

KI Keramik-Institut GmbH

'Einsatz von dampfgehärtetem Formenmaterial in der Dachziegelindustrie zur langfristigen Schonung der Ressource Gips durch deutlich längere Standzeiten der Dachziegelformen und Vermeidung der aufwändigen Gipsentsorgung nach dem Produktionsprozess'

Abschlussbericht

gefördert unter dem Az: 31439
von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dipl.-Ing (FH) Andrea Wloszczynski

Meissen, Dezember 2015

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	31439	Referat	21/2	Fördersumme	125.000 Eu
----	--------------	---------	-------------	-------------	-------------------

Antragstitel **“Einsatz von dampfgehärtetem Formenmaterial in der Dachziegelindustrie zur langfristigen Schonung der Ressource Gips durch deutlich längere Standzeiten der Dachziegelformen und Vermeidung der aufwendigen Gipsentsorgung nach dem Produktionsprozess“**

Stichworte

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
2 Jahre	24.09.13	24.09.15	Abschlussbericht

Zwischenberichte

Bewilligungsempfänger	KI Keramik-Institut GmbH Ossietzkystr. 37a 01662 Meißen	Tel	03521-463515
		Fax	03521-463516
		Projektleitung	Dipl.-Ing (FH) Andrea Wloszczyński
		Bearbeiter	

Kooperationspartner keine

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Gips ist eine wertvolle natürliche Ressource und wird u. a. in der keramischen Industrie in großen Mengen als Formenmaterial zur Herstellung von Dachziegeln (DZ) verwendet. Ein alternativ zu entwickelnder Formenwerkstoff soll den weiteren Abbau von Naturgips reduzieren und so Umweltressourcen schonen. Nebeneffekte sind eine Reduzierung der nach dem Produktionsprozess abzulagernden Gipsmengen und die Verringerung von Ausfallzeiten im Produktionsprozess durch längere Standzeiten der Formen. Der Lösungsansatz für dieses Vorhaben geht von einer Substitution des Gipses durch dampfgehärtete Calcium-Silikat-Hydratphasen (CSH-Phasen) aus. Ziel des Projektes ist, die Entwicklung eines umweltfreundlichen Formenwerkstoffes zum Pressen von DZ, bei dem die Standzeiten der Formen mindestens beim fünffachen der bisherigen Standzeiten liegen sollen.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Zu Beginn der Arbeiten erfolgte die Überprüfung und Dokumentation des Wissensstandes durch Literatur und Patentrecherchen, die durch die KI Keramik-Institut GmbH durchgeführt wurden. Im Anschluss daran wurden unterschiedliche DZ-Formengipse ausgewählt und beschafft. Es erfolgte eine umfassende Charakterisierung der Gipse. Hierbei lag der Fokus auf Parametern wie der Wasseraufnahme, Rohdichte, Biegefestigkeit, Porenvolumen, Porenverteilung, Porenradius und Biege- und Druckfestigkeiten. Zur Herstellung von CSH-Formen sind die Rohstoffe Quarzmehl, Kalk, Zement und Wasser unabdingbar. Zusätzlich erfolgte eine Auswahl und Charakterisierung an Roh- und Hilfsstoffen, um im Labormaßstab Rezepturen zu entwickeln. Die CSH-Formen sollen mit den Eigenschaften von Formengipsen vergleichbar sein bzw. diesen nahe kommen. Mit den so hergestellten Testversätzen wurden vielfältige Autoklav-Versuche im Labormaßstab durchgeführt. An den autoklavierten Probekörpern erfolgten umfangreiche keram-technologische Untersuchungen und Vergleiche mit DZ-Formengipsen. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) komplettierten die Untersuchungen, um die Gefügestruktur erkennbar zu machen. Nach Auswahl der geeigneten Rezeptur folgte die Herstellung eines DZ-Formteiles durch Gießen. Dem gingen umfangreiche Versuche zur Schlickerherstellung voraus. Nach Vorhärtung und sich anschließender Autoklavbehandlung wurde das gefertigte Formteil anschließend in einem DZ-herstellenden Betrieb unter Werksbedingungen auf einer Zubehörpresse getestet.

Ergebnisse und Diskussion

Unter dem Titel 'Einsatz von dampfgehärtetem Formenmaterial in der Dachziegelindustrie zur langfristigen Schonung der Ressource Gips durch deutlich längere Standzeiten der Dachziegelformen und Vermeidung der aufwändigen Gipsentsorgung nach dem Produktionsprozess' war es die Aufgabe ein Formenmaterial für die Dachziegelindustrie auf Kalzium-Silikat-Hydrat-Basis (CSH) zu entwickeln. In Folge wurden Standard CSH-Versätze mit unterschiedlichen Mengen an Zusatzstoffen hergestellt und charakterisiert. Technikumsversuche wurden erfolgreich durchgeführt und die wichtigsten Prozessparameter bestimmt. Es wurde eine Übertragung auf Dachziegelformen einer Zubehörpresse im Industriemaßstab vorgenommen.

Im Ergebnis dessen wurde entwickeltes CSH-Formenmaterial in einem Großversuch auf einer Zubehörpresse eines Dachziegelwerkes getestet. Das Formenmaterial zeigte sehr gute Abformeigenschaften. Das Profil wurde sauber ausgepresst. Die Oberfläche war glatt, es bildeten sich keine Wasserflecken und es zeigten sich keine Klebeerscheinungen. Während des Pressens bildeten sich nach etwa 500 Abformungen sichtbar Risse und im Verlauf weiterer Beanspruchung der Form kreisrunde Ausplutzer. Sie war damit nach 500 Abformungen verschlissen. Eine Gipsform desselben Formates hält ca. 1500 Abpressungen stand bevor sie ausgewechselt werden muss. Das Ergebnis entspricht nicht dem Anspruch der Zielsetzung im Projekt, eine fünffach höhere Standzeit zu erzielen. Die Festigkeit der Form muss in Zusammenarbeit mit einem Dachziegel produzierenden Betrieb weiter erhöht werden. Diese Arbeiten im Anschluss des Projektes sind lohnenswert, da das neue Formenmaterial hervorragende Ausformungseigenschaften hat und die Festigkeitserhöhung lösbar erscheint.

Werkstoffseitig sind die deutlich verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten der CSH-Materialien und der Aluminiumauskleidung der Arbeitsform problematisch und machen ein längeres Pressen von Dachziegeln im Moment nicht möglich. Es treten schon während des Vorhärtens/Autoklavierens Mikrorisse auf, die zwar nach dem Autoklavieren nicht sichtbar sind, dennoch zu Instabilitäten an der unmittelbaren Kontaktseite des Materials an der Form führen. Diese rein technologische Aufgabe ist in Zusammenarbeit mit Dachziegelherstellern und Formenbauern zu lösen.

Die in dem Projekt verwendeten Zuschlagstoffe liefern ausgezeichnete Ansätze für die Weiterentwicklungen für CSH-Formenmaterial. Nur mit Hilfe von porösen fraktionierten Zusätzen gelang es, ausreichende Biege- und Druckfestigkeiten im Vergleich zum Standardversatz zu erzeugen. Dies gelang vorzugsweise mit kommerziell erworbenen Schamotten. Reststoffe aus der Sanitärkeramik kommen gleichermaßen in Frage, schwanken jedoch in ihrer Zusammensetzung und sind nur sehr energieintensiv in die benötigte Fraktion zu überführen.

Stofflich gesehen ist eine Weiterentwicklung an der Porenstruktur der hergestellten CSH-Produkte notwendig. Bei den hydraulisch gebundenen CSH-Werkstoffen in Kombination mit den Zuschlagstoffen müssen die internen Wassertransportvorgänge im Werkstoff weiter untersucht werden. So kann unter Produktionsbedingungen dem stetigem Wasserangriff und Pressdruck besser auf Dauer Stand gehalten werden. Die CSH-Produkte mit den zugesetzten Zuschlagstoffen sind dem eingesetzten Formengips in einigen Eigenschaften ähnlich. Große Unterschiede gibt es jedoch bezüglich Porengrößen und -volumen. Der Gips weist im Vergleich zu den CSH-Produkten um zwei Zehnerpotenzen größere Poren auf, was ebenfalls Einfluss auf den Wasser(ab)-transport in der Form hat. Durch eine weitere Anpassung der Zuschlagstoffe in dem Formenmaterial ist die Qualität der CSH-Werkstoffe und damit die Erhöhung der Zahl der Abformungen sicher zu optimieren. Die Eigenschaften der CSH-Produkte konnten durch die verschiedenen Zuschlagstoffe im Hinblick auf den Standardversatz deutlich verbessert werden.

Die Ergebnisse des Projektes haben gezeigt, dass das System CSH mit dem System Gips bezüglich Abformung durchaus vergleichbare Ergebnisse liefert. Die entscheidenden Voraussetzungen für die Substitution Gips durch CSH liegen in der Optimierung von Stoffsystem und technologischen Gegebenheiten und darin enthalten in weiteren spezifischen Verbesserungen.

Der Arbeit-, Zeit-, und Kostenplan, inclusive Kostenkalkulation wurde im Rahmen des Projektes eingehalten.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die Ergebnisse werden in der Fachzeitschrift „Keramische Zeitschrift“ veröffentlicht und auf der Tagungsveranstaltung zum 21. Eurosymposium 2016 in Meißen vorgetragen.

