER (1950) die Kornfraktion zwischen < 30 µm entscheidend. Bei gleicher Mahlfeinheit liefert eine enge Kornverteilung höhere 28-Tage Druckfestigkeiten (LOCHER 1973).

Als letzte Einflußgröße auf die Eigenschaften des Zementes ist der zugemahlene Sulfatträger zu nennen. Dies betrifft jedoch in erster Linie das Erstarrungsverhalten (**siehe Kapitel 2.1.4**). Die Einstellung eines optimalen Gehaltes an Sulfatträger im Zement hängt von verschiedenen Faktoren ab. Die wichtigsten Faktoren sind:

- C₃A-Gehalt
- Gehalt an Fremdionen (Na₂O, K₂O und SO₃)
- Feinheit.

In der Vergangenheit haben eine Reihe von Autoren versucht, den optimalen Sulfatgehalt eines Portlandzementes rechnerisch zu ermitteln. Dabei sind u.a. die folgenden Formeln entwickelt worden:

$$SO_3, \text{ opt.} = 0.0933 \cdot C_3A + 1.7105 \cdot Na_2O + 0.9406 \cdot K_2O + 1.228 \text{ [Haskell]}$$

$$SO_3, \text{ opt.} = 0.556 \cdot \bar{N} + 0,0017659 \cdot A_0 - 0.1072 \cdot Fe_2O_3 - 3.6004 \text{ [Ost/Lerch]}$$

$$SO_3, \text{ opt.} = 0.789 + 0,1149 \cdot C_3A + 1.872 \cdot \bar{N} \text{ [Jawed/Skalny]}$$

SO₃, opt. = optimaler Sulfatgehalt in M.-%

A₀ = spez. Oberfläche nach Blaine in cm²/g

C₃A = C₃A-Gehalt nach Bogue berechnet in M.-%

Na₂O, K₂O, Fe₂O₃ = Oxidgehalte aus der chem. Analyse in M.-%

\bar{N} = Natriumäquivalente in M.-%.

Der Begriff des "optimalen Gehaltes" bezieht sich in diesem Zusammenhang auf:

- normgerechtes Erstarren
- optimale $\beta_{D, 28}$
- zulässige $\Delta l/l$.

2.1.6 Alkalien und SO_3 im Zementklinker

Durch das Rohmehl werden unterschiedliche Mengen sogenannter "Fremdionen" in den Zementklinker eingebracht. Diese Fremdionen verändern die Eigenschaften des Klinkers und können daher in höheren Konzentrationen unerwünscht sein. Geringfügige Gehalte sind jedoch z.T. unerlässlich für das Zustandekommen eines qualitativ hochwertigen Zementes. Ein Beispiel dafür ist die Stabilisierung einer hydraulisch aktiven Modifikation des Belits (β -Belit) durch Einbau von Kaliumoxid. Geringe Konzentrationen erweisen sich hierbei als vorteilhaft, größere Mengen bei gleichzeitiger Abwesenheit von SO_3 behindern jedoch die Weiterreaktion des Belits zu Alit und sind daher von Nachteil.

Die Alkalien (Natrium und Kalium) stammen in erster Linie aus den im Rohmehl enthaltenen Tonmineralien und Feldspäten, wohingegen das SO_3 im wesentlichen durch die Brenngase eingetragen wird. Während die Alkalien bei dem früher zur Klinkerherstellung verwendeten Naßverfahren keine wesentliche Rolle spielten, da sie ausgewaschen wurden, stellen sie bei dem heute verbreiteten Trockenverfahren in vieler Hinsicht ein Problem dar. Alkalien (in Form ihrer Oxide oder Sulfate) sind in großen Mengen hinderlich beim Brennprozeß und können darüber hinaus sowohl die Phasenzusammensetzung als auch die Eigenschaften eines Zementes maßgeblich verändern.

In mitteleuropäischen Rohmehlen findet sich in erster Linie Kalium, weniger Natrium. Das Verhältnis Kaliumoxid zu Natriumoxid beträgt im Durchschnitt etwa 7:1, wodurch das Hauptaugenmerk auf Kalium zu richten ist. Die Natriumoxidgehalte deutscher Zemente bewegen sich in einem Bereich von etwa 0.1 bis 0.2 M.-%. Die Kaliumoxidgehalte variieren zwischen ca. 0.3 bis 1.8 M.-%. Es ist üblich, die Summe von Natriumoxid und Kaliumoxid in Form der sogenannten Na_2O -Äquivalente anzugeben. Diese berechnen sich nach

$$\bar{N} = \text{Na}_2\text{O} + 0.658 \cdot \text{K}_2\text{O}$$

$$\bar{N} = \text{Na}_2\text{O}\text{-Äquivalente [M.-%]}$$

$$\text{Na}_2\text{O} = \text{Masse Na}_2\text{O [M.-%]}$$

$$\text{K}_2\text{O} = \text{Masse K}_2\text{O [M.-%]}.$$

Über den Einfluß von Alkalien und SO_3 auf die Zusammensetzung des Portlandzementklinkers und die Eigenschaften des Portlandzementes wurden eine Vielzahl von Untersuchungen durchgeführt (SUZUKAWA 1956A, 1956B UND 1956C, KNÖFEL 1971, JAWED UND SKALNY 1977, OSBAECK 1979, OSBAECK 1980, ODLER UND WONNEMANN 1983A, ODLER UND WONNEMANN 1983B, STRUNGE ET AL. 1985A UND 1985B UND STRUNGE 1986).

Eine der wesentlichsten Erkenntnisse ist, daß Alkalien und SO_3 immer gemeinsam zu betrachten sind, nie getrennt voneinander. Dies ist darauf zurückführbar, daß Alkalien in Gegenwart von SO_3 in Form der entsprechenden Sulfate gebunden werden. Ist nur wenig SO_3 zugegen, so werden die Alkalioxide in die Klinkerphasen eingebaut.

Ebenso wurde klar, daß Alkalien sowohl in die Klinkerphasen eingebaut werden (und damit deren Eigenschaften verändern), als auch die Viskosität der Schmelze beim Brennprozeß beeinflussen. Auch letzteres führt zu einer Veränderung der Eigenschaften des Portlandzementes, da hieraus unterschiedliche Keimbildungs- und Keimwachstumsgeschwindigkeiten und damit andere Kristallgrößen resultieren.

2.1.6.1 Na_2O im Zementklinker

Die Aufnahme von Na_2O bewirkt eine Verringerung der Viskosität der Schmelze, was sich bei Anwesenheit von SO_3 (Sulfatisierung des Na_2O) nach BUTT UND TIMASHEV (1975) noch verstärkt. Daraus resultiert eine geringe Keimbildungshäufigkeit und eine hohe Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle, es entstehen große, idiomorphe Alitkristalle.

Natriumoxid wird in Abwesenheit von SO_3 laut SUZUKAWA (1956A) bevorzugt in das Tricalciumaluminat eingebaut. Hierdurch verändert sich die Morphologie der Kristalle: Mit steigendem Na_2O -Gehalt wandelt sich das üblicherweise im Portlandzement vorliegende kubische Aluminaten und es kommt zur Ausbildung idiomorpher, leistenförmiger Alkalialuminate.

Von den silikatischen Phasen vermag der Belit laut STRUNGE ET AL. (1985B) erheblich mehr Na_2O zu binden als der Alit. Dadurch kommt es zu einer deutlichen Abnahme des Alitgehaltes bei gleichzeitiger Zunahme des Belitgehaltes. Bestimmte Belit-Modifikationen, wie der α -Belit, werden durch größere Mengen Na_2O stabilisiert und weisen dann bessere hydraulische Eigenschaften auf als der β -Belit (SUZUKI 1969, ONO 1969).

ODLER UND WONNEMANN (1983A) beschrieben ein verzögertes Erstarren von Portlandzementen infolge steigender Na_2O -Gehalte. Dem widersprachen STRUNGE ET AL. (1985B), indem sie stets und somit unabhängig vom SO_3 -Gehalt eine Beschleunigung des Erstarrungsvorganges feststellten.

KNÖFEL fand 1971, daß Na_2O -Gehalte größer 1.2 M.-% die Druckfestigkeiten des Zementsteines deutlich mindern. OSBAECK bestätigte dies 1979 und ergänzte, daß die Festigkeiten sowohl zu frühen als auch späten Prüfterminen niedriger sind. LOCHER zeigte 1973, daß die Beeinträchtigung der Festigkeitsentwicklung unabhängig von der Alkalibindung ist. Laut STRUNGE ET AL. (1990) werden die Festigkeiten durch steigende Na_2O -Gehalte zu frühen Prüfterminen erhöht, zu späten Prüfterminen jedoch gesenkt, was durch einen optimalen Sulfatisierungsgrad und/oder Veränderungen der chemischen Zusammensetzung des Zementes teilweise oder ganz ausgeglichen werden kann.

2.1.6.2 K_2O im Zementklinker

Unsulfatisiertes K_2O erhöht nach STRUNGE ET AL. (1985B) im Gegensatz zum Na_2O die Viskosität der Zementschmelze und verzögert dadurch die Alitbildung. Die Keimbildungshäufigkeit ist in diesem Fall hoch und die Wachstumsgeschwindigkeit gering, so daß relativ feine Alitkristalle entstehen. Durch eine Sulfatisierung des K_2O wird die Viskosität der Schmelze wiederum verringert. Der SiO_2 -Anteil in der Schmelze steigt, was bei der Kühlung eine Ausscheidung von Belit hervorgerufen: Der Alitgehalt sinkt, während Belit- und Freikalkgehalt steigen.

Kaliumoxid wird bei Abwesenheit von SO_3 laut SUZUKAWA (1956B) und STRUNGE ET AL. (1985B) bevorzugt in die Belitphase eingebaut. Durch eine Stabilisierung der Kristallstruktur oder Veränderungen der Viskosität der Zementschmelze nimmt der quantitative Phasengehalt an Belit zu, was mit einer korrespondierenden Erhöhung des Freikalkgehaltes sowie einer Abnahme des Alitgehaltes im Klinker einhergeht. Dieser Effekt ist beim Kaliumoxid jedoch nicht so stark ausgeprägt wie beim Natriumoxid.

Der Einbau von Kaliumoxid in die Aluminatphase ist laut SUZUKAWA (1956B), SKALNY (1977) und STRUNGE ET AL. (1985B) ebenfalls möglich. Das dabei gebildete KC_8A_3 ist jedoch im Portlandzement instabiler als das entsprechende NC_8A_3 .

Die Hydratation des K_2O -dotierten Aluminates ist laut ODLER UND WONNEMANN (1983A) im Vergleich zur reinen Phase beschleunigt. Dies konnten STRUNGE ET AL. (1985B) nur teilweise bestätigen. Sie fanden in Abhängigkeit vom Sulfatisierungsgrad und der chemischen Zusammensetzung des Zementes eine beschleunigende oder verzögernde Wirkung.

KNÖFEL zeigte 1971 daß K_2O -Gehalte über 1.5 M.-% die Druckfestigkeiten des Zementsteines zu späten Prüfterminen deutlich mindern. Laut LOCHER (1973A) erhöht ein steigender Gehalt an Kaliumoxid die Festigkeit des Zementsteines nach 7 Tagen, danach fällt sie jedoch ab.

Dieser Sachverhalt wurde durch OSBAECK (1979) für die frühen Festigkeiten bestätigt. 1985 zeigten STRUNGE ET AL. (1985B), daß ebenso wie beim Natriumoxid die Festigkeiten zu frühen Prüfterminen erhöht und zu späten gesenkt werden. Dies kann durch einen optimalen Sulfatisierungsgrad und/oder Veränderungen der chemischen Zusammensetzung des Zementes teilweise oder ganz ausgeglichen werden.

2.1.6.3 SO_3 im Zementklinker

Sind Alkalien im Zementklinker zugegen, so wird das SO_3 bevorzugt als Alkalisulfat gebunden. Ein eventuell vorhandener Überschuß wird von den Klinkerphasen aufgenommen. Als Maß für die Alkalibindung durch SO_3 wurde der sogenannte "Sulfatisierungsgrad" eingeführt, welcher sich nach der folgenden Formel berechnen läßt:

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

SG = Sulfatisierungsgrad.

Der Sulfatisierungsgrad gilt unter der Voraussetzung, daß vorhandenes SO_3 zunächst von den Alkalien gebunden wird, bevor diese in die Klinkerphasen eingebaut werden. Bei einem Sulfatisierungsgrad von 100 liegen SO_3 und Alkalien im äquimolaren Verhältnis vor, darüber ist mehr SO_3 als Alkalien vorhanden, darunter mehr Alkalien als SO_3 .

KNÖFEL UND SPOHN beobachteten 1969 mit steigendem SO_3 -Gehalt bei Abwesenheit von Alkalien eine deutliche Abnahme des Alitgehaltes bei gleichzeitiger Zunahme des Belitgehaltes, wohingegen Aluminat- und Ferratgehalt unverändert blieben. Diese Beobachtung wurde 1985 durch STRUNGE ET AL. (1985A) bestätigt. Laut ihrer Untersuchungen wird SO_3 bei Abwesenheit von Alkalien bevorzugt in die Grundmasse (Aluminat und Ferrat) eingebaut. Ein Einbau in silikatische Phasen ist ebenso möglich, wobei Belit wesentlich größere Mengen aufnehmen kann als Alit. Gleichzeitig nimmt die Kristallgröße des Alits stark zu, was durch eine Verringerung der Viskosität der Schmelzphase während des Brennprozesses erklärt wird.

Das Erstarren von Zementen wird laut STRUNGE ET AL. (1985A) mit steigendem SO_3 -Gehalt beschleunigt. Nach RICHARTZ (1986) zeigen Zemente aus Klinkern mit bis zu 3.0 M.-% SO_3 im Vergleich zu SO_3 -freien Klinkern leicht erhöhte Festigkeiten zu frühen Prüfeterminen, während die Festigkeiten nach 28 Tagen in etwa gleich waren. STRUNGE ET AL. stellen fest, daß die Festigkeiten mit steigendem SO_3 -Gehalt abnehmen (STRUNGE ET AL. 1985A).

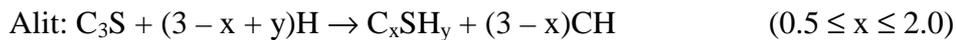
2.1.7 Hydratation von Portlandzementen

Die Hydratation des Portlandzementes war in der Vergangenheit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen (BOGUE 1955, KONDO UND UEDA 1968, LOCHER 1973, LUDWIG 1975, LOCHER ET AL. 1976, TAYLOR 1986, LOCHER ET AL. 1980, SKALNY ET AL. 1980, BENSTEDT 1991, CHEN UND ODLER 1992, STARK ET AL. 1995).

Laut LOCHER, RICHARTZ UND SPRUNG (1976) bildet sich sofort nach der Zugabe von Wasser Trisulfat und Calciumhydroxid, was sowohl auf die schnelle Hydratation von silikatischer wie aluminatischer Phase schließen läßt.

Laut WIEKER 1998 bilden sich aus den silikatischen Phasen (maßgeblich Alit) zunächst Monosilikat-Anionen. Diese kondensieren, so daß nach einem Tag mit der Molybdat-Methode und im ^{29}Si -MAS-NMR Spektrum fast ausschließlich Disilikat-Anionen nachweisbar sind. Im weiteren Verlauf der Hydratation kondensieren diese teilweise zu Polysilikat-Anionen. Eine oftmals in der Literatur attestierte Verwandtschaft zu dem während der Härtung von Porenbeton gebildeten Tobermorit ist nicht gegeben, da das $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Angebot zur Ausbildung hochmolekulare Polysilikate oder Doppelketten nicht ausreicht. Allerdings können auch bei der Zementhydratation unter gleichzeitiger Wärmebehandlung ($T > 100^\circ\text{C}$) Tobermorite gebildet werden (TAYLOR 1980).

Die allgemeine Hydratationsgleichung der silikatischen Phasen lautet (KNÖFEL 1997):



Das Ca/Si-Verhältnis innerhalb der C-S-H Phasen ist also variabel und u.a. abhängig von der Wasserzugabe. Bei $x = 0.5$ bis 1.5 und $y = 0.5$ bis 2.5 liegen C-S-H (I)-Phasen vor, bei $x = 1.5$ bis 2.0 und $y = 1.0$ bis 4.0 C-S-H (II)-Phasen.

Die Hydratation des C_3S verläuft in fünf Perioden, die nach KONDO UND UEDA (1968) wie folgt eingeteilt werden:

- I Induktionsperiode: chemisch gesteuerter rascher Vorgang, der unmittelbar nach der Wasserzugabe abläuft. Dabei gehen erste Ionen in Lösung, und es kommt zur Einstellung des basischen pH-Wertes.
- II Dormate Periode: durch Keimbildungsgeschwindigkeit gesteuerter langsamer Vorgang. Weitere Ionen gehen in Lösung. Im Verlaufe der dormaten Periode setzt das Erstarren des Zementleimes ein.
- III Akzelerations- (oder Beschleunigte-) Periode: chemisch gesteuerter rascher Vorgang. Im Verlaufe der Akzelerationsperiode kommt es zur Bildung von C-S-H-Phasen. Die Erhärtung setzt ein.
- IV Retardations- (oder Maximale-) Periode: chemisch- und diffusionsgesteuerter langsamer Vorgang. Die Bildung der C-S-H Phasen wird fortgesetzt. Das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit wird überschritten, was in einer Abnahme derselben resultiert. Diese Periode bestimmt die Festigkeit des Zementsteines zu frühen Prüfterminen.
- V Final- (oder Auslaufende-) Periode: diffusionskontrollierte langsame Reaktion. Die Geschwindigkeit der C-S-H Phasen-Bildung nimmt beständig ab. Diese Periode bestimmt die Festigkeit des Zementsteines zu späten Prüfterminen.

Dieser Verlauf läßt sich sehr gut in einem Kalorimeter über die gemessene Wärmeentwicklung nachvollziehen. Unmittelbar nach der Zugabe von Wasser ist eine rasche Wärmentwicklung festzustellen, die dann jedoch ebenso rasch wieder abklingt. Während der folgenden "Dormaten Periode" bleibt die Temperatur konstant und steigt dann wieder bis zum Maximum der "Retardationsperiode" an, um schließlich immer flacher verlaufend abzuklingen.

β -C₂S reagiert deutlich langsamer als C₃S. Während C₃S maßgeblich für die Festigkeit zu frühen Prüfterminen verantwortlich ist (2 und 7 Tage Festigkeit), liefert β -C₂S erst nach 28 Tagen einen merklichen Beitrag zur Festigkeit.

Die aluminatischen Phasen reagieren wie in **Kapitel 2.1.4** beschrieben mit dem zugemahlten Sulfatträger (Gips, Anhydrit). Prinzipiell verläuft die Hydratation des C₄AF in Gegenwart von SO₃ ähnlich zu der des C₃A, jedoch deutlich langsamer (STARK ET AL. 1995). Die gebildeten Phasen sind in beiden Fällen vom SO₃-Angebot abhängig. Ist sehr wenig SO₃ (weniger als das stöchiometrische Äquivalent zur Monosulfatbildung) zugegen, so entstehen zunächst die Phasen C₄AH₁₃ und C₂AH₈, die sich dann in das stabile C₃AH₆ umwandeln. Bei SO₃-Konzentrationen zwischen 0.296 bis 0.889 g SO₃/g C₃A bildet sich Monosulfat. Da im Portlandzement stets höhere SO₃-Konzentrationen vorliegen, entsteht zunächst Trisulfat (Ettringit, AF_t), welches maßgeblich für das Erstarren des Zementes verantwortlich ist. Im Verlaufe der folgenden Tage wandelt sich das Trisulfat in Monosulfat (AF_m) um.

Wesentliche Beiträge zur Festigkeit des Zementsteines liefern weder C₃A noch C₄AF. Laut STARK ET AL. (1995) liefern Mischungen mit hohen Gipszusätzen infolge der Trisulfatbildung höhere Festigkeiten als solche mit geringen Gipszusätzen. Das C₄AF ergab auch nach 28 Tagen Hydratationszeit keine meßbaren Druckfestigkeiten.

2.2 Porenbeton

2.2.1 Allgemeines

Porenbeton ist ein Leichtbeton der aus kieselsäurehaltigen Rohstoffen (Sand und Flugaschen), Branntkalk, Zement, Aluminiumpulver, Wasser und Additiven unter hydrothermalen Bedingungen hergestellt wird. Früher wurde die Bezeichnung "Gasbeton" verwendet, die jedoch aus Marketingüberlegungen in Porenbeton geändert wurde.

2.2.2 Eine kurze Diskussion des Begriffs "Porenbeton"

Der Begriff Porenbeton ist im eigentlichen Wortsinn irreführend. Unter Beton versteht man laut DIN 1045 ein Gemisch aus Zement, Zuschlag größer 4 mm, Wasser und gegebenenfalls Additiven. Beton erhärtet üblicherweise bei Raumtemperatur, seltener wird er wärmebehandelt. Porenbeton enthält im Gegensatz zu Beton als Hauptbindemittelkomponente Kalk und

Zement, der Zuschlag wird in Form von Sandmehl eingebracht. Im Unterschied zum Beton dient der Zuschlag gleichzeitig als SiO_2 -Lieferant für die Ausbildung festigkeitsgebender Phasen. Dazu muß Porenbeton bei Temperaturen von ca. 170°C bis 190°C unter Satttdampf im Autoklaven gehärtet werden. Dies kommt bei dem englischsprachigen Begriff "Autoclaved Aerated Concret (AAC)" deutlicher zum Ausdruck.

Auch die Phasenzusammensetzungen von erhärtetem Beton und Porenbeton unterscheiden sich deutlich voneinander. Im Beton sind die Zuschlagkörner in eine Matrix aus Zementstein eingebettet, welche durch die Hydratation des Zementes entstanden ist. Sie besteht aus weitestgehend amorphen C-S-H Phasen, wie z.B. Afwillit. Die Hohlräume (Poren) sind mit Porenlösung gefüllt, die im wesentlichen aus Wasser, Calciumhydroxid und Alkalihydroxiden besteht. Aus diesem Grund bewegt sich der pH-Wert eines jungen Betons zwischen 12.6 und 13.0, was für den Korrosionsschutz der Bewehrung von großer Bedeutung ist.

Im Porenbeton liegen ebenfalls C-S-H Phasen vor. Diese sind jedoch nicht primär durch die Hydratation des Zementes entstanden, sondern infolge der Reaktion von Calciumoxid mit Siliciumdioxid im Autoklaven. Die wichtigste C-S-H Phase im Porenbeton ist der 1.13 nm Tobermorit. Dabei handelt es sich um eine metastabile kristalline Phase, die im Temperaturbereich zwischen 170°C und 200°C gebildet wird. Daneben existieren noch semikristalline C-S-H Phasen, das C-S-H (I) und C-S-H (II).

Durch die Phasenneubildung im Autoklaven wird das freie Calciumhydroxid völlig aufgebraucht. Daher und aufgrund der geringen Alkaligehalte (ein großer Teil davon wird während des Autoklavierens ausgewaschen) hat Porenbeton einen merklich niedrigeren pH-Wert als Beton. Er bewegt sich zwischen 10 und 11. Dieser Sachverhalt, verbunden mit der hohen Porosität des Porenbetons, führen zu einem unzureichenden Korrosionsschutz der Bewehrung. Die Bewehrung im Porenbeton muß daher stets durch einen speziellen Überzug vor Korrosion geschützt werden.

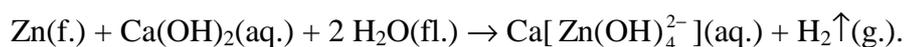
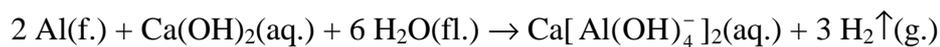
In diesem Sinne ist dem Porenbeton also eine größere Verwandtschaft zum Kalksandstein zu attestieren als zum Beton. Kalksandsteine werden ebenso wie Porenbeton aus kieselsäurehaltigen Rohstoffen, Branntkalk (Calciumoxid), Wasser und Additiven hergestellt (GUNDLACH 1973, SCHOLZ 1980, BACKES 1983). Zement kommt nicht zum Einsatz. Es gibt auch Porenbetonrezepturen, die nur Branntkalk als Bindemittel einsetzen.

Analog zum Porenbeton werden Kalksandsteine im Autoklaven bei Temperaturen von 170-200°C und einem Druck von ca. 8 bis 16 bar in einer gesättigten Wasserdampf Atmosphäre (Dauer 4 bis 8 Stunden) hydrothermal gehärtet. Bei der Erhärtung reagiert das Calciumhydroxid mit dem durch den heißen Wasserdampf z.T. in Lösung gegangenen Siliciumdioxid unter Bildung von Calciumsilicathydrat-Phasen (C-S-H Phasen), welche eine Verkittung der Bestandteile bewirken.

2.2.3 Historischer Abriß

Erste Versuche zur Herstellung künstlicher Steine aus Quarz und Kalk wurden bereits vor mehr als 100 Jahren durchgeführt. Die Eigenschaften des Materials waren jedoch nicht sehr gut. Besonders die Festigkeiten ließen zu wünschen übrig. 1880 meldete MICHAELIS ein Verfahren zur Erzeugung von Kunstsandstein zum Patent an. Darin wurde zum ersten Mal die Herstellung hydrothermal gehärteter Baustoffe aus Kalk und Sand beschrieben.

Dieses Verfahren wurde industriell erstmals 1884 in Deutschland zur Produktion von "Kalksandsteinziegeln" verwendet. Die Idee, dem Material durch Aufblähen eine höhere Porosität zu verleihen wurde 1914 in den USA von AYLSWORTH UND DYER umgesetzt. Ihre Überlegungen basierten auf der seit langem bekannten Reaktion von amphoteren Metallpulvern (Aluminium oder Zink) mit basischen Verbindungen wie Calciumhydroxid in wässrigem Medium:



Daß sich in der Praxis das Aluminium durchgesetzt hat, geht bereits aus diesen beiden Gleichungen hervor: 1 Mol Aluminium (= 26.98 g) liefert 1.5 Mol Wasserstoff, 1 Mol Zink (65.38 g) dagegen nur 1 Mol und das, obwohl Zink rund 2.5 mal so schwer ist wie Aluminium. Dies bedeutet, daß die Ausbeute an Wasserstoff bezogen auf ein Gramm eingesetztes Metall beim Aluminium ca. 3.6 mal höher ist als beim Zink. Hinzu kommt noch, daß Zink deutlich reaktiver ist – und damit in der Handhabung empfindlicher – als Aluminium.

Das Verfahren von AYLSWORTH UND DYER wurde 1923 patentiert. 1924 wurde es erstmals mit dem von MICHAELIS kombiniert: Die Geburtsstunde des Gas- oder Porenbetons war gekommen. Die erste industrielle Produktion von Porenbeton wurde 1929 in Yxhult, Schweden, aufgenommen. Der Name der in Westeuropa am erfolgreichsten agierenden Produktionsfirma

YTONG, leitet sich aus dem Namen dieser ersten Porenbeton-Produktionsstätte (Y)xhult und der schwedischen Bezeichnung für Porenbeton ånghärdade Gasbe(TONG) ab.

Seither wurde das Verfahren weiter verbessert, und nach den wirtschaftlichen Hemmnissen des zweiten Weltkrieges begann der Siegeszug des Porenbetons rund um den Erdball. 1991 wurden in Westeuropa 8.65 Mio. m³ Porenbeton produziert (DUBRAL 1992). Die Führungsposition kam dabei Deutschland mit alleine 4.47 Mio. m³ produziertem Porenbeton aus insgesamt 32 Werken zu. Noch höher liegt die Produktion in den Ostblockstaaten, sie betrug 1991 22-24 Mio. m³ aus schätzungsweise 120 Werken. Absoluter Spitzenreiter war dabei die ehemalige Sowjetunion mit geschätzten 10 bis 20 Mio. m³. Aber auch in Asien, Afrika und Amerika werden seit Jahren erfolgreich Porenbetonprodukte hergestellt und vermarktet.

2.2.4 Grundlagen der hydrothermalen Erhärtung

2.2.4.1 Das System SiO₂-H₂O

Als SiO₂-Quelle für die Produktion von Porenbeton dienen in erster Linie Quarzsand oder Flugaschen. Weiteres SiO₂ wird von den Klinkerphasen Alit und Belit durch den Zement eingebracht. Während letztere mit Wasser unmittelbar zu C-S-H Phasen reagieren, muß das SiO₂ des Quarzsandes zunächst in Lösung gehen, um mit dem Ca(OH)₂ unter hydrothermalen Bedingungen C-S-H Phasen bilden zu können.

Bei niedrigen Temperaturen und Normaldruck sind alle SiO₂-Formen nahezu wasserunlöslich. Nur im extrem feindispersiven Zustand (Silica Fume, Nanosilica) ergeben sich bei Normalbedingungen meßbare Löslichkeitswerte. Beim Lösevorgang werden die -Si-O-Si- Bindungen unter Bildung von -Si-OH Gruppen hydrolysiert. Dieser Vorgang spielt sich an der Oberfläche der Quarzkörner ab. Im weiteren Verlauf der Hydratation werden tieferliegende SiO₂-Schichten angegriffen, und es kommt zur Kondensation der gebildeten Kieselsäure an deren Ende die Orthokieselsäure H₄SiO₄ steht.

Die Löslichkeit des SiO₂ in Wasser ist laut GUNDLACH 1973 von verschiedenen Faktoren abhängig:

- der Reindichte der verschiedenen SiO₂-Formen
- der Teilchengröße des SiO₂
- der Temperatur und Dichte des Wassers
- dem pH-Wert des Wassers und den Lösungsbestandteilen.

Von allen SiO₂-Modifikationen besitzt das amorphe SiO₂ die niedrigste Dichte und damit auch die höchste Löslichkeit in Wasser. Quarz stellt eine dichtere Form dar und verfügt daher auch über eine geringere Löslichkeit. Je höher also der Anteil an amorphem SiO₂, desto höher die Löslichkeit in Wasser. Dies ist vor allem auch auf die hohen Gitterenergien der kristallinen Phasen, z.B. des Quarzes, und die große Anzahl von Bindungen zurückführbar, die bei einem Löseprozeß erst gebrochen werden müssen.

Nach HOCHSTETTER (1972) hängt die Löslichkeit von Quarz unter hydrothermalen Bedingungen sowohl von der Temperatur als auch der Feinheit ab. Mit steigenden Temperaturen nimmt der Einfluß der Korngröße auf die Löslichkeit jedoch stetig ab und ist bei höheren Temperaturen (> 150 °C) nicht mehr feststellbar (ALEXANDER 1954). Beim Zerkleinern von Quarzkörnern z.B. in einer Mühle entstehen frische Bruchflächen, deren Oberflächenschichten infolge von Amorphisierung sehr reaktiv sind. Je feiner also ein Quarzsand aufgemahlen wird, desto mehr nähert sich seine Löslichkeit der von amorphem SiO₂ an. Insofern spielt die Feinheit des Quarzmehles bei der Produktion von Silikatbetonen eine wichtige Rolle.

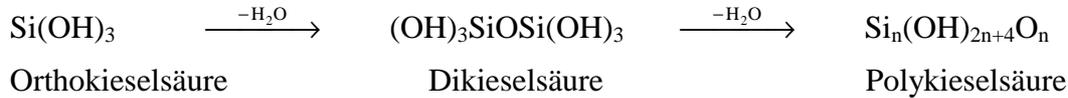
Eine weitere bedeutende Einflußgröße ist der pH-Wert der Lösung. Die Löslichkeit von SiO₂ in Wasser nimmt bei pH-Werten größer 8 stark zu, was am Beispiel der Löslichkeiten von amorphem SiO₂ in **Tabelle 5** zu sehen ist (ALEXANDER 1954).

Tabelle 5: Löslichkeit von amorphem SiO₂ in Abhängigkeit vom pH-Wert (bei 25 °C)

| pH-Wert | 1 | 2 | 3.2 | 4.2 | 5.7 | 7.7 | 10.3 | 10.6 |
|-------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Löslichkeit (g/kg H ₂ O) | 0.14 | 0.15 | 0.15 | 0.13 | 0.11 | 0.10 | 0.49 | 1.12 |

Dieser Sachverhalt ist von großer Bedeutung bei der Produktion von Silikatbetonen, da Branntkalk als Bindemittel eingesetzt wird, welcher nach der Zugabe von Wasser rasch hydratisiert. Der pH-Wert einer gesättigten Ca(OH)₂-Lösung liegt bei 12.6, wodurch ein verstärktes Lösen von SiO₂ möglich ist. Den gleichen Effekt wie Ca(OH)₂ zeigt im übrigen auch NaOH. Es wird daher in der Produktion von Kalksandsteinen als Zusatzmittel eingesetzt.

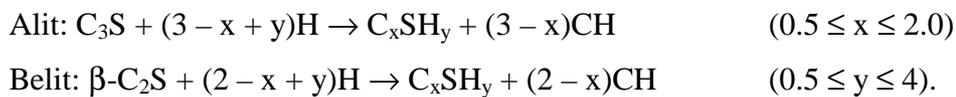
Neben der Löslichkeit wird durch den pH-Wert auch die Form beeinflusst, mit der das SiO₂ in der Lösung vorliegt. Bei pH-Werten größer 10.7 liegt die Orthokieselsäure überwiegend in dissoziierter Form vor. Im Bereich unterhalb pH 10.7 als Hydratform (MCEDLOV-PETROSIAN 1966). Die Hydratform neigt leicht zur Polykondensation:



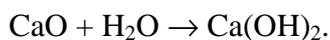
Dabei entstehen hochmolekulare Verbindungen, die z.T. aus verzweigten Ketten bestehen und Molekulargewichte bis zu 40.000 g/mol erreichen können. Dies ist für weitere Reaktionen ungünstig, was einmal mehr die Bedeutung des hohen pH-Wertes für die Produktion von Silikatbetonen unterstreicht.

2.2.4.2 Das System Ca(OH)₂-H₂O

Das zur Bildung von festigkeitsgebenden C-S-H Phasen benötigte Ca(OH)₂ wird bei der Produktion von Porenbeton in erster Linie in Form von Branntkalk eingebracht. Als weitere Ca(OH)₂-Quelle dient der Zement, welcher bei der Hydratation einerseits C-S-H Phasen bildet und andererseits Ca(OH)₂ freisetzt, was wie folgt aussieht (KNÖFEL 1997):



Der Branntkalk reagiert mit Wasser zu Calciumhydroxid entsprechend:



Der Löschprozeß stellt daher einen wichtigen Vorgang für die Produktion von Silikatbetonen dar. Die Geschwindigkeit des Löschvorgangs ist abhängig von:

- der zugegebenen Wassermenge
- der Temperatur
- der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials
- der Gegenwart von Lösungsbestandteilen.

Bei der Porenbetonproduktion wird im Gegensatz zur Herstellung von Kalksandsteinen mit hohen Wasser/Mehl-Werten (W/M-Werten) gearbeitet. Während die Ausgangsmischungen für Kalksandsteine für das Verpressen auf Erdfeuchte gebracht werden (W/M um 0.2 bis 0.3), werden Porenbetonmischungen mit W/M-Werten von typischerweise 0.5 bis 0.7 vergossen. Dies zeigt starke Auswirkungen auf die Hydratation des Branntkalkes. Bei niedrigen W/M-Werten verläuft die Hydratation über Oxidhydrate vom Typ $\text{CaO} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ unter starker Wärmeentwicklung, die auch ein Verdampfen des überschüssigen Wassers bewirkt, ab. Man spricht in diesem Zusammenhang von der sogenannten "Trockenlöschung".

Auch in der Porenbetonproduktion erwärmt sich die Mischung sehr stark (80°C bis 95°C je nach Rezeptur), infolge des Wasserüberschusses läuft die Hydratation zum $\text{Ca}(\text{OH})_2$ jedoch sehr rasch ab. Man spricht von der "Naßlöschung". Die Vorgänge bei der Naßlöschung sind grundsätzlich verschieden von denen bei der Trockenlöschung. Während es sich bei der Trockenlöschung wahrscheinlich um einen topochemischen Vorgang handelt, scheint die Hydratation beim Naßlöschen über Ionenbildung zu verlaufen (GUNDLACH 1973).

Wie bei anderen chemischen Prozessen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit auch beim Löschvorgang des Branntkalkes mit steigender Temperatur zu. Eine Erhöhung der Temperatur um 10°C (im Bereich von 0 bis 100°C) bewirkt eine Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Ein weiterer maßgeblicher Faktor für die Hydratationsgeschwindigkeit ist die Beschaffenheit des Korns. Branntkalk wird aus Kalkstein bei Temperaturen $> 900^\circ\text{C}$ gebrannt. Mit steigenden Brenntemperaturen kommt es zur einer Vergrößerung des Korns, einer Verringerung der Porosität und einem Absinken der inneren Oberfläche. Dadurch verläuft die Löschreaktion mit Wasser langsamer. In diesem Zusammenhang spricht man von den sogenannten "weich gebrannten Kalken" (bei Temperaturen nur wenig über 900°C gebrannt) und "hart gebrannten Kalken" (bei Temperaturen deutlich über 900°C gebrannt). In keinem Fall darf Branntkalk bis zur Sinterung gebrannt ("überbrannt") werden.

Wasserlösliche Salze, wie z.B. NaCl oder CaCl_2 zeigen einen beschleunigenden Einfluß auf die Löschgeschwindigkeit, was vermutlich auf der Beseitigung örtlicher Übersättigungen in unmittelbarer Nähe der CaO -Körner beruht (GUNDLACH 1973). Schwerlösliche Verbindungen wie Phosphate und vor allem Sulfate verringern die Löschgeschwindigkeit, da sie sich als

schwerlöslicher Niederschlag auf der Oberfläche der CaO-Teilchen ablagern und somit den Diffusionsprozeß behindern.

Die Löslichkeit des bei der Löschreaktion gebildeten Calciumhydroxids ist einmal mehr eine Funktion von Temperatur und Lösungsbestandteilen. Im Gegensatz zum SiO₂ nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur ab, was anhand der Werte aus **Tabelle 6** erkennbar ist.

Tabelle 6: Löslichkeit von Ca(OH)₂ in Wasser bei verschiedenen Temperaturen

| Temperatur [°C] | 25 | 40 | 50 | 90 | 99 | 120 | 125 | 150 | 190 | 200 | 250 |
|---|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Konzentration [g CaO/kg H ₂ O] | 1.13 | 1.00 | 0.917 | 0.591 | 0.523 | 0.400 | 0.380 | 0.247 | 0.084 | 0.050 | 0.037 |

2.2.4.3 Das System CaO-SiO₂-H₂O

Sowohl bei der Erhärtung von Zementen als auch der hydrothermalen Härtung von Silikatbetonen bilden sich C-S-H Phasen, welche maßgeblich für die Eigenschaften des Baustoffes wie Festigkeit, Elastizität und Beständigkeit verantwortlich sind. Zwischen der bei Raumtemperatur ablaufenden Zementerhärtung und der bei Temperaturen um 170 bis 200°C und Drücken von 8 bis 16 bar stattfindenden hydrothermalen Härtung von Porenbeton bestehen grundlegende Unterschiede.

Die bei der Zementhydratation entstehenden C-S-H Phasen zeigen unterschiedliche Ca/Si-Verhältnisse, sie sind außerordentlich klein und strukturell kaum geordnet. Eine typische Phase ist das C₃S₂H₃ (in dieser Formel Afwillit), welches jedoch keine definierte stöchiometrische Zusammensetzung aufweist, sondern vielmehr einen Durchschnitt aller gebildeten gelartigen Hydratationsprodukte darstellt. Das Ca/Si-Verhältnis für diese Phase liegt laut BROWN ET AL. (1984) bei 1.0 bis 1.7. Eine Sättigung der Porenlösung mit Ca(OH)₂ tritt erst nach 24 Stunden ein. Da keine Übersättigung auftritt, kommt es nicht zur Keimbildung eines tobermoritähnlichen Produktes.

Bei hydrothermal gehärteten Baustoffen können die Phasen α-C₂S-Hydrat, C-S-H(II), C-S-H(I), 1.13 nm Tobermorit, Gyrolit und Xonotlit auftreten. Weitere Phasen wie Afwillit, 1.14 nm Tobermorit, Hillebrandit und Truscottit sind zwar denkbar, treten bei der Härtung von Silikatbetonen jedoch üblicherweise nicht auf, da ihre Bildungsgeschwindigkeiten und Stabilitätsbereiche zu klein sind (TAYLOR 1966).

Die Phasensausbildung ist im wesentlichen von zwei Faktoren abhängig: Dem Ca/Si-Verhältnis und der Temperatur. Anhand thermodynamischer Berechnungen der Hauptreaktionen im System CaO-SiO₂-H₂O zwischen 25°C und 200°C konnten die in **Tabelle 7** angegebenen Stabilitätsbereiche ermittelt werden (KRZEMINSKI 1969).

Tabelle 7: Stabilitätsbereiche von C-S-H Phasen

| | Ca/Si | T [°C] |
|--------------------|---------------|------------|
| Hillebrandit | 2 oder größer | 25-200 |
| Foshagit | 1.5 und 1.2 | 25-200 |
| Tobermorite | 1 | kleiner 90 |
| Xonotlit | 1 | größer 90 |
| | 0.8 | 50 bis 200 |
| 1.14 nm Tobermorit | 0.8 | 25 bis 50 |
| Gyrolit | kleiner 0.66 | 25-200 |

Aus der thermodynamischen Analyse der Nebenreaktionen geht hervor, daß nur Hillebrandit, Foshagit und Xonotlit beständige Silikathydrate ohne Überschuß an SiO₂ und Ca(OH)₂ sind. Beim Xonotlit ist dies nur für Temperaturen über 100°C zutreffend, da er sich bei niedrigeren Temperaturen in Gegenwart von Wasser in Tobermorit umwandeln kann. Tobermorit und Gyrolit sind bei niedrigen Temperaturen thermodynamisch beständig, bei Temperaturen oberhalb 170°C bis 220°C haben sie die Neigung, in Xonotlit überzugehen. Das zugrundeliegende Reaktionsschema ist in **Abbildung 2** dargestellt.

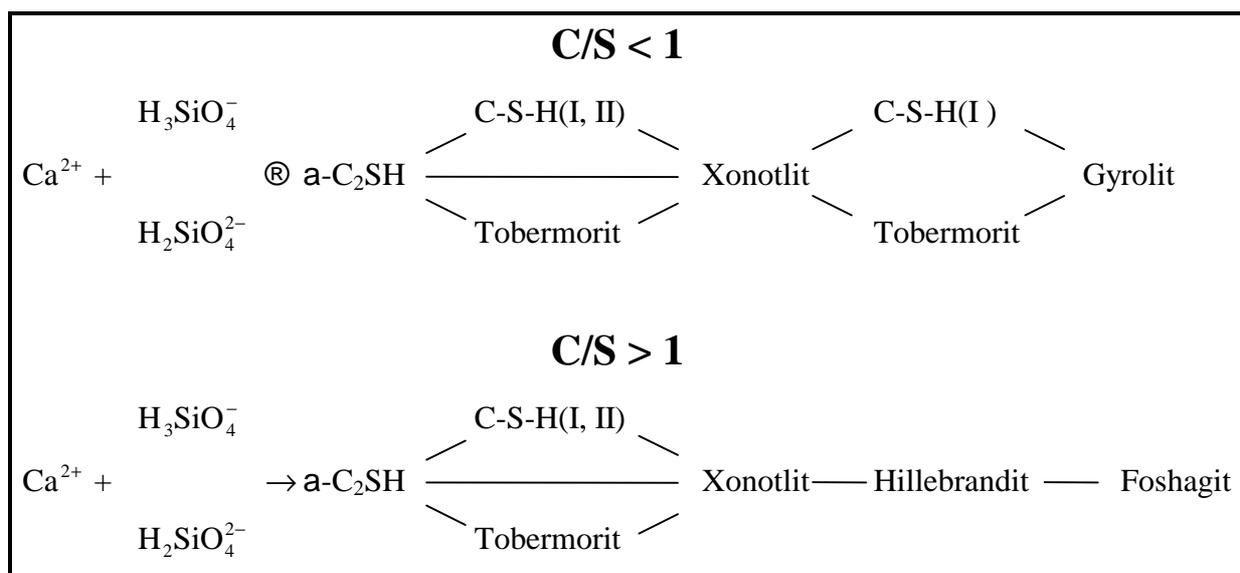


Abbildung 2: Reaktionsschema der C-S-H Phasenbildung während des Autoklavierens nach MÖRTEL (1978)

Reaktionsreihenfolge nach MÖRTEL 1978:

1. Kieselsäure geht in Lösung unter Bildung von H_3SiO_4^- oder $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$
2. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dissoziiert unter Freisetzung von Ca^{2+}
3. Die Kieselsäureanionen reagieren in unmittelbarer Nähe der Kieselsäurequelle mit den Ca^{2+} -Ionen zu calciumreichen Calciumsilicathydrat-Phasen, die sich um das Quarzkorn ablagern. Dabei handelt es sich um a-C₂SH, gleichzeitig mit oder unmittelbar gefolgt von C-S-H(II), das mit weiterer Kieselsäure zu C-S-H(I) umkristallisiert.
4. Die Kristalle wachsen weiter und bilden eine geschlossene C-S-H Phasen-Schicht um das Quarzkorn.
5. Aufgrund der Untersättigung an Kieselsäureanionen in der Lösung diffundiert Kieselsäure durch die C-S-H Schicht nach außen zum Calciumhydroxid und reagiert mit den Ca^{2+} -Ionen bis alles Calciumhydroxid verbraucht ist.
6. Umwandlung der Neubildungen zu kalkärmeren Phasen. Dieser Vorgang kann theoretisch so lange ablaufen, bis die Kieselsäure verbraucht und ein Gleichgewicht eingestellt ist. Bei der Porenbeton-Herstellung wird die Synthese beim Erreichen des 1.13 nm Tobermorits abgebrochen. Obwohl es sich dabei um ein metastabiles Produkt handelt, ist die Umwandlungsgeschwindigkeit zum Gyrolit bei Raumtemperatur doch derart langsam, daß dies für die Lebensdauer der Porenbetonprodukte keine Rolle spielt.

2.2.4.4 Der 1.13 nm Tobermorit

Die wichtigste Phase dampfgehärteter Baustoffe ist der 1.13 nm Tobermorit. Der Name stammt von einem sehr seltenen Mineral, das zum ersten Mal in Tobermory in Schottland gefunden wurde. Daneben existieren noch weitere Tobermorite: Der 1.14 nm Tobermorit (Mineralname: Plombierit) und der 0.93 nm Tobermorit (Mineralname: Riversideit). Diese spielen jedoch bei den Silikatbetonen keine Rolle.

Der natürlich kristallisierte 1.13 nm Tobermorit besitzt eine monokline (pseudo-orthorhombisch) Gitterstruktur. Tobermorite weisen Schichtgitter auf und ähneln somit den Tonmineralen Montmorillonit und Vermikulit. Jede Schicht besteht im Kern aus einer dop-

pelten Lage von Calcium- und Sauerstoffionen, an die sich auf beiden Seiten parallele Reihen von Silicium-Sauerstoff-Ketten in einer Dreierformation wie im Wollastonit anschließen.

Die allgemeine chemische Formel ist $n\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$, wobei n von etwa 0.8 bis 1.5 schwankt und x sich diskontinuierlich zwischen 0.5 und 2.5 bewegt. Stöchiometrisch kommt die Formel $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$ (Zementschreibweise) dem 1.13 nm Tobermorit am nächsten. Laut BUTT ET AL. (1965) entspricht dies der Strukturformel $[\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_2]\text{Ca}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Das Ca/Si-Verhältnis liegt zwischen 0.8 und 0.9.

Der Bildungsbereich von 1.13 nm Tobermorit liegt nach HOCHSTETTER (1967) zwischen 110°C und 275°C . Obwohl Tobermorit in diesem Temperaturbereich nicht die thermodynamisch stabilste Phase ist, erfolgt die Weiterreaktion zu Xonotlit und Gyrolit nicht bzw. erst nach sehr langen Reaktionszeiten. Dies deutet auf eine kinetische Hemmung der Reaktion hin. KALOUSEK führte das 1957 auf den Einbau von Aluminium zurück, welches im wesentlichen durch den Zement in die Porenbetonmischung eingebracht wird.

Vom 1.13 nm Tobermorit sind zwei Formen bekannt: Normaler und anomaler Tobermorit. Die beiden Formen unterscheiden sich in ihrem Dehydratationsverhalten im Bereich bis 300°C . Bei normalem Tobermorit ist die Entwässerung mit einer Verminderung des Schichtabstandes von 1.13 nm auf 0.93 nm verbunden. Bei der anomalen Form erfolgt die Wasserabgabe ohne Verringerung des Schichtabstandes.

In Porenbeton liegt stets anomaler Tobermorit vor. Laut MITSUDA UND TAYLOR (1975) enthält natürlich vorkommender anomaler Tobermorit immer Aluminium und Alkalien. Es scheint also so, als bilde sich der anomale Tobermorit bei gleichzeitiger Anwesenheit von Aluminium und Alkalien. Ist nur Aluminium zugegen, so kann nach MITSUDA UND TAYLOR (1978) sowohl normaler als auch anomaler Tobermorit gebildet werden.

Röntgenographisch läßt sich 1.13 Tobermorit gut nachweisen. Die Hauptreflexe liegen bei $d = 1.13$ nm, $d = 0.308$ nm und $d = 0.280$ nm. Für die röntgenografische Auswertung sind vor allem die Reflexe bei $d = 1.13$ nm und $d = 0.308$ nm von Interesse. Der Basalreflex bei 1.13 nm ist dabei charakteristisch für die Kristallinität des 1.13 nm Tobermorits. Während der Hauptreflex bei $d = 0.308$ nm nur geringe Variationen im d -Wert aufweist, konnte ZÜRN (1997A) zeigen, daß steigende Aluminiumgehalte eine starke Aufweitung des Schichtabstandes im 1.13 nm Tobermorit und damit eine Verschiebung des Basalreflexes zu höheren d -

Werten bewirken. Die Morphologie des 1.13 nm Tobermorits kann laut LIPPE (1991) im Porenbeton sehr unterschiedlich sein. Sie reicht von wohlkristallisierten Kartenhausformen über Latten, gefaltete Plättchen bis zu hohlen Nadeln.

2.2.4.5 C-S-H(I)

C-S-H(I) wird in der Literatur als semikristalline Phase mit einem Ca/Si-Verhältnis von etwa 0.8 bis 1.5 beschrieben. Die Gruppe der C-S-H(I)-Phasen entspricht in ihrer Zusammensetzung dem natürlichen Mineral Plombierit. Die chemische Zusammensetzung ist variabel. Sie kann nach EITEL (1966) am ehesten durch die Formel $C_{1.0-1.5}SH_{1.0-2.5}$ ausgedrückt werden, wohingegen GUNDLACH (1973) von $C_{0.8}SH_{1.0-2.0}$ ausgeht. Laut MITSUAD ET AL. (1986) bildet sich C-S-H(I) im Gegensatz zu C-S-H(II) erst bei Temperaturen zwischen 100°C und 200°C. Es ist somit ebenso wie der Tobermorit eine für autoklavengehärtete Baustoffe charakteristische Phase.

Die Morphologie des C-S-H(I) kann unterschiedlich sein. KALOUSEK beschrieb 1957 gefaltete Folien und gebogene Blättchen, während MÖRTEL 1978 UND ISU et al. 1994 von "netzartigen Gebilden" sprachen.

2.2.4.6 C-S-H(II)

Die Morphologie des C-S-H(II) kann laut MITSUDA (1986) als Folien bis Bänder beschrieben werden, die sich bei niedrigen $Ca(OH)_2$ -Konzentrationen auch zu röhrenförmigen Fasern zusammenrollen können.

2.2.5 Einfluß von Fremdionen auf das System CaO-SiO₂-H₂O

Eine Reihe von Fremdionen können laut Literatur einen Einfluß auf das System CaO-SiO₂-H₂O ausüben. Zu nennen sind vor allem:

- Al³⁺
- Mg²⁺
- Na⁺
- K⁺
- Cr³⁺.

Während der vorliegenden Untersuchungen wurde ein besonderes Augenmerk auf die Einflüsse von K^+ und Al^{3+} gerichtet. Die aus der Literatur bekannten Einflüsse von Na^+ , Mg^{2+} und Cr^{3+} wurden nicht untersucht.

2.2.5.1 Einfluß des Aluminiums auf das System CaO-SiO₂-H₂O

Aluminium fördert laut MITSUDA ET AL. (1978) die Kristallisation von normalem Tobermorit. Nach Untersuchungen von EL-HEMALY ET AL. (1977) ist dabei die Aluminiumquelle ohne Bedeutung. So macht es keinen Unterschied, ob z.B. CA (aus Tonerdeschmelzzement) oder C₃A (aus Portlandzement), Al(OH)₃ (Hydrargillit) oder Al₂O₃ (Korund) verwendet wird. Dies verwundert auf den ersten Blick, da die angegebenen Verbindungen bei Raumtemperatur stark unterschiedliche Löslichkeiten aufweisen. Offensichtlich verliert dieser Faktor bei hydrothermalen Bedingungen an Bedeutung.

Wird eine bestimmte Aluminiumkonzentration überschritten, so kommt es zur Bildung von Hydrogranat (C₃ASH₄), welcher sich äußerst ungünstig auf die Eigenschaften (vor allem die Druckfestigkeit) von Silikatbetonen auswirkt. Über die Aluminiummenge, die maximal im Tobermorit eingebaut werden kann, herrschen in der Literatur gewisse Unstimmigkeiten. KALOUSEK postulierte 1957 eine Obergrenze von 11 Atom-%. DIAMOND ET AL. stellten 1966 bei ihren Versuchen einen möglichen Einbau von bis zu 15 Atom-% fest. 1978 gab KALOUSEK eine Obergrenze von 16 Atom-% an und MITSUDA et al. (1992) eine von 14 Atom-%. ZÜRN UND FEHR berichteten 1997 von einer maximalen Substitution Si⁴⁺ gegen Al³⁺ von 12.6 Atom-%. Bei höheren Gehalten bilden sich laut ihren Untersuchungen Hydrogrossular-Grossular-Mischkristalle.

Der Einbau des Aluminiums in das Tobermoritgitter wird durch die Substitution eines Si⁴⁺-Ions bewerkstelligt. Dadurch ändert sich laut DIAMOND ET AL. (1966) der Basalabstand des Gitters von 1.118 nm bei unsubstituiertem Tobermorit auf 1.145 nm bei 15%iger Substitution. Dies wurde 1986 von GABROVSEK ET AL. und ZÜRN 1997a von der Tendenz her bestätigt. ZÜRN fand eine Aufweitung des Basalabstands von 1.13 nm bei unsubstituiertem Tobermorit auf ca. 1.152 nm bei Einbau von 12.6 Atom-% Aluminium. Diese begründete er durch den größeren Raumbedarf von [Ca(OH)₆]-Oktaedern im Vergleich zu [CaO₆]-Oktaedern. Als Ursache für die absolute Differenz zu den Ergebnissen von DIAMOND ET AL. (1966) vermutete er einen apparativen Offset.

Beim Austausch von Si^{4+} gegen Al^{3+} tritt ein Ladungsdefizit auf. Dies kann nach MITSUDA ET AL. (1977) selbst beim alkalireichen anomalen Tobermorit nicht ausgeglichen werden. Über die verschiedenen Varianten eines möglichen Ladungsausgleiches schlug KALOUSEK (1957) folgende Möglichkeiten vor:

1. $(\text{Al}^{3+} + \text{H}^+)$ gegen Si^{4+}
2. 2 Al^{3+} gegen $(\text{Si}^{4+} + \text{Ca}^{2+})$
3. 4 Al^{3+} gegen 3 Si^{4+} .

Als wahrscheinlichste Variante sieht KALOUSEK die erste an. Die dritte ist aus geometrischen Gründen unwahrscheinlich und bei der zweiten Möglichkeit müssen zwei Gitterplätze des Tobermorits substituiert werden, was aufgrund kinetischer Überlegungen ungünstig erscheint. Im zweiten Fall muß Energie zum Austauschen des Si^{4+} und des Ca^{2+} aus dem Kristallgitter aufgebracht werden, im ersten Fall nur für den Austausch des Si^{4+} . ZÜRN vertritt in seiner 1997 erschienen Dissertation die Ansicht, daß die gepaarten $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder im 1.13 nm Tobermorit teilweise durch $[\text{AlO}_4]$ -Tetraeder ersetzt werden können.

2.2.5.2 Einfluß des Kaliums auf das System CaO-SiO₂-H₂O

Alkalien erniedrigen die Druckfestigkeit und Erhöhen die Schwindung. Tobermorit ist schlechter kristallisiert und C-S-H (I) wird gebildet (BOSCH 1983).

Alkalizusatz zu Prüfkörpern mit C:S = 0.8 und 1.0 verlangsamt die Tobermoritbildungsreaktion beträchtlich. Die kalkreichen Phasen werden stabilisiert. (BUTT 1961).

Im Porenbeton können Alkalien zur Bildung sogenannter "grauer Flecken" führen. In diesen grauen Bereichen sind die Kristallinität der Phasenneubildungen und die Schwindung des Porenbetons mangelhaft, in manchen Fällen tritt auch ein deutlicher Rückgang der Druckfestigkeit ein. Untersuchungen haben gezeigt, daß im Bereich der grauen Flecken erhöhte Alkalikonzentrationen vorliegen, die wahrscheinlich durch Transportvorgänge von wasserlöslichen Alkalien während der Porenbetonhärtung entstanden sind. Der größte Anteil an wasserlöslichen Alkalien wird von den Zementen in die Porenbetonmasse eingebracht (HEINZ 1997).

LIPPE zeigte in Versuchen, daß durch eine Zugabe von Alkalien in Form von Hydroxidplättchen zur Gießung eine Abnahme der Druckfestigkeit um bis zu 50% gegenüber unbehandelten Gießungen festgestellt werden kann (LIPPE 1997C).

LUTTER zeigte 1990 in seiner Diplomarbeit, daß Alkalien sowohl die Druckfestigkeit als auch die Schwindung negativ beeinflussen. LUTTER postulierte, daß ein verstärkter Einbau von Alkalien in der Tobermoritphase zu Trennstellenbildung und/oder Verzerrungen des Kristallgitters führt. Dabei wird in den Kristallen die kristallographische c-Achse verkürzt und der Grad der Ordnung parallel zu ihr nimmt ab.

Ebenso beobachtete er eine Veränderung der Morphologie in der Ausbildung der C-S-H Phasen. Die hexagonalen, tafelförmigen Tobermoritplättchen rollten sich durch den Einfluß der Alkalien zu einem röhren-, bzw. nadelförmigen Habitus zusammen. Dadurch werden die gebildeten C-S-H-Phasen mit einem steigenden Alkaliangebot "zunehmend amorpher" (LUTTER 1990).

2.2.6 Beurteilung der Eigenschaften von Porenbeton

Die technischen Eigenschaften von Porenbeton sind u.a. in DIN 4164 und DIN 4165 geregelt. Einige wichtige Eigenschaften sind:

- Rohdichte
- Druckfestigkeit
- E-Modul
- Schwindung.

Die Rohdichte von unbewehrtem Porenbeton bewegt sich üblicherweise zwischen 0.35 bis 0.7 g/cm³. Um vergleichbare Werte zu erhalten wird sie an getrocknetem Material bestimmt. Die Rohdichte von frisch autoklaviertem Porenbeton ist aufgrund des Feuchtegehaltes von 25 bis 45 M.-% deutlich höher als die des getrockneten Materials. Im Laufe der Zeit nimmt die Feuchtigkeit des Porenbetons ab und erreicht in Bauwerken üblicherweise einen Wert zwischen 3.5 und 5% (RILEM 1993).

Die Rohdichte ist eine wichtige Kenngröße für Porenbetonprodukte. So sind u.a. sowohl die Druckfestigkeit als auch der E-Modul von der Rohdichte abhängig. Daher wurden Porenbetonprodukte in Güteklassen eingeteilt, die einerseits die Rohdichte enthalten und andererseits die dafür mindestens zu erreichende Druckfestigkeit, was in **Tabelle 8** aufgeführt ist.

Tabelle 8: Einige Güteklassen von unbewehrtem Porenbeton

| Güteklasse | Rohdichte [g/cm ³] | Druckfestigkeit [N/mm ²] |
|------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| PP2/0.4 | 0.36-0.40 | 2.5 |
| PP2/0.5 | 0.46-0.50 | 2.5 |
| PP4/0.6 | 0.56-0.60 | 5.0 |
| PP6/0.8 | 0.71-0.80 | 7.5 |

Aus dieser Tabelle wird bereits ersichtlich, welchen Einfluß die Rohdichte auf die Druckfestigkeit zeigt. Je höher die Rohdichte ist, desto größer ist üblicherweise auch die Druckfestigkeit. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß nicht die Poren sondern das Feststoffskelett für die Festigkeit verantwortlich sind. Je mehr Feststoff vorhanden ist, umso höher sind Rohdichte und Druckfestigkeit. Aus diesem Grund wurden eine Reihe von Formeln entwickelt, welche die Abhängigkeit der Druckfestigkeit von der Rohdichte berücksichtigen und damit vergleichbare Werte liefern (**siehe Kapitel 3.2.2.1**).

Der E-Modul ist ein Maß für die reversible Verformung von Baustoffen. Er ist eng verbunden mit der Druckfestigkeit und korreliert in vielen Fällen mit dieser. Die E-Moduli von Porenbetonprodukten sind im Vergleich zu anderen Baustoffen sehr niedrig. Einen Vergleich zeigt **Tabelle 9**.

Tabelle 9: E-Moduli ausgewählter Baustoffe

| Porenbeton [N/mm ²] | Kalkmörtel [N/mm ²] | PZ-Mörtel [N/mm ²] | Hochleistungsbeton [N/mm ²] |
|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---|
| ca. 1000-2500 | ca. 5000-10000 | ca. 30000-40000 | ca. 50000-60000 |

Porenbeton ist also ein vergleichsweise verformbarer Baustoff. Diese Eigenschaft ist besonders bei starken Beanspruchungen durch Scherkräfte wie sie z.B. bei Erdbeben auftreten von großer Bedeutung. Hier zeigten sich in der Vergangenheit Vorteile bei der Verwendung von Porenbeton gegenüber Beton.

Der Schwindung von Porenbeton können zwei Ursachen zugrunde liegen: Austrocknung und Carbonatisierung. Dementsprechend spricht man von der sogenannten "Trockenschwindung" und der "Carbonatisierungsschwindung". In dieser Arbeit wird unter Schwindung immer die "Trockenschwindung" verstanden, die infolge der Austrocknung von Porenbeton zustande kommt. Die Carbonatisierungsschwindung tritt im Laufe der Zeit unter dem Einfluß von Kohlendioxid auf. Sie wurde nicht untersucht.

Die Trockenschwindung von Porenbeton ist nahezu unabhängig von der Trockenrohddichte (RILEM 1993). Damit unterscheidet sie sich von anderen physikalisch-mechanischen Eigenschaften wie z.B. der Druckfestigkeit und dem E-Modul. Sie ist generell niedriger als die Schwindung von herkömmlichem Beton, was auf die Reduzierung sehr kleiner Poren (Gelporen < 10 nm) durch das Autoklavieren zurückführbar ist (RILEM 1993).

3 Untersuchungsmethoden

3.1 Untersuchungen an Klinkern und Zementen

3.1.1 Chemisch-analytische-Meßmethoden

3.1.1.1 Atomabsorptionsspektroskopie

Jedes Element ist imstande, aus einem auftreffenden Strahlenspektrum bestimmte, für das jeweilige Element charakteristische Wellenlängen zu absorbieren, wobei seine Atome in einen energetisch höheren elektronischen Zustand überführt werden. Diesen Sachverhalt macht man sich bei der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) zunutze, indem man die Absorption des zu bestimmenden Elements als Maß für seinen Gehalt in einer Lösung mißt. Dazu wird ausschließlich eine der für das Element charakteristischen Wellenlängen auf die in den atomaren (nicht ionischen) Zustand überführte Probe gestrahlt.

Alle Messungen wurden mit einem Absorptions-Flammenphotometer 1100 B (Hersteller: Fa. Perkin Elmer) durchgeführt. Es besteht aus einer monochromatischen Lichtquelle, einer Atomisierungsvorrichtung (Brenner), einem Monochromator, einem Detektor und einer Anzeigevorrichtung. Als monochromatische Lichtquelle verwendet man im Allgemeinen eine Hohlkathodenlampe, deren Kathode aus dem zu bestimmenden Element besteht, so daß die elementspezifische Strahlung emittiert wird. In dieser Arbeit kam eine Kalium-Hohlkathodenlampe zum Einsatz.

Vor der Messung muß eine Eichung mit Lösungen erfolgen, deren Konzentrationen an dem zu bestimmenden Element bekannt sind. Die Eichung wurde mit sieben Eichlösungen durchgeführt, deren Kaliumgehalte (in ppm) die folgenden waren: 0.1; 0.2; 0.5; 0.7; 1.0; 1.5; 2.0.

Das Herstellen der Meßlösungen erfolgte wie folgt: 0.5000 g des < 90 µm gemörserten Klinkers wurden solange in 25 ml H₂O und 7 ml konz. HCl gekocht, bis alles gelöst war. Die Lösung wurde heiß filtriert und das Filter mehrfach mit heißem Wasser gewaschen. Anschließend wurde die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung in einem Meßkolben auf 100.00 ml aufgefüllt.

Aus dieser Stammlösung, die auch für die Ionenchromatographie verwendet wurde, wurde dann eine Meßlösung hergestellt, indem 1 ml davon abpipettiert, mit 5 ml einer Cäsiumchlorid (CsCl) und Aluminiumnitrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) enthaltenden Lösung versetzt und auf 50 ml aufgefüllt wurde. Dadurch ergab sich eine Kalium-Konzentration, die in dem durch die Eichung erfaßten Bereich lag. Das CsCl und das $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ dienten dazu, die Ionisation des Kaliums bei der Messung zu vermeiden, da sie leichter ionisieren als letzteres. Unter Berücksichtigung der Verdünnung und der Einwaage konnten aus den Meßwerten die jeweiligen Klinker- K_2O -Gehalte berechnet werden.

Mit dieser Methode wurden die K_2O -Gehalte aller hergestellten Laborklinker – in der Optimierungs- und Produktionsphase – bestimmt. Exemplarisch wurden die K_2O -Gehalte einiger fertiger Laborklinker mittels RFA gemessen, wobei sich sehr gute Übereinstimmungen ergaben.

3.1.1.2 Ionenchromatographie

Die Ionenchromatographie (IC) beruht wie alle Chromatographiemethoden darauf, daß verschiedene Substanzen in einem fließenden Medium verschieden stark von einem stationären Medium zurückgehalten werden. Dadurch können Substanzgemische aufgetrennt und durch geeignete Detektion auch quantitativ erfaßt werden. Bei der IC geschieht das durch Ionenaustauschvorgänge und (meistens) Leitfähigkeitsdetektion. Die Untersuchungen für diese Arbeit wurden mit einem Ionenchromatograph DX 100 (Hersteller: Fa. Dionex) durchgeführt.

Ausgehend von den Stammlösungen (siehe Atomabsorptionsspektroskopie) wurden für die Messung geeignete verdünnte Meßlösungen hergestellt und davon 1-2 ml in die Säule des Ionenchromatographen eingespritzt. Durch die zugehörige Software wurden die in den Chromatogrammen aufgezeichneten SO_4^{2-} -Peaks integriert, woraus sich die SO_4^{2-} -Konzentrationen ergaben. Diese konnten dann in die SO_3 -Gehalte der jeweiligen Klinker bzw. Zemente umgerechnet werden.

Dieses Verfahren wurde zur Bestimmung des SO_3 -Gehaltes der Optimierungsproben und Großansätze 13, 16, 17 und 18 sowie zur Bestimmung des Gesamt- SO_3 -Gehaltes der fertigen Zemente angewendet.

3.1.1.3 Freikalkbestimmung nach Franke

Die Bestimmung des Freikalkes von Klinkerproben erfolgt nach FRANKE (1941). Das Verfahren beruht auf der Extraktion von CaO und Ca(OH)₂ mittels Acetessigsäureethylester und anschließender acidimetrischer Bestimmung.

1.000 g der auf < 90 µm gemörserten Klinkerprobe werden in einem 300 ml-Erlenmeyerkolben mit 5.0 ml Acetessigester und 20 ml Isopropanol versetzt und eine Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Zum Schutz vor Luftfeuchtigkeit und Kohlendioxid werden zwei mit Silikagel und Natronasbest gefüllte U-Rohre aufgesetzt. Nach dem Erkalten wird die Lösung durch eine Glasfritte vom Typ A3 gesaugt und der Rückstand mit 20 ml Isopropanol ausgewaschen. Das Filtrat wird mit 20 ml Methanol und 3 Tropfen Bromphenol als Indikator versetzt und mit 0.1 N Salzsäure bis zum Farbumschlag von blau nach gelb titriert. Der Freikalkgehalt in M.-% ergibt sich aus dem verbrauchten Säurevolumen V in ml wie folgt:

$$\text{CaO}_{\text{frei.}} = V \cdot 0,2804.$$

Ein Freikalkgehalt von <2 M.-% ist noch tolerierbar und beeinträchtigt die Raumbeständigkeit des aus dem Klinker hergestellten Zementes nicht merklich nachteilig. Erhöhte Mengen an Freikalk können einerseits auf einen ungenügenden Brenngrad (Brenndauer oder -zeit), andererseits auf die Anwesenheit hoher Kaliumoxidgehalte bei gleichzeitig niedrigen Sulfatgehalten oder umgekehrt hinweisen.

3.1.1.4 Phasentrennung nach der Maleinsäure-Methode

Eine weitere Methode zur Bestimmung von Phasengehalten in Zementen besteht in der Trennung der Silicate und des Freikalkes mittels Maleinsäure und Salicylsäure von den Alumina-ten (ODLER ET AL. 1979). Malein- und Salicylsäure lösen selektiv Alit, Belit und Freikalk, aber kaum Aluminat und Ferrat aus einem Klinker. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, diese beiden Gruppen zu trennen, und ihren Anteil am Klinker gravimetrisch zu bestimmen.

Hierzu wurden für je einen Aufschluß 3.000 g der gebrochenen Klinkerprobe auf Korngrößen < 90 µm gemörsert und zu Vergleichszwecken in je 100 g einer Lösung bestehend aus Maleinsäure in Methanol (1:5, bezogen auf die Massen), Salicylsäure in Methanol (1:5) und Maleinsäure/Salicylsäure in Methanol (1:1:10) suspendiert.

Die Suspensionen wurden 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt, wodurch Alit und Belit in Lösung gingen. Anschließend wurde durch eine vorher gewogene Glasfritte hindurch abgenußt und mehrfach mit Methanol nachgespült. Nun wurde die Fritte, in der sich die nicht gelöste Grundmasse befand, bei 60°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und zurückgewogen.

Die Masse der Aluminate ergab sich aus der Massendifferenz der Fritte vor und nach der Bestimmung und die Masse der Summe von Alit, Belit und Freikalk durch Differenzbildung zur ursprünglich eingewogenen Substanzmenge.

3.1.1.5 Bestimmung von wasserlöslichen Alkalien

Die Arbeitsvorschrift zur Bestimmung der wasserlöslichen Alkalien stammt von PETERS (1996). Sie ist in Anlehnung an DIN 1164 Teil 3 und EN 196, Teil 21 entstanden.

10.00 g der zu untersuchenden Probe werden mit 100.00 ml deionisiertem Wasser versetzt und fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird abfiltriert und die im Wasser gelösten Ionen mittels AAS, RFA, C-S-Analysator oder IC analysiert. Für die Untersuchungen mittels AAS muß die Lösung noch mit einem Cäsiumchlorid-Puffer versetzt werden, welcher aus 12.65 g CsCl und 50 ml HCL in 500 ml deionisiertem Wasser besteht.

3.1.2 Physikalisch-analytische-Meßmethoden

3.1.2.1 Röntgendiffraktometrie

Die verwendeten Zemente wurden mittels Röntgenbeugungsanalyse auf ihre Phasenzusammensetzung untersucht. Die Analysen wurden entweder mit einem Röntgendiffraktometer Siemens D 500 mit Cu-K_α-Strahlung in einem Winkelbereich von 3° bis 65° 2θ im Labor für Bau- und Werkstoffchemie der Uni-GH-Siegen oder mit einem Diffraktometer PW 1800 der Fa. Philips mit automatischem Divergenzspalt und Monochromator durchgeführt.

Grundlage des Verfahrens ist die Beugung von Röntgenstrahlen an den Elektronenhüllen der Atome eines Kristalls. Sie kann beschrieben werden durch die Bragg'sche Gleichung:

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

n = Beugungsordnung

λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung

d = Netzebenenabstand

θ = Beugungswinkel.

Die Nachweisgrenze ist abhängig von der Struktur und chemischen Zusammensetzung der Phasen und liegt bei etwa zwei Masseprozent.

3.1.2.2 Röntgenfluoreszenzanalyse

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wird das Prinzipien der Fluoreszenzspektroskopie auf Röntgenstrahlen übertragen. Röntgenfluoreszenzstrahlung entsteht, wenn durch harte Röntgenquanten Elektronen in den Atomen von den inneren Schalen auf weiter außen gelegene Schalen gehoben werden und zum Ersatz andere Schalen-Elektronen zurückfallen. Dabei wird die sogenannte "charakteristische Röntgenstrahlung" emittiert.

Jedes von einem Element emittierte Röntgenfluoreszenzspektrum besteht im Gegensatz zu dem linienreichen optischen Spektrum aus nur wenigen charakteristischen Linien, anhand derer es eindeutig identifiziert werden kann. Zur quantitativen Analyse wird neben der Wellenlänge auch die Intensität der emittierten Strahlung gemessen, denn diese ist proportional dem Gehalt des betreffenden Elements in der Probe, d.h. dem Produkt aus Schichtdicke und Konzentration. Zur genauen Gehaltsbestimmung werden Eichproben bekannter Zusammensetzung verwendet.

Alle Messungen wurden mit einem Gerät der Fa. Philips, Modell PW 2400, durchgeführt. Dazu wurde die analysenfeine Probe mit Spectromelt A12 (Gemisch aus 66 M.-% Di-Lithium-Tetraborat und 34 M.-% Lithium-Metaborat), Hersteller Fa. Merck, über einer Propan/Luft-Flamme bei ca. 1000°C aufgeschmolzen und die erhaltene Tablette gemessen.

3.1.2.3 Phasenbestimmung mittels Bildanalyse

Die Bestimmung der aktuellen Phasengehalte erfolgte mittels der Punktzählmethode. Hierzu mußten zunächst Anschliffe der Klinkerproben hergestellt werden. Zu diesem Zweck wurden die auf eine Korngröße von 0.5-2 mm gebrochenen Klinkerbruchstücke in ein Epoxidharz eingebettet. Der auf diese Weise erhaltenen zylindrische Probekörper wurde auf einer Seite abgeschliffen und solange poliert, bis auflichtmikroskopisch keine Kratzer mehr zu erkennen waren. Im Anschluß daran wurden die präparierten Flächen im HF-Dampf geätzt, was zu einer farblichen Kontrastierung der Klinkerphasen führte.

Die Auswertung des Schliffes erfolgte über ein Bildverarbeitungssystem der Fa. Leica. Hierbei wird ein Bildausschnitt des Schliffes über ein Auflichtmikroskop vergrößert und an eine Videokamera weitergeleitet. Diese gibt ein Analogsignal an den angeschlossenen Bildverarbeitungscomputer weiter, welcher das Bild digitalisiert und einer Bildbearbeitung und -analyse zugänglich macht.

Die Bildanalyse wurde mittels der Punktzählmethode durchgeführt. Mit ihrer Hilfe wird die statistische Verteilung aller Phasen durch Auszählung eines regelmäßigen Punktrasters bestimmt. Die statistische Verteilung ist gleichzusetzen mit den Flächenanteilen und diese entsprechen wiederum den Volumenteilen. Die Bestimmung der Phasenanteile erfolgt über einen Bildschirm, auf den die mikroskopischen Bilder übertragen werden. Auf den Bildschirm wird ein regelmäßiges Netz von Punkten gelegt, die in statistischer Zufälligkeit auf die einzelnen Klinkerphasen treffen. Diese Treffer werden für jede Klinkerphase gezählt und aus dem Verhältnis der Treffer die Volumenprozent berechnet. Aus den Volumenprozenten und den Dichten ergeben sich die Phasenanteile in Massenprozent.

Die Zählung von 4000 Punkten liefert laut HOFMÄNNER (1973) eine ausreichende Genauigkeit für die Klinkerphasenbestimmung. Oberhalb dieses Wertes steigt die Genauigkeit nur noch geringfügig, der Arbeitsaufwand aber erheblich. Der Punktabstand des Zählgitters sollte etwa dem mittleren Durchmesser der Kristalle entsprechen. Als Vergrößerung sollte auf dem Zehlschirm von 820fach gewählt werden, was einer Kantenlänge jedes ausgewerteten Bildes von ca. 300 µm entspricht. Zur besseren Differenzierung der feinkristallinen Grundmasse wurde in vielen Fällen eine Vergrößerung von 2040fach am Bildschirm gewählt.

Zur gleichmäßigen Abrasterung des Schliffes stand ein Meßprogramm zur Verfügung, welches eine computergesteuerte Objektverschiebung ermöglicht, die auf Knopfdruck den

Schliff in gleichen Abständen von 600 µm zwischen zwei Bildern transportiert. Der hierbei auf der Anschliffoberfläche abgerasterte Bereich umfaßte etwa 2.5 cm².

Die Massenprozentage der Phasen ergeben sich aus dem Produkt der ausgezählten Volumenteile und den dazugehörigen Dichten:

$$\text{Phasenanteile der Phase } i \text{ [M.-\%]} = \frac{a_i \cdot \rho_i}{\sum a_i \cdot \rho_i} \cdot 100$$

a_i = Anteil der Phase i in Volumenprozent

ρ_i = Dichte der Phase i .

Die Dichten der reinen Klinkerphasen betragen in g/cm³ betragen nach GILLE ET AL (1965):

| | |
|----------|-------|
| Alit | 3.20 |
| Belit | 3.28 |
| Aluminat | 3.04 |
| Ferrat | 3.76 |
| Freikalk | 3.35. |

3.1.2.4 Lasergranulometrie

Die Lasergranulometrie dient zur Bestimmung von Korngrößenverteilungen im Bereich von 0.5-175 µm. Das ihr zugrunde liegende Meßprinzip basiert im Wesentlichen auf der Beugung von Lichtstrahlen an kleinen Partikeln, wobei die Beugung um so stärker ist, je kleiner die Partikel sind. Dabei ist der Anteil des gebeugten Lichtes jedoch erheblich kleiner als der reflektierte und absorbierte Anteil. Daher wird zur besseren Meßbarkeit das kohärente und energiereiche Laser-Licht verwendet, dessen gebeugter Anteil von einem Multielement-Photodetektor erfaßt wird. Die Messungen für die vorliegende Arbeit wurden mit einem Lasergranulometer, Typ Helos, (Hersteller: Fa. Sympatec) durchgeführt. Zur Anwendung kamen dabei sowohl das Naßdispergiersystem Sucell 12CL mit Isopropanol als Dispergierflüssigkeit als auch das Trockendispergiersystem Rhodos. Das Gerät wurde über eine PC-Software gesteuert.

Bestimmt wurden die Korngrößenverteilungen der Rohmehlkomponenten, der Zemente und der Sandmehle. Ist die Dichte des untersuchten Stoffes bekannt, so kann die spezifische Ober-

fläche berechnet werden. Dies stellt neben dem Verfahren nach Blaine zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche eine weitere Möglichkeit dar. In der Praxis werden mit dem Lasergranulometer jedoch meist deutlich höherer spezifische Oberflächen gemessen.

3.1.2.5 Bestimmung der spezifische Oberfläche nach Blaine

Die Mahlfineinheit eines Zementes kann über die spezifische Oberfläche charakterisiert werden. Je feiner ein Zement gemahlen ist, desto größer ist seine Oberfläche und um so schneller hydratisiert er. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgt nach DIN 1164 Teil 4 mit dem Blaine-Gerät. Sie errechnet sich aus der Porosität einer verdichteten Probe, der Dichte der Probe und der Viskosität der Luft:

$$O_{\text{spez.}} = \frac{K \cdot \sqrt{e^3} \cdot \sqrt{t}}{\rho \cdot (1 - e) \cdot \sqrt{10} \cdot \sqrt{\eta}}$$

| | | |
|--------------------|---|--|
| $O_{\text{spez.}}$ | = | Spezifische Oberfläche in cm^2/g |
| e | = | Porosität in Raumteilen |
| t | = | Durchlaufzeit in Sekunden |
| ρ | = | Dichte des Zementes in g/cm^3 |
| η | = | Viskosität der Luft in Pa s |
| K | = | Gerätekonstante. |

Mit der Meßmethode nach Blaine lassen sich nach SALMANG UND SCHOLZE (1982) Pulver bestimmen, deren Korngrößenverteilung zwischen ca. 10 μm und 1000 μm liegt. Bestandteile größer 1000 μm müssen laut Norm abgesiebt werden.

3.2 Untersuchungen an Porenbeton

3.2.1 Physikalisch-analytische-Meßmethoden

3.2.2.1 Röntgendiffraktometrie

Zur Bestimmung der C-S-H-Phasen und deren Ausbildung wurden von einer frischen Probenfläche zunächst mit einer Feile eine Menge von ca. 2-4 g abgeraspelt. Dieses Material wurde

dann in einer Zentrifugenmühle, Typ ZM1000, (Hersteller: Fa. Retsch) auf eine Korngröße < 40 μm gemahlen.

Die Diffraktogramme wurden mit einem Diffraktometer PW 1800 der Fa. Philips mit automatischem Divergenzspalt und Monochromator aufgenommen. Die Diffraktometeraufnahmen sind durch folgende Daten gekennzeichnet:

Röntgenröhre: Cu LFF, 40 KV, 45 mA
 Wellenlänge: Cu $K_{\alpha 1}$ = 1.54060 nm; Cu $K_{\alpha 2}$ = 1.54438 nm
 Probenrotation: 1 U/min
 Bereich 2Θ : 3-35°
 Schrittgröße: 0.020°
 Zeit pro Schritt: 5 s.

Als interner Standard wurde nach DYCZEK ET AL. (1971) jeder Probe 10 M.-% gefälltes Calciumfluorid hinzugefügt. Die relativ hohe Meßzeit von 5 s pro Schritt war erforderlich, um das Verhältnis zwischen Reflexintensität und Untergrundintensität zu verbessern, was besonders dem in vielen Fällen intensitätsschwachen 1.13 nm Reflex des Tobermorits zu gute kam.

Die aufgenommenen Röntgendiffraktogramme wurden konvertiert und mit Hilfe der Software ADM[®], Version 3.6 der Fa. Wassermann, Kempten, ausgewertet. Dabei wurden zunächst die Hauptpeaks identifiziert und dann ein Profile Fit durchgeführt. Aus den erhaltenen Daten für die Lage der Reflexe, deren Halbwertsbreite und die Intensität im Maximum wurden mit Hilfe einer Pearson VII-Funktion die integralen Peakintensitäten berechnet:

$$I_i = y_0 \cdot \left| 1 + \frac{x^2}{m \cdot (a_i)^2} \right|^{-m} dx.$$

Die integralen Peakintensitäten des Tobermorits wurden dann mit derjenigen des Referenzpeaks ((111)-Reflex des CaF_2 $d = 0.315$ nm, $I_{\text{rel.}} = 92$) korrigiert, um apparative Schwankungen innerhalb der Messungen zu minimieren.

3.2.2.2 Röntgenfluoreszenzanalyse

Alle Messungen wurden mit einem Gerät der Fa. Philips, Modell PW 2400 durchgeführt. Dazu wurde die analysenfeine Probe mit Spectromelt A12 (Gemisch aus 66 M.-% Di-Lithium-Tetraborat und 34 M.-% Lithium-Metaborat), Hersteller Fa. Merck, über einer Propan/Luft-Flamme bei ca. 1000°C aufgeschmolzen und die erhaltene Tablette gemessen.

3.2.2.3 Bildanalyse

Der Gefügebau des Porenbetons ist wichtig für seine Eigenschaften. Etwa 80% seines Gesamtvolumens bilden Poren, die während des Gärprozesses durch die Wasserstoffentwicklung entstanden sind. Die Größe dieser Makroporen liegt – im Gegensatz zu den Mikroporen – im Millimeterbereich. Sie sind mit dem bloßen Auge erkennbar und verleihen dem Porenbeton seine typische zelluläre Struktur.

Größe und Form dieser Poren üben einen Einfluß auf die Eigenschaften des Materials aus. So ist bekannt, daß die beim Gären aufsteigenden Gasblasen infolge des ihnen entgegen wirkenden Widerstands die Form eines Rotationselipsoids annehmen, wobei die längere Achse senkrecht zur Gärrichtung verläuft. Dadurch ist die Druckfestigkeit in Gärrichtung immer etwas niedriger, was sich in den Prüfverfahren niedergeschlagen hat. So wird die Druckfestigkeit von Porenbeton immer entgegen der Gärrichtung geprüft.