Fazit

Wie im Projektantrag formuliert, wurden Versuche zur Herstellung von CSH-Formenmaterial als Gips-Ersatzwerkstoff für Dachziegelformen durchgeführt. Unter Zusatz von porösen, fraktionierten Zuschlagstoffen gelang es, den Werkstoff erfolgreich auf eine Dachziegelform zu adaptieren. Sie kam in einem Dachziegelwerk zum Einsatz. Auf einer Zubehörpresse hielt die DZ-Form ca. 500 Pressungen mit sehr guten Abformeigenschaften. Das Ziel einer fünffachen Standzeit der eingesetzten Form konnte noch nicht erreicht werden. Weitere Arbeiten nach Projektende zielen darauf, die sehr guten Abformergebnisse mit einer höheren Standzeit, die über Gips liegt, zu kombinieren. Die Kooperationsbereitschaft mit einem Dachziegelbetrieb liegt vor (siehe Anhänge S. 65)

Inhaltsverzeichnis

Projektkennblatt.....	2
Inhaltsverzeichnis.....	4
Abbildungsverzeichnis.....	7
Tabellenverzeichnis.....	9
Abkürzungsverzeichnis.....	10
Zusammenfassung.....	11
1 Ausgangssituation.....	12
2 Zielsetzung.....	14
3 Aufgabenstellung.....	16
4 Theoretische Grundlagen.....	19
4.1 Calciumsilikathydrate CSH- Allgemeines.....	19
4.1.1 CSH-Phasen-Bildung.....	19
4.1.2 CSH-Herstellung.....	20
4.2 Gips.....	21
4.2.1 Allgemeines zu Gips.....	21
4.2.2 Formengipse in der Dachziegelherstellung.....	21
5 Vorgehensweise und verwendete CSH-Rezeptur.....	22
5.1 Eigenschaften untersuchter Formengipse.....	22
5.2 Rezeptgrundlage zur Herstellung ausgewählter CSH-Produkte.....	23
5.2.1 Herstellung der Standard-Rezeptur.....	23
6 Analyse-Methoden.....	24
6.1 Chemische Analysen (XRF).....	24
6.2 Mineralphasen-Analysen (XRD).....	24
6.3 Wasseraufnahme (WA), Rohdichte (RD), Offene Porosität (OP).....	24
6.4 Biegefestigkeit (BF).....	24
6.5 Druckfestigkeit (DF).....	25
6.6 Bestimmung der Gaspermeabilitäten.....	25
6.7 Verschleißtest nach Böhme.....	25
6.8 Beständigkeit gegen Wasser.....	25
6.9 Quecksilberporosimetrie.....	25
6.10 Rasterelektronen-Mikroskopie (REM).....	25
6.11 spezifische Oberfläche (BET).....	26
6.12 DTA/TG-Thermogravimetrie.....	26
6.13 Korngrößenanalyse (CILAS).....	26

7	Experimente zur Herstellung von CSH-Produkten.....	27
7.1	Auswahl Ausgangsstoffe für die CSH-Synthesen	27
7.1.1	Siliziumoxid, Kalziumoxid, Zement CEM1	27
7.1.2	Zusatz-und Hilfsstoffe.....	27
7.2	Auswahl verwendeter Zuschlagstoffe für die CSH-Synthesen	27
7.2.1	Poröse Zuschlagstoffe, fest.....	27
7.2.2	nicht poröse Zuschlagstoffe.....	28
7.2.3	Porosierungsmittel, flüssig	28
7.3	Charakterisierung der Ausgangsstoffe	29
7.3.1	Ergebnisse Chemische Analysen der Ausgangsstoffe.....	29
7.3.2	Ergebnisse Mineralogische Analysen der Ausgangsstoffe	29
7.3.3	Ergebnisse Korngrößenanalysen der Ausgangsstoffe.....	30
7.3.4	Ermittlung der Spezifische Oberfläche der Ausgangsstoffe	31
7.3.5	Ergebnisse DTA/ TG-Messungen der Ausgangsstoffe	31
7.4	Charakterisierung der Zuschlagstoffe.....	32
7.4.1	Ergebnisse Chemische Analysen der Zuschlagstoffe.....	32
7.4.2	Ergebnisse der Mineralogischen Analysen ausgewählter poröser Zuschlagstoffe	32
7.4.3	Ermittlung der spezifischen Oberfläche poröser Zuschlagstoffe	33
7.4.4	Ergebnisse der Hg-Porosimeter-Messungen.....	34
8	Autoklav	35
9	Ergebnisse der Herstellung von CSH-Produkten.....	35
9.1	Bestimmung der Wasseraufnahme, Rohdichte, Offene Porosität und der Biegefestigkeit.....	35
9.1.1	Zugabe von fraktioniertem Dachziegelsplitt 100-500 µm und 500-1000 µm	36
9.1.2	Zugabe von fraktionierter Kaolinschamotte 84% <40 µm und 500-1000 µm.....	37
9.1.3	Zugabe von fraktioniertem Filterkuchen-Reststoff 100-1000 µm und <100 µm....	37
9.1.4	Zugabe von Schamotte-Fractionen 200-1000 µm und 0-200 µm.....	39
9.1.5	Ergebnisse keramtechnologischer Untersuchungen am Reststoff geschäumtes Glas, Glasfasern und Cellulosefasern	41
9.1.6	Schaum-/ Porenbildner.....	41
10	Fazit bisheriger Ergebnisse und Auswahl der Zuschlagstoffe für weitere Untersuchungen.....	42
11	Ausgewählte CSH-Produkte und vertiefende Untersuchungen.....	43

11.1	Mineralphasen-Analysen ausgewählter CSH-Produkte in Abhängigkeit von der Autoklavierdauer	43
11.2	Ergebnisse der Druckfestigkeiten in CSH-Produkten mit Schamotte und Kaolinschamotte.....	46
11.3	Verschleißtest nach Böhme in CSH-Produkten mit Schamotte und Kaolinschamotte in Vergleich zum Gips	46
11.4	Ermittlung der Gaspermeabilitäten an Formengips und CSH-Produkt mit 50% Kaolinschamotte.....	47
11.5	Ergebnisse der Porengrößenverteilung mittels Quecksilberporosimetrie.....	48
11.6	Rasterelektronen-Mikroskopie	49
12	Vorbereitung Industrierversuch in einem DZ-Werk	51
12.1	Schlickerherstellung und Adaption auf eine Dachziegelform	51
13	Großversuch in einem Dachziegelwerk	52
13.1	Vorbereitung und Pressen.....	52
14	Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf die Zielsetzung	54
15	Technologische Bewertung	55
15.1	Unerwartet auftretende Ereignisse	55
15.1.1	Stoffliche Anpassung des Formenwerkstoffes an die DZ-Form	55
16	Ökologische und ökonomische Bewertung der Ergebnisse	55
17	Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation	56
	Fazit	57
	Literaturverzeichnis	58
	Anhänge.....	59

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: charakteristische Korngrößenverteilung des Quarzes	30
Abbildung 2: Hg-Porengrößenverteilung vom Zuschlagstoff Dachziegelsplitt	34
Abbildung 3: BF in Abhängigkeit von der Schamottemenge 200-1000 µm	39
Abbildung 4: WA in Abhängigkeit von der Schamottemenge 200-1000 µm	40
Abbildung 5: BF in Abhängigkeit von der Schamottemenge 0-200 µm	40
Abbildung 6: WA in Abhängigkeit von der Schamottemenge 0-200 µm	40
Abbildung 7: Phasenausbildung der Standardversätze, 2 und 6 h Haltezeit, bei 190°C.....	43
Abbildung 8: Mineralphasenzusammensetzung Kaolinschamotte und Schamotte.....	44
Abbildung 9: CSH-Produkt mit 50% Schamotte, 2h und 6h Haltezeit bei 190°C	45
Abbildung 10: CSH-Produkt mit 50% Kaolinschamotte, 2h und 6h Haltezeit, bei 190°C.....	45
Abbildung 11: Prüfanordnung zur Bestimmung des Schleifverschleißes	47
Abbildung 12: Darstellung der Gaspermeabilität am CSH-Produkt im Vergleich zu Gips.....	48
Abbildung 13: REM-Bild der CSH-Standardprobe mit Elementzuordnung	50
Abbildung 14: REM-Bild des CSH-Produktes mit Kaolinschamotte und Elementzuordnung .	50
Abbildung 15: mit CSH-Schlicker gefüllte DZ-Form	51
Abbildung 16: Autoklav.....	52
Abbildung 17: DZ-Unterform, Standard-Versatz mit 50% Kaolin-Schamotte, hydrothermal gehärtet.....	52
Abbildung 18: aufgespannte Arbeitsform auf der Zubehör-Pressen.....	53
Abbildung 19: fertig gepresste Dachziegel.....	53
Abbildung 20: gebrannter Dachziegel mit Sichtseite der Unterform	54
Abbildung 21: Korngrößenanalyse von Kalk	59
Abbildung 22: Korngrößenanalyse vom CEM1	59
Abbildung 23: Korngrößenanalyse von REA-Gips	60
Abbildung 24: DTA / TG – Messung von Kalk.....	60
Abbildung 25: DTA / TG – Messung von CEM1	61
Abbildung 26: Hg – Porengrößenverteilung von Kaolinschamotte	61

Abbildung 27: Porengrößenverteilung von Filterkuchenreststoff	62
Abbildung 28: Porengrößenverteilung von Schamotte	62
Abbildung 29: Porengrößenverteilung von CSH-Standardversatz	63
Abbildung 30: Porengrößenverteilung vom CSH-Produkt mit 50% Schamotte	63
Abbildung 31: Porengrößenverteilung vom CSH-Produkt mit 50% Kaolinschamotte	64
Abbildung 32: Porengrößenverteilung von Gips G	64