Zur Untersuchung der Makroporosität wurden mittels einer Innenlochsäge Probekörper mit den Abmaßen 4·4·2 cm³ gesägt. Zur Entfernung von Staub aus den Poren wurde die Probe zunächst unter einem Wasserstrahl gereinigt und dann für 5 Minuten in einem Ultraschallbad behandelt. Danach wurden die Probekörper über Nacht in einem Trockenschrank bei ca. 70°C getrocknet.

Die Untersuchung des Makrogefüges erfolgte mittels eines Bildanalyzesystems der Firma "Data Translations" und der dazugehörigen Software "Global Image". Hierzu wurde die Probe mit stark streifendem Licht beleuchtet und mittels einer CCD-Kamera ein Bild auf den Computerbildschirm projiziert. Das erhaltene Live-Bild wurde digitalisiert und eine nachfolgenden Bildbearbeitung und -analyse durchgeführt.

Bei dieser Aufnahmetechnik erscheinen die Poren als schwarze Flächen, die Stege sind weiß.

Abbildung 3 zeigt ein exemplarisches digitalisiertes Bild einer Porenbetonprobe.

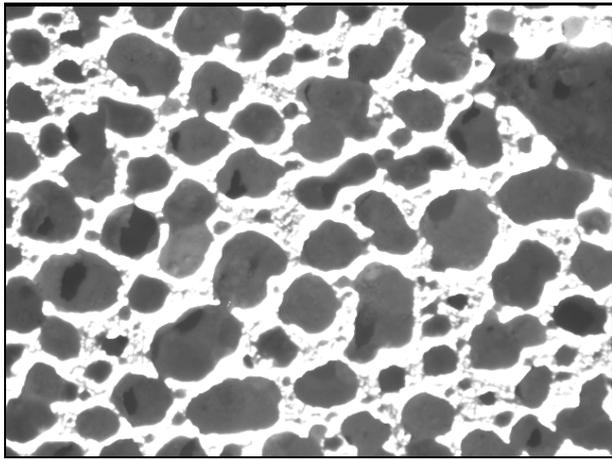


Abbildung 3: Digitalisierter Ausschnitt einer Porenbetonprobe

Im nächsten Arbeitsschritt wurde der Hell-Dunkel-Kontrast auf das gerätespezifische Maximum verstärkt, wodurch die Unterscheidung zwischen Poren und Stegen noch deutlicher zum Vorschein kommt. Durch Variation der Helligkeit kann nun die Detektionsschwelle solange verändert werden, bis nur noch die gewünschten Partikel erkennbar sind. Dies ist wichtig um z.B. Sägespuren von kleineren Poren zu trennen. Dieser Arbeitsschritt ist von entscheidender Bedeutung bei der digitalen Bildbearbeitung. Von ihm hängen sowohl die Anzahl der detektierten Partikel, als auch die Flächen derselben ab. Da kein objektives Kriterium zur Verfügung steht, muß der subjektive optische Eindruck des Betrachters als Maßstab für die Güte der Detektion herangezogen werden. Dies geschieht durch direkten Vergleich von Originalbild zu kontrastiertem Bild. Der hierbei in Kauf zu nehmende Fehler liegt bei ca. 10-15 %. **Abbildung 4** zeigt den kontrastierten digitalisierten Probenausschnitt aus **Abbildung 3**.

Zur Beseitigung von Unebenheiten und kleineren Partikeln wie z.B. Sägekratzern werden nun

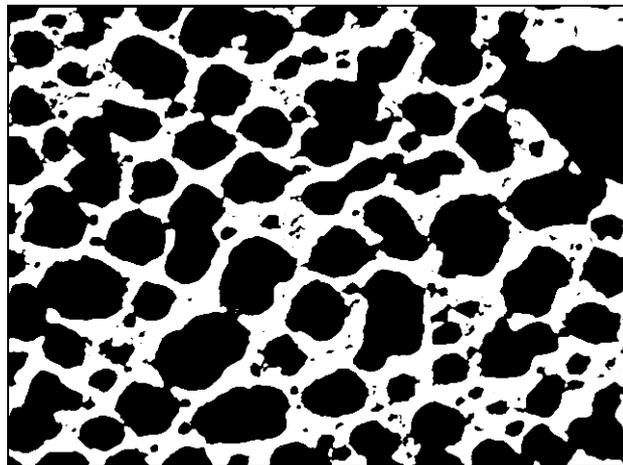


Abbildung 4: Kontrastierter Ausschnitt einer Porenbetonprobe

eine Reihe von Filtern auf das Bild angewendet. Dabei handelt es sich um definierte mathematische Operationen, die eine konkrete Auswirkung auf die Geometrie des Bildes zeigen. Bei allen Analysen wurde zunächst ein Medium-Filter zum Glätten der Struktur und anschließend je eine Open/Close-Funktion angewendet, um kleinere Strukturen zu eliminieren. Diese drei Filter zählen zu den Standards der Bildverarbeitung. Sie verbessern das

Bild, ohne dabei die Strukturen und damit das Meßergebnis zu verfälschen. **Abbildung 5** zeigt das zuvor bereits besprochene Bild nach Anwendung der genannten Filter.

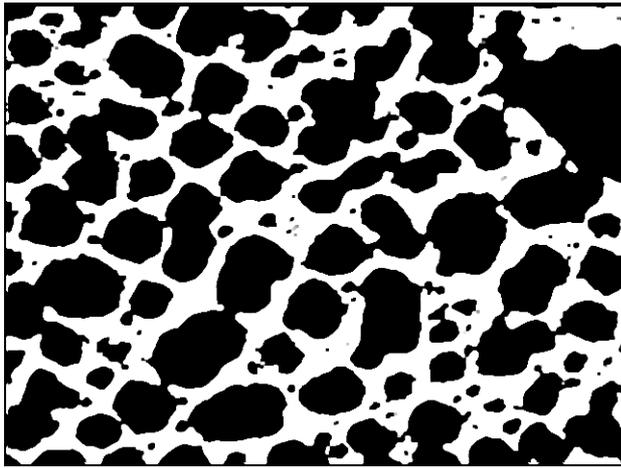


Abbildung 5: Kontrastierter Bildausschnitt einer Porenbetonprobe nach Anwendung von Filtern

Gut erkennbar sind die Porenstrukturen, welche sich im wesentlichen mit denen des Originalbildes decken. Im letzten Schritt vor der Messung werden einige nur durch dünne Stege zusammenhängende Poren getrennt. Dies geschieht durch unmittelbaren Vergleich mit dem Originalbild und anschließender Anwendung einer Zeichenoperation. Die Entscheidung, ob es sich um eine Gesamtpore oder mehrere zusammenhängende Poren handelt, ist subjektiv, aber unerlässlich, da sonst bei der nachfolgenden Bildanalyse unter Umständen nur einige wenige Poren erkannt werden, die allesamt durch dünne Kanäle oder "optische Verunreinigungen" (also z.B. Kratzer) miteinander verbunden sind. In **Abbildung 6** ist das Bild aus **Abbildung 3** mit getrennten Poren zu sehen.

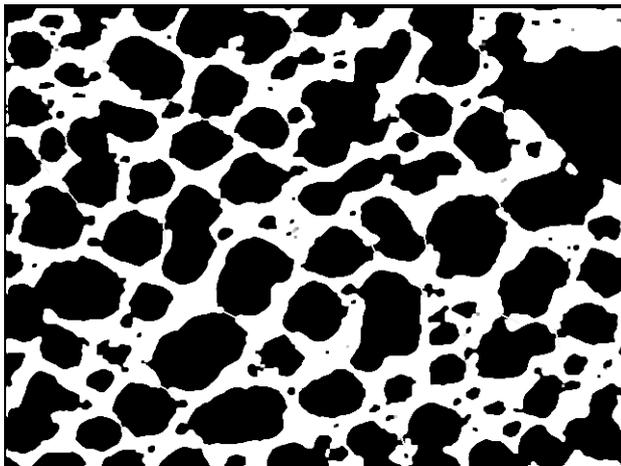


Abbildung 6: Kontrastierter und gefilterter Bildausschnitt einer Porenbetonprobe mit manuell getrennten Poren

Dieses Bild wird im abschließenden Arbeitsschritt einer Bildanalyse unterworfen, wobei eine Reihe von Parametern bestimmt werden können. In dieser Untersuchung wurden die Anzahl der Partikel, die Gesamtfläche aller Partikel, der mittlere Radius der Partikel sowie die Rundheit der Partikel bestimmt. Auf diese Weise wurden pro Probe insgesamt vier Felder zu je 73.85 mm^2 ausgewertet, was einer Gesamtfläche von 295.38 mm^2 entspricht. Hierdurch sollte eine genügende statistische Genauigkeit erreicht werden. Die Auswertung einer noch größeren Fläche wäre wünschenswert gewesen, ist jedoch mit einem zu großen Zeitaufwand verbunden.

3.2.2.4 Rasterelektronenmikroskopie

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie können Unterschiede in der Morphologie der gebildeten C-S-H Phasen festgestellt werden. Im Unterschied zur Lichtmikroskopie wird bei der Rasterelektronenmikroskopie ein Elektronenstrahl zum Erfassen der Probenoberfläche einge-

setzt. Die rückgestreuten Elektronen werden detektiert und die erhaltenen Informationen mit Hilfe eines Computers in einem Bild visualisiert. Mittels der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) können emittierte sekundäre Röntgenstrahlen detektiert und auf die Elementverteilung der Probe analysiert werden.

Zum Einsatz kam ein Gerät, Typ XL 20, (Hersteller: Fa. Philips) mit EDAX D4i. Vor der Messung wurde aus dem Inneren der unter CO₂-Ausschluß gelagerten Probe ein Stück mit den ungefähren Abmaßen 1·1·0.5 cm³ herausgesägt, bzw. die fünfte Fläche herausgebrochen. Die Probe wurde dann mit Leitpaste (Silber) auf einen Probenhalter geklebt und die frische Bruchfläche mit Gold besputtert.

3.2.2.5 Elektronenstrahlmikroanalyse

Mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde ist es möglich, die Elementverteilungen innerhalb einer heterogenen Probe zu bestimmen. In der vorliegenden Arbeit lag eine besondere Gewichtung auf der Bestimmung von Ca/Si-, Ca/Al- und Ca/K-Verhältnissen, um Anhaltspunkte für den Einbau von Fremdionen in die Kristallstruktur des Tobermorits zu bekommen.

Alle Messungen wurden an der Fakultät für Geowissenschaften der Ludwig-Maximilians-Universität München mit einem Gerät Cambax 50, Fa. Cameca, durchgeführt. Hierzu wurden die bei 60°C vorgetrockneten Porenbetonbruchstücke in rot eingefärbtem Kunstharz eingebettet und die Poren durch Anlegen eines Vakuums entgast. Nach dem Aushärten der Probe wurde eine Seite mit einer Diamant-Innenlochsäge glatt abgesägt und die Sägerillen mit Korundpulver unter Wasser abgeschliffen. Abschließend wurden Kratzspuren mit einer Diamantpaste (3 µm) unter schwacher Druckanwendung wegpoliert.

Die Untersuchung erfolgte mittels des sogenannten "beam-scanning"-Verfahrens. Im Gegensatz zum "step-scanning"-Verfahren wird die Probe hierbei von einem Elektronenstrahl kontinuierlich abgerastert. Dadurch kommt es nur zu einer geringfügigen Erwärmung der Probe und somit nicht zu einer thermischen Zerstörung der empfindlichen C-S-H Phasen. Die laterale Auflösung für eine Matrix aus C-S-H Phasen ist nach FEHR (1995) besser als 1 µm.

Zur Kalibrierung der Ca/Si-Verhältnisse aus Elementverteilungsbildern wurden an den Eichproben Punktanalysen durchgeführt.

3.2.2.6 Quecksilberdruckporosimetrie

Eine Methode zur Bestimmung von Porenräumen in porösen Feststoffen ist die Quecksilberdruckporosimetrie. Damit lassen sich Poren im Bereich zwischen 2.23 nm bis $2.23 \cdot 10^5$ nm erfassen. Dabei handelt es sich um die sogenannte Mikroporosität, die infolge von Bindemittelhydratationen und Phasenneubildungen während des Autoklavierens entsteht. Die Mikroporosität darf nicht verwechselt werden mit der Makroporosität (vergleiche Bildanalyse an Porenbeton). Diese Poren entstehen durch die Gasentwicklung während des Treibprozesses und sind deutlich größer.

Die Meßmethode basiert auf den besonderen Eigenschaften des Quecksilbers. Quecksilber ist ein bei Raumtemperatur flüssiges Metall und zählt zu den sogenannten nicht benetzenden Flüssigkeiten. Es gilt die Young-Dupré-Gleichung:

$$\sigma_{g,f} - \sigma_{fl,f} = \sigma_{g,fl} \cdot \cos\Theta$$

$\sigma_{g,f}$ = Grenzflächenspannung gasförmig-fest

$\sigma_{fl,f}$ = Grenzflächenspannung flüssig-fest

$\sigma_{g,fl}$ = Grenzflächenspannung gasförmig-flüssig

$\cos\Theta$ = Rand- oder Benetzungswinkel.

Für benetzende Flüssigkeiten wie Wasser oder Ethanol ist in dieser Gleichung $\Theta < 90^\circ$. Anders ausgedrückt ist $\sigma_{g,f} - \sigma_{fl,f} > \sigma_{g,fl}$. Bei Quecksilber beträgt der Randwinkel z.B. auf Glas 138° . Glas und die meisten anderen Stoffe werden also von Quecksilber nicht benetzt. Dies läßt sich sehr schön an der Tröpfchenbildung von Quecksilber auf einer ebenen Glasplatte erkennen. Wenn Quecksilber also den Porenraum eines porösen Feststoffes eindringen soll, so muß ein äußerer Druck aufgewendet werden. Nach WASHBURN (1921) ergibt sich folgende Relation zwischen Porenradius und dem aufgewendeten Druck:

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

r = Porenradius in μm

σ = Oberflächenspannung in N/m

Θ = Randwinkel in $^\circ$

p = Druck in MPa.

Die Gesamtporosität sowie die differentielle Porenverteilung wurden mit einem Quecksilberdruckporosimeter, Typ Autopore 9220, (Hersteller: Fa. Micromeretics) bestimmt. Das Probenmaterial wurde mit Hilfe einer Kneifzange zerkleinert und die Granalien der Korngrößen 2-4 mm abgesiebt. Das Material wurde bis zur Messung in einem Trockenschrank bei 70°C getrocknet.

Die Einteilung der Poren erfolgte nach SMOLCYK (1961) in Luftporen ($r > 10 \mu\text{m}$), Kapillarporen ($r = 30 \text{ nm} - 10 \mu\text{m}$) und Gelporen ($r < 30 \text{ nm}$).

3.2.2.7 Wärmeentwicklung beim Ansteifen des Porenbetons

Zur Messung der Wärmeentwicklung wurden Thermoelemente mit digitalen Meßgeräten verwendet. Um die Versuchsgießungen nicht im Bereich der Probenahme zu beschädigen wurden die Meßfühler am Rand der Formen eingestochen. Dadurch wurden sicherlich niedrigere Werte für die Wärmeentwicklung gemessen als im Inneren der Gießungen. Da die Formen jedoch isoliert waren und die Meßwerte im direkten Vergleich zueinander interpretiert werden, ist dies nicht von großer Bedeutung.

Das Ablesen der Temperaturen erfolgte während der ersten Untersuchungen manuell. Dabei wurde der Meßwert bis 30 Minuten in Schritten von 5 Minuten, danach im 10 Minutentakt notiert. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen stand ein elektronisches Aufzeichnungsgerät zur Verfügung, welches die Daten automatisch erfaßte und alle 20 Sekunden auf einem Datenträger archivierte.

Die Wärmeentwicklung bewegte sich typischerweise im Bereich von ca. 30°C beim Vergießen bis zu einer Maximaltemperatur von ca. 70 °C. Der stärkste Temperaturanstieg wurde dabei üblicherweise zwischen ca. 40 und 80 Minuten beobachtet. Dies entspricht dem Bereich, in dem der hartgebrannte Kalk unter starker Wärmeentwicklung hydratisiert. Das Temperaturmaximum wurde typischerweise nach 90-100 Minuten erreicht.

3.2.2 Physikalisch-mechanische-Meßmethoden

3.2.2.1 Druckfestigkeit

Eine der wichtigsten Kenngrößen für Baustoffe ist die Druckfestigkeit. Sie macht eine Aussage über die mechanische Stabilität gegenüber Druckbelastungen im Bauwerk. Die Prüfung erfolgt mittels einer speziellen Prüfapparatur – einer sogenannten Prüfpresse – durch welche der in eine definierte Form gebrachte Prüfkörper einer senkrechten Drucksteigerung bis zum Bruch unterworfen werden kann. Die bis zum Bruch aufgewendete Maximalkraft kann über die Prüffläche in die Druckfestigkeit umgerechnet werden:

$$\sigma_{CP} = \frac{F_{\max.}}{A_0}$$

$F_{\max.}$ = Maximal aufzuwendende Kraft bis zum Bruch [N]

A_0 = Belastete Prüffläche [mm²].

Zur Ermittlung der Druckfestigkeiten der Versuchsgießungen wurden mindestens drei übereinanderliegende Prüfkörper der Größe 7·7·7 cm³ in Richtung der Treibhöhe aus den gehärteten Gießungen herausgesägt. Dies ist notwendig, da die Rohdichte von Porenbeton in Treibrichtung von oben nach unten infolge von Sedimentationseffekten zunimmt. In den meisten Fällen wurde eine zweite Prüfserie gesägt, die unmittelbar neben der ersten lag. Dadurch konnte eine höhere statistische Genauigkeit erzielt werden. Die Probekörper wurden vor der Messung auf einer Marmorplatte unter Wasser planparallel geschliffen.

Da nach BRIESEMANN (1976) die Druckfestigkeit des Porenbetons stark von der Feuchte zum Zeitpunkt der Prüfung abhängig ist, wurden die Prüfkörper bei 60°C auf eine einheitliche Prüffeuchte von ca. 10 M.-% getrocknet. Die so präparierten Proben wurden unter einer Prüfpresse abgedrückt.

Nach Untersuchungen von DWORJADKIN UND MALINOWSKI (1965) nimmt die Druckfestigkeit in einem Block entgegen der Treibrichtung und mit steigender Rohdichte zu. Um diesem Sachverhalt Rechnung zu tragen wurden alle Proben senkrecht zur Treibrichtung abgedrückt und die erhaltenen Ergebnisse unter Berücksichtigung der Rohdichten in die sogenannte A-Zahl umgerechnet.

Die Berechnung erfolgte mittels einer Formel, die den exponentiellen Zusammenhang zwischen Festigkeit und Rohdichte wiedergibt:

$$A\text{-Zahl} = \frac{\sigma}{\text{const.} \cdot \rho^2}$$

σ = Druckfestigkeit in N/mm^2

ρ = Trockenrohddichte in g/cm^3

const. = 0.016 N/g^2 .

Alle Messungen wurden mit einer Prüfpresse der Fa. TONI-TECHNIK durchgeführt. Die Maschine besaß eine Kraftreglung mit einer Geschwindigkeit von $dF/dt = 0.1 \text{ N/mm}^2 \text{ s}$. Die Brucherkenntung erfolgte bei $F(\%) = 0.15$.

3.2.2.2 Dynamischer Elastizitätsmodul

Üblicherweise wird an Porenbeton der statische E-Modul geprüft. Für diese Methode wird jedoch ein Probekörper der Abmessungen $22.5 \cdot 10 \cdot 10 \text{ cm}^3$ benötigt. Aufgrund der geringen Probemenge (insbesondere der Laborzemente) konnten Probekörper dieser Abmessungen nicht aus dem autoklavierten Material gesägt werden. Daher wurde der dynamische E-Modul gewählt, für dessen Bestimmung ein Probekörper der Abmasse $4 \cdot 4 \cdot 16 \text{ cm}^3$ genügt.

Der dynamische E-Modul beschreibt die reversible Verformung eines Werkstoffes. Üblicherweise wird er mit Hilfe des Resonanzverfahrens nach KOTTAS (1964) bestimmt. Dieses Verfahren kann jedoch bei der Messung von Porenbeton zu Problemen führen, da die Porosität des Materials sehr hoch ist. Daher wurde in diesen Untersuchungen das Verfahren über die Messung der Schall-Laufzeit angewendet. Dieses Verfahren kann alternativ zur Bestimmung des statischen E-Modul eingesetzt werden.

Die Bestimmung der dynamischen E-Moduli erfolgte an der Uni-GH-Siegen mit einem Gerät vom Typ Ultrasonic Tester BP-7 (Hersteller: Firma Steinkamp). Vorbereitend wurden die Probekörper in einem Trockenschrank bei 60°C gelagert, bis sie einen Restfeuchtegehalt von 10% aufwiesen. Um eine bessere Übertragung des Schalls zu gewährleisten wurde auf die Meßköpfe Kreppband geklebt.

Aus Untersuchungen von LEHMANN ET AL. (1970) und ISU ET AL. (1992) ist bekannt, daß eine lineare Korrelation zwischen Druckfestigkeit und E-Modul sowohl beim Kalksandstein als auch beim Porenbeton existiert. Ein weiterer Zusammenhang besteht zwischen der Rohdichte von Porenbeton und dessen Druckfestigkeit, was zu der Einführung rohdichtenormierter Kennzahlen wie H- und A-Zahl geführt hat.

Daher hat ZÜRN (1997A) eine zur A-Zahl analoge E-Zahl eingeführt, die wie folgt definiert ist:

$$E - \text{Zahl} = \frac{\sigma_{YM}}{\text{const.} \cdot \rho^2}$$

σ_{YM} = Elastizitätsmodul [N/mm²]

ρ = Trockenrohdichte [g/cm³]

const. = 5.5 [g²mm²/cm⁶N].

Alle erhaltenen Meßwerte für den E-Modul in dieser Arbeit wurden in die E-Zahl umgerechnet.

3.2.2.3 Schwindung

Der Schwindung von Porenbeton können zwei Ursachen zugrunde liegen: Austrocknung und Carbonatisierung. Dementsprechend spricht man von der sogenannten "Trockenschwindung" und der "Carbonatisierungsschwindung". In dieser Arbeit wird unter Schwindung immer die "Trockenschwindung" verstanden, die infolge der Austrocknung von Porenbeton zustande kommt. Die Carbonatisierungsschwindung tritt im Laufe der Zeit unter dem Einfluß von Kohlendioxid auf. Sie wurde nicht untersucht.

Die Bestimmung der Schwindung Δ/l erfolgte nach einer Vorschrift der RILEM-Kommission (RILEM 1993). Dazu wurden jeweils drei Probekörper mit den Abmaßen 4·4·16 cm³ gesägt. Diese wurden vor dem Schwindversuch drei Tage bei 20°C unter Wasser gelagert. Anschließend wurde ihre Länge bestimmt und die Probekörper in den folgenden drei Wochen in einem Klimaschrank bei 20°C und 43 % rel. Luftfeuchte gelagert. Nach Ablauf dieser Zeitspanne wurde die Längen erneut bestimmt. Diese Messung wurde nach 2 Tagen wiederholt, um zu gewährleisten, daß die gemessenen Schwindung konstant blieb. Die Schwindung berechnet sich nach der Formel:

$$\Delta l/l = \frac{l_1 - l_2}{l_0} \text{ [mm/m]}$$

l_0 = Länge der Probe bei Prüfbeginn

l_1 = Länge der Probe nach 3 Tagen Wasserlagerung

l_2 = Länge der Probe bei Prüfende.

3.2.2.4 Rohdichte

Die Bestimmung der Rohdichten erfolgte an Probekörpern, die über die gesamte Treibhöhe entnommen wurden. Zur Trocknung wurden die gesägten Prismen über Nacht bei 105°C im Trockenschrank gelagert, dann vermessen und gewogen. Es wurden nach Möglichkeit Doppelbestimmungen durchgeführt und der Mittelwert aus beiden Bestimmungen angegeben. Aus diesen Bestimmungen ließ sich auch die Größenordnung des Fehlers ablesen, welcher in allen Fällen zwischen 1 bis 2 % lag.

4 Charakterisierung der Ausgangsstoffe

4.1 Rohstoffe zur Herstellung der Laborklinker

Die Auswahl der Ausgangsstoffe erfolgte entsprechend des Versuchsplans. Dabei wurde besonderer Wert auf den Bezug zur Praxis gelegt. In einigen Fällen war es jedoch unumgänglich Kompromisse einzugehen, da die gewünschten Stoffe nicht auf dem Markt vorhanden waren. Dies war vor allem bei der Auswahl der Betriebszemente und -klinker der Fall. Bestimmte Phasenzusammensetzungen einhergehend mit z.B. definierten Kaliumoxidgehalten oder Aluminiumgehalten lassen sich außerhalb des Labors kaum realisieren, da Varianzen innerhalb der technischen Zemente begrenzt ist.

4.1.1 Kalksteinmehl

Es wurde Kalksteinmehl der Firma Schäfer Kalk, Diez, verwendet. Der Siebrückstand dieser Komponente lag bei 90 µm unter 1 M.-%, was zur Zementherstellung völlig ausreichend ist. Die chemische Analyse, zu sehen in **Tabelle 10**, ergab einen sehr niedrigen Gehalt an Nebenbestandteilen wie Na₂O, K₂O und SO₃.

Tabelle 10: Chemische Analyse des Kalksteinmehles in M.-%

| CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | MgO | P ₂ O ₅ | SO ₃ | Glv. | Σ |
|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|------------------|------|-------------------------------|-----------------|-------|--------|
| 55.71 | 0.49 | 0.12 | 0.13 | 0.00 | 0.04 | 0.01 | 0.53 | 0.02 | 0.01 | 43.52 | 100.58 |

4.1.2 Kaolin

Als Tonkomponente wurde Kaolin TEC 1 der Firma Kick Kaolin- und Quarzsandwerke, Schnaittenbach, verwendet. Der Siebdurchgang bei 90 µm betrug 100%. Selbst bei 45 µm fielen noch 99.95% durch das Sieb, was für die außerordentlich – bei Tonen jedoch zu erwartende – Feinheit des Materials spricht. Die chemische Analyse kann **Tabelle 11** entnommen werden.

Tabelle 11: Chemische Analyse des Kaolins in M.-%

| CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | MgO | P ₂ O ₅ | SO ₃ | Glv. | Σ |
|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|------------------|------|-------------------------------|-----------------|-------|-------|
| 0.11 | 48.42 | 35.96 | 0.47 | 0.00 | 1.50 | 0.39 | 0.00 | 0.36 | 0.02 | 12.64 | 99.87 |

Erwähnenswert ist der hohe Gehalt an Kaliumoxid, welcher für Kaolin typisch ist. Natriumoxid konnte hingegen nicht nachgewiesen werden. Diese Komponente ist somit maßgeblich für den Eintrag von Kaliumoxid in den Zementklinker.

4.1.3 Quarzmehl

Das zur Laborklinkerproduktion verwendete Quarzmehl stammte von der Firma Kick Kaolin- und Quarzsandwerke, Schnaittenbach. Gewählt wurde Kristall-Quarzmehl 10.000, welches mit Siebdurchgängen von 100% bei 90 µm und 97% bei 63 µm als sehr fein zu bezeichnen ist. Die chemische Analyse ist in **Tabelle 12** aufgeführt.

Tabelle 12: Chemische Analyse des Quarzmehles in M.-%

| CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | MgO | P ₂ O ₅ | SO ₃ | Glv. | Σ |
|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|------------------|------|-------------------------------|-----------------|------|-------|
| 0.02 | 98.44 | 0.67 | 0.06 | 0.00 | 0.11 | 0.05 | 0.00 | 0.01 | 0.02 | 0.00 | 99.49 |

4.1.4 Eisen-(III)-oxid

Verwendet wurde Eisen-(III)-oxid p.a. der Firma Fluka. Die Reinheit des Produktes war > 99 %, der Siebdurchgang bei 90 µm lag bei 100 %.

4.1.5 Calciumsulfat-Dihydrat

Zum Einsatz kam Calciumsulfat-Dihydrat chem. rein. der Firma Merck. Die Reinheit des Produktes war > 99 %, der Siebdurchgang bei 90 µm lag bei 100 %.

4.1.6 Kaliumcarbonat

Eingesetzt wurde Kaliumcarbonat chem. rein. der Firma Riedel de Häen. Die Reinheit des Produktes war > 99 %. Da dieses Material infolge von Durchfeuchtung zur Ausbildung harter Agglomerate neigt, wurde es vor der Verwendung in einer Scheibenschwingmühle gemahlen und dann durch ein Sieb mit der Maschenweite 90 µm gesiebt.

4.2 Rohstoffe zur Herstellung von Laborzementen

Zur Herstellung der Zemente aus den Labor- und Betriebsklinkern wurde vor dem Mahlen ein Gemisch aus Anhydrit und Dihydrat im Verhältnis von 1:1, bezogen auf den Anteil an SO₃, zugesetzt. Zur Herstellung von CEM II/B-S wurden dem Portlandzement 35 M.-% Hütten-

sand beigemischt. In einigen Fällen kamen zusätzlich Calciumsulfat-Halbhydrat, Kalksteinmehl und Kalksteinmergel zum Einsatz.

4.2.1 Calciumsulfat-Dihydrat

Es kam die gleiche Komponente zum Einsatz, wie unter 4.1.5 beschrieben.

4.2.2 Calciumsulfat-Halbhydrat

Zum Einsatz kam Calciumsulfat-Halbhydrat chem. rein. der Firma Merck. Die Reinheit des Produktes war > 99 %, der Siebdurchgang bei 90 µm lag bei 100 %.

4.2.3 Anhydrit

Der verwendete Anhydrit wurde aus Dihydrat neu gebrannt. Die Brenntemperatur betrug 250 °C, die Brenndauer 24 h. Die Reinheit des Produkte wurde mittels XRD überprüft.

4.2.4 Hüttensand

Verwendet wurde ein handelsüblicher Hüttensand der Firma Readymix, Ratingen.

4.2.5 Kalksteinmehl

Zum Einsatz kam das unter 4.1.1 beschriebene Kalksteinmehl der Firma Schäfer Kalk, Diez.

4.3.6 Kalkmergel

Der Kalkmergel wurde von der Firma Heidelberger Zement, Lengfurt, bezogen. Die röntgenografische Charakterisierung des Produktes ergab die in **Tabelle 13** aufgeführte mineralogische Zusammensetzung.

Tabelle 13: Mineralogische Zusammensetzung des Kalkmergels

| Calcit | Quarz | Illit | Muscovit | Saponit | Montmorillonit | Anhydrit |
|--------|-------|-------|----------|---------|----------------|----------|
| +++ | ++ | + | + | + | + | + |

+++ = Hauptbestandteil; ++ Nebenbestandteil; + = Spuren

Der weitaus größte Teil des Kalkmergels war demnach Calcit. Daneben konnten deutliche Anteile an Quarz und geringe Mengen Tonmineralien festgestellt werden.

4.3.7 Filterstäube

Zusätzlich zu den Betriebsklinkern wurden zwei Filterstäube bezogen. Filterstäube fallen bei der Klinkerproduktion in den Wärmetauschern an und können laut EN 197 (früher: DIN 1164) als anorganisch-mineralische Bestandteile in Mengen von bis zu 5 M.-% bei der Zementherstellung dem Klinker zugemahlen werden. Bekannt ist vor allem, daß Filterstäube i.a. große Anteile Alkalien, Sulfat und Chlorid enthalten. Die weitere Zusammensetzung hängt wesentlich von der Rohmehlzusammensetzung und dem Brennverfahren ab.

Durch den hohen Alkaligehalt eignen sich Filterstäube gut zur Einstellung eines bestimmten Alkaligehaltes im Zement. Daher wurden zu den NA-Klinkern aus Stettin und Burglengenfeld die entsprechenden Stäube bezogen, um aus ihnen und den dazugehörigen Klinkern Zemente mit hohen, mittleren und niedrigen Alkaligehalten herzustellen.

Die Analyse der Filterstäube erfolgte mittels XRD und RFA, sowie naßchemisch, zur Bestimmung der relevanten löslichen Verbindungen. **Tabelle 14** zeigt die wichtigsten in den Filterstäube enthaltenen Phasen und Verbindungen.

Tabelle 14: Zusammensetzung der Filterstäube

| Probe | Phasen | K ₂ O [M.-%] | SO ₃ [M.-%] | SG [%] | Chlorid [M.-%] |
|---------------|--|-------------------------|------------------------|--------|----------------|
| Filterstaub 1 | Hauptbestandteile: Calcit, Freikalk Nebenbestandteile: Sylvinit, Arcanit, Quarz Spuren: Dolomit | 7.2 | 7.92 | 120 | 2.62 |
| Filterstaub 2 | Hauptbestandteile: Calcit Spuren: Sylvinit, Quarz, Kaolinit, Gehlenit | 1.35 | 0.83 | 67 | 0.66 |

Erwartungsgemäß lassen sich in allen Proben deutliche Mengen an Kaliumoxid, SO₃ und Chlorid nachweisen, wobei die Gehalte im Ofenstaub des Zementwerkes Burglengenfeld ver-

gleichsweise niedrig sind, aber immer noch deutlich über denen des dazugehörigen Klinkers liegen. Alle Alkaliverbindungen – sowohl die Sulfate als auch die Chloride – erweisen sich als nahezu 100 %ig wasserlöslich, was aus den Untersuchungen der löslichen Bestandteile hervorgeht. Die Berechnung der Sulfatisierungsgrade ist in diesem Fall nur bedingt sinnvoll, da ein erheblicher Teil der Alkalien (vergl. röntgenographische Phasenanalyse) als Chloride gebunden vorliegt.

4.3 Rohstoffe zur Herstellung von Porenbeton

4.3.1 Sandmehle

Für die Gießungen wurden insgesamt vier Sandmehle verwendet. Ein käufliches Produkt mit der Bezeichnung SF 300, sowie drei aus Quarzsand ermahlene Sandmehle.

4.3.1.1 SF 300

Das verwendete Quarzmehl SF 300, Hersteller: Quarzwerke Frechen, wird durch eisenfreie Mahlung mit nachfolgender Windsichtung aus aufbereitetem Quarzsand mit über 99 M.-% Siliziumdioxid hergestellt. Laut Hersteller zeigt es die in **Tabelle 15** aufgelistete typische Korngrößenverteilung.

Tabelle 15: Typische Korngrößenverteilung des SF 300

| | | | | | | | | |
|-----------------------------------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|
| Korndurchmesser [μm] | < 64 | < 32 | < 16 | < 12 | < 8 | < 6 | < 4 | < 2 |
| Anteil [Vol.-%] | 99 | 94 | 66 | 55 | 40 | 32 | 22 | 12 |

Die spezifische Oberfläche des Materials beträgt $5000 \text{ cm}^2/\text{g}$. **Tabelle 16** beinhaltet die chemische Zusammensetzung.

Tabelle 16: Chemische Zusammensetzung von SF 300 in M.-%

| | | | | | | | | | | | |
|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|------------------|------|-------------------------------|-----------------|------|----------|
| CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | MgO | P ₂ O ₅ | SO ₃ | Glv. | Σ |
| 0.02 | 99.42 | 0.13 | 0.05 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.04 | <N.W.G. | n.b. | 0.13 | 99.82 |

Es handelt sich um ein hochfeines und hochreines Quarzmehl.

4.3.1.2 Aufgemahlener Dorsilit

Dorsilit ist ein hochreiner Quarzsand mit einem SiO₂-Gehalt größer 98%. Das grobe Material wurde in einer Kugelmühle 45 und 60 Minuten lang gemahlen. Die erzielten Feinheiten sind im Vergleich zu SF 300 in **Tabelle 17** aufgelistet.

Tabelle 17: Oberflächen und Siebdurchgänge der aufgemahlene Sande und SF 300

| | 45 Minuten Mahldauer | 60 Minuten Mahldauer | SF 300 |
|---|----------------------|----------------------|--------|
| O _{spez.} [cm ² /g] | 2950 | 3200 | 5000 |
| < 200 µm | 100% | 100% | 100% |
| < 100 µm | 96% | 99% | 100% |
| < 90 µm | 93% | 98% | 100% |
| < 63 µm | 82% | 91% | 99% |
| < 45 µm | 69% | 81% | 97% |

4.3.2 Branntkalk

Der verwendete Branntkalk stammte von dem Hersteller Buechl Kalk, Regensburg. **Tabelle 18** zeigt die chemische Analyse des verwendeten Materials.

Tabelle 18: Chemische Analyse des Branntkalkes in M.-%

| CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | MgO | P ₂ O ₅ | SO ₃ | Glv. | Σ |
|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|------------------|------|-------------------------------|-----------------|------|--------|
| 95.14 | 1.21 | 0.37 | 0.36 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 1.22 | 0.04 | 0.28 | 1.56 | 100.26 |

Nach Differenzierung des Glühverlustes in Wasser und Kohlendioxid konnte die in **Tabelle 19** aufgeführte mineralogische Zusammensetzung des festgestellt werden.

Tabelle 19: Mineralogische Zusammensetzung des Branntkalkes

| CaO (freier Kalk) [M.-%] | Ca(OH) ₂ (Portlandit) [M.-%] | CaCO ₃ (Calcit) [M.-%] |
|--------------------------|---|-----------------------------------|
| 90.7 | 5.4 | 0.5 |

Zusätzlich wurden Feinheit und Naßlöschreaktivität nach DIN 1060, Teil 2, bestimmt. Diese Daten können **Tabelle 20** entnommen werden.

Tabelle 20: Feinheit und Naßlöschreaktivität des Branntkalkes

| Feinheit | | |
|---|----------|------|
| Siebdurchgang bei 0.1 mm | [M.-%] | 94.8 |
| Siebdurchgang Laser Q(90) | [Vol.-%] | 92.0 |
| Siebdurchgang Laser Q(20) | [Vol.-%] | 53.8 |
| Siebdurchgang Laser Q(6) | [Vol.-%] | 25.6 |
| Naßlöschreaktivität nach DIN 1060, Teil 2 | | |
| Löschtemperatur nach 2 min | [°C] | 38.6 |
| Löschtemperatur nach 5 min | [°C] | 58.5 |
| Löschtemperatur nach 10 min | [°C] | 66.8 |
| Löschtemperatur nach 20 min | [°C] | 71.4 |
| Löschtemperatur nach 30 min | [°C] | 72.5 |
| Löschtemperatur nach 40 min | [°C] | 72.7 |
| Endtemperatur | [°C] | 72.8 |
| Wärmetönung | [kJ/kg] | 989 |
| t(60°C) | [min] | 5.6 |
| t(max) | [min] | 36.8 |
| Sedimentvolumen (SV) | [ml] | n.b. |
| Naßsiebrückstand (90 µm) | [M.-%] | 3.5 |

4.3.3 Weißkalkhydrat

Zur Stabilisierung der Gießungen im grünfesten Zustand wurde der Mischung Weißkalkhydrat zugesetzt. **Tabelle 21** zeigt die chemische Zusammensetzung dieses Stoffes.

Tabelle 21: Chemische Zusammensetzung des Weißkalkhydrates in M.-%

| CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | MgO | P ₂ O ₅ | SO ₃ | Glv. | Σ |
|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|------------------|------|-------------------------------|-----------------|-------|-------|
| 69.86 | 0.69 | 3 0.58 | 3 0.19 | <N.W.G. | 0.01 | <N.W.G. | 0.81 | 0.03 | 0.15 | 26.09 | 98.43 |

4.3.4 Anhydrit

Verwendet wurde Naturanhydrit der Fa. Harzer Anhydritwerke, dessen Zusammensetzung **Tabelle 22** entnommen werden kann.

Tabelle 22: Chemische Zusammensetzung des Naturanhydrits in M.-%

| CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | MgO | P ₂ O ₅ | SO ₃ | Glv. | Σ |
|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|------------------|------|-------------------------------|-----------------|------|--------|
| 41.66 | 0.23 | 0.02 | 0.02 | <N.W.G. | 0.01 | 0.02 | 0.27 | n.b. | 57.04 | 1.16 | 100.43 |

4.3.5 Aluminiumpulver

Für alle Gießungen wurde ein Aluminiumpulver der Firma Lerberge mit der Handelsbezeichnung OT 6 verwendet. Es weist die in **Tabelle 23** aufgelisteten Eigenschaften auf.

Tabelle 23: Eigenschaften des Aluminiumpulvers OT 6

| | |
|---------------------------|---|
| Aluminiumgehalt | 94.4 M.-% |
| mittlerer Korndurchmesser | 32.9 μm |
| Reaktionsgeschwindigkeit | 23.5 ml H ₂ nach 60 Sekunden |
| Benetzbarkeit | bedingt sehr gut |

4.4.5 Ettringit

Der verwendete Ettringit stammte von der Firma AIR Lippewerke Recycling GmbH, Lünen. Zum Einsatz kam das stückige, luftgetrocknete Produkt mit der Bezeichnung "CASUL H". Laut Hersteller besitzt es die in **Tabelle 24** aufgelistete Zusammensetzung.

Tabelle 24: Zusammensetzung von CASUL H

| CaO | CaSO ₄ | Al ₂ O ₃ | H ₂ O |
|-------------|-------------------|--------------------------------|------------------|
| ca. 14 M.-% | ca. 33 M.-% | ca. 8 M.-% | ca. 45 M.-% |

4.4.6 Quarzglasmehl

Zur Herstellung des Quarzglasmehles wurde Quarzglasbruch der Fa. Heraeus zunächst in einem Backenbrecher gebrochen und dann für 180 Minuten in einer Laborkugelmühle gemahlen.

Dabei wurde eine spezifische Oberfläche von 3200 cm²/g eingestellt, was der Oberfläche des für 60 Minuten gemahlenden Dorsilits entspricht. Die chemische Zusammensetzung des Quarzglasmehles ist in **Tabelle 25** aufgeführt

Tabelle 25: Chemische Analyse des Quarzglasmehles in M.-%

| CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | MgO | P ₂ O ₅ | SO ₃ | Glv. | Σ |
|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|------------------|------|-------------------------------|-----------------|------|----------|
| 0.06 | 98.57 | 0.02 | 0.44 | 0.01 | <N.W.G. | <N.W.G. | 0.04 | <N.W.G. | <0.01 | 0.01 | 98.43 |

Die Feinheit und Korngrößenverteilung des Quarzglasmehles zeigt **Tabelle 26**.

Tabelle 26: Feinheit und Korngrößenverteilung des Quarzglasmehles

| | |
|---|-------|
| Siebdurchgang 200 µm [M.-%] | 100.0 |
| Siebdurchgang 100 µm [M.-%] | 89.1 |
| Siebdurchgang 90 µm [M.-%] | 86.5 |
| Siebdurchgang 63 µm [M.-%] | 76.3 |
| Siebdurchgang 45 µm [M.-%] | 67.0 |
| LASER Q(90) [Vol.-%] | 85.8 |
| LASER Q(20) [Vol.-%] | 41.9 |
| LASER Q(6) [Vol.-%] | 20.3 |
| Spez. Oberfl. nach Blaine[cm ² /g] | 3200 |

4.4.7 Tonerdezement

Verwendet wurde Secar 51 der Fa. Lafarge Tonerdezement GmbH. Secar 51 ist ein hydraulisches Bindemittel mit einem hohen Gehalt an Tonerde. Der Anteil an Al_2O_3 liegt bei ca. 50%. Die Hauptphase des Secar 51 ist das Calciumaluminat (CA), außerdem sind noch Docdecacalciumheptaaluminat (C_{12}A_7), Dicalciumaluminatsilicat (C_2AS , Gehlenit), Tricalciumaluminat (C_3A) und Calciumtetraaluminatrititanat ($\text{CA}_4\text{T}_3 = \text{CaO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$) enthalten. Der Anteil an Fe_2O_3 ist gering, weshalb der Secar 51 – im Gegensatz zum Fondue Tonerdezement – eine nahezu weiße Farbe aufweist.

4.3 Betriebsklinker

Die Zementklinker und Ofenstäube wurden bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung und der Phasengehalte charakterisiert. Zusätzlich wurde besonderer Wert auf die Bestimmung der löslichen Bestandteile (K_2O , SO_3) gelegt, welche sich in den ersten beiden Arbeitsabschnitten als besonders relevant für die Beeinflussung der Porenbetoneigenschaften erwiesen haben. Die Bestimmung der Hauptphasengehalte erfolgte auflichtmikroskopisch (Alit, Belit, Aluminat, Ferrat), naßchemisch (Freikalk), mittels C-S-Analysator (SO_3) und RFA (K_2O). Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in **Tabelle 27** und **Tabelle 28** zusammengefaßt.

Tabelle 27: Phasengehalte der Betriebsklinker

| Zementwerk | Alit [M.-%] | Belit [M.-%] | Aluminat [M.-%] | Ferrat [M.-%] | Freikalk [M.-%] | K ₂ O [M.-%] | SG [M.-%] |
|-----------------|----------------|-----------------|--------------------|------------------|--------------------|----------------------------|--------------|
| Zementwerk BKA1 | 68.5 | 12.9 | 14.6 | 4.0 | 1.8 | 0.32 | 20 |
| Zementwerk BKB1 | 70.0 | 9.7 | 9.3 | 10.9 | 1.1 | 0.55 | 51 |
| Zementwerk BKC1 | 66.9 | 16.4 | 12.2 | 4.3 | 0.4 | 0.91 | 101 |
| Zementwerk BKC2 | 53.4 | 30.8 | 10.4 | 5.4 | 0.3 | 0.95 | 79 |
| Zementwerk BKD1 | 67.8 | 15.1 | 9.5 | 7.2 | 0.7 | 0.97 | 69 |
| Zementwerk BKE1 | 74.2 | 7.7 | 13.4 | 4.6 | 1.4 | 1.02 | 105 |
| Zementwerk BKE2 | 63.1 | 22.3 | 12.0 | 2.5 | 1.5 | 1.06 | 102 |
| Zementwerk BKF1 | 67.2 | 13.3 | 7.8 | 11.4 | 0.3 | 1.29 | 66 |
| Zementwerk BKG1 | 54.6 | 25.8 | 7.6 | 10.8 | 2.5 | 1.46 | 77 |

Tabelle 28: Chemische Zusammensetzung der Betriebsklinker in M.-%

| | BKA1 | BKB1 | BKC1 | BKC2 | BKD1 | BKE1 | BKE2 | BKF1 | BKG1 |
|--------------------------------|--------|-------|---------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
| CaO | 68.04 | 66.26 | 66.71 | 64.44 | 64.68 | 66.58 | 64.8 | 65.66 | 63.44 |
| SiO ₂ | 21.23 | 20.77 | 21.58 | 22.25 | 20.76 | 21.65 | 21.67 | 21.34 | 21.39 |
| Al ₂ O ₃ | 6.53 | 6.04 | 5.67 | 6.05 | 5.6 | 4.86 | 5.07 | 5.53 | 5.66 |
| Fe ₂ O ₃ | 2.12 | 3.4 | 2.59 | 2.63 | 2.95 | 2.12 | 2.07 | 3.35 | 3.54 |
| MgO | 0.71 | 1.06 | 1.21 | 1.34 | 4.1 | 2.32 | 3.55 | 1.37 | 2.63 |
| Na ₂ O | 0.25 | 0.11 | 0.15 | 0.21 | 0.23 | 0.21 | 0.21 | 0.47 | 0.16 |
| K ₂ O | 0.32 | 0.55 | 0.91 | 0.95 | 0.97 | 1.02 | 1.06 | 1.29 | 1.46 |
| MnO | 0.05 | 0.09 | 0.06 | 0.06 | 0.13 | 0.03 | 0.1 | 0.04 | 0.07 |
| P ₂ O ₅ | 0.18 | 0.19 | 0.13 | 0.12 | 0.16 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.08 |
| TiO ₂ | 0.3 | 0.26 | 0.26 | 0.25 | 0.26 | 0.23 | 0.22 | 0.19 | 0.27 |
| SO ₃ | 0.12 | 0.31 | 0.98 | 0.85 | 0.77 | 1.2 | 1.19 | 0.87 | 1.12 |
| CO ₂ | 0.32 | 0.15 | 0.24 | 0.2 | 0.23 | 0.22 | 0.16 | 0.23 | 0.27 |
| H ₂ O | 0.6 | 0.3 | <N.W.G. | 0.4 | 0.1 | 0.4 | 0.4 | 0.2 | 0.2 |
| Σ | 100.77 | 99.49 | 100.49 | 99.75 | 100.94 | 100.9 | 100.56 | 100.6 | 100.29 |

4.4 Betriebszemente

Für die Untersuchungen wurden zwei prinzipiell zu unterscheidende Bezugsquellen für Zemente verwendet: Zemente, die bekanntermaßen bei der Produktion von Porenbeton zum Einsatz kommen (nachfolgend als Porenbetonzemente bezeichnet) und externe Zemente. Die externen Zemente wurden aufgrund der Erfahrungen mit den Betriebsklinkern ausgewählt.

4.4.1 Externe Betriebszemente

Bei den externen Betriebszementen wurde bei der Auswahl ein besonderes Augenmerk auf die Kaliumoxidgehalte gelegt. So wurden drei Zemente eingesetzt die wenig, durchschnittlich und viel Kaliumoxid enthielten. Bei allen Zementen handelt es sich um Portlandzemente (CEM I).

Tabelle 29 zeigt die chemische Zusammensetzung der Proben.

Tabelle 29: Chemische Zusammensetzung der externen Betriebszemente

| | BZA1 | BZE1 | BZG1 |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|
| CaO [M.-%] | 63.69 | 62.99 | 60.94 |
| SiO ₂ [M.-%] | 20.75 | 20.80 | 20.14 |
| Al ₂ O ₃ [M.-%] | 6.24 | 4.81 | 5.46 |
| Fe ₂ O ₃ [M.-%] | 1.99 | 2.15 | 3.12 |
| MgO [M.-%] | 0.91 | 2.24 | 2.51 |
| Na ₂ O [M.-%] | 0.23 | 0.21 | 0.20 |
| K ₂ O [M.-%] | 0.47 | 1.05 | 1.57 |
| MnO [M.-%] | 0.04 | 0.03 | 0.06 |
| P ₂ O ₅ [M.-%] | 0.15 | 0.06 | 0.07 |
| TiO ₂ [M.-%] | 0.24 | 0.21 | 0.22 |
| SO ₃ [M.-%] | 3.15 | 3.23 | 3.13 |
| CO ₂ [M.-%] | 0.46 | 1.00 | 1.06 |
| H ₂ O [M.-%] | 1.58 | 0.80 | 1.27 |
| Summe [M.-%] | 99.90 | 99.58 | 99.75 |

Alle ausgewählten Zemente gehörten zur Festigkeitsklasse 42.5. Ihre Feinheit lag bei ca. 4000 cm²/g nach Blaine. Die im Labor bestimmten Feinheiten können **Tabelle 30** entnommen werden.

Tabelle 30: Oberflächen und Feinheiten der externen Betriebszemente

| Zement | O _{spez.} [Blaine] | O _{spez.} [Lasergran.] | Q(100) [Vol.-%] | Q(20) [Vol.-%] | Q(6) [Vol.-%] |
|--------|--------------------------------|------------------------------------|--------------------|-------------------|------------------|
| BZA1 | 3800 | 5000 | 96.5 | 65.3 | 40.5 |
| BZE1 | 3750 | 4950 | 100.0 | 74.1 | 40.4 |
| BZG1 | 3800 | 4700 | 99.6 | 70.0 | 39.2 |

4.4.2 Porenbetonzemente

Die Porenbetonzemente waren bezüglich ihrer Zusammensetzungen breit gestreut. Sowohl die Kaliumoxid- als auch die Hauptphasengehalte variierten stark. Sieben der acht verwendeten Zemente waren Portlandzemente, einer (Probe YT1) ein Portlandhüttenzement. Die chemischen Zusammensetzungen der Zemente sind in **Tabelle 31** aufgeführt.

Tabelle 31: Chemische Zusammensetzung der Porenbetonzemente

| | YT1 | YT2 | YT3 | YT4 | YT5 | YT6 | YT7 | YT8 |
|---------------------------------------|---------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|
| CaO [M.-%] | 58.86 | 63.84 | 64.58 | 62.44 | 63.39 | 64.52 | 64.94 | 64.11 |
| SiO ₂ [M.-%] | 22.94 | 19.74 | 19.30 | 20.05 | 20.93 | 21.74 | 21.29 | 21.26 |
| Al ₂ O ₃ [M.-%] | 7.01 | 5.60 | 5.69 | 5.24 | 4.76 | 4.93 | 4.80 | 5.73 |
| Fe ₂ O ₃ [M.-%] | 2.68 | 3.19 | 2.87 | 2.65 | 2.16 | 1.98 | 2.00 | 2.22 |
| MgO [M.-%] | 3.31 | 1.70 | 1.11 | 1.57 | 2.35 | 0.87 | 1.09 | 1.34 |
| Na ₂ O [M.-%] | 0.21 | 0.19 | 0.08 | 0.13 | 0.20 | 0.28 | 0.30 | 0.16 |
| K ₂ O [M.-%] | 0.89 | 1.11 | 0.43 | 1.30 | 0.98 | 0.88 | 0.74 | 1.00 |
| MnO [M.-%] | 0.15 | 0.13 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.05 | 0.06 |
| P ₂ O ₅ [M.-%] | 0.10 | 0.13 | 0.09 | 0.05 | 0.06 | 0.15 | 0.15 | 0.10 |
| TiO ₂ [M.-%] | 0.27 | 0.19 | 0.24 | 0.32 | 0.20 | 0.19 | 0.20 | 0.43 |
| SO ₃ [M.-%] | 2.37 | 2.75 | 2.50 | 3.28 | 2.91 | 2.85 | 2.58 | 2.09 |
| CO ₂ [M.-%] | 1.82 | 0.41 | 2.24 | 1.99 | 0.86 | 1.09 | 0.91 | 1.66 |
| H ₂ O [M.-%] | <N.W.G. | 0.55 | 0.84 | 0.82 | 0.64 | 0.44 | 0.46 | 0.33 |
| Σ [M.-%] | 100.61 | 99.53 | 100.01 | 99.87 | 99.47 | 99.96 | 99.51 | 100.49 |

Sieben der acht untersuchten Zemente entstammten der Festigkeitsklasse 42.5. Der Portlandhüttenzement (Probe YT1) gehörte zur Festigkeitsklasse 32.5. Die im Labor bestimmten Feinheiten können **Tabelle 33** entnommen werden.

Tabelle 33: Feinheit der Porenbetonzemente

| | YT1 | YT2 | YT3 | YT4 | YT5 | YT6 | YT7 | YT8 |
|--|--------|--------|------|-------|-------|------|-------|------|
| LASER Q(100) [Vol.-%] | 100.00 | 100.00 | 99.9 | 100.0 | 100.0 | 99.3 | 100.0 | 99.6 |
| LASER Q(20) [Vol.-%] | 63.9 | 73.5 | 61.4 | 78.4 | 70.5 | 68.4 | 63.6 | 69.0 |
| LASER Q(6) [Vol.-%] | 31.5 | 37.3 | 32.5 | 39.2 | 37.4 | 35.7 | 32.3 | 37.0 |
| Spez. Oberfl. [cm ² /g] berechnet aus LASER | 4000 | 4600 | 4050 | 4800 | 4600 | 4450 | 4100 | 4700 |
| Spez. Oberfl. [cm ² /g] gemessen nach BLAINE | 3150 | 3900 | 3800 | 4050 | 3900 | 3850 | 3800 | 4100 |

5 Praktische Arbeiten

Um die Einflüsse der Zementphasengehalte auf die Porenbetoneigenschaften systematisch zu untersuchen wurde ein Arbeitsprogramm aufgestellt, das sich in drei prinzipielle Schritte unterteilt:

1. Untersuchungen mit Laborzementen aus Laborklinkern
2. Untersuchungen mit Laborzementen aus Betriebsklinkern
3. Untersuchungen mit Betriebszementen

Durch diese Vorgehensweise wurden mögliche Einflußgrößen im ersten Arbeitsschritt voneinander getrennt. In den folgende Schritten wurden die gewonnenen Ergebnisse auf praxisnähere Bedingungen übertragen.

5.1 Herstellung von Laborklinkern

Systematik und Zusammensetzung der Zement- und Klinkerproben

Das Untersuchungsprogramm beinhaltete in der ersten Stufe 18 verschiedene Portlandzemente, die sich unterschieden bezüglich der

- Phasengehalte (C_3S , C_2S , C_3A und C_4AF)
- Kaliumoxidgehalte (0,0, 0,5, 1,0, 1,5 M.-%)
- Sulfatisierungsgrade (0, 20 und 100)
- Abkühlbedingungen.

Konstant gehalten wurde bei allen Zementproben

- die spezifische Oberfläche nach Blaine ($3000 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$)
- der Gesamtsulfatgehalt (3 M.-% SO_3 gesamt = Klinker- SO_3 plus hinzugefügtem Sulfatträger in Form von Dihydrat/Anhydrit im Verhältnis 1:1).

Tabelle 34 zeigt eine Übersicht aller Proben (angestrebte Werte).

Tabelle 34: Systematik und angestrebte Phasengehalte der Proben

| Nr. | C ₃ S [M.-%] | C ₂ S [M.-%] | C ₃ A [M.-%] | C ₄ AF [M.-%] | Bemerkung |
|------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--|
| LZ1 | 50 | 35 | 10 | 5 | Luftkühlung |
| LZ2 | 60 | 25 | 10 | 5 | Luftkühlung |
| LZ3 | 70 | 15 | 10 | 5 | Luftkühlung |
| LZ4 | 80 | 5 | 10 | 5 | Luftkühlung |
| LZ5 | 70 | 15 | 5 | 10 | Luftkühlung |
| LZ6 | 70 | 15 | 0 | 15 | Luftkühlung |
| LZ7 | 65 | 10 | 15 | 10 | Luftkühlung |
| LZ8 | 70 | 15 | 10 | 5 | Ofenkühlung |
| LZ9 | 70 | 15 | 10 | 5 | Wasserkühlung |
| LZ10 | 70 | 15 | 10 | 5 | Zement ohne Sulfatträger |
| LZ11 | 70 | 15 | 5 | 10 | Zement ohne Sulfatträger |
| LZ12 | 70 | 15 | 0 | 15 | Zement ohne Sulfatträger |
| LZ13 | 70 | 15 | 10 | 5 | +0.5 M.-% K ₂ O (Sulfatisierungsgrad = 20±5) |
| LZ14 | 70 | 15 | 10 | 5 | +1.0 M.-% K ₂ O (Sulfatisierungsgrad = 20±5) |
| LZ15 | 70 | 15 | 10 | 5 | +1.5 M.-% K ₂ O (Sulfatisierungsgrad = 20±5) |
| LZ16 | 70 | 15 | 10 | 5 | +0.5 M.-% K ₂ O (Sulfatisierungsgrad = 100±5) |
| LZ17 | 70 | 15 | 10 | 5 | +1.0 M.-% K ₂ O (Sulfatisierungsgrad = 100±5) |
| LZ18 | 70 | 15 | 10 | 5 | +1.5 M.-% K ₂ O (Sulfatisierungsgrad = 100±5) |

5.1.1 Berechnung der Rohmehle

Zur Herstellung des Rohmehles wurden Kalksteinmehl, Quarzmehl, Kaolin und Eisen-(III)-oxid eingesetzt. Für die Proben mit Kaliumoxidzusatz wurden zusätzlich Kaliumcarbonat und Calciumsulfat-Dihydrat verwendet. Die Analysen dieser Verbindungen finden sich in **Kapitel 4.1**. Die Siebrückstände < 90 µm betragen in allen Fällen weniger als 1 M.-%.

Die Rohmehlzusammensetzungen für die ersten Brände wurden mit Hilfe einer "inversen" Phasenberechnung nach Bogue ermittelt, d.h. die Gehalte an CaO, SiO₂, Al₂O₃ und Fe₂O₃ wurden aus den geforderten Phasengehalten berechnet. Unter Verwendung der chemischen Analysen wurden die Anteile der Rohmehlkomponenten mittels Bestimmungsgleichungen über ein hierfür entwickeltes Computerprogramm berechnet.

300 g eines so berechneten Rohmehls wurden dann zum Klinker gebrannt und bezüglich der Phasengehalte analysiert. Stimmt das Ergebnis nicht mit dem angestrebten überein, wurde ein neues Rohmehl berechnet. Dazu wurde das verwendete Rohmehl zunächst in Oxide umgerechnet. Dann wurde die Differenz zwischen tatsächlichen und potentiellen Phasengehalten für jede einzelne Phase gebildet und diese über die Bogueschen Gleichungen in Oxide umgerechnet. Die erhaltene oxidischen Differenzen wurden anschließend von den ursprünglichen Gehalten abgezogen oder hinzugezählt, je nach dem, ob die Differenz positiv oder negativ war. Im letzten Schritt der Optimierung wurden die Oxide wiederum in ein Rohmehl umgerechnet und dies für einen erneuten Brand eingesetzt. Entsprachen die Phasengehalte auch nach dem zweiten Anlauf nicht den gewünschten Werten, so wurde die Prozedur wiederholt. Durch diese iterative Vorgehensweise konnten für alle Zemente spätestens nach dem vierten Probebrand geeignete Rohmehle gefunden werden.

Differenzen ergaben sich zu Beginn der Optimierung in erster Linie beim Aluminat und Ferrat. Hier wurden in allen Fällen niedrigere Werte gefunden. Dies ist vor allem auf den Einbau von Aluminium und Eisen in die silikatischen Phasen zurückführbar. Die Phasengehalte an Alit und Belit entsprachen weitestgehend den Erwartungen und mußten nur geringfügig korrigiert werden.

Schwieriger gestaltete sich die Einstellung definierter Kaliumoxid- und SO_3 -Gehalte, was mit den hohen Abdampfraten dieser Komponenten bei der Brenntemperatur von 1450°C zusammen hing. Erst die folgenden Erkenntnisse halfen beim Erreichen des gewünschten Zieles:

1. Die Rohmehlgranalien müssen möglichst groß und fest granuliert werden. Hierdurch werden Oberfläche und Porosität vermindert, was das Abdampfen erschwert.
2. Es müssen immer möglichst große Mengen gebrannt werden, da diese offensichtlich zur Einstellung einer konstanten Ofenatmosphäre beitragen.
3. Der Ofen muß vor dem Brennen mit kaliumsulfathaltigen Substanzen "eingefahren" werden. Offensichtlich nimmt das Ofenfutter eine bestimmte Menge an Kaliumsulfat auf und hilft so bei der Einstellung einer konstanten Ofenatmosphäre.
4. Ofenauskleidung und vor allem die Ofentür müssen eine möglichst dicht geschlossene Einheit bilden.

Bei Berücksichtigung dieser Faktoren konnten die Abdampfraten niedrig gehalten werden. Sie lagen für den Fall des Kaliumoxids bei ca. 0.05-0.15 M.-% bezogen auf die gesamte Brenn-

dauer und beim SO_3 bei ca. 0.1-0.2 M.-%. Diese Verluste konnten durch entsprechende Vorhaltemaße ausgeglichen werden.

5.1.1.1 Einwiegen

Die Einwaage der Rohmehle erfolgte an Laborwaagen. Kleine Ansätze (bis 300 g) wurden auf $\pm 0,01$ g genau eingewogen, große (ab 300 g) auf $\pm 0,1$ g genau. Die zusätzlichen Komponenten für die Proben 13-18 wurden auf $\pm 0,001$ g genau eingewogen.

5.1.1.2 Homogenisieren

Alle Rohmehle wurden 2 h lang homogenisiert. Dazu standen für kleine Ansätze ein kleiner und für große ein großer Turbula-Mischer zur Verfügung. Dem Mischgut wurden Gummikugeln zugegeben, um die Bildung von Konglomeraten zu vermeiden und eine bessere Durchmischung zu erzielen.

5.1.1.3 Granulieren

Um einen homogenen und praxisnahen Klinkerbrand zu gewährleisten, wurden aus den Rohmehlen kugelförmige Granalien von 0.6-1 cm Durchmesser hergestellt. Dies geschah mit Hilfe eines schräg angebrachten rotierenden Edelstahl Tellers (Durchmesser 20.5 cm) mit senkrechtem Rand (Höhe 4.5 cm). In diesen wurde löffelweise das Rohmehl gegeben, während von oben zu Beginn rasch Aceton zugetropft wurde. Es bildeten sich zunächst kleine Agglomerate, die mit Hilfe eines Löffels solange zerkleinert wurden, bis das Rohmehl komplett durchfeuchtet war und eine gleichmäßige Verteilung kleiner Granalien vorlag. Nun wurde die zugetropfte Acetonmenge leicht reduziert und ein bis zwei Löffel Rohmehl zugegeben, wodurch die Granalien wuchsen. Erst wenn alles pulverförmige Material aufgenommen war wurde weiteres Rohmehl nachgefüllt. Als optimale Umdrehungszahl wurden ca. 60 bis 80 Umdrehungen pro Minute angesehen (niedrigste Einstellung des KPG-Rührmotors). Der Neigungswinkel des Tellers betrug ca. 40° und die Acetonzugabe wurde bei etwa 15 ml/Minute (Tropfen gerade noch als solche erkennbar) eingestellt.

Die Bahn der Granalien wurde mittels eines Plastikschiebers und eines Löffels so eingerichtet, daß der durchlaufene Weg möglichst lang war, die mechanische Belastung durch Aufprallen an der Wandung jedoch niedrig blieb. Als die Granalien die gewünschte Größe und Form hatten, wurde zunächst die Acetonzugabe gestoppt und dann der Motor ausgeschaltet.

Anschließend wurde die Granalien vorsichtig in eine Platinschale umgefüllt und im Trockenschrank bei 100 °C mindestens 1 h lang getrocknet, um beim Beginn des Brandes eine Acetonverpuffung sowie reduzierende Bedingungen während des Brandes durch Kohlenstoffbildung innerhalb der Granalien zu vermeiden.

5.1.1.4 Brennen

Alle Proben wurden 1.5 h lang bei 1450 °C in einem Laborofen (Hersteller: Fa. Naber, Modell LHT-16R) gebrannt. Dies reicht nach Untersuchungsergebnissen aus der Dissertation MÄRTEN (1995) sowie der Diplomarbeit MÜSSE (1994) zur Phasenbildung völlig aus. Höhere Brenntemperaturen und -dauern verändern die Resultate nur unwesentlich.

Die Probebrände wurden mit 300 g Rohmehl durchgeführt, die jeweils 6 Brände für einen Großansatz mit ca. 600 g. Die nach dem Brand vorliegenden Klinkermassen waren ca. 200 g bzw. ca. 400 g.

5.1.1.5 Klinkerkühlung

Alle Klinker außer denen der Proben 8 und 9 wurden an stehender, etwa 25 °C warmer Luft abgekühlt, indem sie rotglühend auf eine feuerfeste Unterlage gegeben wurden. Die Kühlgeschwindigkeit bei dieser Kühlungsart beträgt in dem für den Phasengehalt relevanten Bereich (ca. 1450-1000 °C) etwa 1000 °C/min. Die Klinker für die Probe 8 wurden erst langsam im Ofen auf unter 1100 °C abgekühlt (Kühlgeschwindigkeit ca. 25 °C/min) und dann, nur noch schwach glühend, dem Ofen entnommen.

Der Klinker für die Probe 9 wurde nach der Entnahme aus dem Ofen direkt in kaltes Wasser (Temperatur ca. 10 °C) gegeben und so mit einer Geschwindigkeit von etwa 3000 °C/min abgekühlt. Dies geschah unter starker Geräusch- und Gasentwicklung. Letztere trat wegen Siedens und thermischer Spaltung des Wassers zu Wasserstoff und Sauerstoff auf. Dabei wurde besonders darauf geachtet, daß die Platinschale nicht umgekehrt (also mit der Öffnung nach unten) in das Wasserbad getaucht wurde, um eine mögliche Ansammlung von Knallgas zu vermeiden. Das Wasser (ca. 8 l) erwärmte sich durch den Wärmeaustausch von 20 auf etwa 40 °C. Um die Hydratation des erkalteten Klinkers an der Oberfläche weitestgehend zu vermeiden, wurde dieser möglichst schnell von dem Wasser durch Sieben getrennt, in einem Acetonbad von anhaftendem Wasser befreit und in einen Trockenschrank gebracht.

5.1.2 Charakterisierung der Laborklinker

Die Klinker wurden mittels Punktzählung, Freikalkbestimmung nach Franke, AAS und IC auf ihre Phasengehalte untersucht.

5.1.2.1 Variation der Hauptphasengehalte (Proben LK1-LK7)

Die Proben LK1-LK7 konnten ohne größere Schwierigkeiten hergestellt werden. Pro Probe wurden während der Optimierungsschritte insgesamt 3 Punktzählungen zu je 4000 Punkten durchgeführt, um eine genügende statistische Genauigkeit zu erreichen. Ergab die Punktzählung ein von der Zielsetzung abweichendes Ergebnis, so mußte die Rohmehlzusammensetzung wie unter **Kapitel 5.1.1** beschrieben variiert werden. Von den einzelnen Bränden wurden in regelmäßigen Zeitabständen Proben entnommen und auf ihren Freikalkgehalt untersucht. Dabei wurden stets niedrige Werte gefunden, die im Bereich von 0.2-0.4 M.-% lagen.

Nachdem alle Brände je Probe vereinigt waren, wurde eine repräsentative Probe von 50 g entnommen und hieraus der durchschnittliche Freikalkgehalt sowie die durchschnittlichen Phasengehalte der Probe bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in **Tabelle 35** aufgeführt.

Tabelle 35: Phasen- und Freikalkgehalte der hergestellten Zementklinker LK1-LK7 in M.-%

| Probe | Alit aktuell | Alit gefordert | Belit aktuell | Belit gefordert | Aluminat aktuell | Aluminat gefordert | Ferrat aktuell | Ferrat gefordert | Freikalk |
|-------|-----------------|-------------------|------------------|--------------------|---------------------|-----------------------|-------------------|---------------------|----------|
| LK1 | 51.5 | 50 | 33.8 | 35 | 9.8 | 10 | 4.9 | 5 | 0.21 |
| LK2 | 61.2 | 60 | 24.4 | 25 | 9.9 | 10 | 4.5 | 5 | 0.25 |
| LK3 | 71.1 | 70 | 14.9 | 15 | 9.5 | 10 | 4.5 | 5 | 0.29 |
| LK4 | 81.7 | 80 | 3.9 | 5 | 9.6 | 10 | 4.8 | 5 | 0.39 |
| LK5 | 69.1 | 70 | 15.7 | 15 | 5.0 | 5 | 10.2 | 10 | 0.26 |
| LK6 | 69.3 | 70 | 15.8 | 15 | 0.9 | 0 | 14.0 | 15 | 0.28 |
| LK7 | 66.1 | 65 | 9.3 | 10 | 14.7 | 15 | 9.9 | 10 | 0.22 |

5.1.2.2 Variation der Abkühlbedingungen (Proben LK8 und LK9)

Zur Herstellung der Proben LK8 und LK9 wurde die optimierte Rohmehlzusammensetzung von Probe LK3 verwendet, da sie sich nur durch die Abkühlbedingungen unterscheiden. Durch die Ofenkühlung ergab sich bei der Probe LK8 erwartungsgemäß ein geringfügig höherer Belitgehalt als bei der Probe LK3, welcher in der erneuten Rohmehlberechnung korrigiert wurde. Probe LK9 (wassergekühlter Klinker, Zusammensetzung wie Probe LK3) konnte ohne

nennenswerte Abweichung vom geforderten Phasengehalt im ersten Optimierungsschritt hergestellt werden. **Tabelle 36** zeigt die Zusammensetzungen der Proben.

Tabelle 36: Phasen- und Freikalkgehalte der hergestellten Zementklinker LK8 und LK9 in M.-%

| Probe | Alit aktuell | Alit gefordert | Belit aktuell | Belit gefordert | Aluminat aktuell | Aluminat gefordert | Ferrat aktuell | Ferrat gefordert | Freikalk |
|-------|-----------------|-------------------|------------------|--------------------|---------------------|-----------------------|-------------------|---------------------|----------|
| LK8 | 51.5 | 50 | 33.8 | 35 | 9.8 | 10 | 4.9 | 5 | 0.21 |
| LK9 | 61.2 | 60 | 24.4 | 25 | 9.9 | 10 | 4.5 | 5 | 0.25 |

5.1.2.3 Variation des Sulfatträgerzusatzes (Proben LK10-LK12)

Die Herstellung der Proben LK10-LK12 verlief analog zu der der Proben LK3, LK5 und LK6.

5.1.2.4 Zugabe von Kaliumoxid und SO₃ (Proben LK13-LK18)

Bei dieser Probenserie traten erwartungsgemäß die größten Probleme auf. Diese resultierten zum einen aus den hohen Abdampfraten des Kaliumoxids und des Schwefeltrioxids, wodurch die angestrebten Gehalte dieser Oxide unterschritten wurden, und andererseits aus der Veränderung der Phasengehalte bei den Proben mit hohen Kaliumgehalten und einem niedrigen Sulfatisierungsgrad von 20.

Während die Probleme bei den Proben LK16-LK18 (0.5-1.5 M.-% Kaliumoxid, Sulfatisierungsgrad 100±5) bewältigt werden konnten, war die Herstellung der Proben LK14 und LK15 nicht möglich. Bei diesen Proben wurde ein starker Anstieg der Belitgehalte und des Freikalkes, verbunden mit einer Verringerung des Alitgehaltes beobachtet. Dieser Verlauf ist in **Abbildung 7** dargestellt.

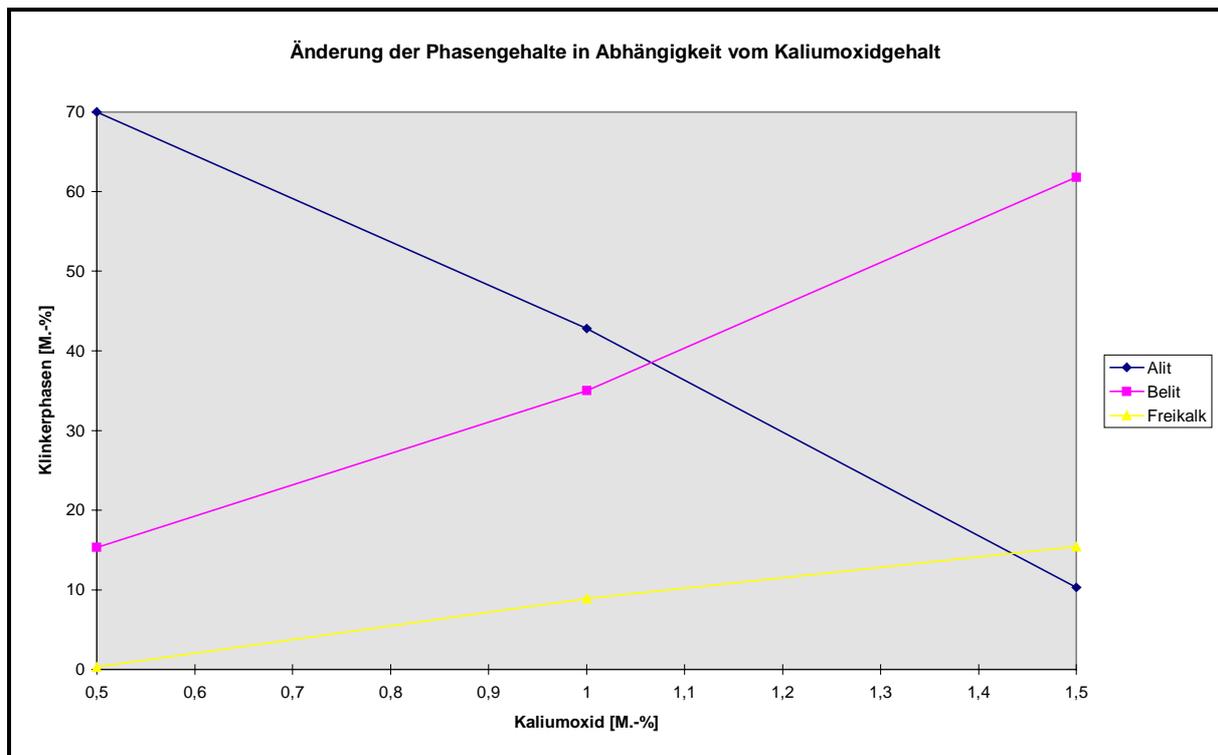


Abbildung 7: Änderung der aktuellen Phasengehalte der Proben LK13-LK15

Wie aus dem Diagramm ersichtlich wird, steigt der Belitgehalt im Rahmen der Meßgenauigkeit nahezu linear mit der Zunahme des Kaliumoxidgehaltes an. Dies läßt sich laut STRUNGE et al. (1985) entweder auf den Einbau von Kaliumionen in das Kristallgitter des β - C_2S und die damit verbundene Stabilisierung zurückführen oder aber auf die Veränderung der Viskosität der Schmelze (siehe auch Kapitel 2.1.6.2). Hierdurch wird die weitere Aufnahme von CaO – und damit die Bildung von C_3S – stark gehemmt, was die Abnahme des Alitgehaltes bei gleichzeitiger Zunahme des Freikalkgehaltes erklärt. Die Probe LK13 (0.5 M.-% Kaliumoxid, Sulfatisierungsgrad = 20 ± 5) zeigte keine signifikanten Abweichungen von den angestrebten Phasengehalten. Offensichtlich reichte dieser Kaliumoxidgehalt noch nicht zu einer Beeinflussung der Phasengehalte aus.

Die Proben LK16-LK18 (0.5 M.-% Kaliumoxid, Sulfatisierungsgrad = 100 ± 5) ließen sich herstellen, wengleich eine genaue Einhaltung der Kaliumgehalte auf ± 0.1 M.-% mit großen Schwierigkeiten verbunden war. Diese sind in erster Linie auf das Abdampfen des Kaliumoxides zurückführbar. Eine signifikante Änderung der Phasengehalte konnte nicht beobachtet werden. In diesem Zusammenhang muß darauf hingewiesen werden, daß diese Probenserie im Vergleich zu der Probenserie LK13-LK15 sicherlich die praxisnähere ist. Bedingt durch den Eintrag von Schwefeloxiden aus den Brenngasen in den Zementklinker, liegen die Sulfatisierungsgrade handelsüblicher Portlandzemente immer deutlich über 20. Laut STRUNGE et al.

(1985) ist die Änderung der Silikatphasen bei Sulfatisierungsgraden zwischen 50-100 nur gering, was durch die vorliegenden Untersuchungen bestätigt wurde.

Während der Optimierung der Proben LK16-LK18 konnte nach einer Reihe von Versuchen festgestellt werden, daß die Abdampftrate des Kaliumoxides stark abhängig ist von der eingesetzten Gesamtmasse. Dies ist nach Meinung des Verfassers darauf zurückführbar, daß sich im Ofenraum nach Abdampfen einer bestimmten Menge eine konstante Atmosphäre aufbaut, die ein weiteres Abdampfen von Kaliumoxid, bzw. Kaliumsulfat durch Verschiebung des Gleichgewichtes vermindert. Daher wurden alle Brände mit möglichst großen Mengen durchgeführt, wobei konstante Abdampftraten beobachtet werden konnten. Diese betragen bei der Brenntemperatur von 1450 °C zwischen 0.05-0.15 M.-% pro 1.5 Stunden im Falle des Kaliumoxides und 0.1-0.2 M.-% pro 1.5 Stunden im Falle des SO₃. Aufbauend auf diesen Beobachtungen wurden entsprechende Überschüsse eingesetzt, welche die Abdampfverluste ausgleichen sollen.

Tabelle 37 zeigt die aktuellen Phasengehalte der Proben LK13, LK16, LK17 und LK18 im Vergleich zu den angestrebten Gehalten.

Tabelle 37: Phasen- und Freikalkgehalte der hergestellten Zementklinker LK13-LK18 in M.-%

| Probe | Alit aktuell | Alit gefordert | Belit aktuell | Belit gefordert | Aluminat aktuell | Aluminat gefordert | Ferrat aktuell | Ferrat gefordert | Freikalk |
|-------|-----------------|-------------------|------------------|--------------------|---------------------|-----------------------|-------------------|---------------------|----------|
| LK13 | 69.5 | 70 | 16.7 | 15 | 9.4 | 10 | 4.4 | 5 | 0.57 |
| LK16 | 70.3 | 70 | 15.5 | 15 | 9.5 | 10 | 4.7 | 5 | 0.66 |
| LK17 | 70.7 | 70 | 15.4 | 15 | 9.4 | 10 | 4.5 | 5 | 0.74 |
| LK18 | 70.5 | 70 | 15.9 | 15 | 9.2 | 10 | 4.4 | 5 | 0.65 |

Die dazugehörigen Kaliumoxid- und SO₃-Gehalte sind in **Tabelle 38** aufgelistet.

Tabelle 38: Kaliumoxid- und SO₃-Gehalte der hergestellten Zementklinker LK13-LK18 in M.-%

| Probe | K ₂ O aktuell | K ₂ O gefordert | SO ₃ aktuell | SO ₃ gefordert | SG aktuell | SG gefordert |
|-------|-----------------------------|-------------------------------|----------------------------|------------------------------|---------------|-----------------|
| LK13 | 0.50 | 0.5 | 0.07(6) | 0.08(5) | 18 | 20 |
| LK16 | 0.53 | 0.5 | 0.43 | 0.42 | 96 | 100 |
| LK17 | 1.03 | 1.0 | 0.83 | 0.85 | 95 | 100 |
| LK18 | 1.56 | 1.5 | 1.26 | 1.27 | 95 | 100 |

5.1.2.5 Übersicht über die Zusammensetzungen der hergestellten Laborklinker

In **Tabelle 39** sind die Untersuchungsergebnisse von den hergestellten Laborklinkern aufgelistet.

Tabelle 39: Phasen-, Freikalk-, K₂O- und SO₃-Gehalte sowie SG der hergestellten Zementklinker in M.-% (SG in %)

| Probe | Alit | Belit | Aluminat | Ferrat | Freikalk | K ₂ O | SO ₃ | SG |
|-------|------|-------|----------|--------|----------|------------------|-----------------|-----|
| 1 | 51.5 | 33.8 | 9.8 | 4.9 | 0.21 | --- | --- | --- |
| 2 | 61.2 | 24.4 | 9.9 | 4.5 | 0.25 | --- | --- | --- |
| 3 | 71.1 | 14.9 | 9.5 | 4.5 | 0.29 | --- | --- | --- |
| 4 | 81.7 | 3.9 | 9.6 | 4.8 | 0.39 | --- | --- | --- |
| 5 | 69.1 | 15.7 | 5.0 | 10.2 | 0.26 | --- | --- | --- |
| 6 | 69.3 | 15.8 | 0.9 | 14.0 | 0.28 | --- | --- | --- |
| 7 | 66.1 | 9.3 | 14.7 | 9.9 | 0.22 | --- | --- | --- |
| 8 | 69.9 | 16.3 | 9.5 | 4.3 | 0.27 | --- | --- | --- |
| 9 | 70.3 | 16.1 | 9.4 | 4.2 | 0.29 | --- | --- | --- |
| 10 | 70.5 | 15.2 | 9.7 | 4.6 | 0.39 | --- | --- | --- |
| 11 | 69.6 | 15.4 | 4.9 | 10.1 | 0.26 | --- | --- | --- |
| 12 | 70.2 | 14.6 | 0.9 | 14.3 | 0.31 | --- | --- | --- |
| 13 | 69.5 | 16.7 | 9.4 | 4.4 | 0.57 | 0.50 | 0.07(6) | 18 |
| 16 | 70.3 | 15.5 | 9.5 | 4.7 | 0.66 | 0.53 | 0.43 | 96 |
| 17 | 70.7 | 15.4 | 9.4 | 4.5 | 0.74 | 1.03 | 0.83 | 95 |
| 18 | 70.5 | 15.9 | 9.2 | 4.4 | 0.65 | 1.56 | 1.26 | 95 |

Es ist festzuhalten, daß aufgrund der Vorgehensweise bei der Klinkerherstellung die Klinkerphasengehalte der Proben im geforderten Bereich lagen. Bei den Aluminat- und Ferratgehalten konnte sogar ein Toleranzbereich von ± 1 M.-% anstelle der geforderten ± 2 M.-% eingehalten werden. Auch die K₂O- und SO₃-Gehalte und die Sulfatisierungsgrade lagen in den geforderten Toleranzbereichen.

Die Freikalkgehalte der Proben LK1-LK12 sind mit Werten zwischen 0.2 und 0.4 M.-% als gering zu bezeichnen. Auch die etwas höheren Werte der Proben LK13, LK16, LK17 und LK18 (0.57-0.66) liegen unter den bei Praxiszementen typischerweise zu erwartenden Werten.

An den alkalidotierten Proben wurde zusätzlich eine chemische Gesamtanalyse durchgeführt, welche sehr gute Übereinstimmungen mit den gefundenen Werten zeigte.

5.1.2.6 Exemplarische Bestimmung der Phasengehalte mittels Malein- und/oder Salicylsäure

Die Malein- und/oder Salicylsäureaufschlüsse wurden exemplarisch mit den Klinkern der Proben LK1, LK2, LK3 und LK4 durchgeführt. Die Proben LK1 und LK3 wurden jeweils in drei verschiedenen Lösungsmitteln aufgeschlossen. An den Proben LK2 und LK4 fanden Doppelbestimmungen mit dem gleichen Lösungsmittel statt. Die Ergebnisse sind aus **Tabelle 40** zu ersehen.