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	gebildete CSH-Phasen in Abhängigkeit vom C/S-Verhältnis.....	20
Tabelle 2:	Eigenschaften untersuchter Formengipse.....	22
Tabelle 3:	Rezeptgrundlage für die Herstellung eigener CSH Produkte	23
Tabelle 4:	Auswahl der Ausgangsstoffe	27
Tabelle 5:	Auswahl der porösen, festen Zuschlagstoffe	28
Tabelle 6:	Chemische Analysen von Quarz, Kalk, CEM1, REA Gips (in Ma%).....	29
Tabelle 7:	Mineralogische Analysen (XRD) von Quarz, Kalk, CEM1 (in Ma%)	29
Tabelle 8:	Durchgangswerte von Quarz, Kalk, CEM1 und REA Gips	30
Tabelle 9:	Spezifische Oberflächen der Ausgangsstoffe:.....	31
Tabelle 10:	Masseverluste der Ausgangsstoffe bis 250°C.....	31
Tabelle 11:	Chemische Analysen der Zuschlagstoffe (in Ma%).....	32
Tabelle 12:	Mineralogische Analysen poröser Zuschlagstoffe (in Ma%)	33
Tabelle 13:	Spezifische Oberfläche der Zuschlagstoffe.....	33
Tabelle 14:	ausgewählte Parameter der Hg-Porosimetrie-Messung an Zuschlagstoffen ..	34
Tabelle 15:	verwendete Fraktionen der Zuschlagstoffe in CSH-Produkten.....	35
Tabelle 16:	Standardversatz mit Dachziegelsplitt 100-500 µm und 500-1000 µm	36
Tabelle 17:	fraktionierte Kaolinschamotte 84% <40 µm und 500-1000 µm	37
Tabelle 18:	Zugabe von fraktioniertem Filterkuchen-Reststoff zum Standardversatz.....	38
Tabelle 19:	Reproduzierbarkeit der Eigenschaften mit Zusatz Filterkuchen-Reststoff	38
Tabelle 20:	Zugabe von Schamotte-Fraktionen 200-1000 µm und 0-200 µm	39
Tabelle 21:	Zugabe von Cellulose, Glasfasern und geschäumtes Glas.....	41
Tabelle 22:	Vergleich der Druckfestigkeiten von Formengips und CSH-Produkten	46
Tabelle 23:	Ergebnisse der Untersuchungen zum Schleifverschleiß	47
Tabelle 24:	Porenvolumen und Porenradius an CSH-Produkten im Vergleich mit Gips G49	

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Tab.	Tabelle
DZ	Dachziegel
KGV	Korngrößenverteilung
C	CaO
S	SiO ₂
H	H ₂ O
z.B.	zum Beispiel
XRF	x-ray fluorescence spectroscopy
XRD	x-ray diffraction
BET	Brumauer-Emmett-Teller
BF	Biegefestigkeit
DF	Druckfestigkeit
WA	Wasseraufnahme
RD	Rohdichte
OP	Offene Porosität
DTA/ TG	Differenzthermoanalyse/Thermogravimetrie
FK	Filterkuchen

Zusammenfassung

Gips ist eine wertvolle natürliche Ressource und wird u.a. in der keramischen Industrie in großen Mengen als Formenmaterial zur Herstellung von Dachziegeln verwendet. Die Formenstandzeiten sind durch den Oberflächenverschleiß an der Gipsform während des Pressvorganges seit langem immer wieder Gegenstand von Optimierungsversuchen. Gips als Dachziegelformenwerkstoff ist aufgrund seiner Wasserlöslichkeit und enormer mechanischer Belastung im Produktionsprozess relativ schnell verschlissen. Ein alternativ zu entwickelnder Werkstoff soll die Standzeiten während des Pressens erhöhen, damit den Abbau von Gips reduzieren und so Umweltressourcen schonen.

Im Rahmen dieser Untersuchungen waren folgende Aspekte Gegenstand der Untersuchung:

Entwicklung eines umweltfreundlichen Formenwerkstoffes zum Pressen von Dachziegeln, bei dem die Standzeiten der Formen deutlich höher liegen, mindestens beim Fünffachen der bisherigen Standzeit. Dazu wurde eine Rezeptur auf Porenbetonbasis mit unterschiedlichen Porenbildnern versetzt, verschiedenen Autoklav-Behandlungen unterzogen und CSH-Material synthetisiert. Als Porenbildner kamen weitgehend Materialien aus dem keramischen Bereich zum Einsatz. So z.B. fraktioniertes Ziegelmaterial aus der Dachziegelherstellung, aufbereitete fraktionierte Filterkuchenrückstände aus der Sanitärkeramik, kommerziell erworbene Schamotten, Glasreststoffe und Porenbildner. Nach Autoklavierung wurden die im Labor hergestellten CSH-Produkte analysiert und mit unterschiedlichen Formengipsen verglichen. Im Anschluss daran wurden DZ-Arbeitsformen mit unterschiedlichen Rezepturen hergestellt und in einem Dachziegel produzierendem Werk unter Produktionsbedingungen getestet. Es erfolgten Abformungen auf einer Zubehör-Pressen, solange, bis das Material in der Dachziegel-Form verschlissen war. Die CSH-Form zeigte hervorragende Abformungsergebnisse, jedoch lag die Standzeit unter der vom Gips.

Optimierungsbedarf besteht deshalb am CSH-Versatz, der unter Produktionsbedingungen dem enormen Druck der Pressenstempel zwar Stand hält, aber noch nicht in ausreichendem Maße. Der Hauptgrund liegt im stofflichen Bereich der CSH-Matrix und seiner speziellen Porengrößenverteilung, die letztendlich die Festigkeit und das Wassertransportverhalten bestimmen. In den Tests hat sich herausgestellt, dass die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Dachziegel-Arbeitsform und der CSH-Matrix bereits bei der Herstellung des CSH-Materials berücksichtigt werden müssen. Arbeiten nach Projektende sind sicher gestellt (siehe Anhänge S. 65).

Dieses Vorhaben wurde gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt unter dem Az: 31439.

1 Ausgangssituation

Gips ist eine wertvolle natürliche Ressource und wird u.a. in großen Mengen in der keramischen Industrie als Formenmaterial zur Herstellung von Dachziegeln verwendet. Im Jahr 2006 wurden weltweit 119 Mio. t Naturgips abgebaut. (Szednyj & Brandhuber, Wien 2007). Bei einer Menge von ca. 25 Mio. Dachziegeln/Jahr (eines bestimmten Formats) eines mittleren Dachziegelherstellers werden ca. 350 t Gips/Jahr mit Kosten von ca. 140.000 € benötigt. Die Einsatzdauer der benutzten Gipsformen, besonders der Oberformen, ist zeitlich sehr begrenzt. Spätestens nach drei Stunden und ca. 1500 Abpressungen ist die Oberform mechanisch verschlissen, ein optimaler Wasserabtransport ist nur noch bedingt gewährleistet. Es entstehen vermehrt unerwünschte Oberflächenstrukturen am Gips, verbunden mit Anhaften der keramischen Masse, die letztlich zu Qualitätseinbußen am gepressten Dachziegel führen. Dadurch ist die Anzahl der Abformungen limitiert.

Durch die deshalb erforderlichen regelmäßigen Formenwechsel sind Produktionsunterbrechungen an den Dachziegelpressen die Folge. Sie verursachen wiederum Störungen im Produktionsablauf. Die Unterbrechungen benötigen zusätzliche Energie im An- und Abfahrprozess. Die Brennöfen werden für eine Sollproduktionsmenge konstruiert. Man rechnet im Allgemeinen mit ca. 25% konstruktions- und funktionsbedingten Ofenverlusten. Durch die mögliche Mehrproduktion an Dachziegeln (Erhöhung der Standzeiten) ist es denkbar die Produktionsdichte durch Erhöhung der Schubzahl im Ofen zu steigern. (mehr Dachziegel/Zeiteinheit) Gelingt es nun, durch weniger Formenwechsel kontinuierlich eine geringere durchschnittliche Verweildauer des Brenngutes im Ofen zu erzielen, dann ist die vom Markt bestimmte Jahreszielmenge nicht erst nach 12 Monaten, sondern bereits früher (ca. einen Monat) erreichbar. Dadurch bleibt der spezifische Energieaufwand pro Tonne Brenngut konstant. Jedoch kann der Ofen früher abgestellt und in die Wartung gehen und damit für diesen Zeitraum der statische Energieverlust vermieden werden. Durch die längeren Standzeiten des entwickelten Formenmaterials entfällt das permanente An- und Abfahren der Pressen, was arbeits- und energieintensiv ist und den Produktionsablauf erheblich stört.

Konzeptionen zum Gipsrecycling allgemein stehen in Deutschland noch am Anfang (Bundesverband der Gipsindustrie e.V., 2013) und beziehen sich generell auf den Abfall von Gipsplatten der Bauindustrie. Nach dem Verbot der Verwertung von Gipskartonplatten und Gipsmaterialien zur Abdeckung von Kali-Halden fokussiert sich die Entsorgung im Wesentlichen auf Deponien. Zwar kann Gips auch als Dünger in der Landwirtschaft eingesetzt werden, wo die meisten Pflanzen eine gewisse Menge an Schwefel für den Stoffwechsel benötigen, doch besteht bei der Verwendung von Gips als Schwefelträger durch den SO_4 -Säurerest immer die Gefahr der Übersäuerung des Bodens.

Weiterhin ist die Entsorgung oder Wiederverwertung des „verbrauchten“ Gipses problematisch. Eine Rückführung in die Wertschöpfungskette erfolgt nur in sehr kleinem Umfang. Mit dem neuen Kreislaufwirtschaftsgesetz (KrWG) wird die EU-Abfallrahmenrichtlinie Richtlinie 2008/98/EG, AbfRRL in deutsches Recht umgesetzt (Schroeren, 2013). Ziel des neuen Gesetzes ist eine nachhaltige Verbesserung des Umwelt- und Klimaschutzes sowie der Ressourceneffizienz in der Abfallwirtschaft durch Stärkung der Abfallvermeidung und des Recyclings von Abfällen. Verbrauchter Gips aus Dachziegelformen wird derzeit fast ausschließlich auf Deponien endgelagert. Verwertungsmöglichkeiten z. B. im Bodenbereich gibt es nicht. Problematisch bleibt die Wasserlöslichkeit des Gipses, verbunden mit relativ hohen Sulfatgehalten, die dadurch das Grundwasser belasten. Verbrauchtes CSH-Formenmaterial kann auf Grund seiner Zusammensetzung, z.B. in der Baustoffindustrie und im Straßenbau, als Zuschlagstoff uneingeschränkt Wiederverwendung finden. Denkbar ist auch der teilweise Einsatz sowohl bei der Porenbetonherstellung als auch bei der Kalksandsteinherstellung. Das wiederum senkt den Anteil an notwendigen Rohstoffen für diese Produkte. So wird es langfristig möglich Deponieraum für die Ablagerung von verbrauchtem Gips zu sparen. Der Austausch des Formenwerkstoffes Gips dient somit der Schonung von natürlichen Rohstoffen. Landschaftserhaltung und Umweltvorsorge sind dabei weitere wichtige Aspekte. Bei einem Gipsverbrauch von 350 t/a in einem mittleren Dachziegelwerk errechnen sich bei einer Anzahl von ca. 30 Dachziegelwerken in Deutschland ca. 10500 t Gipsverbrauch/a. Bei einer 5-fach angenommenen Standzeit ergibt sich ein Verbrauch von 70 t/a und Dachziegelwerk an neu entwickeltem Formenwerkstoff. Das entspricht einem Verbrauch von 2100 t/a bei ca. 30 Dachziegelwerken an entwickeltem Formenwerkstoff. Die berechnete Rohstoffeinsparung bei Entwicklung neuer Dachziegelformen bezogen auf den derzeit verwendeten Gips liegt bei ca. 80%!