Tabelle 40: Ergebnisse der Malein- und/oder Salicylsäure-Aufschlüsse im Vergleich zu denen der Bildanalyse (Punktzählmethode)

| Probe | M:S:Me = 1:0:5 | | M:S:Me = 0:1:5 | | M:S:Me = 1:1:10 | | Punktzählung | |
|-------|----------------|--------|----------------|--------|-----------------|--------|--------------|--------|
| | Silik. | Grund. | Silik. | Grund. | Silik. | Grund. | Silik. | Grund. |
| 1 | 83.6 | 16.4 | 83.5 | 16.5 | 83.6 | 16.4 | 85.3 | 14.7 |
| 2 | 84.3 | 15.7 | --- | --- | --- | --- | 85.6 | 14.4 |
| | 84.4 | 15.6 | | | | | | |
| 3 | 83.9 | 16.1 | 83.9 | 16.1 | 83.8 | 16.2 | 86.0 | 14.0 |
| 4 | 84.3 | 15.7 | --- | --- | --- | --- | 85.6 | 14.4 |
| | 84.4 | 15.6 | | | | | | |

Anmerkung: M = Maleinsäure; S = Salicylsäure; Me = Methanol; Silik. = Alit/Belit; Grund. = Grundmasse (Aluminat/Ferrat)

Die Ergebnisse der Proben LK1 und LK3 zeigen, daß die Verwendung aller drei Lösungsmittel im Rahmen der Meßgenauigkeit zu in etwa den gleichen Ergebnissen führt. Die Ergebnisse der Proben LK2 und LK4 belegen eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Bestimmung, zumindest, wenn das Lösungsmittel M:S:Me = 1:0:5 verwendet wird.

Zwischen Punktzählmethode und Malein- und/oder Salicylsäurebestimmung sind systematische Abweichungen erkennbar. So ist der Alit/Belit-Gehalt immer etwas geringer (1.3 bis 2.2 M.-% absolut) als bei der Punktzählung, der Grundmassen-Gehalt entsprechend höher. Allerdings liegen sowohl die Werte aus der Punktzählung, als auch die der naßchemischen Trennung innerhalb des geforderten Anforderungsprofils.

5.2 Herstellung von Laborzementen

Die aus jeweils sechs Bränden stammenden Klinker einer Probe wurden vereinigt und gewogen. Aus der Masse wurde unter Berücksichtigung des bereits im Klinker vorhandenen SO_3 -Gehaltes die Menge Gips/Anhydrit-Gemisch (1:1) berechnet, die dem Klinker zugegeben werden mußte, damit dieser einen SO_3 -Gehalt von 3 M.-% aufwies. Zur Berücksichtigung des Massezuwachses nach Beimischung des Sulfatträgers wurde folgende Formel entwickelt:

$$m_{\text{SO}_3} = m \cdot \left| \frac{x_2 - x_1}{100 - 1,925509 \cdot x_2} \right|$$

| | | |
|-------------------|---|--------------------------------------|
| m_{SO_3} | = | Masse des zuzugebenden SO_3 |
| m | = | Masse des Zementes |
| x_1 | = | vorhandener SO_3 -Gehalt |
| x_2 | = | gewünschter SO_3 -Gehalt. |

Die Massen des einzusetzenden Gipses m_{DH} und Anhydrits m_{AH} ergaben sich dann aus den Umrechnungsfaktoren:

$$\begin{aligned} m_{\text{DH}} &= m_{\text{SO}_3} \cdot 1,075268 \\ m_{\text{AH}} &= m_{\text{SO}_3} \cdot 0,850241. \end{aligned}$$

Auf diese Art wurde die SO_3 -Zugabe für die Proben 1-9 und 13-18 berechnet. Alle Proben wurden vor dem Mahlen in einem Backenbrecher auf Korngrößen < 3 mm gebrochen. Nach der Zugabe der berechneten Sulfatträgermenge wurden die Proben in einer Kugelmühle gemahlen, wobei eine spezifische Oberfläche nach Blaine von $3000 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$ zu erreichen war. Nach einer bestimmten Zeit (50 min) wurde dem Mahlgut eine erste Probe entnommen und deren Blaine-Wert – nach EN 196 Teil 6 – bestimmt. Dann wurde für eine kurze Zeit weitergemahlen, wieder eine Probe entnommen und der Blaine-Wert erneut bestimmt. Dieser Vorgang wurde so oft wiederholt, bis der Blaine-Wert in dem geforderten Bereich lag. Zusätzlich zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Blaine wurde die Kornverteilung mittels der Lasergranulometrie bestimmt.

Die Zemente wurden zur Vermeidung von Qualitätsverlusten in Plastiktüten eingeschweißt und in einem Metallgebände über Silikagel bis zu ihrer Verwendung zwischengelagert.

5.3 Herstellung von Porenbeton

Als Rohmaterialien für die Porenbetonproben wurden Branntkalk, unterschiedliche Sandmehle, Anhydrit, Aluminiumpulver OT 6 sowie die für die Untersuchungen hergestellten bzw. bezogenen Zemente verwendet. Die Analysen der Materialien können in **Kapitel 4.3** nachgelesen werden.

5.3.1 Rezepturen

Die grundlegenden Rezepturen wurden nach Erfahrungswerten aus der Produktion festgelegt und dann den gegebenen Versuchsbedingungen angepaßt.

5.3.1.1 Rezepturen für die Untersuchungen mit Laborzementen aus Laborklinkern

Als Basisrezepturen kamen die in **Tabelle 41** aufgelisteten zum Einsatz. Sie unterschieden sich bezüglich ihres Sandmehl- und Zementgehaltes sowie des Anhydritzusatzes.

Tabelle 41: Basisrezepturen für die Porenbetonherstellung mit Laborzementen aus Laborklinkern

| | Rezeptur 1 | Rezeptur 2 | Rezeptur 3 |
|-----------------|------------|------------|------------|
| Sandmehl | 70 | 65 | 67 |
| Branntkalk | 15 | 15 | 15 |
| Zement | 15 | 20 | 15 |
| Anhydrit | --- | --- | 3 |
| Aluminiumpulver | 0.1 | 0.1 | 0.1 |

Dabei handelt es sich um Kalk-Zement-Rezepturen mit einem Bindemittelanteil von 30 M.-% bzw. 35 M.-%. Das Verhältnis Kalk:Zement betrug 1:1 und 1:1.33. Als Sandmehl kam in allen Fällen SF 300 zum Einsatz. Die Aluminiummenge wurde aufgrund von Vorversuchen so festgesetzt, daß die Treibhöhe ausreichend war für die Präparation der benötigten Probekörper.

Der Wasser/Mehl-Wert betrug in allen Fällen 0.58. Es wurde eine Gesamtfeststoffmenge von 4000 g pro Versuch eingesetzt, um die benötigten Probekörper aus dem gehärteten Material gewinnen zu können.

5.3.1.2 Rezepturen für die Untersuchungen mit Laborzementen aus Betriebsklinkern und Betriebszementen

Als Basisrezeptur diente die Rezeptur 3 aus den Untersuchungen mit Laborzementen aus Laborklinkern. Zur Verbesserung der Standfestigkeit der grünfesten Probekörper wurde ein Teil des Branntkalkes durch Weißkalkhydrat ersetzt. Der Bindemittelgehalt von 30 M.-% und das Kalk:Zement-Verhältnis von 1:1 blieb jedoch gleich. Als Sandmehl wurde in allen Fällen ein 45 Minuten gemahlener Dorsilit eingesetzt. Die so erhaltene Rezeptur ist in **Tabelle 42** aufgeführt.

Tabelle 42: Basisrezeptur für die Porenbetonherstellung mit Laborzementen aus Betriebsklinkern und mit Betriebszementen

| Verbindung | M.-% |
|-----------------|------|
| Quarzmehl | 66.2 |
| Branntkalk | 12.7 |
| Zement | 15 |
| Weißkalkhydrat | 3 |
| Anhydrit | 3 |
| Aluminiumpulver | 0.1 |

Der Wasser/Mehl-Wert betrug in allen Fällen 0.56. Die Senkung des W/M um 0.02 im Vergleich zu **Kapitel 5.3.1.2** war aufgrund der niedrigeren Sandfeinheit erforderlich. Es wurde eine Gesamtfeststoffmenge von 8000 g pro Versuch eingesetzt, um die benötigten Probekörper aus dem gehärteten Material gewinnen zu können.

5.3.1.3 Rezepturen für weitere Untersuchungen

Für die Untersuchungen mit glasigen Zusätzen, Ettringit, unterschiedlichen Anhydritmengen, Zusatzmitteln sowie unterschiedlichen Sandfeinheiten wurde die unter **Kapitel 5.3.1.2** aufgeführte Rezeptur verwendet. Der Wasser/Mehl-Wert mußte jedoch in einigen Fällen – besonders bei den Gießungen mit sehr groben Sandmehlen – bis auf 0.56 gesenkt werden.

5.3.2 Durchführung der Gießungen

5.3.2.1 Gießungen mit Laborzementen aus Laborklinkern

Alle Rohstoffe wurden auf digitalen Laborwaagen eingewogen, wobei die Einwaagegenauigkeit in allen Fällen ± 0.1 g betrug. Die Temperatur des Zugabewassers wurde vor der Zugabe in den Mischer auf 27 ± 1 °C eingestellt. Um eine ausreichende Homogenität der Rohmaterialien zu gewährleisten, wurden die Komponenten Quarzmehl, Branntkalk und Zement gemeinsam eingewogen und fünf Minuten mittels eines Flügelrührers trocken vorgemischt.

Diese Trockenmischung wurde dann rasch in das vorgelegte Wasser gegeben und 2.5 Minuten lang gerührt. Dann wurde – falls es die Rezeptur erforderte – zunächst der Anhydrit und dann das in Wasser vordispergierte Aluminiumpulver hinzugefügt. Nun wurde für weitere 30 Sekunden gerührt. Anschließend wurde die Mischung rasch in die eingölte Form mit den Abmessungen $0.37 \times 0.1 \times 0.31$ m³ (LxBxH) gegossen.

Die Form wurde für 20 bis 42 Stunden bis zum Erreichen der Grünfestigkeit stehengelassen, wobei Wärmeverluste durch eine isolierende Auskleidung und Abdeckung weitestgehend vermieden wurden. Anschließend wurde die Masse nach Abnahme der Form unter Produktionsbedingungen autoklaviert.

5.3.2.2 Sonstige Gießungen

Die Rohstoffe wurden auf einer digitalen Laborwaage eingewogen, wobei die Einwaagegenauigkeit im Falle des Sandmehles und des Wassers ± 20 g und für alle anderen Komponenten ± 0.1 g betrug. Die Temperatur des Zugabewassers wurde vor der Zugabe in den Mischer auf 27 ± 1 °C eingestellt. Die eingewogenen Feststoffe wurden nach der in **Tabelle 43** angegebenen Mischreihenfolge zugefügt.

Tabelle 43: Mischreihenfolge

| Komponente | Mischzeit [s] |
|-------------------------|---------------|
| Sand und Weißkalkhydrat | 60 |
| Branntkalk | +60 |
| Zement und Anhydrit | +45 |
| Aluminiumpulver | +20 |

Nun wurde die Mischung rasch in eine mit Folie ausgekleidete Form mit den Abmessungen $0.20 \times 0.35 \times 0.40 \text{ m}^3$ (LxBxH) gegossen.

Die Form wurde für 20 bis 24 Stunden bis zum Erreichen der Grünfestigkeit stehengelassen, wobei Wärmeverluste durch eine isolierende Auskleidung und Abdeckung weitestgehend vermieden wurden. Anschließend wurde die Masse nach Abnahme der Form unter Produktionsbedingungen autoklaviert.

5.3.3 Autoklavieren der Porenbetonproben

Das Härten der Porenbetonproben erfolgte unter technischen Bedingungen in Werksautoklaven. Das Härteprogramm kann **Tabelle 44** entnommen werden.

Tabelle 44: Härteprogramm der Autoklaven

| | Programmschritt | Dauer [Stunden] |
|---|----------------------|-----------------|
| 1 | Mit Dampf spülen | 1.5 |
| 2 | Dampfdruck auffahren | 1.5 |
| 3 | Dampfdruck halten | 6.5 |
| 4 | Dampfdruck abfahren | 1.25 |

Die Gesamtzeit der hydrothermalen Härtung beträgt 10.75 Stunden. Die Spitzenhärtezeit liegt bei 6.5 Stunden. Die maximalen Härtebedingungen liegen bei 190°C und einem Sättigungsdampfdruck von 12.5 bar absolut.

5.3.4 Vorbereitung der Probekörper

Nach dem Autoklavieren wurde der erhaltene Probekörper mit Hilfe einer Säge für die nachfolgenden Untersuchungen zerkleinert. Zur Vermeidung von Randeffekten wurde an allen Rändern jeweils 1 cm des Materials abgesägt und verworfen. In **Abbildung 8** ist die Lage der Probekörper in der Versuchsgießung dargestellt.

| | | | |
|--------|---------------|---------------|-------------------------------------|
| ρ | σ_{CP} | σ_{CP} | Phasenanalyse, Gefügeuntersuchungen |
| | σ_{CP} | σ_{CP} | E-Modul |
| | | | Schwindung |
| | σ_{CP} | σ_{CP} | Schwindung |
| | | | Rest |

Abbildung 8: Lage der Probekörper (Treibrichtung von unten nach oben)

Die Abmessungen der einzelnen Probekörper betragen:

- Rohdichte: $4 \cdot 4 \cdot n \text{ cm}^3$ ($n = \text{variabel}$)
- Druckfestigkeit: $7 \cdot 7 \cdot 7 \text{ cm}^3$
- Schwindung und E-Modul: $4 \cdot 4 \cdot 16 \text{ cm}^3$.

6 Untersuchungsergebnisse

6.1 Untersuchungen an Laborzementen aus Laborklinkern

In der ersten Versuchsserie sollten mögliche Einflußgrößen separiert und ohne Wechselwirkungen mit anderen Parametern bestimmt werden.

Als wichtige Einflußgrößen wurden ausgewählt:

1. Alit- und Belitgehalt des Klinkers
2. Aluminat- und Ferratgehalt des Klinkers
3. Abkühlbedingungen des Klinkers
4. Sulfatträgergehalt des Laborzementes
5. Kaliumoxidgehalt des Klinkers
6. SO₃-Gehalt des Klinkers.

Die Laborklinker wurden exakt auf die in **Kapitel 5.1** beschriebene Zusammensetzung eingestellt und in gleicher Weise zu Laborzementen verarbeitet.

Die Porenbetonherstellung erfolgte ebenfalls unter konstanten Bedingungen (**siehe Kapitel 5.3**). Es kamen insgesamt drei Rezepturen zum Einsatz. Zwei Rezepturen enthielten kein Anhydrit und unterschieden sich bezüglich des Zementgehaltes (15 M.-% und 20 M.-%). Durch die unterschiedlichen Zementgehalte sollten mögliche Einflußgrößen im direkten Vergleich stärker oder schwächer erkennbar werden.

Die dritte Rezeptur enthielt zusätzlich 3 M.-% Anhydrit bei 15 M.-% Zementgehalt.

6.1.1 Porenbetonrohichten

Bedingt durch die verwendeten Rezepturen mit relativ hohen Aluminiumpulver-Zusätzen von 0.1 M.-% lagen die Rohdichten der Proben verhältnismäßig niedrig. Dies war erforderlich, um mit den geringen zur Verfügungen stehenden Zementmengen eine möglichst große Treibhöhe und damit genügend Material für die Untersuchungen zu erhalten.

Die Rohdichten bewegten sich im Bereich von 0.42 g/cm^3 bis 0.45 g/cm^3 . Typischerweise lagen sie jedoch zwischen 0.42 g/cm^3 und 0.44 g/cm^3 . Festzustellen war, daß die Zementphasengehalte keinen deutlichen Einfluß auf die Rohdichte ausüben. Alle Meßwerte lagen innerhalb eines eng begrenzten Bereiches, was in **Abbildung 9** zu sehen ist.

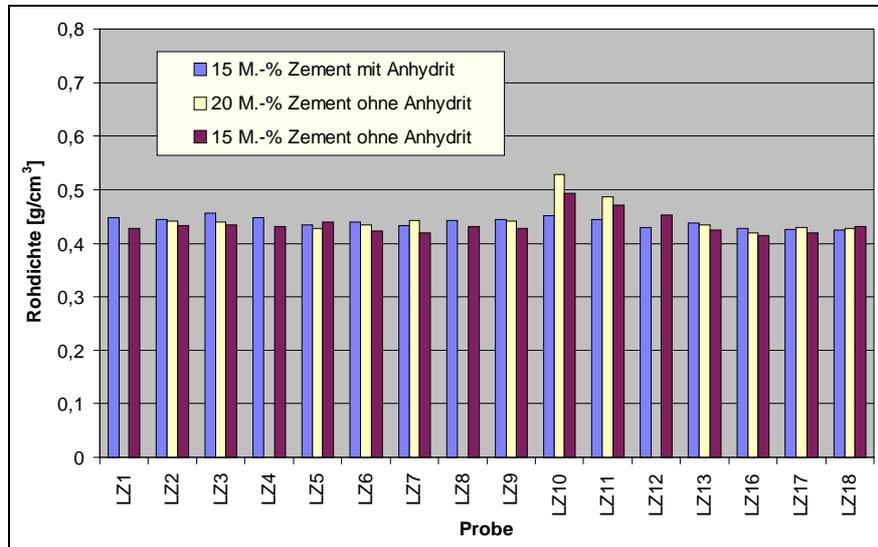


Abbildung 9: Rohdichten der hergestellten Porenbetonproben

Eine Ausnahme machen die Proben mit den Zementen ohne Sulfatträgerzumahlung (Proben LZ10 bis LZ12) bei gleichzeitiger Abwesenheit von Anhydrit in den Gießungen. Hier ist ein Ansteigen der Rohdichten zu verzeichnen. Dies ist auf die niedrigere Viskosität der Gießung zurückführbar, wodurch ein Teil des Treibgases bereits beim Vergießen entweicht und dem Treibprozeß nicht mehr zur Verfügung steht. Hieraus resultieren niedrigere Treibhöhen und höhere Rohdichten.

Bemerkenswert ist weiterhin, daß sich die Proben LZ10, LZ11 und LZ12 bezüglich ihrer Rohdichten unterscheiden, wobei eine fallende Tendenz zu beobachten ist. Die Zemente unterscheiden sich bezüglich ihrer Aluminatgehalte. Zement 10 enthielt 5 M.-% Aluminat, Zement 11 10 M.-% und Zement 12 15 M.-%.

6.1.2 A-Zahlen

6.1.2.1 Abhängigkeit der A-Zahl vom Alitgehalt

In den Proben LZ1-LZ4 stieg der Alitgehalt in 10 M.-% Schritten von 50 auf 80 M.-%. Welchen Einfluß dies auf die A-Zahlen hat zeigt **Abbildung 10**.

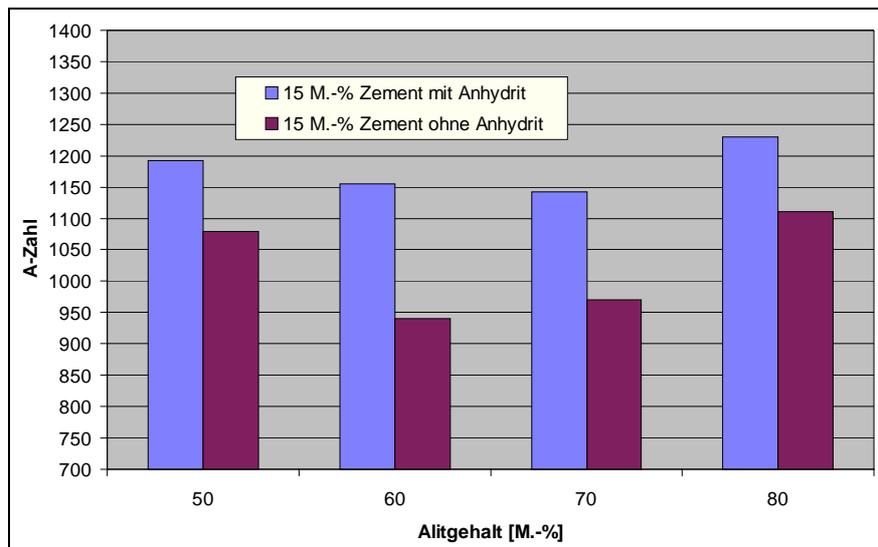


Abbildung 10: Änderung der A-Zahlen in Abhängigkeit vom Alitgehalt

Deutlich erkennbar wird, daß die A-Zahlen durch die Anhydritzugabe zur Gießung steigen. Ebenso ist bei den Proben ohne Anhydrit in der Gießung erkennbar, daß die A-Zahlen von 50 auf 60 M.-% Alit abnehmen, dann jedoch wieder steigen. Derselbe Trend zeigt sich auch bei der Probenreihe mit Anhydritzusatz zur Gießung, wenn auch in schwächerer Form.

Die Differenz zwischen dem maximalen und dem minimalen Wert ist mit 169 Punkten bei der Probenreihe ohne Anhydritzusatz zur Gießung als hoch zu bezeichnen. Bei der Probenreihe mit Anhydrit in der Gießung ist die Differenz mit 74 Punkten hingegen nur gering, wodurch eine sichere Aussage nicht möglich ist.

Ob der Alitgehalt tatsächlich einen Einfluß auf die Druckfestigkeit zeigt, kann an dieser Stelle nicht mit hinreichender Sicherheit gesagt werden, da die statistische Absicherung infolge der wenigen Meßpunkte nicht gegeben ist. Die Meßwerte können somit lediglich einen Hinweis auf eine mögliche Abhängigkeit liefern.

Eine Betrachtung der A-Zahlen in Abhängigkeit vom Belitgehalt erübrigt sich, da er in allen untersuchten Proben linear mit dem Alitgehalt korrespondiert.

6.1.2.2 Abhängigkeit der A-Zahlen vom Aluminatgehalt mit Sulfatträgerzumahlung zum Zement

Die Proben LZ3, LZ5 und LZ6 wiesen Aluminatgehalte von 0 M.-%, 5 M.-% und 10 M.-% auf, wobei der Ferratgehalt von 15 M.-% auf 5 M.-% sank. Die Gehalte an Alit und Belit blieben konstant. In **Abbildung 11** sind die Ergebnisse der Untersuchungen aufgetragen.

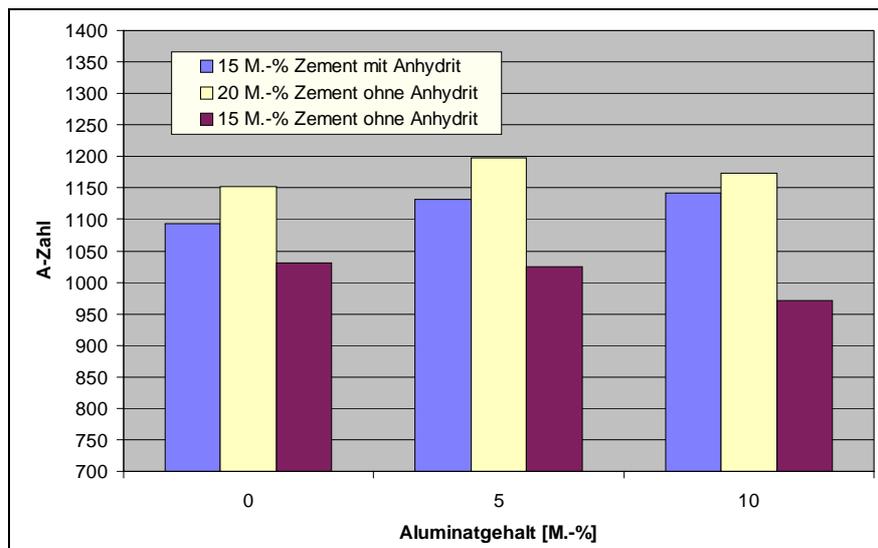


Abbildung 11: Änderung der A-Zahlen in Abhängigkeit vom Aluminatgehalt mit Sulfatträgerzumahlung zum Zement

Erkennbar wird, daß die Probenserie mit 20 M.-% Zement die höchsten Festigkeiten liefert, gefolgt von der Serie mit 15 M.-% Zement und Anhydritzusatz zur Gießung. Innerhalb der Probenserie ist keine Tendenz mit hinreichender Sicherheit erkennbar. Daraus kann geschlossen werden, daß der Einfluß des Aluminatgehaltes mit Sulfatträgerzumahlung zum Zement gering bzw. im Rahmen dieser Untersuchungen nicht feststellbar ist.

6.1.2.3 Abhängigkeit der A-Zahlen vom Aluminatgehalt ohne Sulfatträgerzumahlung zum Zement

Die Proben LZ10-LZ12 wiesen eine analoge Zusammensetzung zu den Proben LZ3-LZ6 auf. Bei der Zementmahlung wurde jedoch auf den Sulfatträgerzusatz verzichtet. Die Untersuchungsergebnisse zu den Zementen dieser Serie zeigt **Abbildung 12**.

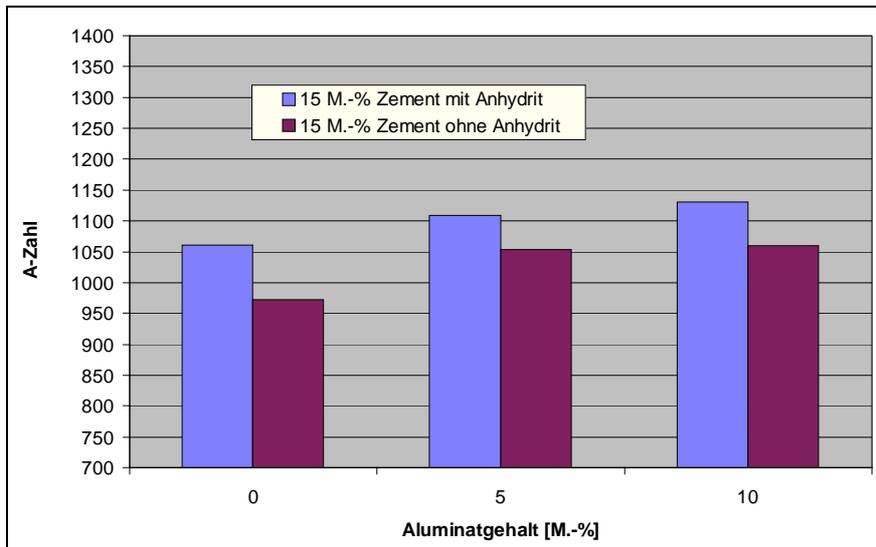


Abbildung 12: Änderung der A-Zahlen in Abhängigkeit vom Aluminatgehalt ohne Sulfatträgerzumahlung zum Zement

Es wird erkennbar, daß die Probenserie mit 15 M.-% Zement und Anhydritzusatz zur Gießung eine höhere Festigkeit bringt als jene ohne Anhydrit. Tendenziell ist in beiden Probenserien ein leichtes Ansteigen der A-Zahlen mit steigendem Aluminatgehalt zu beobachten. Die maximale Differenz der A-Zahlen ist jedoch mit 86 Punkten zu gering, um an dieser Stelle eine gesicherte Aussage treffen zu können. Weitere Untersuchungen (**siehe Kapitel 6.2, 6.3 und 6.4**) zeigten, daß tatsächlich eine Abhängigkeit vorhanden ist.

6.1.2.4 Abhängigkeit der A-Zahlen von den Kühlbedingungen

Neben den Phasengehalten wurden auch die Kühlbedingungen einiger Klinker variiert. So wurde die Probe LZ3 an der Luft abgekühlt, die Probe LZ8 im Ofen und die Probe LZ9 unter Wasser. In diesen Fällen wurden die Phasengehalte konstant gehalten. Die Auswirkungen der Kühlbedingungen auf die A-Zahlen sind in **Abbildung 13** dargestellt.

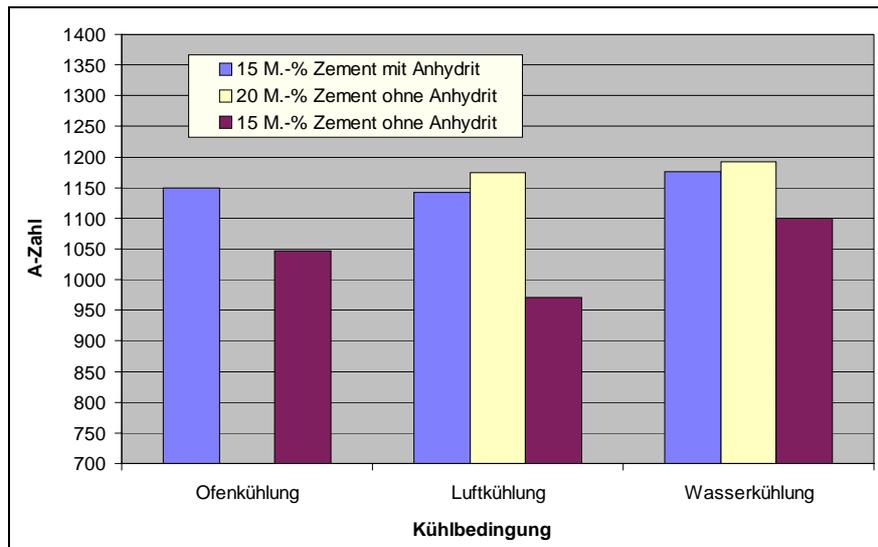


Abbildung 13: Änderung der A-Zahlen in Abhängigkeit von den Kühlbedingungen

Wiederum ist zu beobachten, daß die Festigkeit der Probenserie mit Anhydritzusatz über der ohne Zusatz liegt. Während bei den Probenserien mit 15 M.-% Zement und Anhydritzusatz zur Gießung sowie derjenigen mit 20 M.-% ohne Anhydritzusatz keine nennenswerten Unterschiede festzustellen sind, fällt bei der Probenserie mit 15 M.-% Zement ohne Anhydritzusatz die Probe mit dem luftgekühlten Klinker etwas aus dem Gesamtbild. Insgesamt kann jedoch gesagt werden, daß die Kühlgeschwindigkeit im Rahmen dieser Untersuchungen keinen deutlichen Einfluß auf die A-Zahlen ausübt.

6.1.2.5 Abhängigkeit der A-Zahlen vom Kaliumoxidgehalt bei einem Sulfatisierungsgrad von 100

Drei Klinker wurden mit Kaliumoxid dotiert, wobei der Sulfatisierungsgrad 100 betrug. Diese Proben (LZ16 bis LZ18) weisen analoge Hauptphasengehalte zu der Probe LZ3 auf. In **Abbildung 14** sind die Meßwerte dieser Probenserie aufgetragen.

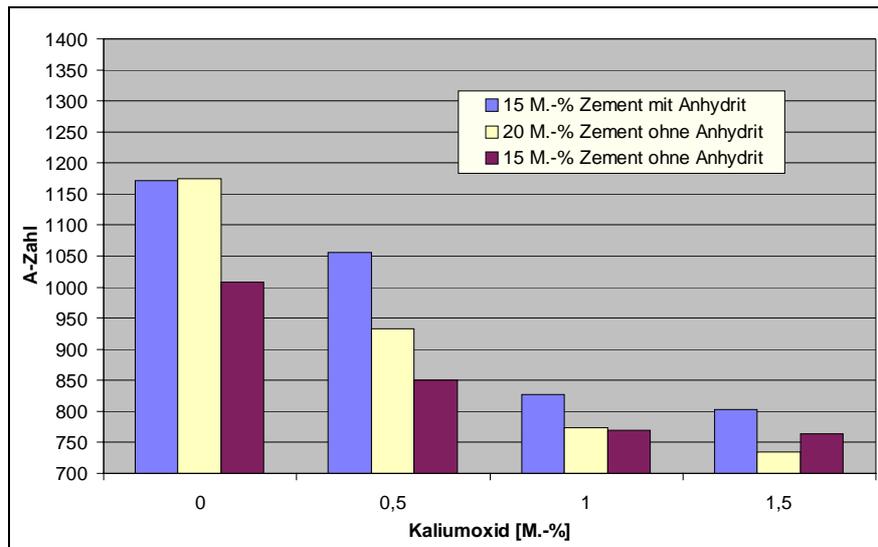


Abbildung 14: Änderung der A-Zahlen in Abhängigkeit vom K_2O -Gehalt bei einem Sulfatisierungsgrad von 100

Auch hier ist eine Erhöhung der Festigkeiten durch den Anhydritzusatz zur Gießung erkennbar. Als generelle, deutlich sichtbare Tendenz ist zu beobachten, daß die Festigkeiten durch Zusatz von Kaliumoxid stark abnehmen, wobei offenbar während dieser Untersuchungsreihe bei 1.0 M.-% Kaliumoxid ein Grenzwert erreicht wird.

Die maximale Differenz der A-Zahlen (Probe LZ3 und LZ18; 15 M.-% Zement mit Anhydrit) beträgt 440 Punkte. Dies muß als außerordentlich hoch bezeichnet werden. Keine andere Einflußgröße zeigt eine annähernd starke Veränderung der A-Zahlen.

6.1.2.6 Abhängigkeit der A-Zahlen vom Kaliumoxidgehalt bei einem Sulfatisierungsgrad von 20

Von den Proben mit einem Sulfatisierungsgrad von 20 konnte nur die Probe 13 (0.5 M.-% K_2O) realisiert werden (siehe Kapitel 5.1.2). In **Abbildung 15** sind die Ergebnisse dieser Untersuchung graphisch dargestellt.

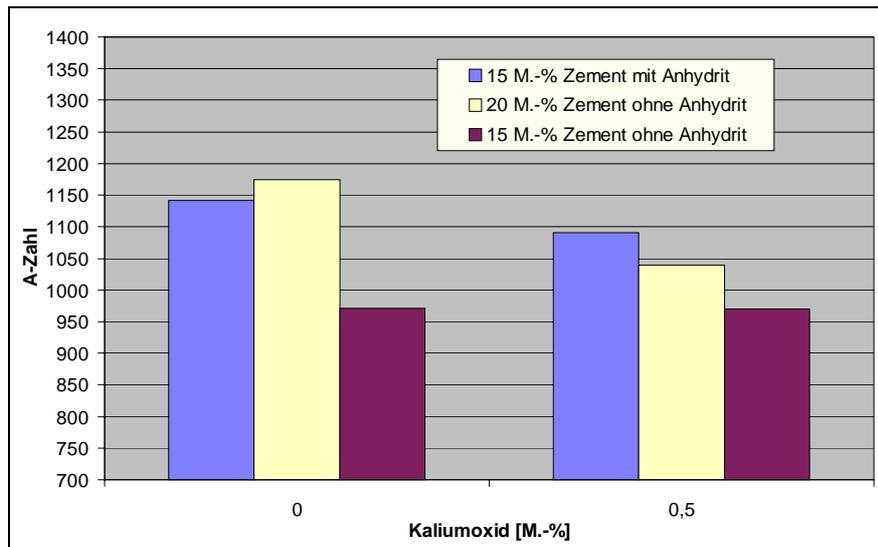


Abbildung 15: Änderung der A-Zahlen in Abhängigkeit vom K_2O -Gehalt bei einem Sulfatisierungsgrad von 20

Auch in diesem Fall ist zu beobachten, daß die Festigkeiten der Proben mit Anhydritzusatz zur Gießung über denen ohne liegen. Bei den Proben mit 15 M.-% Zement ohne und mit Anhydritzusatz zur Gießung ist der Einfluß des Kaliumoxids gering. Bei den Proben mit 20 M.-% Zement ohne Anhydrit in der Gießung zeigt sich eine Abnahme in der A-Zahl von der Probe ohne Kaliumoxid auf die Probe mit 0.5 M.-% Kaliumoxid um 135 Punkte.

6.1.3 E-Zahlen

6.1.3.1 Abhängigkeit der E-Zahlen vom Alitgehalt

In **Abbildung 16** sind die Werte für die E-Zahlen in Abhängigkeit vom Alitgehalt graphisch dargestellt.

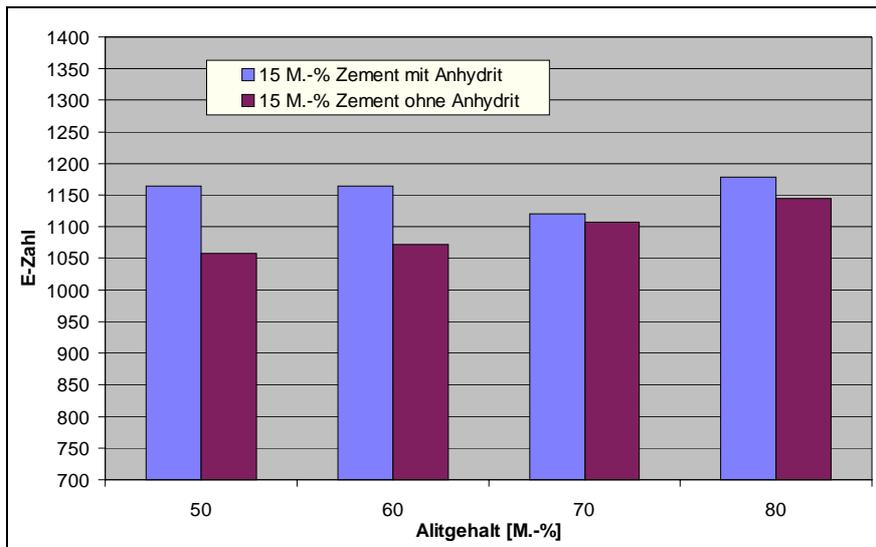


Abbildung 16: Änderung der E-Zahlen in Abhängigkeit vom Alitgehalt

Es sind keine signifikanten Änderungen der E-Zahlen in Abhängigkeit vom Alitgehalt feststellbar.

6.1.3.2 Abhängigkeit der E-Zahlen vom Aluminatgehalt mit Sulfatträgerzumahlung zum Zement

In **Abbildung 17** ist die Änderung der E-Zahlen in Abhängigkeit vom Aluminatgehalt ohne Sulfatträgerzumahlung graphisch aufgetragen.

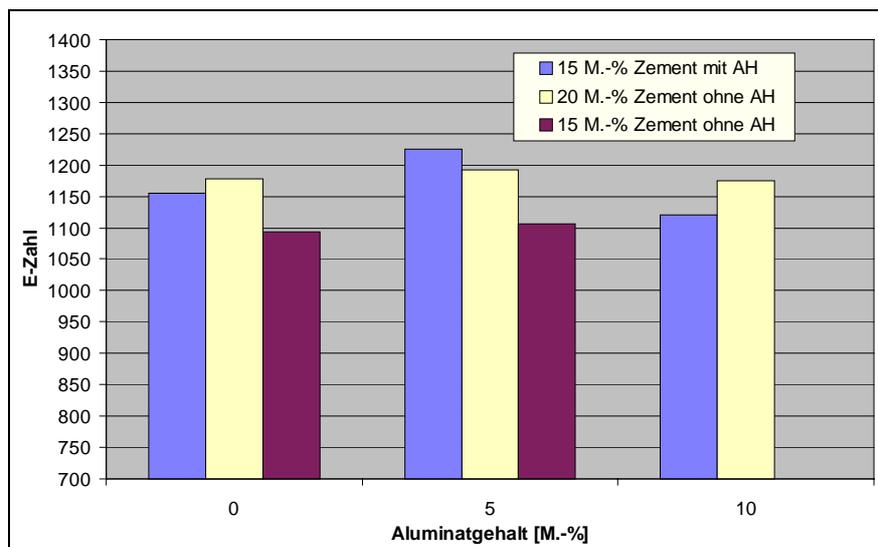


Abbildung 17: Abhängigkeit der E-Zahlen vom Aluminatgehalt mit Sulfatträgerzumahlung zum Zement

Der Aluminatgehalt zeigt keinen wesentlichen Einfluß auf die E-Zahlen. Erkennbar ist jedoch, daß sowohl eine Zugabe von Anhydrit als auch die Erhöhung des Zementanteiles zu einer Steigerung der E-Zahlen führen.

6.1.3.3 Abhängigkeit der E-Zahlen vom Aluminatgehalt ohne Sulfatträgerzumahlung zum Zement

In **Abbildung 18** ist die Abhängigkeit der E-Zahlen vom Aluminatgehalt ohne Sulfatträgerzumahlung graphisch aufgetragen.

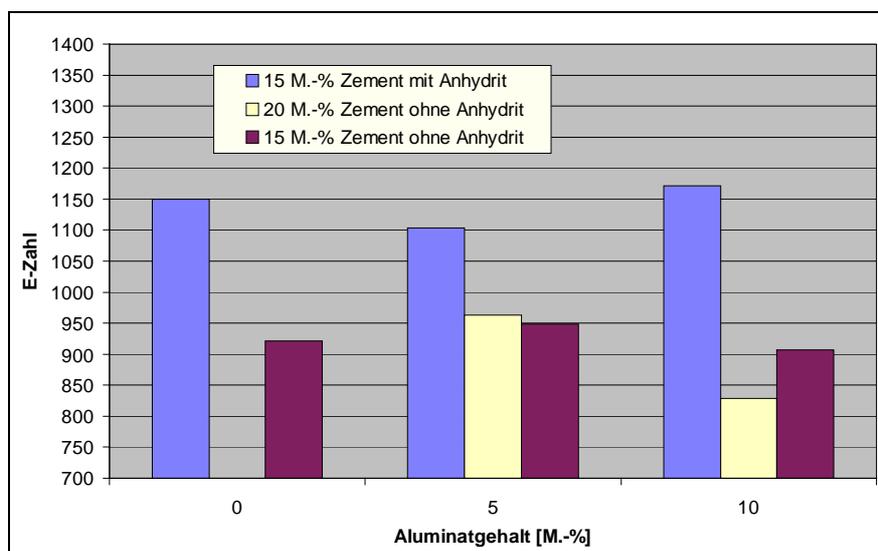


Abbildung 18: Abhängigkeit der E-Zahlen vom Aluminatgehalt ohne Sulfatträgerzumahlung zum Zement

Es kann keine eindeutige Tendenz beobachtet werden.

6.1.3.4 Abhängigkeit der E-Zahlen von den Kühlbedingungen

In **Abbildung 19** ist die Abhängigkeit der E-Zahlen von den Abkühlbedingungen graphisch aufgetragen.

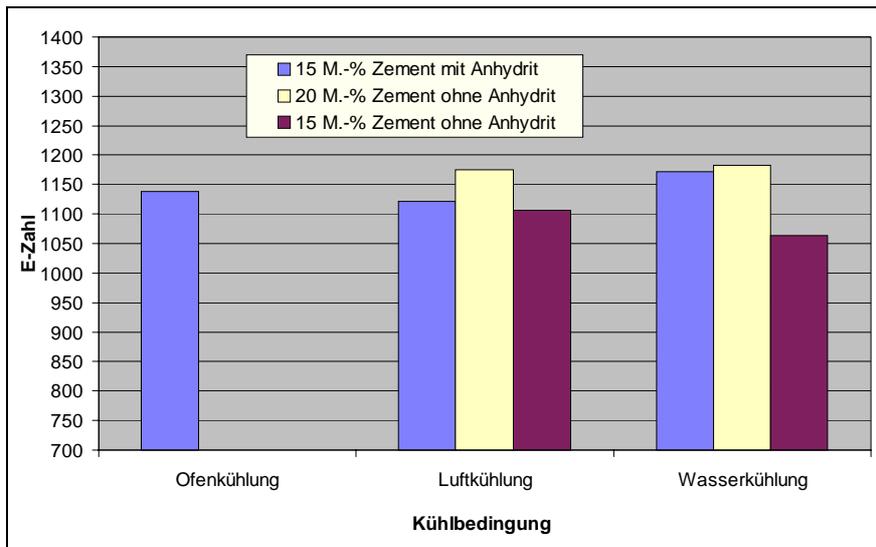


Abbildung 19: Abhängigkeit der E-Zahlen von den Abkühlbedingungen

Ersichtlich wird, daß die Abkühlbedingungen keinen wesentlichen Einfluß auf die E-Zahlen zeigen.

6.1.3.5 Abhängigkeit der E-Zahlen vom Kaliumoxidgehalt bei einem Sulfatisierungsgrad von 100

In **Abbildung 20** ist die Änderung der E-Zahl in Abhängigkeit vom Kaliumoxidgehalt im Zement mit einem Sulfatisierungsgrad von 100 graphisch aufgetragen.

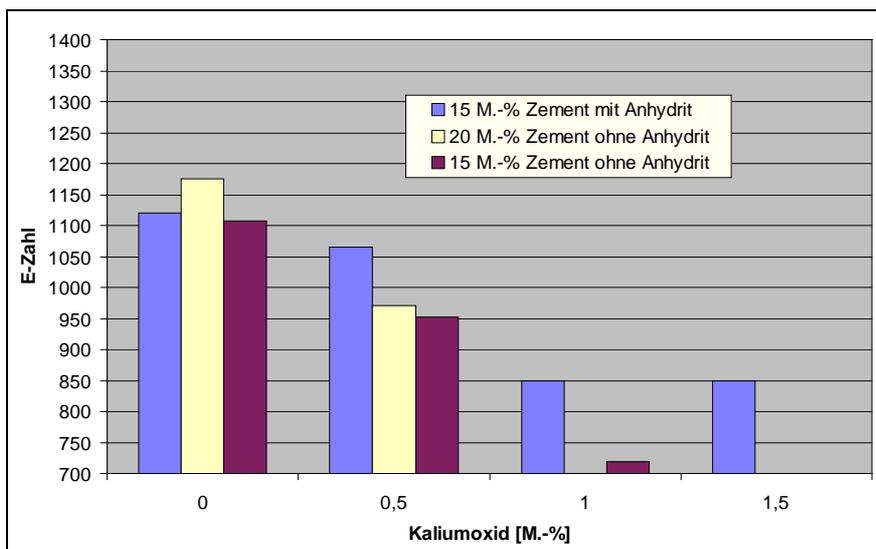


Abbildung 20: Abhängigkeit der E-Zahlen vom Kaliumoxidgehalt bei einem Sulfatisierungsgrad von 100

Hier zeigt sich eine fast lineare Abnahme der E-Zahl mit steigendem Kaliumoxidgehalt bis zu einem Grenzwert von 1.0 M.-%. Von 1.0 auf 1.5 M.-% ist die Abnahme nur noch gering bzw. nicht mehr feststellbar. Diese Beobachtungen decken sich mit denen bei den Druckfestigkeiten.

6.1.3.6 Abhängigkeit der E-Zahlen vom Kaliumoxidgehalt bei einem Sulfatisierungsgrad von 20

In **Abbildung 21** ist die Änderung der E-Zahl in Abhängigkeit vom Kaliumoxidgehalt im Zement mit einem Sulfatisierungsgrad von 20 graphisch aufgetragen.

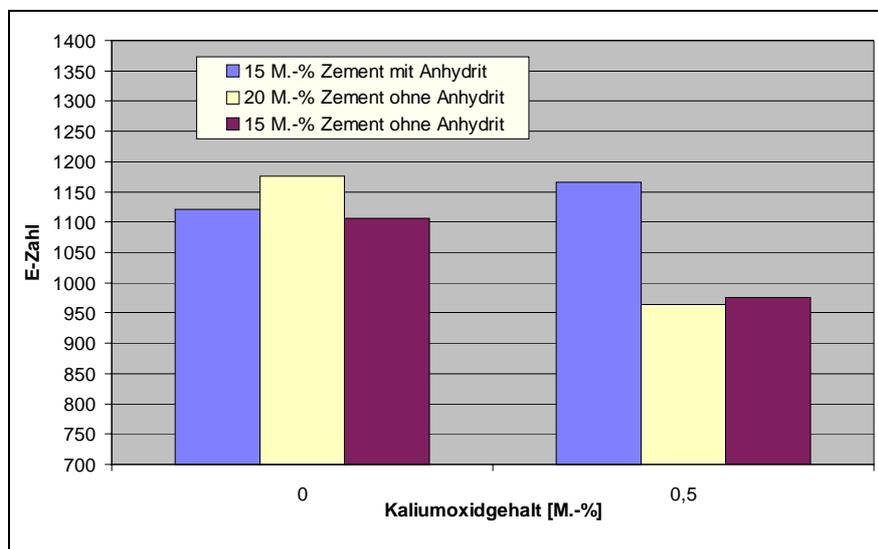


Abbildung 21: Abhängigkeit der E-Zahlen vom Kaliumoxidgehalt bei einem Sulfatisierungsgrad von 20

Es ist eine leichte Abnahme der E-Zahl mit erhöhtem Kaliumoxidgehalt zu verzeichnen.

6.1.4 Schwindwerte

6.1.4.1 Abhängigkeit der Schwindung vom Alitgehalt

Die Differenzierung der Schwindwerte nach den Alitgehalten ist in **Abbildung 22** graphisch dargestellt.

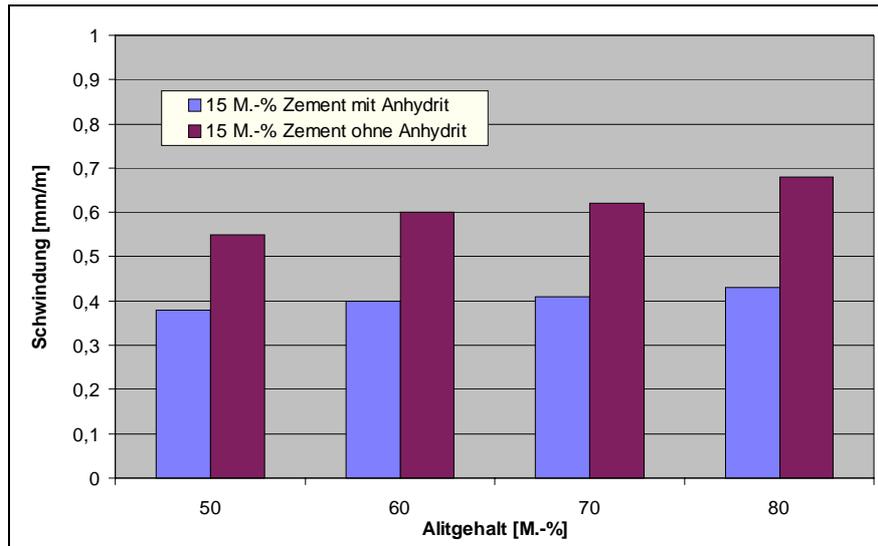


Abbildung 22: Änderung der Schwindung in Abhängigkeit vom Alitgehalt

Erkennbar ist, daß der Alitgehalt einen allenfalls geringfügigen Einfluß auf die Schwindung ausübt.

6.1.4.2 Abhängigkeit der Schwindung vom Aluminatgehalt mit Sulfatträgerzumahlung zum Zement

Abbildung 23 zeigt die Änderung der Schwindung in Abhängigkeit vom Aluminatgehalt mit Sulfatträgerzumahlung.

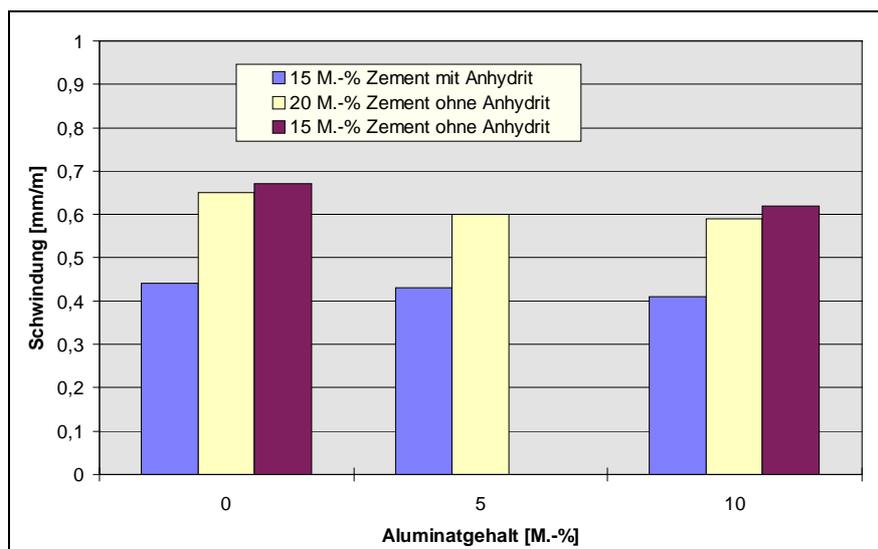


Abbildung 23: Änderung der Schwindung in Abhängigkeit vom Aluminatgehalt mit Sulfatträgerzumahlung zum Zement

Es ist eine leicht fallende Tendenz innerhalb der Probenserien zu verzeichnen. Die Unterschiede sind jedoch gering, so daß der Aluminatgehalt in diesen Untersuchungen keinen nennenswerten Einfluß auf die Schwindung zeigt.

6.1.4.3 Abhängigkeit der Schwindung vom Aluminatgehalt ohne Sulfatträgerzumahlung zum Zement

In **Abbildung 24** ist die Änderung der Schwindung in Abhängigkeit vom Aluminatgehalt ohne Sulfatträgerzumahlung graphisch dargestellt.

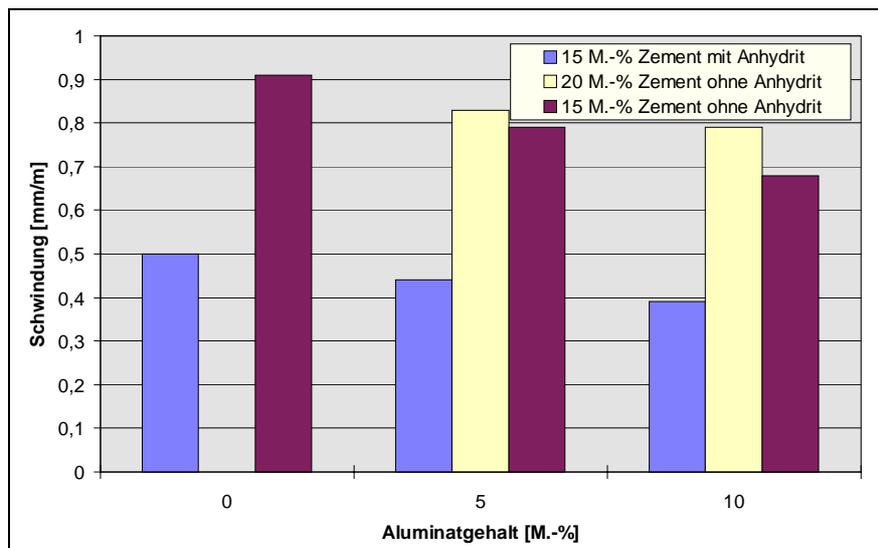


Abbildung 24: Änderung der Schwindung in Abhängigkeit vom Aluminatgehalt ohne Sulfatträgerzumahlung zum Zement

Erkennbar ist eine Abnahme der Schwindung mit zunehmendem Aluminatgehalt. Diese Tendenz ist stärker bei der Probenserie mit 15 M.-% Zement ohne Anhydritzusatz zur Gießung ausgeprägt. In diesem Fall sinkt die Schwindung von 0.91 mm/m auf 0.68 mm/m, was ein eindeutiger Unterschied ist. Weitere Untersuchungen (siehe **Kapitel 6.2, 6.3 und 6.4**) zeigten, daß die Schwindung mit steigendem Aluminatgehalt abnimmt.

6.1.4.4 Abhängigkeit der Schwindung von den Kühlbedingungen

Abbildung 25 zeigt die Änderung der Schwindung in Abhängigkeit von den Kühlbedingungen.

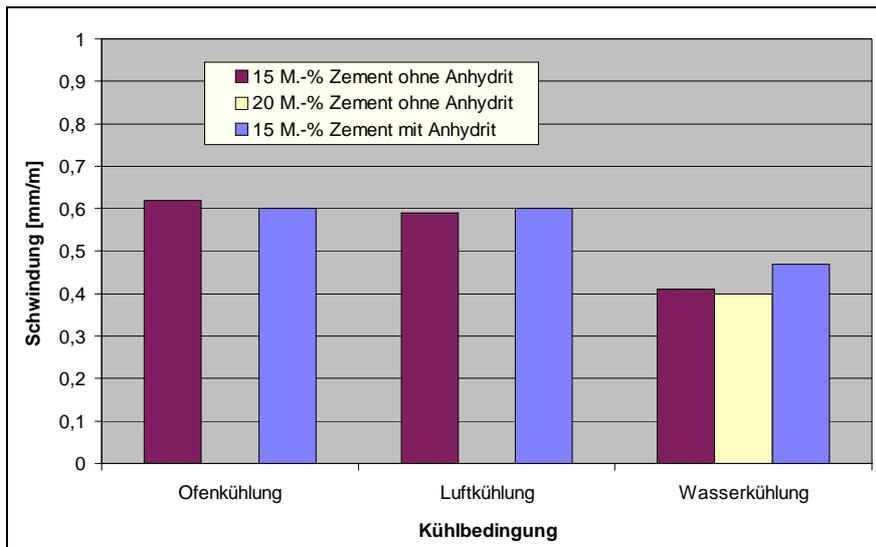


Abbildung 25: Änderung der Schwindung in Abhängigkeit von den Kühlbedingungen

Zwischen dem ofengekühlten und luftgekühlten Klinker sind keine Unterschiede erkennbar. Die Probe mit dem wassergekühlten Klinker zeigt merklich niedrigere Schwindwerte.

6.1.4.5 Abhängigkeit der Schwindung vom Kaliumoxidgehalt bei einem Sulfatisierungsgrad von 100

Den Einfluß des Kaliumoxidgehaltes mit einem Sulfatisierungsgrad von 100 auf die Schwindung zeigt **Abbildung 26**.

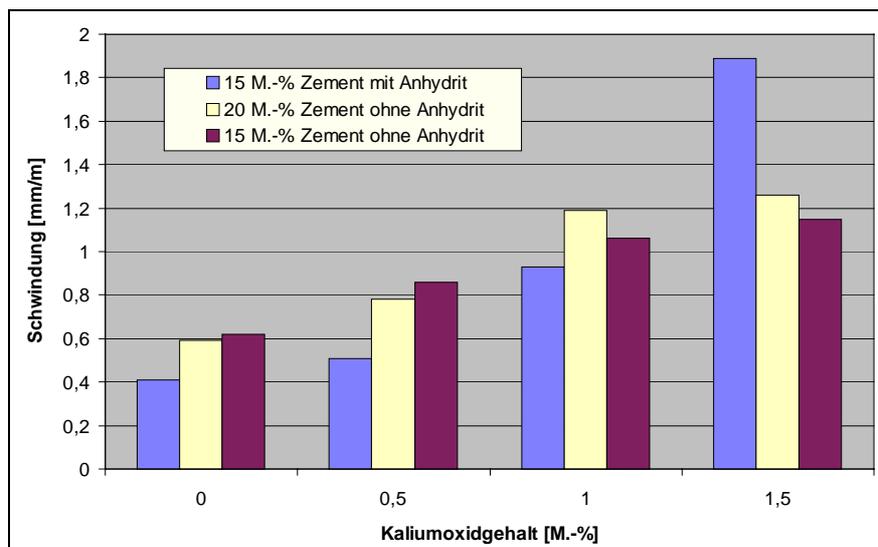


Abbildung 26: Änderung der Schwindung in Abhängigkeit vom Kaliumoxidgehalt bei einem Sulfatisierungsgrad von 100

Das Kaliumoxid hat bei einem Sulfatisierungsgrad von 100 einen starken Einfluß auf die Schwindung. Mit steigenden Gehalten an Kaliumoxid nimmt auch die Schwindung zu. Bei den Proben mit unterschiedlichen Zementgehalten ist die Zunahme des Schwindens nahezu identisch. Bei den Proben mit Anhydrit in der Gießung nimmt die Schwindung zunächst in gleichem Maß zu wie bei den Proben ohne Anhydrit, und steigt dann von 1.0 M.-% K_2O auf 1.5 M.-% K_2O nochmals stark an.

Bemerkenswert sind die großen Differenzen zwischen den Schwindwerten. Der niedrigste Wert beträgt 0.41 mm/m, der höchste 1.89 mm/m. Dieser Unterschied muß als extrem hoch bezeichnet werden. Es ist somit eindeutig festzustellen, daß der Kaliumoxidgehalt im Zement die wichtigste Einflußgröße darstellt, was weitere Untersuchungen (siehe Kapitel 6.2 und 6.3) bestätigten.

6.1.4.6 Abhängigkeit der Schwindung vom Kaliumoxidgehalt bei einem Sulfatisierungsgrad von 20

Die Änderung der Schwindwerte in Abhängigkeit vom Kaliumoxidgehalt bei einem Sulfatisierungsgrad von 20 ist in **Abbildung 27** graphisch dargestellt.

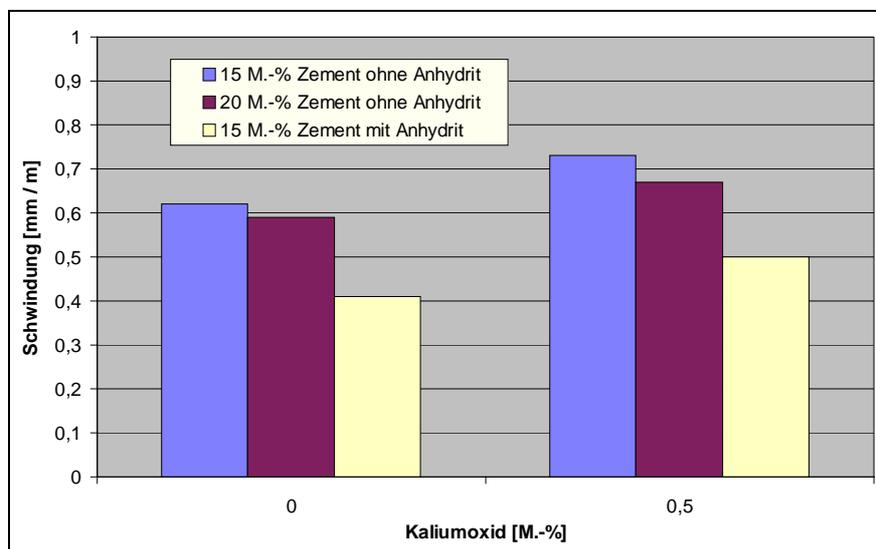


Abbildung 27: Änderung der Schwindung in Abhängigkeit vom Kaliumoxidgehalt bei einem Sulfatisierungsgrad von 20

Ein Kaliumoxidgehalt von 0.5 M.-% bei einem Sulfatisierungsgrad von 20 erhöht die Schwindung nur wenig. Eine Erhöhung des Zementanteiles sowie der Zusatz von Anhydrit zur Gießung erniedrigen die Schwindung merklich.

6.1.5 Makroporositäten

6.1.5.1 Flächenanteile der Makroporen

Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte nach flächen- und partikelbezogenen Größen. Aus den Meßwerten konnten zunächst die Flächenanteile der Makroporen in Flächen-% bestimmt werden. **Abbildung 28** zeigt die Werte aller Porenbetonproben.

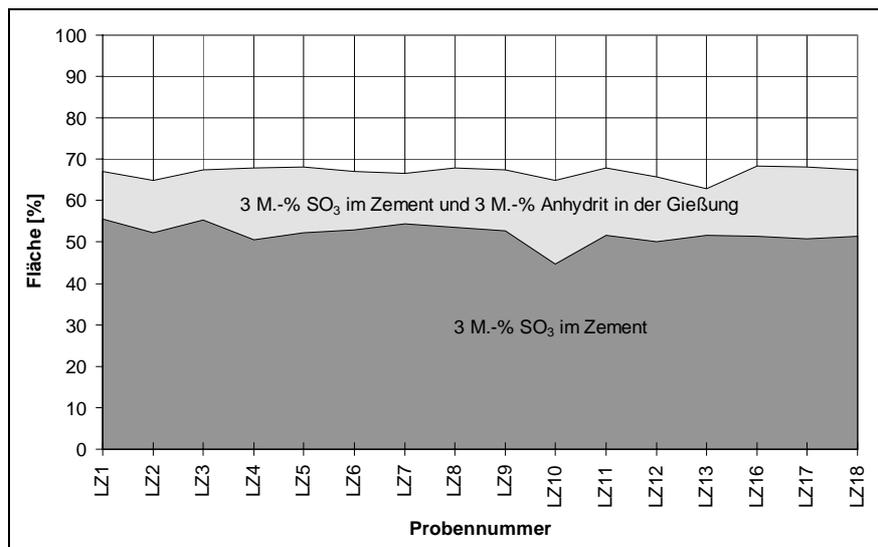


Abbildung 28: Flächenanteile der Makroporen an der Gesamtfläche in F.-%.

Aus diesem Diagramm geht hervor, daß weder die eingesetzten Zemente, noch deren Masseanteile eine im Rahmen der Meßmethode beurteilbare Veränderung bewirken. Die Zugabe von Anhydrit zur Gießung erhöht hingegen die Gesamtfläche der Makroporen von ca. 50 auf ca. 65 F.-%, also um rund 15 Prozentpunkte (30 % relativ).

6.1.5.2 Anzahl der Makroporen pro Flächeneinheit

Als nächstes wurde die Anzahl der Makroporen pro untersuchter Flächeneinheit bestimmt, was in **Abbildung 29** dargestellt ist.

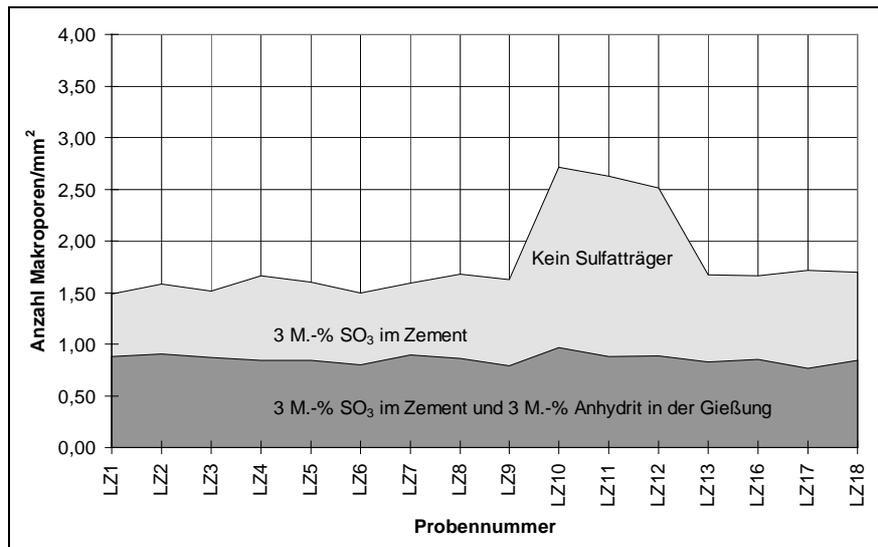


Abbildung 29: Anzahl der Makroporen pro Flächeneinheit

Aus dieser Abbildung wird erkenntlich, daß wiederum nur die Menge des zugegebenen Sulfatträgers eine Auswirkung auf die Makroporosität zeigt. Im Fall der unverzögerten Zemente ohne Anhydritzusatz in der Porenbetonmischung ist eine Erhöhung des Makroporenanteils festzustellen. Damit einher geht eine Erhöhung der Rohdichte.

Der Anhydritzusatz in der Gießung nivelliert diesen Effekt und es kommt zu einer Verringerung des Makroporenanteils. In Kombination mit der Aussage aus **Abbildung 28** kann gefolgert werden, daß durch die Zugabe von Anhydrit zum Porenbeton weniger Poren erzeugt werden, die dafür größer sind.

6.1.5.3 Durchschnittlichen Fläche der Makroporen

Dies wird durch die Betrachtung der durchschnittlichen Fläche der Makroporen bestätigt, was in **Abbildung 30** zu sehen ist.

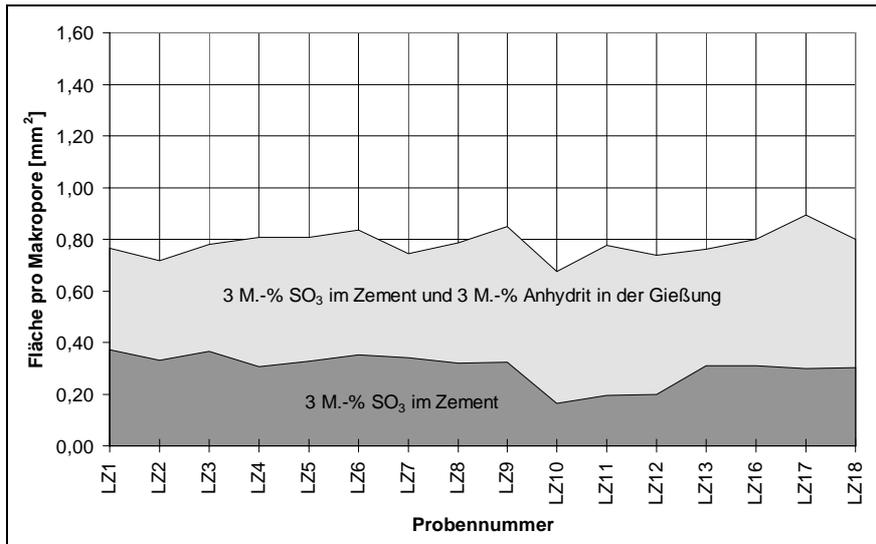


Abbildung 30: Durchschnittliche Flächen der Makroporen

Hier zeigt sich, daß bei Zugabe von Anhydrit zur Porenbetonmischung die Fläche der entstehenden Makroporen zunimmt.

6.1.5.4 Mittleren Radien der Makroporen

Zum gleichen Ergebnis führt eine Betrachtung der mittleren Radien der Makroporen. In **Abbildung 31** sind die durchschnittlichen Werte aufgetragen.

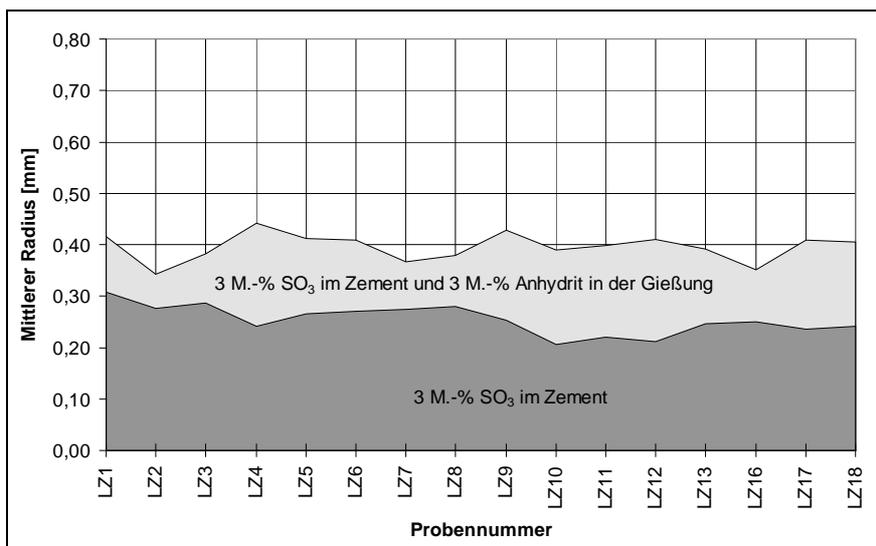


Abbildung 31: Mittlere Radien der Makroporen

Die mittleren Radien nehmen durch Zugabe von Anhydrit zur Gießung zu, während der Einfluß des Zementes innerhalb der Fehlertoleranz keine Veränderung bewirkt.

6.1.5.5 Rundheit der Makroporen

Als letzter Faktor wurde die Rundheit der Makroporen bewertet. Es handelt sich hierbei um einen geometrischen Faktor, der von dem Programm "Global Image" berechnet wird. Eine Rundheit von 1.00 zeigt einen perfekt gerundete Struktur an, Werte darunter indizieren "kantige Strukturen". Die Ergebnisse der Messungen sind in **Abbildung 32** aufgetragen.

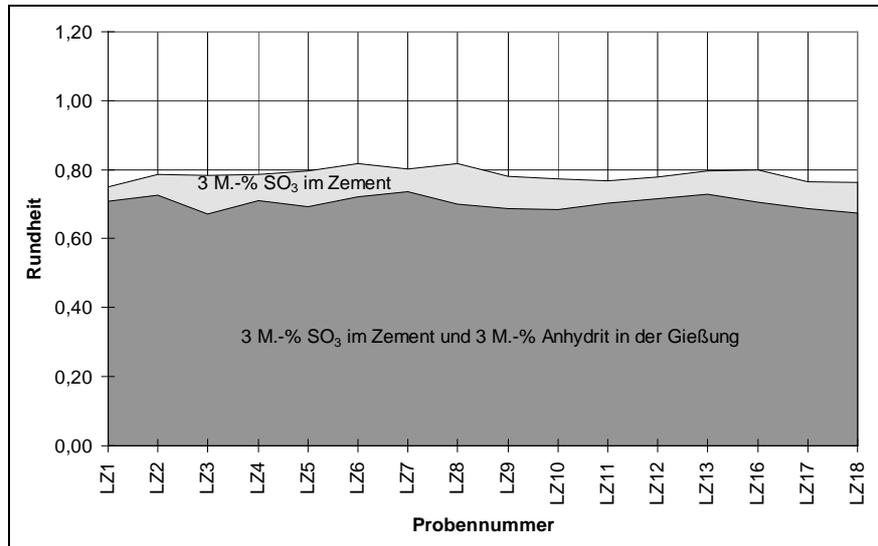


Abbildung 32: Rundheit der Makroporen

Es zeigt sich, daß die Rundheit durch Zugabe von Anhydrit zur Gießung abnimmt, der Einfluß des Zementes jedoch keine Rolle spielt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Zementqualität und -menge im untersuchten Bereich keinen Einfluß auf die Makroporosität zeigt. Die Zugabe von Anhydrit zur Gießung bewirkt eine Abnahme des Gesamtporenanteils einhergehend mit einer Vergrößerung derselben. Des weiteren ist eine Störung des Porengefüges festzustellen, welches sich durch eine abnehmende Rundheit der Poren bemerkbar macht.

6.1.5.6 Optischer Vergleich der Porenbetonproben

Um das soeben Gesagte nochmals zu verdeutlichen wurden drei kontrastiertere Binärbilder von Porenbetonproben angefertigt, die gleiche Zusammensetzungen der verwendeten Zemente aufwiesen, sich jedoch in ihren Sulfatträger bzw. Anhydritgehalten unterschieden, was in den folgenden **Abbildung 33, 34 und 35** zu sehen ist.

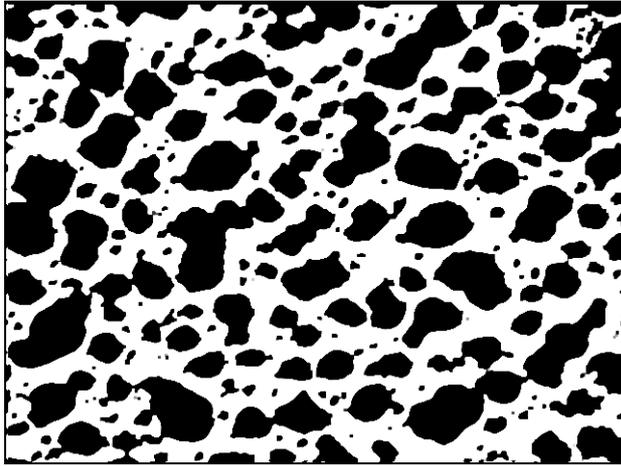


Abbildung 33: 15 M.-% Zement ohne Sulfatträgerzumahlung und ohne Anhydritzusatz

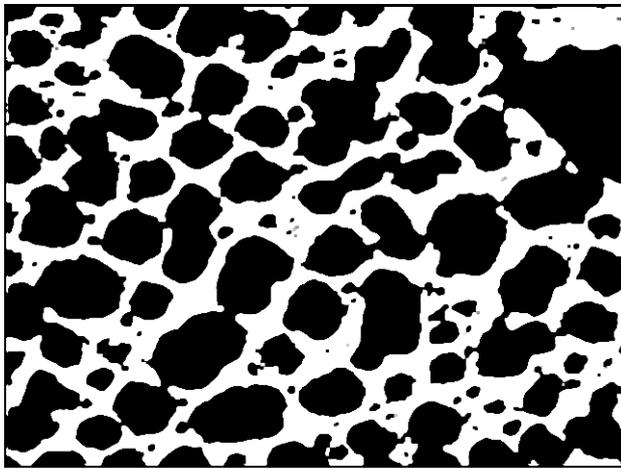


Abbildung 34: 15 M.-% Zement mit Sulfatträgerzumahlung und ohne Anhydritzusatz

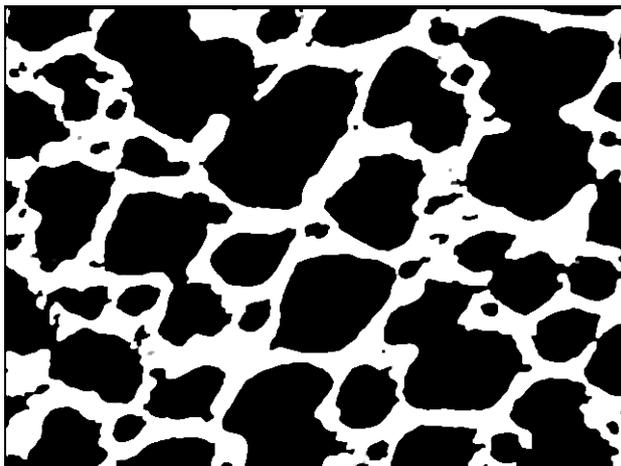


Abbildung 35: 15 M.-% Zement mit Sulfatträgerzumahlung und Anhydritzusatz

Allein durch den direkten optischen Vergleich der drei Proben miteinander wird die Auswirkung des Sulfatträger/-Anhydritzusatzes deutlich und das zuvor Gesagte bestätigt.

6.1.6 Mikroporositäten

Die Gesamtmikroporositäten aller Proben lagen in einem eng begrenzten Bereich. Sie variierten zwischen 60 und 64 Vol.-%. Aus vorhergehenden Mehrfachmessungen an Zementstein konnte geschlossen werden, daß der Fehler dieser Methode gering ist und bei ca. 2% liegt.

6.1.6.1 Gelporengehalte

Abbildung 36 zeigt die Änderung der Gelporengehalte ($r < 30$ nm) im Überblick über alle Proben.

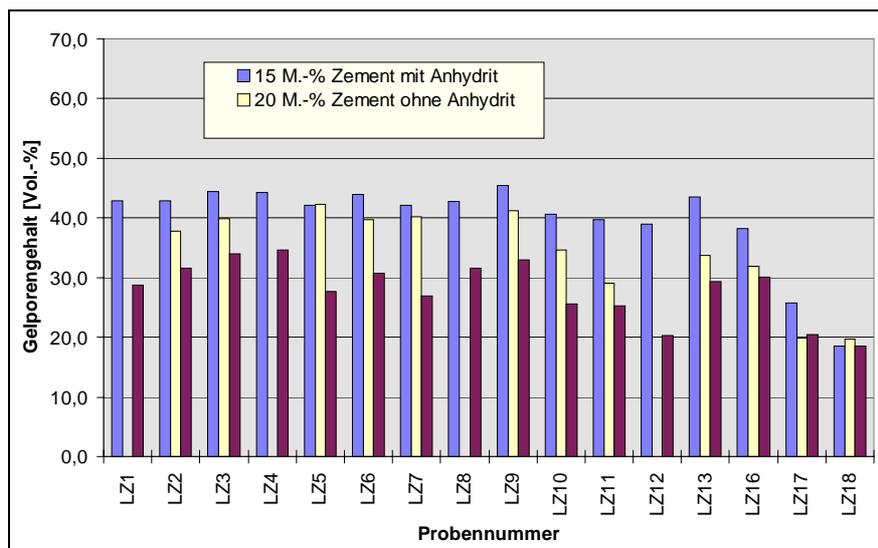


Abbildung 36: Änderung der Gelporengehalte im Überblick über die Proben LZ1 bis LZ18

Feststellbar ist einerseits, daß sowohl die Zugabe von Anhydrit zur Gießung, als auch die Erhöhung des Zementanteiles ein Ansteigen der Gelporengehalte bewirken. Dies könnte eine der möglichen Ursachen für die hiermit korrelierenden Steigerungen der Festigkeiten sein. Ebenso ist bei den Proben LZ13 bis LZ16 zu beobachten, daß der Gelporenanteil mit zunehmendem Kaliumoxidgehalt abnimmt. Auch diese Beobachtung korreliert mit den Druckfestigkeiten, die mit zunehmendem Kaliumoxidgehalt abnehmen.

6.1.6.2 Kapillarporengehalte

In **Abbildung 37** ist die Änderung der Kapillarporengehalte im Überblick über alle Proben graphisch aufgetragen.

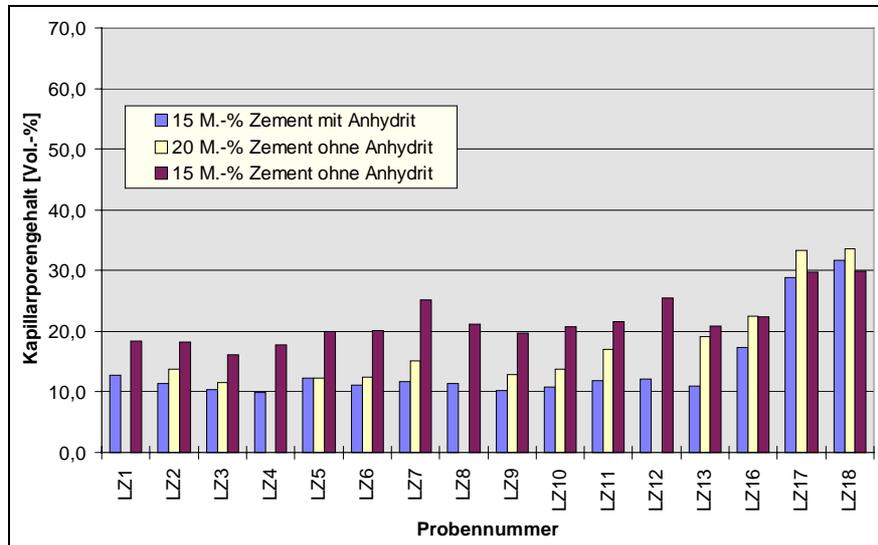


Abbildung 37: Änderung der Kapillarporengehalte im Überblick über die Proben LZ1 bis LZ18

Im Gegensatz zu den Gelporen ist bei den Kapillarporen eine Abnahme durch Zugabe von Anhydrit zur Gießung und Erhöhung des Zementanteiles festzustellen. Der Kapillarporenanteil erhöht sich jedoch mit steigendem Kaliumoxidgehalt. Gelporen und Kapillarporen korrelieren somit. Durch die Zugabe von Anhydrit zum Porenbeton erhöht sich der Gelporenanteil und der Kapillarporengehalt sinkt. Die Zugabe von Kaliumoxid bewirkt eine Erniedrigung des Gelporenanteiles einhergehend mit einer Zunahme des Kapillarporengehaltes.

6.1.6.3 Luftporengehalte

In **Abbildung 38** ist die Änderung der Luftporengehalte im Überblick über alle Proben graphisch aufgetragen.

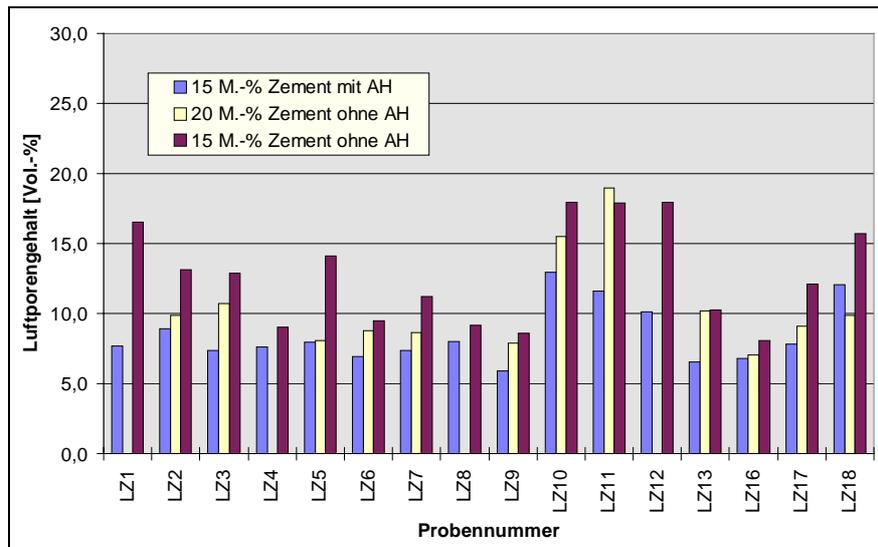


Abbildung 38: Änderung der Luftporengehalte im Überblick über alle Proben.

Die Unterschiede zwischen den Luftporengehalten sind nicht so groß, wie die bei den Gel- und Kapillarporen. Es ist festzustellen, daß sowohl der Anhydritzusatz zur Gießung, als auch die Erhöhung des Zementanteiles zu einer Senkung des Luftporengehaltes führen. Die Zugabe von Kaliumoxid bewirkt das Gegenteil. Außerdem ist zu beobachten, daß die Zemente ohne Sulfatträgerzumahlung alle einen erhöhten Luftporengehalt aufweisen, was sich durch den Zusatz von Anhydrit zur Gießung nur teilweise nivelliert.

6.1.6.4 Mittleren Porenradien

Eine weitere wichtige Größe zur Beurteilung der Mikroporosität eines Baustoffes ist der mittlere Radius der Mikroporen. In **Abbildung 39** ist die Änderung der mittleren Porenradien im Überblick über alle Proben aufgetragen.

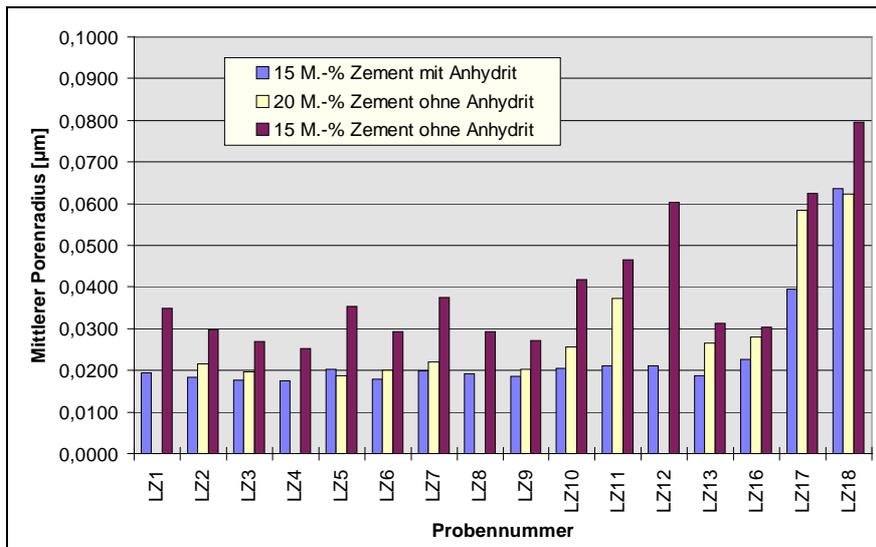


Abbildung 39: Änderung der mittleren Porenradien im Überblick über alle Proben

Die mittleren Porenradien zeigen eine starke Abhängigkeit von der Zement- und Anhydritzugabe zur Gießung. Zunächst ist feststellbar, daß der mittlere Porenradius mit der Anhydritzugabe zum Porenbeton stark abnimmt. Gleiches gilt in etwas geringerem Maße auch für die Erhöhung des Zementanteiles. Bei den Gießungen ohne Anhydritzusatz zeigen auch die Zemente ohne Sulfatträgerzumahlung eine deutliche Erhöhung des mittleren Porenradius, was sich durch die Anhydritzugabe offensichtlich nivelliert. Die Zugabe von Kaliumoxid führt ebenso zu einer Zunahme des mittleren Radius.

Diese Beobachtungen korrelieren mit den Druckfestigkeiten, die mit steigendem mittleren Porenradius abnehmen.

6.1.6.5 Abhängigkeit der mittleren Porenradien vom Alitgehalt

Im folgenden werden die Meßwerte für die mittleren Porenradien mit den Zementzusammensetzungen korreliert, um Abhängigkeiten deutlicher zu machen. **Abbildung 40** zeigt die Abhängigkeit der mittleren Porenradien vom Alitgehalt.

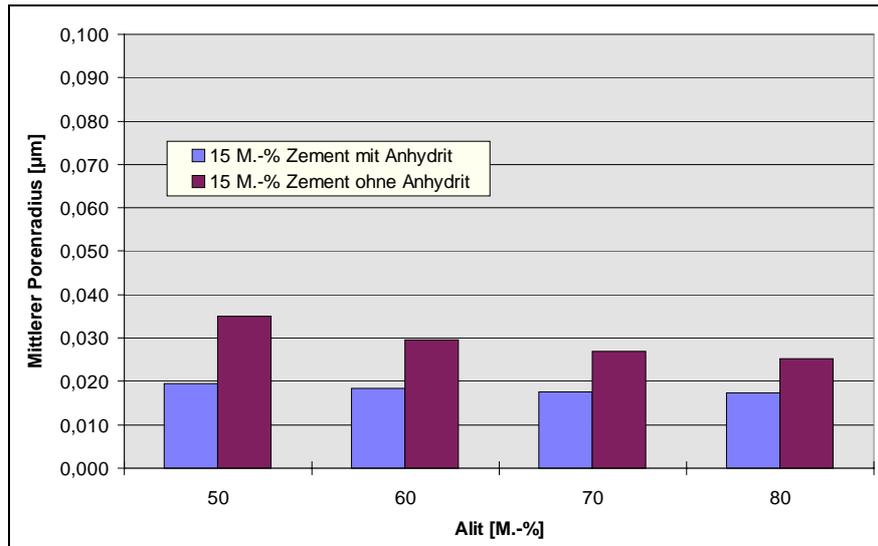


Abbildung 40: Abhängigkeit der mittleren Porenradien vom Alitgehalt

Bei den Proben mit 15 M.-% Zement ohne Anhydritzugabe zur Porenbetonmischung ist eine leichte Abnahme der mittleren Porenradien zu verzeichnen. Bei den Proben mit Anhydritzusatz sind die mittleren Porenradien nahezu identisch.

6.1.6.6 Abhängigkeit der mittleren Porenradien vom Aluminatgehalt mit Sulfatträgerzumahlung zum Zement

In **Abbildung 41** ist die Abhängigkeit der mittleren Porenradien vom Aluminatgehalt mit Sulfatträgerzumahlung graphisch dargestellt.

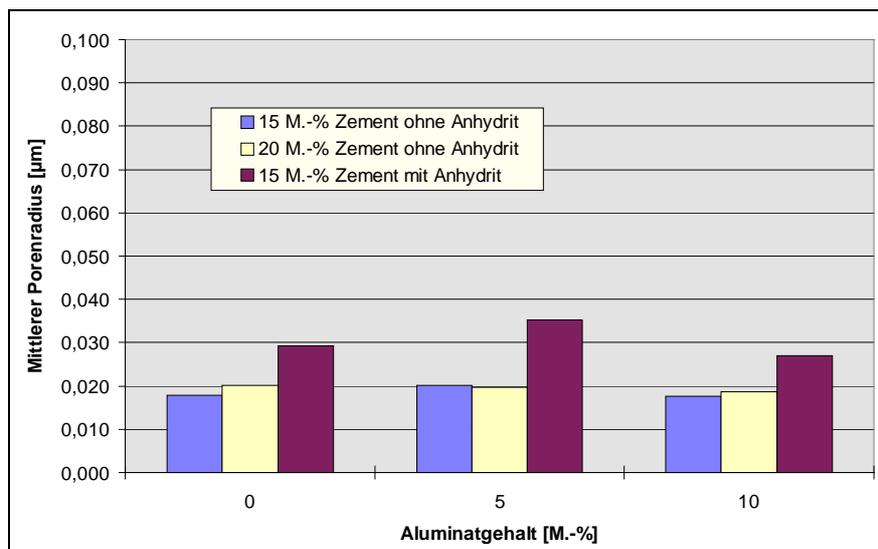


Abbildung 41: Abhängigkeit der mittleren Porenradien vom Aluminatgehalt mit Sulfatträgerzumahlung zum Zement

Die Probenserie mit 20 M.-% Zement ohne Anhydrit in der Gießung und diejenige mit 15 M.-% Zement mit Anhydritzusatz zum Porenbeton zeigen nahezu gleiche mittlere Porenradien, wobei die Änderungen innerhalb der Meßreihen sehr gering sind. Die Probenserie mit 15 M.-% Zement ohne Anhydritzusatz zur Gießung weist hingegen deutlich höhere mittlere Porenradien auf. Zudem ist festzustellen, daß die Probe mit 5 M.-% Aluminat einen höheren Wert erreicht, während die Proben mit 0 und 10 M.-% Aluminat nahezu identisch sind.

6.1.6.7 Abhängigkeit der mittleren Porenradien vom Aluminatgehalt ohne Sulfatträgerzumahlung zum Zement

In **Abbildung 42** ist die Abhängigkeit der mittleren Porenradien vom Aluminatgehalt ohne Sulfatträger graphisch dargestellt.

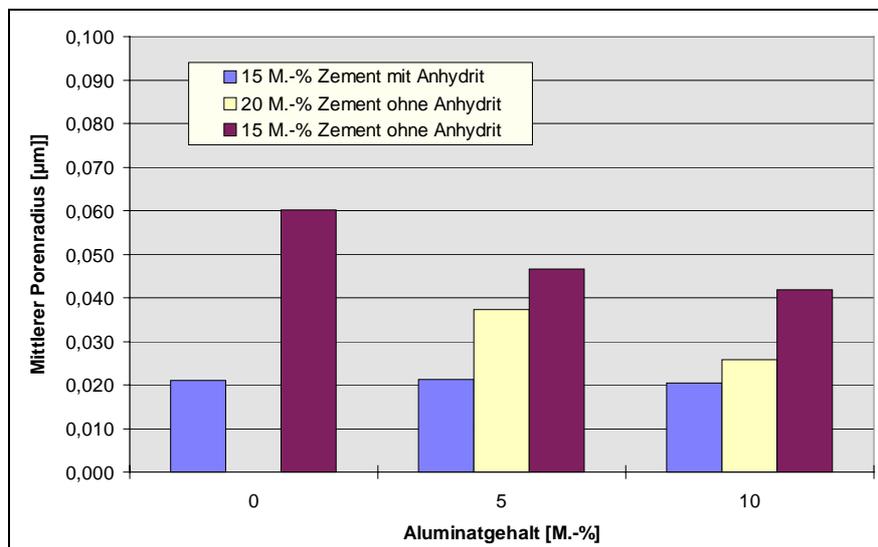


Abbildung 42: Abhängigkeit der mittleren Porenradien vom Aluminatgehalt ohne Sulfatträgerzumahlung zum Zement

Zu bemerken ist, daß die Werte für die mittleren Porenradien bei Zugabe von Anhydrit nahezu identisch mit denjenigen ohne Zusatz sind. Bei den Probenserien ohne Anhydritzugabe ist eine Abnahme der mittleren Porenradien mit steigendem Aluminatgehalt zu beobachten.

6.1.6.8 Abhängigkeit der mittleren Porenradien von den Kühlbedingungen

In **Abbildung 43** ist die Abhängigkeit der mittleren Porenradien von den Kühlbedingungen der Zemente graphisch dargestellt.

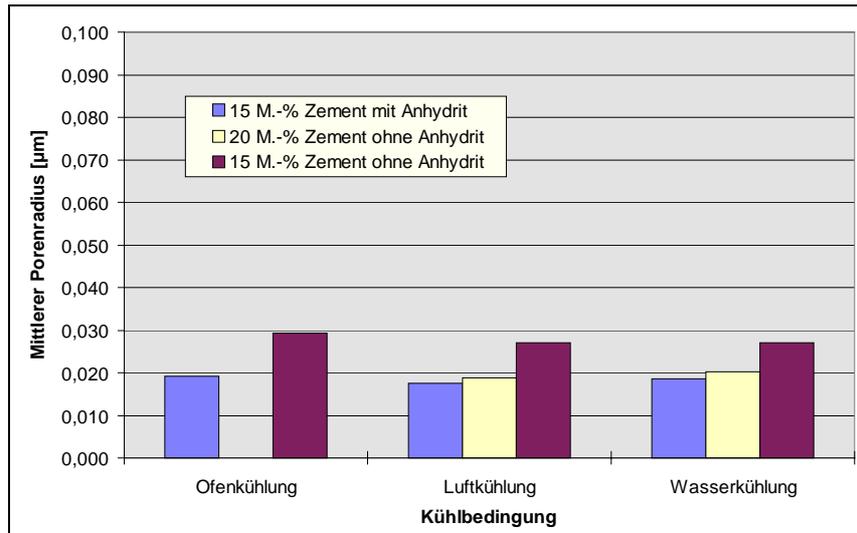


Abbildung 43: Abhängigkeit der mittleren Porenradien von den Kühlbedingungen des Zementklinkers

Feststellbar ist, daß die mittleren Porenradien nahezu unabhängig von den Kühlbedingungen des Klinkers sind. Der Zusatz von Anhydrit zur Gießung erniedrigt die mittleren Porenradien ebenso, wie eine Erhöhung des Zementanteiles.

6.1.6.9 Abhängigkeit der mittleren Porenradien vom K_2O -Gehalt bei einem Sulfatisierungsgrad von 100

In **Abbildung 44** ist die Abhängigkeit der mittleren Porenradien vom Kaliumoxidgehalt im Zement mit einem Sulfatisierungsgrad vom 100 graphisch dargestellt

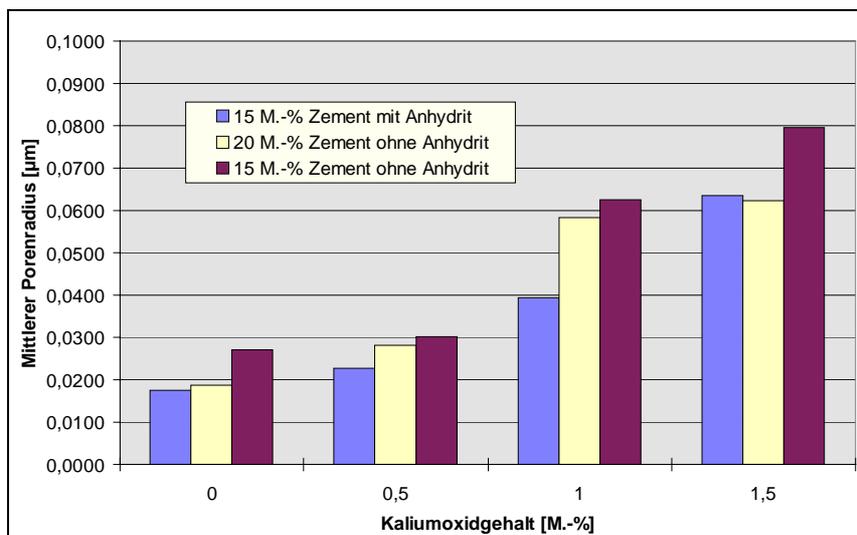


Abbildung 44: Abhängigkeit der mittleren Porenradien vom Kaliumoxidgehalt bei einem Sulfatisierungsgrad von 100

Aus diesem Diagramm wird klar ersichtlich, daß die mittleren Porenradien mit steigendem Kaliumoxidgehalt stark zunehmen, wobei die Steigerung von 0.0 auf 0.5 M.-% noch nicht so stark ist. Etwas aus dem Gesamtbild fällt der Wert für 1.5 M.-% Kaliumoxid bei der Probenreihe mit 20 M.-% Zement ohne Anhydritzusatz.

6.1.6.10 Abhängigkeit der mittleren Porenradien vom K_2O -Gehalt bei einem Sulfatisierungsgrad von 20

In **Abbildung 45** ist die Änderung der mittleren Porenradien in Abhängigkeit vom Kaliumoxidgehalt im Zement mit einem Sulfatisierungsgrad von 20 graphisch aufgetragen.

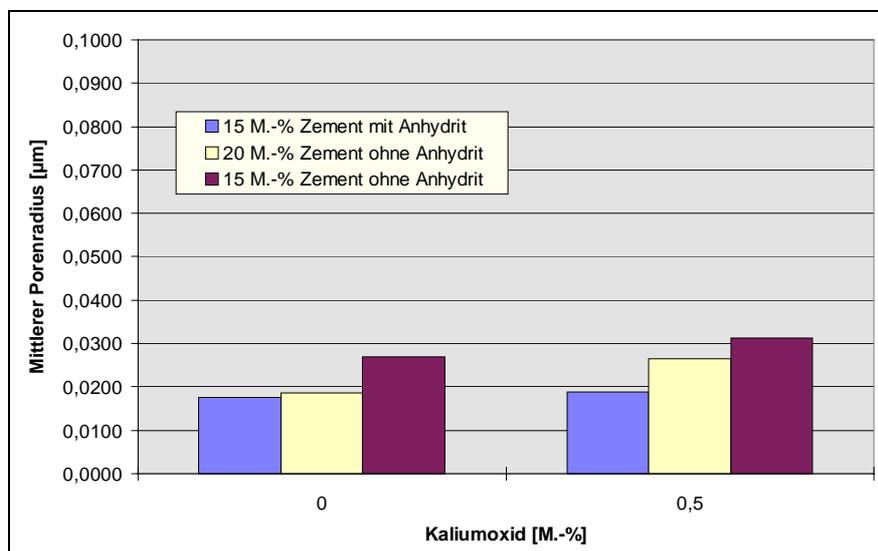


Abbildung 45: Abhängigkeit der mittleren Porenradien vom Kaliumoxidgehalt bei einem Sulfatisierungsgrad von 20

Innerhalb aller drei Probeserien ist eine leichte Zunahme der mittleren Porenradien bei erhöhtem K_2O -Gehalt zu beobachten, was sich mit den vorhergehenden Ergebnissen deckt.

6.1.7 Röntgenographische Phasenanalyse

Die qualitative Auswertung der Phasen erbrachte die im Porenbeton üblichen C-S-H-Phasen C-S-H (I) und Tobermorit. Außerdem konnten noch Quarz und in einigen Fällen Anhydrit identifiziert werden. Um eine quantitative Aussage über die Kristallinität des gebildeten Tobermorits zu machen wird üblicherweise der 1.13 nm Reflexe untersucht.

Da bei diesen Untersuchungen der 1.13 nm Reflex aus den oben genannten Gründen in allen Proben nur sehr schwach ausgebildet war wurde der 0.308 nm Reflex ausgewertet. Dies geschah durch Bestimmung der integralen Intensitäten. Die erhaltenen Werte wurden durch die integralen Intensitäten des 0.3154 nm Reflexes von CaF_2 als internem Standard geteilt, um Schwankungen während der Messung (z.B. der Röntgenröhre) auszugleichen. In **Abbildung 46** sind alle so erhaltenen Meßwerte graphisch dargestellt.

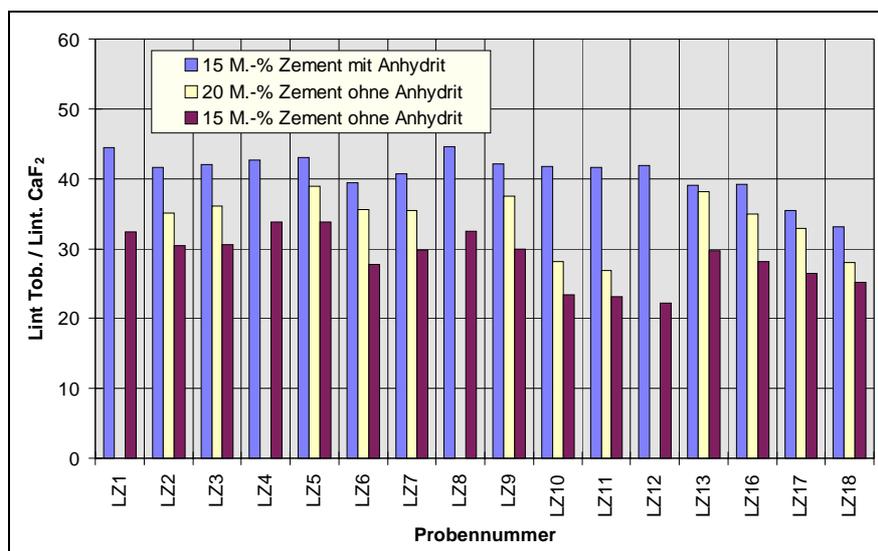


Abbildung 46: Integrale Röntgenintensitäten des 0.308 nm Reflexes der Proben LZ1 bis LZ18 im Überblick

Eine Ursache für die niedrigen Röntgenintensitäten, die mit einer schlechten Phasenausbildung in den Proben korreliert, kann in der Verwendung des sehr feinen Quarzmehles SF 300 liegen. Bei diesem Produkt steht im Härteprozeß einer hohen Keimbildungsgeschwindigkeit eine niedrige Keimwachstumsgeschwindigkeit gegenüber, was letztlich zur Ausbildung schlecht kristalliner Phasen führt. Diese Annahme wird auch durch die relativ hohen Werte für die Schwindung gestützt.

Erkennbar wird, daß sowohl eine Steigerung des Zementanteiles, als auch die Zugabe von Anhydrit zu einer Erhöhung der integralen Intensität führen. Besonders dem Anhydrit kommt eine merkliche Bedeutung zu, was sich in den integralen Intensitäten der Proben LZ10, LZ11 und LZ12 äußert. Die bei diesen Versuchsgießungen verwendeten Zemente wurden ohne Zusatz von Sulfatträgern aufgemahlen. Da den Gießungen weiterhin kein Anhydrit zugesetzt wurde bedeutet dies, daß kein oder nur wenig aus den Rohstoffen stammendes Sulfat in den

Proben enthalten ist. Aus der Abnahme der integralen Intensitäten kann geschlossen werden, daß der Sulfatträger eine Erhöhung des Tobermoritgehaltes bewirkt.

Quantitativ konnte beobachtet werden, daß korrespondierend hierzu der Anteil des C-S-H (I) abnimmt, was in **Abbildung 47** dargestellt ist.

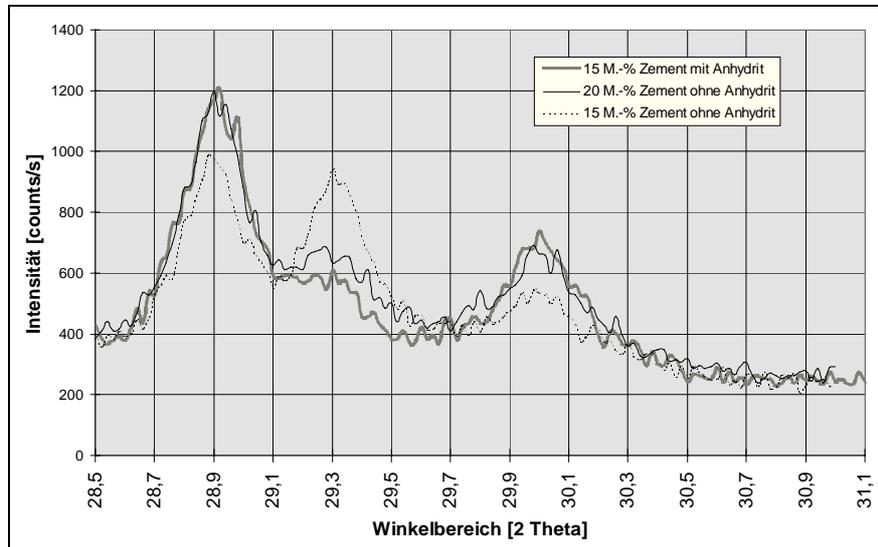


Abbildung 47: Röntgendiffraktogramme der Proben LZ 16 im Bereich von 28.5° bis $31.0^\circ 2\theta$

Die Intensität des 0.308 nm Reflexes vom Tobermorit nimmt mit der Erhöhung des Zementanteiles und der Anhydritgabe zu, während der zum C-S-H (I) gehörende Reflexes bei 0.304 nm abnimmt.

Im folgenden werden die integralen Intensitäten in Abhängigkeit von den Phasengehalten betrachtet, mit dem Ziel, Tendenzen zu erkennen, die sich möglicherweise mit den technologischen Eigenschaften korrelieren lassen.

6.1.7.1 Abhängigkeit der integralen Röntgenintensitäten vom Alitgehalt

In **Abbildung 48** sind die integralen Röntgenintensitäten des 0.308 nm Reflexes in Abhängigkeit vom Alitgehalt graphisch dargestellt.

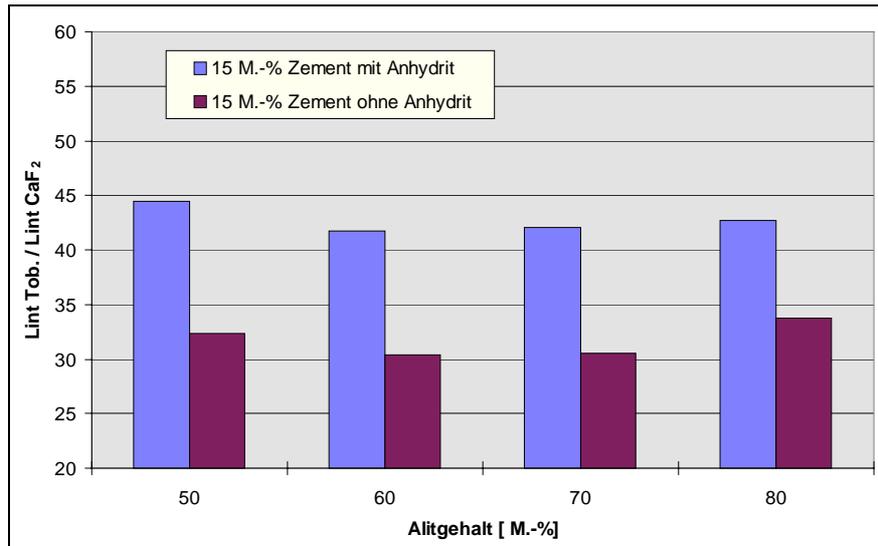


Abbildung 48: Abhängigkeit der integrale Röntgenintensitäten des 0.308 nm Reflexes vom Alitgehalt

Erkennbar sind einerseits die höheren integralen Intensitäten der Proben mit Anhydrit in der Porenbetonmischung und andererseits die mit den Druckfestigkeiten korrelierenden Verläufe der Kurven. Hierzu muß allerdings bemerkt werden, daß die Unterschiede nur gering sind, so daß diese Aussage nur mit Vorsicht vorgenommen werden darf.

Auf eine Betrachtung der Abhängigkeiten vom Belitgehalt wird verzichtet, da er linear mit dem Alitgehalt korrespondiert .

6.1.7.2 Abhängigkeit der integralen Röntgenintensitäten vom Aluminatgehalt mit Sulfatträgerzumahlung zum Zement

Abbildung 49 zeigt die integralen Röntgenintensitäten des 0.308 nm Reflexes in Abhängigkeit vom Aluminatgehalt mit Sulfatträgerzumahlung.

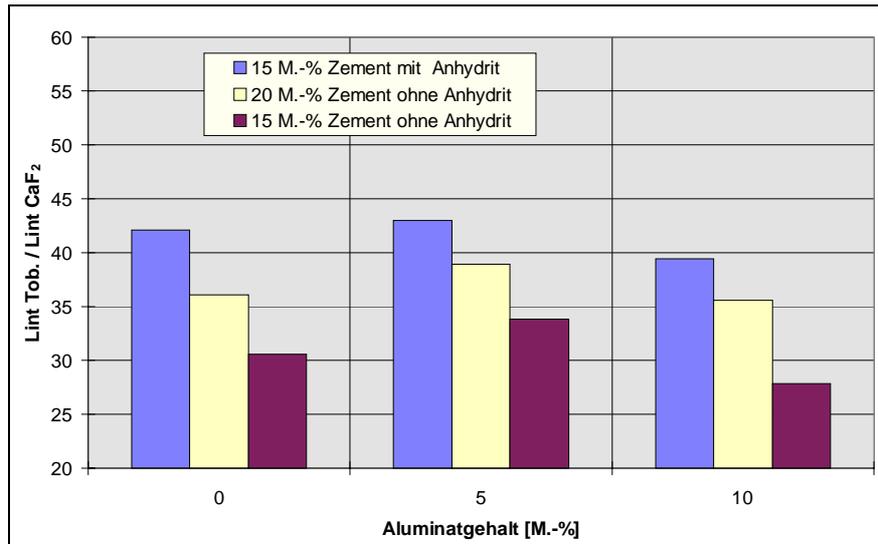


Abbildung 49: Abhängigkeit der integralen Röntgenintensitäten des 0.308 nm Reflexes vom Aluminatgehalt mit Sulfatträgerzumahlung zum Zement

In allen drei Fällen sind die integralen Röntgenintensitäten der Probe mit 5 M.-% Aluminat am höchsten, wobei lediglich die Reihe mit 15 M.-% Zement ohne Anhydritzusatz zur Gießung ein Ergebnis liefert, welches außerhalb der Fehlergrenzen liegt.

6.1.7.3 Abhängigkeit der integralen Röntgenintensitäten vom Aluminatgehalt ohne Sulfatträgerzumahlung zum Zement

In **Abbildung 50** ist die Abhängigkeit der integralen Röntgenintensitäten des 0.308 nm Reflexes vom Aluminatgehalt ohne Sulfatträgerzumahlung zu sehen.

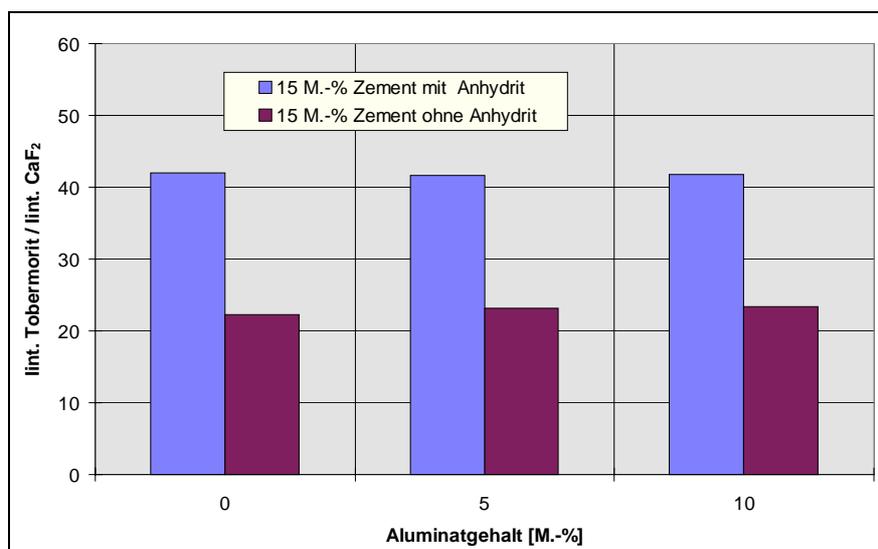


Abbildung 50: Abhängigkeit der integralen Röntgenintensitäten des 0.308 nm Reflexes vom Aluminatgehalt ohne Sulfatträgerzumahlung zum Zement

In diesem Fall sind keine nennenswerten Unterschiede zu verzeichnen. Diese Tendenz konnte auch bei den Druckfestigkeiten festgestellt werden.

6.1.7.4 Abhängigkeit der integralen Röntgenintensitäten von den Kühlbedingungen

Abbildung 51 zeigt die Abhängigkeit der integralen Röntgenintensitäten von den Kühlbedingungen.

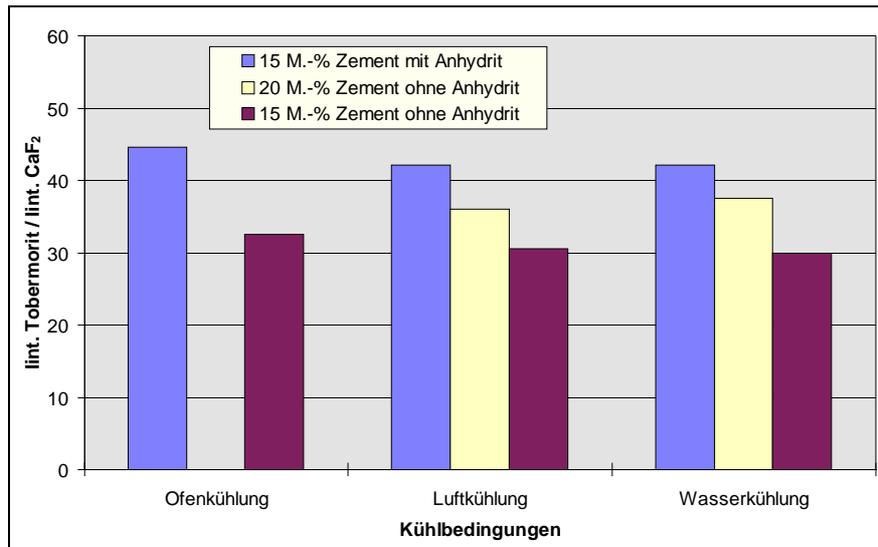


Abbildung 51: Abhängigkeit der integralen Röntgenintensitäten von den Kühlbedingungen

Es zeigt sich, daß die Kühlbedingungen keinen nennenswerten Einfluß auf die integralen Röntgenintensitäten ausüben.

6.1.7.5 Abhängigkeit der integralen Röntgenintensitäten vom K₂O-Gehalt bei einem Sulfatisierungsgrad von 100

In **Abbildung 52** ist die Änderung der integralen Röntgenintensitäten des 0.308 nm Reflexes in Abhängigkeit vom Kaliumoxidgehalt bei einem Sulfatisierungsgrad von graphisch 100 aufgetragen.

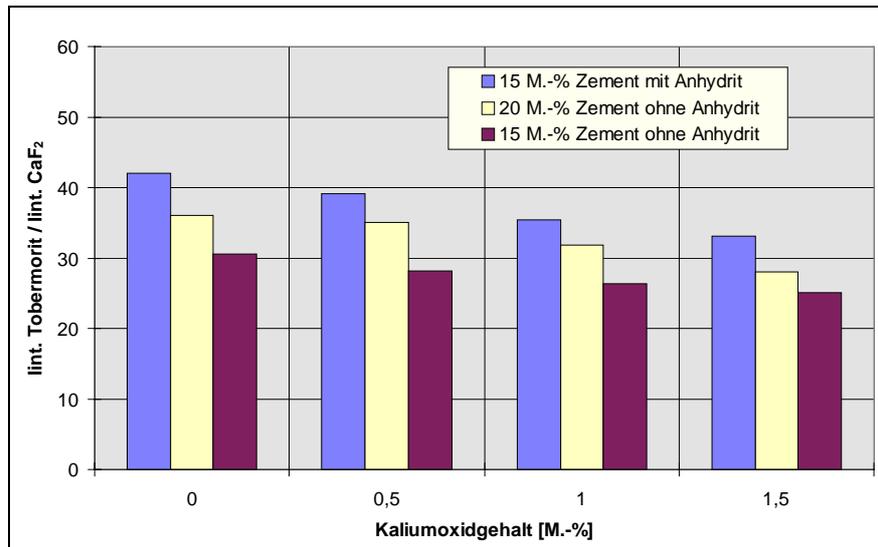


Abbildung 52: Abhängigkeit der integralen Röntgenintensitäten des 0.308 nm Reflexes vom Kaliumoxidgehalt bei einem Sulfatisierungsgrad von 100

Zu erkennen ist deutlich, daß die integralen Röntgenintensitäten in allen drei Fällen mit steigendem Kaliumoxidgehalt abnehmen. Diese Tendenz konnte auch bei den Druckfestigkeit festgestellt werden.

6.1.7.6 Abhängigkeit der integralen Röntgenintensitäten vom K_2O -Gehalt bei einem Sulfatisierungsgrad von 20

Abbildung 53 zeigt die Abhängigkeit der integralen Röntgenintensitäten vom Kaliumoxidgehalt bei einem Sulfatisierungsgrad von 20.

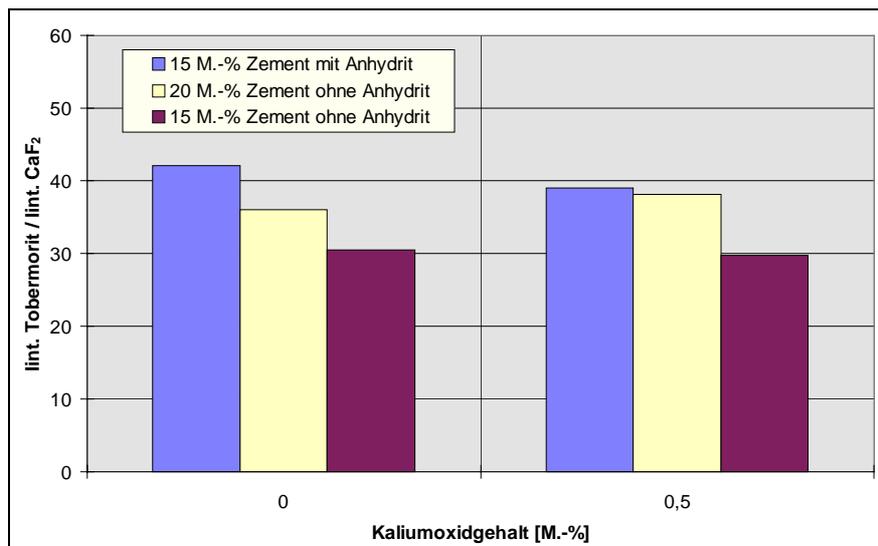


Abbildung 53: Abhängigkeit der integrale Röntgenintensitäten des 0.308 nm Reflexes vom Kaliumoxidgehalt bei einem Sulfatisierungsgrad von 20

Es ist zu erkennen, daß sich die integralen Röntgenintensitäten nicht wesentlich unterscheiden. Dies war auch bei den Druckfestigkeiten zu beobachten.

6.1.8 Rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie sollten Unterschiede in den Phasenausbildungen der einzelnen Proben festgestellt werden, wobei besonderer Wert auf die Morphologie des Tobermorites gelegt wurde. Untersucht wurden in allen Fällen nur die Poreninnenräume, da die Tobermoritkristalle während des Autoklavierungsprozesses hier hineinwachsen und daher besonders gut erkennbar sind. Dabei wurde zwischen zwei Arten von Poren unterschieden: Den "großen Poren", die über Verbindungen zu anderen Poren verfügen, und "kleine Poren", die ein abgeschlossenes System darstellen.

Untersucht wurden ausgewählte Proben mit 15 M.% Zement und Anhydritzusatz. Die Zusammensetzung der in diesen Proben verwendeten Zemente und die Probenbezeichnungen sind unter den Bildern festgehalten.

6.1.8.1 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Proben ohne

Kaliumoxidzusatz

Im folgenden werden ausgewählte Bilder von Proben ohne Alkalieinfluß betrachtet. Es handelt sich dabei ausschließlich um Proben aus der Serie mit Anhydritzusatz. Die veränderten Zementparameter sind unter den Bildern aufgeführt. **Abbildung 54** zeigt eine Aufnahme der Probe LZ1 und **Abbildung 55** dieselbe Probe bei einer höheren Vergrößerung.

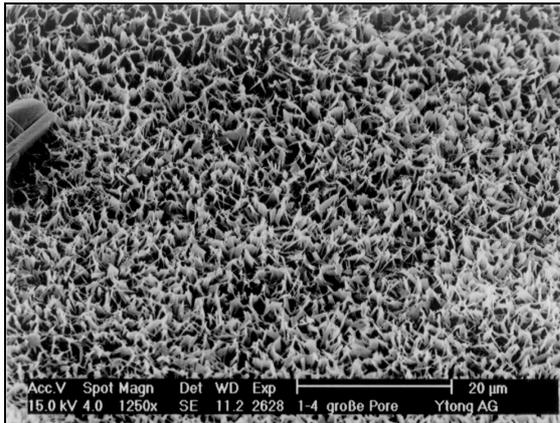


Abbildung 54: Aufnahme in einer „großen Pore“ der Probe LZ1 (50 Alit/35 Belit/10 Aluminat/5 Ferrat)

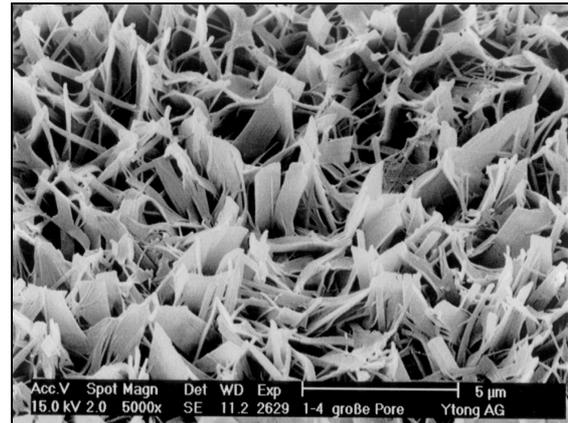


Abbildung 55: Aufnahme in einer „großen Pore“ der Probe LZ1 (50 Alit/35 Belit/10 Aluminat/5 Ferrat)

In **Abbildung 54** ist ein gleichmäßig ausgebildeten „Tobermoritrasen“ zu erkennen. Deutlich sichtbar sind die großen Tobermoritkristalle bei einer höheren Vergrößerung (**Abbildung 55**). Die Morphologie ist nicht idiomorph, auffällig sind vor allem die Zerfaserungen und Verwachsungen der einzelnen Kristalle. In **Abbildung 56** ist eine Aufnahme von Probe LZ2 zu sehen. **Abbildung 57** zeigt dieselbe Probe bei einer höheren Vergrößerung.

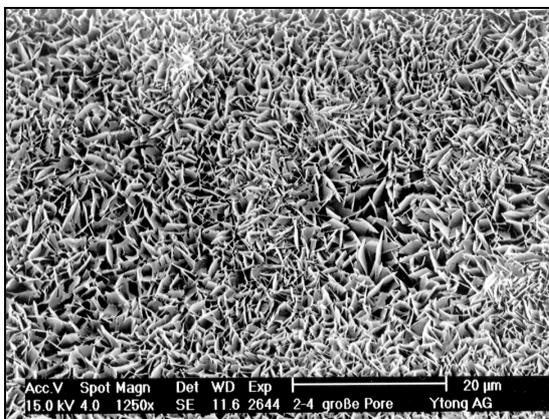


Abbildung 56: Aufnahme in einer „großen Pore“ der Probe LZ2 (60 Alit/25 Belit/10 Aluminat/5 Ferrat)

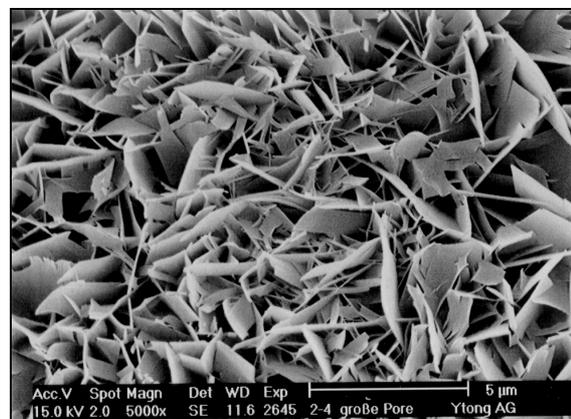


Abbildung 57: Aufnahme in einer „großen Pore“ der Probe LZ2 (60 Alit/25 Belit/10 Aluminat/5 Ferrat)

In **Abbildung 56** ist der charakteristische „Tobermoritrasen“ zu sehen, wobei die Kristalle jedoch deutlich besser ausgebildet sind, als diejenigen in **Abbildung 54**. Auffällig sind auch Bereiche mit besser ausgebildeten, größeren Tobermoritkristallen in unmittelbarer Nachbarschaft zu kleineren. Bei der höheren Vergrößerung (**Abbildung 57**) sind große, nahezu idiomorph ausgebildete Tobermoritkristalle, erkennbar. Charakteristisch ist die plattige Morphologie mit scharf begrenzten Kanten.

Bei den Proben ohne Alkalizusatz war in verstärktem Maße die Anwesenheit von Anhydritkristallen feststellbar. In nahezu allen Poren konnten mehrere Kristalle beobachtet werden, wobei vom Habitus darauf geschlossen werden kann, daß diese nachträglich aus der Lösung gewachsen sind. Ein Beispiel für derartige Anhydritkristalle zeigt **Abbildung 58**.

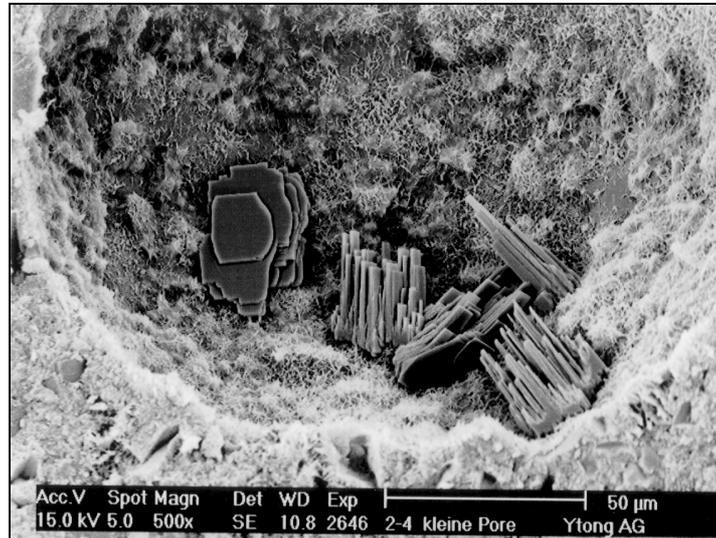


Abbildung 58: Aufnahme von Anhydritkristallen in einer „kleinen Pore“ der Probe LZ2 (50 Alit/35 Belit/ 10 Aluminat/5 Ferrat)

Gut erkennbar sind mehrere charakteristisch ausgebildete Anhydritkristalle. Eine Bestätigung der chemischen Zusammensetzung konnte durch Bestimmung der Elementverteilung mittels EDX erreicht werden. Im übrigen waren auch in den Röntgendiffraktogrammen stets die typischen Anhydritpeaks zu beobachten.

Abbildung 59 zeigt eine Aufnahme in einer ”großen Pore“ der Probe und **Abbildung 60** dieselbe Probe bei einer höheren Vergrößerung.

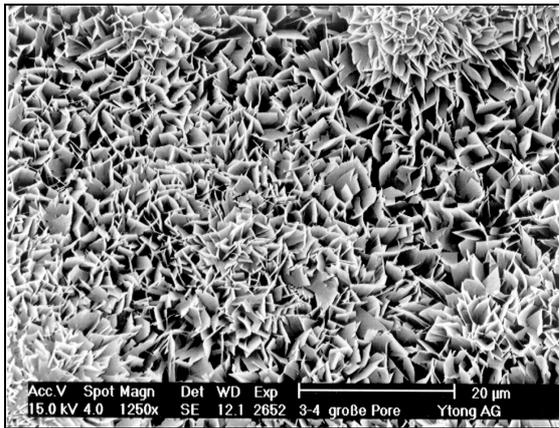


Abbildung 59: Aufnahme in einer „großen Pore“ der Probe LZ3 (70 Alit/15 Belit/10 Aluminat/5 Ferrat)

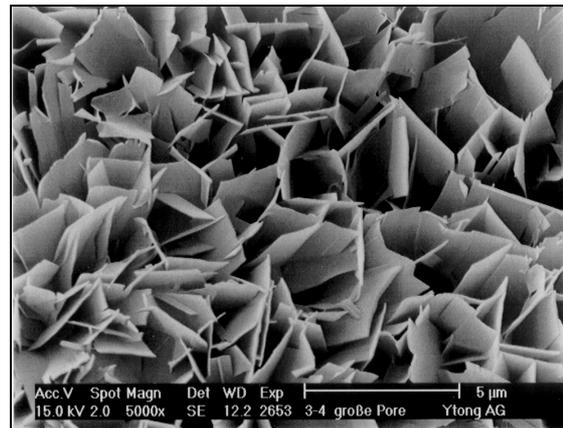


Abbildung 60: Aufnahme in einer „großen Pore“ der Probe LZ3 (70 Alit/15 Belit/10 Aluminat/5 Ferrat)

Sehr schön erkennbar ist der für diese Proben typische „Tobermoritrasen“ in **Abbildung 59**. Die Phasenausbildung ist vergleichbar mit der Probe LZ2.

In **Abbildung 60** sind ideomorph ausgebildete Tobermoritkristalle zu sehen. Diese Aufnahme kann als Idealfall der Tobermoritausbildung betrachtet werden. Dabei ist allerdings zu bemerken, daß in den Proben keine homogene Verteilung vorlag, d.h. es existierten sowohl Stellen mit gut ausgebildeten Tobermoritkristallen, als auch solche mit weniger gut ausgebildeten. Allein durch die vergleichende optische Begutachtung lassen sich in den betrachteten Fällen keine signifikanten Unterschiede feststellen. Dies ändert sich jedoch bei Zugabe von Kaliumoxid.

6.1.8.2 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Proben mit

Kaliumoxidzusatz

Der Zusatz von Kaliumoxid bewirkte bei allen geprüften technologischen Eigenschaften mit Ausnahme der Makroporosität eine deutliche Änderung. Daher und aufgrund von Berichten aus der Literatur war damit zu rechnen, daß sich rasterelektronenmikroskopisch deutliche Veränderungen in der Phasenausbildung nachweisen lassen.

Abbildung 61 zeigt eine Aufnahme in einer „großen Pore“ der Probe LZ16 und **Abbildung 62** dieselbe Probe bei einer höheren Vergrößerung.

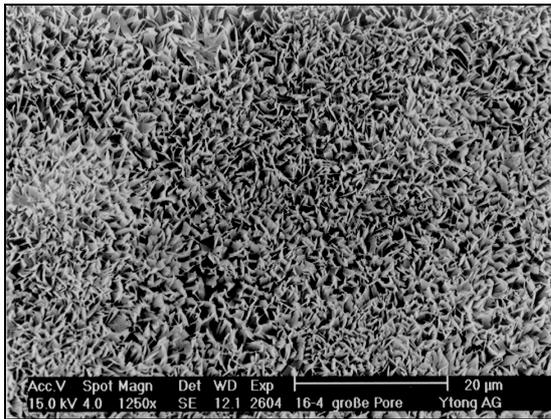


Abbildung 61: Aufnahme in einer „großen Pore“ der Probe LZ16 (70 Alit/15 Belit/10 Aluminat/5 Ferrat mit 0.5 M.-% K_2O ; Sulfatisierungsgrad 100)

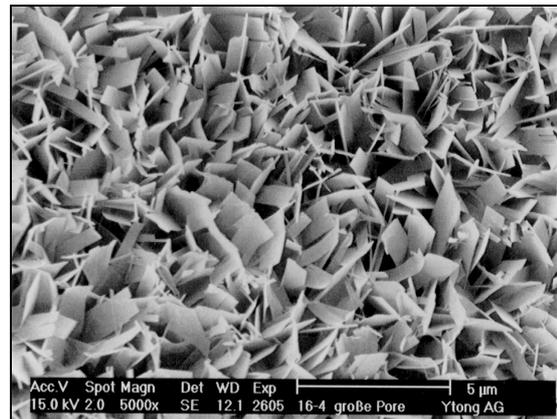


Abbildung 62: Aufnahme in einer „großen Pore“ der Probe LZ16 (70 Alit/15 Belit/10 Aluminat/5 Ferrat mit 0.5 M.-% K_2O ; Sulfatisierungsgrad 100)

Es zeigt sich, daß die Tobermoritusbildung vergleichbar mit der in den zuvor betrachteten Proben ist. Dies deutet darauf hin, daß ein geringer Kaliumoxidzusatz, in diesem Fall 0.5 M.-%, noch keinen wesentlichen Einfluß auf die Phasenausbildung zeigt. Diese Beobachtung deckt sich auch mit den nur geringen Veränderungen der technologischen Eigenschaften.

Ein anderes Bild ergibt sich, wenn man die Phasenausbildung in einer „kleinen Pore“ betrachtet, was **Abbildung 63** zeigt.

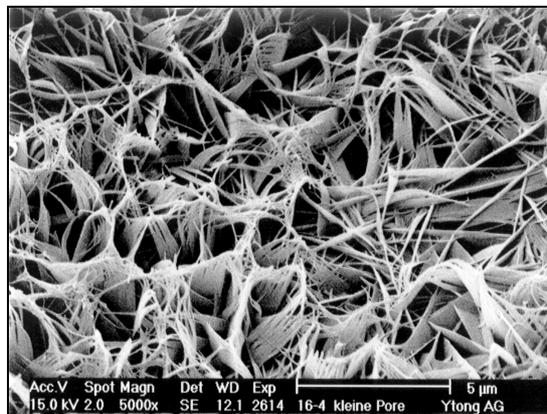


Abbildung 63: Aufnahme in einer „kleinen Pore“ der Probe LZ16 (70 Alit/15 Belit/10 Aluminat/5 Ferrat mit 0.5 M.-% K_2O und einem Sulfatisierungsgrad von 100)

In diesem Bild sind schlecht ausgebildete C-S-H-Phasen zu erkennen. Die Kristalle sind relativ klein, aufgespalten und miteinander verwachsen. Von der plattigen Morphologie des Tobermorits mit den charakteristisch begrenzten Kanten ist nichts mehr zu erkennen.

Dies verstärkt sich noch mit zunehmendem Kaliumoxidgehalt. In **Abbildung 64** ist eine Aufnahme in einer „großen Pore“ der Probe LZ17 zu sehen. **Abbildung 65** zeigt dieselbe Probe bei einer höheren Vergrößerung.

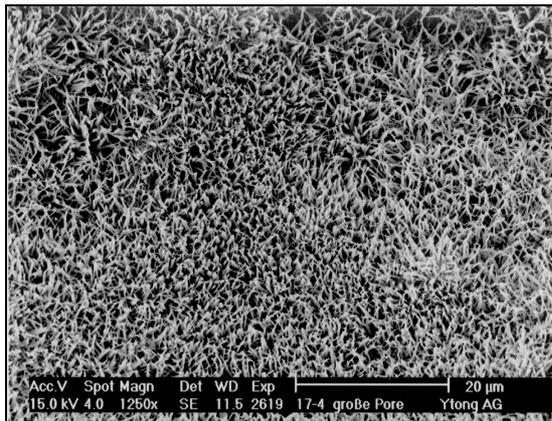


Abbildung 64: Aufnahme in einer „großen Pore“ der Probe LZ17 (70 Alit/15 Belit/10 Aluminat/5 Ferrat mit 1.0 M.-% K_2O ; Sulfatisierungsgrad 100)

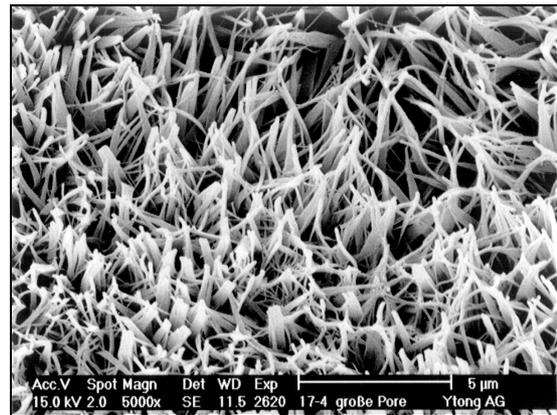


Abbildung 65: Aufnahme in einer „großen Pore“ der Probe LZ17 (70 Alit/15 Belit/10 Aluminat/5 Ferrat mit 1.0 M.-% K_2O ; Sulfatisierungsgrad 100)

Auffällig ist, daß der „Tobermoritrasen“ im Vergleich zu den Proben ohne Kaliumoxidzusatz deutlich feinkristalliner wird (**Abbildung 64**). Der Tobermorit ist schlechter ausgebildet und weist eine sehr dünnfaserige Morphologie auf (**Abbildung 65**). Dieses Bild macht deutlich, daß bereits 1.0 M.-% Kaliumoxid einen starken Einfluß auf die Tobermoritusbildung ausübt. Im übrigen ist zu bemerken, daß dieses Bild durchaus repräsentativ für die gesamte untersuchte Probenoberfläche ist, d.h. die Veränderungen sind großflächiger Natur und treten nicht nur sporadisch auf. Durch eine weitere Erhöhung des Kaliumoxidgehaltes von 1.0 auf 1.5 M.-% erfährt dieser Effekt noch eine Verstärkung, was in den **Abbildungen 66 und 67** zu sehen ist.

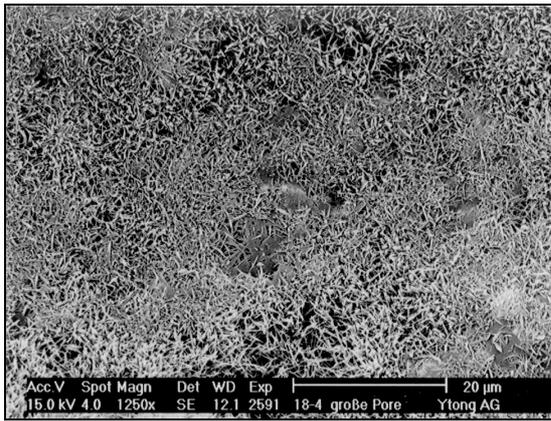


Abbildung 66: Aufnahme in einer „großen Pore“ der Probe LZ18 (70 Alit/15 Belit/10 Aluminat/5 Ferrat mit 1.5 M.-% K₂O; Sulfatisierungsgrad 100)

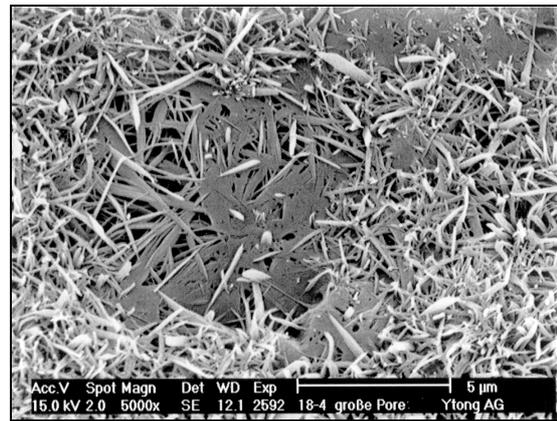


Abbildung 67: Aufnahme in einer „großen Pore“ der Probe LZ18 (70 Alit/15 Belit/10 Aluminat/5 Ferrat mit 1.5 M.-% K₂O; Sulfatisierungsgrad 100)

Zu erkennen ist der feinkristalline Tobermoritrasen, welcher jedoch in diesem Fall großflächig verwachsene Stellen aufweist (**Abbildung 66**). Noch deutlicher erkennbar sind die Verwachsungen der Tobermoritkristalle, welche in dieser Probe – aber auch in Probe LZ17 –, sehr häufig zu beobachten waren, in **Abbildung 67**.

6.2 Untersuchungen mit Laborzementen aus Betriebsklinkern

Ziel der Untersuchungen mit Laborzementen aus Betriebsklinkern war es, die in den ersten beiden Arbeitsabschnitten mit Laborklinkern gewonnenen Ergebnisse auch für Betriebsklinker zu bestätigen. Dazu wurde ein Anforderungsprofil erstellt, unter dessen Verwendung Zementklinker von verschiedenen Werken bezogen wurden. Variiert wurden Alkaligehalt, Alit/Belitgehalt, sowie Aluminat/Ferratgehalt. **Tabelle 45** zeigt die Daten des verwendeten Anforderungsprofils.

Tabelle 45: Anforderungsprofil für die Betriebsklinker

| Probe | ca. 1.0 M.-% Na ₂ O _{äq.} | Probe | < 0.6 M.-% Na ₂ O _{äq.} |
|-------|---|-------|---|
| 1 | > 60 C ₃ S | 5 | > 60 C ₃ S |
| 2 | < 45 C ₃ S | 6 | < 45 C ₃ S |
| 3 | > 11 C ₃ A | 7 | > 11 C ₃ A |
| 4 | < 3 C ₃ A | 8 | < 3 C ₃ A |

Praktisch ließ sich dieses Anforderungsprofil jedoch nicht exakt einhalten. Vor allem die Variation einzelner Parameter unter gleichzeitiger Konstanzhaltung der anderen Parameter war nicht realisierbar. Daher wurden Zementklinker ausgewählt, die die geforderten Bereiche ab-

deckten und möglichst nah an die gewünschten Eckdaten heranreichten. Zusätzlich zu den Zementklinkern wurden noch Filterstäube von zwei Zementwerken bezogen. Zum Einstellen eines definierten hohen Alkaligehaltes im Zement eignen sich Filterstäube sehr gut.

6.2.1 Hauptphasengehalte der Betriebsklinker

Die Zementklinker und Ofenstäube wurden bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung und der Phasengehalte charakterisiert. Zusätzlich wurde besonderer Wert auf die Bestimmung der löslichen Bestandteile (K_2O , SO_3) gelegt, welche sich in den ersten beiden Arbeitsabschnitten als besonders relevant für die Beeinflussung der Porenbetoneigenschaften erwiesen haben. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in **Tabelle 46** zusammengefaßt.

Tabelle 46: Zusammensetzung der Betriebsklinker

| Probe | Alit [M.-%] | Belit [M.-%] | Aluminat [M.-%] | Ferrat [M.-%] | Freikalk [M.-%] | K_2O [M.-%] | SG [M.-%] |
|-------|----------------|-----------------|--------------------|------------------|--------------------|------------------|--------------|
| BKA1 | 68.5 | 12.9 | 14.6 | 4.0 | 1.8 | 0.32 | 20 |
| BKB1 | 70.0 | 9.7 | 9.3 | 10.9 | 1.1 | 0.55 | 51 |
| BKC1 | 66.9 | 16.4 | 12.2 | 4.3 | 0.4 | 0.91 | 101 |
| BKC2 | 53.4 | 30.8 | 10.4 | 5.4 | 0.3 | 0.95 | 79 |
| BKD1 | 67.8 | 15.1 | 9.5 | 7.2 | 0.7 | 0.97 | 69 |
| BKE1 | 74.2 | 7.7 | 13.4 | 4.6 | 1.4 | 1.02 | 105 |
| BKE2 | 63.1 | 22.3 | 12.0 | 2.5 | 1.5 | 1.06 | 102 |
| BKF1 | 67.2 | 13.3 | 7.8 | 11.4 | 0.3 | 1.29 | 66 |
| BKG1 | 54.6 | 25.8 | 7.6 | 10.8 | 2.5 | 1.46 | 77 |

Die Alit- und Belitgehalte bewegen sich innerhalb des üblichen Rahmens.

Deutlich zu erkennen ist die Korrespondenz zwischen Alit- und Belitgehalt. Mit steigendem Alitgehalt nimmt der Belitgehalt ab. Den höchsten Alitgehalt weist die Probe BKE1 auf, den niedrigsten die Probe BKC2.

Weiterhin ist erkennbar, daß der Ferratgehalt mit zunehmendem Aluminatgehalt abnimmt. Den höchsten Aluminatgehalt weist die Probe BKA1 auf, den niedrigsten die Probe BKG1.

Ein weiterer wichtiger Parameter zur Beurteilung der Zementqualität ist der Freikalkgehalt, welcher nicht über 2.0 M.-% liegen sollte. Acht der neun untersuchten Proben liegen in dem zulässigen Toleranzbereich, lediglich die Probe BKG1 liegt mit 2.5 M.-% über diesem Wert.

6.2.2 Korrespondenz zwischen löslichem Kaliumoxid und Gesamtkaliumoxid

In den Untersuchungen der ersten beiden Arbeitsabschnitte hat sich herausgestellt, daß besonders der Kaliumoxidgehalt negative Auswirkungen auf die Porenbetoneigenschaften zeigt. Daher wurde bei diesen Untersuchungen ein besonderer Schwerpunkt auf die Untersuchung der Kaliumoxidgehalte, Sulfatisierungsgrade und des löslichen Kaliums gelegt.

In **Abbildung 68** sind die gefundenen Kaliumoxidgehalte aller Proben mit den dazugehörigen Sulfatisierungsgraden grafisch aufgetragen.

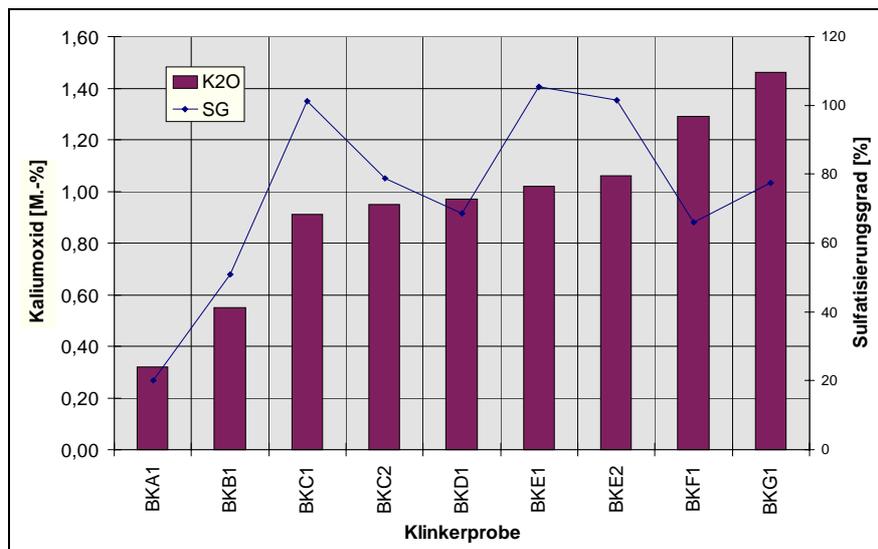


Abbildung 68: Kaliumoxidgehalte und Sulfatisierungsgrade der untersuchten Betriebsklinker

Die Kaliumoxidgehalte der Proben variierten zwischen 0,32 (BKA1; NA-Klinker) und 1,46 M.-% (BKG1). Der weitaus größte Teil der Klinker (5 Proben) wies einen Kaliumoxidgehalt von ca. 1 M.-% auf.

Die Sulfatisierungsgrade lagen zwischen 20 (BKA1; NA-Klinker) und 105 (BKE1). Ein Sulfatisierungsgrad von 20 muß als extrem niedrig bezeichnet werden, und kann aller Erfahrung nach nur bei einem Klinker mit niedrigem Kaliumoxidgehalt realisiert werden, da sonst Veränderungen der Klinkerphasengehalte zu erwarten sind (**vergleiche Kapitel 2.1.5**). Auch der zweite NA-Klinker (BKB1) weist mit 51% einen niedrigen Sulfatisierungsgrad auf. Die übrigen Sulfatisierungsgrade liegen zwischen 66-105%.

Zusätzlich zum Gesamtkaliumoxidgehalt wurde bei diesen Untersuchungen auch der Anteil des in Wasser löslichen Kaliumoxids bestimmt. In **Abbildung 69** sind die gemessenen Werte für das lösliche Kaliumoxid im Vergleich zum Gesamtkaliumgehalt aufgetragen.

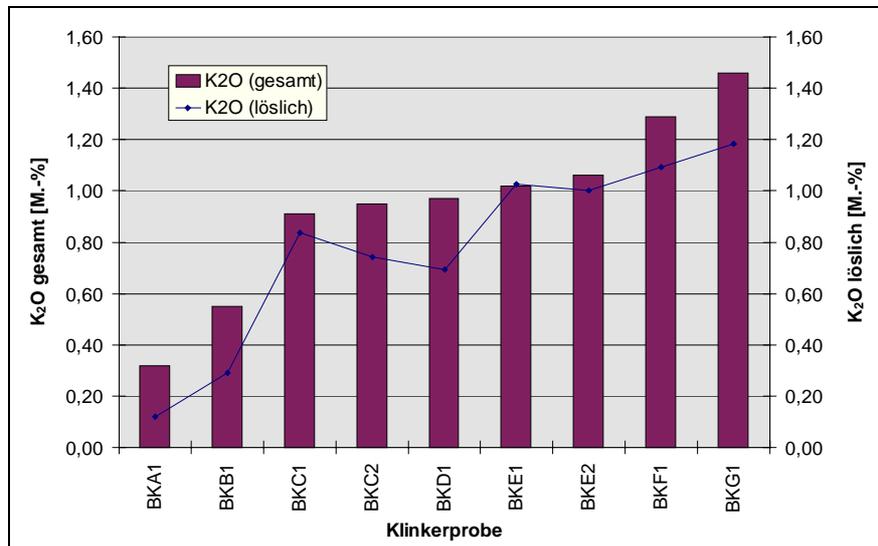


Abbildung 69: Lösliches Kaliumoxid im Vergleich zum Gesamtkaliumoxidgehalt

Gut zu erkennen ist, daß der Anteil des löslichen Kaliums mit steigendem Kaliumoxidgehalt zunimmt, was auch zu erwarten war. Die Spitzen innerhalb des ansonsten nahezu linearen Verlaufes lassen sich über Änderungen der Sulfatisierungsgrade erklären. So sinkt der Anteil des löslichen Kaliumoxids von der Probe BKC1 hin zur Probe BKD1 von 0,84 auf 0,69 M.-% bei nahezu gleichen Gesamtkaliumoxidgehalten. Parallel hierzu sinken die Sulfatisierungsgrade (vergl. auch **Abbildung 68**) von 101 auf 69%. Diese Beobachtung trifft auch auf die Werte der beiden Proben BKE1 und BKE2 zu. Diese beiden Proben unterscheiden sich nur unwesentlich in ihren Alkaliegehalten und Sulfatisierungsgraden. Daher sind die Anteile an löslichem Kaliumoxid nahezu gleich; es ist lediglich eine leichte Erhöhung zugunsten des höher sulfatisierten und kaliumoxidreicheren Lepolklinkers zu verzeichnen, was wiederum sehr gut ins Gesamtbild paßt.

Da die soeben getroffenen Feststellungen im Verlauf der folgenden Betrachtungen noch eine gewisse Rolle spielen werden ist zur nochmaligen Verdeutlichung in **Abbildung 70** der Gesamtkaliumoxidgehalt gegen den Anteil des löslichen Kaliumoxids in Form eines x-y-Diagramms dargestellt.

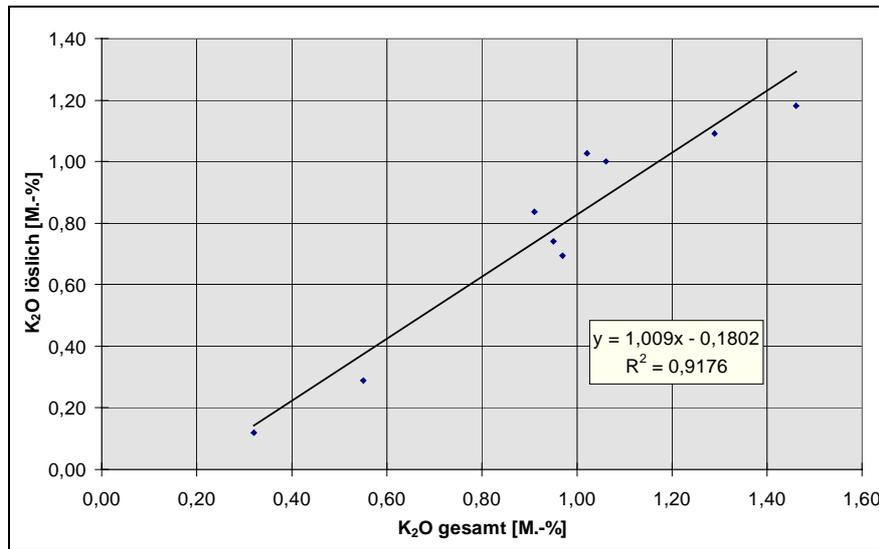


Abbildung 70: Lösliches Kaliumoxid im Vergleich zum Gesamtkaliumoxidgehalt

Der gute Korrelationskoeffizient läßt einen sicheren Schluß auf die lineare Abhängigkeit des löslichen Kaliumoxids zum Gesamtkaliumgehalt zu. Wenn nun der Sulfatisierungsgrad ebenso einen meßbaren Einfluß zeigt (was nach den oben getroffenen Feststellung sicher scheint), so müßte dies auch bei direktem Auftragen der beiden Parameter gegeneinander sichtbar werden. Das dazugehörige Diagramm zeigt **Abbildung 71**.

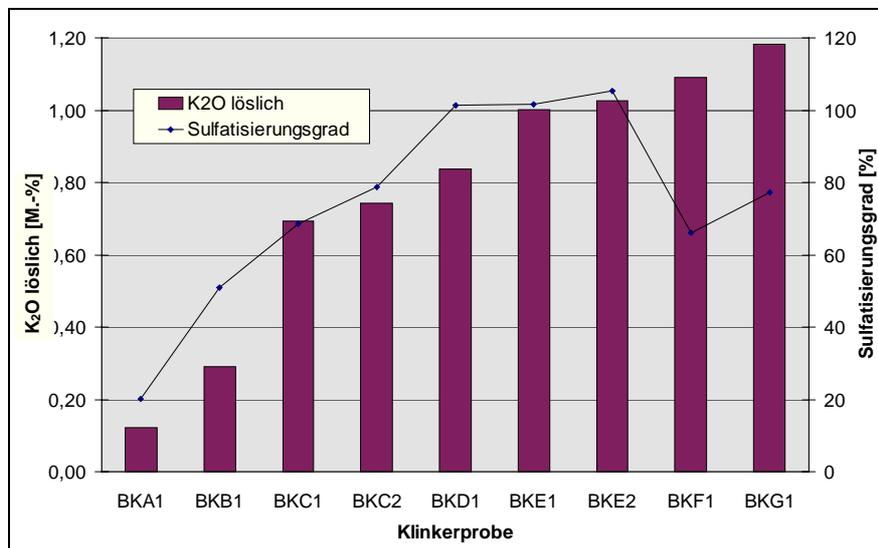


Abbildung 71: Lösliches Kaliumoxid im Vergleich zum Sulfatisierungsgrad

Ganz klar erkenntlich wird bei den Proben BKA1 bis BKE2 die Zunahme des löslichen Kaliumoxids mit steigendem Sulfatisierungsgrad. Die letzten beiden Proben mit den höchsten Gesamtkaliumoxidgehalten fallen etwas aus dem Rahmen, was einerseits auf die hohen Kali-

umoxidgehalte und andererseits auf die im Vergleich dazu relativ niedrigen Sulfatisierungsgrade zurückführbar ist.

Zu bedenken ist bei dieser Betrachtung in jedem Fall, daß zwei Parameter (Gesamtkaliumoxidgehalt und Sulfatisierungsgrad) einfließen. Beide Parameter lassen sich bei diesen Untersuchungen nicht ohne weiteres voneinander trennen. Lediglich im mittleren Untersuchungsbe- reich, in dem sich nahezu gleiche Gesamtkaliumoxidgehalte finden, ist die Abhängigkeit des löslichen Kaliumoxids vom Sulfatisierungsgrad in eindeutiger Weise feststellbar.

Zusammenfassend kann an dieser Stelle bereits gesagt werden, daß der Anteil des löslichen Kaliumoxids von zwei Parametern abhängt: Einerseits vom Gesamtkaliumoxidgehalt und andererseits dem Sulfatisierungsgrad. Steigen beide, so steigt auch der Anteil des löslichen Kaliumoxids. Dies wiederum läßt vermuten, daß es sich bei der in Lösung gehenden Verbindung tatsächlich um Kaliumsulfat handelt. Wenn dies aber der Fall ist, so müßte sich theoretisch auch eine Abhängigkeit zwischen Sulfatisierungsgrad und löslichem Sulfat einerseits sowie löslichem Kaliumoxid und löslichem Sulfat andererseits ergeben.

Ob dies der Fall ist, soll in den folgenden Betrachtungen geklärt werden. **Abbildung 72** zeigt zunächst einmal die Abhängigkeit zwischen Sulfatisierungsgrad und Gesamt-SO₃.

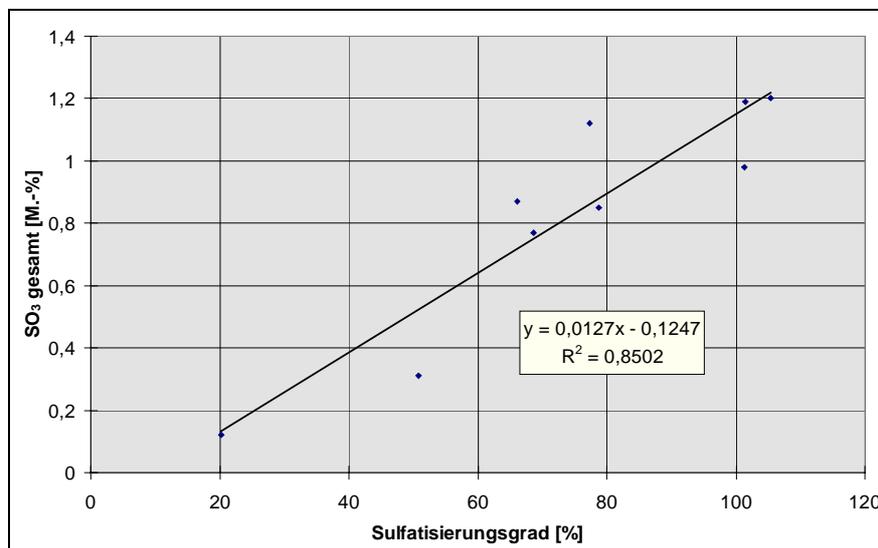


Abbildung 72: Zusammenhang zwischen Sulfatisierungsgrad und Gesamt-SO₃-Gehalt

Wie erwartet bestätigt die Auftragung den formelmäßigen Zusammenhang zwischen Sulfatisierungsgrad und Gesamtsulfatgehalt. Dieser Sachverhalt ist trivial, interessanter ist die Be-

trachtung des löslichen Sulfat-Anteiles im Vergleich zum Gesamtsulfatgehalt. **Abbildung 73** zeigt die relevanten Werte in Form eines x-y-Diagramms.

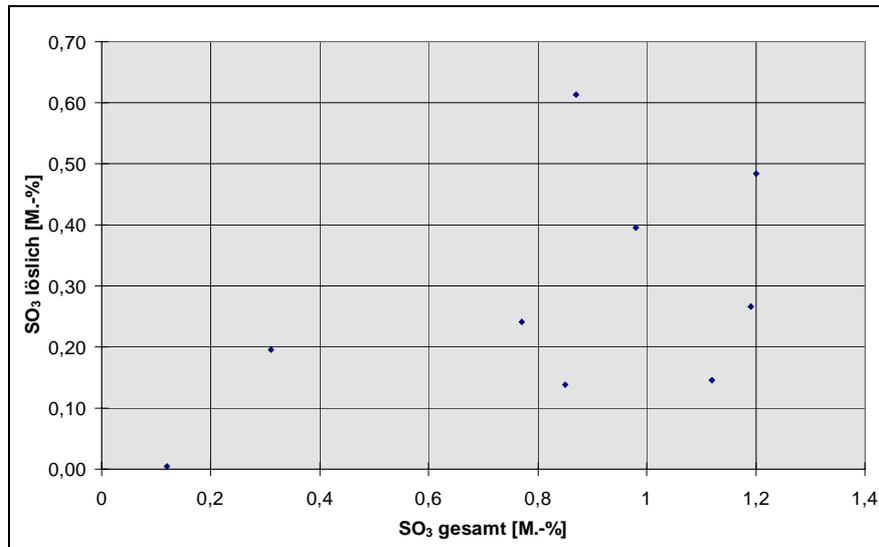


Abbildung 73: Abhängigkeit des löslichen Sulfates vom Gesamtsulfatgehalt

Entgegen den Erwartungen ist kein Zusammenhang zwischen Gesamtsulfatgehalt und löslichem Sulfat erkennbar. Dies ist auf den ersten Blick verwunderlich, da parallel zum Kalium auch Sulfat in Lösung gehen sollte. Die Erklärung liegt in der Bildung von schwerlöslichem Ettringit aus Aluminat und Sulfat während des Lösevorgangs, wodurch die Sulfatkonzentration in der Lösung abnimmt. Demzufolge sollte ein Zusammenhang zwischen dem löslichen Sulfat und dem Aluminatgehalt im Klinker bestehen, was durch Untersuchungen an Laborzeimenten bewiesen werden konnte. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 74** dargestellt ist.

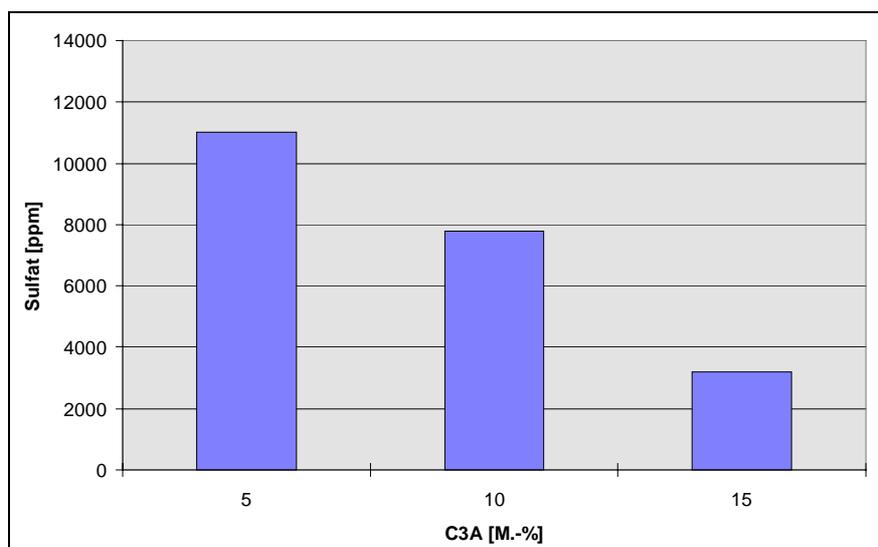


Abbildung 74: Abhängigkeit des löslichen Sulfates vom Aluminatgehalt

Klar erkennbar ist, daß die Sulfatgehalte in Lösung mit steigendem Aluminatgehalt abnehmen. Als indirektes Maß für die in Lösung gehenden Alkalien kann das Sulfat daher nicht dienen.

Einen weiteren Ansatz zur Betrachtung des Problems liefert die Berechnung eines "löslichen Sulfatisierungsgrades" aus löslichem Kalium und löslichem SO_3 und anschließendem Vergleich der Werte mit den aus den Gesamtsulfatgehalten berechneten Sulfatisierungsgraden. Die Ergebnisse der Berechnungen zeigt **Abbildung 75**.

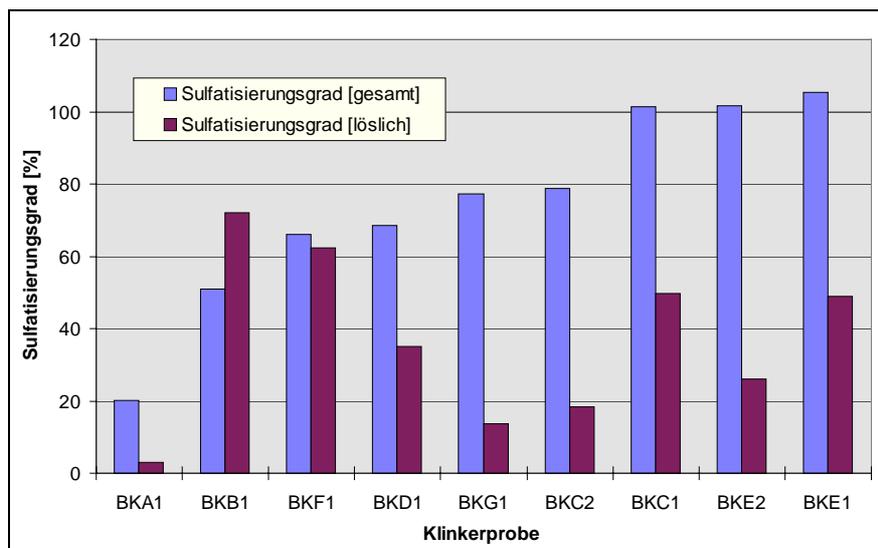


Abbildung 75: Vergleich der aus Gesamtsulfatgehalten und löslichen Gehalten berechneten Sulfatisierungsgrade

Auch hier ist deutlich erkennbar, daß sich die Sulfatisierungsgrade aus den löslichen Verbindungen nicht mit denen aus den Gesamtgehalten vergleichen lassen. Mit einer Ausnahme liegen die "löslichen Sulfatisierungsgrade" unterhalb der Sulfatisierungsgrade aus den Gesamtgehalten. Als letzte Betrachtung wurden eine weitere Möglichkeit zur Berechnung von "löslichen Sulfatisierungsgraden" gewählt: Der Quotient aus löslichem Kaliumoxid und Gesamtkalium. Im Vergleich zu den aus den Gesamtgehalten berechneten Sulfatisierungsgrad sollte sich in diesem Fall eine Übereinstimmung zeigen. **Abbildung 76** zeigt die Auftragung der erhaltenen Werte.

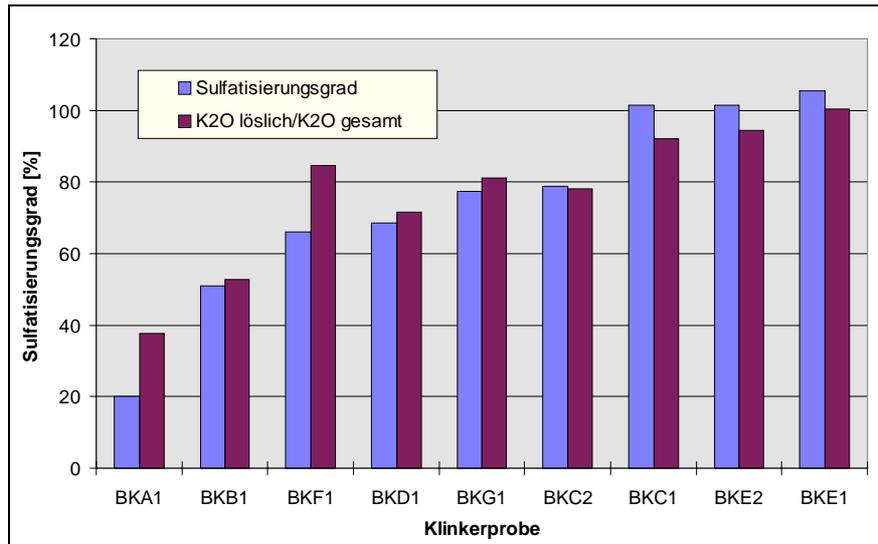


Abbildung 76: Vergleich der aus Gesamt-SO₃/K₂O und löslichem K₂O/Gesamt-K₂O berechneten Sulfatisierungsgrade

Diese Darstellung bestätigt in relativ eindeutiger Weise die bereits weiter oben geschilderte Abhängigkeit des löslichen Kalium-Anteiles vom Sulfatisierungsgrad. Damit wird auch klar, daß in jedem Fall im wesentlichen Kaliumsulfat in Lösung gehen muß. Das dabei frei werdende Sulfat wird teilweise in Form von Ettringit gebunden.