2 Zielsetzung

Seit der weitestgehenden Automatisierung der Dachziegelproduktion besonders im Bereich der Formgebung macht sich der Umstand hemmend bemerkbar, dass die Gipsformen sehr schnell verschleißten. Folgerichtig gab es viele Bemühungen, diesen Werkstoff zu ersetzen, die aber wenig Erfolg hatten.

Die Substitution des Gipses durch CSH-Phasen ist also innovativ und seit langem die erfolgversprechendste. Wesentlicher Grund dafür ist der Wegfall der Wasserlöslichkeit des neuen Formenmaterials und die Möglichkeit, eine dem Gips ähnliche Porenstruktur zu erreichen – was z.B. mit Kunststoffen nicht gelang.

Um den schnellen Verschleiß und damit den hohen Verbrauch an Gipsformen langfristig zu reduzieren, wurde der Gedanke entwickelt, Gips durch dampfgehärtete Calciumsilikathydrate zu ersetzen. Diese Idee ist durch den Inhalt eines Patentes (Matsuyama, 2007) und weitere wissenschaftliche Arbeiten (Hartmann & J.-Ch., 2003) befördert worden, welche sich mit der Synthese und den Struktureigenschaften hochfester, hydrothermal behandelter CSH befassen. Innerhalb dieses Projektes soll erprobt werden, den Rohstoff Gips durch einen anderen Formenwerkstoff zu ersetzen. Der z.Zt. in großem Umfang verwendete Gips soll durch einen Werkstoff ersetzt werden, der nicht oder wesentlich weniger wasserlöslich ist als der Gips (mit 2 g/l). Dieser Werkstoff soll:

1. dem Gips im Durchströmungsverhalten und der Porengrößenverteilung nahe kommen oder gleich sein
2. dem Gips im Ablöseverhalten nahe kommen oder gleich sein
3. dem Gips in der Festigkeit nahe kommen oder gleich sein
4. dem Gips in der Härte nahe kommen oder gleich sein

Erfolgversprechend scheinen in diesem Zusammenhang dampfgehärtete Werkstoffe auf Basis von Calciumsilikathydratphasen (CSH).

Es sind viele Arbeiten in der Literatur beschrieben, die sich mit dem System CSH – bestehend aus $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ – auseinandersetzen. Die Bezeichnung CSH stammt aus der Zementchemie. Meist in kristalliner Form vorliegend sind die entstehenden Phasen der wichtigste Bestandteil in dampfgehärteten Baustoffen und bestimmen deren Eigenschaften. (Stadie, 2008)

Bedingt durch die höhere Abriebfestigkeit und die Unlöslichkeit dieses Materials in Wasser soll eine erheblich längere Nutzungsdauer der einzelnen Form erreicht werden.

Ziel des Projekts ist daher die Entwicklung eines umweltfreundlichen Formenwerkstoffes zum Pressen von Dachziegeln, bei dem die Standzeiten der Formen höher liegen, mindestens beim Fünffachen der bisherigen Standzeit.

Ausgehend von einer Dachziegelproduktion mit 65.000 Dachziegeln/Tag liegt der errechnete Arbeitszeit- und Energieverlust beim Einsatz von Gipsformen bei ca. 12,4%. Bei Einsatz von CSH-Formen mit 5-facher Standzeit sind es nur ca. 2,5% Verluste. So wäre es denkbar die Produktionsmenge an Press-Dachziegeln bei Bedarf um ca. 10% zu erhöhen.

3 Aufgabenstellung

Zur Umsetzung der Projektidee ergab sich für das Projekt die folgende Aufgabenstellung. Herstellung von dampfgehärteten Calciumsilikathydraten (CSH) und gezielte Einstellung eines Gefüges mit gipsähnlichen Eigenschaften.

Zur Umsetzung der Aufgabenstellung war die folgende Vorgehensweise in Arbeitspaketen vorgesehen:

Zu Beginn des Projekts erfolgte eine Überprüfung und Dokumentation des Wissensstandes mit dem Ziel, auch die Formulierung der Aufgabenstellung für eine umfassende Literatur- und Patentrecherche festzulegen. Hintergrund war das Bestreben, Möglichkeiten für eine eigene Patentanmeldung auszuloten. Die umfassende Literatur- und Patentrecherche wurde teilweise im Hause selbst und teilweise von einem professionellen Patentzentrum erstellt.

Geplant wurde die Auswahl und Beschaffung mindestens dreier Qualitäten Formengipse einschließlich ihrer Verarbeitungsvorschriften. Für die Untersuchung der Gipse wurden Probestkörper hergestellt.

An den Gipsen sollten u.a. folgende Parameter untersucht werden:

- Wasseraufnahme
- Rohdichte
- Spezifisches Porenvolumen
- Porenverteilung
- Spezifische Oberfläche
- Mittlerer Porenradius
- Biegefestigkeit
- Druckfestigkeit

Die Ergebnisse wurden dokumentiert und als Ausgangsdaten der Entwicklungsarbeiten festgelegt.

Zur Herstellung der CSH-Phasen sind mehrere Roh- und Zusatzstoffe notwendig. Kalk, Zement, Quarzmehl und Wasser sind für die Phasen direkt unabdingbar sowie unterschiedliche „Poröse Füllstoffe“ zur Einstellung einer geeigneten Porenstruktur wie z.B. Zellulose, gebranntes fraktionierter Ziegelmaterial, Schamotten, gebrannte keramische Reststoffe sowie Schäumungsmittel/Porenbildner. Die als geeignet bewerteten Rohstoffe wurden beschafft.

Die Rohstoffe wurden hinsichtlich ihrer Eignung untersucht, ihre Eigenschaften charakterisiert und dokumentiert. Abgesehen von den Untersuchungsmethoden, die bereits bei den Gipsen angewandt wurden, kamen hier neue Untersuchungsmethoden zur Anwendung. Die

Eignung der Rohstoffe für den möglichen Einsatz im dampfgehärteten Werkstoff wurde bewertet, erste Orientierungsversuche fanden statt.

Eine der Untersuchungsmethoden war die Ermittlung der Korngrößenverhältnisse. Je feiner die einzelnen Pulver, desto schneller und gründlicher reagieren sie miteinander. Auch für die Form und Größe der Poren und damit für die Durchströmbarkeit und das Saugvermögen des zu entwickelnden Werkstoffes ist dieser Parameter von entscheidender Bedeutung.

Ebenso wie die Rohstoffe wurden die „Zusatzstoffe“ durch ausgewählte geeignete Methoden hinsichtlich ihres möglichen Einsatzes im dampfgehärteten Werkstoff untersucht und bewertet.

Erste Versätze und entsprechende Probekörper wurden hergestellt. Die Bewertung ihrer Eigenschaften erfolgte durch ausgewählte Untersuchungsmethoden analog den Gips- und Rohstoffuntersuchungen. Im Resultat dessen fiel die Entscheidung über den passenden Einsatz von Zusatzstoffen.

Entsprechend vorheriger Ergebnisse folgte der Einsatz der ausgewählten Zusatzstoffe. Die daraus resultierende Veränderung der Eigenschaften wurde mit entsprechenden Untersuchungsmethoden ermittelt. Diese Versuche dienten der Entwicklung eines Werkstoffgefüges mit möglichst hoher Festigkeit und einer Porenstruktur, die ein ähnliches Wassertransportverhalten gewährleistet wie Gips.

In Vorbereitung der im Weiteren geplanten Versuchsvarianten erfolgte eine Anpassung der Versätze an die aktuellen Autoklav-Bedingungen im Technikumsmaßstab des Antragstellers. Dieser Abschnitt diente der Optimierung des zu entwickelnden Werkstoffes und seiner Herstellungstechnologie. Zuerst wurden die Rezepturen unter Variation der Hauptkomponenten getestet. Sowohl diese Eigenschaften am Werkstoff allein und in Kombination mit den Zuschlagstoffen wurden untersucht. Die Zuschlagstoffe sind in verschiedenen Anteilen, eventuell auch in verschiedenen Mischungen eingesetzt und die daraus resultierenden Werkstoffe untersucht worden.

Es erfolgte die Erprobung von Rezepturen unter Variation der Autoklavtemperatur und der Autoklavierzeit.

Die Art und Eignung der Zusatzstoffe wurde schon eingangs untersucht und bewertet. Dann wurden sie in verschiedenen Anteilen, und auch in verschiedenen Mischungen eingesetzt und die daraus resultierenden Werkstoffe untersucht.

Wurde bisher mit relativ kleinen Probekörpern gearbeitet, die der Größe des Autoklaven des Keramik-Instituts angepasst waren, so erfolgte nun die Adaption der optimalen Werkstoffvariante auf eine Dachziegelform. Erstmals wird probiert, auf welche Weise der neue Werkstoff

in das aus Aluminium bestehende Presswerkzeug gelangt und dort für die Dauer seines Einsatzes fest verankert bleibt. Ausgehend von den besten Ergebnissen der bisherigen Arbeiten schloss sich nun die Herstellung von größeren Mengen an hydrothermal gehärtetem Material unter Technikumsbedingungen zur Vorbereitung eines Produktionseinsatzes an: Mischen, Formgebung, Härten der Formen, Autoklavieren. Die Optimierung der Versuche hält hier an, ebenso die Bewertung der Eigenschaften und die Technologieanpassung. Ziel weiterer Arbeiten war anschließend die organisatorische Vorbereitung eines Industrierversuchs im Dachziegelwerk.