Eine interessante Frage, die es zu klären galt, war, ob die Zementfeinheit einen meßbaren Einfluß auf die Löslichkeit der Alkalien ausübt. Zu diesem Thema wurden bereits Messungen durchgeführt und die Ergebnisse in einem Laborbericht zusammengefaßt. Laut diesen Erkenntnissen lassen sich keine signifikanten Unterschiede feststellen. **Abbildung 77** zeigt die gemessenen Daten zur Kaliumoxidlöslichkeit in Abhängigkeit von der Zementfeinheit (bei den Proben 5000 Blaine 1 und 5000 Blaine 2 handelt es sich um eine Doppelbestimmung mit getrennt gemahlten Zementen).

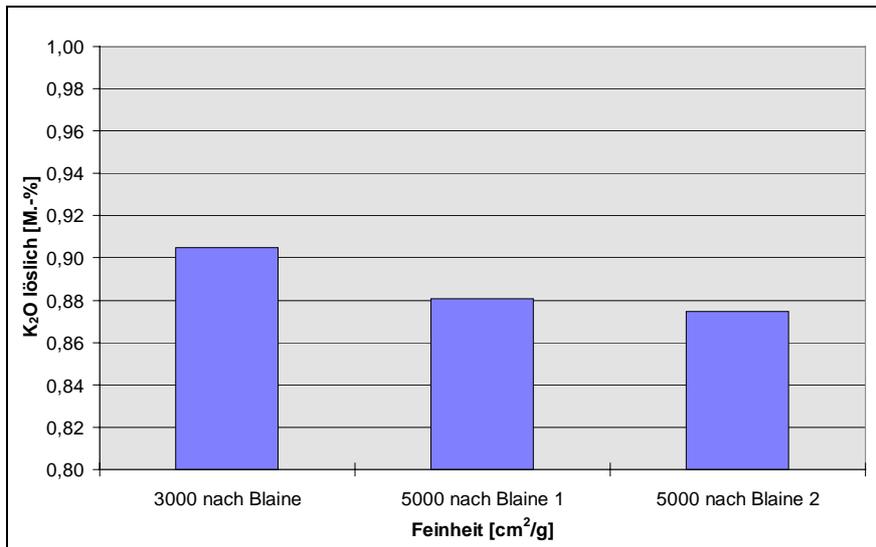


Abbildung 77: Abhängigkeit der Kaliumoxidlöslichkeit von der Zementfeinheit

Zu erkennen ist, daß die Werte der Proben zwischen 0,90 und 0,87 M.-% variieren, was innerhalb der Fehlergrenzen der Messung liegt. Daher ist davon auszugehen, daß die Feinheit keinen Einfluß auf die Löslichkeit des Kaliumoxids hat.

Die durchgeführten Untersuchungen führen zu einer Reihe von als sicher zu betrachtenden Erkenntnissen:

1. Der Anteil des löslichen Kaliumoxids am Gesamtkaliumoxid hängt wesentlich vom Sulfatisierungsgrad ab.
2. Der Anteil des löslichen SO₃ am Gesamt-SO₃ korrespondiert nicht unmittelbar mit dem Sulfatisierungsgrad, da das Sulfat z.T. während des Lösevorgangs in Form von schwerlöslichem Ettringit gebunden wird.
3. Die Zementfeinheit hat im untersuchten Bereich von 3000 bis 5000 cm²/g nach Blaine keinen Einfluß auf die Löslichkeit des Kaliumoxids.

Damit wird klar, daß eine Bestimmung des löslichen Sulfates aus Zementklinkern keine Rückschlüsse auf den Sulfatisierungsgrad zuläßt, wohl aber die Messung des löslichen Kaliumoxids. Durch Verhältnisbildung mit dem Gesamtkaliumgehalt läßt sich ein "alternativer Sulfatisierungsgrad" definieren, welcher gut mit dem aus Gesamt-SO₃ und Gesamt-K₂O berechneten übereinstimmt:

$$\text{Sulfatierungsgrad}_{(\text{alternativ})} = \text{SG}_{(\text{alternativ})} = \frac{\text{K}_2\text{O}_{\text{löslich}}}{\text{K}_2\text{O}_{\text{gesamt}}} \cdot 100\%$$

Dieser "alternative Sulfatisierungsgrad" kann im Gegensatz zum üblichen Sulfatisierungsgrad auch durch Eluieren von Zementen bestimmt werden, bei denen eine direkte Bestimmung des Klinker-SO₃ infolge der Überlagerung durch den zugesetzten Sulfatträger nicht mehr möglich ist.

6.2.3 Abhängigkeit der Porenbetoneigenschaften von der Zementzusammensetzung

6.2.3.1 Porenbetonrohdichten

Die Porenbetonrohdichten bewegten sich in einem für diese Untersuchungen typischen Bereich von 0.40 bis 0.43 g/cm³ und ließen keine weiteren Interpretationen zu. Die erhaltenen Werte sind absolut vergleichbar mit denen aus dem ersten Untersuchungsabschnitt.

6.2.3.2 A-Zahlen

Die Betrachtung der A-Zahlen erfolgt im folgenden getrennt nach den möglichen Einflußgrößen: Alit, Belit, Aluminat, Ferrat, Gesamtkaliumoxid und löslichem Kaliumoxid. Der Alitgehalt in den Proben variierte zwischen 50 und 80 M.-%. Welchen Einfluß dies auf die A-Zahlen hat zeigt **Abbildung 78**.

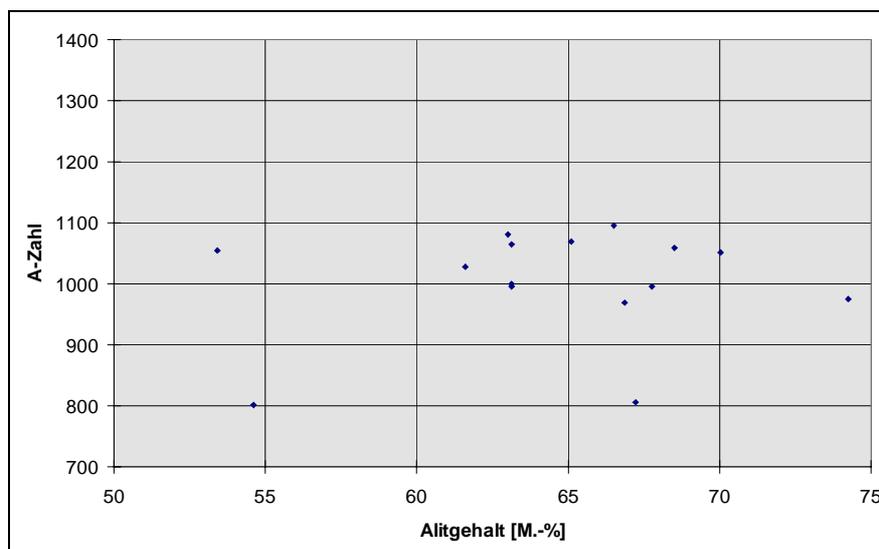


Abbildung 78: Änderung der A-Zahlen in Abhängigkeit vom Alitgehalt

Bei der Betrachtung dieses Diagramms sind zwei Dinge augenfällig: Der weitaus größte Teil aller Werte (13 von 15) bewegt sich in einem Bereich von ca. 980 bis 1090; zwei Werte fallen deutlich aus diesem Rahmen und das, obwohl sich ihre Alitgehalte deutlich (Differenz ca. 18 M.-%) voneinander unterscheiden. Bei näherer Begutachtung dieser beiden Werte fällt auf, daß die dazugehörigen Zementproben die höchsten Kaliumoxidgehalte aufweisen, wodurch die Erniedrigung der A-Zahlen erklärbar wird.

Aufgrund dieser Erkenntnisse kann geschlossen werden, daß der Alitgehalt bei diesen Untersuchungen keinen deutlichen Einfluß auf die Druckfestigkeit ausübte. Die Unterschiede zwischen den Meßwerten bewegen sich innerhalb der üblichen Fehlergrenzen der Meßmethode.

Die Belitgehalte der untersuchten Proben lagen zwischen 5 und 35 M.-%. Erwartungsgemäß waren die gleichen Tendenzen wie bei der Variation des Alitgehaltes zu erkennen. Zwei Datenpunkte mit A-Zahlen von rund 800 wiesen den bereits angesprochenen hohen Kaliumoxidgehalt auf, die übrigen Meßwerte lagen innerhalb eines Streubereiches, welcher durch die zu erwartende Fehlertoleranz abgedeckt wurde. Ein Einfluß des Belitgehaltes auf die Poreneigenschaften ist laut dieser Untersuchungen nicht feststellbar.

Die Aluminatgehalte der untersuchten Proben variierten zwischen 5 bis 15 M.-%. Ob die Unterschiede einen Einfluß auf die Druckfestigkeiten ausüben zeigt **Abbildung 79**.

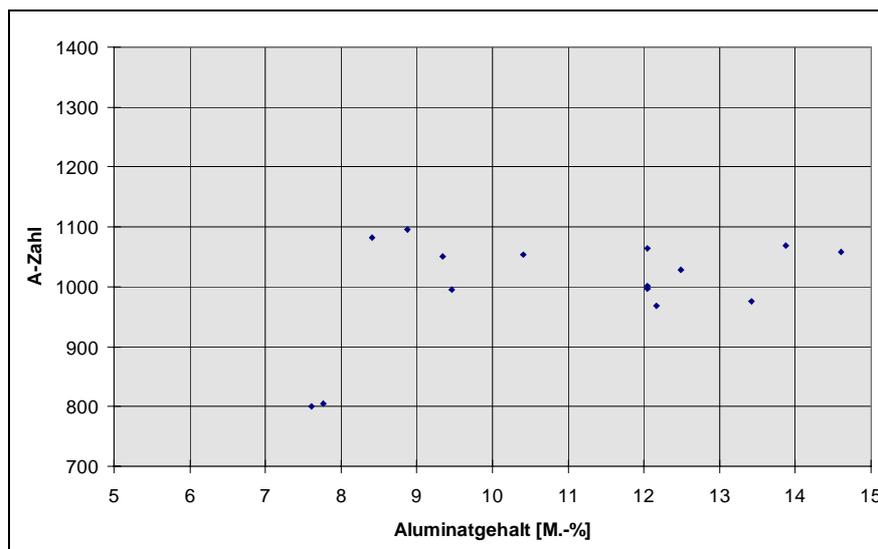


Abbildung 79: Änderung der A-Zahlen in Abhängigkeit vom Aluminatgehalt

Auch hier ist in eindeutiger Weise erkennbar, daß kein Einfluß des Aluminatgehaltes festgestellt werden kann. Interessanterweise besitzen die Proben mit den höchsten Alkaligehalten auch die niedrigsten Aluminatgehalte. Es handelt sich dabei um die beiden Datenpunkte zwischen 7 und 8 M.-%. Obwohl zu dem nächsten Datenpunkt bei 8.4 M.-% Aluminat nur ein geringfügiger Unterschied von ca. 0.4 M.-% besteht, ist die A-Zahl dieses Wertes deutlich höher, was einmal mehr auf den starken Einfluß des Kaliumoxids schließen läßt. Bei den Untersuchungen mit Laborzementen aus Laborklinkern konnte ein starker negativer Einfluß des Kaliumoxids auf die A-Zahlen festgestellt werden. Ein wichtiges Ziel dieser Untersuchungen war es, diesen Sachverhalt zu bestätigen. In **Abbildung 80** sind die A-Zahlen in Abhängigkeit von den Gesamtkaliumoxidgehalten aufgetragen.

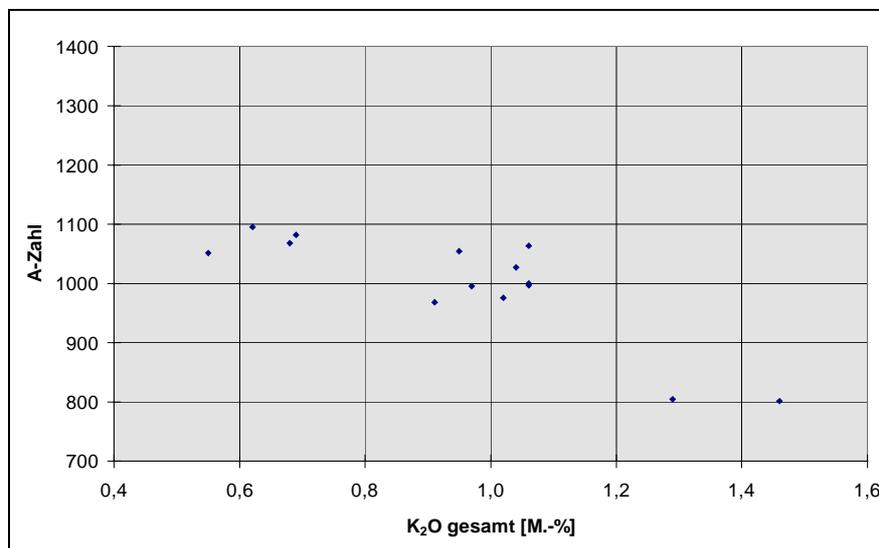


Abbildung 80: Änderung der A-Zahlen in Abhängigkeit vom Gesamt-K₂O-Gehalt

Deutlich erkennbar wird auch hier der negative Einfluß des Kaliumoxids auf die A-Zahlen. Bei den Untersuchungen mit Laborklinkern konnte beobachtet werden, daß sich das Kaliumoxid nur bis zu einem Grenzwert von ca. 1 M.-% im Zement negativ auswirkt. Dies wird durch diese Untersuchungen nicht bestätigt. Der Einfluß erstreckt sich über den gesamten Bereich hin bis zu der Probe mit dem höchsten Kaliumoxidgehalt von 1.46 M.-%. Im Unterschied zur ersten Untersuchungsserie macht sich das Kaliumoxid bei dieser Probenserie erst oberhalb von ca. 1.2 M.-% sehr stark bemerkbar. Dies kann viele Ursachen haben und eine genauere Klärung des Sachverhaltes ist an dieser Stelle noch nicht möglich.

Denkbar wäre z.B. ein Einfluß des Sulfatisierungsgrades (und damit des löslichen Kaliumoxids), welcher ja in den Laborklinkern bei 100 % konstant gehalten wurde. **Abbildung 81** zeigt die Abhängigkeit der A-Zahlen vom löslichen Kaliumoxid.

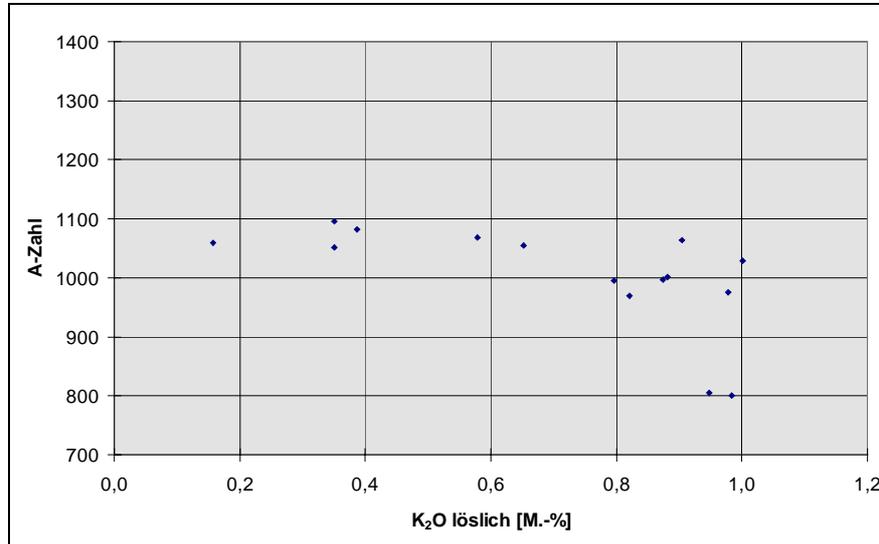


Abbildung 81: Änderung der A-Zahlen in Abhängigkeit vom löslichen-K₂O-Gehalt

In diesem Fall ist nur bedingt eine leicht fallende Tendenz festzustellen. Deutlicher war der Zusammenhang beim Gesamtkaliumoxidgehalt. Auffällig ist vor allem, daß bei einigen Werten zwar der Anteil des löslichen Kaliumoxides nahezu gleich ist, aber die A-Zahlen dennoch deutlich differieren.

Bei genauerer Betrachtung der Phasenzusammensetzung dieser Proben fällt auf, daß sie sich besonders im Aluminatgehalt unterscheiden. In **Tabelle 47** sind die relevanten Daten dieser Proben aufgelistet.

Tabelle 47: A-Zahlen und Aluminatgehalt bei Proben mit annähernd gleichem löslichem Kaliumoxidgehalt

| A-Zahl | Lösliches Kaliumoxid [M.-%] | Aluminat [M.-%] |
|--------|-----------------------------|-----------------|
| 801 | 0.98 | 7.6 |
| 805 | 0.95 | 7.8 |
| 975 | 0.98 | 13.4 |
| 1028 | 1.04 | 13.1 |

Es ist durchaus möglich, daß in diesem Fall auch der Aluminatgehalt eine Rolle spielt, in dem Sinne, daß ein hoher Gehalt an löslicher Kaliumoxid bei gleichzeitig niedrigem Aluminatge-

halt sich besonders negativ auf die A-Zahlen auswirkt. Um dies zu untermauern wurden sechs der 15 Proben ausgewählt, deren Aluminatgehalte möglichst eng beieinander liegen und deren Kaliumoxidgehalte sich deutlich voneinander unterscheiden. Diese Meßwerte wurden in **Abbildung 82** grafisch gegeneinander aufgetragen.

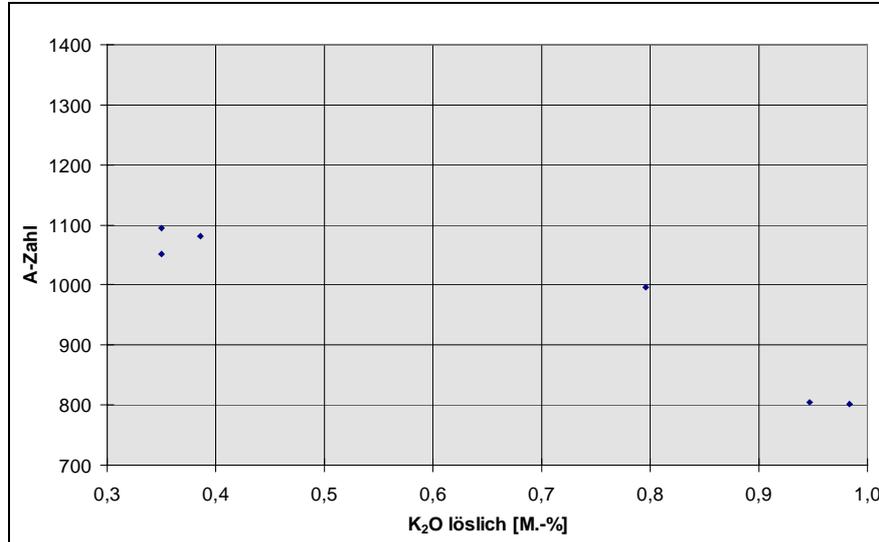


Abbildung 82: Abhängigkeit der A-Zahlen vom löslichen Kaliumoxidgehalt bei Proben mit 7.6-9.5 M.-% Aluminat

Es ist eine deutliche, nahezu lineare, Abhängigkeit zu erkennen. In den ersten beiden Untersuchungsabschnitten wurden Aluminat und Kaliumoxid nur getrennt voneinander variiert, so daß dieser Zusammenhang nicht erkannt werden konnte. Bekannt ist aus der Literatur, daß sich Aluminiumoxid (innerhalb bestimmter Grenzen) positiv auf die Porenbetoneigenschaften auswirkt. Für Kaliumoxid gilt gleiches im negativen Sinne. Wenn nun beide Faktoren aufeinander treffen so ist es durchaus vorstellbar, daß sich die Effekte verstärken.

6.2.3.3 E-Zahlen

Da sich der Kaliumoxidgehalt in den vorhergehenden Untersuchungen als bedeutendster Faktor bezüglich der technologischen Eigenschaften erwiesen hat (**vergleiche Kapitel 6.1**), wird diese Betrachtung vorgezogen.

In **Abbildung 83** sind die Werte für die E-Zahlen in Abhängigkeit vom Gesamt-K₂O-Gehalt graphisch dargestellt.

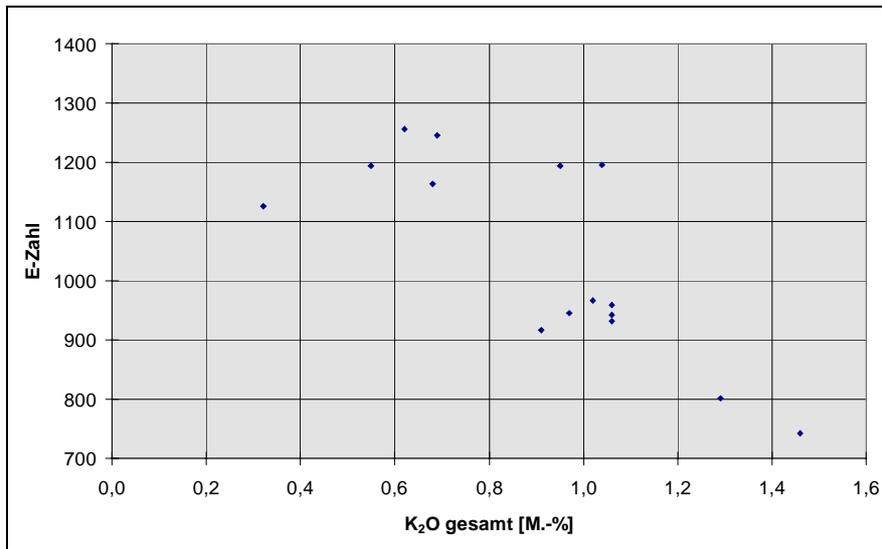


Abbildung 83: Änderung der E-Zahlen in Abhängigkeit vom Gesamt-K₂O-Gehalt

In Übereinstimmung mit den A-Zahlen ist auch hier eine deutlich fallende Tendenz mit steigendem Kaliumoxidgehalt festzustellen. Da im allgemeinen die A-Zahlen mit den E-Zahlen korrespondieren, soll an dieser Stelle der Versuch unternommen werden, eine Abhängigkeit zwischen den beiden Parametern zu ermitteln.

In **Abbildung 84** ist die Änderung der A-Zahlen im Vergleich zu den E-Zahlen graphisch aufgetragen.

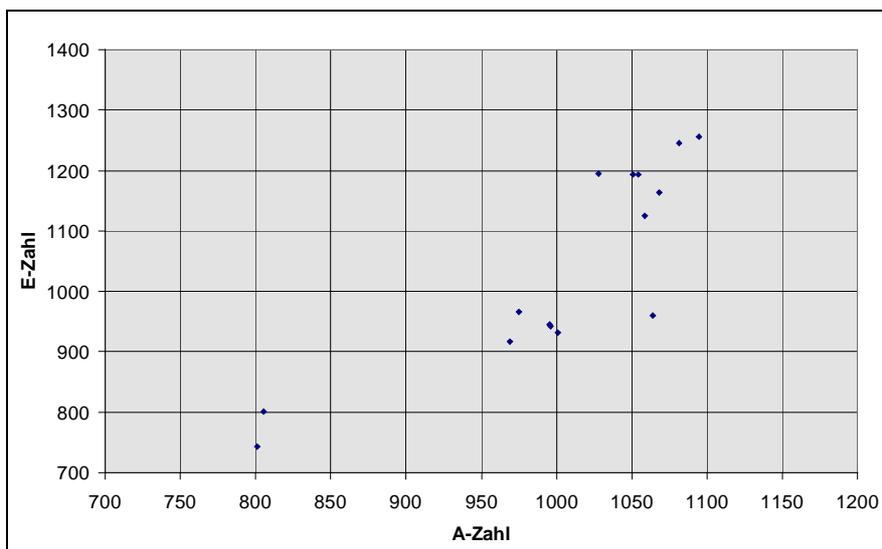


Abbildung 84: Änderung der A-Zahlen im Vergleich zu den E-Zahlen

Tatsächlich ist eine deutliche Abhängigkeit zwischen den A-Zahlen und den E-Zahlen zu sehen. Daher kann an dieser Stelle auf weitere Betrachtungen verzichtet werden. Was für die A-Zahlen gilt, trifft auch auf die E-Zahlen zu. Diese Beobachtung wurde bereits während der ersten beiden Arbeitsabschnitte gemacht, so daß eine gewisse Allgemeingültigkeit für die vorliegenden Untersuchungen durchaus zulässig erscheint.

6.2.3.4 Schwindwerte

Neben den A-Zahlen sind die Schwindwerte wichtige (und empfindliche) technologische Kennwerte zur Beurteilung der Porenbetoneigenschaften. Daher erscheint eine differenzierte Betrachtung besonders sinnvoll.

Abbildung 85 zeigt die Änderung der Schwindung aller untersuchten Porenbetonproben im Überblick.

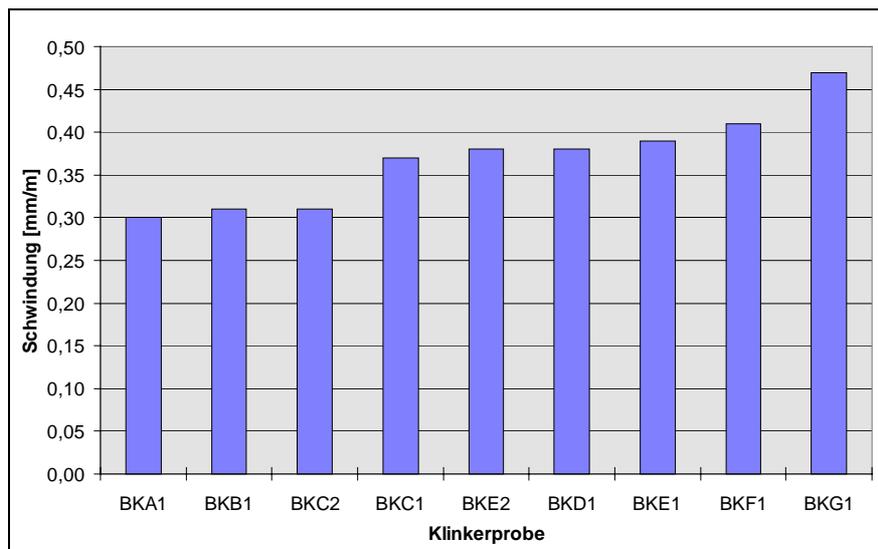


Abbildung 85: Schwindwerte der untersuchten Porenbetonproben im Überblick

Augenfällig ist die geringe Differenz zwischen niedrigstem und höchstem Schwindenwert, welche 0,17 mm/m beträgt. Dies ist maßgeblich auf die Verwendung des gemahlten Dorsilits zurückführbar, dessen Feinheit erheblich unter der des im 1. Untersuchungsabschnitt verwendeten SF 300 liegt. Im Vergleich dazu lag die maximale Differenz der Schwindwerte der in **Kapitel 6.1.4.5** beschriebenen Untersuchungen bei 1,48 mm/m. Weiterhin scheint es so, als sei auch die Zunahme der Schwindung mit steigendem Kaliumoxidgehalt in diesem Fall geringer. Um diesen Sachverhalt näher zu beleuchten wurden die Schwindenwerte gegen den Gesamtkaliumoxidgehalt aufgetragen, was in **Abbildung 86** zu sehen ist.

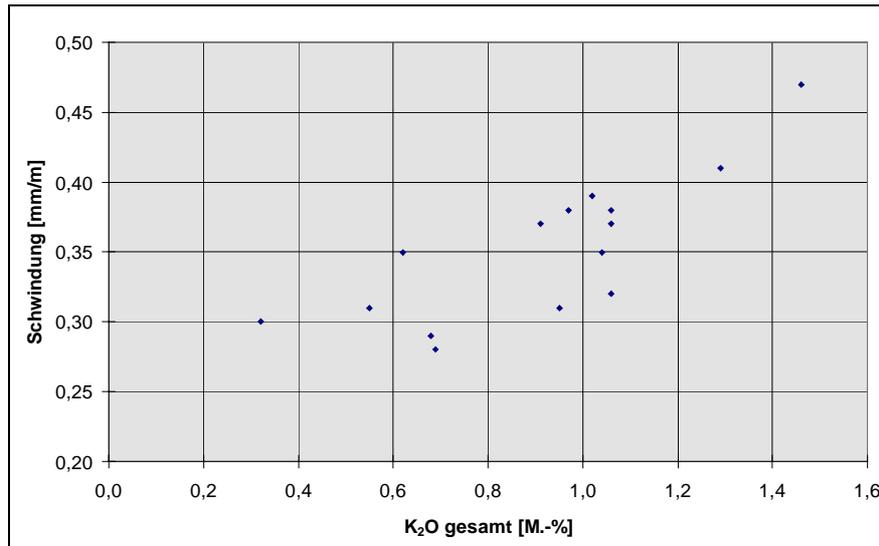


Abbildung 86: Abhängigkeit der Schwindung vom Gesamt-K₂O-Gehalt

Mit steigendem Gesamtkaliumoxidgehalt nimmt die Schwindung deutlich zu. Dies bestätigt in eindeutiger Weise die Ergebnisse aus der ersten Probenserie. Dennoch bleibt bemerkenswert, daß die Differenzen relativ gering sind. Dies ist – wie bereits angemerkt – auf die unterschiedliche Sandfeinheit zurückführbar. Offensichtlich reagiert ein feineres Quarzmehl deutlich empfindlicher auf den Einfluß des Kaliumoxids.

Phänomenologisch ließe sich dieser Sachverhalt problemlos begründen, wenn man bedenkt, daß ein feinerer Sand eine höhere Siliziumdioxidlöslichkeit bedingt. Daraus resultiert eine hohe Keimbildungsgeschwindigkeit bei niedriger Keimwachstumsgeschwindigkeit. Viele Keime werden aus der Lösung abgeschieden und nehmen dabei eine gewisse Menge des Kaliumoxids in ihre Kristallstruktur auf.

Das Ergebnis sind viele kleine Tobermoritkristalle, die zudem noch durch den Einbau von Kalium fehlgeordnet sind. Daraus ergibt sich einerseits die bereits bekannte Beeinflussung der Druckfestigkeit und andererseits die Änderung der Schwindung infolge einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche des Porenbetons.

Denkbar wäre durchaus auch, daß Kaliumoxid in geringen Mengen notwendig ist, um die Keimbildung des Tobermorits zu fördern. Bekannt aus der Literatur ist die Tatsache, daß bei der Synthese von reinem Tobermorit Spuren von Kalium und Aluminium durchaus förderlich sind. Größere Mengen erweisen sich jedoch bei der Porenbetonproduktion als negativ.

Als weitere Frage bleibt offen, ob der Gesamtkaliumoxidgehalt oder vielmehr der Anteil des löslichen Kaliumoxids für die Beeinflussung der Schwindwerte maßgeblich ist. Bei den A-Zahlen konnte bereits festgestellt werden, daß eine deutlich bessere Korrelation zum Gesamtkaliumoxidgehalt besteht. Weiterhin wurde vermutet, daß eine weitere Einflußgröße – der Aluminatgehalt – eine Rolle spielt. Diese Beobachtungen sollten sich bei der Schwindung bestätigen, da diese mit den A-Zahlen korrespondiert, wie aus **Abbildung 87** ersichtlich wird.

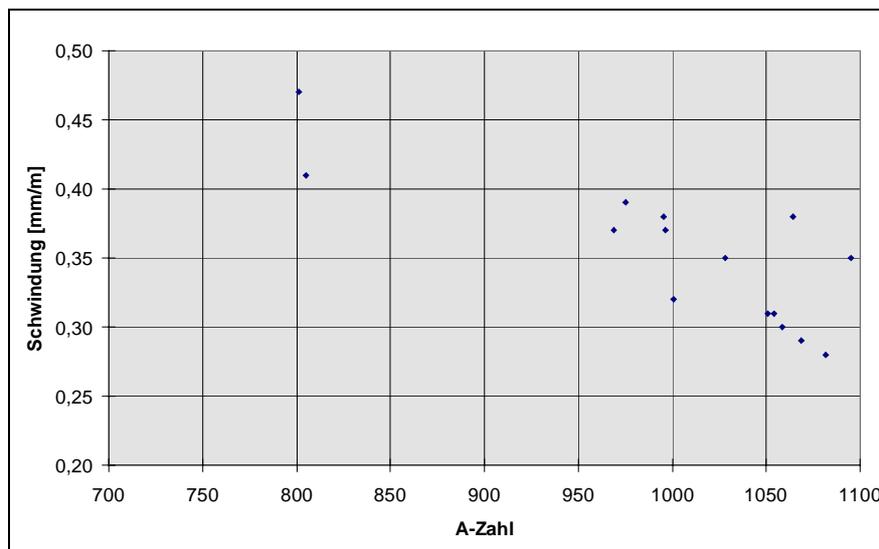


Abbildung 87: Vergleich der A-Zahlen mit den Schwindwerten

Eindeutig erkennbar ist die Abhängigkeit der beiden Kennwerte, welche bereits in dem ersten Arbeitsabschnitt beobachtet werden konnte. Mit diesem Wissen ist die Interpretation von **Abbildung 88** von besonderem Interesse. Sie zeigt die Abhängigkeit der Schwindung vom löslichen K_2O .

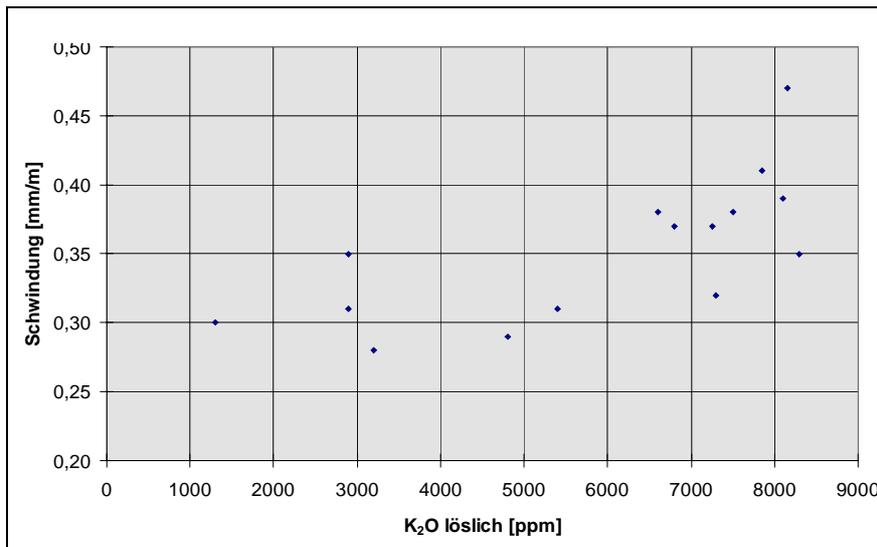


Abbildung 88: Abhängigkeit der Schwindung vom löslichen Kaliumoxid

Wie bei den A-Zahlen ist auch hier eine Zunahme der Schwindung zu sehen, übereinstimmend jedoch nicht so deutlich, wie bei der Auftragung gegen den Gesamtkaliumoxidgehalt. Diese Beobachtung führt zwangsläufig zu der Überlegung, ob die Unterscheidung zwischen löslichem Kaliumoxid und Gesamtkaliumoxid bei der Porenbetonproduktion überhaupt sinnvoll ist.

Dazu stellt sich die Frage: Welche Prozesse laufen in welchen Zeiträumen der Porenbetonherstellung ab? Beginnend mit dem Suspendieren des Zementes in Wasser setzen Lösungsvorgänge ein, die von Phasenumwandlungen und Neubildungen begleitet werden. Das in Form des Sulfates gebundene Kaliumoxid geht unmittelbar und nahezu vollständig innerhalb der ersten fünf Minuten in Lösung, was die vorliegenden Untersuchungen bestätigt haben.

Die Zementphasen – zu Beginn vor allem Aluminat und Alit – beginnen unter Freisetzung des im Klinker gebundenen Kaliumoxids (vor allem bei Sulfatisierungsgraden kleiner 100) zu hydratisieren, wobei dieser Prozeß sicherlich deutlich langsamer abläuft, als das Lösen des freien Kaliumsulfates. Während der Hydratation des Aluminates dürfte ein geringer Teil des Kaliums wieder durch die Bildung von Ettringit, welches in der Lage ist, eine gewisse Kaliummenge in seiner Kristallstruktur zu binden, aus der Lösung entfernt werden.

Der im Vergleich hierzu relativ reaktionsträge Belit wird innerhalb der ersten Stunden vor dem Autoklavieren sicherlich nicht nennenswert hydratisieren, was bedeutet, daß ein Großteil

des nicht sulfatisierten Kaliums – welches nach einschlägigen Erkenntnissen im Kristallgitter des Belits (z.T. aber auch im Aluminat) eingebaut ist – nicht in Lösung geht.

Der Unterschied zwischen Gesamtkaliumgehalt und löslichem Kaliumgehalt ergibt sich also innerhalb der ersten Minuten. Dennoch darf nicht vergessen werden, daß auch die längerfristigen Prozesse noch zu einer Erhöhung der Kaliumkonzentration in der Lösung führen können, wenn nennenswerte Mengen Kaliumoxid in den Klinkerphasen eingebaut sind. Besonders zu Beginn des Autoklavierens, also während jener Zeitspanne, in deren Verlauf noch keine Tobermoritbildung stattfindet, führt die Erhöhung der Temperatur zu einer stark beschleunigten Hydratation der Zementphasen und einer Zersetzung des gebildeten Ettringits. Dies bedeutet ein erhöhtes Kaliumangebot, das der beginnenden Tobermoritbildung zur Verfügung steht.

Bekannt aus der Literatur ist der Sachverhalt, daß die Hydratation der Zementphasen bereits nach relativ kurzer Zeit im Autoklaven abgeschlossen ist, nicht aber die Bildung des Tobermorits. Somit kann letztlich davon ausgegangen werden, daß alles im Zement gebundene Kaliumoxid früher oder später dem Phasenneubildungsprozeß zur Verfügung steht. Deshalb und aufgrund der beobachteten Zusammenhänge ist es daher sinnvoller, den Gesamtkaliumoxidgehalt zu betrachten als den Anteil des löslichen Kaliumoxids.

Bei den A-Zahlen wurde zusätzlich eine Abhängigkeit vom Aluminatgehalt in der Weise vermutet, daß hohe Kaliumoxidgehalte bei gleichzeitig niedrigen Aluminatgehalten sich besonders negativ auf die Porenbetoneigenschaften auswirken. Wenn dem so ist, sollte sich diese Tendenz auch auf die Schwindung übertragen lassen. In **Tabelle 48** sind die relevanten Werte der bereits beim Alitgehalt verglichenen Proben (**siehe Kapitel 6.2.3.2**) aufgelistet.

Tabelle 48: Schwindung und Aluminatgehalt bei Proben mit annähernd gleichen löslichen Kaliumoxidgehalten im Betriebsklinker

| A-Zahl | Schwindung [mm/m] | Lösliches Kaliumoxid [M.-%] | Aluminat [M.-%] |
|--------|-------------------|-----------------------------|-----------------|
| 801 | 0.47 | 0.98 | 7.6 |
| 805 | 0.41 | 0.95 | 7.8 |
| 975 | 0.39 | 0.98 | 13.4 |
| 1028 | 0.35 | 1.04 | 13.1 |

Auch in diesem Fall ist ein Zusammenhang erkennbar, wenn auch nicht so deutlich, wie bei den A-Zahlen.

Als weiterer Ansatz wurden die bei den A-Zahlen bereits verwendeten Werte mit Aluminatgehalten zwischen 7.6-9.5 M.-% in **Abbildung 89** aufgetragen.

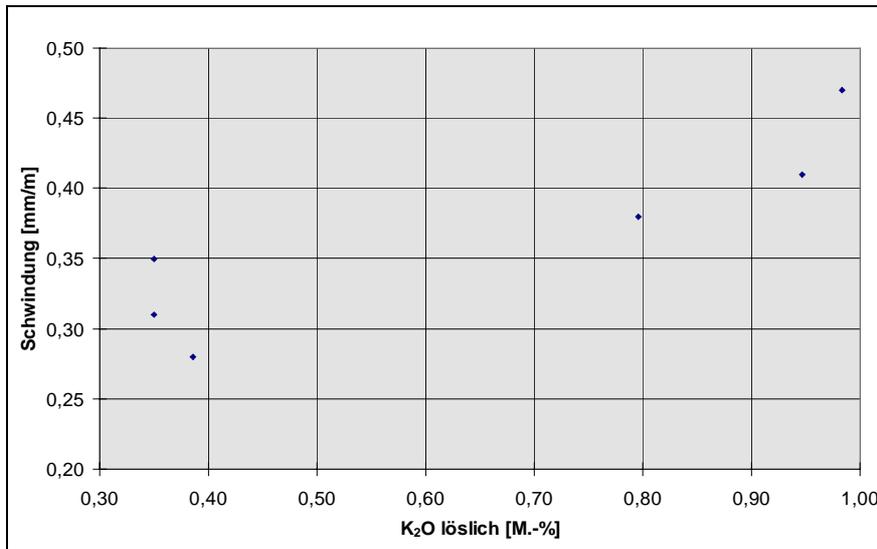


Abbildung 89: Abhängigkeit der Schwindung vom löslichen Kaliumoxidgehalt bei Proben mit 7.6-9.5 M.-% Aluminat

Deutlich erkennbar ist die Zunahme der Schwindung mit steigenden Gehalten an löslichem Kaliumoxid, was mit den Ergebnissen von den A-Zahlen übereinstimmt.

Abschließend ist in **Abbildung 90** der Zusammenhang zwischen der Schwindung und dem Alitgehalt grafisch dargestellt.

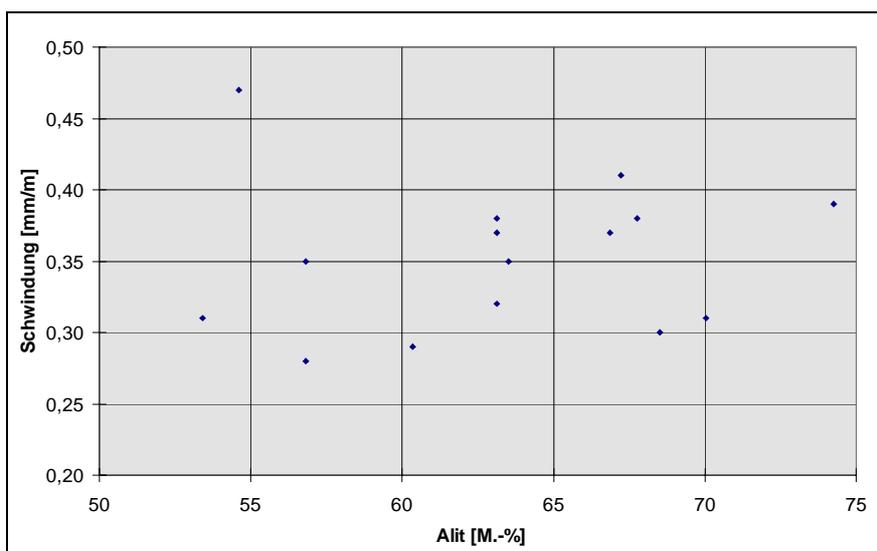


Abbildung 90: Abhängigkeit der Schwindung vom Alitgehalt

Es ist kein eindeutiger Zusammenhang zu erkennen. Zwar scheint im mittleren Bereich eine leichte Steigung feststellbar zu sein, doch die Überlagerung mit den hohen Alkaligehalten darf nicht vergessen werden. Werden die Spitzenwerte, die mit hoher Sicherheit auf das Kaliumoxid zurückführbar sind, gestrichen, so verbleibt lediglich ein Streubereich von etwa 0.2 mm/m, welcher keine weitere Aussage erlaubt.

6.2.3.5 Mikroporositäten

Im ersten Untersuchungsabschnitt zeigten sich deutliche Abhängigkeiten der Mikroporosität von einerseits der Anhydritzugabe und andererseits dem Kaliumoxidgehalt, wobei die Unterschiede in den Gesamtporositäten nur gering waren (**siehe Kapitel 6.1.6**).

Auch bei den Untersuchungen dieses Kapitels variierten die Gesamtporositäten der Proben nur geringfügig. Sie bewegen sich im Bereich von ca. 62 bis 64 Vol.-%. Aus vorhergehenden Mehrfachmessungen an Zementstein ist bekannt, daß der Fehler dieser Methode gering ist und bei ca. 2% liegt. Damit liegen die gemessenen Differenzen dieser Probenserie innerhalb der Fehlergrenzen. Es waren keine signifikanten Änderungen erkennbar.

Während des ersten Untersuchungsabschnittes konnte festgestellt werden, daß besonders die Porenverteilungen und die mittleren Porenradien mit dem Kaliumoxidgehalt variierten. Die anderen Parameter zeigten keine oder allenfalls nur geringe Einflüsse. Aus diesem Grund wird im folgenden nur die Abhängigkeit vom Kaliumoxidgehalt diskutiert. Die anderen Parameter wurden zwar ebenfalls betrachtet, doch zeigten sich dabei keine nennenswerten Abhängigkeiten.

In **Abbildung 91** sind die Gelporengehalte der untersuchten Porenbetonproben in Abhängigkeit vom Gesamtkaliumoxidgehalt aufgetragen.

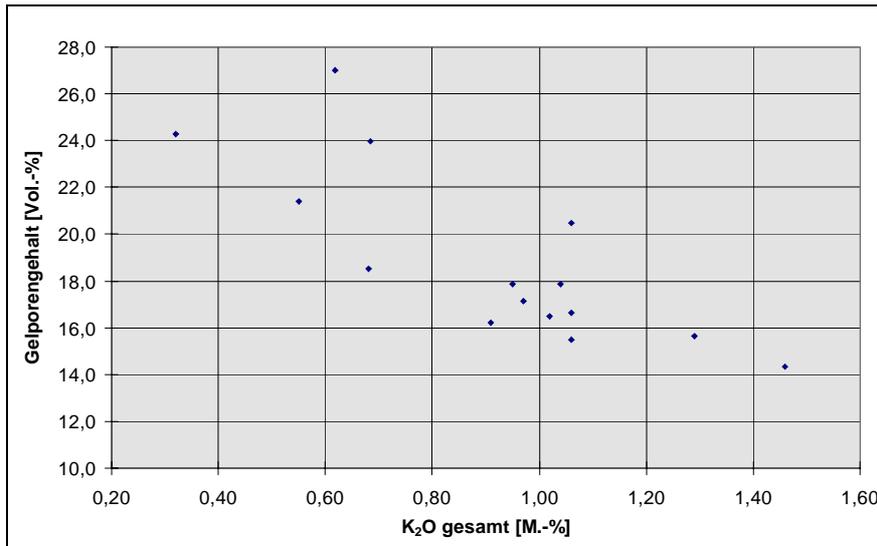


Abbildung 91: Abhängigkeit der Gelporengehalte vom Gesamtkaliumoxidgehalt

Sehr deutlich zu sehen ist die Abnahme der Gelporengehalte mit steigendem Kaliumoxidgehalt. Dies bestätigt die Untersuchungen aus dem ersten Arbeitsabschnitt. Korrespondierend hierzu zeigt sich, wie in **Abbildung 92** graphisch dargestellt, eine Zunahme der Kapillarporengehalte.

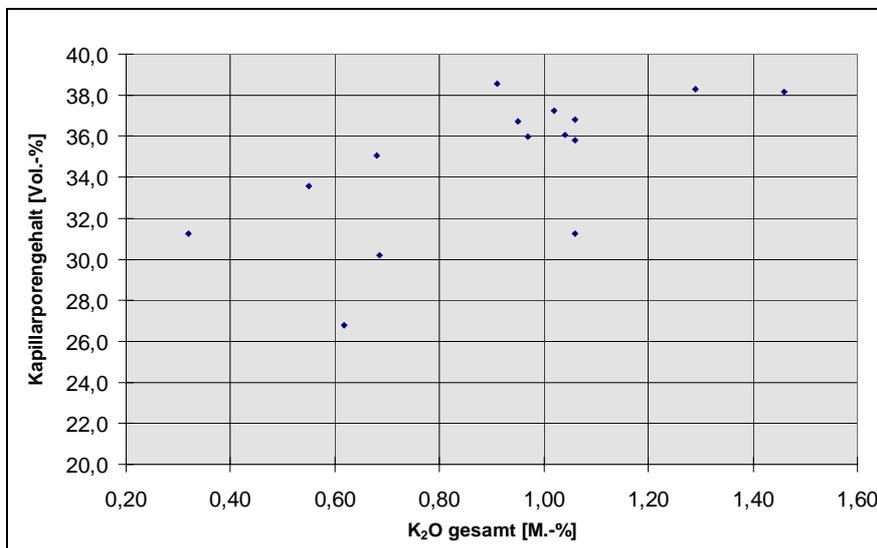


Abbildung 92: Abhängigkeit der Kapillarporengehalte vom Gesamtkaliumoxidgehalt

Die Betrachtung der Luftporengehalte fördert keine Abhängigkeiten zu Tage, wie aus **Abbildung 93** ersichtlich wird.

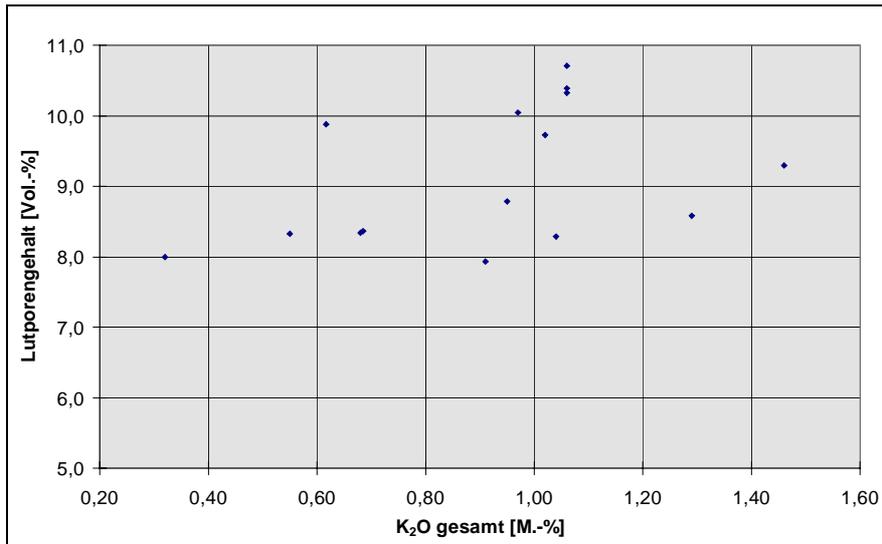


Abbildung 93: Abhängigkeit der Luftporengehalte vom Gesamtkaliumoxidgehalt

Diese Ergebnisse entsprechen denen des ersten Untersuchungsabschnittes, wo festgestellt wurde, daß zwar ein erhöhter Kaliumoxidgehalt zu einer Zunahme der Luftporengehalte führt, aber auch noch andere Einflußfaktoren existent sind.

Sehr deutlich zu erkennen war im ersten Untersuchungsabschnitt die Zunahme der mittleren Porenradien mit steigendem Kaliumoxidgehalt. In **Abbildung 94** ist die Abhängigkeit des mittleren Porenradius vom Kaliumoxidgehalt graphisch aufgetragen.

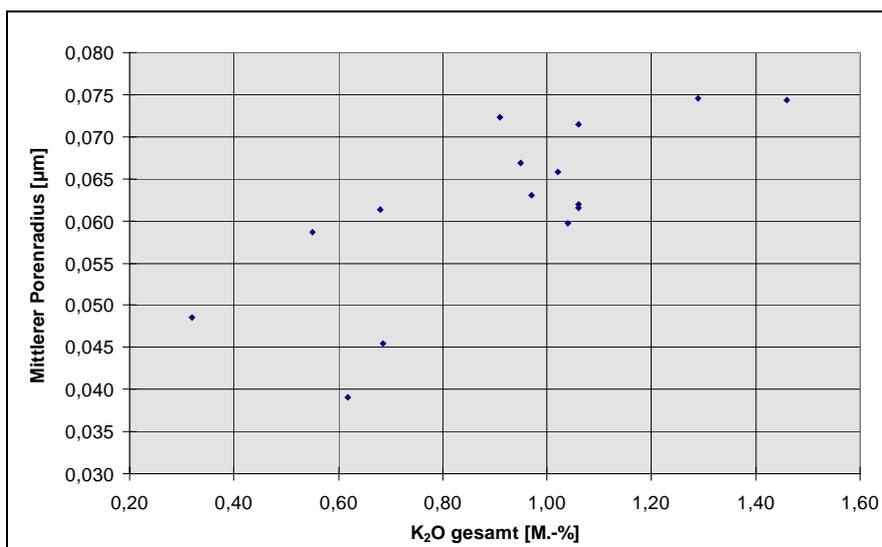


Abbildung 94: Abhängigkeit der mittleren Porenradien vom Kaliumoxidgehalt

Die Ergebnisse aus dem ersten Untersuchungsabschnitt werden bestätigt. Der mittlere Porenradius – welcher beim Zementstein unter anderem ein indirektes Maß für die Festigkeit ist – nimmt mit steigendem Kaliumoxidgehalt zu. Darüber lassen sich (wie bereits erwähnt) die niedrigere Druckfestigkeit des Porenbetons mit hohen Kaliumoxidgehalten erklären.

Zu bemerken ist jedoch, daß bei diesen Untersuchungen die Streuung der Meßwerte relativ groß ist. Dies läßt darauf schließen, daß der Kaliumoxidgehalt zwar die wichtigste, nicht aber die einzige Einflußgröße darstellt. Bei der Komplexität des Systems war jedoch eine weitere Trennung der Parameter nicht möglich.

6.2.3.6 Röntgenographische Phasenanalyse

Im folgenden wird die Abhängigkeit der integralen Röntgenintensität des 0.308 nm Reflexes von den unterschiedlichen Einflußfaktoren diskutiert.

Abbildung 95 zeigt die Abhängigkeit der integralen Intensitäten des 0.308 nm Reflexes vom Kaliumoxidgehalt.

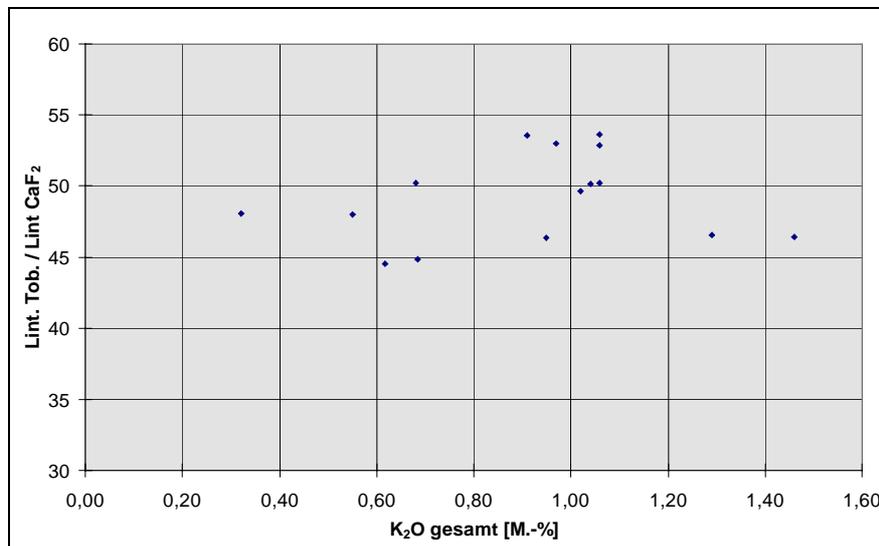


Abbildung 95: Abhängigkeit der integralen Röntgenintensitäten des 0.308 nm Reflexes vom Kaliumoxidgehalt

Es ist keine Abhängigkeit festzustellen. Dies ist verwunderlich, da sich im ersten Arbeitsabschnitt eine deutliche Abhängigkeit feststellen ließ. Allerdings wurde mit einem erheblich feineren Quarzmehl gearbeitet, was wohl die Unterschiede erklärt.

Auch bei der Betrachtung der integralen Röntgenintensitäten des 0.308 nm Reflexes des Tobermorits in Abhängigkeit vom Alit- und Aluminatgehalt ergaben sich keine Zusammenhänge. Aus diesem Grund wird auf eine Darstellung der Meßergebnisse verzichtet.

6.2.3.7 Rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen

Im folgenden werden ausgewählte Bilder von Proben mit hohen und niedrigen Kaliumoxidgehalten betrachtet. Die Probenbezeichnungen und der Kaliumoxidgehalt sind unter den Bildern aufgeführt. **Abbildung 96** zeigt eine Aufnahme der Probe mit Zement aus dem BKA1, die mit 0.32 M.-% den niedrigsten K_2O -Gehalt aller Proben aufwies, **Abbildung 97** zeigt dieselbe Probe bei einer höheren Vergrößerung.

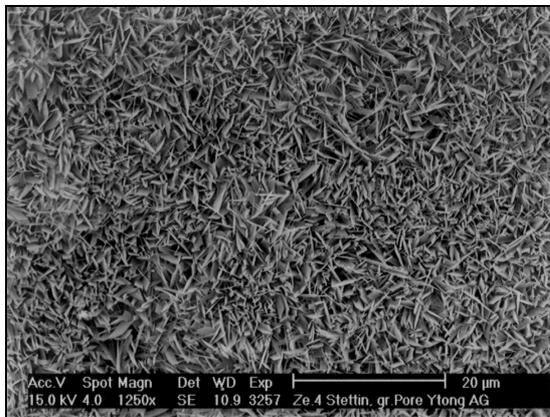


Abbildung 96: Aufnahme in einer „großen Pore“ der Probe mit Zement aus dem BKA1 (0.32 M.-% K_2O).

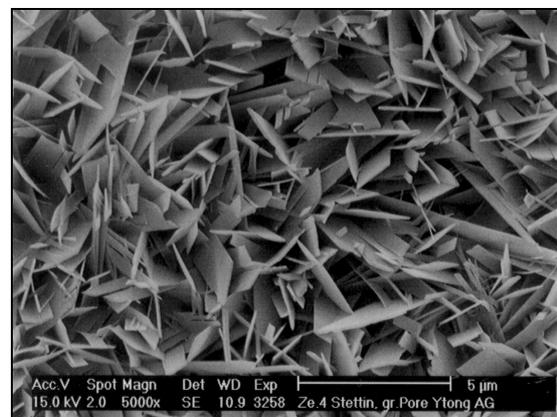


Abbildung 97: Aufnahme in einer „großen Pore“ der Probe mit Zement aus dem BKA1 (0.32 M.-% K_2O).

Erkennbar sind die gleichmäßig ausgebildeten Tobermoritkristalle. Diese Aufnahmen entsprechen den typischen Bildern einer Probe ohne Beeinflussung von K_2O . Bei der Untersuchungsserie mit Laborzementen aus Laborklinkern korrespondierte eine derartig gute Phasenausbildung immer mit hohen Druckfestigkeiten, hohen E-Zahlen und niedrigen Schwindenwerten. Das war auch bei diesen Untersuchungen der Fall.

Noch deutlicher wird das beim Betrachten der nächsten Bilder. Es handelt sich dabei um Aufnahmen der Probe BKF1, welche mit 1.29 M.-% den zweithöchsten Alkaligehalt aufwies. Die technologischen Eigenschaften dieser Probe lagen weit unter dem Durchschnitt der anderen Proben, so daß ein starker Einfluß des Kaliumoxids auf die Phasenausbildung zu erwarten ist.

Abbildung 98 zeigt eine Aufnahme dieser Probe und **Abbildung 99** dieselbe Probe bei einer höheren Vergrößerung.

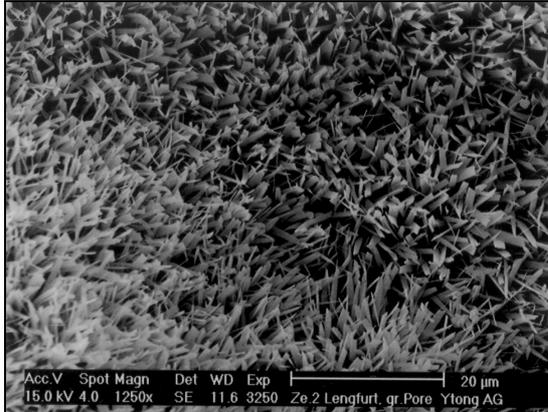


Abbildung 98: Aufnahme in einer „großen Pore“ der Probe mit Zement aus dem BKF1 (1.29 M.-% K_2O).

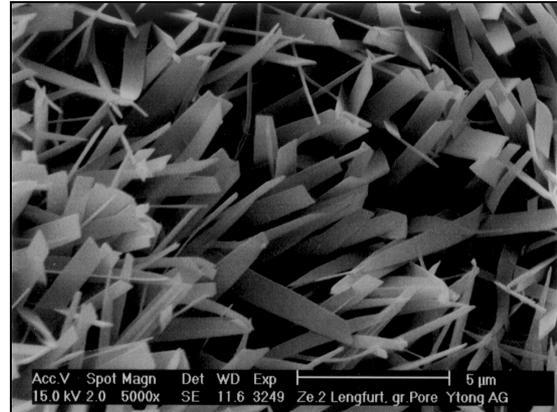


Abbildung 99: Aufnahme in einer „großen Pore“ der Probe mit Zement aus dem BKF1 (1.29 M.-% K_2O).

Bei der niedrigeren Vergrößerung (**Abbildung 98**) ist der schlecht ausgebildete "Tobermoritrasen" zu erkennen. Noch deutlicher wird dies in **Abbildung 99**. Durch den Einfluß des Kaliumoxids sind die Tobermoritkristalle deutlich kleiner ausgebildet und weisen nicht mehr die so typische "Kartenhausstruktur" auf. Diese Beobachtung, konnte bei den Untersuchungen mit Laborzementen aus Laborklinkern immer dann gemacht werden, wenn sich die technologischen Eigenschaften korrespondierend zum Kaliumoxidgehalt verschlechterten.

Diese Untersuchungen belegen eindeutig, daß der Einfluß von Kaliumoxid die Struktur des Tobermorits stark verändert. Damit einher geht eine Verschlechterung der technologischen Eigenschaften.

6.3 Untersuchungen mit Betriebszementen

Nachdem die Untersuchungen an Laborzementen aus Laborklinkern sowie Laborzementen aus Betriebsklinkern zu vergleichbaren Daten geführt hatten, blieb zu klären, ob sich diese Ergebnisse auch auf handelsübliche Zemente übertragen ließen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind Gegenstand dieses Kapitels.

6.3.1 Untersuchungen mit externen Betriebszementen

Im ersten Arbeitsschritt wurden Zemente aus Werken bezogen, die bereits als Klinkerlieferanten für die Untersuchungen in **Kapitel 6.2** herangezogen worden waren. Dabei wurden drei Zemente ausgewählt, die sich besonders in den Kaliumoxid- und Aluminatgehalten voneinander unterschieden. Diese Auswahl begründete sich durch die zuvor gewonnenen Erfahrungen, daß die silikatischen Phasen keine bemerkenswerten Auswirkungen auf die Eigenschaften des Porenbetons zeigen.

Die Phasenzusammensetzung der eingesetzten Zemente wurden nicht bestimmt, da die Punktzählung an pulverförmigen Proben nur unter großem Aufwand zu bewerkstelligen ist. Neuere Methoden wie z.B. die Rietveld-Analyse hätten das Problem möglicherweise lösen können, standen aber zum Zeitpunkt der Untersuchungen nicht zur Verfügung. Daher wurden die Zemente nach ihrer chemischen Zusammensetzung charakterisiert. In **Tabelle 49** sind die für diese Untersuchungen wesentlichen Bestandteile aufgeführt. Die vollständigen chemischen Analysen sowie die Werte für die Feinheiten können **Kapitel 4.4.1** entnommen werden.

Tabelle 49: Wesentliche Bestandteile der externen Betriebszemente

| | BZA1 | BZE1 | BZG1 |
|---------------------------------------|------|------|------|
| Al ₂ O ₃ [M.-%] | 6.24 | 4.81 | 5.46 |
| K ₂ O [M.-%] | 0.47 | 1.05 | 1.57 |

Bei allen drei Zementen handelte es sich um Portlandzemente der Klasse CEM I 42.5. Die Feinheiten lagen in allen drei Fällen bei etwa 3800 cm²/g nach Blaine. Die SO₃-Gehalte lagen zwischen 3.13 M.-% und 3.23 M.-%.

6.3.1.1 Porenbetonrohndichten

Die Porenbetonrohndichten zeigten nur geringfügige Unterschiede. Sie lagen zwischen 0.43 und 0.43 g/cm³.

6.3.1.2 A-Zahlen

Sowohl bei den Untersuchungen mit Laborzementen aus Laborklinkern als auch denjenigen mit Laborzementen aus Betriebsklinkern konnte eine eindeutige Abhängigkeit der A-Zahlen

von den Kaliumoxidgehalten im Zement beobachtet werden. Dies gilt auch für die Untersuchungen mit Betriebszementen, wie **Abbildung 100** belegt.

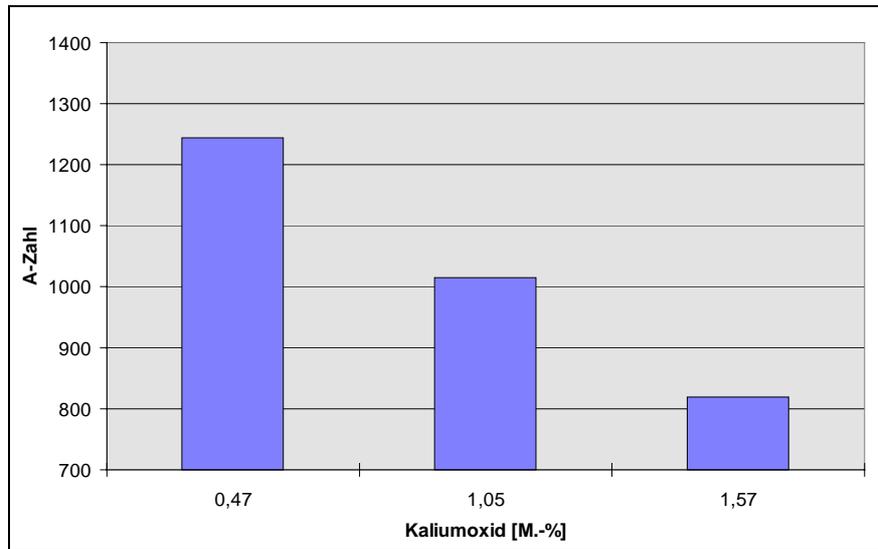


Abbildung 100: Abhängigkeit der A-Zahlen vom Kaliumoxidgehalt in Betriebszementen

Es ist eine deutliche, nahezu lineare Abhängigkeit der A-Zahlen vom Kaliumoxidgehalt zu sehen. Die Unterschiede sind enorm: Eine Erhöhung des Kaliumoxidgehaltes von 0,47 M.-% auf 1,57 M.-% bewirkt ein Absinken der A-Zahl um 425 Punkte, also mehr als ein Drittel.

Möglicherweise übt auch das Aluminiumoxid einen Einfluß aus. Dies konnte bei den Untersuchungen mit Laborzementen aus Betriebsklinkern bereits beobachtet werden. Eine separate Betrachtung ist jedoch nicht sinnvoll, da die beiden Faktoren miteinander korrespondieren. Daher sind in **Abbildung 101** die A-Zahlen gegen das Verhältnis von Aluminiumoxid zu Kaliumoxid aufgetragen.

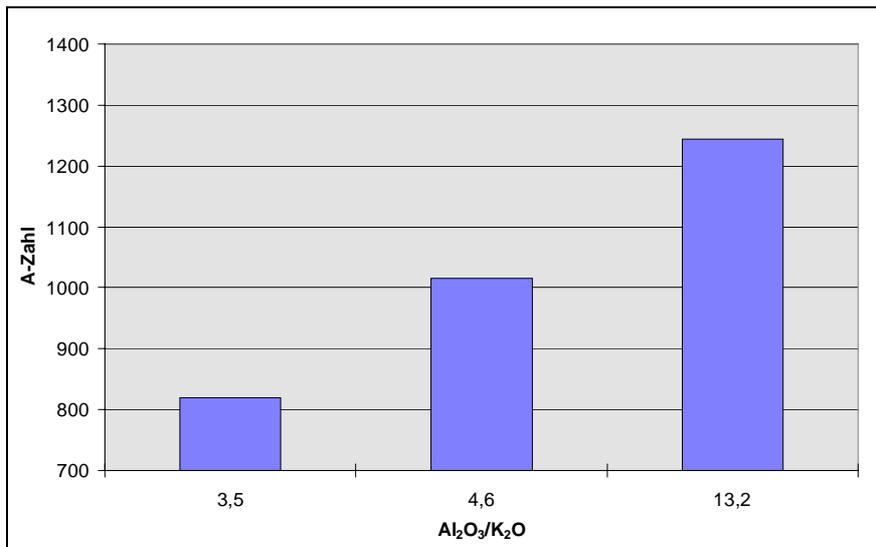


Abbildung 101: Abhängigkeit der A-Zahlen vom Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ in Betriebszementen

Es zeigt sich, daß ein größeres Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ höhere A-Zahlen bewirken kann. In diesem Fall ist diese Betrachtung nicht sehr aussagekräftig, da die großen Unterschiede der Kaliumoxidgehalte die Quotienten dominieren. Im nachfolgenden **Kapitel 6.3.2** kann jedoch gezeigt werden, daß das Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ auch bei vergleichbaren Kaliumoxidgehalten von großer Bedeutung ist. Insofern paßt die hier gemachte Beobachtung in das Gesamtbild aller Untersuchungen.

6.3.1.3 E-Zahlen

Die E-Zahlen zeigten die gleiche Abhängigkeit vom Kaliumoxidgehalt, wie die A-Zahlen. Die Werte lagen zwischen 1359 und 938 Punkten. Die genauen Daten können dem Anhang entnommen werden.

6.3.1.4 Schwindwerte

Die Schwindwerte der untersuchten Porenbetonproben mit Betriebszementen sind in **Abbildung 102** zu sehen.

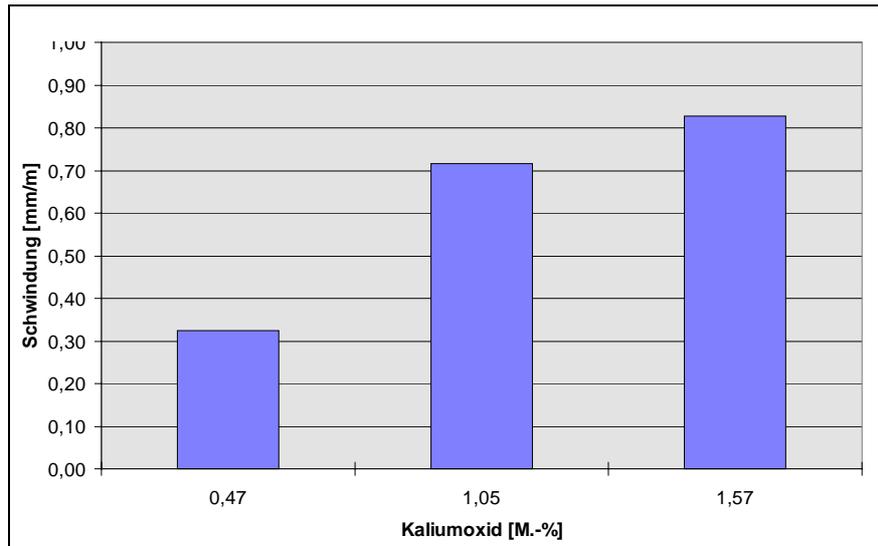


Abbildung 102: Abhängigkeit der Schwindung vom Kaliumoxidgehalt in Betriebszementen

Auch in diesem Fall ist eine starke Abhängigkeit feststellbar. Die Schwindung erhöht sich mit steigendem Kaliumoxidgehalt von 0,32 mm/m auf 0,83 mm/m.

Die Abhängigkeit vom Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ ist in **Abbildung 103** dargestellt.

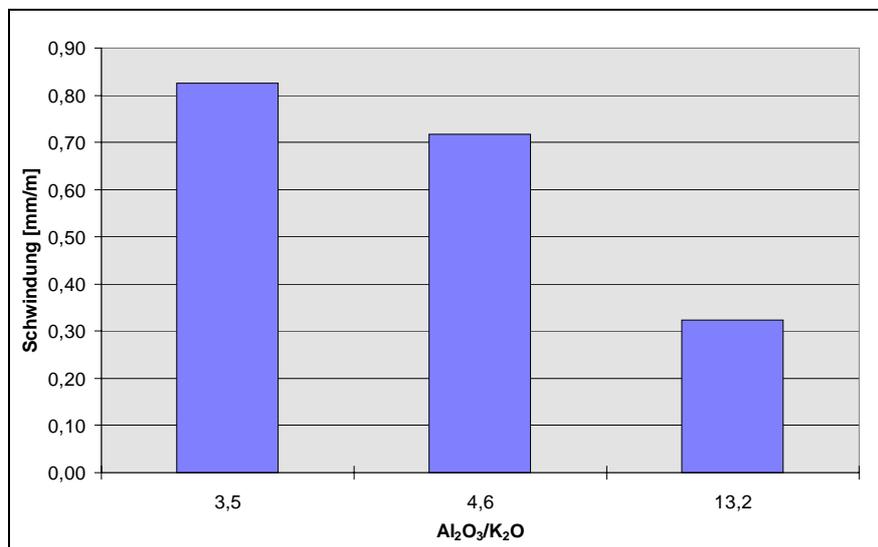


Abbildung 103: Abhängigkeit der Schwindung vom Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ in Betriebszementen.

Zwar wird in diesem Fall die Schwindung sicherlich von den großen Unterschieden in den Kaliumoxidgehalten dominiert, doch die Tendenz ist eindeutig.

6.3.1.5 Mikroporositäten

Die Unterschiede in den Gesamtporositäten waren gering. Die Werte bewegten sich zwischen 62.8 Vol.-% und 60.1 Vol.-%. Dies entspricht den zuvor gewonnenen Erkenntnissen.

Die Differenzierung der Mikroporen nach Gel-, Kapillar- und Luftporen liefert aussagekräftige Ergebnisse. **Abbildung 104** zeigt die Abhängigkeit der Gelporengehalte vom Kaliumoxidgehalt im Zement.

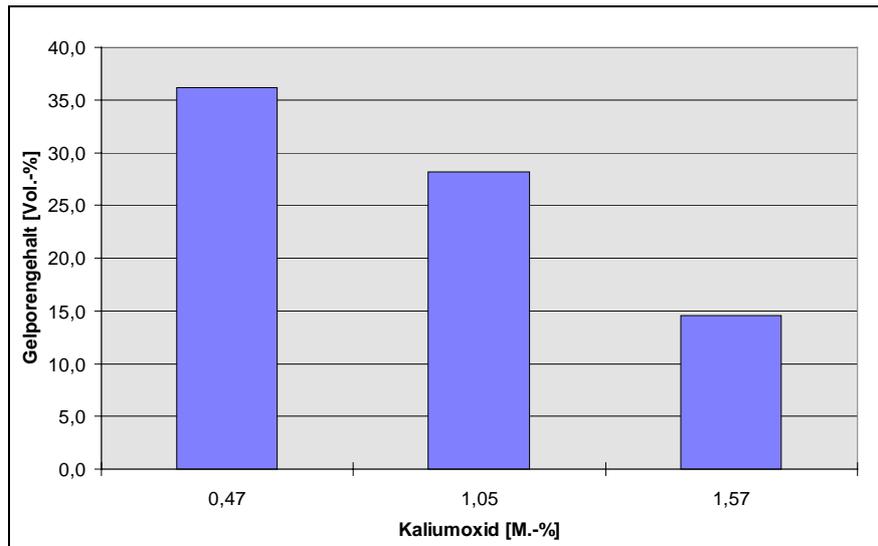


Abbildung 104: Abhängigkeit der Gelporengehalte vom Kaliumoxidgehalt in Betriebszementen

Wie bereits aus den Untersuchungen mit Laborzementen bekannt, sinken die Gelporengehalte mit steigendem Kaliumoxidgehalt erheblich ab. Dies ist eine Ursache für die damit einhergehenden Absenkung der A-Zahlen.

Wenn die Gelporengehalte abnehmen, müssen bei gleichbleibenden Gesamtporositäten, entweder Kapillar- oder Luftporengehalte oder beide zugleich zunehmen. Daß dies der Fall ist belegt **Abbildung 105**.

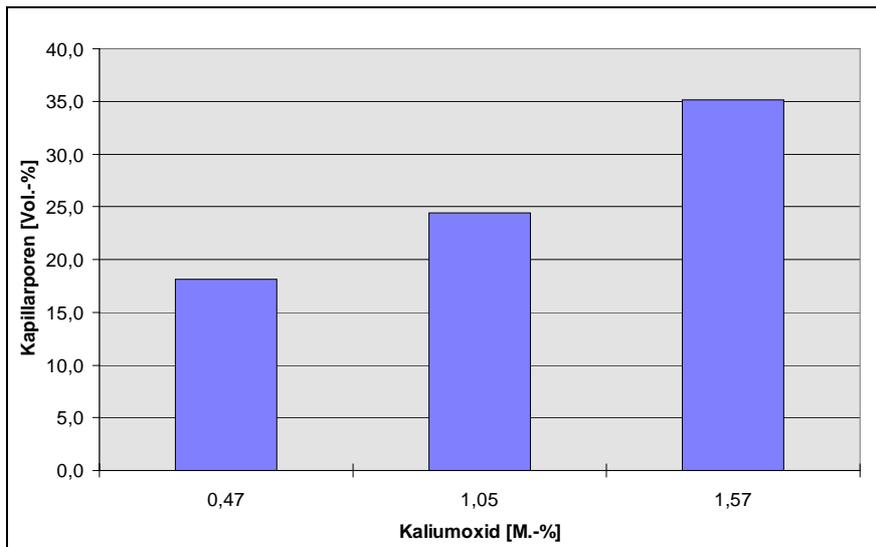


Abbildung 105: Abhängigkeit der Kapillarporengehalte vom Kaliumoxidgehalt in Betriebszementen

Der steigende Kaliumoxidgehalt äußert sich in einer Zunahme der Kapillarporen. Gleichzeitig steigen auch die Luftporengehalte geringfügig an, was in **Abbildung 106** zu sehen ist.

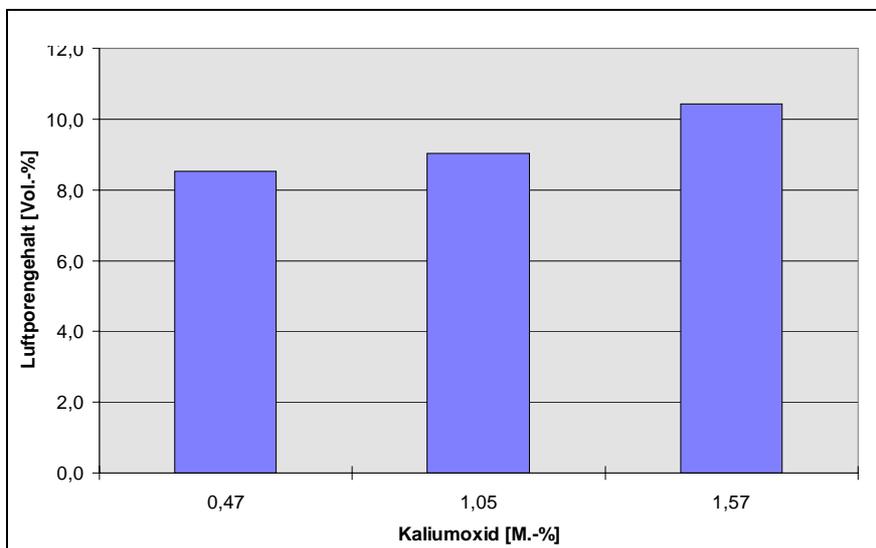


Abbildung 106: Abhängigkeit der Luftporengehalte vom Kaliumoxidgehalt in Betriebszementen

Abschließend vervollständigt die Betrachtung der mittleren Porenradien die Untersuchungen der Mikroporositäten. **Abbildung 107** zeigt die Abhängigkeit der mittleren Porenradien von dem Kaliumoxidgehalt im Zement.

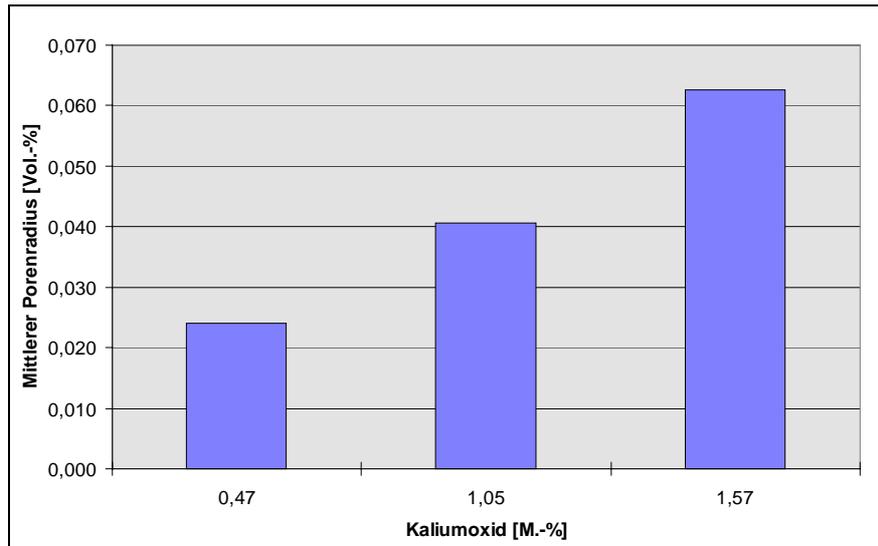


Abbildung 107: Abhängigkeit der mittleren Porenradien vom Kaliumoxidgehalt in Betriebszementen

Die mittleren Porenradien sind um so größer, je höher der Gehalt an Kaliumoxid im Zement ist. Alle Untersuchungsergebnisse bestätigen gemeinsam die Tendenzen der zuvor gewonnenen Erkenntnisse. Kaliumoxid übt einen deutlichen Einfluß auf die Mikroporosität aus.

6.3.1.6 Röntgenographische Phasenanalyse

Bislang konnte nachgewiesen werden, daß sich Kaliumoxid negativ auf die Bildung von Tobermorit auswirkt. Dies läßt sich röntgenographisch belegen, wie **Abbildung 108** zeigt.

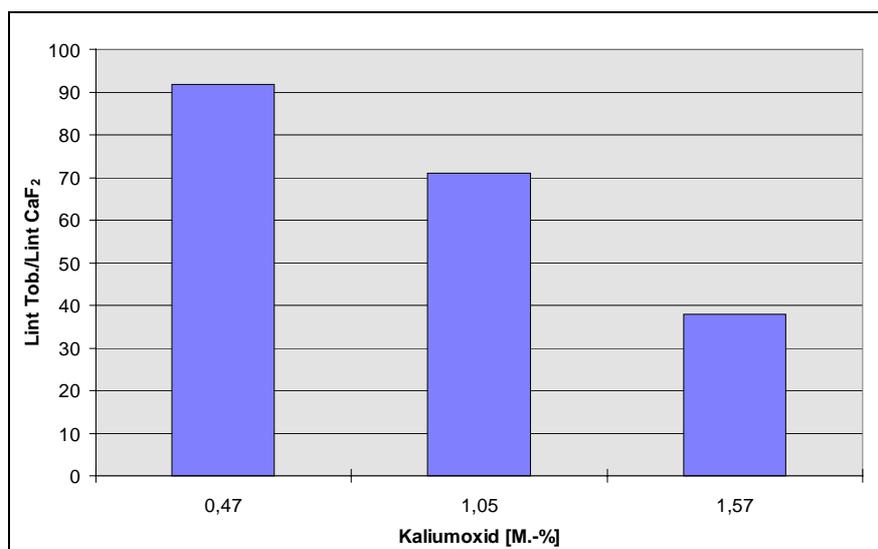


Abbildung 108: Abhängigkeit der integralen Röntgenintensitäten vom Kaliumoxid im Betriebszement

Die durch den inneren Standard korrigierte integrale Röntgenintensität des 0.308 nm-Reflexes sinkt durch Erhöhung des Kaliumoxidgehaltes von 0.47 M.-% auf 1.57 M.-% um mehr als die Hälfte.

Auch hier kann ein Einfluß des Aluminiumoxids auf die integralen Röntgenintensitäten nicht ausgeschlossen werden. Dies legt die in **Abbildung 109** zu sehende Auftragung des Verhältnisses von Aluminiumoxid zu Kaliumoxid nahe.

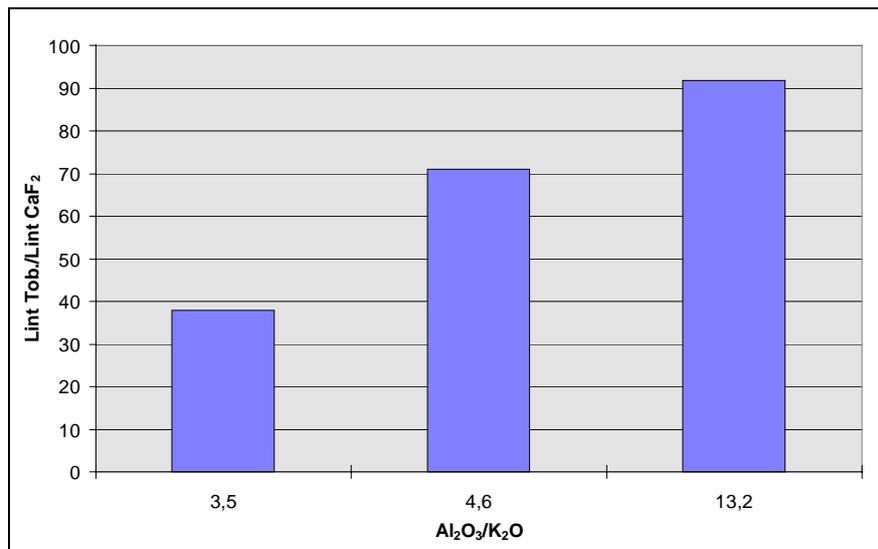


Abbildung 109: Abhängigkeit der integralen Röntgenintensitäten des 0.308 nm Reflexes der Proben mit Betriebszementen vom Verhältnisses $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$

6.3.1.7 Rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen

Veränderungen von technologischen Eigenschaften liegen oft Unterschiede im Gefüge des Baustoffes zugrunde. Dies wird ganz besonders deutlich bei der Gefügebetrachtung von Porenbeton mit und ohne Kaliumoxideinfluß. **Abbildung 110** zeigt eine Aufnahme der mit 0.47 M.-% nahezu unbeeinflussten Probe BZA1, die benachbarte **Abbildung 111** eine Aufnahme der Probe BZG1 mit 1.57 M.-% Kaliumoxid im Zement.

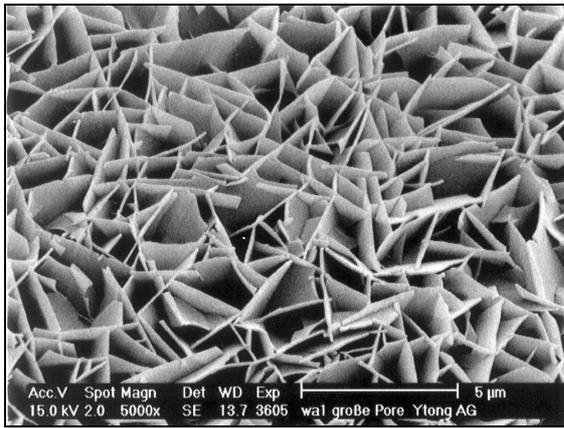


Abbildung 110: Aufnahme in einer "großen Pore" der Probe BZA1 bei einer Vergrößerung von 5000x

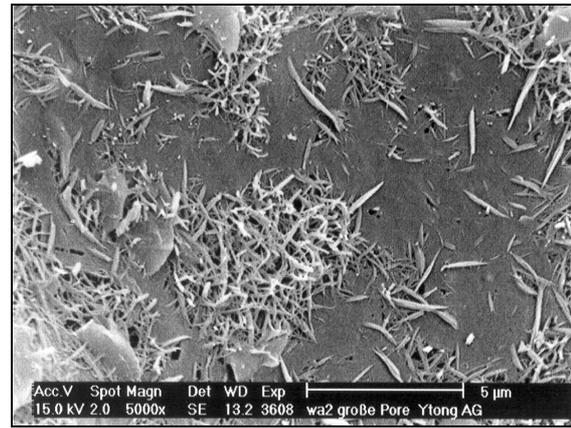


Abbildung 111: Aufnahme in einer "großen Pore" der Probe BZG1 bei einer Vergrößerung von 5000x

Das Gefüge wandelt sich grundlegend. Ohne Kaliumoxidbeeinflussung ist die typische "Kartenhaus-Textur" zu sehen (**Abbildung 110**), die üblicherweise mit hohen Druckfestigkeiten und niedrigen Schwindungen einher geht. Hohe Kaliumoxidgehalte bewirken eine erhebliche Verkleinerung der Kristalle bei gleichzeitiger Ausbildung großflächiger Verwachsungen (**Abbildung 111**), die wahrscheinlich aus amorphen C-S-H-Phasen bestehen. Die in **Abbildung 111** zu sehenden Bereiche äußern sich im Porenbeton als sogenannte "graue Flecken", wie **Kapitel 6.7** beweist. Die nachhaltige Veränderung des Gefüges (und damit der technologischen Eigenschaften) kann in diesen Fällen mikroskopisch und makroskopisch erkannt werden.

6.3.2 Untersuchungen mit Porenbetonzementen

Ergänzend zu den in **Kapitel 6.3.1** eingesetzten Betriebszementen wurden noch Zemente aus der Porenbetonproduktion verwendet (Porenbetonzemente). Alle Proben wurden in gleicher Weise charakterisiert. **Tabelle 50** zeigt die für diese Untersuchungen wesentlichen Bestandteile der Zemente. Die vollständige chemische Analyse und die Werte für die Feinheiten können **Kapitel 4.4.2** entnommen werden.

Tabelle 50: Wesentliche Bestandteile der Porenbetonzemente

| | YT1 | YT2 | YT3 | YT4 | YT5 | YT6 | YT7 | YT8 |
|---------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Al ₂ O ₃ [M.-%] | 7.01 | 5.60 | 5.69 | 5.24 | 4.76 | 4.93 | 4.80 | 5.73 |
| K ₂ O [M.-%] | 0.89 | 1.11 | 0.43 | 1.30 | 0.98 | 0.88 | 0.74 | 1.00 |

Sieben der acht Zementproben waren Portlandzemente der Klasse CEM I 42.5. Bei der Probe YT1 handelte es sich um einen Portlandhüttenzement der Klasse CEM II/A-S 32.5. Die Feinheit dieser Probe betrug $3150 \text{ cm}^2/\text{g}$ nach Blaine. Die Feinheiten der übrigen Proben bewegten sich zwischen 3800 und $4100 \text{ cm}^2/\text{g}$ nach Blaine. Die SO_3 -Gehalte variierten z.T. erheblich. Der höchste Gehalt wurde mit 3.28 M.-% für die Probe YT4 gemessen, den niedrigsten Gehalt wies Probe YT8 mit 2.09 M.-% auf.

6.3.2.1 Porenbetonrohrichten

Die Porenbetonrohrichten variierten wie in den vorhergehenden Untersuchungen nur geringfügig. Die Werte bewegten sich zwischen 0.43 g/cm^3 und 0.44 g/cm^3 .

6.3.2.2 A-Zahlen

Die A-Zahlen der untersuchten Proben sind in **Abbildung 112** grafisch dargestellt.

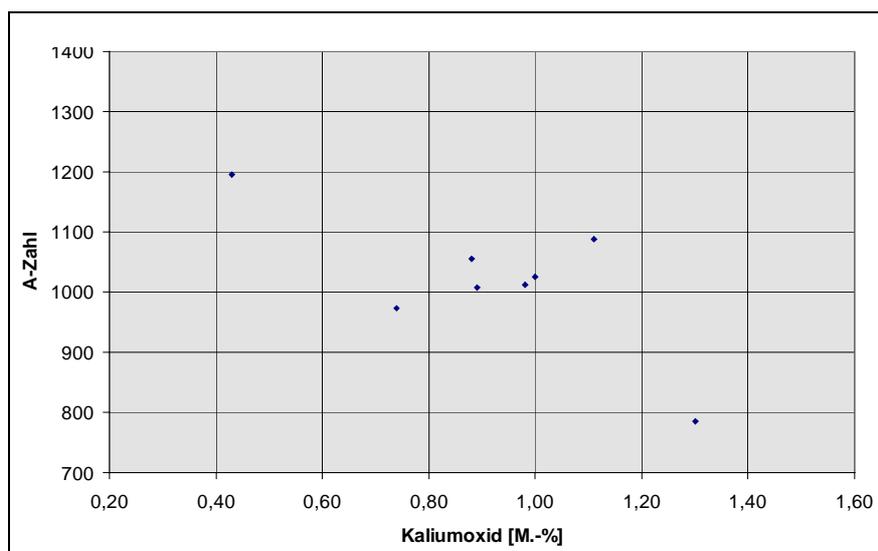


Abbildung 112: A-Zahlen der Proben mit Porenbetonzementen in Abhängigkeit vom Kaliumoxidgehalt

Erkennbar ist eine Abnahme der A-Zahlen mit steigenden Kaliumoxidgehalten. Weiterhin ist zu sehen, daß sich ein sehr niedriger Kaliumoxidgehalt positiv auf die Druckfestigkeit auswirkt, ein sehr hoher hingegen ausgesprochen negativ. Im mittleren Bereich von 0.7 bis $1.1 \text{ M.-% K}_2\text{O}$ sind kaum Auswirkungen zu sehen.

Interessant war die Frage, ob neben dem Kaliumoxid auch das Aluminiumoxid einen Einfluß auf die A-Zahlen ausübt, was in den vorhergehenden Untersuchungen festzustellen war. Um dies unmittelbar erkennen zu können, wurde eine Gießung mit dem Zement YT4 unter Zusatz von 1 M.-% Hydragillit (Aluminiumhydroxid) bezogen auf den Sandmehlgehalt durchgeführt. Diese Untersuchung war von großem Interesse, da dieser Zement mit 1.3 M.-% den höchsten Kaliumoxidgehalt aufwies und daher die niedrigste A-Zahl lieferte. Dementsprechend sollte sich in diesem Fall der mögliche Einfluß des Aluminiumoxids deutlich zeigen. Die Probe erhielt die Bezeichnung YT4H.

Tatsächlich verbesserte sich die A-Zahl von 785 auf 934 Punkte, was eine Steigerung um 149 Punkte bedeutet. Der Aluminiumhydroxidzusatz hat sich also positiv auf die Druckfestigkeit ausgewirkt. Dies kann in der Praxis von Bedeutung sein, da Aluminiumhydroxid im natürlich vorkommenden Bauxit (Aluminiumhydroxid mit Verunreinigungen) in großen Mengen kostengünstig zur Verfügung steht.

Auch im Gesamtbild aller Proben machen sich die Aluminiumoxidgehalte bemerkbar. Es ist jedoch – im Gegensatz zu den Kaliumoxidgehalten – nicht sinnvoll, sie separat zu betrachten. Aussagekräftiger ist eine Betrachtung des Verhältnisses von Aluminiumoxid zu Kaliumoxid, was in **Abbildung 113** zu sehen ist.

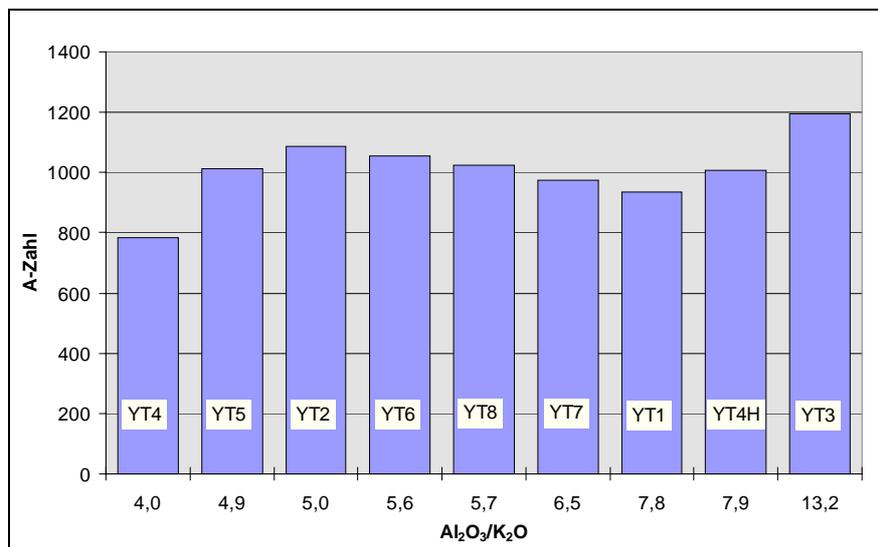


Abbildung 113: A-Zahlen der Proben mit Porenbetonzementen in Abhängigkeit vom Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$

Die Auswirkung der Al_2O_3 -Gehalte ist bei den A-Zahlen offensichtlich geringer als bei der Schwindung oder der Phasenausbildung (siehe Kapitel 6.3.2.4 und Kapitel 6.3.2.6). Aber auch hier ist zu sehen, daß sich sehr niedrige $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ -Verhältnisse negativ und sehr hohe positiv auf die A-Zahlen auswirken.

Anders formuliert bedeutet das: Hohe Kaliumoxidgehalte im Zement wirken sich immer dann besonders negativ auf die A-Zahl aus, wenn gleichzeitig wenig Aluminiumoxid vorhanden ist. Die Probe YT3 ist ein Paradebeispiel für einen Zement, der gute Druckfestigkeiten liefert. Er hat mit 0.43 M.-% einen sehr niedrigen Kaliumoxidgehalt und mit 5.69 M.-% einen leicht überdurchschnittlich hohen Aluminiumoxidgehalt.

Ein Negativbeispiel ist der Zement YT4. Mit 1.3 M.-% hat er einen sehr hohen Kaliumoxidgehalt und mit 5.24 M.-% einen durchschnittlichen Aluminiumoxidgehalt. Diese Kombination führt zu einer niedrigen A-Zahl. Durch Zugabe von Aluminiumhydroxid (Probe YT4H) wird der Aluminiumoxidgehalt auf 10.08 M.-% (bezogen auf den Zement) erhöht, also fast verdoppelt. Dies schlägt sich in der bereits erwähnten Verbesserung der A-Zahl um 149 Punkte nieder.

6.3.2.3 E-Zahlen

Die E-Zahlen zeigten die bereits häufiger festgestellte Korrespondenz zu den A-Zahlen. Die Werte lagen zwischen 836 (Probe YT4) und 1256 Punkten (Probe YT3). Auch in diesem Fall machte sich die Zugabe von Aluminiumoxid positiv bemerkbar. Auf eine detaillierte Betrachtung der Werte wird an dieser Stelle aufgrund der Vergleichbarkeit mit den A-Zahlen verzichtet, sie können jedoch dem Anhang entnommen werden.

6.3.2.4 Schwindwerte

Die Schwindung reagierte in allen vorherigen Untersuchungen sehr empfindlich auf die Anwesenheit von Kaliumoxid und Aluminiumoxid. Dies konnte auch in dieser Untersuchungsserie bestätigt werden. **Abbildung 114** zeigt die Abhängigkeit der Schwindwerte vom Kaliumoxidgehalt.

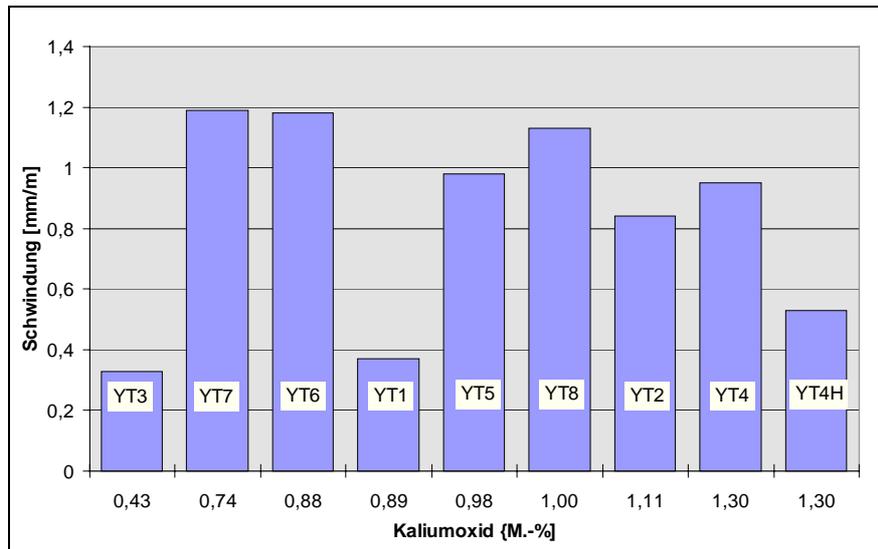


Abbildung 114: Schwindwerte der Proben mit Porenbetonzementen in Abhängigkeit vom Kaliumoxidgehalt

Sofort erkennbar ist, daß eine separate Betrachtung des Kaliumoxidgehaltes an dieser Stelle nicht ausreicht. Zwar weist die Probe YT3 mit 0.43 M.-% Kaliumoxid im Zement die niedrigste Schwindung auf und die Probe YT4 mit 1.3 M.-% Kaliumoxid im Zement eine sehr hohe Schwindung, doch ist darüber hinaus keine generelle Tendenz feststellbar.

Auf den ersten Blick nicht zu erklären ist beispielsweise die Probe YT1, die bei einem mittleren Kaliumoxidgehalt von 0.89 M.-% eine sehr niedrige Schwindung von 0.37 mm/m liefert. Die unmittelbar benachbarte Probe YT6 verfügt mit 0.88 M.-% zwar über einen nahezu identischen Kaliumoxidgehalt, der dazugehörige Schwindwert liegt mit 1.18 mm/m jedoch deutlich höher.

Eine nähere Betrachtung des Sachverhaltes führt auch in diesem Fall zum Aluminiumoxid. Bei der Probe YT1 handelt es sich nicht um einen Portlandzement, sondern um einen Portlandhüttenzement, also einem Zement mit Hüttsandzusatz. Dies macht sich vor allem im Aluminiumoxidgehalt bemerkbar. Die Probe YT1 hat mit 7.01 M.-% einen weit überdurchschnittlichen Aluminiumoxidgehalt, ganz im Gegensatz zu der Probe YT6, die mit 4.93 M.-% leicht unter dem Durchschnitt der untersuchten Proben liegt. Dieser Unterschied im Aluminiumoxidgehalt ist wesentlich für die Unterschiede in der Schwindung mit verantwortlich. Ein weiterer Grund ist die Eigenschaft von Hüttsand, Alkalien zu "puffern", was in **Kapitel 6.5.1** ausführlicher behandelt wird.

Offensichtlich zeigen korrespondierende Aluminiumoxid- und Kaliumoxidgehalte besonders bei der Schwindung erhebliche Auswirkungen. Dies tritt sehr gut bei Betrachtung der Schwindwerte in Abhängigkeit vom Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ zu Tage. **Abbildung 115** zeigt das dazugehörige Diagramm.

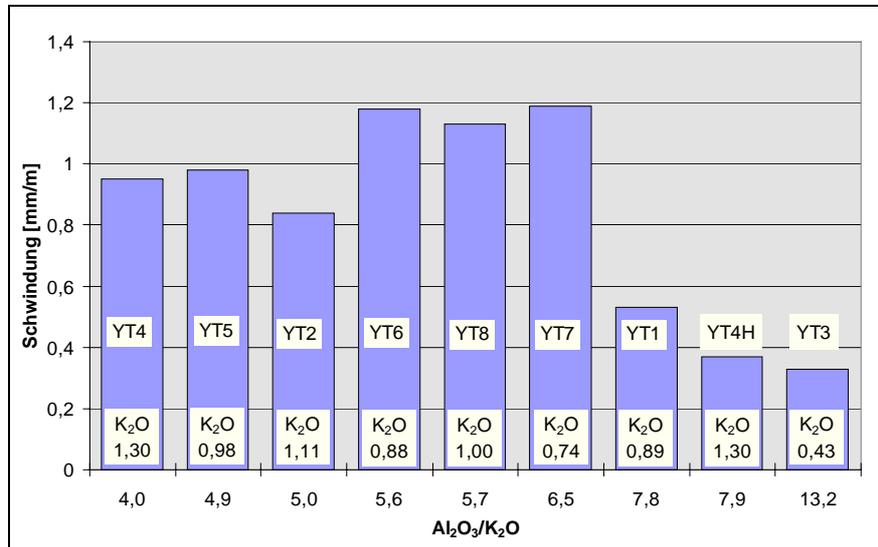


Abbildung 115: Schwindwerte der Proben mit Porenbetonzementen in Abhängigkeit vom Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$

Zu sehen ist, daß höhere $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ -Verhältnisse die Schwindung zu niedrigeren Werten verschieben. Besonders augenfällig wird dies bei den bereits erwähnten Proben YT6 und YT1 mit 0,89 bzw. 0,88 M.-% Kaliumoxid im Zement und bei den Proben YT4 und YT4H mit 1,3 M.-% Kaliumoxid im Zement. Die Erhöhung des Aluminiumoxidgehaltes führt in diesen Fällen zu einer erheblichen Verbesserung der Schwindung. Den niedrigsten Wert liefert wie bei den A-Zahlen der Zement YT3 mit wenig Kaliumoxid und viel Aluminiumoxid.

Erklärungsbedürftig ist die Tatsache, daß die Werte für die Proben YT6, YT7 und YT8 über denen der ersten drei Proben liegen, obwohl sie ein höheres $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ -Verhältnis besitzen. Eine Erklärung könnte die Betrachtung der Natriumoxidgehalte liefern, die in allen drei Fällen überdurchschnittlich hoch sind. Die Proben YT6 und YT7 verfügen mit 0,28 bzw. 0,30 M.-% über die höchsten Natriumoxidgehalte aller untersuchten Proben. Es ist denkbar, daß Natriumoxid einen dem Kaliumoxid vergleichbaren Einfluß auf die Schwindung ausübt. Dies müßte in weiteren Untersuchungen geklärt werden.

6.3.2.5 Mikroporositäten

Die Mikroporositäten zeigten die bereits bekannten Abhängigkeiten vom Kaliumoxidgehalt. Die Gelporengehalte nahmen mit steigendem Kaliumoxidgehalt ab, parallel dazu stiegen die Kapillarporengehalte. Die Luftporengehalte variierten nur geringfügig. Sehr gut erkennbar wird die Auswirkung des Kaliumoxidgehaltes bei Betrachtung des mittleren Porenradius, was in **Abbildung 116** zu sehen ist.

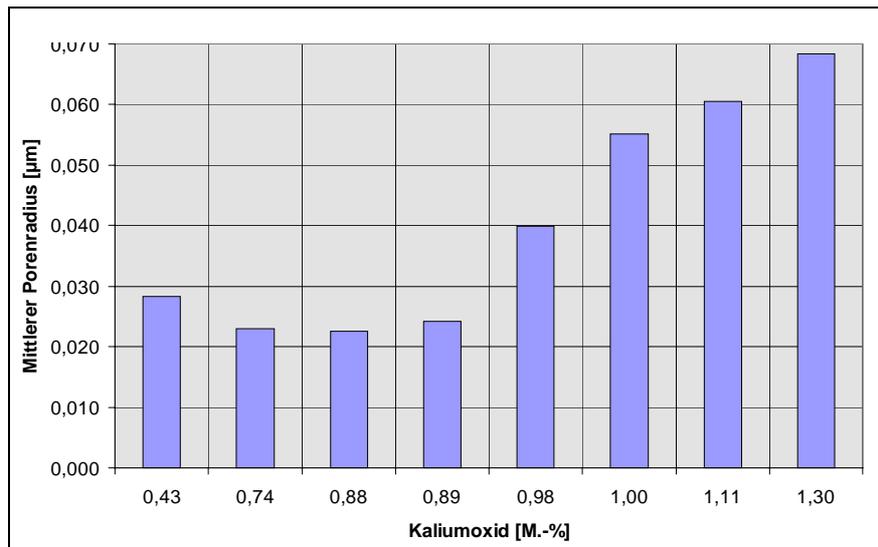


Abbildung 116: Mittlere Porenradien der Proben mit Porenbetonzementen in Abhängigkeit vom Kaliumoxidgehalt

Die mittleren Porenradien nehmen mit steigenden Kaliumoxidgehalten zu. Interessant ist, daß dies bei diesen Untersuchungen erst ab einer bestimmten Grenze (etwa 1 M.-%) der Fall ist. Eine Korrelation zwischen dem Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ ist nicht feststellbar.

6.3.2.6 Röntgenographische Phasenanalyse

In **Abbildung 117** ist zu sehen, daß die integralen Röntgenintensitäten des 0.308 nm Reflexes des Tobermorits mit steigendem Kaliumoxidgehalt erheblich abnehmen. Dies kann so weit gehen, daß röntgenographisch kein Tobermorit mehr nachweisbar ist, was im Fall der Probe mit 1.3 M.-% Kaliumoxid im Zement der Fall war.

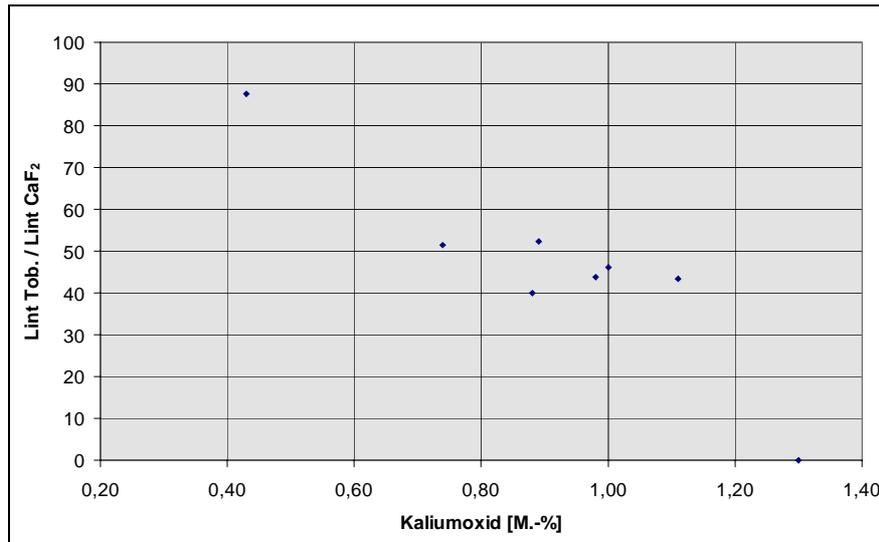


Abbildung 117: Integrale Röntgenintensitäten des 0.308 nm Reflexes der Proben mit Porenbetonzementen in Abhängigkeit vom Kaliumoxidgehalt

Die Unterschiede sind erheblich. Als optimal erweist sich auch hier die Probe YT3 mit wenig Kaliumoxid und viel Aluminiumoxid. Ganz schlecht schneidet die Probe YT4 ab. Die Phasenausbildung läßt sich jedoch durch Zugabe von Aluminiumhydroxid erheblich verbessern. Die durch den inneren Standard korrigierte integrale Röntgenintensität steigt in diesem Fall auf einen Wert von 75.24 an. Damit liegt ebenso wie bei A-Zahlen, E-Zahlen und Schwindwerten ein Zusammenhang zum Verhältnis Al_2O_3/K_2O nahe. Die entsprechenden Werte können **Abbildung 118** entnommen werden.

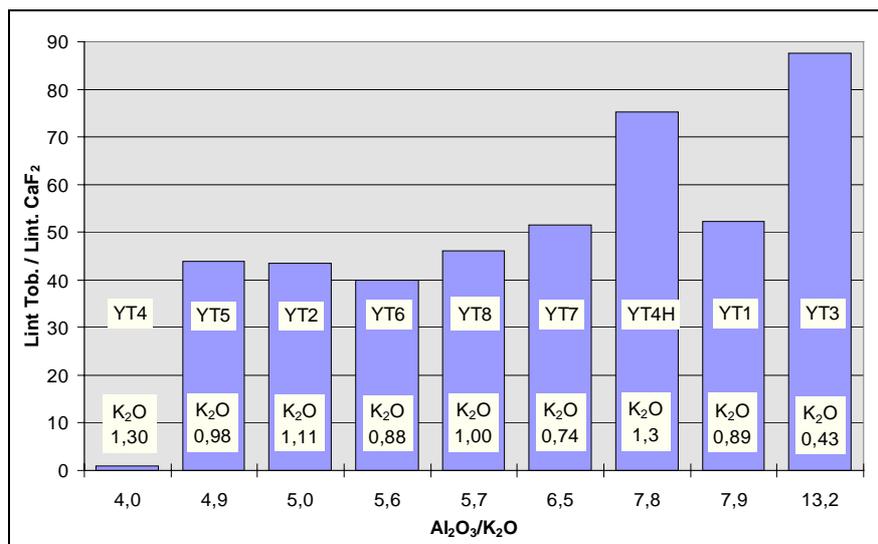


Abbildung 118: Integrale Röntgenintensitäten des 0.308 nm Reflexes der Proben mit Porenbetonzementen in Abhängigkeit vom Verhältnis Al_2O_3/K_2O

Die Änderung der integralen Röntgenintensitäten in Abhängigkeit vom Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ ist in der Tendenz deutlich zu erkennen. Besonders im Vergleich der Proben YT4 und YT4H aber auch YT6 und YT1. Das erste Probenpaar unterscheidet sich durch den Zusatz von Aluminiumhydroxid, was erst zu röntgenographischen Nachweisbarkeit von Tobermorit führt. Der starke negative Einfluß von 1.3 M.-% Kaliumoxid wurde offensichtlich durch das Aluminiumoxid kompensiert. Bei den Proben YT6 und YT1 sind gleiche Kaliumoxidgehalte vorhanden, der Zement YT1 ist jedoch ein Portlandhochofenzement mit 7.01 M.-% Al_2O_3 . Portlandhochofenzemente können also bei vergleichbaren Kaliumoxidgehalten bessere Phasenausbildungen liefern, wie auch die Untersuchungen in **Kapitel 6.5.1** belegen.

Nicht ohne weiteres erklärbar ist der große Unterschied zwischen der Probe YT4H und YT1. Beide sind spezielle Proben, YT4H diejenige mit Zusatz von Aluminiumhydroxid, YT1 die Probe mit Hüttensand. Möglicherweise wirkt sich der Zusatz des Aluminiumhydroxids günstiger auf die Phasenausbildung aus als der Hüttensand.

Als optimaler Zement muß auch bei der Phasenausbildung der Zement YT3 genannt werden. Niedrige Kaliumoxidgehalte sind eine wichtige Voraussetzung für gute Phasenausbildungen. Wenn noch ein überdurchschnittlicher Aluminiumoxidgehalt dazukommt, um so besser.

6.3.2.7 Rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen

Die direkten Vergleiche der Phasenausbildungen sind in diesem Fall besonders aussagekräftig. Die **Abbildungen 119** und **120** zeigen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Proben YT3 und YT4.

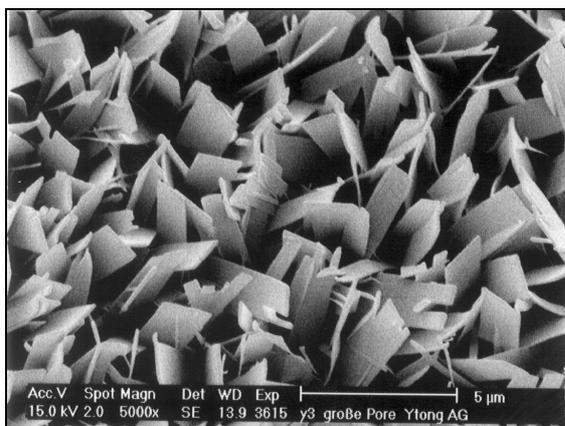


Abbildung 119: Aufnahme in einer „großen Pore“ der Probe mit dem Zement YT3.

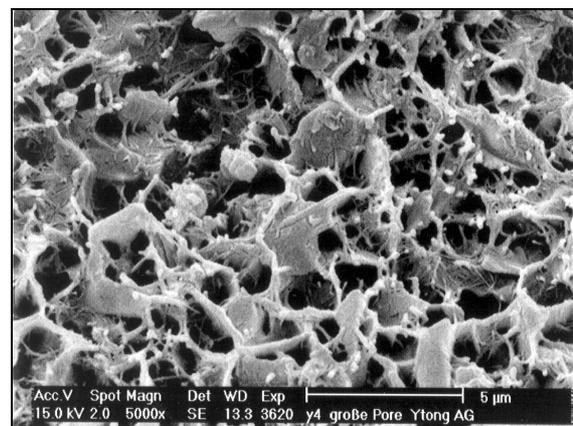


Abbildung 120: Aufnahme in einer „großen Pore“ der Probe mit dem Zement YT4.

In **Abbildung 119** sind gut ausgebildete Tobermoritkristalle zu erkennen. Diese Probe enthielt wenig Kaliumoxid und überdurchschnittlich viel Aluminiumoxid. Die technologischen Eigenschaften waren ausgezeichnet und die röntgenographische Phasenausbildung sehr gut.

Abbildung 120 zeigt das negative Gegenbeispiel. Probe YT4 enthielt sehr viel Kaliumoxid bei einem durchschnittlichen Gehalt an Aluminiumoxid. Die technologischen Eigenschaften waren sehr schlecht und röntgenographisch konnte kein Tobermorit nachgewiesen werden. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme macht dies deutlich. Zu sehen sind weitgehend amorphe C-S-H Phasen, die großflächig miteinander verwachsen sind. Dies führt mit hoher Sicherheit auch zur Bildung sogenannter "grauer Flecken", was in **Kapitel 6.7** näher erläutert wird.

Die negativen Auswirkungen des Kaliumoxids können durch Zugabe von Aluminiumoxid abgeschwächt werden. Sowohl technologische Eigenschaften als auch die Phasenausbildung verbessern sich. Die **Abbildung 121** und **122** zeigen die Proben YT4 und YT4H im direkten Vergleich.

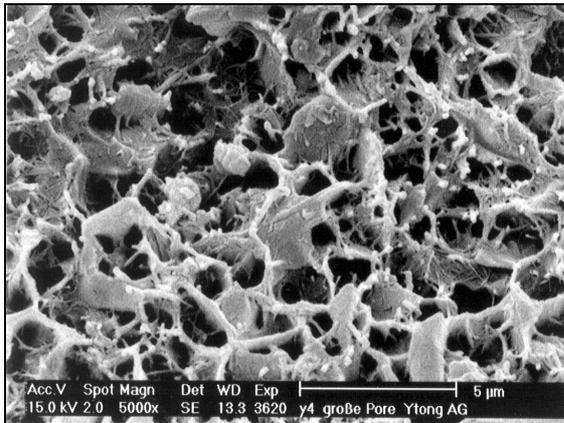


Abbildung 121: Aufnahme in einer „großen Pore“ der Probe mit Zement YT4.

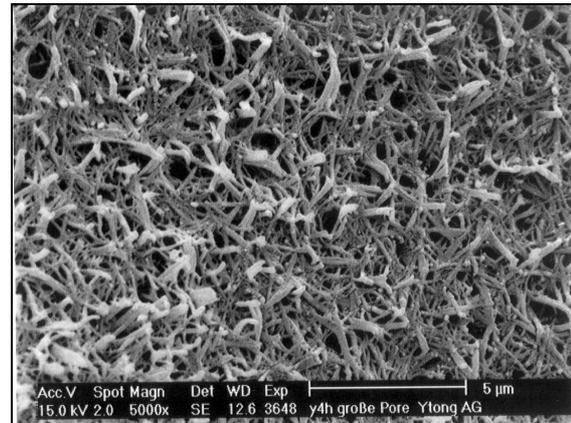


Abbildung 122: Aufnahme in einer „großen Pore“ der Probe mit Zement YT4H.

Zu erkennen sind deutliche Veränderungen in der Phasenausbildung, die durch Zugabe des Aluminiumhydroxids hervorgerufen wurden. Die Probe YT4H ist immer noch weit entfernt von einer optimalen Phasenausbildung, aber die Veränderungen reichen offenkundig aus, um die technologischen Eigenschaften erheblich zu verbessern.

6.4 Untersuchungen der Wechselwirkungen zwischen K_2O und Al_2O_3

Aus den vorliegenden Untersuchungsergebnissen konnte abgeleitet werden, daß sowohl Kaliumoxid als auch Aluminiumoxid die Eigenschaften des Porenbetons beeinflussen können. Im Zement liegen beide Verbindungen stets in unterschiedlichen Konzentrationen nebeneinander vor.

Der Einfluß unterschiedlicher Kaliumoxidgehalte bei gleichen Aluminatgehalten im Zement wurde bereits in **Kapitel 6.1** untersucht. Dabei zeigte sich eine durchgängig negative Auswirkung. Es stellte sich nun die Frage, wie sich die Porenbetoneigenschaften verändern, wenn bei gleichbleibend hohen Kaliumoxidkonzentrationen unterschiedliche Aluminatgehalte zugegen sind.

Um dies zu untersuchen wurden analog zum ersten Untersuchungsabschnitt Laborklinker gebrannt, deren Zusammensetzung **Tabelle 51** entnommen werden kann.

Tabelle 51: Phasengehalte der Laborzemente

| Probe | Alit [M.-%] | Belit [M.-%] | Aluminat [M.-%] | Ferrat [M.-%] | K_2O [M.-%] | SG |
|-------|----------------|-----------------|--------------------|------------------|------------------|-------|
| 1 | 65±2 | 15±2 | 5±1 | 15±1 | 1.5±0.1 | 100±5 |
| 2 | 65±2 | 15±2 | 10±1 | 10±1 | 1.5±0.1 | 100±5 |
| 3 | 65±2 | 15±2 | 15±1 | 5±1 | 1.5±0.1 | 100±5 |

In allen drei Proben wurden die Silikatphasen konstant gehalten, Aluminat und Ferrat variiert. Der Kaliumoxidgehalt wurde mit 1.5 M.-% bewußt hoch gewählt, damit die Auswirkungen deutlich zu Tage treten. Der Sulfatisierungsgrad wurde auf 100 eingestellt. Für diesen Wert lagen aus den vorhergehenden Untersuchungen bereits Erfahrungen vor. Das Kaliumoxid liegt in diesem Fall als wasserlösliches Kaliumsulfat vor, und es war mit keiner Beeinflussung der Hauptphasengehalte des Klinkers zu rechnen.

Die spezifische Oberfläche aller Proben betrug $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ nach Blaine, der Gesamt- SO_3 -Gehalt wurde auf 3.0 M.-% (Sulfatträger: Anhydrit/Dihydrat 1:1) eingestellt.

Die Porenbetonherstellung erfolgte unter gleichen Bedingungen, wie in **Kapitel 5.3** beschrieben.

6.4.1 A-Zahlen

Die A-Zahlen reagieren empfindlich auf die Gegenwart hoher Kaliumoxidgehalte im Zement. Dies wurde durch die vorliegende Untersuchungsserie bestätigt, was in **Abbildung 123** zu sehen ist.

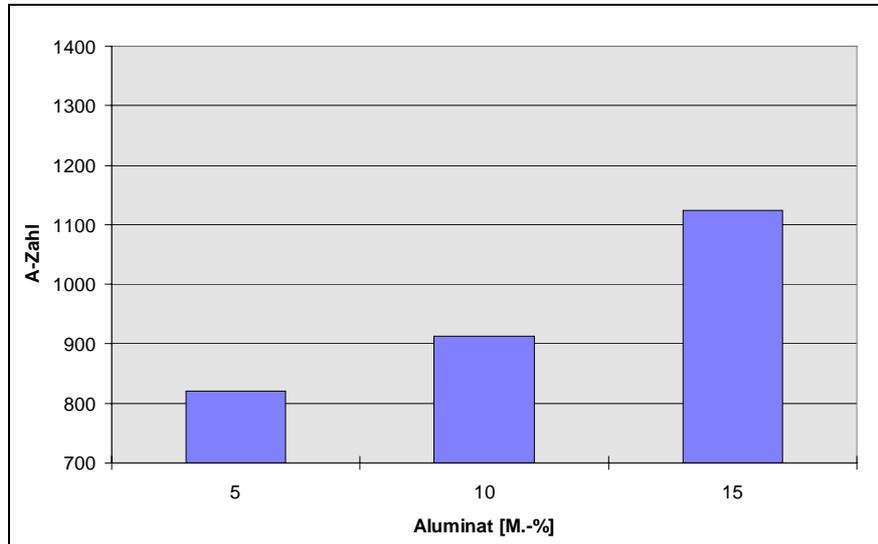


Abbildung 123: Abhängigkeit der A-Zahlen vom Aluminat-Gehalt im Laborzement bei gleichzeitig hohem K_2O -Gehalt

Die Probe mit dem niedrigsten Aluminatgehalt weist erwartungsgemäß eine sehr niedrige A-Zahl auf. Durch die zunehmenden Aluminatgehalte im Zement steigen die A-Zahlen jedoch an und erreichen schließlich ein sehr gutes Niveau. Daraus kann geschlossen werden, daß hohe Aluminatgehalte im Zement die negativen Auswirkungen des Kaliums kompensieren können.

6.4.2 E-Zahlen

Auch die E-Zahlen wurden durch die steigende Aluminatkonzentration im Zement positiv beeinflusst, wie **Abbildung 124** beweist.

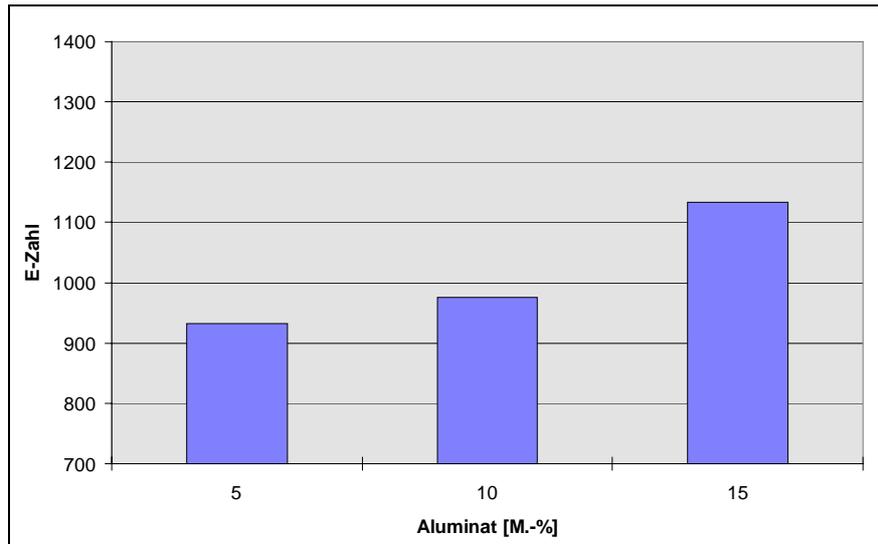


Abbildung 124: Abhängigkeit der E-Zahlen vom Aluminat-Gehalt im Laborzement bei gleichzeitig hohem K_2O -Gehalt

6.4.3 Schwindwerte

Die Schwindung ist stets ein empfindlicher Indikator für den Einfluß des Kaliumoxids. Dies trifft auch für die vorliegenden Untersuchungen zu, wie **Abbildung 125** belegt.

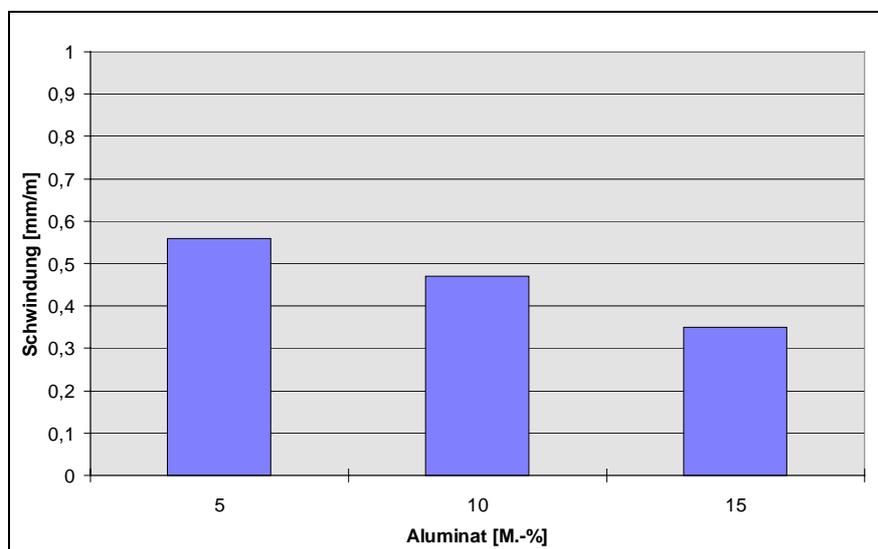


Abbildung 125: Abhängigkeit der Schwindung vom Aluminat-Gehalt im Laborzement bei gleichzeitig hohem Kaliumoxidgehalt

Die Schwindung nimmt mit steigendem Aluminatgehalt im Zement kontinuierlich ab und erreicht schließlich mit 0.35 mm/m einen für den hohen Kaliumoxidgehalt ausgezeichneten Wert.

6.4.4 Mikroporositäten

Bei der Mikroporosität ergab sich ein vertrautes Bild: Die Gelporengehalte stiegen mit der Verbesserung der technologischen Eigenschaften parallel zum Anstieg des Aluminatgehaltes. Gleichzeitig nahmen die Kapillarporengehalte ab, während die Luftporengehalte nur geringfügig variierten.

Sehr gut erkennbar wird der Einfluß steigender Aluminatgehalte bei gleichzeitig hohem Kaliumoxidgehalt bei Betrachtung der mittleren Porenradien, was in **Abbildung 126** zu sehen ist.

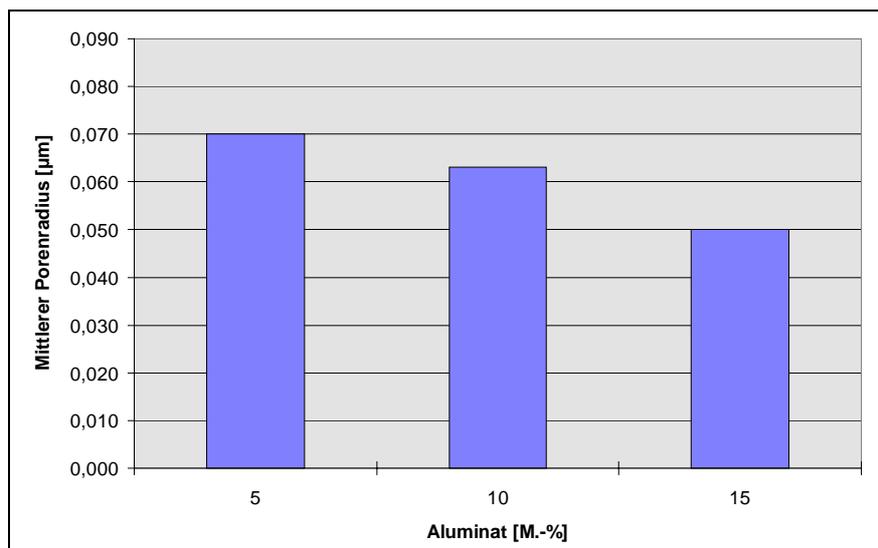


Abbildung 126: Abhängigkeit der mittleren Porenradien vom Aluminat-Gehalt bei gleichzeitig hohem K_2O -Gehalt

Die mittleren Porenradien nehmen mit steigenden Aluminatgehalten ab. Dies konnte in den zuvor durchgeführten Untersuchungen bereits bei abnehmendem Kaliumoxidgehalt beobachtet werden. Es ist ein weiteres Indiz für die positiven Auswirkungen des Aluminiums.

6.4.5 Röntgenographische Phasenanalyse

Auch die Phasenausbildung wird durch die Gegenwart von viel Aluminat im Zement günstig beeinflusst. **Abbildung 127** zeigt die Ergebnisse der röntgenographischen Phasenanalyse.

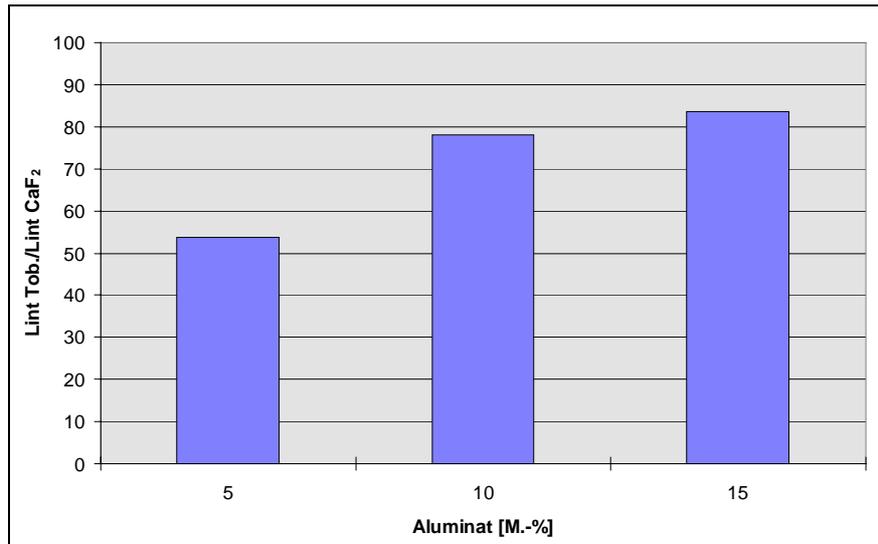


Abbildung 127: Abhängigkeit der integralen Röntgenintensität des 0.308 nm Reflexes vom Aluminat-Gehalt bei gleichzeitig hohem K₂O-Gehalt

Die integralen Röntgenintensitäten nehmen mit steigendem Aluminatgehalt deutlich zu, was für die verbesserte Phasenausbildung spricht.

6.4.6 Rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen

Kaliumoxid übt wie zuvor beschrieben einen negativen Einfluß auf die Ausbildung des Tobermorits aus, was sich rasterelektronenmikroskopisch sehr gut erkennen läßt. Bei den bisherigen Untersuchungen veränderten steigende Kaliumoxidgehalte die typische Ausbildung der Tobermoritkristalle stark. Bei niedrigen Kaliumoxidgehalten lagen große idiomorphe Kristalle mit scharf begrenzten Kanten in der sogenannten "Kartenhaus-Textur" vor. Durch den Einfluß des Kaliumoxids verkleinerten sich die Kristalle zunehmend, wurden nadelförmiger und es kam zur Ausbildung großflächiger Verwachsungen. Aluminiumoxid ist in der Lage, diesen Effekt zu kompensieren. Die **Abbildungen 128 bis 131** zeigen die Phasenausbildungen unterschiedlicher Proben im Vergleich. Variiert wurden sowohl die Kaliumoxidgehalte als auch der Aluminatgehalt im Zement.

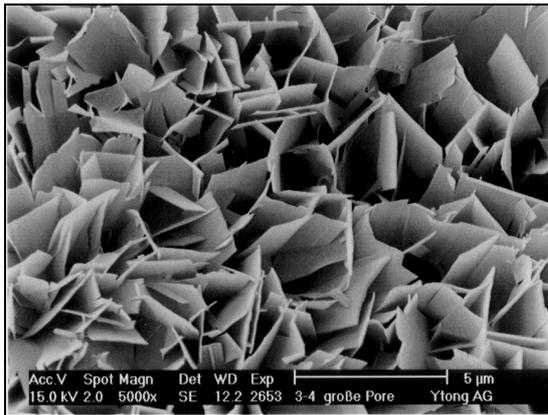


Abbildung 128: Ohne Kaliumoxidzusatz und 10 M.-% Aluminat im Zement

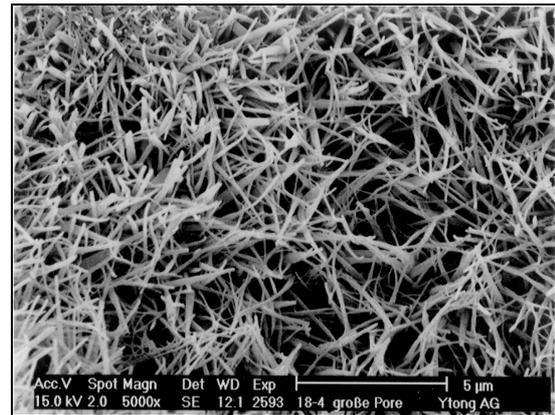


Abbildung 129: 1.5 M.-% Kaliumoxid und 5 M.-% Aluminat im Zement

Abbildung 128 zeigt einen von Kaliumoxid unbeeinflussten Tobermorit in der sogenannten "Kartenhaus-Textur". Ein Einbau von Aluminium ist wahrscheinlich, da in diesem Fall 10 M.-% Aluminat im Zement vorhanden waren. Diese Probe zeigt den Idealfall der Tobermoritausbildung. Die technologischen Eigenschaften waren dementsprechend sehr gut.

Abbildung 129 zeigt ein Beispiel für die starke Auswirkung hoher Kaliumoxidkonzentrationen bei gleichzeitig niedrigen Aluminatgehalten im Zement. Der Tobermorit ist sehr schlecht ausgebildet, die technologischen Eigenschaften sind ungünstig.

Wird nun der Aluminatgehalt im Zement gesteigert, so verbessert sich die Phasenausbildung deutlich, was in den **Abbildung 130** und **131** zu sehen ist. Die Tobermoritkristalle gewinnen an Größe und die "Kartenhaus-Textur" stellt sich wieder ein. Vor allem ist dies ein starkes Indiz für die positiven Auswirkungen des Aluminiums bei der Porenbetonherstellung. Es ist offensichtlich so, daß große Mengen von Kaliumoxid durch die Gegenwart von Aluminiumoxid zumindest teilweise kompensiert werden können.

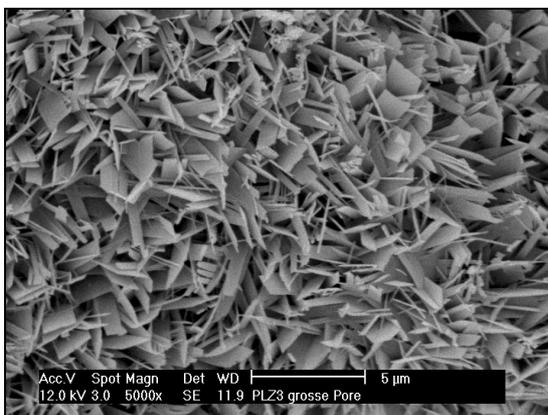


Abbildung 130: 1.5 M.% Kaliumoxid und 10 M.-% Aluminat im Zement

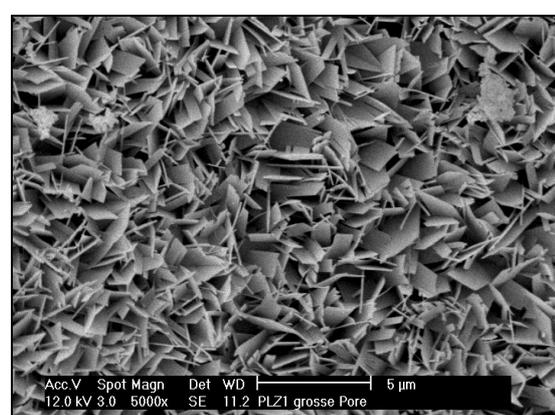


Abbildung 131: 1.5 M.% Kaliumoxid und 15 M.-% Aluminat im Zement

6.4.7 Einbau von Kalium und Aluminium in den Tobermorit

Da sich sowohl Kaliumoxid als auch Aluminiumoxid auf die Eigenschaften des Porenbetons auswirken, liegt die Vermutung nahe, daß ein Einbau in das Kristallgitter des Tobermorits stattfindet. Dabei könnte Silizium durch Kalium bzw. Aluminium substituiert werden. Um dies zu klären, wurden Untersuchungen der K/Si- und Al/Si-Verhältnisse im Tobermorit mittels einer Mikrosonde durchgeführt.

Abbildung 132 zeigt die gefundenen K/Si-Verhältnisse bei steigenden Kaliumoxidgehalten im Zement.

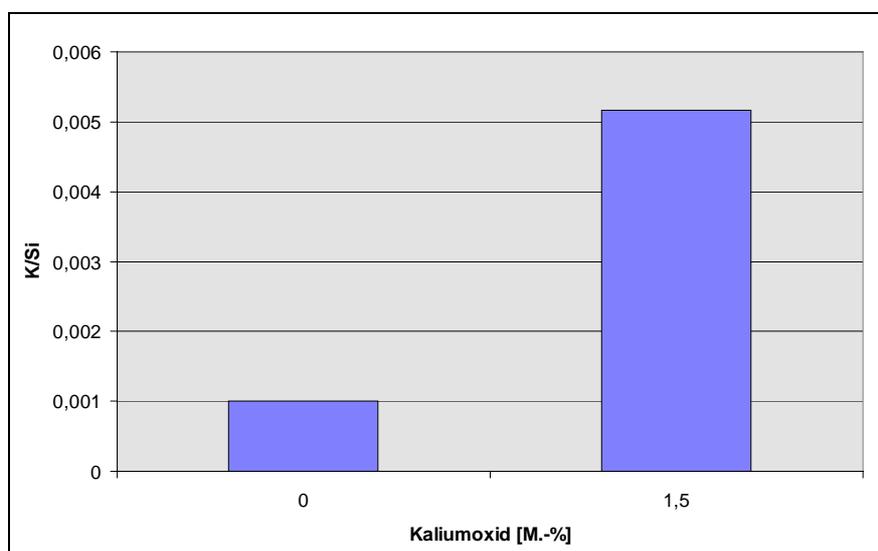


Abbildung 132: Abhängigkeit des K/Si-Verhältnisses im Tobermorit vom Kaliumoxidgehalt im Zement

Leider lagen für diese Untersuchungen keine weiteren Datenpunkte vor, aber es wird auch so erkennbar, daß Kalium in den Tobermorit eingebaut wird und dies um so stärker, je mehr Kaliumoxid durch den Zement eingebracht wird.

Für den Aluminiumeinbau lagen insgesamt drei Datenpunkte vor, die in **Abbildung 133** graphisch dargestellt sind.

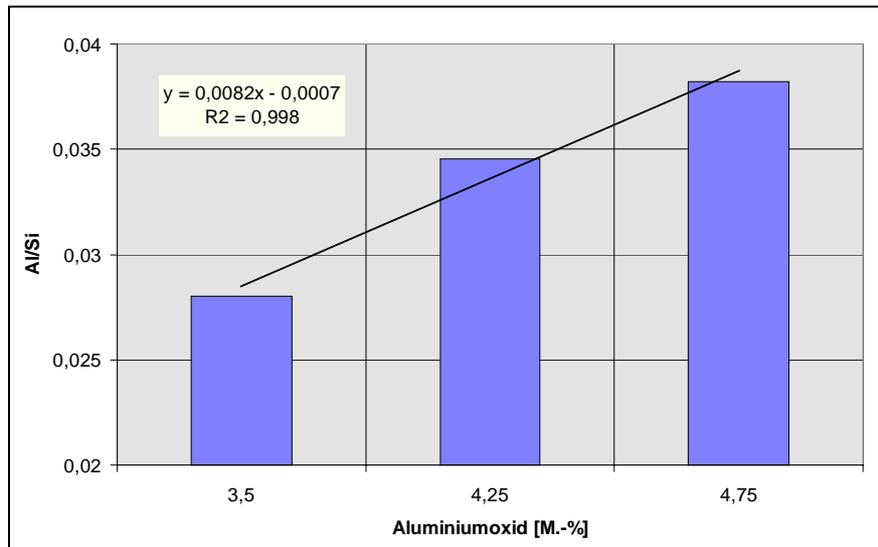


Abbildung 133: Abhängigkeit des Al/Si-Verhältnisses im Tobermorit vom Al_2O_3 -Gehalt im Zement

In diesem Fall steigen die Al/Si-Verhältnisse mit zunehmenden Al_2O_3 -Gehalten linear an. Bemerkenswert ist weiterhin, daß das Verhältnis Al/Si etwa 10mal so hoch ist, wie das Verhältnis Al/K. Es wird also erheblich mehr Aluminium in den Tobermorit eingebaut als Kalium.

6.5 Untersuchungen mit Spezialzementen

6.5.1 Untersuchungen mit "glasigen Zusätzen"

Zur "Pufferung" von Alkalien wurden Versuche unternommen, diese durch glasige Zusatzstoffe zu binden. Als geeignete Komponenten wurden Hüttensand und Quarzglasmehl in einer Feinheit von jeweils $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$ ausgewählt. Die Zusatzstoffe wurden zu je 35 M.-% dem Zement LZ17 zugemischt. Die erhaltenen Spezialzemente wurden mit den Probenbezeichnungen LZ17H und LZ17G versehen. Für die Herstellung des Porenbetons wurden die in **Tabelle 52** aufgelisteten beiden Rezepturen verwendet.

Tabelle 52: Rezepturen für die Versuchsgießungen mit glasigen Zusatzstoffen

| Rohstoff | Probe 17H | Probe 17G |
|---|----------------------------|--------------------------------|
| Quarzmehl SF 300 | 67 M.-% | 67 M.-% |
| Branntkalk | 15 M.-% | 15 M.-% |
| Portlandzement LZ17 (mit 35 M.-% Zusatzstoff) | 15 M.-% (incl. Hüttensand) | 15 M.-% (incl. Quarzglas-mehl) |
| Anhydrit | 3 M.-% | 3 M.-% |
| Aluminiumpulver | 0.1 M.-% | 0.1 M.-% |

Der Hüttensand wurde von der Firma Readymix zur Verfügung gestellt. Das Quarzglas-mehl wurde durch Aufmahlen von Quarzglasbruch der Fa. Heraeus in einer Laborkugelmühle hergestellt. Dabei wurde eine spezifische Oberfläche von 3200 cm²/g eingestellt, was der Oberfläche des Sandmehles 1 entspricht.

6.5.1.1 Porenbetonroh-dichten

Es zeigte sich, daß die Rohdichten nur gering variieren. Die Werte lagen zwischen 0.42 g/cm³ und 0.45 g/cm³.

6.5.1.2 A-Zahlen

Eine wichtige Größe zur Beurteilung des Alkalieinflusses sind die A-Zahlen, welche in **Abbildung 134** graphisch dargestellt sind.

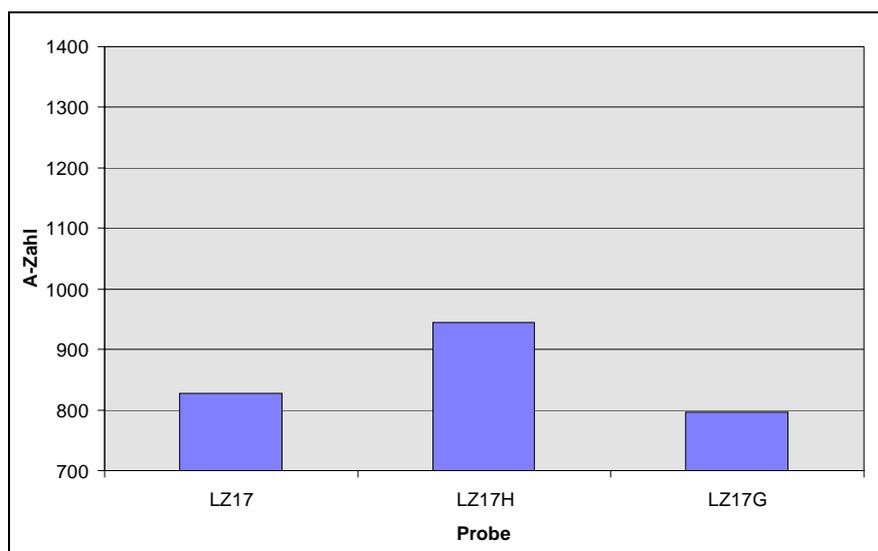


Abbildung 134: Änderung der A-Zahlen in Abhängigkeit von glasigen Zusätzen

Aus dem Diagramm geht hervor, daß ein Zusatz von 35 M.-% Hüttensand zum Zement gegenüber der Nullmischung zu einer leichten Verbesserung der A-Zahl um 118 Punkte führt. Kaum eine Veränderung oder sogar eine geringfügige Verschlechterung zeigt hingegen der Zusatz von Quarzglasmehl.

6.5.1.3 E-Zahlen

In **Abbildung 135** sind die E-Zahlen der untersuchten Porenbetone mit glasigen Zusätzen graphisch dargestellt.

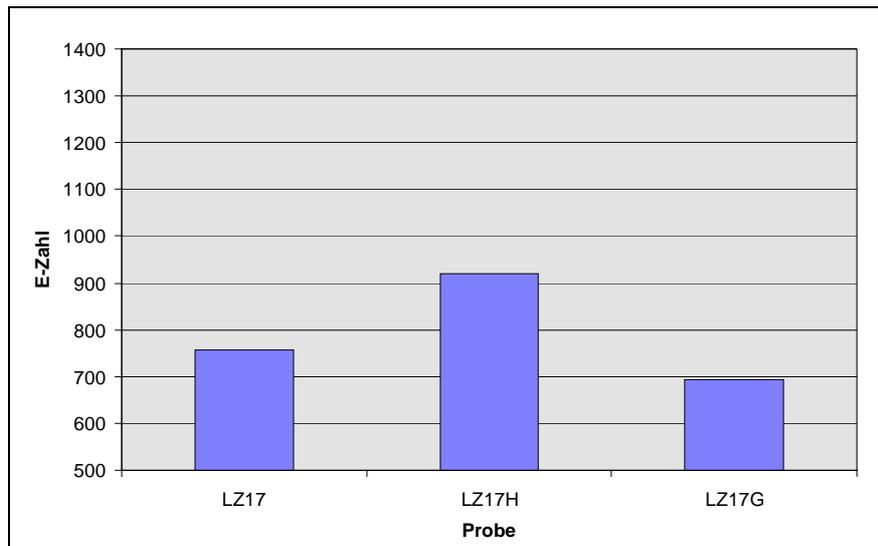


Abbildung 135: Änderung der E-Zahlen in Abhängigkeit von glasigen Zusätzen im Zement

Es zeigt sich die gleiche Tendenz, wie bei den A-Zahlen. Ein Zusatz von 35 M.-% Hüttensand zum Zement führt zu einer Steigerung der E-Zahl, die gleiche Menge Quarzglasmehl hingegen zu einer Senkung.

6.5.1.4 Schwindwerte

Der Einfluß glasiger Zusätze auf die Schwindung kann **Abbildung 136** entnommen werden.

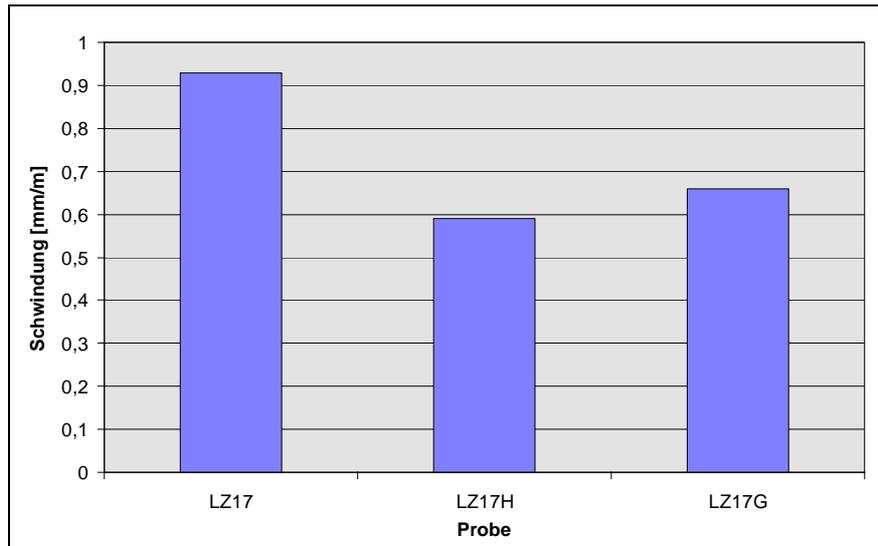


Abbildung 136: Abhängigkeit der Schwindung von glasigen Zusätzen

Es zeigt sich, daß sowohl Hüttensand, als auch Quarzglasmehl die Schwindung bei den Proben mit Kaliumoxidzusatz deutlich erniedrigen, wobei Hüttensand die effektivere Komponente ist.

6.5.1.5 Mikroporositäten

Die Gesamtporositäten variierten erwartungsgemäß nur geringfügig. Sie lagen zwischen 61.6 Vol.-% und 62.2 Vol.-%.

Abbildung 137 zeigt die Gelporengehalte der untersuchten Proben.

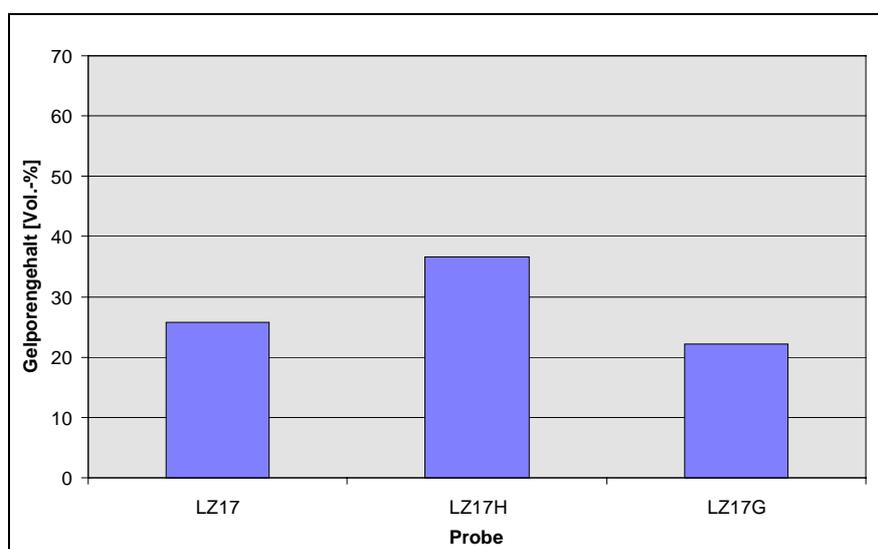


Abbildung 137: Abhängigkeit der Gelporengehalte von glasigen Zusätzen

Hier ist erkennbar, daß der Zusatz von Hüttensand die Gelporengehalte leicht erhöht, während Quarzglasmehl kaum Auswirkungen zeigt. Welche Auswirkungen dies auf die Kapillarporengehalte zeigt kann **Abbildung 138** entnommen werden.

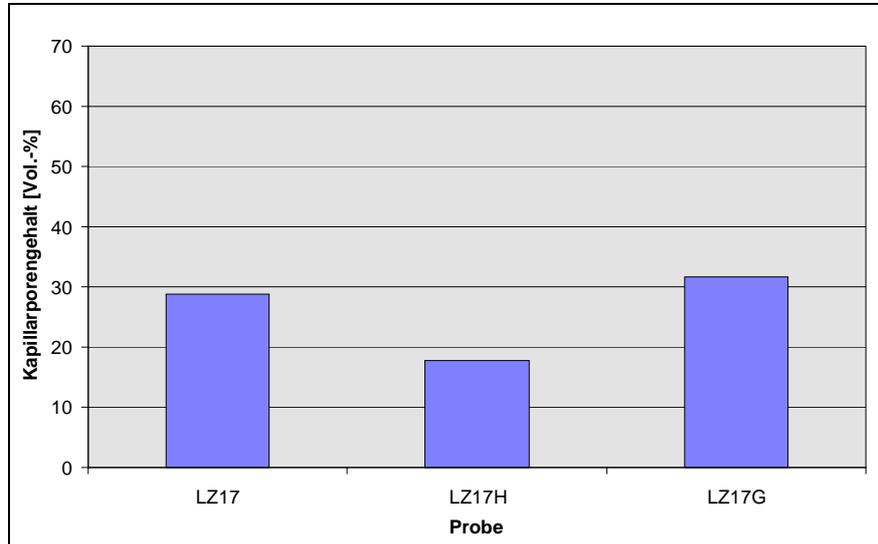


Abbildung 138: Abhängigkeit der Kapillarporengehalte von glasigen Zusätzen

Korrespondierend mit den Gelporengehalten bewirkt der Zusatz von Hüttensand eine Erniedrigung des Kapillarporenanteiles. Die Änderungen des Luftporengehaltes wurde in **Abbildung 139** dokumentiert.

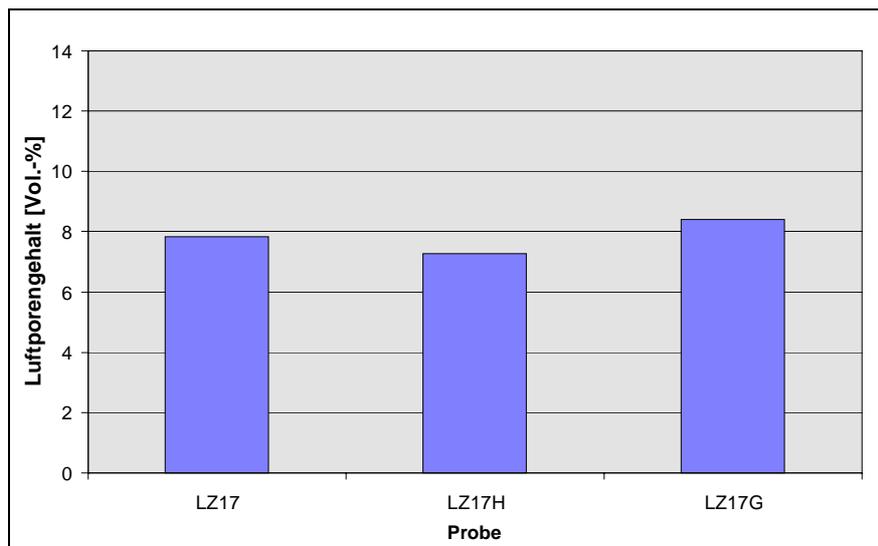


Abbildung 139 Abhängigkeit der Luftporengehalte von glasigen Zusätzen

Die glasigen Zusätze zeigen keine bemerkenswerten Auswirkungen auf den Luftporengehalt. **Abbildung 140** zeigt die Abhängigkeit der mittleren Porenradien von glasigen Zusätzen.

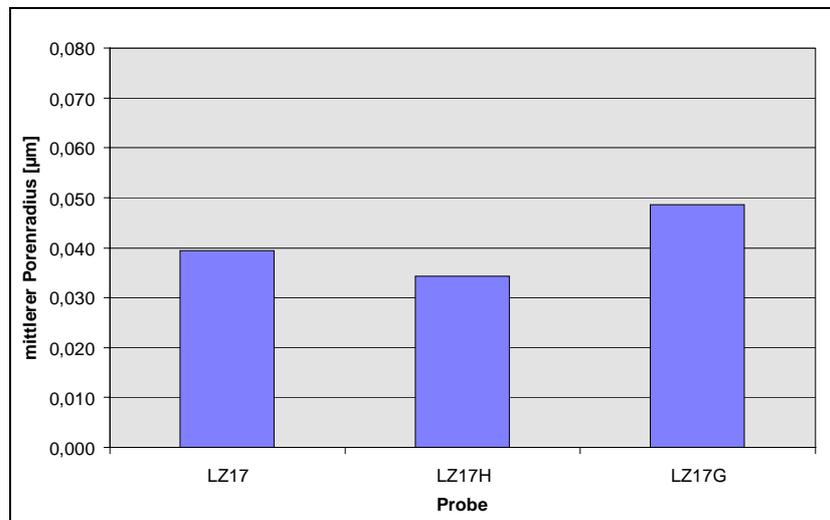


Abbildung 140: Abhängigkeit der mittleren Porenradien von glasigen Zusätzen

Während zwischen der Nullprobe und der Probe mit Hüttensand eine nur sehr geringe Abnahme zu beobachten ist, zeigt sich bei der Zugabe von Quarzglasmehl eine leichte Vergrößerung der mittleren Radien.

6.5.1.6 Röntgenographische Phasenanalyse

Die Ergebnisse der röntgenographischen Phasenanalyse sind in **Abbildung 141** graphisch dargestellt.

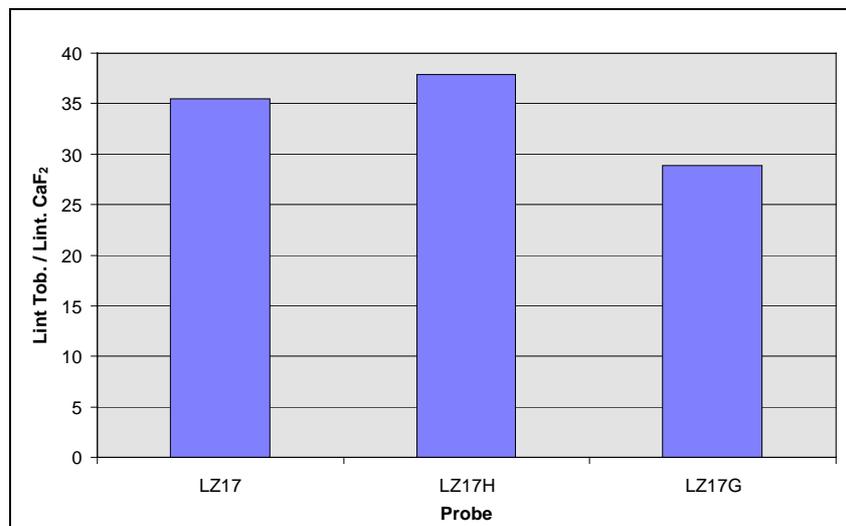


Abbildung 141: Abhängigkeit der integralen Röntgenintensitäten des 0.308 nm Reflexes von glasigen Zusätzen

Im Vergleich zur Nullprobe zeigt nur die Probe mit Quarzglasmehlzusatz eine leicht erniedrigte Röntgenintensität des 0.308 nm Reflexes.

6.5.1.7 Rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen

Abbildung 142 zeigt eine Aufnahme der Probe LZ17H und **Abbildung 143** eine von Probe LZ17G.

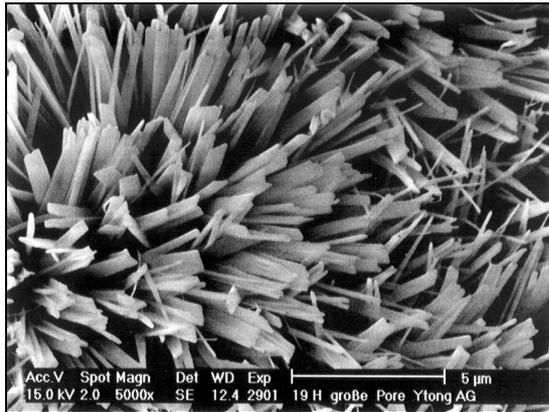


Abbildung 142: Aufnahme in einer „großen Pore“ der Probe LZ17H

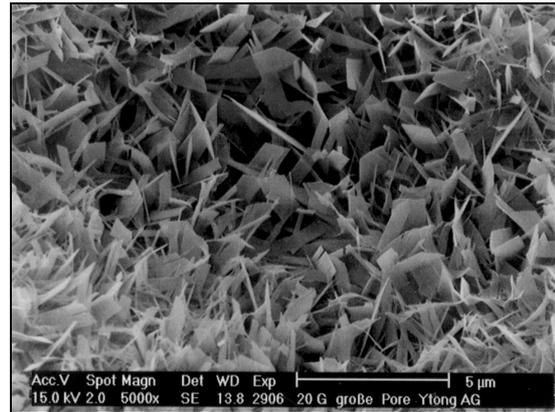


Abbildung 143: Aufnahme in einer „großen Pore“ der Probe LZ17G.

In **Abbildung 142** ist sowohl gut ausgebildeter, als auch schlecht ausgebildeter Tobermorit zu erkennen. Insgesamt machte die Probe einen sehr inhomogenen Eindruck bezüglich der Phasenausbildung.

Einen anderen Eindruck macht Probe LZ17H (**Abbildung 143**). Zu sehen ist der stengelig ausgebildete Tobermorit, der allerdings im Gegensatz zu den Proben ohne Hüttensandzusatz weniger zerfasert wirkt.

6.5.2 Untersuchungen mit Kalksteinmehl und Kalkmergel

Laut DIN 1164 dürfen Zemente bis zu 5 M.-% Nebenbestandteile enthalten. Dabei kann es sich um Füller oder ein oder mehrere Hauptbestandteile handeln, soweit sie nicht bereits Hauptbestandteile des Normzementes sind. Häufig verwendete Nebenbestandteile sind u.a. Kalksteinmehl und Kalkmergel. Im genormten Portlandkalksteinzement (CEM II/A-L) dürfen sogar 6 bis 20 M.-% Kalksteinmehl enthalten sein.

Im Rahmen dieser Arbeit stellte sich die Frage, ob diese Nebenbestandteile einen Einfluß auf die Porenbetoneigenschaften ausüben können. Besonders im Fall des Kalkmergels lag diese Vermutung nahe, da er Tonminerale in das System einträgt. Daher wurden Laborzemente aus Betriebsklinkern mit zwei unterschiedlichen Kaliumoxidgehalten (0,39 und 0,86 M.-%) hergestellt, denen 5 und 10 M.-% Kalkstein bzw. Kalkmergel zugemahlen wurde. Als spezifische Oberfläche wurde in allen Fällen $3000 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$ nach Blaine eingestellt, der Sulfatträgergehalt betrug wie in den zuvor durchgeführten Untersuchungen 3 M.-% Gesamt- SO_3 .

6.5.2.1 A-Zahlen

Die Untersuchungen zeigten, daß sich der Kalksteinzusatz negativ auf die technologischen Eigenschaften des Porenbetons auswirkt. Die A-Zahlen sinken um bis zu 150 Punkte, was in **Abbildung 144** zu sehen ist.

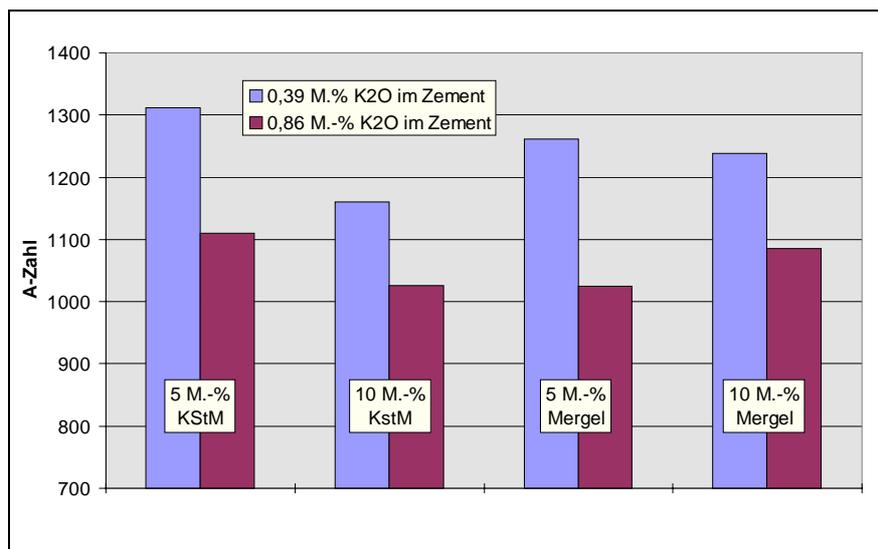


Abbildung 144: Abhängigkeit der A-Zahlen vom Kalkstein- bzw. Kalkmergelzusatz im Zement

Das Absinken der A-Zahlen durch den Kalksteinzusatz ist wahrscheinlich auf das niedrigere CaO-Angebot zurückführbar. Immerhin werde 10 M.-% des Zementes durch das inaktive CaCO_3 ersetzt. Ein unmittelbarer Einfluß des Kalksteinmehls ist aufgrund der vorliegenden Untersuchungen nicht auszuschließen, jedoch eher unwahrscheinlich.

Der Zusatz von Kalkmergel führt zu keinen nennenswerten Veränderungen der A-Zahlen. In diesem Fall kompensiert möglicherweise das erhöhte Aluminiumangebot die niedrigeren CaO-Gehalte.

6.5.2.2 E-Zahlen

Die E-Zahlen zeigten ein zu den A-Zahlen analoges Verhalten. Auf eine detaillierte Darstellung der Werte kann daher verzichtet werden.

6.4.2.3 Schwindwerte

Bei der Betrachtung der Schwindwerte ist vor allem die Probenserie mit einem Kaliumoxidgehalt von 0,86 M.-% im Zement von Interesse. Hier zeigt sich, daß sowohl der Zusatz von Kalksteinmehl als auch von Kalkmergel zu einem verringerten Schwinden führt, was aus **Abbildung 145** ersichtlich wird.

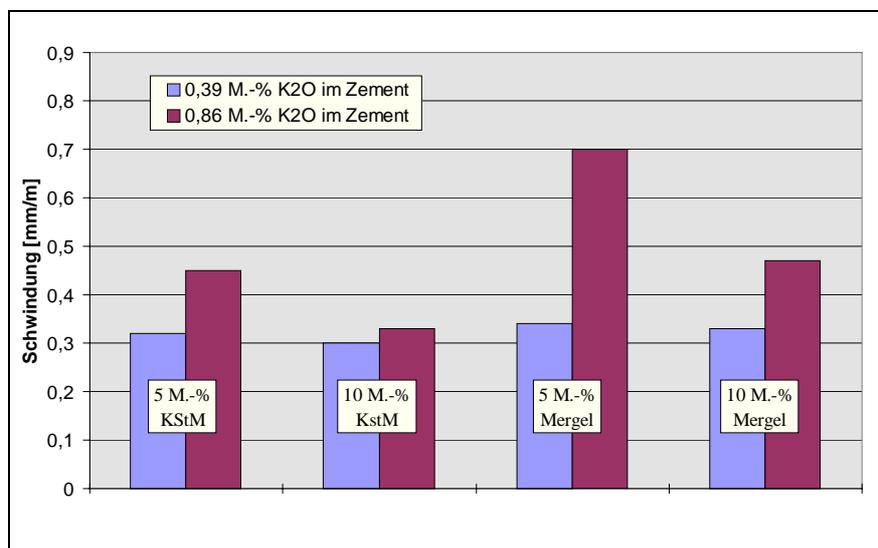


Abbildung 145: Abhängigkeit der Schwindwerte vom Kalkstein- bzw. Kalkmergelzusatz im Zement

Im Falle des Kalksteinmehlzusatzes sinkt die Schwindung nur wenig (0,45 mm/m auf 0,33 mm/m). Dies ist sicherlich auf den niedrigeren K₂O-Gehalt der Probe zurückführbar, denn es wurden ja 10 M.-% des Zementklinkers durch Kalksteinmehl ersetzt, wodurch auch der K₂O-Gehalt rechnerisch von 0,86 M.-% auf 0,76 M.-% sank.