Ein Industrierversuch für den besten Versatz aus allen Versuchen zeigt in einem Dachziegel produzierenden Werk, ob die bisherigen Ergebnisse den Anforderungen der Produktion genügen. Die Presse sollte eine Zubehörpresse sein, die langsamer läuft als die Flächenziegelpressen, so dass die einzelnen Vorgänge besser beobachtet werden können.

Eine Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse schließt im Abschlussbericht das Projekt ab. Hier wird auch die Veröffentlichung ausgewählter Ergebnisse vorbereitet.

4 Theoretische Grundlagen

4.1 Calciumsilikathydrate CSH- Allgemeines

Es sind viele Arbeiten in der Literatur beschrieben, die sich mit dem System CSH, bestehend aus Calciumoxid, Siliciumoxid und Wasser – auseinandersetzen. Die Bezeichnung CSH (CalciumSilikatHydrat) stammt aus der Zementchemie.

Allgemein lassen sich die Calciumsilikathydrate durch die Formel:



beschreiben, wobei x/y das Molverhältnis von CaO/SiO_2 (C/S-Verhältnis) darstellt. Bekannt sind mehr als 30 natürliche CSH-Phasen. Gut erforscht sind so wichtige technische CSH-Phasen wie Tobermorit, mit der Formel $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Xonotlit, $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. In kristalliner Form vorliegend sind sie ein wichtiger Bestandteil in dampfgehärteten Baustoffen. Art und Ausbildung der CSH-Phasen in Kombination mit dem Quarz bestimmen die Eigenschaften der Produkte.

4.1.1 CSH-Phasen-Bildung

Dampfgehärtete Baustoffe bilden definierte CSH-Phasen aus, u.a. den festigkeitsbildenden Tobermorit, der in Form sehr feiner Kristallite vorliegt. Er stellt die Haupt-Bindephase in Kalksandstein- und Porenbetonprodukten. Abhängig vom jeweiligen C/S Molverhältnis bilden sich unterschiedliche CSH-Mineralphasen aus. (Garbev, 2003)

So sind in Tabelle 1 gebildete CSH-Phasen in Abhängigkeit vom C/S-Verhältnis dargestellt. (Mörtel, 1980)

Tabelle 1: gebildete CSH-Phasen in Abhängigkeit vom C/S-Verhältnis

Name	C/S-Verhältnis	Brutto-Formel
Gyrolit	0,66	C ₂ S ₃ H ₂
11 A Tobermorit	0,83	C ₅ S ₆ H ₅
Xonotlit	1,0	C ₆ S ₆ H ₆
Scawtit	1,16	CSHC
Foshagit	1,3	C ₄ S ₃ H
Afwillit	1,5	C ₃ S ₂ H ₃
CSH (1)	0,8-1,5	C ₄ S ₃₋₅ H _{0,5-2,5}
CSH (2)	1,5-2,0	C ₃₋₄ S ₂ H ₁₋₄

Bei der hydrothermalen Härtung wird ausgenutzt, dass die Löslichkeit von Kalk mit steigender Temperatur abnimmt, die Löslichkeit von Quarz dagegen zunimmt. Unter Autoklavbedingungen schneiden sich die beiden Löslichkeitskurven, und es können sich mit Wasser die CSH-Phasen aus dem SiO₂ des Quarzes und dem CaO des Kalkes bilden (Middendorf & Eden, 2011).

Zum Bildungsmechanismus von CSH-Phasen gibt es viele unterschiedliche Ansätze. Nach (Gundlach, 1969) wird das Reaktionsraumvolumen von der mittleren Porengröße des Formkörpers bestimmt. Es ist beschrieben, dass die Bildung von neu gebildeten Phasen mit steigender Porosität des Formkörpers zunimmt und dass die Bildung von solchen Phasen vorzugsweise in der Lösungsphase stattfindet. So findet man in kleineren Poren plättchen- und nadelförmige Tobermoritkristallite, in großen Poren band- und plättchenförmige Kristalle.

4.1.2 CSH-Herstellung

Aus den Edukten Kalziumkarbonat, Siliziumoxid und Wasser bildet sich unter hydrothermalen Bedingungen die Produktgruppe der Calciumsilikathydrate (CSH). Dazu gehört zum einen Kalksandstein, zum anderen Porenbeton. Ihre Eigenschaften erhalten sie durch Dampfhärtung in Autoklaven. Sie entstehen bei 12-16 bar unter Sattedampfbedingungen in Dampfdruckkesseln bei ca. 200 °C.

4.2 Gips

4.2.1 Allgemeines zu Gips

Seit Jahrhunderten wird Gips als einfach zu beherrschendes, wirtschaftliches und kreatives Baumaterial eingesetzt. Die ökologische Qualität des Bindemittels Gips – als natürlich vorkommendes Gipsgestein wie als Sekundärrohstoff aus verschiedenen technischen Prozessen – bietet gute Aussichten, den baulichen und anwendungstechnischen Herausforderungen aus rein technischer Sicht nachhaltig zu begegnen. Gips ist chemisch Kalziumsulfat, das in verschiedenen Hydratstufen vorliegen kann. Das in der Natur vorkommende Gipsgestein ist Calciumsulfat Dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$); die in der Natur anstehende kristallwasserfreie Form des Calciumsulfats wird als Anhydrit (CaSO_4) bezeichnet. Beide Minerale haben sich im Laufe geologischer Vorgänge weiträumig und in großer Menge gebildet; sie werden weltweit abgebaut und technisch genutzt. Außerdem fallen Gips und Anhydrit in großen Mengen als industrielles Nebenprodukt an. Sowohl vor als auch nach dem Brennprozess ist Gips eine ungiftige Substanz. Bedingt durch die geologische Vorgeschichte unterscheiden sich die Gipsgesteine in ihrem Reinheitsgrad sowie in ihrer Farbe und in ihrem Gefüge. Es sind also nicht alle Vorkommen gleich gut für die Verwendung in technischen Prozessen geeignet. Aus diesem Grunde schon ist ein ressourcenschonender Umgang mit den natürlichen Vorkommen geboten. Gleichzeitig fand in Deutschland in den letzten 10 Jahren eine intensive gesellschaftliche Diskussion über den sinnvollen Bewertungsrahmen der Nachhaltigkeit von Bauwerken und Energiegewinnungsprozessen statt. Diese Diskussion hat sich auf die stoffwandelnde Industrie und auch auf andere Gips als Rohstoff nutzende Industriezweige ausgeweitet. Recycling und Ersatzstoffe sind deshalb immer mehr im Fokus der Gips nutzenden Industrie. (Bundesverband der Gipsindustrie e.V, 2015)

4.2.2 Formgipse in der Dachziegelherstellung

Ausgangstoff für Formgipse ist der natürlich vorkommende Gips in Form des Dihydrates ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Geeignet für Formgipse sind vor allem Vorkommen mit hoher Homogenität und Reinheit. Durch die genaue Kenntnis der Rohstoffzusammensetzung können Formgipse in konstant hoher Qualität für die Dachziegel produzierende Industrie zur Verfügung gestellt werden. Formengips ist das abbindefähige Kalziumsulfat-Halbhydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$). Durch Zugabe von Wasser wandelt sich das Halbhydrat des Gipses wieder in das ursprüngliche Dihydratum und steht praktisch umgehend als Werkstoff in der Arbeitsform des Dachziegels für Abformungen bereit.

5 Vorgehensweise und verwendete CSH-Rezeptur

Zunächst wurden drei Formengipse aus zwei Dachziegeleien beschafft und seine Eigenschaften analysiert. Im Anschluss daran erfolgte die Beschreibung der Vorgehensweise zur Herstellung eines CSH-Versatzes, der als Standard verwendet wird. Er bildete die Grundlage aller weiteren Versätze. Dem Standardversatz wurden unterschiedlicher Zuschlagstoffe zugemischt. Diese Versätze waren die Basis aller durchgeführten Vergleiche und Untersuchungen.

5.1 Eigenschaften untersuchter Formengipse

Um charakteristische Eigenschaften von Formengipsen zu beschreiben und einen annähernden Vergleich für den zu entwickelnden CSH-Werkstoff zu haben, wurden drei verschiedene Sorten aus zwei Dachziegelwerken untersucht. Die Löslichkeiten der Gipse in Wasser lagen im Mittel bei 1,5 Ma%.

Tabelle 2: Eigenschaften untersuchter Formengipse

		(1) Gips OF	(2) A100	(3) Gips G
Wasseraufnahme	Ma%	14,9	11,3	9,6
Rohdichte	g/cm ³	1,5	1,7	1,7
Offene Porosität	%	23,0	19,2	16,7
Druckfestigkeit nass	N/mm ²	9,8	8,7	12,3
Druckfestigkeit trocken	N/mm ²	22,6	28,6	27,1
Verschleißfestigkeit nach Böhme	delta V/cm ³	2,5	2,3	2,5
mittlerer Porenradius	µm	1,1	1,0	1,1
spezifische Oberfläche	m ² /g	0,9	1,0	0,6
spezifisches Porenvolumen	mm ³ /g	228,0	170,2	155,6

5.2 Rezeptgrundlage zur Herstellung ausgewählter CSH-Produkte

5.2.1 Herstellung der Standard-Rezeptur

Die Versatzbestandteile und -Masseanteile sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Rezeptgrundlage für die Herstellung eigener CSH Produkte

Versatzbestandteil	Masseanteil m (g)	Stoffmengenanteil n (mol)
Quarzmehl	100,0	1,7
Branntkalk	46,4	0,8
Portlandzement CEM1	41,5	0,5
C/S-Verhältnis	0,8	
Aluminiumsulfat	5,4	-
REA-Gips	6,9	-

Für die Herstellung eines Versatzes wird im ersten Teilschritt Aluminiumsulfat in ca. 60°C heißes Wasser (in der Regel mit der vierfachen Wassermenge bezogen auf den Feststoff) vorgelegt und gelöst, anschließend erfolgt unter starkem Rühren die Zugabe der berechneten Menge an Quarzmehl, 30% der berechneten Gesamtmenge an Branntkalk sowie des Portlandzementes CEM1. Die Mischung wird 10 min. weiter gerührt. In einem zweiten Teilschritt erfolgt die Zugabe des restlichen Branntkalkes und des REA-Gipses. Die Konsistenz des Gemenges ist schlickerartig. Nach weiteren fünf Minuten Rühren erfolgt das Ausgießen in autoklavierfähige Formen. Die Proben werden vier Stunden bei ca. 70°C im Trockenschrank vorgehärtet, anschließend werden sie vorsichtig entformt und in den Autoklaven überführt. Nach dem Autoklavieren erfolgt die Bearbeitung der gehärteten Proben durch Sägen in die erforderlichen Formen für die entsprechende Analytik.