Bei dem Zusatz von Kalkmergel läßt sich dies nicht mehr alleine durch die Substitution erklären. Hier sinkt die Schwindung immerhin von 0,7 mm/m auf 0,47 mm/m. Das ist ein weiterer Hinweis auf die positive Auswirkung aluminiumhaltiger Verbindungen auf die Schwindung.

6.5.2.4 Mikroporositäten

Für die Betrachtung der Mikroporosität sind an dieser Stelle vor allem die mittleren Porenradien von Interesse, zu sehen in **Abbildung 146**.

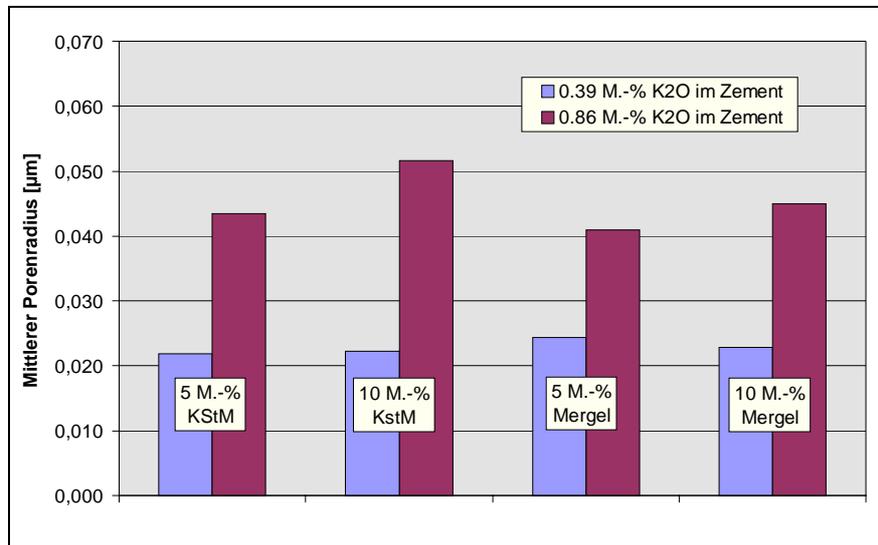


Abbildung 146: Abhängigkeit der mittleren Porenradien vom Kalkstein- bzw. Kalkmergelzusatz im Zement

Augenfällig wird, daß in diesem Fall die Unterschiede zwischen den Zementen das Gesamtbild dominieren. Die Zusätze von Kalksteinmehl bzw. Kalkmergel zeigen nur vergleichsweise geringe Auswirkungen.

6.5.2.5 Röntgenographische Phasenanalyse

Abbildung 147 zeigt die integralen Röntgenintensitäten des 0.308 nm Reflexes des Tobermorits.

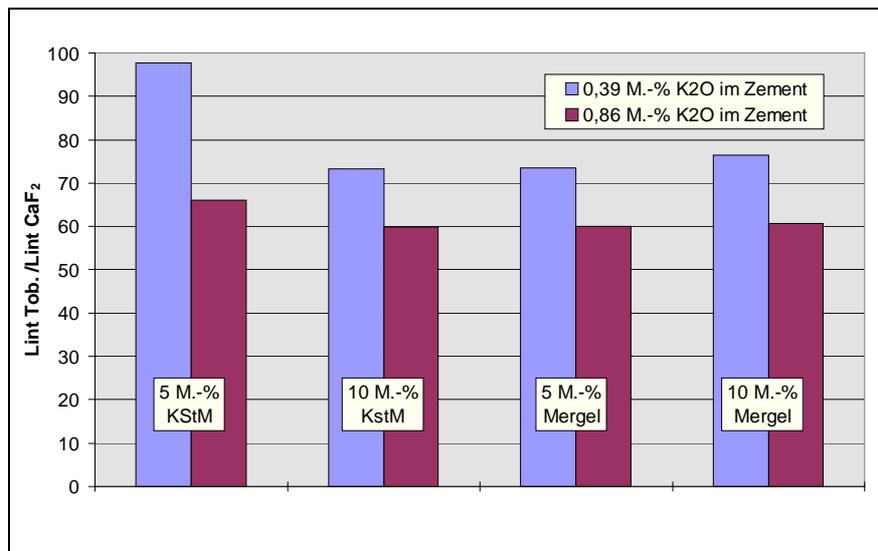


Abbildung 147: Integrale Röntgenintensitäten des 0.308 nm Reflexes des Tobermorits der Proben mit Kalkstein- bzw. Kalkmergelzusatz im Zement

Auffällig ist hier, daß die integralen Röntgenintensitäten der Proben mit 5 M.-% Kalksteinmehl im Zement höher sind als die der anderen Proben.

6.5.3 Untersuchungen mit Tonerdezement

Die bis zu diesem Punkt durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, daß sich Aluminiumoxid positiv auf die Eigenschaften des Porenbetons auswirkt (**vergleiche Kapitel 7.5**). Tonerdezemente bestehen im Gegensatz zu Portlandzementen im wesentlichen aus Calciumaluminaten. Sie können daher als Aluminiumoxidquelle dienen.

Bei der Hydratation von Tonerdezementen werden rasch Calciumaluminathydrate gebildet und gleichzeitig geht Aluminiumhydroxid in Lösung. Tonerdezemente liefern also schon beim Vergießen rasch große Menge an Aluminiumhydroxid, die dem anschließenden Bildungsprozeß des Tobermorits zur Verfügung stehen.

Weiterhin hydratisieren Tonerdezemente unter hoher Wärmeentwicklung, was den Ansteifungsprozeß begünstigen sollte. Allerdings lassen sich Mischungen aus Portlandzementen und Tonerdezementen (bekannt auch als "Schnellzemente") aufgrund ihrer hohen Hydratationsgeschwindigkeit schwieriger kontrollieren, was bei der Porenbetonproduktion in niedrigeren Treibhöhen resultieren könnte. Tatsächlich wurde dies bei den Versuchen beobachtet. Die Gießungen erstarrten rasch unter hoher Wärmeentwicklung.

Tonerdezemente sind in unterschiedlichen Qualitäten erhältlich. Bekannt sind z.B. die Produkte der Fa. Lafarge, wie z.B. der Fondue Tonerdezement. Sein hoher Eisengehalt äußert sich in der dunklen Farbe. Im Vergleich zu den Zementen der "Secar-Serie" enthält Fondue-Tonerdezement weniger Aluminiumoxid. Die Secar-Tonerdezemente werden nach ihrem Aluminiumoxidgehalt klassifiziert. So enthält Secar 71 mit 71 M.% mehr Aluminiumoxid als der Secar 51, welcher "nur" 51 M.% Aluminiumoxid aufweist.

Als geeigneter Tonerdezement für die vorliegenden Untersuchungen wurde mit Secar 51 ein Zement aus dem Mittelfeld des Aluminiumgehaltes ausgewählt. In den Gießungen wurden 3 M.% des Portlandzementes durch Tonerdezement ersetzt. Ansonsten entsprachen die Rezepturen den unter **Kapitel 5.3.1.3** beschriebenen. **Tabelle 53** zeigt die Zusammensetzung der Rezeptur.

Tabelle 53: Rezeptur für die Versuchsgießungen mit Tonerdezement

| Rohstoff | Probe 17H |
|--------------------------|-----------|
| Quarzmehl (Dorsilit) | 67 M.-% |
| Branntkalk | 15 M.-% |
| Portlandzement | 12 M.-% |
| Tonerdezement (Secar 51) | 3 M.-% |
| Anhydrit | 3 M.-% |
| Aluminiumpulver | 0.1 M.-% |

6.5.3.1 Porenbetonrohrichten

Die Porenbetonrohrichte war mit 0.51 g/cm^3 erwartungsgemäß hoch. Dies ist wie bereits erwähnt auf das rasche Ansteifen der Mischung zurückführbar. Damit einher ging eine niedrigere Treibhöhe als bei den Versuchsgießungen ohne Tonerdezement. Die vorliegende Mischung ist aufgrund des hohen Tonerdezementgehaltes nicht ohne weiteres in der Praxis einsetzbar. In eventuell folgenden Versuchen sollte der Tonerdezementgehalt daher gesenkt werden.

6.5.3.2 A-Zahlen

Die A-Zahlen sanken von 1043 Punkten auf 769 Punkten. Dies ist nach Meinung des Verfassers im wesentlichen auf das rasche Ansteifen der Versuchsgießung zurückführbar, wodurch sich verstärkt sogenannte "Gärrisse" bildeten. Möglicherweise spielt jedoch auch die Phasenausbildung eine Rolle (siehe **Kapitel 6.5.3.6**).

6.5.3.3 E-Zahlen

Korrespondierend mit den A-Zahlen sanken auch die E-Zahlen, in diesem Fall von 1110 Punkten 868 Punkten.

6.5.3.4 Schwindenwerte

Eine sehr positive Auswirkung zeigte der Tonerdezementzusatz auf die Schwindung. Sie sank von 0.35 mm/m auf nahezu Null. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf die positive Auswirkung des Aluminiumoxids vor allem auf die Schwindung.

6.5.3.5 Mikroporositäten

Bei der Mikroporosität war vor allem ein Ansteigen des mittleren Porenradius mit dem Zusatz von Tonerdezement zu beobachten. Dies führt – wie schon häufiger beobachtet – zu einer Verschlechterung der Druckfestigkeit.

6.5.3.6 Röntgenographische Phasenanalyse

Die Auswirkungen des Tonerdezementes zeigte sich vor allem in der röntgenographischen Phasenanalyse. So betrug die durch den inneren Standard korrigierte integrale Röntgenintensität des 0.308 nm Reflexes des Tobermorits mit 90.5 mehr als das Doppelte des Wertes der Probe ohne Tonerdezementzusatz (40.2). Im Röntgendiffraktogramm waren die Reflexe des Tobermorits ausgesprochen intensivitätsstark und wiesen eine niedrige Halbwertsbreite auf. Außerdem konnte die von ZÜRN (1997A) beobachtete Verschiebung des Basalreflexes zu höheren d-Werten (in diesem Fall 1.147 nm) beobachtet werden.

6.5.3.7 Rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen

Der Zusatz des Tonerdezementes äußerte sich in einer erheblichen Veränderung des mikroskopischen Gefüges. Während der Tobermorit bei der Probe ohne Tonerdezementzusatz aufgrund des Kaliumoxideinflusses schlecht ausgebildet war, wies die Probe mit Tonerdezement eine sehr gute "Kartenhaus-Textur" auf. Zudem waren die Kristalle ausgesprochen groß.

Abbildung 148 zeigt eine Aufnahme der Probe ohne Tonerdezementzusatz und **Abbildung 149** eine Aufnahme der Probe mit Tonerdezementzusatz.

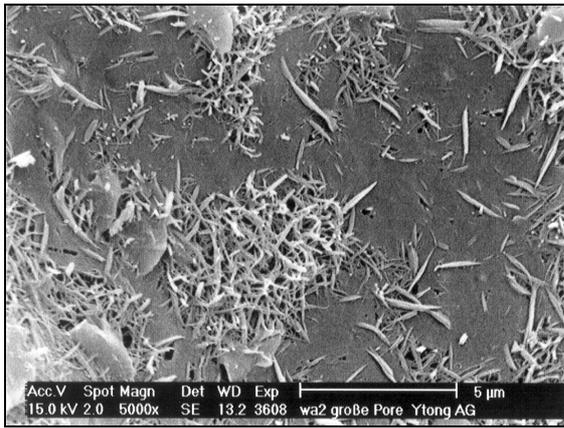


Abbildung 148: Aufnahme in einer „großen Pore“ der Probe ohne Tonerdezementzusatz.

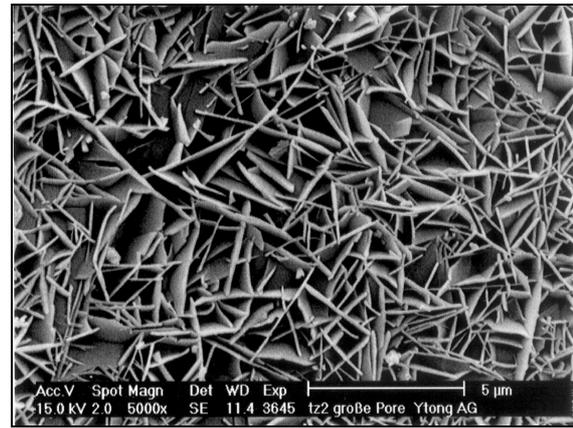


Abbildung 149: Aufnahme in einer „großen Pore“ der Probe mit Tonerdezementzusatz.

Die Unterschiede in der Phasenausbildung sind deutlich erkennbar. Damit einher gehen Änderungen der technologischen Eigenschaften. Die Probe mit Tonerdezementzusatz weist infolge der besseren Phasenausbildung eine niedrigere Schwindung auf. Die Druckfestigkeit und dyn. E-Modul sind jedoch niedriger.

Unter Berücksichtigung der während dieser Arbeit gemachten Beobachtungen kann gesagt werden, daß eine bessere Phasenausbildung stets von einer geringeren Schwindung begleitet wird. Die Druckfestigkeiten und der dyn. E-Modul steigen offensichtlich nur bis zu einer gewissen Grenze. Dies bedeutet, daß sowohl ein sehr gut ausgebildeter 1.13 nm Tobermorit als auch eine schlechte Phasenausbildung nicht günstig für Druckfestigkeit und dyn. E-Modul sind. In diesem Fall liegt das Optimum wohl dazwischen. Dies würde das von BOZENOV ET AL. (1960) geforderte ausgewogene Verhältnis von gut kristallisiertem 1.13 nm Tobermorit zu C-S-H (I) zum Erzielen hoher Festigkeiten unterstützen. Eine Allgemeingültigkeit dieser Aussage kann aus den vorliegenden Untersuchungen jedoch nicht abgeleitet werden.

6.5 Untersuchungen mit unterschiedlichen Sandfeinheiten

Für die Untersuchungen wurde ein reiner Quarzsand (Marke: Dorsilit) auf zwei unterschiedliche Feinheiten gemahlen und in Versuchsgießungen mit drei Laborzementen aus Laborkliniken kombiniert, so daß sich insgesamt sechs verschiedene Proben ergaben. Die Analysen und Feinheiten finden sich in **Kapitel 4.3.1.2**.

Die verwendeten Rezepturen sind in **Tabelle 54** festgehalten.

Tabelle54: Rezepturen für die Versuchsgießungen mit verschiedenen Sandfeinheiten

| Rohstoff | Probe LZ3S1 | Probe LZ3S2 | Probe LZ16S1 | Probe LZ16S2 | Probe LZ17S1 | Probe LZ17S2 |
|-----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Quarzmehl | 67 M.-% S1 | 67 M.-% S2 | 67 M.-% S1 | 67 M.-% S2 | 67 M.-% S1 | 67 M.-% S2 |
| Branntkalk | 15 M.-% | 15 M.-% | 15 M.-% | 15 M.-% | 15 M.-% | 15 M.-% |
| Zement | 15 M.-% LZ3 | 15 M.-% LZ3 | 15 M.-% LZ16 | 15 M.-% LZ16 | 15 M.-% LZ17 | 15 M.-% LZ17 |
| Anhydrit | 3 M.-% | 3 M.-% | 3 M.-% | 3 M.-% | 3 M.-% | 3 M.-% |
| Aluminiumpulver | 0.1 M.-% | 0.1 M.-% | 0.1 M.-% | 0.1 M.-% | 0.1 M.-% | 0.1 M.-% |

6.5.1 Porenbetonrohndichten

Die Porenbetonrohndichten lagen zwischen 0.42 und 0.45 g/cm³, in den meisten Fällen jedoch zwischen 0.42 und 0.43 g/cm³. Die höchsten Rohdichten wurden bei Verwendung des SF 300 beobachtet. Geringfügige Variationen waren aufgrund des unterschiedlichen W/M-Wertes bei den gröberen Sanden zu erwarten. Die Differenzen waren jedoch insgesamt gering und lassen keine weiteren Schlußfolgerungen auf mögliche Einflüsse der Sandfeinheit zu.

6.5.2 A-Zahlen

In **Abbildung 150** sind A-Zahlen in Abhängigkeit von den verwendeten Sandfeinheiten und den K₂O-Gehalten graphisch dargestellt.

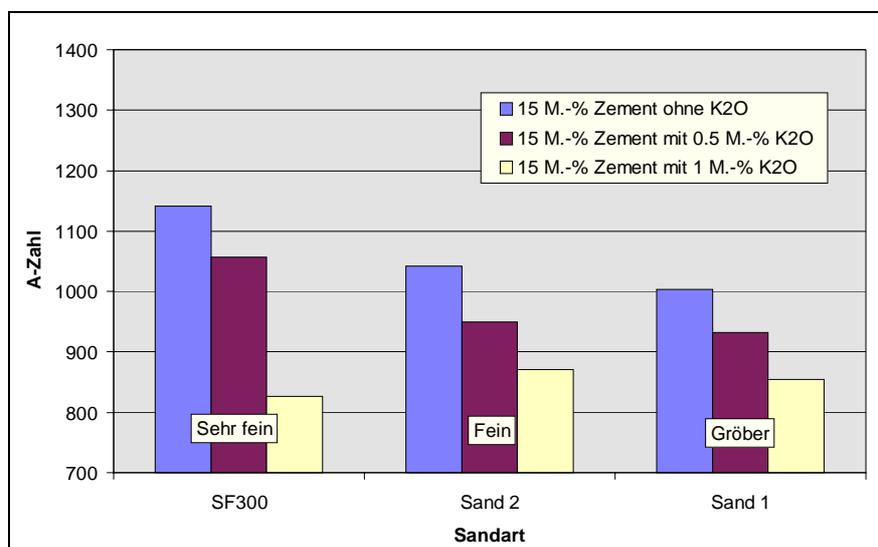


Abbildung 150: Änderung der A-Zahlen in Abhängigkeit von der Sandfeinheit

Zu erkennen ist, daß einerseits die A-Zahlen mit zunehmendem Kaliumoxidgehalt abnehmen, was bereits bekannt war. Andererseits nehmen die Druckfestigkeiten bei den Proben ohne und mit 0.5 M.-% Kaliumoxid im Zement mit zunehmender Sandfeinheit zu. Bei der Probe mit 1.0 M.-% Kaliumoxid im Zement zeigen sich keine nennenswerten Unterschiede.

6.5.3 E-Zahlen

Bei der Bestimmung der E-Zahlen zeigten sich mit den A-Zahlen vergleichbare Tendenzen. Die E-Zahlen nehmen mit steigendem Kaliumoxidgehalt ab. Bei den Sandarten S1 und S2 zeigen sich zwischen den einzelnen Proben jedoch keine großen Unterschiede, wohingegen der SF 300 bei den Proben mit 0.0 und 0.5 M.-% Kaliumoxid im Zement eine Sonderstellung einnimmt, indem er erkennbar höhere Werte liefert. Bei den Proben mit 1.0 M.-% Kaliumoxid im Zement zeigen sich hingegen keine signifikanten Unterschiede zwischen den Sandarten.

6.5.4 Schwindwerte

Die Änderung der Schwindwerte in Abhängigkeit von der Sandfeinheit sind in **Abbildung 151** graphisch dargestellt.

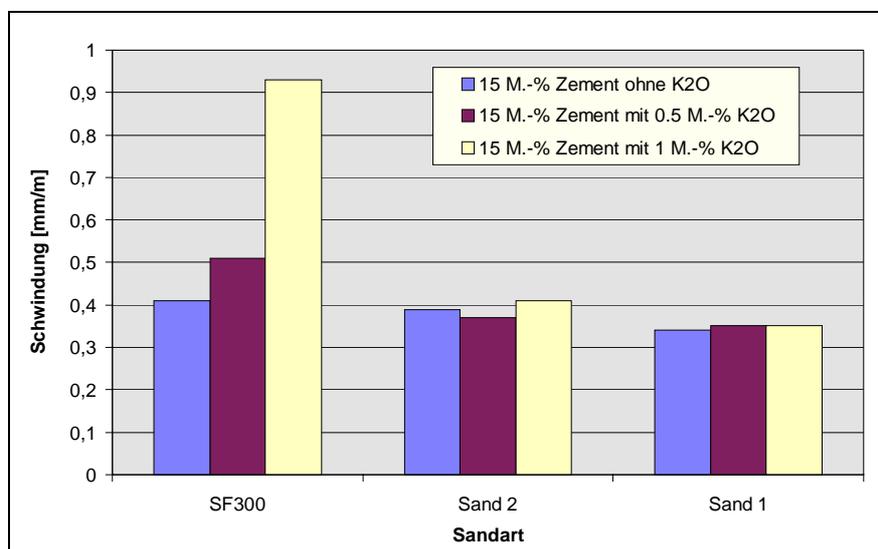


Abbildung 151: Änderung der Schwindung in Abhängigkeit von der eingesetzten Sandart

Auffällig ist vor allem, daß der Einfluß des Kaliumoxides im Falle des SF 300 deutlich größer ist, als bei den anderen Sanden. Während im ersten Fall eine klar negative Tendenz erkennbar ist, sind in den beiden anderen Fällen nur geringfügige Unterschiede vorhanden. Dies bestätigt

die bereits zuvor geäußerte Vermutung, daß feinere Quarzsande erheblich empfindlicher auf die Gegenwart von Kaliumoxid reagieren als gröbere.

6.5.5 Mikroporosität

Die Gesamtmikroporosität lag bei allen gemessenen Proben zwischen 60 und 64 Vol.-%. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Proben sind damit nur gering und deuten nicht auf einen Einfluß der Sandfeinheit hin.

Anders ist dies bei detaillierter Betrachtung der Poren nach ihren Radienverteilungen. **Abbildung 152** zeigt die Abhängigkeit des Gelporenanteils von der Sandfeinheit.

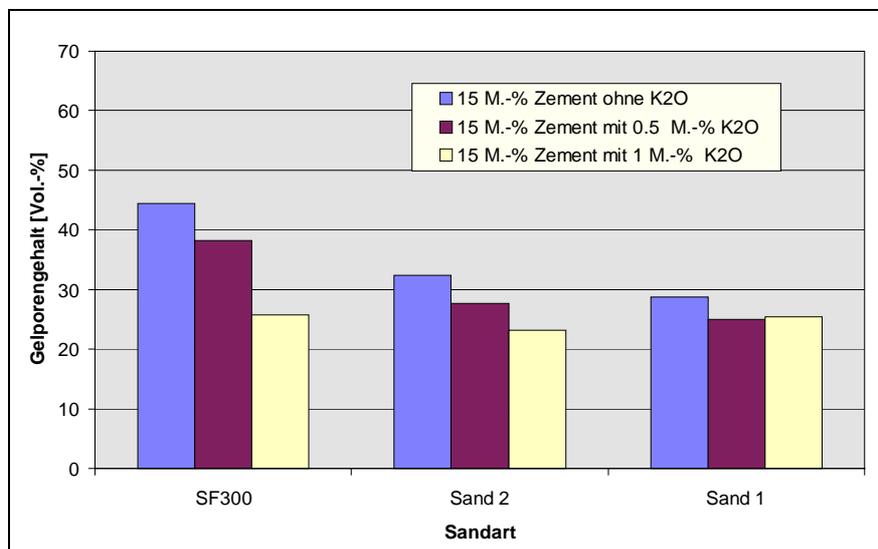


Abbildung 152: Abhängigkeit der Gelporengehalte von der Sandfeinheit

Eindeutig erkennbar ist der bereits aus den vorhergehenden Untersuchungen bekannte Sachverhalt, daß steigende K₂O-Zusätze den Gelporenanteil deutlich erniedrigen. Zusätzlich ist hier zu sehen, daß eine geringere Sandfeinheiten eine vergleichbare Tendenz bedingen.

Die Änderung der Kapillarporengehalte mit der Sandfeinheit ist in **Abbildung 153** graphisch aufgetragen.

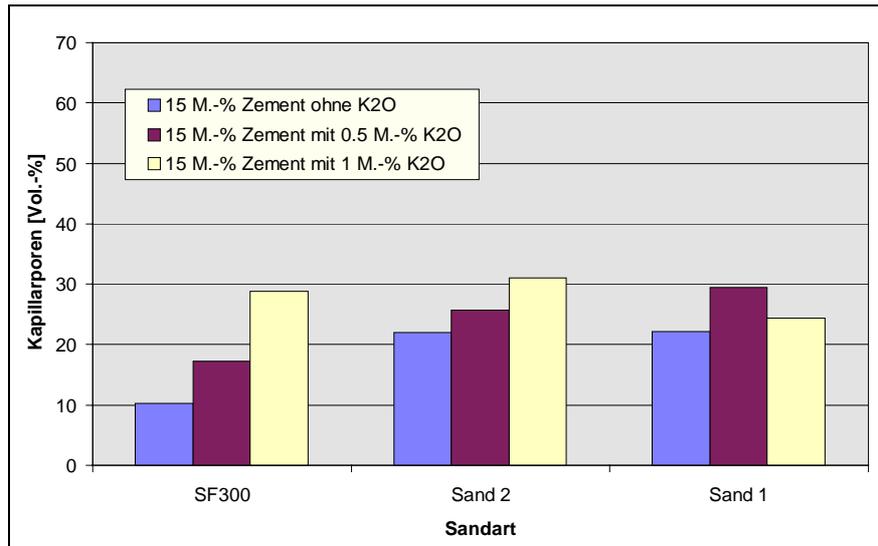


Abbildung 153: Abhängigkeit der Kapillarporengehalte von der Sandfeinheit

Der Kapillarporenanteil nimmt mit steigendem K₂O-Gehalt im Zement erkennbar zu. Des Weiteren kann mit hoher Sicherheit festgestellt werden, daß die Kapillarporengehalte mit abnehmender Sandfeinheit zunehmen.

Bei den Luftporen, die den geringsten Anteil an der Gesamtporosität ausmachen, sind keine eindeutigen Tendenzen erkennbar. Daher wird auf die grafische Darstellung der Werte an dieser Stelle verzichtet.

Die bisher geschilderten Tendenzen dieser Untersuchungen lassen sich auch sehr deutlich an den mittleren Porenradien ablesen, wie in **Abbildung 154** dargestellt.

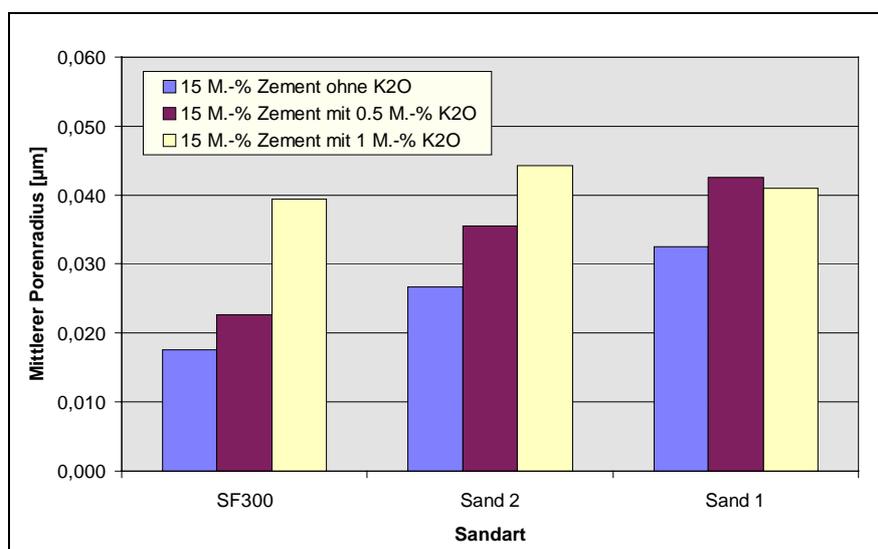


Abbildung 154: Abhängigkeit der mittleren Porenradien von der Sandfeinheit

Die Tendenz der Zunahme der mittleren Radien mit steigendem K_2O -Gehalt wird mit Ausnahme des Wertes für Sand 1 und 1.0 M.-% K_2O im Zement eindeutig bestätigt. Im übrigen ist klar zu sehen, daß die mittleren Porenradien mit abnehmender Sandfeinheit zunehmen.

6.5.6 Röntgenographische Phasenanalyse

Die Ergebnisse aus der röntgenographischen Phasenanalyse sind in **Abbildung 155** graphisch aufgetragen.

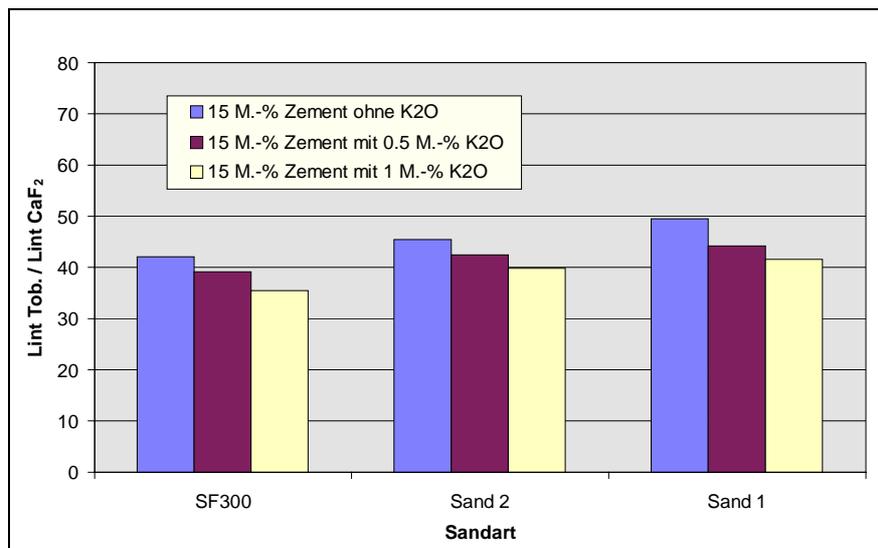


Abbildung 155: Abhängigkeit der integralen Röntgenintensitäten des 0.308 nm Reflexes von der eingesetzten Sandart

Die röntgenographische Phasenanalyse zeigt zwei Tendenzen: Zum einen nehmen die integralen Röntgenintensitäten des 0.308 nm Reflexes mit steigendem Kaliumoxidgehalt ab, was bereits aus den vorhergehenden Untersuchungen hervorging. Zum zweiten nehmen die integralen Röntgenintensitäten mit steigender Sandfeinheit ebenso signifikant ab.

6.5.7 Rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen

Abbildung 156 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme in einer "großen Pore" der Probe LZ3S1.

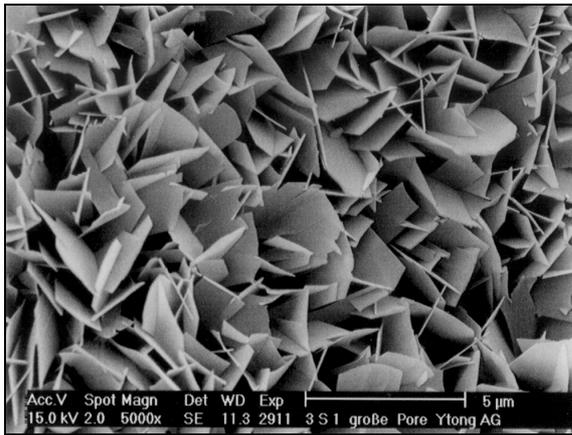


Abbildung 156: Aufnahme in einer „großen Pore“ der Probe LZ3S1 (größerer Sand, kein K_2O)

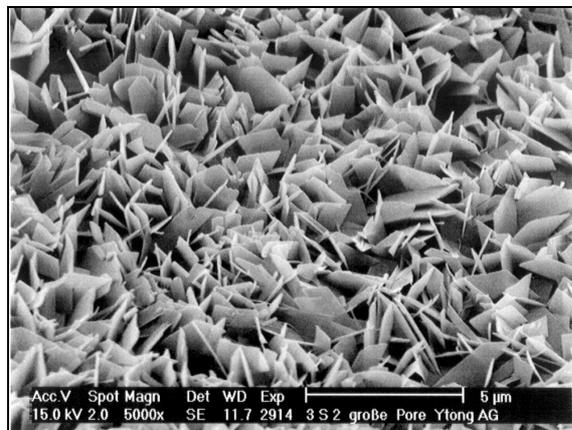


Abbildung 157: Aufnahme in einer „großen Pore“ der Probe LZ3S2 (feiner Sand, kein K_2O)



Abbildung 158: Aufnahme in einer „großen Pore“ der Probe LZ17S1 (größerer Sand, 1,0 M.-% K_2O)

Erkennbar ist ein sehr gut ausgebildeter Tobermorit. Im übrigen zeigte die Probe auch Bereiche mit schlecht ausgebildetem Tobermorit (ohne Abbildung). Insgesamt machte die Probe einen inhomogenen Eindruck, d.h. Stellen mit gut kristallisiertem Material waren neben solchen mit schlecht kristallisiertem erkennbar. In **Abbildung 157** ist eine "große Pore" der Probe LZ3S2.

Auch auf diesem Bild ist ein gut ausgebildeter Tobermorit erkennbar. Die Probe LZ3S2 machte insgesamt einen etwas homogenen Eindruck als LZ3S1. Wesentliche Unterschiede zwischen den beiden Sandfeinheiten waren jedoch nicht zu erkennen.

Welchen Einfluß der Kaliumoxidzusatz auf die Phasenausbildung zeigt ist in **Abbildung 158** zu sehen.

In dieser Probe macht sich der Einfluß des Kaliumoxids deutlich bemerkbar. Der Tobermorit ist schlechter ausgebildet als in der Probe LZ3S1. Doch im Vergleich zu den Proben mit SF 300 wirkt die Phasenausbildung besser. Während bei den Untersuchungen mit SF 300 immer auch stark zerfaserte und verwachsene Tobermoritkristalle zu sehen waren, sind in diesem Fall die Kristalle zwar kleiner und stengeliger als bei der Probe LZ3S1, doch die typischen scharf begrenzten Kanten des Tobermorits sind nach wie vor noch erhalten.

6.6 Untersuchungen mit unterschiedlichen Sulfatträgern

6.6.1 Untersuchungen mit Anhydrit

Um den Einfluß des Anhydritzusatzes auf das Ansteifungsverhalten der Versuchsgießungen und die technologischen Eigenschaften des Porenbetons zu bestimmen, wurden Gießungen mit unterschiedlichen Anhydritzusatzmengen durchgeführt. Dabei wurden aus zwei Laborklinkern hergestellte Laborzemente verwendet, die sich lediglich durch ihren Kaliumoxidgehalt unterschieden. Während der eine Zement einen Kaliumoxidgehalt von 1.0 M.-% bei einem Sulfatisierungsgrad von 100 aufwies, war der andere nahezu K_2O -frei. Durch Variation der Anhydrit-Zugabemenge ergaben sich insgesamt vier in **Tabelle 55** aufgelisteten Rezepturen.

Tabelle 55: Rezepturen für die Variation des Anhydritzusatzes

| | K_2O -freier Zement | K_2O -freier Zement | 1.0 M.-% K_2O im Zement | 1.0 M.-% K_2O im Zement |
|------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------|---------------------------|
| Quarzmehl SF 300 | 69 M.-% | 68 M.-% | 69 M.-% | 68 M.-% |
| Brannkalk | 15 M.-% | 15 M.-% | 15 M.-% | 15 M.-% |
| Zement | 15 M.-% | 15 M.-% | 15 M.-% | 15 M.-% |
| Anhydrit | 1 M.-% | 2 M.-% | 1 M.-% | 2 M.-% |
| Aluminiumpulver | 0.1 M.-% | 0.1 M.-% | 0.1 M.-% | 0.1 M.-% |

Zwei weitere Meßwerte ergaben sich aus vorhergehenden Untersuchungen mit den gleichen Zementen, aber 3 M.-% Anhydrit-Zusatz, so daß für die Auswertung insgesamt drei Datenpunkte pro Zement zur Verfügung standen.

6.6.1.1 Wärmeentwicklung

Die Wärmeentwicklungen der Versuchsgießungen sind in **Abbildung 159** graphisch aufgetragen.

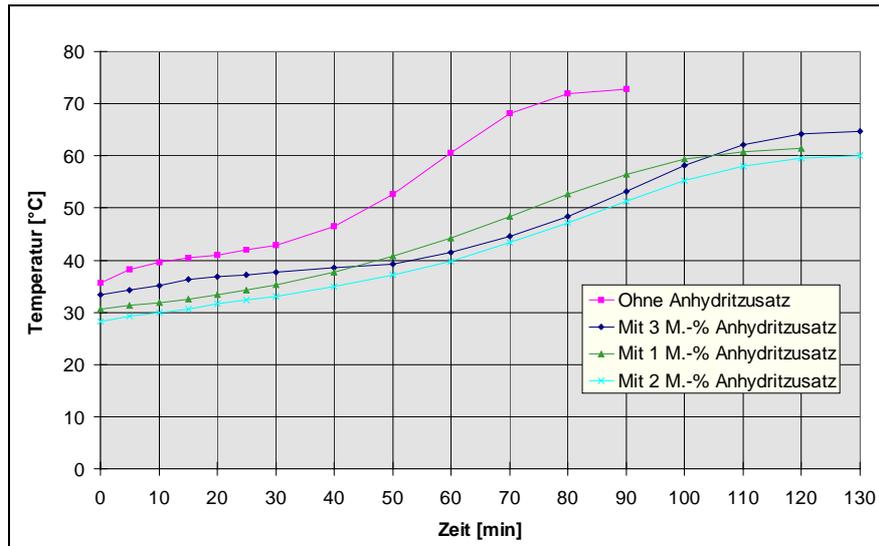


Abbildung 159: Wärmeentwicklung beim Ansteifen von Versuchsgießungen mit 15 M.-% LZ 3 und unterschiedlichen Anhydritzusätzen

Die schnellste Wärmeentwicklung sowie die höchste Endtemperatur zeigt die Gießung ohne Anhydritzusatz. Wird die unterschiedlichen Außentemperaturen bei den Gießungen und die dadurch bedingten Verschiebungen der Kurven berücksichtigt, so ist tendenziell feststellbar, daß eine Steigerung der Anhydritmenge zu einer Verzögerung der Wärmeentwicklung führt, was auch zu erwarten ist.

6.6.1.2 Porenbetonrohrichten

Bei den Porenbetonrohrichten zeigen sich keine signifikanten Tendenzen. Die Werte variierten 0.42 g/cm^3 und 0.46 g/cm^3 .

6.6.1.3 A-Zahlen

Die Abhängigkeit der A-Zahlen von der zugesetzten Anhydritmenge kann **Abbildung 160** entnommen werden.

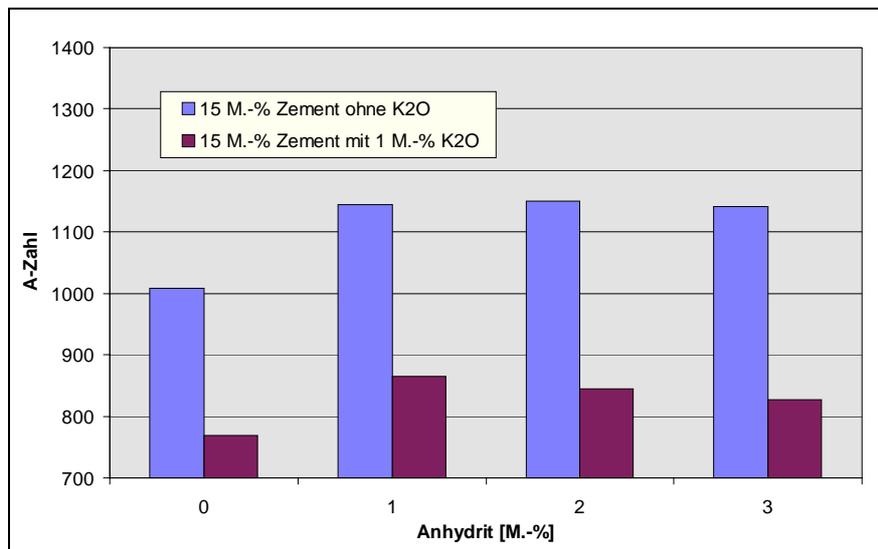


Abbildung 160: Änderung der A-Zahlen in Abhängigkeit von der Anhydritzugabe

Deutlich erkennbar ist der Festigkeitszuwachs bei Zugabe von Anhydrit. Anzumerken ist, daß eine Erhöhung der Anhydritmenge über 1 M.-% bei den gewählten Bedingungen keinen gravierenden Effekt mehr zeigt. Die Abnahme der Festigkeiten infolge des Kaliumoxides war bereits aus den vorangegangenen Untersuchungen hinlänglich bekannt und konnte im Rahmen dieser Untersuchungen wiederum eindeutig bestätigt werden.

6.6.1.4 E-Zahlen

Die E-Zahlen zeigten ein zu den A-Zahlen analoges Verhalten. Die Werte lagen im Fall der Proben ohne Kaliumoxidzusatz zwischen 1021 und 1204 Punkten, bei den Proben mit 1.0 M.-% Kaliumoxid zwischen 719 und 850 Punkten.

6.6.1.5 Schwindenwerte

Sehr wichtig ist ein richtig dosierter Anhydritzusatz zur Senkung der Schwindung. Die bestimmten Werte sind in **Abbildung 161** dargestellt.

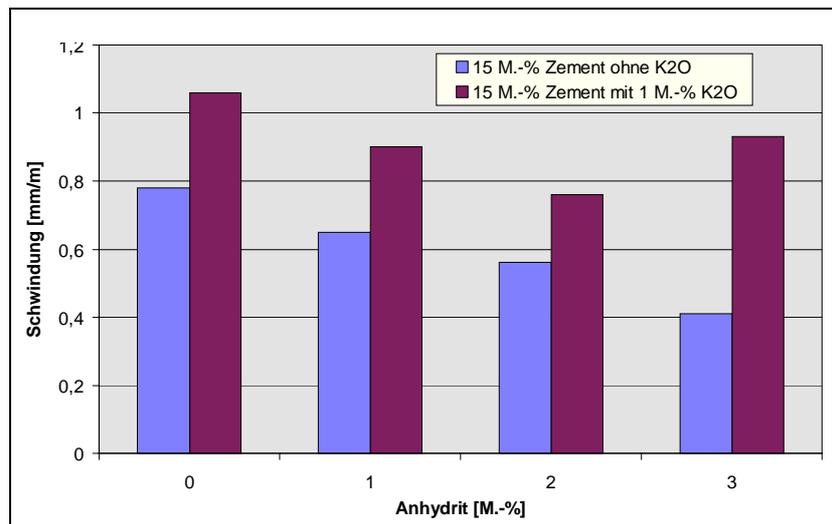


Abbildung 161: Änderung der Schwindung in Abhängigkeit vom Anhydritzusatz

Völlig eindeutig ist erkennbar, daß eine Erhöhung des Anhydritzusatzes eine Erniedrigung der Schwindung bewirkt. Aus diesen Untersuchungen kann klar gefolgert werden, daß eine bestimmte Menge an Anhydrit unerlässlich zur Senkung der Schwindung ist. Es sei an dieser Stelle allerdings ausdrücklich nochmals darauf hingewiesen, daß der eingesetzte Sand SF 300 in Bezug auf die Schwindung sehr empfindlich reagiert, was aus den Untersuchungen mit unterschiedlichen Sandfeinheiten hervorgeht.

6.6.1.6 Makroporosität

In **Abbildung 162** sind die Flächenanteile der Makroporen gegen die zugesetzte Anhydritmenge aufgetragen.

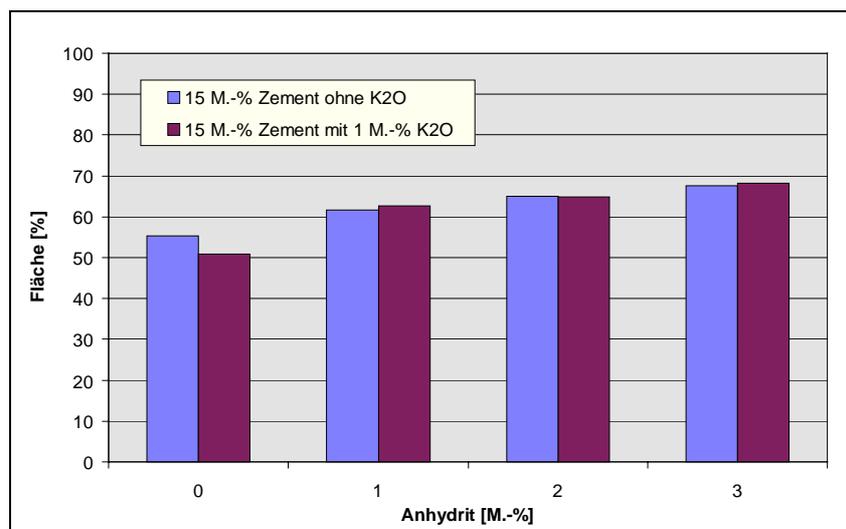


Abbildung 162: Änderung der Flächenanteile der Makroporen in Abhängigkeit von der Anhydritzugabe

Zu sehen ist die Erhöhung der Flächenanteile der Makroporen mit steigender Anhydritmenge. Welchen Einfluß die Anhydritmenge auf die mittleren Porenradien der Makroporen hat zeigt **Abbildung 163**.

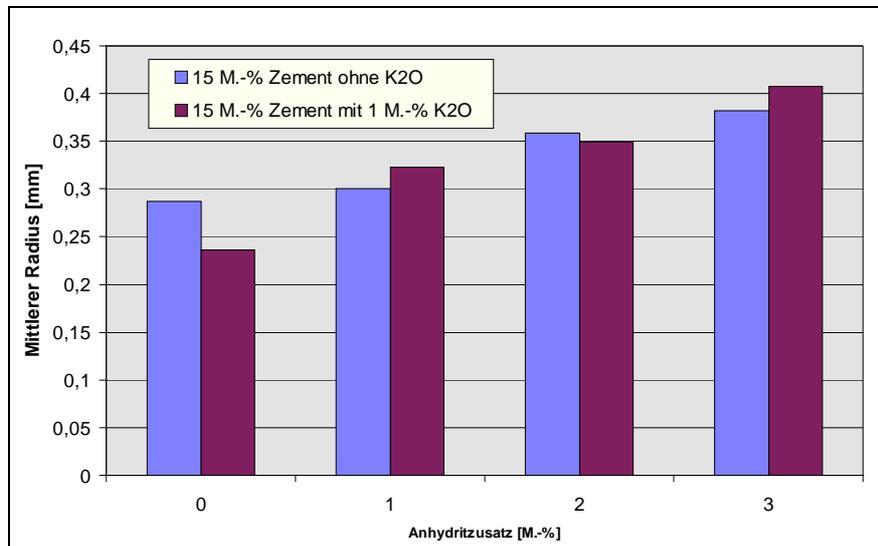


Abbildung 163: Änderung der mittleren Radien der Makroporen in Abhängigkeit von der Anhydritzugabe

Wie bereits aus den Untersuchungen mit Laborzementen aus Laborklinkern bekannt, vergrößern sich die mittleren Radien der Makroporen mit zunehmender Anhydritzugabe.

6.6.1.7 Mikroporosität

Weder Anhydrit noch Kaliumoxid zeigen einen signifikanten Einfluß auf die Gesamtporosität des Porenbetons. Bei den Gelporen sieht dies anders aus. Welcher Zusammenhang sich für den Gelporengehalt ergibt zeigt **Abbildung 164**.

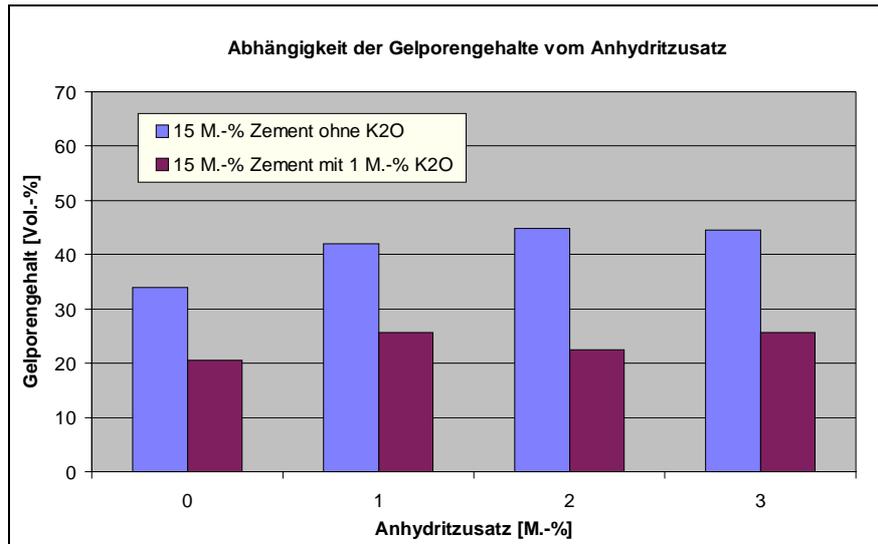


Abbildung 164: Abhängigkeit der Gelporen vom Anhydritzusatz

Erkennbar ist über den gesamten Verlauf eine tendenzielle Zunahme der Gelporengehalte mit steigendem Anhydritzusatz. Ebenso ist zu sehen, daß der Kaliumoxidzusatz zu einer drastischen Abnahme derselben führt. In welcher Weise die Kapillarporengehalte vom Anhydritzusatz abhängen zeigt **Abbildung 165**.

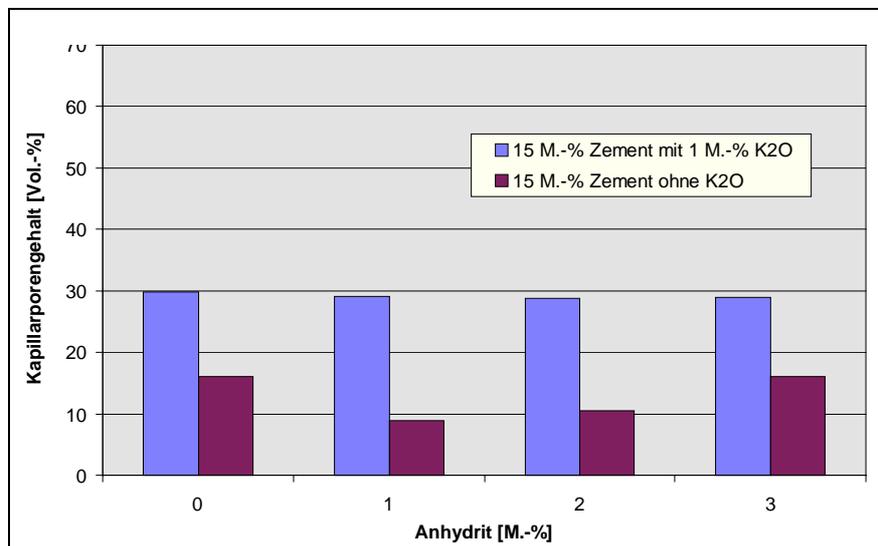


Abbildung 165: Abhängigkeit der Kapillarporen vom Anhydritzusatz

Sehr klar ersichtlich ist die Zunahme der Kapillarporengehalte infolge des Kaliumoxidzusatzes. Der Einfluß des Anhydrits ist nicht eindeutig erkennbar. Im Falle der Proben mit Kaliumoxid zeigt sich keine wesentliche Änderung. Bei den Proben ohne Kaliumoxid ist zunächst

eine Abnahme und dann wieder eine Zunahme zu sehen, wobei sich jedoch die Frage stellt, ob der erste Wert ins Gesamtbild paßt.

In **Abbildung 166** ist die Abhängigkeit der Luftporen vom Anhydritzusatz graphisch aufgetragen.

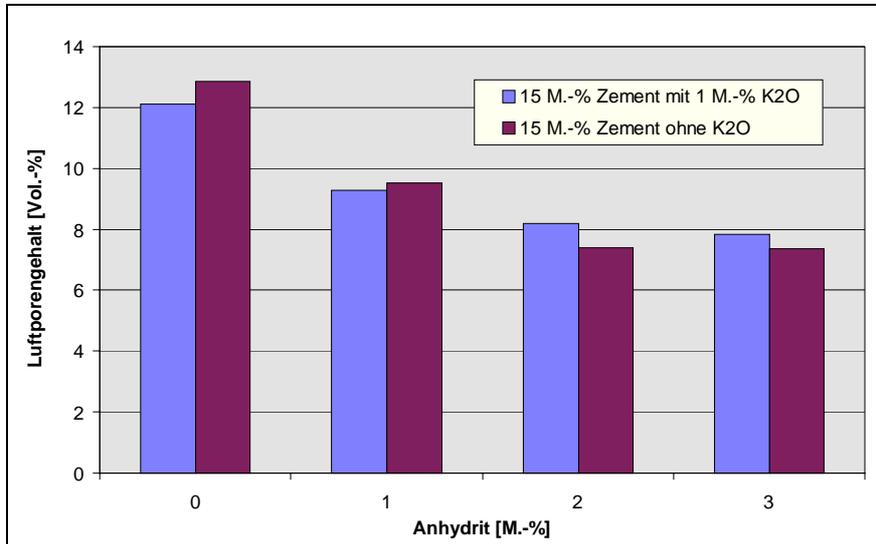


Abbildung 166: Abhängigkeit der Luftporen vom Anhydritzusatz

Die Luftporen nehmen mit einer Ausnahme mit steigender Anhydritmenge ab, wobei die Unterschiede zwischen den Proben mit Kaliumoxidzusatz und ohne nur gering sind.

Abschließend mit den Untersuchungen zur Mikroporosität sind in **Abbildung 167** die mittleren Radien gegen die Anhydritmenge aufgetragen.

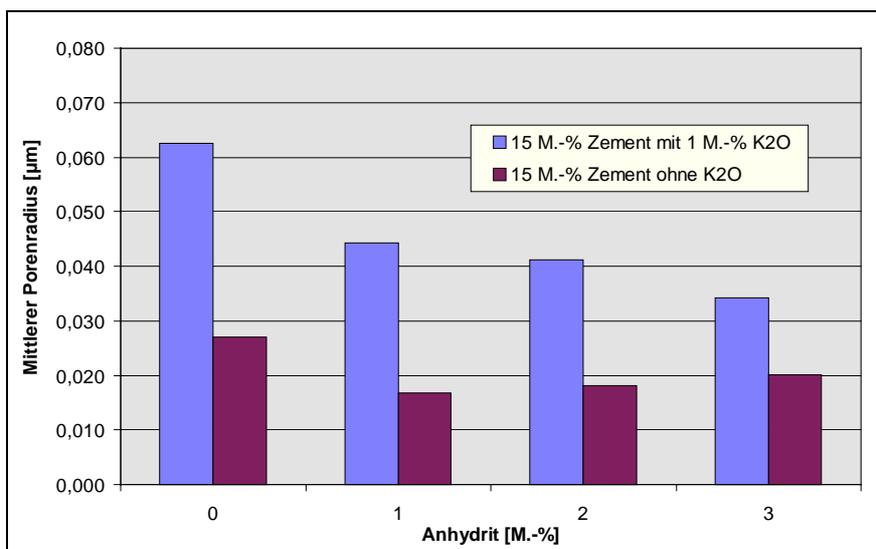


Abbildung 167: Abhängigkeit der mittleren Porenradien vom Anhydritzusatz

Deutlich erkennbar ist, daß der Kaliumoxidzusatz zu höheren mittleren Porenradien führt, wobei in diesem Fall eine Abnahme derselben mit steigender Anhydritmenge zu verzeichnen ist. Im Falle der Mischung ohne Kaliumoxid zeigt sich zunächst eine Abnahme der mittleren Radien und dann eine allenfalls geringe Zunahme.

6.6.1.8 Röntgenographische Phasenanalyse

Welchen Einfluß der Anhydritzusatz auf die integrale Röntgenintensität des 0.308 nm Reflexes des Tobermorits ausübt zeigt **Abbildung 168**.

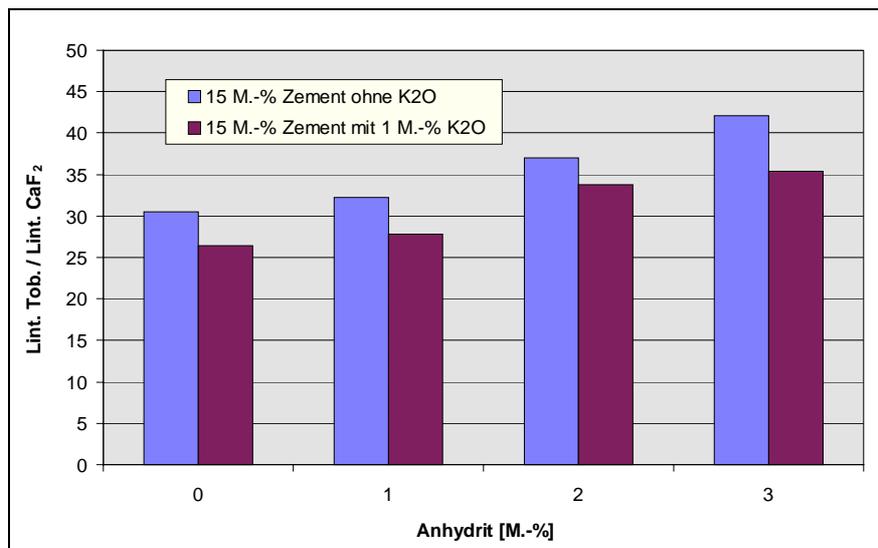


Abbildung 168: Abhängigkeit der integralen Röntgenintensitäten des 0.308 nm Reflexes von der Anhydritzugabe

Wie bereits bekannt, zeigen sich zwei Effekte: Kaliumoxid verringert die Reflexintensität, und ein steigender Anhydritzusatz führt zu einer Erhöhung derselben.

6.6.1.9 Rasterelektronenmikroskopie

In **Abbildung 169** ist eine REM-Aufnahme in einer großen Pore der Probe 3 mit 1 M.-% Anhydrit zu sehen.

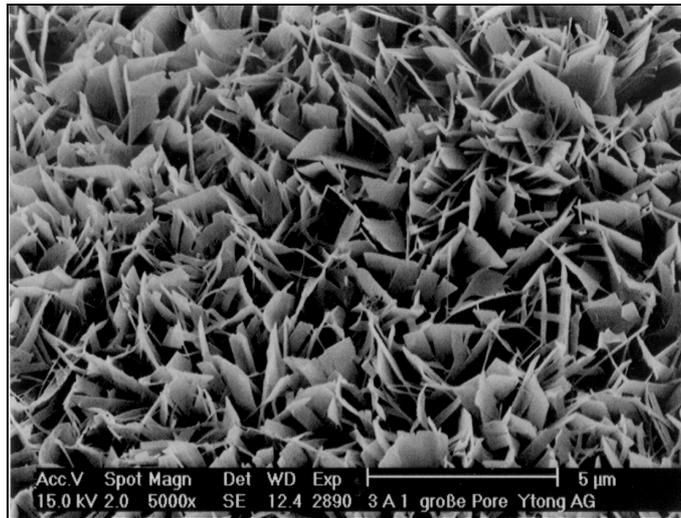


Abbildung 169: Aufnahme in einer "großen Pore" der Probe 3A1

Das Bild zeigt einen relativ gut ausgebildeten Tobermorit. Insgesamt machte die Probe einen grobkristallinen Eindruck. Der Unterschied zur Probe ohne Anhydritzusatz war deutlich feststellbar. Bemerkenswert ist, daß in dieser Probe keine Anhydritkristalle gefunden wurden. Dies ist erst bei Konzentrationen größer 2 M.% in steigendem Umfang der Fall.

6.6.2 Untersuchungen mit Ettringit

Zur Verbesserung der Eigenschaften des Porenbetons wird den Gießungen für gewöhnlich ein Sulfatträger – üblicherweise Anhydrit – zugesetzt. Dadurch wird die Phasenausbildung des Tobermorits gefördert, was sich in höheren Druckfestigkeiten und einer verminderten Schwindung niederschlägt.

Diese positiven Auswirkungen des Anhydrits auf das autoklavierte Material werden jedoch von negativen Erscheinungen während des Gießens begleitet. Ein wesentliches Problem liegt in der Blockierung der reaktiven Oberfläche des Branntkalkes durch Bildung von Calciumsulfat-Dihydrat. Dadurch wird der Zutritt von Wasser behindert und die Löschreaktion des Branntkalkes verzögert.

Dies schlägt sich zunächst in der Wärmeentwicklung nieder. Das Temperaturmaximum wird später erreicht, und die Maximaltemperatur ist infolge von Wärmeverlusten an die Umgebung niedriger als bei einer Gießung ohne Anhydrit. Die Wärmeentwicklungskurve ist insgesamt

flacher, erstreckt sich jedoch über einen größeren zeitlichen Bereich. Das bedingt längere Standzeiten in der Produktion und eine niedrigere Temperatur des grünfesten Materials.

Ein weiteres ernst zunehmendes Problem liegt in der Vergriesung des Branntkalkes. Dieses Phänomen ist bereits seit längerem aus der Denkmalpflege bekannt. In historischen Mörteln finden sich häufig Agglomerate aus Calciumcarbonat, sogenannte "Kalkspatzen". Sie stammen vom Löschen des Branntkalkes. Bei Anwesenheit von Sulfaten bilden sich aus dem Branntkalk Agglomerate, die dem weiteren Zutritt von Wasser zunächst widerstehen. Im Laufe der Zeit hydratisieren und carbonatisieren sie unter Zutritt von Wasser und Kohlendioxid.

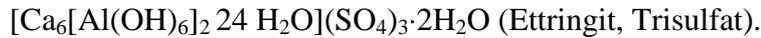
Derselbe Vorgang läuft beim Vergießen von Porenbeton in Anwesenheit von Anhydrit ab. Auch hier kommt es zur Bildung von Agglomeraten, in deren Zentrum sich nicht abreagiertes Calciumoxid befindet. Dieser Vorgang wird als "Vergriesung" des Kalkes bezeichnet. In extremen Fällen können sich hierbei Agglomerate in Millimetergröße ausbilden.

Für die Porenbetonproduktion stellen sie ein ernstes Problem dar, denn es kann zu einem "Nachwachsen" des Porenbetonkuchens während des Autoklavierens kommen. In der Produktion von Porenbeton ist es üblich, das grünfeste Material vor dem Autoklavieren in Form zu sägen. Eine Änderung der Geometrie ist danach nicht mehr erwünscht. Befinden sich in dem Material jedoch Agglomerate aus Branntkalk, so hydratisieren diese bei den erhöhten Temperaturen und dem reichhaltigen Wasserangebot im Autoklaven unter Volumenzunahme. Es kommt zu einer Treiberscheinung (prinzipiell vergleichbar mit dem Kalktreiben bei Zementen, auch hier wird die Prüfung mittels der sogenannten "Kochprobe" durchgeführt), die letztlich zu einer Veränderung der Geometrie des Materials führt. Im schlimmsten Fall kommt es zur Ausbildung von Rissen und damit zu einer Zerstörung des Porenbetongefüges.

Die positiven Auswirkung des Anhydrits auf Druckfestigkeit und Schwindung werden also mit Nachteilen beim Vergießen des Materials und der Gefahr des Nachwachsens erkauft. Sicher war zum Zeitpunkt dieser Untersuchungen aufgrund diverser Erfahrungen, daß der wirksame Anteil des Anhydrits das Sulfatanion ist. Es stellte sich also die Frage, ob es möglich wäre, dieses ohne negativen Auswirkungen auf den Ansteifungsprozeß in die Mischung einzubringen.

Eine mögliche Lösung dieses Problems wurde in der im Handel verfügbaren Verbindung Ettringit gefunden. Ettringit ist ein natürlich vorkommendes Mineral, das erstmals im Jahr

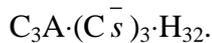
1874 von Lehmann entdeckt wurde und seinen Namen nach der ersten Fundstelle Ettringen (Eifel) erhielt. Nach MOORE UND TAYLOR (1968) kommt ihm die folgende Strukturformel zu:



Meist wird jedoch die folgende Schreibweise verwendet, in der die Bestandteile des Ettringits deutlicher ersichtlich werden:

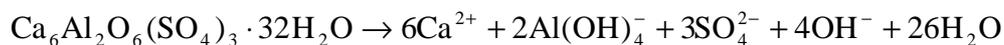


Oder in Zementschreibweise:



Ettringit kann also formell als aus den Verbindungen Calciumaluminat, Anhydrit und Wasser zusammengesetzt aufgefaßt werden. Diese Betrachtungsweise ist zum Vergleichen mit den Zementbestandteilen und dem bereits mehrfach erwähnten Anhydrit nützlich. Ettringit fällt u.a. großtechnisch bei der Reinigung sulfatbelasteter Wässer an. Bekannt ist der Ettringit vor allem aus der Zementhydratation. Hier bildet er sich beim Erstarren durch die Hydratation des Calciumaluminates bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sulfatträgern.

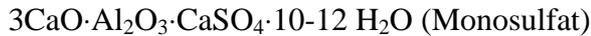
Ettringit weist bei Raumtemperatur eine nur geringe Wasserlöslichkeit auf. So beträgt das Löslichkeitsprodukt für



bei 25°C $10^{-44.91}$ (WARREN ET AL. 1994). In CaO-haltigem Wasser ist sie laut LEA (1970) noch geringer und strebt bei höheren CaO-Gehalten (wie sie in Porenbetongießungen vorliegen) gegen Null. Damit erfüllt Ettringit ein wichtiges Kriterium zum Ersatz von Anhydrit: Er bringt Sulfat in einer schwerlöslichen Form ein, so daß es beim Vergießen nicht zu einer Wechselwirkung mit dem Branntkalk kommen kann.

Gegenüber erhöhten Temperaturen ist Ettringit nicht stabil. Nach LEA (1956) sowie BERMANN ET AL. (1960) geht der Hydratwassergehalt von Ettringit oberhalb von 110°C zurück. JONES

(1938) nimmt hingegen an, daß Ettringit über 99°C instabil wird und unter Sulfatabspaltung in Monosulfat



übergeht.

Ergänzende Untersuchungen durch MEHTA (1972) zeigten, daß Ettringit in Wasserdampf-atmosphäre bei 130°C in Monosulfat übergeht. Bei Temperaturen größer 140°C tritt weiterhin ein Calcium-Aluminat-Hydrat C_4AH_x auf, welches noch bei 210°C neben Hydrogranat C_3AH_6 nachweisbar ist.

Damit erfüllt Ettringit die Voraussetzung für einen erfolgreichen Ersatz von Anhydrit in der Porenbetonproduktion. Bei Raumtemperatur liegt er nahezu undissoziiert (dispergiert) in der Gießung vor. Somit kann keine Beeinträchtigung der Branntkalkhydratation stattfinden. Bei höheren Temperaturen (im Autoklaven werden Temperaturen von ca. 180°C erreicht) zersetzt sich der Ettringit und gibt dabei das gebundene Sulfat frei. Dieses steht dann zur Stabilisierung des in der Bildung befindlichen Tobermorits zur Verfügung.

Aus stöchiometrischen Berechnungen folgte, daß Anhydrit 70.56 M.-% Sulfat und 29.44 M.-% CaO enthält, Ettringit hingegen nur 22.96 M.-% Sulfat und 9.58 M.-% CaO. Hinzu kommen beim Ettringit noch 21.53 M.-% Aluminat und 45.93 M.-% Wasser. Um eine gleiche Menge Sulfat in die Mischung einzubringen, mußte also 3.07 mal mehr Ettringit hinzugefügt werden als Anhydrit. Bei einer angestrebten Zugabemenge von 2 M.-% Anhydrit mußten demzufolge 6.15 M.-% Ettringit in die Gießung eingebracht werden. Dadurch werden zusätzlich 1.32 M.-% Aluminat zugeführt, was in etwa der durch den Zement eingebrachten Aluminatmenge entspricht (1.5 M.-%). Dies wird bei späteren Überlegungen zu berücksichtigen sein.

Wenn das Kristallwasser des Ettringits abgezogen wird, da es sich beim Lösevorgang zum Zugabewasser addiert, so beträgt die Summe der restlichen hinzugefügten Phasen noch 3.32 M.-%. Aufgrund der vorgehenden Überlegungen wurde diese Menge vom Quarzmehlanteil subtrahiert, so daß sich letztlich die in **Tabelle 56** aufgeführte Rezeptur ergibt.

Tabelle 56: Rezeptur für die Versuchsgießungen mit Ettringitzusatz

| Rohstoff | Anteil [M.-%] |
|------------------|---------------|
| Quarzmehl SF 300 | 66.7 |
| Branntkalk | 15 |
| Zement | 15 |
| Ettringit | 6.2 |
| Aluminiumpulver | 0.1 |

Diese Mischung entspricht in etwa einer Versuchsgießung mit 2 M.-% Anhydrit. Aus den vorhergehenden Versuchen war bekannt, daß der Kaliumoxidgehalt im Zement einen großen Einfluß auf die Porenbetoneigenschaften ausübt. Daher wurden in den folgenden Versuchen zwei Laborzemente eingesetzt, deren Hauptphasengehalte identisch waren (Alt, Belit, Aluminat, Ferrat). Sie unterschieden sich jedoch in den Kaliumoxidgehalten. Einer der beiden Zemente wies einen K_2O -Gehalt von nahezu 0 M.-% auf, der andere einen von 1 M.-% bei einem Sulfatisierungsgrad von 100.

6.6.2.1 Wärmeentwicklung

Bei den Versuchsgießungen mit Ettringit ist die Wärmeentwicklung während des Ansteifens von großer Bedeutung, da sich hieraus auf die Wechselwirkung mit dem Branntkalk schließen läßt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in **Abbildung 170** aufgeführt.

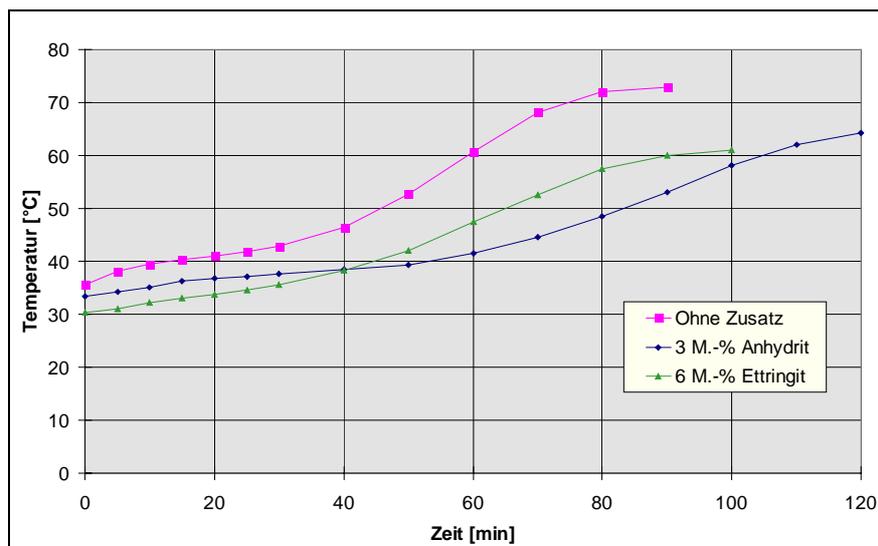


Abbildung 170: Wärmeentwicklung beim Ansteifen von Versuchsgießungen ohne Zusatz, mit 3 M.-% Anhydrit und 6 M.-% Ettringit.

Erkennbar wird die bereits bekannte Verzögerung des Ansteifungsverlaufes durch Anhydritzusatz. Ettringit scheint auf den ersten Blick ebenso einen Einfluß auf das Ansteifungsverhalten auszuüben. Werden jedoch die Kurvenverläufe, sowie die Endpunkte der Ansteifungsprozesse betrachtet, so wird erkennbar, daß die Kurven ohne Zusatz und mit Ettringitzusatz lediglich durch eine absolute Temperaturdifferenz gegeneinander verschoben sind. Dies ist darauf zurückführbar, daß die Gießungen zu unterschiedlichen Jahreszeiten und damit variierenden Außentemperaturen durchgeführt wurden. Während die Gießungen mit Anhydritzusatz bei einer Außentemperatur von ca. 35 °C durchgeführt wurden, betrug die Umgebungstemperatur bei den Gießungen mit Ettringitzusatz nur ca. 15 °C. Diese Differenz von rund 20°C bedingt zum einen die etwas niedrigere Anfangstemperatur und zum anderen auch höhere Wärmeverluste während des Ansteifungsprozesses. Letzteres kann auch durch die isolierten Formen nicht völlig kompensiert werden.

Werden die die Wärmeentwicklungskurve der Proben mit Ettringitzusatz und ohne übereinandergelegt, so wird klar, daß erwartungsgemäß keine Beeinflussung der Gießung durch den Ettringit stattfindet. Ein wesentliches Kriterium zur Verwendung in der Porenbetonproduktion ist somit erfüllt und die Vorteile gegenüber einem Zusatz von Anhydrit sind deutlich erkennbar.

6.6.2.2 Porenbetonrohichten

Erwartungsgemäß zeigen sich keine signifikanten Unterschiede. Die Porenbetonrohichten variieren zwischen ca. 0.42 g/cm³ und 0.45 g/cm³. Diese geringfügigen Unterschiede bewegen sich innerhalb der Fehlergrenzen und lassen nicht auf einen Einfluß des Ettringits schließen.

6.6.2.3 A-Zahlen

Eine interessante Frage war die Entwicklung der A-Zahlen, welche in **Abbildung 171** graphisch dargestellt ist.

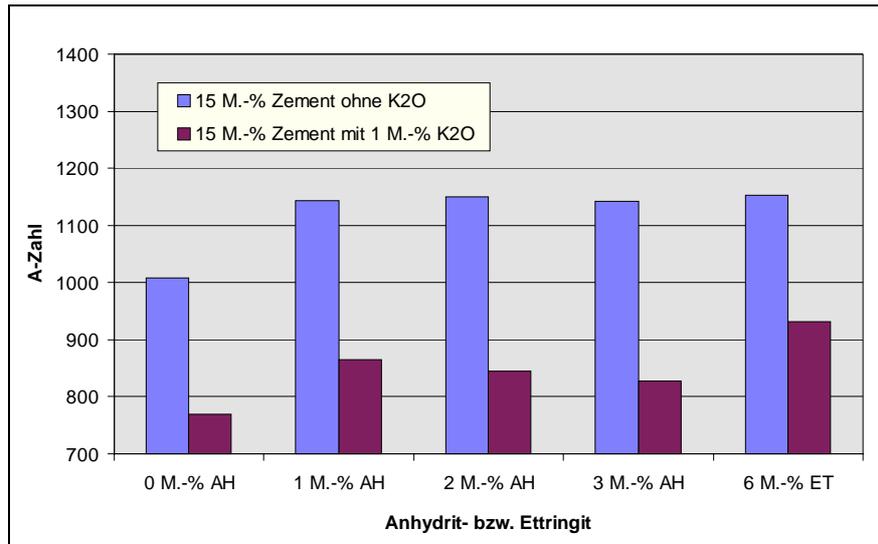


Abbildung 171: Änderung der A-Zahlen in Abhängigkeit von der Anhydrit bzw. Ettringitzugabe

Deutlich erkennbar ist der Festigkeitszuwachs sowohl bei Zugabe von Anhydrit, als auch bei Ettringit. Wobei zu bemerken ist, daß eine Erhöhung der Anhydritmenge über 1 M.-% keinen entscheidenden Effekt mehr zeigt.

Die Abnahme der Festigkeiten infolge des Kaliumoxides war bereits aus den vorhergehenden Untersuchungen hinlänglich bekannt und konnte wiederum eindeutig bestätigt werden. Interessant ist, daß der Ettringit im Falle des alkalidotierten Zementes einen positiveren Effekt zeigt als Anhydrit. Dieser Sachverhalt läßt sich durch den zusätzliche Eintrag von Aluminiumoxid in die Porenbetongießung erklären. Weitere Erläuterungen zu diesem Punkt finden sich in **Kapitel 6.4**.

6.6.2.4 E-Zahlen

Die Tendenzen aus den A-Zahlen konnten in vollem Umfang bestätigt werden, wobei die positive Auswirkung des Ettringits noch eindeutiger zu Tage trat.

6.6.2.5 Schwindwerte

Eine der interessantesten Fragestellungen war die Änderung des Schwindverhaltens in Abhängigkeit vom Anhydrit- bzw. Ettringitzusatz. Da bei den Druckfestigkeiten keine weitere Verbesserung bei Erhöhung über eine bestimmte Grenze zu verzeichnen war, blieb zu klären,

ob dies bei der Schwindung ebenso der Fall ist. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in **Abbildung 172** dargestellt.

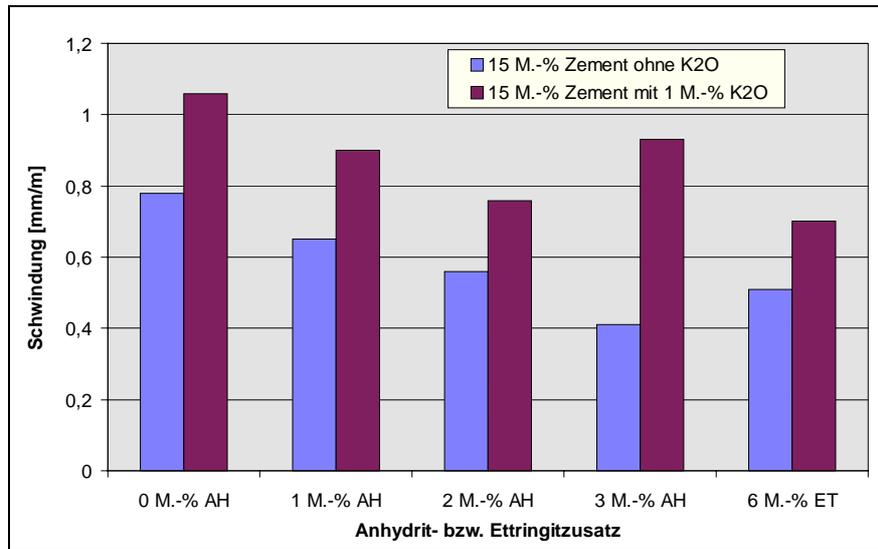


Abbildung 172: Änderung der Schwindung in Abhängigkeit von der Anhydrit- bzw. Ettringitzugabe

In völlig eindeutiger Weise ist zu sehen, daß eine Erhöhung des Anhydritzusatzes eine Erniedrigung der Schwindung bewirkt. Eine ebensolche positive Auswirkung zeigt der Ettringit, wobei die Schwindwerte erwartungsgemäß denen der Proben mit 2 M.-% Anhydrit entsprechen. Aus diesen Untersuchungen kann klar gefolgert werden, daß eine bestimmte Menge an Anhydrit unerlässlich zur Senkung der Schwindung ist. Es muß allerdings angemerkt werden, daß der eingesetzte Sand SF 300 in Bezug auf die Schwindung sehr empfindlich ist, was aus den Untersuchungen mit unterschiedlichen Sandfeinheiten hervorgeht.

6.6.2.6 Makroporosität

In der ersten Untersuchungsreihe konnte ein starker Einfluß des Anhydrits auf die Makroporosität festgestellt werden. Inwieweit dies auch für den Ettringit gilt, kann **Abbildung 173** entnommen werden.

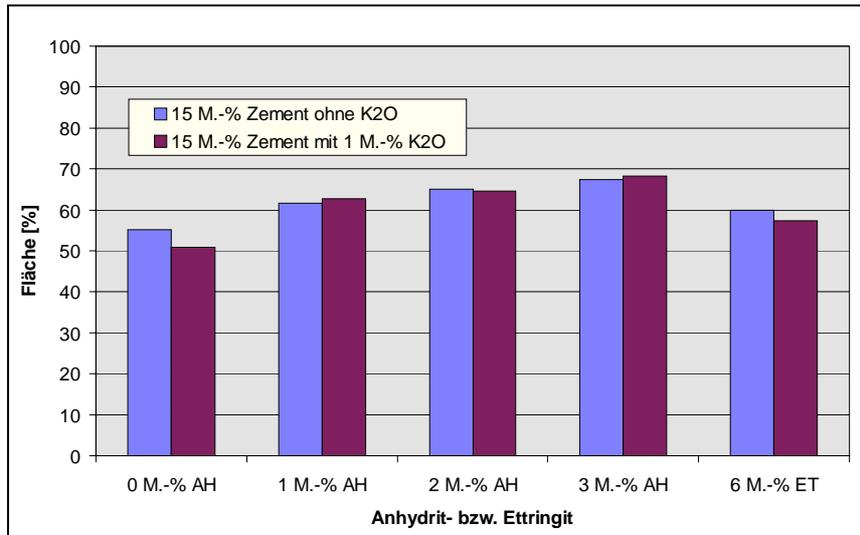


Abbildung 173: Änderung der Flächenanteile der Makroporen in Abhängigkeit von der Ettringitzugabe

Sehr gut erkennbar ist die Zunahme der Flächenanteile der Makroporen bei steigendem Anhydritzusatz, wobei keine Unterschiede zwischen den Proben mit K_2O und ohne zu erkennen sind. Die Probe mit Ettringitzusatz liegt im Rahmen der Meßgenauigkeit auf der Höhe der Probe ohne Anhydrit bzw. nur leicht darüber. Dies ist bemerkenswert, weil dadurch bestätigt wird, daß Ettringit keinen Einfluß auf das Ansteifungsverhalten, in dessen Verlauf die Makroporosität des Porenbetons geprägt wird, ausübt. Das Ergebnis deckt sich mit den Erfahrungen aus der Wärmeentwicklung. Eine weitere wichtige Größe ist der mittlere Radius der Makroporen, die in **Abbildung 174** graphisch aufgetragen ist.

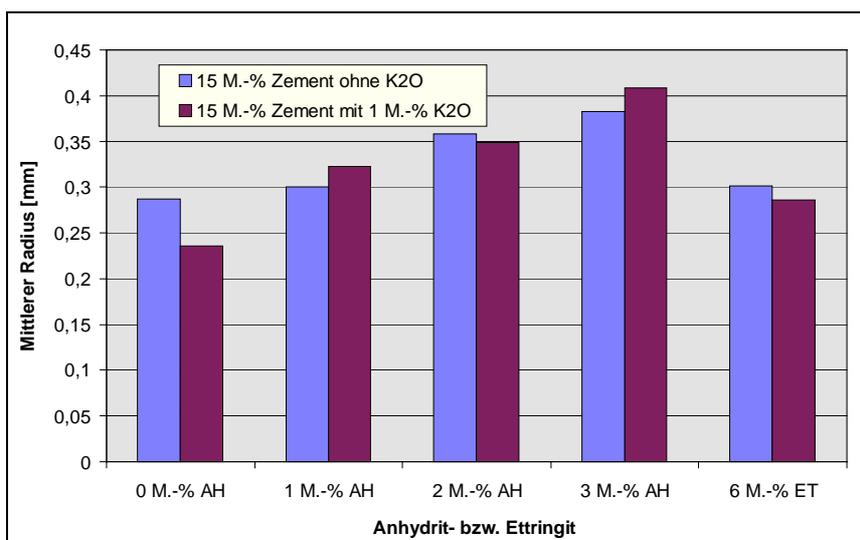


Abbildung 174: Änderung der mittleren Radien der Makroporen in Abhängigkeit von der Ettringitzugabe

Auch hier ist der Einfluß des Anhydrits deutlich erkennbar. Die mittleren Radien der Makroporen nehmen mit steigendem Anhydritzusatz zu. Die Proben mit Ettringitzusatz liegen wiederum etwa auf der Höhe der Proben ohne Zusatz. Dies ist eine weitere Bestätigung der bereits vorgestellten Erkenntnisse.

6.6.2.7 Mikroporosität

Der Anhydritzusatz zeigte keinen Einfluß auf die Gesamtporosität. Dies ist bei der Gelporosität anders, wie **Abbildung 175** zeigt.