Der Standardversatz wird im weiteren Verlauf der Arbeiten wahlweise mit verschiedenen Zuschlagstoffen versetzt, autoklaviert und in seinen Eigenschaften analysiert.

6 Analyse-Methoden

Alle Untersuchungen (außer Teile von Mineralogischen Analysen) sind im Keramik-Institut Meißen durchgeführt worden. Für die Beschreibung der Analyseverfahren wurden teilweise Auszüge aus dem Glossar der Internetseite verwendet. Lit. (www.keramikinstitut.de)

6.1 Chemische Analysen (XRF)

Die chemischen Analysen erfolgten an einem Röntgenspektrometer der Firma PANalytical nach DIN 12677. Die Proben wurden auf $< 32 \mu\text{m}$ zerkleinert und anschließend eine Schmelztablette angefertigt.

6.2 Mineralphasen-Analysen (XRD)

Von den zu untersuchenden Proben wurde je eine Pulvertablette präpariert und gemessen. Die qualitative Auswertung erfolgte mit dem Programmpaket HighScore Plus, die quantitative Auswertung mit AutoQuan von Panalytical. Die Analysen wurden bei der Xella Technologie- und Forschungsgesellschaft mbH durchgeführt. Spezielle Mineralogische Untersuchungen erfolgten partiell auch im Keramik Institut.

6.3 Wasseraufnahme (WA), Rohdichte (RD), Offene Porosität (OP)

Die Wasseraufnahme (WA) erfolgte an autoklavierten Prüfkörpern (bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet) mit Hilfe der Vakuummethode.

Die Rohdichte (RD) ist die Dichte eines porösen Festkörpers, berechnet als Quotient der Masse zum Volumen einschließlich des Porenvolumens. Die Rohdichte wurde an autoklavierten Probestücken ermittelt, indem die Massen im getrockneten Zustand, im wassergesättigten Zustand (Tränkung im Vakuum) und unter Wasser ermittelt wurden.

Die Offene Porosität wird aus dem Produkt der Wasseraufnahme und Rohdichte berechnet.

6.4 Biegefestigkeit (BF)

Die Bestimmung der Biegefestigkeit erfolgte an gesägten Probekörpern mit bekanntem Querschnitt.

Die quaderförmigen Probekörper wurden auf entsprechende Lager gelegt und mittig mit einer zunehmenden Last bis zum Bruch beaufschlagt.

6.5 Druckfestigkeit (DF)

Zur Bestimmung der Druckfestigkeit wurden würfelförmige planparallel geschliffene Prüfkörper hergestellt. In der Prüfmaschine wird der Probekörper zwischen Platten mit einer steigenden Druckkraft bis zum Bruch beaufschlagt und die Druckfestigkeit bestimmt. Diese Prüfung erfolgte parallel auch an wassergetränkten Proben.

6.6 Bestimmung der Gaspermeabilitäten

In einem geschlossenen System wird die feste Probe mit einer maximalen Dicke von 5mm und 25mm im Durchmesser einem konstant steigendem Gas-Druck ausgesetzt und in Abhängigkeit davon die Flussrate ermittelt.

6.7 Verschleißtest nach Böhme

Dieser Test dient dazu, das Verhalten der Werkstoffe durch schleifende Beanspruchung zu prüfen. Dazu wurden Würfel mit einer Fläche von 50cm^2 ausgesägt und der Material- oder Volumenverlust an einer rotierenden Schleifeinrichtung bestimmt.

6.8 Beständigkeit gegen Wasser

Bei diesem Versuch werden kleine quaderförmige Probekörper ausgesägt und zur Hälfte für 24h in destilliertes Wasser gestellt. Die andere Hälfte verbleibt an Luft. Anschließend wird der Masseverlust bestimmt und die Proben visuell bewertet.

6.9 Quecksilberporosimetrie

Mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie erfolgten die Bestimmung der Porengröße, -volumen und -verteilung der Proben. Basis des Messverfahrens ist die Quecksilber-Intrusion und dabei das Verhalten nichtbenetzender Flüssigkeiten in Kapillaren.

6.10 Rasterelektronen-Mikroskopie (REM)

Das Rasterelektronenmikroskop basiert auf der Abrasterung der Objektoberfläche mittels eines feingebündelten Elektronenstrahls. Die dabei entstehenden Signale werden zur bildlichen Darstellung der Oberfläche von hergestellten CSH-Werkstoffen genutzt.

6.11 spezifische Oberfläche (BET)

Die Ermittlung der spezifischen Oberfläche an den Rohstoffen erfolgte nach DIN 66132, nach dem BET-Verfahren mit dem AREA-meter II nach Haul u. Dümbgen. Die Proben wurden 1h bei 200°C ausgeheizt.

6.12 DTA/TG-Thermogravimetrie

Mit Hilfe der Thermogravimetrie werden die Masseverluste des Probenmaterials ermittelt. Dies erfolgt bei definierter Aufheizung/Abkühlung. Dazu wird ein Probentiegel auf einem Probenhalter aufgesetzt, welcher seinerseits mit einem empfindlichen Wägesystem direkt verbunden ist. Die ausgewogene Analysenprobe wird 100% gesetzt und während der Messung bis zu einer gewählten Endtemperatur, in diesem Fall 500°C, die Masseverluste oder -zugewinne ermittelt.

6.13 Korngrößenanalyse (CILAS)

Die Partikelgrößenverteilung der Rohstoffe erfolgte mit dem Lasergranulometer CILAS. Die Proben wurden in eine definiert konzentrierte Lösung (Alkohol oder Wasser) überführt und gemessen. Charakteristische Werte der CILAS-Messungen beschreiben die Durchgangswerte d_{10} , d_{50} und d_{90} .

7 Experimente zur Herstellung von CSH-Produkten

7.1 Auswahl Ausgangsstoffe für die CSH-Synthesen

7.1.1 Siliziumoxid, Kalziumoxid, Zement CEM1

In Tabelle 4 sind die drei Hauptbestandteile für die Herstellung der CSH-Produkte aufgeführt.

Tabelle 4: Auswahl der Ausgangsstoffe

Hauptbestandteile	Beschreibung
SiO ₂	Kommerziellerworben, Sorte QM
CaO	Kommerziellerworben, Sorte WF
CEM1	Kommerziellerworben, FK 42,5 N;

7.1.2 Zusatz-und Hilfsstoffe

Aluminiumsulfat-Hexadekahydrat und REHA-Gips wurden kommerziell erworben.


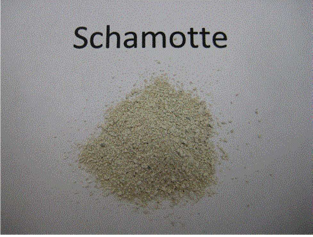



7.2 Auswahl verwendeter Zuschlagstoffe für die CSH-Synthesen

7.2.1 Poröse Zuschlagstoffe, fest

Die Zuschlagstoffe sollen durch Zugabe zum Standardversatz vorzugsweise die Porenverteilung und damit das Wassertransportverhalten in den CSH-Produkten beeinflussen und mit dem Gips vergleichbare Eigenschaften erzeugen.

In Tabelle 5 sind die verwendeten Zuschlagstoffe beschrieben.

Tabelle 5: Auswahl der porösen, festen Zuschlagstoffe

Poröse Zuschlagstoffe, fest		Herkunft/Beschreibung
Dachziegelsplitt		Chargen von Dachziegeln aus Prüfungen der KI Keramikinstitut GmbH
Schamotte		Kommerziell erworben
Kaolinschamotte		Kommerziell erworben
Filterkuchen-Reststoff		Keramischer Reststoff aus der Sanitärkeramik
Reststoff geschäumtes Glas		Kommerziell erworbener keramischer Reststoff

7.2.2 nicht poröse Zuschlagstoffe

Als nicht poröse Zuschlagstoffe wurden Schnittglasfasern 3mm verarbeitet.

7.2.3 Porosierungsmittel, flüssig

Um das Porenvolumen bei der Herstellung der CSH-Versätze zu beeinflussen wurde ein flüssiger Porenbildner getestet.

7.3 Charakterisierung der Ausgangsstoffe

7.3.1 Ergebnisse Chemische Analysen der Ausgangsstoffe

Chemisch analysiert und tabellarisch zusammengefasst sind in Tabelle 6 die Rohstoffe zur Herstellung der CSH-Produkte

Mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) erfolgten Silikatanalysen an Schmelztabletten. Der Glühverlust wurde bei 1000°C bestimmt.

Tabelle 6: Chemische Analysen von Quarz, Kalk, CEM1, REA Gips (in Ma%)

Rohstoff	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	GV
Quarz	98,86	0,72	0,01	0,06	0,01	0,01	0,16	0,01	-	0,15
Kalk	0,51	0,27	<0,02	<0,02	75,77	0,51	<0,02	<0,02	-	22,90
CEM1	22,81	5,14	1,15	0,17	65,24	0,97	0,94	0,16	-	3,42
REA-Gips	0,29	0,15	0,12	-	45,3	-	-	-	54,0	-

Die chemische Zusammensetzung von Aluminiumsulfat wurde dem Datenblatt des Herstellers entnommen. Al₂(SO₄)₃ x16 H₂O

7.3.2 Ergebnisse Mineralogische Analysen der Ausgangsstoffe

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD) wurde die quantitative Phasenzusammensetzung der Ausgangsstoffe ermittelt. Dazu wurden die Rohstoffe bei 40°C getrocknet, die Probesubstanz auf <32 µm gesiebt, ein Messpräparat hergestellt und anschließend untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7: Mineralogische Analysen (XRD) von Quarz, Kalk, CEM1 (in Ma%)

Rohstoff	Tonminerale	Feldspat	Quarz	Ca(OH) ₂	CaO	CaCO ₃	3CaOx SiO ₂	3CaOx Al ₂ O ₃	Rest
Quarz	<2	<2	99	-	-	-	-	-	1
Kalk	-	-	-	93	6	-	-	-	1
CEM1	-	-	-	-	-	7	80	10	3

7.3.3 Ergebnisse Korngrößenanalysen der Ausgangsstoffe

Korngrößenanalysen der Rohstoffe wurden für Quarz in Wasser, für Kalk, CEM1 und REA Gips in Ethanol gemessen. Die ermittelten Durchgangswerte d10, d50 und d90 (μm) sind in Tabelle 8 dargestellt.

Die Abbildungen der Korngrößenanalysen der Rohstoffe Kalk, CEM1 und REA Gips befinden sich im Anhang. (Abbildung 19-21)

In Abbildung 1 ist die Korngrößenverteilung des eingesetzten Quarzes dargestellt.

Tabelle 8: Durchgangswerte von Quarz, Kalk, CEM1 und REA Gips

Rohstoff	d10 (μm)	d50 (μm)	d90 (μm)
Quarz	1,7	16,2	49,2
Kalk	1,2	12,8	53,4
CEM1	1,4	13,7	44,3
REA Gips	12,6	57,7	108,5

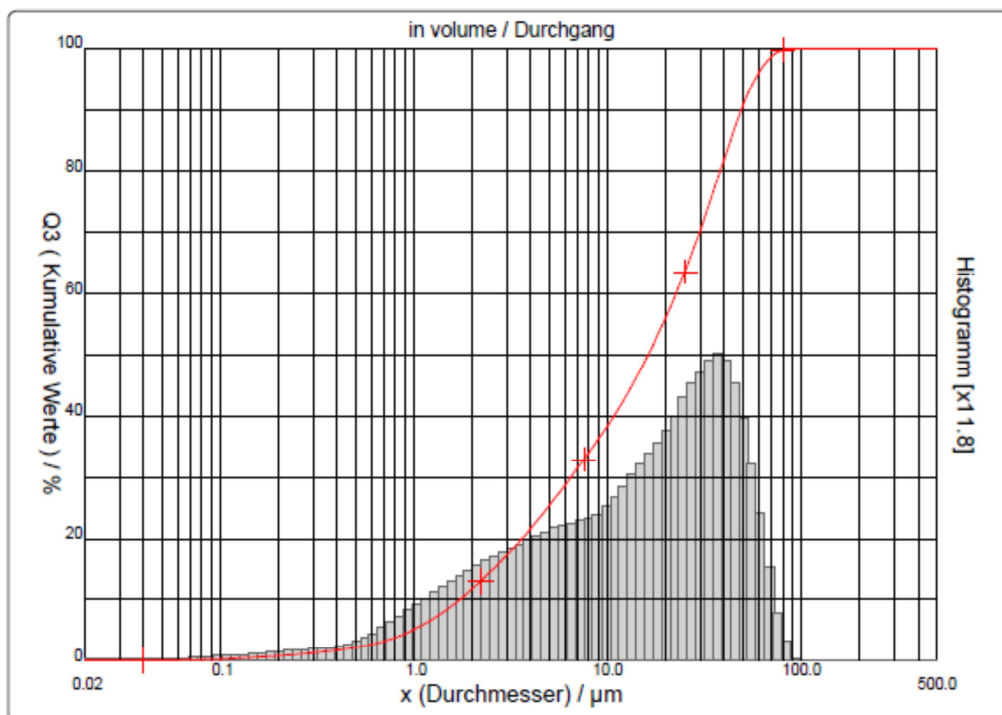


Abbildung 1: charakteristische Korngrößenverteilung des Quarzes

7.3.4 Ermittlung der Spezifische Oberfläche der Ausgangsstoffe

Um Rückschlüsse auf die Reaktivität der Rohstoffe zu ziehen wurden die spezifischen Oberflächen nach Haul und Dümbgen ermittelt. Um störende Fremdionen zu entfernen wurden die Proben eine Stunde bei 200°C ausgeheizt, anschließend mit einer Lage Stickstoff belegt und über den Verbrauch an selbigem die spezifische Oberfläche berechnet. In Tabelle 9 sind die Ergebnisse dargestellt.

Tabelle 9: Spezifische Oberflächen der Ausgangsstoffe:

Rohstoff	Spezifische Oberfläche (m ² /g)
Quarz	0,80
Kalk	2,67
CEM1	1,16

7.3.5 Ergebnisse DTA/ TG-Messungen der Ausgangsstoffe

Um mögliche exo- oder endotherme Reaktionsverläufe der Ausgangsstoffe bis 250°C zu ermitteln wurden DTA/TG-Messungen an Kalk und CEM durchgeführt. Die Masseverluste sind in Tabelle 10 dargestellt. Quarz als hochreiner Rohstoff wurde nicht analysiert, jedoch der Vollständigkeit halber in der Tabelle mitaufgeführt. Der Masseverlust ist dem Glühverlust aus der chemischen Analyse entnommen.

Die Grafiken der DTA/TG-Messungen vom Kalk und CEM1 befinden sich im Anhang (Abbildung 23-24).

Tabelle 10: Masseverluste der Ausgangsstoffe bis 250°C

Rohstoff	Masseverlust (%) bis 250°C
Quarz*	<0,15
Kalk	0,1
CEM1	0,6

*Der Masseverlust von Quarz entspricht dem Glühverlust aus der chem. Analyse.

7.4 Charakterisierung der Zuschlagstoffe

7.4.1 Ergebnisse Chemische Analysen der Zuschlagstoffe

Um den späteren Einfluss der Zuschlagstoffe zu testen, wurden sie zunächst chemisch/mineralogisch und keramtechnologisch untersucht.

Die Durchführung und Auswertung der chemischen Analysen erfolgte analog Pkt. 6.1 Chemische Analysen (XRF). Tabelle 11 zeigt die durchschnittliche Zusammensetzung der ausgewählten Zuschlagstoffe.

Tabelle 11: Chemische Analysen der Zuschlagstoffe (in Ma%)

Zuschlagstoff	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ZrO ₂	GV
Dachziegel-splitt	59,86	23,42	8,60	0,91	0,33	0,48	5,52	0,36	-	0,51
Kaolinscha-motte	54,59	42,91	0,50	0,32	0,04	0,01	1,30	0,04	-	0,28
Filterku-chen-Reststoff	60,26	17,76	0,43	0,39	4,85	0,69	2,93	0,63	3,31	8,74
Schamotte	75,13	19,74	0,74	2,37	0,16	0,19	1,15	0,18	-	0,34
Reststoff geschäum-tes Glas	72,35	1,81	0,32	0,08	9,66	2,49	0,67	12,35	-	0,27
Schnittglas-fasern 3mm	58,95	12,99	0,14	0,30	24,87	2,20	0,45	0,10	-	<0,02

7.4.2 Ergebnisse der Mineralogischen Analysen ausgewählter poröser Zuschlagstoffe

Die mineralogischen Untersuchungen erfolgten nach Pkt. 6.2 Mineralphasen-Analysen (XRD).

Tabelle 12 zeigt die unterschiedlichen Mineralphasen der Zuschlagstoffe. Reststoff geschäumtes Glas und Schnittglas 3mm sind weitgehend röntgenamorph und mineralogisch nicht auswertbar.

Tabelle 12: Mineralogische Analysen poröser Zuschlagstoffe (in Ma%)

Zuschlagstoff	Feldspat	Quarz	Mullit	Goethit	Sillimanit	Zr-Silikat	Rest*
Dachziegelsplitt	8	5	<2	2	-	-	59
Kaolinschamotte	-	3	61	-	-	-	36
Filterkuchen-Reststoff	4	20	4	-	-	5	67
Schamotte	-	53	10	-	4		32

* Rest: röntgenamorphe Substanz; Analysenfehler

7.4.3 Ermittlung der spezifischen Oberfläche poröser Zuschlagstoffe

Um den Einfluss unterschiedlicher Korngrößen der Zuschlagstoffe auf die CSH-Produkte zu testen wurden von den Zuschlagstoffen Dachziegelsplitt und Filterkuchenreststoff unterschiedliche Fraktionen durch Trockensiebung hergestellt. Schamotte und Kaolinschamotte konnten in den benötigten Fraktionen käuflich erworben werden.

In Tabelle 13 ist eine Auswahl der getesteten Fraktionen mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen dargestellt.

Die Durchführung und Auswertung der Ermittlung erfolgte analog Pkt. 6.11 spezifische Oberfläche (BET).

Tabelle 13: Spezifische Oberfläche der Zuschlagstoffe

Zuschlagstoff	Spezifische Oberfläche (m ² /g)
Dachziegelsplitt 100-500 µm	0,24
Kaolinschamotte 84% <45 µm	1,68
Filterkuchen-Reststoff 100-1000 µm	1,54
Schamotte 200-1000 µm	0,93

7.4.4 Ergebnisse der Hg-Porosimeter-Messungen

Um einen Überblick zu Porengröße und Porenvolumen der in den Standardversatz einzuführenden Zuschlagstoffe zu erhalten wurden Messungen am Quecksilberporosimeter durchgeführt.

Tabelle 14: ausgewählte Parameter der Hg-Porosimetrie-Messung an Zuschlagstoffen

Zuschlagstoff	mittlerer Porenradius μm	spezifische Oberfläche m^2/g	spezifisches Porenvolumen mm^3/g
Dachziegelsplitt	1,0	0,62	101,6
Kaolinschamotte	0,35	1,90	159,9
Filterkuchen-Reststoff	0,83	1,85	396,7
Schamotte	0,31	1,1	110,1

Abbildung 2 zeigt beispielhaft die charakteristische Porenverteilung des Dachziegelsplittes mit den in Tabelle 14 dargestellten charakteristischen Kenngrößen Porenradius, spezifische Oberfläche und Porenvolumen.