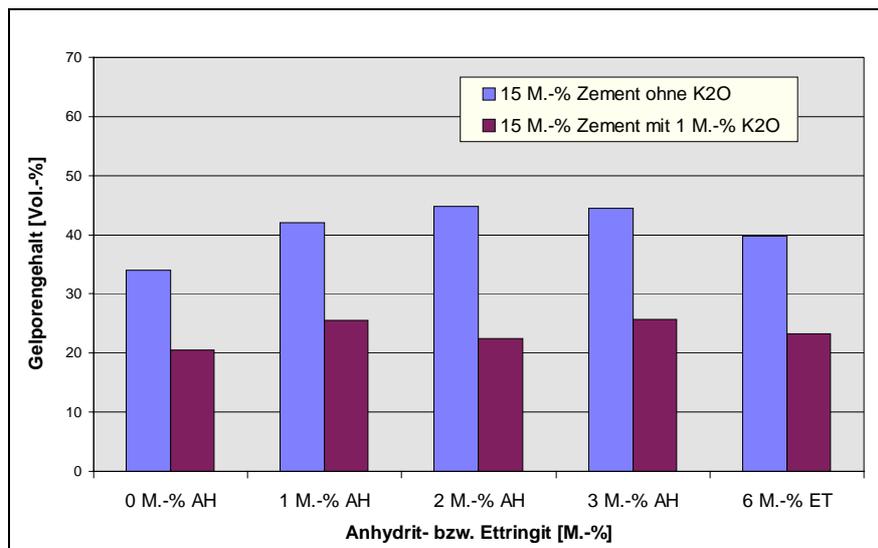


Abbildung 175: Abhängigkeit der Gelporengehalte vom Anhydrit- bzw. Ettringitzusatz

Hier wird ersichtlich, daß der Kaliumoxidzusatz den Gelporengehalt deutlich senkt. Bei den Proben ohne Kaliumoxidzusatz ist weiterhin zu sehen, daß ein steigender Anhydritgehalt ein Ansteigen des Gelporengehaltes bedingt. Die Probe mit Ettringit liegt in diesem Fall etwa auf der Höhe der Probe mit 1 M.-% Anhydrit.

Bei den Proben mit Kaliumoxidzusatz ist keine signifikante Tendenz festzustellen. Welchen Verlauf die Kapillarporosität zeigt ist in **Abbildung 176** graphisch dargestellt.

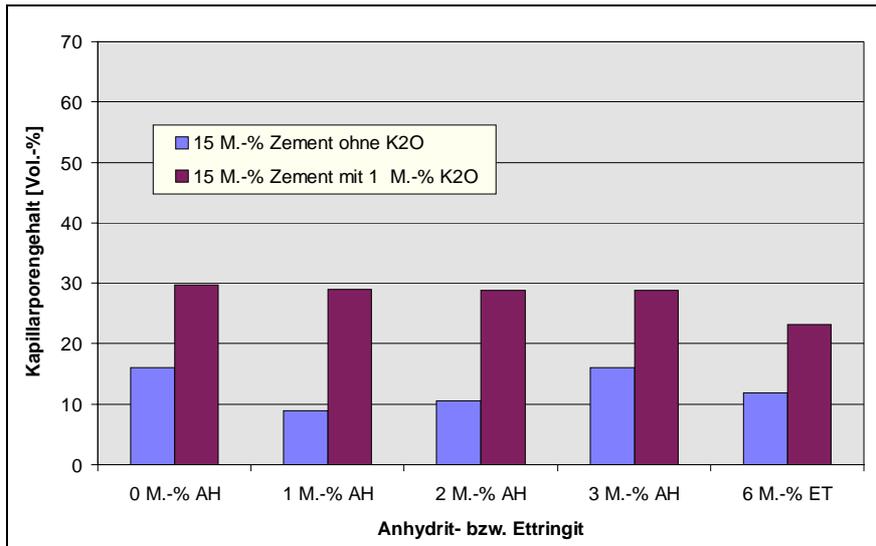


Abbildung 176: Abhängigkeit der Kapillarporengehalte vom Anhydrit- bzw. Ettringitzusatz

Zu sehen ist, daß der Kaliumoxidgehalt zu einer Erhöhung des Kapillarporengehaltes führt, wobei zwischen den Proben keine signifikanten Unterschiede bestehen.

Anders ist dies bei den Proben ohne Kaliumoxidzusatz. Hier fällt auf, daß der Anhydritzusatz schon bei 1 M.-% zu einer Erniedrigung des Kapillarporengehaltes führt, der dann jedoch wieder ansteigt. Die Probe mit Ettringitzusatz liegt etwa auf der Höhe der Probe mit 2 M.-% Anhydrit.

Den geringsten Teil der Gesamtporosität des Porenbetons machen die Luftporen aus, deren Abhängigkeit von der Anhydritzugabe in **Abbildung 177** graphisch aufgetragen ist.

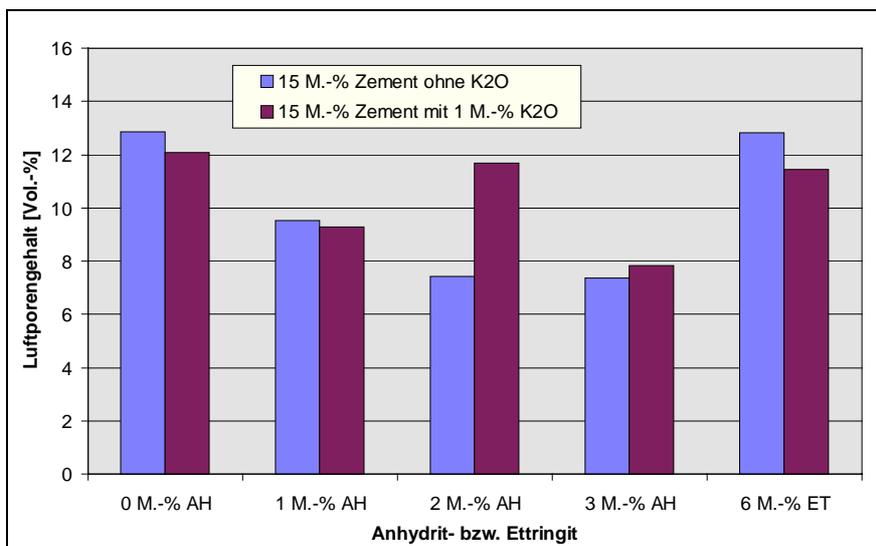


Abbildung 177: Abhängigkeit der Luftporengehalte vom Anhydrit- bzw. Ettringitzusatz

Zu erkennen ist ein Abnahme der Luftporen mit steigendem Anhydritzusatz, abgesehen von der Probe mit 2 M.-% Anhydrit und 15 M.-% Zement mit 1 M.-% K_2O . Interessanterweise liegt der Luftporengehalt der Probe mit Ettringit auf der Höhe der Nullprobe.

In **Abbildung 178** ist die Abhängigkeit des mittleren Porenradius von der Anhydrit- bzw. Ettringitzugabe zu sehen.

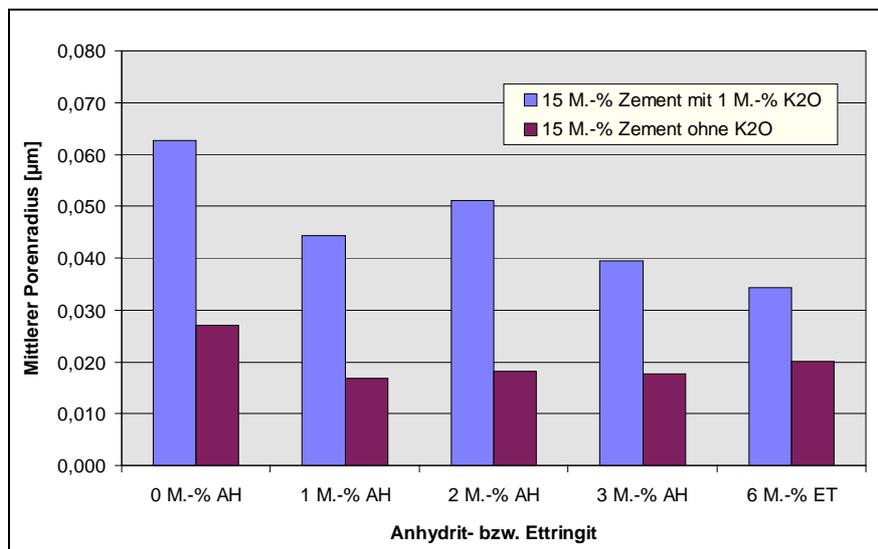


Abbildung 178: Abhängigkeit der mittleren Porenradien vom Anhydrit- bzw. Ettringitzusatz

Deutlich erkennbar wird die Erniedrigung des mittleren Porenradius infolge des Kaliumoxidzusatzes. Der Anhydritzusatz führt mit ebenfalls zu einer Verringerung der mittleren Porenradien.

6.6.2.8 Röntgenographische Phasenanalyse

Welchen Einfluß der Anhydrit- bzw. Ettringitzusatz auf die integrale Röntgenintensität des 0.308 nm Reflexes des Tobermorits ausübt zeigt **Abbildung 179**.

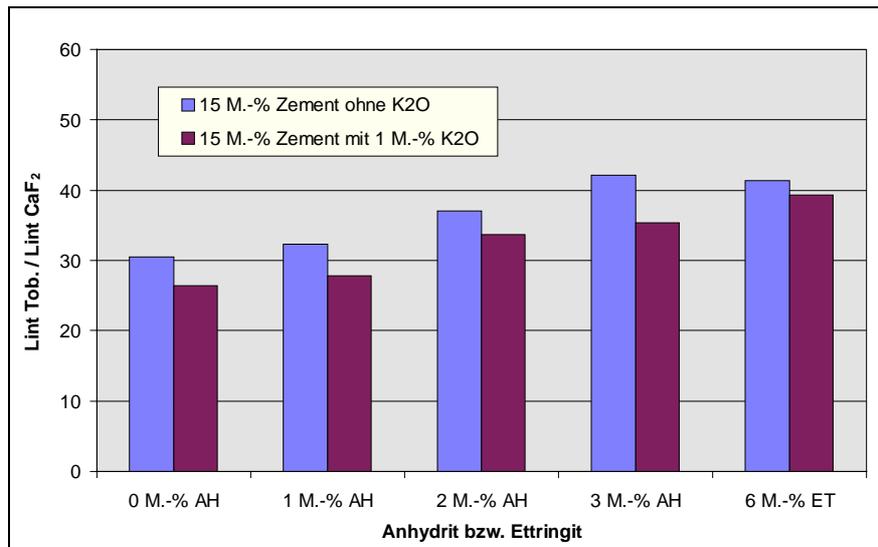


Abbildung 179: Abhängigkeit der integralen Röntgenintensitäten des 0.308 nm Reflexes des Tobermorits von der Ettringitzugabe

Wie bereits bekannt zeigen sich zwei Effekte: Kaliumoxid verringert die Reflexintensität und ein steigender Anhydritzusatz führt zu einer Erhöhung. Letzteres gilt auch für Ettringit, wobei die erzielten Werte in der Größenordnung von 3 M.-% Anhydritzusatz liegen, im Falle des kaliumoxiddotierten Zementes sogar darüber.

6.6.2.9 Rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen

Der Anhydritzusatz wirkt sich erfahrungsgemäß positiv auf die Phasenausbildung des Tobermorites aus. Ob dies auch für Ettringit gilt, sollten die REM-Untersuchungen zeigen. Eine Aufnahme der Probe 3 mit Ettringit zeigt **Abbildung 180**.

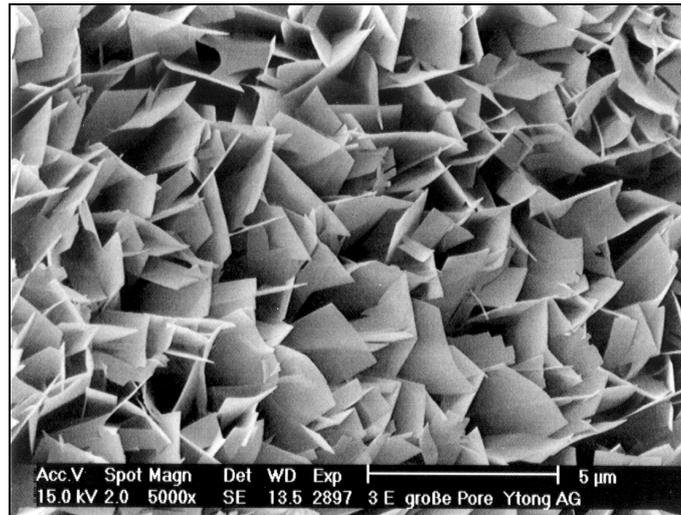


Abbildung 180: Aufnahme in einer „großen Pore“ der Probe 3E (ohne Kaliumoxid im Zement)

Zu sehen ist sehr gut ausgebildeter Tobermorit, was im Querschnitt über die gesamte Probe der Fall war.

Welchen Einfluß das Kaliumoxid auf die Phasenausbildung zeigt, ist in **Abbildung 181** zu sehen.

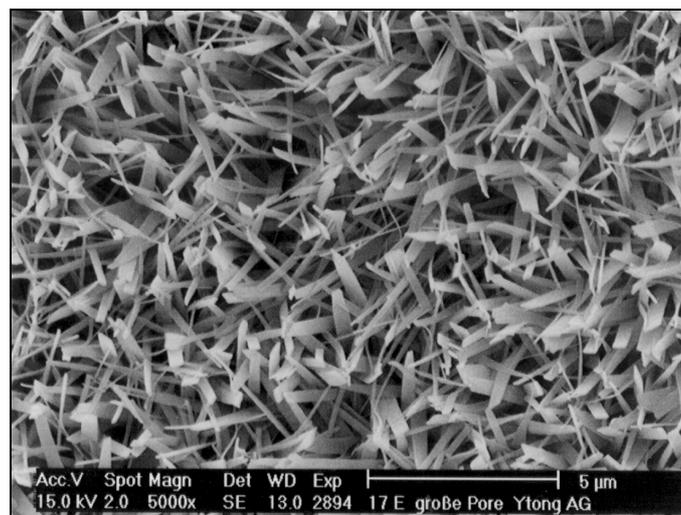


Abbildung 181: Aufnahme in einer „großen Pore“ der Probe 17E (mit 1 M.-% Kaliumoxid im Zement)

Klar erkennbar ist die Tendenz zur Ausbildung von kleineren Tobermoritkristallen. Dabei ist jedoch feststellbar, daß die Kristalle nicht so zerfasert sind, wie bei den Proben ohne Ettringit und insgesamt weniger Verwachsungen zeigen.

6.6.3 Untersuchungen mit unterschiedlichen Sulfatträgern im Zement

Neben den Versuchen mit unterschiedlichen Zugabemengen von Anhydrit und Ettringit, wurde auch die Auswirkung verschiedener Sulfatträger im Zement untersucht. Dabei kamen Anhydrit, β -Halbhydrat, Dihydrat und ein Gemisch aus Anhydrit/Dihydrat im Verhältnis 1:1 zum Einsatz.

Die Sulfatträger wurden zwei unterschiedlichen Zementklinkern zugemahlen. Verwendet wurden ein kaliumoxidarmer Klinker (Probe BKA1; $K_2O = 0.32$ M.-%) und ein Klinker mit durchschnittlichem Kaliumoxidgehalt (BKE2; $K_2O = 1.06$ M.-%). Der Gesamtgehalt an SO_3 im Zement betrug in allen Fällen 3.0 M.-%. Die Zementfeinheit wurde auf $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ nach Blaine eingestellt. Die erhaltenen Zemente wurden wie in **Kapitel 5.3.1.3** beschrieben für die Herstellung von Versuchsgießungen verwendet.

Die Versuchsergebnisse zeigten, daß die Art des Sulfatträgers keinen deutlichen Einfluß auf die Eigenschaften des Porenbetons bewirkt. Erwartungsgemäß waren die Unterschiede zwischen den beiden Zementen aufgrund der stark unterschiedlichen Kaliumoxidgehalte sowohl in den technologischen Eigenschaften als auch den Phasenausbildungen sehr deutlich. Zwischen den Proben mit unterschiedlichen Sulfatträgern im Zement konnten jedoch keine wertbaren Tendenzen festgestellt werden.

6.7 Untersuchungen an "grauen Flecken" im Porenbeton

Bei der Porenbetonproduktion werden im autoklavierten Material immer wieder sogenannte "graue Flecken" beobachtet. Dabei handelt es sich um grau verfärbte Bereiche, die am Rand aber auch innerhalb des Porenbetons auftreten können. Der Begriff "grauer Fleck" impliziert eine zweidimensionale Veränderung des Materials. Tatsächlich handelt es sich aber um dreidimensionale "graue Sphären".

Die Verfärbungen sind eng verbunden mit dem Wassergehalt des Materials. An frisch autoklaviertem Porenbeton sind die Flecken gut sichtbar. Trocknet der Baustoff aus, so geht die Intensität der Verfärbung deutlich zurück und wird kaum mehr wahrnehmbar. Ein Nachfeuchten des Materials bringt die "grauen Flecken" wieder zum Vorschein. Daraus kann geschlossen werden, daß diese Bereiche eine größere Wasseraufnahme zeigen als die weißen. Der graue Eindruck ist mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht auf eine farbliche Veränderung des Materials zurückführbar, sondern auf ein unterschiedliches Reflexionsvermögen. Dies be-

gründet sich durch die Abwesenheit farbgebender Verbindungen und die Veränderung der Farbe bei unterschiedlichen Feuchtegehalten.

Bei genauerer Begutachtung der "grauen Flecken" wird augenscheinlich, daß sie meist aus drei Zonen bestehen: Einer inneren großflächigen, die umgeben ist von einem farblich leicht unterschiedlichen Kranz. Dieser wird wiederum außen begrenzt durch eine dünne Schicht. Das Gesamtbild vermittelt den Eindruck einer durch Ionenwanderung entstandenen Zone. Vergleichbar sind diese Gebilde z.B. mit Chromatogrammen oder Ausblühungen an der Außenseite von Bauwerken.

Laut Aussagen von ZÜRN (private Mitteilung) treten die "grauen Flecken" bevorzugt bei Porenbetonproben auf, die mit sehr reinen Quarzmehlen hergestellt wurden. Weiterhin besteht die Vermutung, daß Alkalien und Sulfat eine wichtige Rolle bei der Entstehung dieser "grauen Flecken" spielen. Neben der farblichen Veränderung ist bekannt, daß auch die Phasenausbildung und technologischen Eigenschaften des Materials im Vergleich zum "normalen Porenbeton" verändert sind.

6.7.1 Alkalien und Sulfat

Während dieser Untersuchungen konnten die "grauen Flecken" erst bei Verwendung der Betriebszemente entdeckt werden. Durch Einteilung aller Probekörper nach ihrem Kaliumoxidgehalt konnte klar festgestellt werden, daß alle Proben mit K_2O -Gehalten größer 0.5 M.-% im Zement deutliche Verfärbungen aufwiesen. Die optische Begutachtung ergab eine Zunahme dieser Verfärbungen mit steigenden Kaliumoxidanteilen. Unterhalb 0.5 M.-% im Zement waren keinerlei Verfärbungen sichtbar. Daraus kann ein Zusammenhang zwischen K_2O -Gehalt und Verfärbungen abgeleitet werden.

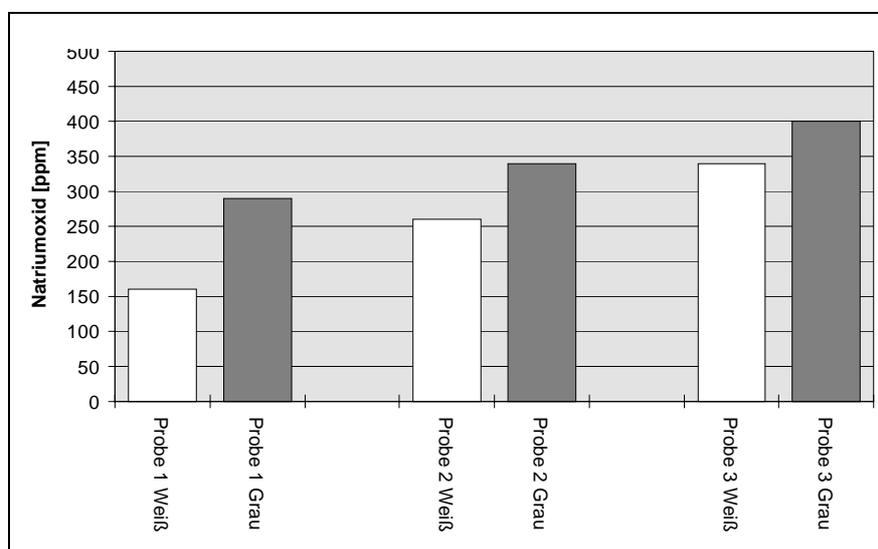
Um dies zu beweisen, wurden aus den inneren Bereichen der grauen Flecken Proben genommen und auf ihre Gehalte an Kaliumoxid, Natriumoxid und Sulfat sowie die Phasenausbildung untersucht. Zum Vergleich wurden in unmittelbarer Nähe zu den "grauen Flecken" Proben aus dem weißen Porenbeton genommen und in gleicher Weise untersucht. Als geeignete Probekörper zur Probenentnahme wurden die in **Tabelle 57** angegebenen ausgewählt.

Tabelle 57: Proben für die Untersuchungen an "grauen Flecken"

| Probe | K ₂ O im Zement [M.-%] | CaCl ₂ als Zusatz bezogen auf den Zement [M.-%] |
|-------|-----------------------------------|--|
| 1 | 0.86 (0.13) | --- |
| 2 | 1.30 (0.20) | --- |
| 3 | 1.02 (0.15) | 0.3 (0.05) |

Anmerkung: Die Zahlen in Klammern geben die absoluten Gehalte im Porenbeton bezogen auf die Gesamtfeststoffmenge an.

Abbildung 182 zeigt die gemessenen Natriumoxidgehalte des "weißen Porenbeton" im Vergleich zum "grauen Porenbeton".

**Abbildung 182: Natriumoxidgehalte in "grauem" und "weißem Porenbeton"**

In allen Fällen liegen die Natriumoxidgehalte der "grauen Flecken" merklich höher als bei dem "weißen Porenbeton". Die Gehalte an Kaliumoxid sind in **Abbildung 183** grafisch dargestellt.

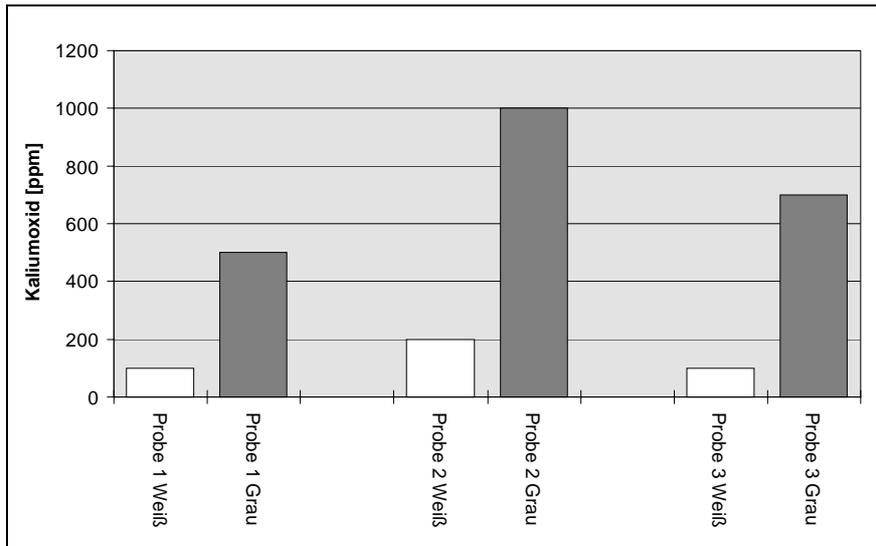


Abbildung 183: Kaliunoxidgehalte in "grauem" und "weißem Porenbeton"

Auch die Kaliunoxidgehalte sind im "grauen Porenbeton" deutlich höher als im "weißen Porenbeton". **Abbildung 184** zeigt die Sulfatgehalte.

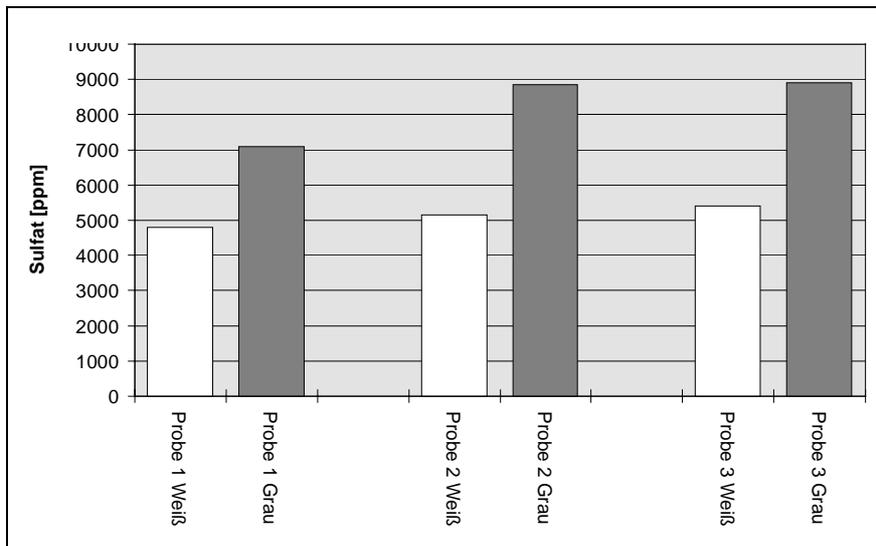


Abbildung 184: Sulfatgehalte in "grauem" und "weißem Porenbeton"

Insgesamt kann festgestellt werden, daß sich sowohl Alkalien als auch Sulfat in den "grauen Flecken" anreichern. Dies läßt die Vermutung zu, daß die Alkalien maßgeblich in Form ihrer Sulfate vorliegen. Alkalisulfate sind gut wasserlöslich und können somit durch den Porenbeton wandern. Natriumsulfat (in Form von Thenardit $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) ist bekannt dafür, Ausblühungen auf Ziegeln hervorzurufen.

6.7.2 Röntgenographische Phasenanalyse

Aus den vorhergehenden Untersuchungen ging hervor, daß Kaliumoxid eine negative Auswirkung auf die Eigenschaften des Porenbetons ausübt. Besonders die Phasenausbildung wird deutlich beeinflusst. Dies wird durch **Abbildung 185** bestätigt.

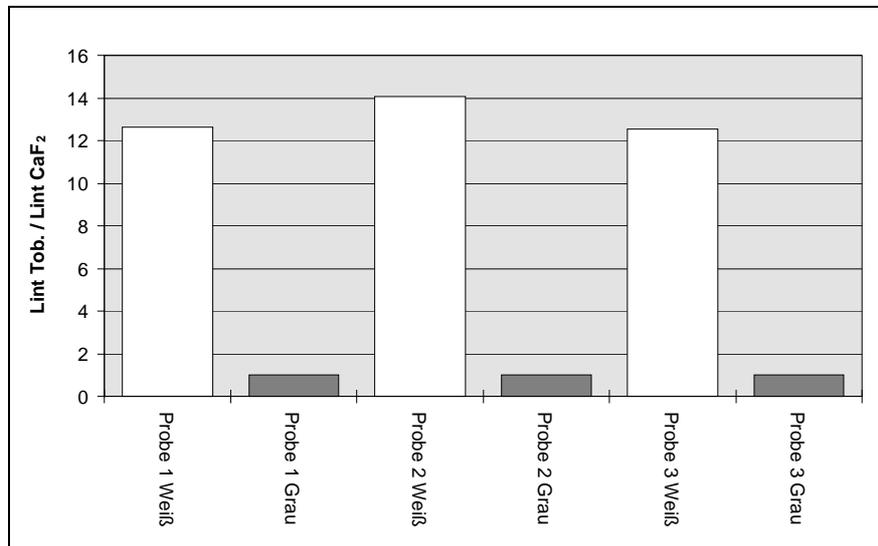


Abbildung 185: Integrale Röntgenintensitäten des 0.308 nm Reflexes des Tobermorits von "grauem" und "weißem Porenbeton"

Röntgenographisch läßt sich praktisch kein Tobermorit mehr nachweisen. Die Umwandlung semikristalliner C-S-H Phasen zu Tobermorit wird offensichtlich durch die Anwesenheit größerer Mengen Alkalien stark behindert. Im Rasterelektronenmikroskop äußert sich dies durch die unterschiedliche Ausbildung der C-S-H Phasen.

6.7.3 Rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchung

Abbildung 186 zeigt eine Probe von "weißem Porenbeton". Die Phasenausbildung ist aufgrund des Einflusses von Kaliumoxid nicht sehr gut, aber die typische Morphologie des Tobermorits ist deutlich erkennbar. Im Gegensatz dazu ist im "grauen Porenbeton" (**Abbildung 187**) kein Tobermorit mehr vorhanden. Die Morphologie der Phasen deutet auf semikristalline C-S-H Phasen hin. Auffällig sind vor allem die großflächigen Verwachsungen. Hierdurch erklären sich die unterschiedliche Wasseraufnahme und Farbe der beiden Bereiche.

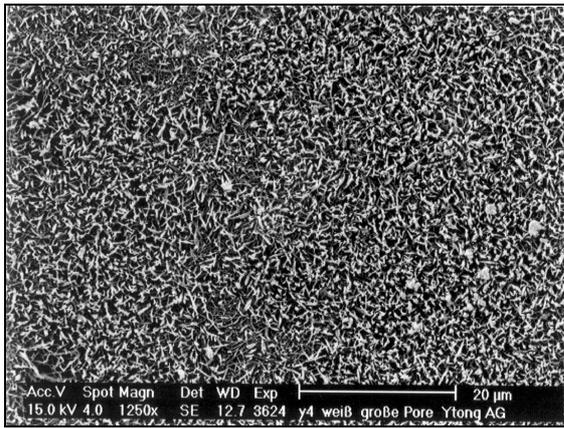


Abbildung 186: REM-Aufnahme von „weißem Porenbeton“

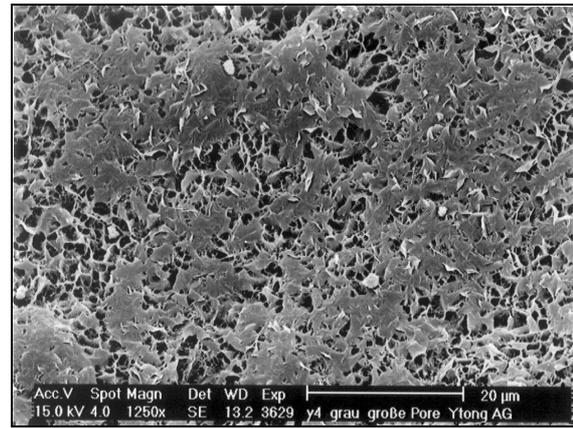


Abbildung 187: REM-Aufnahme von „grauem Porenbeton“

Noch deutlicher tritt dies bei höheren Vergrößerungen im Rasterelektronenmikroskop zu Tage. **Abbildung 188** zeigt eine Probe aus „weißem Porenbeton“. Erkennbar ist lattenförmig ausgebildeter Tobermorit. Daneben ist in **Abbildung 189** eine Probe aus „grauem Porenbeton“ zu sehen. Wiederum sind deutlich die großflächigen Bereiche aus semikristallinen C-S-H Phasen zu sehen.

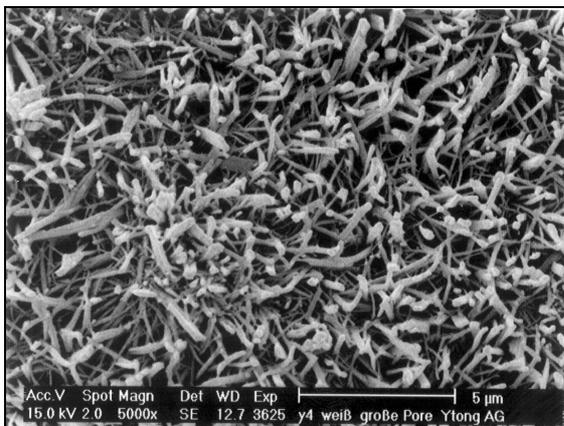


Abbildung 188: REM-Aufnahme von „weißem Porenbeton“

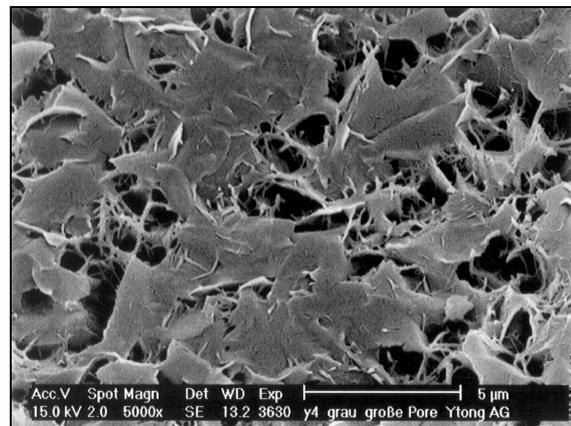


Abbildung 189: REM-Aufnahme von „grauem Porenbeton“

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurde der Einfluß der Zementzusammensetzung auf die Eigenschaften des Porenbetons untersucht. Während der experimentellen Arbeiten wurde das Forschungsvorhaben um die Gebiete "Einfluß der Sandfeinheit" und "Einfluß des Sulfatträgers" auf die Porenbetoneigenschaften erweitert.

Die Untersuchungen wurden zunächst mit Laborzementen aus Laborklinkern, die unter definierten Bedingungen hergestellt wurden, durchgeführt. Als wesentliche Zementparameter wurden folgende betrachtet:

- Hauptphasengehalte (Alit, Belit, Aluminat, Ferrat)
- Kaliumoxidgehalt
- Sulfatisierungsgrad
- Klinkerkühlung
- Sulfatträgerzumahlung (Art und Menge)
- Zementfeinheit.

Aufgrund der gewonnenen Ergebnisse wurde ein Anforderungsprofil für Betriebsklinker erstellt, die aus verschiedenen Werken bezogen wurden. Aus diesen Betriebsklinkern wurden definierte Laborzemente hergestellt und für weitere Untersuchungen verwendet.

Im letzten Schritt wurden Untersuchungen mit Betriebszementen durchgeführt. Diese Vorgehensweise sollte die Übertragbarkeit der Ergebnisse aus den Laborversuchen auf die Praxis gewährleisten.

Neben den hauptsächlich eingesetzten Portlandzementen wurden auch Untersuchungen mit Portlandhüttenzement und Tonerdezement durchgeführt. Zur Bestimmung der Einflüsse möglicher Nebenbestandteile wurden Zemente mit Kalkstein-, Kalkmergel- und Filterstaubzusatz hergestellt.

Während der Untersuchungen wurde deutlich, daß auch die Feinheit des eingesetzten Quarzsandes einen Einfluß auf die Porenbetoneigenschaften ausüben kann. Aus diesem Grund wurden auch Untersuchungen mit Sandmehlen unterschiedlicher Feinheiten durchgeführt.

Bei der Porenbetonherstellung kommt häufig Anhydrit zum Einsatz, um die Eigenschaften zu verbessern. Im Rahmen der Untersuchungen wurde der Versuch unternommen, den Einfluß des Anhydrits auf die Porenbetoneigenschaften zu bestimmen. Weiterhin wurde nach einem alternativen Sulfatträger gesucht.

7.1 Einfluß der Zementhauptphasengehalte auf die Porenbetoneigenschaften

7.1.1 Einfluß der Silikatphasen

Die silikatischen Phasen Alit und Belit zeigten weder auf die technologischen Eigenschaften noch die Phasenausbildungen signifikante Einflüsse. Geringfügige Auswirkungen können trotz der großen Bandbreite der vorliegenden Untersuchungen nicht vollständig ausgeschlossen werden. Ihr Ausmaß liegt jedoch mit Sicherheit erheblich unterhalb der des Kaliumoxids und des Aluminates.

7.1.2 Einfluß der Aluminatphasen

Im Fall des Tricalciumaluminates konnte ein deutlicher Einfluß immer dann beobachtet werden, wenn größere Mengen Kaliumoxid im Zement zugegen waren. In diesem Fall verbesserte ein höherer Gehalt an C_3A die technologischen Eigenschaften merklich. Besonders die Schwindung ging erheblich zurück.

Durch Untersuchungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde konnte nachgewiesen werden, daß Aluminium in die Tobermoritphasen eingebaut wird und diese stabilisiert, was durch höhere Röntgenintensitäten und verbesserte Phasenausbildungen bestätigt wird.

Im reinen System – also bei Abwesenheit größerer Kaliumoxidmengen – zeigte das Aluminat einen allenfalls geringfügig positiven Einfluß auf die Eigenschaften des Porenbetons.

Der Einfluß des Tetracalciumaluminatferrats konnte nicht separat bestimmt werden, da Tricalciumaluminat/Tetracalciumaluminatferrat bei den Untersuchungen stets ein korrespondierendes Paar bildeten. Die Untersuchungsergebnisse können somit aus beiden Richtungen gelesen werden. Durch begleitende Untersuchungen und aufgrund diverser Literaturberichte wur-

de das Hauptaugenmerk auf das Aluminiumoxid gelenkt. Ein Einfluß des Eisenoxids kann nicht ausgeschlossen werden, konkrete Hinweise hierfür liefern die vorliegenden Untersuchungsergebnisse jedoch nicht.

7.1.3 Einfluß des Kaliumoxids

Den mit Abstand größten Einfluß auf die Eigenschaften des Porenbetons zeigte das Kaliumoxid. In allen Fällen bewirkte es eine erhebliche Verschlechterung der technologischen Eigenschaften. Dabei scheinen Gehalte bis 0.5 M.-% ohne Wirkung zu sein. Gehalte um 1.0 M.-% verändern die Eigenschaften des Porenbetons zwar merklich, lassen aber noch akzeptable Werte für die technologischen Eigenschaften zu. Gehalte deutlich über 1.0 M.-% erwiesen sich in allen Fällen als ausgesprochen negativ und sollten daher bei der Produktion nach Möglichkeit vermieden werden.

Mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde konnte nachgewiesen werden, daß Kalium in die Tobermoritphase eingebaut wird. Im Gegensatz zum Aluminium führt dies zu einer Destabilisierung und zur vermehrten Bildung amorpher C-S-H Phasen. Dies wird gestützt durch niedrigere Röntgenintensitäten sowie erhebliche Veränderungen der Phasenausbildung und des Mikrogefüges.

Kaliumoxid verändert die Verteilung der Mikroporen im Porenbetonskelett erheblich. Die Gelporengehalte nehmen mit steigenden Kaliumoxidgehalten stark ab. Parallel dazu steigen die Kapillarporengehalte an. In einigen Fällen konnte zusätzlich eine Abnahme der Luftporengehalte beobachtet werden. Die mittleren Radien der Mikroporen nahmen mit steigenden Kaliumoxidgehalten stets zu.

Die Veränderung in der Verteilung der Mikroporen liefert möglicherweise einen Grund für die gleichzeitig beobachtbare Abnahme der Druckfestigkeiten. Im Zementstein führt eine Zunahme der mittleren Radien der Mikroporen meist zu einer Absenkung der Druckfestigkeit. Dies kann für Porenbeton ebenso gelten.

Die höheren Kapillarporengehalte können eine schnellere und höhere Wasseraufnahme und -abgabe bewirken, was ein möglicher Grund für die höheren Schwindungen ist. Die Hauptursache ist jedoch vermutlich in der Vergrößerung der inneren Oberfläche infolge einer vermehrten Bildung amorpher C-S-H-Phasen zu suchen. Dies wird insbesondere durch die ras-

terelektronenmikroskopischen Gefügeuntersuchungen bewiesen. Ein gut ausgebildetes Tobermoritgefüge in "Kartenhaus-Textur" wurde stets von niedrigen Schwindwerten begleitet.

Dies gilt nicht unbedingt für die A-Zahlen. Eine gute Phasenausbildung liefert in den meisten Fällen hohe A-Zahlen, eine Gesetzmäßigkeit ist dies jedoch nicht. Besonders bei Anwesenheit großer Mengen Aluminiumoxid können die A-Zahlen – auch ohne Bildung von Hydrogranat – sinken, obwohl Phasenausbildung und Schwindung sehr gut sind.

7.1.4 Einfluß des Sulfatisierungsgrades

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß die Quelle des Kaliumoxids keine Rolle spielt. Eine Unterscheidung zwischen "löslichem Kaliumoxid" und "Gesamtkaliumoxid" über den Sulfatisierungsgrad ist nicht sinnvoll. Ebenso wenig wirkt sich der Sulfatisierungsgrad für sich betrachtet gravierend aus. Entscheidend ist die Betrachtung des effektiv vorhandenen Kaliumoxids. Dabei spielt es keine Rolle, ob es aus den Zementphasen stammt oder in Form von Kaliumsulfat (frei im Klinker oder z.B. in zugesetzten Filterstäuben) vorliegt. Offensichtlich ist die Löslichkeit des durch den Zement eingebrachten Kaliumoxids so hoch, daß es spätestens im Verlauf des hydrothermalen Prozesses freigesetzt wird.

7.1.5 Einfluß der Klinkerkühlung

Der Einfluß der Klinkerkühlung konnte nur anhand der Laborzemente aus Laborklinkern untersucht werden. Dabei konnten keine deutlichen Einflüsse auf die Eigenschaften des Porenbetons festgestellt werden. Dies deutet darauf hin, daß die chemische bzw. mineralogische Zusammensetzung des Zementes für die Porenbetonherstellung wichtiger ist als die Kristallgrößenverteilungen der Klinkerphasen. Der Grund hierfür ist vermutlich in den hydrothermalen Bedingungen zu suchen. Im Verlauf des Autoklavierens gehen die während des Erstarrens aus dem Zement gebildeten gelförmig vorliegenden C-S-H Phasen gemeinsam mit dem Portlandit und dem Quarz in Lösung und es kommt zur Ausbildung neuer Phasen.

7.1.6 Einfluß der Sulfatträgerzumahlung

Aus den Untersuchungen mit Laborzementen aus Laborklinkern ging hervor, daß die technologischen Eigenschaften des Porenbetons durch die Sulfatträgerzumahlung des Zementes kaum verändert werden. Im Gegensatz dazu macht sich der Anhydritzusatz zur Gießung deut-

lich bemerkbar. Offensichtlich reicht ein Gehalt von ca. 0.5 M.-% SO_3 aus dem Zement noch nicht aus, um meßbare Veränderungen der technologischen Eigenschaften zu bewirken.

Die SO_3 -Gehalte handelsüblicher Zemente liegen im Bereich von etwa 3 M.-%. Bei ca. 15 M.-% Zement in der Gießung ergeben sich so absolute Mengen von rund 0.5 M.-%. Im Vergleich dazu liegt der Anhydritzusatz zur Gießung erheblich höher. Üblicherweise werden dem Porenbeton 3.0 M.-% Anhydrit zugesetzt. Dies entspricht einem absoluten SO_3 -Gehalt im Porenbeton von etwa 1.8 M.-%.

Auch die Art des verwendeten Sulfatträgers (Anhydrit, β -Halbhydrat, Dihydrat, Anhydrit/Dihydrat 1:1) zeigt keinen signifikanten Einfluß auf die Porenbetoneigenschaften.

7.2 Das System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$

Von besonderer Bedeutung für die Eigenschaften des Porenbetons ist das Verhältnis zwischen Aluminiumoxid und Kaliumoxid. Hohe Kaliumoxidgehalte wirken sich immer dann besonders negativ auf die Eigenschaften des Porenbetons aus, wenn gleichzeitig wenig Aluminiumoxid vorhanden ist. Aluminiumoxid ist offenbar in der Lage, die negativen Auswirkungen des Kaliumoxids zumindest teilweise zu kompensieren.

Dies bedeutet in jedem Fall für die Porenbetonproduktion:

1. Der Kaliumoxidgehalt des Zementes sollte so niedrig wie möglich sein. Anzustreben sind Gehalte bis maximal 1.0 M.-%. Höhere Gehalte sollten vermieden werden. Der Einsatz von NA-Zementen ist nicht zwingend erforderlich.
2. Der Aluminatgehalt des Zementes sollte so hoch wie möglich sein. Ideal sind Gehalte über 12.0 M.-%. Diese Anforderung ist – im Gegensatz zu der nach Kaliumoxidgehalten unter 1.0 M.-% – kein unbedingtes Muß. Bei niedrigen Kaliumoxidgehalten sind auch niedrigere Aluminatgehalte problemlos. Steigen die Kaliumoxidgehalte aus unvermeidbaren Gründen jedoch über 1.0 M.-%, sollten hohe Aluminatgehalte angestrebt werden.

Da beide Elemente (Kalium und Aluminium) in das Kristallgitter des Tobermorits eingebaut werden können, ist davon auszugehen, daß Kalium und Aluminium je ein Siliziumatom substituieren. Der Vorteil liegt im Ladungsausgleich. Werden Kalium oder Aluminium allein in das Gitter eingebaut, resultieren immer Ladungsdefekte. Beide zusammen ergeben die benö-

tigten vier positiven Ladungen. Der Einbau größerer Aluminiummengen bewirkt eine bereits von ZÜRN (1997A) beobachtete Verschiebung des Basalreflexes zu höheren d-Werten.

Das benötigte Aluminiumoxid kann aus unterschiedlichen Quellen stammen. Günstig sind in jedem Fall Zemente mit hohen Aluminatgehalten. Alternativ zu Portlandzementen können ebenso Portlandhüttenzemente verwendet werden, die mit aluminiumoxidhaltigen Hüttsanden hergestellt wurden. Diese weisen im allgemeinen den weiteren Vorteil auf, daß sie niedrige Alkaligehalte besitzen.

Als guter Aluminiumoxidlieferant hat sich auch Aluminiumhydroxid erwiesen, welches ein Hauptbestandteil des Gesteins Bauxit ist und kostengünstig erhältlich ist. Denkbar ist auch der Einsatz von Tonmineralen (vergl. ZÜRN 1997A), die häufig in Sanden anzutreffen sind.

Sehr positiv wirkt sich der Einsatz von Ettringit auf die Eigenschaften des Porenbetons aus. Dies begründet sich aus der Zusammensetzung des Ettringits: Er liefert sowohl Sulfat als auch Aluminiumoxid und stellt ein natürliches Additiv dar. Ettringit fällt zudem als Abfallprodukt bei der Reinigung sulfatbelasteter Wässer in größeren Mengen an.

Eine weitere – jedoch kostenintensivere – Möglichkeit besteht in der Verwendung von Tonerdezementen, die aufgrund ihres hohen Anteils sehr reaktiver Calciumaluminat eine ideale Aluminiumoxidquelle darstellen. Sinnvoll wäre es in diesem Fall, einen Teil des Portlandzementes durch Tonerdezement zu substituieren. Möglicherweise kann ein über die ersetzte Tonerdezementmenge hinausgehender Teil des Portlandzementes eingespart werden und so die Kosten reduzieren. Denkbar wäre auch, daß der sehr positive Einfluß des Aluminiumoxids (insbesondere auf die Schwindung) die Verwendung von Anhydrit überflüssig macht. Dies müßte in weiteren Versuchen geklärt werden.

7.3 Einfluß von Zementzusätzen

In der Praxis werden Portlandzementen auch eine Reihe von Zusätzen beigemischt. Untersucht wurden in dieser Arbeit Filterstäube, Kalksteinmehl und Kalkmergel.

Filterstäube sollten nach Möglichkeit nicht in den Zementen enthalten sein. Ursächlich hierfür sind deren üblicherweise hohe Gehalte an Kaliumsulfat und Kaliumchlorid. Beide Verbindungen können die Qualität des Porenbetons beeinträchtigen.

Kalksteinmehl stellt als solches kein Problem für die Porenbetonproduktion dar. Allerdings verringert sich bei dessen Ersatz der Gehalt an reaktivem CaO im Bindemittel. Die in handelsüblichen Portlandzementen unter Umständen anzutreffenden Gehalte von bis zu 5 M.-% Kalksteinmehl sind nicht erheblich. Auf den Einsatz von Portlandkalksteinzementen sollte jedoch verzichtet werden.

Für Kalkmergel gilt im Prinzip das Gleiche wie für Kalksteinmehl. Allerdings werden hierdurch Tonminerale in das System eingebracht, die sich aufgrund ihres Aluminiumoxidgehaltes positiv auswirken können. Trotzdem bleibt auch in diesem Fall die Tatsache bestehen, daß der reaktive CaO-Gehalt des Bindemittels reduziert ist.

Hüttensande (z.B. in Portlandhüttenzementen) sind gute Zusatzstoffe für die Porenbetonproduktion. Dies begründet sich durch die hohen Aluminiumoxidgehalte sowie die nachgewiesene Fähigkeit, Alkalien zu binden. Bei der Auswahl geeigneter Hüttensande sollte nach Möglichkeit auf einen hohen Aluminiumoxidgehalt geachtet werden.

7.4 Einfluß der Zementfeinheit

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß die Zementfeinheit im Bereich von 3000 bis 5000 cm²/g nach Blaine keinen wesentlichen Einfluß auf die Eigenschaften des Porenbetons hat. Lediglich der Ansteifungsprozeß wird mit höherer Zementfeinheit beschleunigt.

7.5 Einfluß des Sandes und der Sandfeinheit

In der vorliegenden Arbeit kamen nur hochreine Quarzsande zum Einsatz. Alle Untersuchungsergebnisse gelten daher nur für diesen Fall. In der Praxis werden meist Sande verwendet, die neben Quarz noch andere Komponenten wie z.B. Calcit, Glimmer, Feldspäte, Tonminerale u.a. enthalten. Diese Systeme können sich erheblich anders verhalten als das reine Quarzsystem und bedürfen einer gesonderten Betrachtung.

Dies bedeutet: Die zuvor getroffenen Feststellungen bezüglich der Zemente müssen bei Sanden mit Begleitmineralen nicht unbedingt zutreffen. Trotzdem scheint es sinnvoll, sich bei der Auswahl des Zementes an den geforderten Kriterien zu orientieren. Sind die Eigenschaften des Porenbetons trotzdem nicht hinreichend gut, so liegt dies möglicherweise an der Qualität des verwendeten Sandes.

Unterschiedliche Sandqualitäten können unterschiedlich auf die Zusammensetzung des Zementes reagieren. Der reine Quarzsand hat sich während der Versuche dieser Arbeit als besonders empfindlich auf den Einfluß von Kaliumoxid und Aluminiumoxid erwiesen. Sande mit Begleitmineralen könnten unter Umständen eine größere Toleranz mit sich bringen, oder noch empfindlicher reagieren. Ausgehend von den Ergebnissen dieser Arbeit sollten daher Untersuchungen durchgeführt werden, die unterschiedliche Sandqualitäten mit verschiedenen Zementqualitäten kombiniert.

Neben der Sandqualität hat sich im Fall des hochreinen Quarzsandes auch die Feinheit als wichtiges Kriterium erwiesen. Die A-Zahlen nimmt mit steigender Sandfeinheit zu. Gleiches gilt für die E-Zahlen. Die Schwindung steigt mit zunehmender Sandfeinheit an, während die Phasenausbildung des Tobermorits zurückgeht.

Das Ansteigen der A-Zahlen mit steigender Sandfeinheit wurde zuvor schon von LUTTER (1993) postuliert. Gleiches gilt für die E-Zahlen. LUTTER führte die Veränderung der Eigenschaften auf eine starke Zerkleinerung des Quarzes zurück. Dadurch ist ein hoher Anteil an Bruchflächen vorhanden was zu einer hohen Umsetzungsrate des CaO an diesen Flächen zu C-S-H Phasen führt.

LIPPE stellte 1977 zusammenfassend fest, daß die Schwindung von Porenbeton mit abnehmender Sandmehlfineinheit abnimmt. Dies wurde durch Untersuchungen von LUTTER (1993), ZÜRN (1996) und BOUZAT (1996) bestätigt.

Neu sind die Ergebnisse aus den Untersuchungen der Mikroporosität. Hier ist klar festzuhalten, daß eine steigende Sandfeinheit (also abnehmende Korngrößen) zu einer Erniedrigung der mittleren Mikroporenradien führt. Die Gelporengehalte nehmen zu und die Kapillarporengehalte ab. Da dies ebenso wie bei den Untersuchungen mit steigenden Kaliumoxidgehalten zu einem Ansteigen der Druckfestigkeit führt, liegt ein Zusammenhang zwischen der Verteilung der Mikroporenradien und der Druckfestigkeit nahe. Hohe Gelporengehalte (niedrige mittlere Mikroporenradien, niedrige Kapillarporengehalte) sollten eine bessere Druckfestigkeit bewirken als niedrige (hohe mittlere Mikroporenradien, hohe Kapillarporengehalte).

Weiterhin ist von Bedeutung, daß niedrige Sandfeinheiten die Auswirkungen des Kaliumoxides auf die Porenbetoneigenschaften verstärken. Alle gemessenen Parameter – insbesondere jedoch die Schwindung – zeigen eine ausgesprochen negative Beeinflussung bei gleichzeitiger

Verwendung des feinsten Sandmehles SF 300 und Zementen mit hohen Kaliumoxidgehalten. Dies ist auf eine vermehrte Bildung kryptokristalliner C-S-H Phasen zurückführbar, was durch die Ergebnisse der Phasenausbildung tendenziell bestätigt wird.

Bedingt durch die hohe Löslichkeit der feinen Quarzpartikel ist zu Beginn der hydrothermalen Reaktion ein großes Angebot an gelöster Kieselsäure vorhanden. Dies führt zu einer hohen Keimbildungsgeschwindigkeit bei gleichzeitig niedriger Kristallwachstumsgeschwindigkeit. Das Kaliumoxid wird in dieser frühen Phase aller Wahrscheinlichkeit nach in die C-S-H Keime eingebaut und behindert das Kristallwachstum des Tobermorits. Diese Annahme wird gestützt durch die Ergebnisse aus **Kapitel 6.5**. Höhere Aluminiumgehalte können die negativen Auswirkungen des Kaliumoxids z.T. kompensieren, da sie kristallisationsfördernd auf den Tobermorit wirken.

7.6 Einfluß des Sulfatzusatzes

Der Zusatz von Anhydrit zeigt positive Einflüsse auf die Porenbetoneigenschaften, welche sich jedoch als konzentrationsabhängig erwiesen haben. Während die Steigerung der A-Zahlen und E-Zahlen bereits mit 1.0 M.-% Anhydritzusatz abgeschlossen ist, sinkt die Schwindung auch bei Mengen von 2.0 respektive 3.0 M.-% noch merklich. Daraus kann geschlossen werden, daß der Anhydrit in erster Linie zur Verbesserung der Schwindwerte eingesetzt werden muß. Der Wirkungsmechanismus des Anhydrits bleibt auch nach diesen Untersuchungen ungeklärt. Sicher ist jedoch, daß nicht die gesamte Anhydritmenge in den Tobermorit eingebaut wird, da sich im Rasterelektronenmikroskop eindeutig neugebildete Anhydritkristalle bei Zugabemengen größer 1.0 M.-% nachweisen lassen.

Auf das Gießverhalten zeigt Anhydrit eine verzögernde Wirkung infolge der Sulfat-Branntkalk-Wechselwirkung. Dieser Effekt ist um so größer, je höher die Anhydritmenge ist. Beim Porenbeton zeigt sich augenfällig eine Veränderung der Makroporosität infolge des steigenden Anhydritzusatzes. Je höher die eingesetzte Anhydritmenge, desto "grobporiger" wird der Porenbeton.

Ettringit bewirkt dem Anhydrit vergleichbare positive Auswirkungen auf die Eigenschaften des Porenbetons ohne negative Auswirkungen das Gießverhalten. So erhöhen sich die A-Zahlen und die E-Zahlen, während die Schwindung sinkt. Bemerkenswert ist auch eine tendenziell positive Auswirkung des Ettringitzusatzes auf die alkalidotierten Proben. Dies ist auf

den Eintrag von Aluminium zurückführbar, welches in den Tobermorit eingebaut wird und somit die Ausbildung großer, tafeliger Kristalle begünstigt.

Die Wärmeentwicklung beim Ansteifen des Kuchens und die Makroporosität des Porenbetons zeigen sich unbeeinflusst vom Ettringitzusatz, wodurch die theoretische Überlegung der relativen Stabilität dieser Verbindung bei den Gießungstemperaturen bestätigt wird.

Ettringit sollte sich also hervorragend als Zusatz zur Verbesserung der Porenbetoneigenschaften eignen und gegenüber dem Anhydrit deutliche Vorteile besitzen, da er die Kalklöschreaktion nicht beeinflusst. Dies macht einen schnelleren Produktionsablauf denkbar. Ebenso kann der Einsatz von Ettringit möglicherweise das Problem des Nachwachsens lösen. Allerdings ist anzumerken, daß infolge des niedrigeren SO_3 -Gehaltes eine größere Ettringitmenge erforderlich ist. Dies wird jedoch durch den Aluminiumoxidgehalt sowie den im Vergleich zum Anhydrit niedrigeren Preis kompensiert.

7.7 "Graue Flecken" im Porenbeton

"Graue Flecken" wurden immer dann beobachtet, wenn Kaliumoxidgehalte von über 0.5 M-% im Zement vorhanden waren. Die naßchemischen Untersuchungen zeigen, daß sowohl die Kalium-, als auch Natrium- und Sulfatgehalte in den "grauen Flecken" gegenüber den weißen Bereichen deutlich erhöht sind. Dies legt die Vermutung nahe, daß die leicht löslichen Alkalisulfate sich durch Diffusion während des Autoklavierens in den "grauen Flecken" angereichert haben. Die Ursache hierfür ist unbekannt.

Sicher ist jedoch, daß die Phasenausbildung in den "grauen Flecken" erheblich gestört ist. Röntgenographisch läßt sich kein 1.13 nm Tobermorit mehr nachweisen und unter dem Rasterelektronenmikroskop sind großflächig verwachsene C-S-H-Phasen zu sehen. Dies hat sicherlich auch Auswirkungen auf die technologischen Eigenschaften des Porenbetons.

Interessant ist, daß ein Zusatz aluminiumoxidhaltiger Komponenten zwar die technologischen Eigenschaften insgesamt verbessern kann, nicht jedoch die Ausbildung von "grauen Flecken" verhindert.

Ursächlich für die "grauen Flecken" ist demnach eine ungünstige Ausbildung der C-S-H-Phasen infolge von Beeinflussungen durch Alkalioxide. Die Ausbildung dieser stark angereicherten Bereiche ist auf die Bedingungen während des Autoklavierens zurückführbar. Ionen-

wanderungsprozesse dieser Art sind üblicherweise auf Gradienten der Temperatur oder der Feuchtigkeit zurückführbar. Wenn während des Autoklavierens innerhalb des Porenbetonskörpers stark inhomogene Bedingungen auftreten, kann dies zu Anreicherungen von Alkalisulfaten in bestimmten Bereichen führen. Um dies zu klären müßten detaillierte Betrachtungen der während des Autoklavierens ablaufenden Prozesse durchgeführt werden.

7.8 Abschließende Bemerkungen

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß die Zementqualität einen wichtigen Einfluß auf die Eigenschaften des Porenbetons ausüben kann. Dabei sind jedoch nur wenige Parameter von Bedeutung. Als wichtigste haben sich Kaliumoxid- und Aluminatgehalt erwiesen.

Werden die gesammelten Erkenntnisse zusammengefaßt, so können eine Reihe von Kriterien für die Auswahl eines zur Porenbetonproduktion geeigneten Zementes abgeleitet werden:

- Die Alit- und Belitgehalte sind variabel.
- Der Aluminatgehalt sollte hoch sein, nach Möglichkeit über 12 M.-% liegen.
- Der Kaliumoxidgehalt sollte unter 1.0 M.-% liegen. Der Sulfatisierungsgrad ist nicht von Bedeutung.
- Der Zement sollte keinen Filterstaub enthalten.
- Nebenbestandteile der Zemente wie Kalksteinmehl oder Kalkmergel sind innerhalb der normgemäßen Zusammensetzung unproblematisch. Ein Einsatz von CEM II/A-L ist nicht empfehlenswert.
- Die Art des Sulfatträgers und dessen Gehalt spielen bei der Auswahl keine Rolle.
- Die Feinheit sollte um 4000 cm²/g nach Blaine liegen.
- Der Einsatz von CEM II/A-S kann günstig sein.

Bei Verwendung von Zementen, die diesen Kriterien entsprechen, sollten bei der Herstellung von Porenbeton keine Probleme von der Zementseite her auftreten. Ein qualitativ hochwertiger Porenbeton ist jedoch nicht in allen Fällen gewährleistet, da auch andere Faktoren wie z.B. die Sandqualität eine Rolle spielen. Wird ein relativ reiner Quarzsand mit einer nicht zu hohen Feinheit verwendet, so sollte ein Zement der den oben genannten Anforderungen genügt einen qualitativ hochwertigen Porenbeton garantieren.

8 Literaturverzeichnis

- ALEXANDER 1954 Alexander, G. B.; Hesten, W. M.: The solubility of amorphous silica in water. *J. Phys. Chem* **56** (1954) S. 453-455.
- ARONI 1993 Aroni, S.; De Groot, G. J.; Robinson, M. J.; Svanholm, G.; Wittmann, F. H. [Hrsg.]: RILEM Recommendations: Autoclaved Aerated Concrete: Properties; Testing and design. London, Glasgow, New York, Tokyo, Melbourn, Madras (1993).
- WITTMANN 1993 Wittmann, F. H. [Hrsg.]: RILEM Recommendations: Autoclaved Aerated Concrete: Properties; Testing and design. London, Glasgow, New York, Tokyo, Melbourn, Madras (1993).
- ASELITZKAJA 1954 Aselitzkaja, P.D.: Der Einfluß von Alkalien auf Zusammensetzung und Eigenschaften des Zementklinkers. *Silikattechnik* **3** (1954).
- AYSWORTH 1914 Aysworth, J.W.; Dyer, F.L.: Porous Artificial Stone and its Produktion; Serial No. 321.751, 17.2.1914.
- BACKES 1983 Backes, H.: Baustoffkunde für Berufs- und Technikerschulen. Werner-Verlag GmbH, 5. Auflage, Düsseldorf (1983).
- BENSTED 1991 Bensted, J.: The hydration of portland cement. *World Cement*, **8** (1991), S. 27-32.
- BERMAN 1960 Berman, H. A. and Newman, E.S.: Chemistry of Cement. Proceedings of the Fourth International Symposium, Washington (1960), S. 247 ff.
- BILLHARDT 1971 Billhardt, H.W.: Über den Einfluß der Alkalien und Sulfate auf das Erhärten von Zement. *ZKG INTERNATIONAL* **24** (1971), S. 91-97.

-
- BOGUE 1947 Bogue, R. H.: The chemistry of Portland Cement. Reinhold Publishing Corp., New York (1947), S. 62-147.
- BOGUE 1955 Bogue, R. H.: The Chemistry of Portland Cement, 2. Ed., Reinhold Publishing Corp., New York (1955), S. 667-673.
- BOSCH 1983 Bosch, V. V.: The influence of alkalies on the characteristics of cellular concret and the way to neutralise their action. CBR Technical Studies Department, 1983.
- BOUZAT 1996 Bouzat, M.: Influence of sand fineness and dissolved alkalis on the Properties and phase development of AAC using synthetic mixtures. Institut des Sciences et Techniques de Grenoble (1996), Diplomarbeit, unveröffentlicht.
- BRIESEMANN 1976 Briesemann, D.: Einfluß der Feuchtigkeit auf die Druckfestigkeit dampfgehärteten Porenbetons. Cem. Concr. Res. **6** (1976), S. 561-570.
- BROWN 1984 Brown, P. W., Franz. E., Frohnsdorff, G., Taylor. H. F. W.: Analyses of the aqueous phase during early C₃S hydration. Cem. Concr. Res. **14** (1984), S. 257-262.
- BUTT 1961 Butt, J. M., Raschkowitsch, L.K., Heiker, D. M., Maier, A. A. und Goratschewa, O. I.: Die Bedingungen für die Bildung von Kalziumhydrosilikaten und deren Eigenschaften. Silikattechnik **12** (1961), S. 281-287.
- BUTT 1962 Butt, Y. M., Timashev, V. V.: Effect of phase composition of Portland cement clincers on the binding properties of cement. Trudy Nii'tsementa, No. 17 (1962), S. 85-120.

- BUTT 1965 Butt, J. M., Kolbasov, V. M., Savin, B. S.: The influence of finely dispersed calcium carbonate on the hardening process and the composition of the hydration products of silicate concrete. *Stroitelne Materialy* **11** (1965), S. 33-35.
- CHEN 1992 Chen, Y., Odler, I.: The progress of portland cement hydration: Effect of clinker composition. *Intern. Congr. Chem. Cem. Neu Delhi* (1992), Bd. III, S. 24-30.
- DIAMOND 1966 Diamond, S., White J. L., Dolch, W. L.: Effects of isomorphous substitution in hydrothermally synthesized tobermorites. *Am. Mineral.* **51** (1966) , S. 388-401.
- DIN 1164 Norm DIN 1164 Portland-, Eisenportland-, Hochofen- und Traßzement
Teil 1 März 1990 Begriffe, Bestandteile, Anforderungen, Lieferung.
- DIN EN 196 Norm EN 196 Prüfverfahren für Zemente
Teil 1 März 1990 Bestimmung der Festigkeit
Teil 2 März 1990 Chemische Analysen von Zementen
Teil 3 März 1990 Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit
Teil 4 Vornorm November 1993 Quantitative Bestimmung der Bestandteile
Teil 5 März 1990 Prüfung der Puzzolanitäten von Puzzolanzementen
Teil 6 März 1990 Bestimmung der Mahlfeinheit
- DIN ENV 197 Norm ENV 197 Zement – Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien.
Teil 1 Dezember 1992: Allgemein gebräuchlicher Zement

-
- DUBRAL 1992 Dubral, W.: On production of AAC worldwide. Wittmann F. H. [Hrsg.]; Advances in Autoclaved Aerated Concrete; Balkema, Rotterdam (1992), Seite 3-9.
- DWORJADKIN 1965 Dworjadkin, A. und Malinowski, R.: Porosity; compressive strength and volume changes of autoclaved aerated concrete. Intern. Symp. Autocl. Calcium Silicate Building Materials, London (1965), S. 171-173.
- DYZEK 1971 Dyzek, J.R. and Taylor, H.F.W.: X-Ray determination of tobermorite; quartz and α -dicalcium silicate hydrate in autoclaved calcium silicate materials. Cement and Concrete Research **1** (1971), S. 171-173.
- EITEL 1966 Eitel, W.: Hydrothermal silicate systems. Silicate Science, Volume I-IV, New York und London (1966).
- EL-HEMALY 1977 El-Hemaly, S. A. S., Mitsuda, T., Taylor, H. F. W.: Synthesis of normal and anomalous tobermorites. Cem. Concr. Res. **7** (1977), S. 429-438.
- FEHR 1995 Fehr, K. T.: Röntgenauflösung von "beam-scanning" Elementverteilungsbildern leichter Elemente in einer Matrix geringer Dichte. Ackermann D. [Hrsg.], Element-Mikroanalyse zur Qualitätssicherung fester Stoffe, Christian-Albrechts-Universität Kiel (1995), S. 183-187.
- FRANKE 1941 Franke, B.: Bestimmung von Calciumoxid und Calciumhydroxid neben wasserfreiem und wasserhaltigem Calciumsilikat. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie **247** (1941), S. 180-184.

-
- FRIAS 1991 Frias, M.; Sanchez de Rojas, M. I; Luxan, M. P9 Garcia, N.: Determination of specific surface aerea by the laser diffraction technique. Comparisation with the blaine permeability method. Cem. Concr. Res. **21** (1991), S. 709-717.
- FÜTING 1988 M. Fütting: Erweiterung der bekannten Vorstellung über die Alkalisulfatbildung in Portlandzementklinkern. Silikattechnik **39** (1988), S. 67-68.
- GABROVSEK 1986 Gabrovsek, R., Kurbus, B., Lengar, Z.: Comparison of un-substituted and aluminium containing synthetic tobermorites characterized bei different methods. Cem. Concr. Res. **16** (1986), S. 325-332.
- GILLE 1965 Gille, F., Dreizler, J., Grade, K., Krämer, H. & Wörmann, E.: Mikroskopie des Zementklinkers - Bildatlas, Beton-Verlag GmbH, Düsseldorf (1965).
- GUNDLACH 1973 Gundlach, H.: Dampfgehärtete Baustoffe. Bauverlag GmbH, 1. Auflage, Wiesbaden und Berlin (1973).
- HEINZ 1997 persönliche Mitteilung
- HOCHSTETTER 1967 Hochstetter, R.: Das Bindemittelskelett hydrothermal gehärteter Kalk-Kieselsäure-Massen. Tonind. Z. **91** (1967), S. 450-453.
- HOCHSTETTER 1972 Hochstetter, R.: Die Löslichkeit von Quarz I. Forschungsvereinigung Kalksand e.V. des Bundesverbandes Kalksandsteinindustrie e.V., Hannover (1972).
- HOFMÄNNER 1973 Hofmänner, F.: Portlandzementklinker – Kleine Gefügekunde. – Holderbank Managment und Beratung AG, Holderbank (1973), S. 50ff.

- ISU 1992 Isu, N.; Ido, K.; Mitsuda, T.: Influence of quartz particle size on the chemical and mechanical properties of autoclaved lightweight concrete. *Advances in Autoclaved Aerated Concrete*, Rotterdam 1992, S. 17-34.
- ISU 1994 Isu, N.; Termamura, S.; Ishida, H.; Mitsuda, T.: Electron micrographs of calcium silicate hydrates: V. Autoclaved lightweight concrete using quartz. *Ann. Rep. Ceram. Res. Lab. Nagoya Inst. Techn.* 4 (1994), S. 31-51
- JAWED 1977 Jawed, I. und Skalny, J.: Alkalies in Cement: A review, Part I: Forms of alkalies and their effect on clinker formation, *Cement and Concrete Research* 7 (1977), S. 719-730.
- JONES 1938 Jones, F.E.: *Chemistry of Cement*. 2. Sympos. Chem. Cem. (1938), S. 231ff.
- KALOUSEK 1957A Kalousek, G. L.: Crystal chemistry of hydrous calcium silicates: I; substitution of aluminium in lattice of tobermorite. *J. Am. Ceram. Soc.* 40 (1957), S. 74-80.
- KALOUSEK 1957B Kalousek, G. L.: Einflußgrößen bei der hydrothermalen Bildung wasserhaltiger Kalziumsilikate. *Intern. Symp. Kalksandstein*, Karlsruhe (1957).
- KALOUSEK 1958 Kalousek, G.L; Prebus, A. F.: Crystal Chemistry of hydrous silicates: III; morphology and other properties of tobermorite and related phases. *J. Am. Ceram. Soc.* 41 (1958), S. 124-132.
- KNÖFEL 1969 Knöfel, D. und Spohn, E.: Der quantitative Phasengehalt in Portlandzementklinkern. *ZKG INTERNATIONAL* 22 (1969), S.471-476.

- KNÖFEL 1971 Knöfel, D.: Beeinflussung der Eigenschaften von Portlandzementklinker und Portlandzement durch Alkalien. *Silikattechnik* **22** (1971), S. 262-265.
- KNÖFEL 1985 Knöfel, D., Gies, A. und Strunge, J.: Einflüsse erhöhter Alkaligehalte auf die Zusammensetzung der Portlandzementklinker und Portlandzementeigenschaften. *Silikattechnik* **36** (1985), S. 140-142.
- KNÖFEL 1993 Knöfel, D. und Schubert, P.: Handbuch "Mörtel und Steinergänzungsstoffe in der Denkmalpflege". Herausgeber: Knöfel, D. und Schubert, P., Verlag Ernst und Sohn, Berlin, 1993.
- KNÖFEL 1997 Knöfel D.; Henning, O.: Baustoffchemie. 5. Auflage, Bauverlag GmbH, Wiesbaden und Berlin (1997).
- KONDO 1968 Kondo, R., Ueda, S.: Kinetics and mechanism of hydration of cement. 5. Intern. Symp. Chem. Cem., Tokyo (1968), Bd. II, S. 203-255.
- KOTTAS 1964 Kottas, H.: Das Resonanzverfahren zur Messung mechanischer Schwingungen und Materialeigenschaften. *Zeitschrift für Instrumentenkunde* **72** (1964), S. 199-204.
- KRZEMINSKIJ 1969 Krzeminskij, S. .A., Sudina, N. K.: Untersuchung der Bildungsprozesse und die Identifizierung einiger Calciumhydrosilicate, die bei der Dampferhärtung von Kalk-Kieselsäure-Massen unter hydrothermalen Bedingungen entstehen. 2. Intern. Symp. für dampfgehärtete Calciumsilicat-Baustoffe, Hannover (1969), Vortrag 90.
- LEA 1956 Lea, F. M.: The chemistry of cement and concrete. London, (revised Edition of Lea & Desch) (1956), S. 294ff und S. 553ff.

-
- LEA 1970 Lea, F. M.: The chemistry of cement and concret. London, 3rd Edition (1970), S.221-225.
- LEHMANN 1969 Lehmann, H., Niesel, K. und Thormann, P.: Die Stabilitätsbereiche der Modifikationen des Dicalciumsilikates. Tondindustrie Zeitung **93** (1969), S. 197-209.
- LEHMANN 1970 Lehmann, H. und Rauschenfels, E.: Untersuchungen über physikalische Eigenschaften von Kalksandsteinen. Tonind. Z. 94 (1970) S. 148-154.
- LIPPE 1998A Persönliche Mitteilung
- LIPPE 1997B Persönliche Mitteilung
- LIPPE 1997C Persönliche Mitteilung
- LOCHER 1973a F. W. Locher: Erstarren und Anfangsfestigkeit von Zement. ZKG INTERNATIONAL **2** (1973), S. 53-59
- LOCHER 1973b Locher, F. W., Sprung, S. und Korf, P.: Der Einfluß der Korngrößenverteilung auf die Festigkeit von Portlandzement. ZKG INTERNATIONAL **26** (1973), S. 349-355.
- LOCHER 1976 F. W. Locher, W. Richartz und S. Sprung: Erstarren von Zement, Teil I: Reaktion und Gefügeentwicklung. ZKG INTERNATIONAL **29** (1976), S. 435-442.
- LOCHER 1978 Locher, F. W.: Verfahrenstechnik und Zementeigenschaften. ZKG INTERNATIONAL **31** (1978), S. 269-277.
- LOCHER 1980 F. W. Locher, W. Richartz und S. Sprung: Erstarren von Zement, Teil II: Einfluß des Calciumsulfatzusatzes. ZKG INTERNATIONAL **33** (1980), S. 271-277.

-
- LOCHER 1984 Locher, F. W.: Geschichtliche Entwicklung und heutige Zementarten. Zementtaschenbuch, 48. Ausgabe, Bauverlag GmbH, Wiesbaden und Berlin (1984), S. 26 ff.
- LUDWIG 1975 U. Ludwig: Hydratation des Zementes, VI. Internationaler Kongreß über Zementchemie, Moskau. ZKG INTERNATIONAL **5** (1975), S. 195-198.
- LUTTER 1990 Lutter, J.: Über den Einfluß schnell löslicher Alkalien auf die Phasenausbildung im Porenbeton. Diplomarbeit, Technische Universität Clausthal (1990), unveröffentlicht.
- LUTTER 1993 Lutter, J.: Über den Einfluß der Sandqualität auf die Eigenschaften des hergestellten Porenbetons. Dissertation, Technische Universität Clausthal (1993), unveröffentlicht.
- MÄRTEN 1995 Märten, A.: Phasenanalyse an Portlandzementklinkern mit elektronischer Bildanalyse. Siegen, Universität-Gesamthochschule Siegen, 1995, S. 26ff.
- MCEDLOV-PETROSJAN 1966 Mcedlov-Petrosjan, O. P.; Thermodynamik der Silikat, VEB Verlag für Bauwesen, Berlin (1966).
- MEHTA 1972 Mehta, P.K.: Stability of Ettringite on heating. Journal of the American Ceramic Society **55** (1972), S. 55-56.
- MICHAELIS 1880 Michaelis, W.: Verfahren zur Erzeugung von Kunstsandstein. Deutsches Reichspatent Nr. 14195, 5.10.1880.
- MILLER 1996 Miller, F.M. and Tang F.J.: The distribution of sulfur in present-day clinkers of variable sulfur content. Cement and Concrete Research **26** (1996), S. 1821-1829.

- MITSUDA 1975 Mitsuda, T., Taylor, H. F. W.: Influence of aluminium on the conversion of calcium silicate hydrate gels into 11 Å tobermorite at 90°C and 120°C. *Cem. Concr. Res.* **21** (1975), S. 655-662.
- MITSUDA 1977 Mitsuda, T., Chan C. F.: *Cem. Concr. Res.* **7** (1977), S. 191-194.
- MITSUDA 1978 Mitsuda, T., Taylor, H. F. W.: Normalous and anormalous tobermorites. *Mineral. Mag.* **5** (1978), S. 203-210.
- MITSUDA 1986 Mitsuda, T.; Koboyakawa, S., Toraya, H.: Proc. 8th Intern. Symp. Chem. Cem., Brasilien (1986).
- MITSUDA 1992 Mitsuda, T., Sasaki, K., Ishida H.: Phase evolution during autoclaving process of aerated concret. *J. Am. Ceram. Soc* **75** (1992), S. 1858-1863.
- MÖRTEL 1978 Mörtel, H.: Die Gefügeentwicklung der CSH-Phasen in Kalksandsteinen im Temperaturbereich von 120°C bis 250°C bei Haltezeiten bis 2 Wochen. Folgerungen für die Eigenschaften von Kalksilikatprodukten. Intern. Symp. Kalksansteine, Karlsruhe (1978).
- MOORE 1968 Moore, A. E und Taylor H. F. W.: Crystal structure of ettringite. *Nature, London*, **218** (1968), S. 1048-1049.
- MÜLLER 1988 W. Müller, K. Volke: Untersuchungen zur Alkalibindung im technischen C₃S (Alit) und C₃A (Aluminat). *Silikattechnik* **39** (1988), S. 113-114.
- MÜSSE 1994 Müsse, B.: Einfluß der Brenn- und Kühlbedingungen auf das Gefüge von Zementklinkern und dessen Beziehung zur Zementfestigkeit. Diplomarbeit, Universität-Gesamthochschule Siegen (1994), unveröffentlicht.

-
- ODLER 1979 Odler, I. und Abdul-Maula, S.: Möglichkeiten der Trennung der einzelnen Bestandteile des Portlandzements durch selektive Lösungsmittel. ZKG INTERNATIONAL **10** (1979), S. 504-507.
- ODLER 1983A Odler, I und Wonnemann, R.: Effect of alkalies on portland cement hydration. Part I: Alkali oxides incorporated into the crystalline lattice of clincer minerals. Cement and Concrete Research **13** (1983), S. 477-482.
- ODLER 1983B Odler, I. und Wonnemann, R.: Effect of Alkalies on Portland Cement Hydration II - Alkalies Present in Form of Sulphate, Cement and Concrete Research **13** (1983), S. 771-777.
- OKOROKOV 1975 Okorokov, S. D., Volkonskii, B. V. et al.: Interrelation of composition, structure and properties of clincer. Tsement, No. 6 (1975), S. 8-10.
- ONO 1969 Ono, Y., Hidako, T. and Shirasaka, M.: On the influence of Na₂O, K₂O and MgO on the development and strength of portland cement mortar. Semento Gijutso Nenpo **23** (1969), S. 61-66.
- OSBAECK 1979 Osbaeck, B.: Der Einfluß von Alkalien auf die Festigkeitseigenschaften von Portlandzement, ZKG INTERNATIONAL **32** (1979), S. 72-77.
- OSBAECK 1980 Osbaeck, B. und Yons, E.S.: The influence of the content and distribution of alkalies on the hydration properties of portland cement. 7th Int. Congress on the Chemistry of cement, Paris (1980), Vol. II, S. 135-140.
- PETERS 1997 Persönliche Mitteilung

- POLLIT 1968 Pollit, H.W.W. and Brown, A.W.: The distribution of alkalies in portland cement clinker. 5th Int. Congress on the chemistry of Cement, Tokio (1968), S. 322-333.
- POWERS 1947 Powers, T. C., Brownyard, T. L.: Studies of the physical properties of hardened portland cement. J. Amerc. Concr. Inst. **44** (1947), S. 101-132.
- RICHARTZ 1969 Richartz, W.: Zusammenfassung zum V. Int. Symp. über die Chemie des Zementes. Tokio 1968. ZKG INTERNATIONAL **22** (1969), S. 423-438.
- RILEM 1993 RILEM Technical Committees: Autoclaved Aerated Concrete – Properties, Testing and Design. Aroni, S.; de Groot, G. J.; Robinson, N. J; Svanholm, G.; Wittman F. H.; [Hrsg.], London, Glasgow, New York, Tokyo, Melbourn, Madras (1993).
- ROCK 1985 Rock, H. G.: Eigenschaften von Portlandzement in Abhängigkeit vom Mahlverfahren. ZKG INTERNATIONAL **38** (1985), S. 606-608.
- SALMANG 1982 Salmang, H.; Scholze H.: Keramik Teil 1: Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften; Berlin Springer Verlag 1982.
- SCHOLZ 1980 Scholz, W.: Baustoffkenntnis. Werner-Verlag GmbH, 9. Auflage, Düsseldorf (1980).
- SKALNY 1980 Skalny, J., Young, J. F.: Mechanisms of Portland Cement Hydration. Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris (1980), Bd. I, S. 3-45.
- SMOLCYK 1961 Smolcyk, H.-G.: Die Ettringit-Phasen im Hochofenzement. ZKG INTERNATIONAL **14** (1961), S. 277-283.

-
- STARK 1995 Stark, J., Ludwig, H.-M., Eckart, A.: Zur Hydratation der vier Hauptklinkerphasen des Portlandzementes. ZKG INTERNATIONAL **48** (1995), S. 443-452.
- STRUNGE 1985A Strunge, J., Knöfel, D. und Dreizler, I.: Einfluß der Alkalien und des Schwefels auf die Zementeigenschaften, Teil I: Einfluß des SO₃-Gehaltes auf die Zementeigenschaften. ZKG INTERNATIONAL **38** (1985), S. 150-158.
- STRUNGE 1985B Strunge, J., Knöfel, D. und Dreizler, I.: Einfluß der Alkalien und des Schwefels auf die Zementeigenschaften, Teil II: Einfluß der Alkalien und des Sulfates unter Berücksichtigung des Silicatmoduls auf die Zementeigenschaften. ZKG INTERNATIONAL **38** (1985), S. 441-450.
- STRUNGE 1986 Strunge, J., Knöfel, D. und Dreizler, I.: Einfluß der Alkalien und des Schwefels auf die Zementeigenschaften, Teil III: Einfluß der Alkalien und des Sulfates unter Berücksichtigung des Tonerde- moduls und des Kalkstandards auf die Zementeigenschaften. ZKG INTERNATIONAL **39** (1986), S. 380-386.
- STRUNGE 1990 Strunge, J., Knöfel, D. und Dreizler, I.: Einfluß der Alkalien und des Schwefels auf die Zementeigenschaften, Teil IV: Zusammenfassende Betrachtungen. ZKG INTERNATIONAL **43** (1990), S. 199-208.
- SUZUKAWA 1956A Suzukawa, Y.: Die Alkaliphasen im Portlandzement. Teil I: Die Natriumphase. ZKG INTERNATIONAL **9** (1956), S. 345-351.
- SUZUKAWA 1956B Suzukawa, Y.: Die Alkaliphasen im Portlandzement. Teil II: Die Kaliumphase. ZKG INTERNATIONAL **9** (1956), S. 390-396.
- SUZUKAWA 1956C Suzukawa, Y.: Die Alkaliphasen im Portlandzement. Teil III: Einfluß von Na₂O auf die Mineralzusammensetzung des Portlandzementes. ZKG INTERNATIONAL **22** (1969), S. 433-336.

-
- SUZUKI 1980 Hydration and strength of α -, α' - and β -dicalciumsilicates stabilized with Na-Al, K-Al, Na-Fe and K-Fe. 7th Int. Congress on the Chemistry of Cement, Bd. II, Paris (1980), S. 47-51.
- TAYLOR 1965 Taylor, H. F. W.: A review of autoclaved calcium silicates. Intern. Symp. Chem. Cem., Tokyo (1965), S. 1-26.
- TAYLOR 1980 Taylor, H. F. W.: Chemistry of cement hydration. Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Bd. I, Paris (1980), S. 1-13.
- TAYLOR 1986 Taylor, H. F. W.: Chemistry of cement hydration. Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Bd. I, Rio de Janeiro (1986), S. 82-110.
- WARREN 1994 Warren, C.J and Reardon, E.J.: The solubility of ettringite at 25° C. Cement and Concrete Research **8** (1994), S. 1515-1524.
- WASHBURN 1921 Washburn E.W.: The Dynamics of Capillary Flow. The Physical Review; Second Series **17** (1921), S. 273-283.
- WIEKER 1998 Wieker, W., Vortrag 1. Workshop CSH-Phasen, Karlsruhe, (1998).
- WOERMANN 1979 Woermann, E., Hahn, T., Eysel, W.: The substitution of alkalies in tricalcium silicate. Cem. Concr. Res., **9** (1979), S. 710-711.
- WUHRER 1950 Wuhrer, K.: Festigkeiten windgesichteter Fraktionen von Zement und Klinker. ZKG INTERNATIONAL **3** (1950), S. 108-126.
- ZÜRN 1996 Zürn, S. G.: Bestimmung des Reaktionsumsatzes und der Phasenentwicklung von hydrothermal gehärteten Baustoffen. 7. Philips-Symp. Röntgenbeugung, Bernried (1996).

- ZÜRN 1997A Zürn, S. G.: Einfluß der Sandminerale auf die Bildung von Calciumsilikathydraten (CSH-Phasen), das Gefüge und die mechanischen Eigenschaften von Porenbetonprodukten. München, Ludwig-Maximilians-Universität München, Dissertation, 1997.
- ZÜRN 1997B Zürn, S. G.; Fehr K. T.: Physical properties of synthetic aluminium bearing tobermorits, in Vorbereitung.