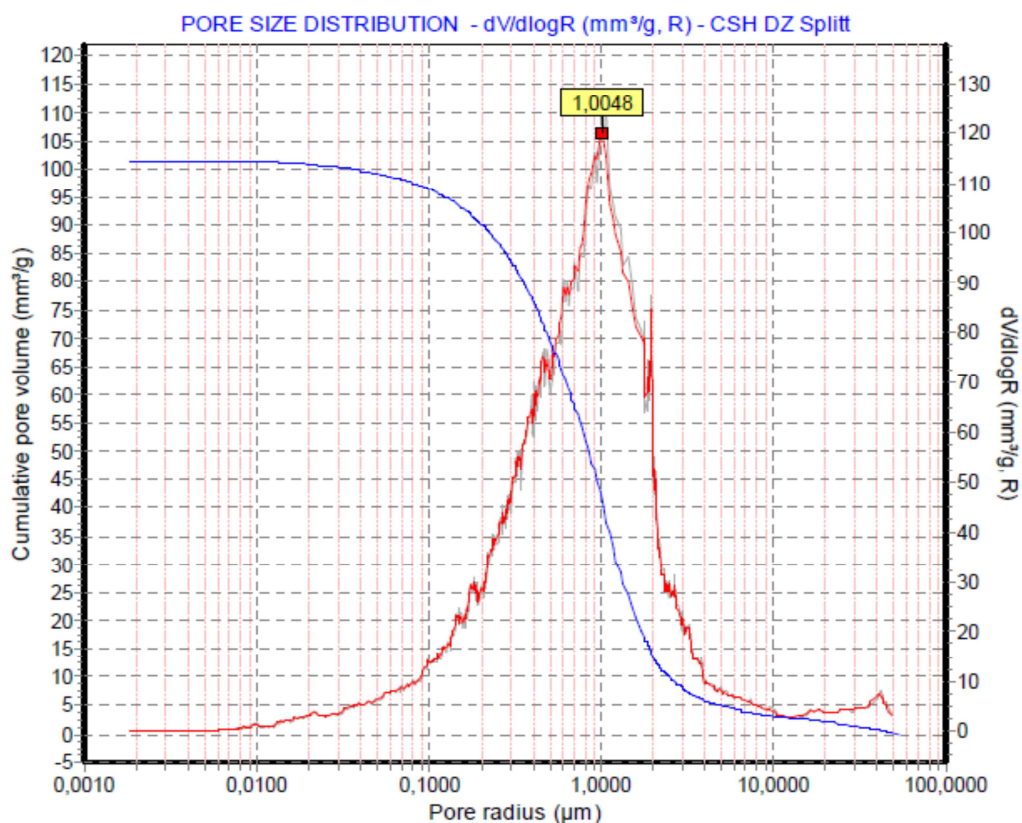


Abbildung 2: Hg-Porengrößenverteilung vom Zuschlagstoff Dachziegelsplitt

Die Diagramme der Hg-Porengrößenverteilungen der Zuschlagstoffe Kaolinschamotte, Filterkuchenreststoff und Schamotte befinden sich im Anhang. (Abbildung 26-28)

8 Autoklav

Für die Technikumsversuche wurde ein Autoklav der Firma Busch und Sohn verwendet.

Druck: max. 45 bar

Temperatur: 250°C

Inhalt: 110l

Autoklaviertemperatur: ca. 190°C

9 Ergebnisse der Herstellung von CSH-Produkten

9.1 Bestimmung der Wasseraufnahme, Rohdichte, Offene Porosität und der Biegefestigkeit

Nachfolgend sind die Ergebnisse der hergestellten CSH-Produkte in Abhängigkeit von den ausgewählten Zuschlagstoffen zum Standardversatz beschrieben. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in den Tabellen 16 bis 21 dargestellt.

Die verwendeten Fraktionen der Zuschlagstoffe sind in Tabelle 15 aufgeführt. Schamotte und Kaolinschamotte wurden in den entsprechenden Fraktionen kommerziell erworben, Dachziegelsplitt und Filterkuchenreststoff im Technikum der KI Keramik-Institut GmbH aufbereitet und die entsprechenden Fraktionen abgesiebt.

Tabelle 15: verwendete Fraktionen der Zuschlagstoffe in CSH-Produkten

Zuschlagstoff	Fraktion 1	Fraktion 2
Dachziegelsplitt	100-500 µm	500-1000 µm
Kaolinschamotte	84% <45 µm	500-1000 µm
Filterkuchen-Reststoff	100-1000 µm	<100 µm
Schamotte	200-1000 µm	0-200 µm

Die Versätze wurden entsprechend Rezeptgrundlage, wie in Pkt. 5.2 beschrieben, synthetisiert.

Ergebnisse in Abhängigkeit von der jeweiligen Menge an Zuschlagstoff und Kornfraktion sind in den nachfolgenden Tabellen zusammen gestellt. Im Vergleich dazu sind die Werte vom Standard-Versatz ohne Zuschlag und vom Formengips (Mittelwerte) angegeben. Die DZ-Splitte, die Schamotten, als auch der Filterkuchenreststoff ließen sich ausgezeichnet verarbeiten. Die Versätze hatten eine gelige, schlickerartige Konsistenz und konnten sehr gut in die vorbereiteten ca. 1 Liter fassenden quaderförmigen Formen gegossen werden. Nach der vierstündigen Vorhärtung bei ca. 70°C erfolgte vorsichtiges Entformen der Probelöcke und anschließendes Autoklavieren. Die Proben wurden mit einer Diamantdrahtsäge für die entsprechenden Prüfungen gesägt. Sie sahen gleichmäßig und homogen im Gefüge aus.

Die Beständigkeit gegen Wasser der autoklavierten Produkte wurde nach Pkt. 6.8 bestimmt. Der Masseverlust nach 24h lag bei < 1 Ma%, die Löslichkeit aller Gipsproben im Mittel bei 1,5 Ma%.

9.1.1 Zugabe von fraktioniertem Dachziegelsplitt 100-500 µm und 500-1000 µm

Getestet wurden zwei unterschiedliche Siebfraktionen. Um einen Einfluss auf Festigkeit, und Porenverteilung zu erreichen wurden die Mengen der Zuschlagstoffe kontinuierlich erhöht. Im Ergebnis dessen konnten bei Zugabe von >50% Dachziegelsplitt der Fraktion 100-500 µm die höchsten Festigkeiten erreicht werden, die Wasseraufnahme verringerte sich von über 100 Ma% auf etwa die Hälfte.

Tabelle 16: Standardversatz mit Dachziegelsplitt 100-500 µm und 500-1000 µm

	WA [%]	RD [g/cm ³]	OP [%]	BF (N/mm ²)
Formengips (ca-Werte)	12,0	1,6	19,0	6,5
Standard-Versatz	114,0	0,6	71,7	0,8
Std.+ 33,3% DZ-Splitt (100-500 µm)	80,9	0,8	62,3	1,8
Std.+50% DZ-Splitt (100-500 µm)	69,9	0,9	60,7	3,1
Std.+60% DZ-splitt (100-500 µm)	51,9	1,1	55,6	3,8
Std.+50% DZ (500-1000 µm)	69,8	0,9	62,0	2,5

9.1.2 Zugabe von fraktionierter Kaolinschamotte 84% <40 µm und 500-1000 µm

Durch den Zusatz von Kaolinschamotte erhöhen sich die Festigkeiten schon ab 40% deutlich, wobei die sehr feine Fraktion die höchsten Werte generiert. Die Wasseraufnahme sinkt erwartungsgemäß proportional zur Festigkeit.

Tabelle 17: fraktionierte Kaolinschamotte 84% <40 µm und 500-1000 µm

	WA [%]	RD [g/cm ³]	OP [%]	BF (N/mm ²)
Formengips (ca-Werte)	12,0	1,6	19,0	6,5
Standard-Versatz	114,0	0,6	71,7	0,8
Std+ 40% fraktionierte Kaolinschamotte 84% <40 µm	64,8	0,92	59,6	5,5
Std+ 50% fraktionierte Kaolinschamotte 84% <40 µm	53,7	1,05	56,2	6,4
Std+ 60% fraktionierte Kaolinschamotte 84% <40 µm	47,2	1,1	51,7	6,6
Std+ 70% fraktionierte Kaolinschamotte 84% <40 µm	42,7	1,1	48,3	6,5
Std+ 40% fraktionierte Kaolinschamotte 500-1000 µm	69,0	0,9	60,3	3,6
Std+ 50% fraktionierte Kaolinschamotte 500-1000 µm	54,0	1,0	55,6	4,0
Std+ 60% fraktionierte Kaolinschamotte 500-1000 µm	52,6	1,0	52,7	4,1
Std+ 70% fraktionierte Kaolinschamotte 500-1000 µm	48,7	1,1	54,6	3,1

9.1.3 Zugabe von fraktioniertem Filterkuchen-Reststoff 100-1000 µm und <100 µm

Mit kontinuierlicher Erhöhung der Menge an Filterkuchenreststoff der Siebfraktion 100-1000 µm steigt auch bei diesem Versuch die Festigkeit an und erreicht ihre Maximalwerte zwischen 50 und 70 Ma%. Bei der Fraktion <100 µm traten eben beschriebene Effekte nicht auf.

Tabelle 18: Zugabe von fraktioniertem Filterkuchen-Reststoff zum Standardversatz

	WA [%]	RD [g/cm ³]	OP [%]	BF (N/mm ²)
Formengips (ca-Werte)	12,0	1,6	19,0	6,5
Standard-Versatz	114,0	0,6	71,7	0,8
Std + 40 % Filterkuchen100-1000 µm	68,1	0,89	60,5	5,4
Std + 50 % Filterkuchen100-1000 µm	61,0	0,86	52,5	5,7
Std + 60 % Filterkuchen 100-1000 µm (FK1)	55,9	1,03	57,8	6,1
Std. + 40% Filterkuchen <100 µm	72,9	0,87	63,4	3,1
Std. + 50% Filterkuchen<100 µm	79,3	0,82	65,2	2,2

Um die Reproduzierbarkeit mit Filterkuchen-Reststoff (60%) im CSH-Produkt zu überprüfen, wurden im Abstand von 6 Wochen zwei weitere Filterkuchen aus der Sanitärkeramik aufbereitet und die Versuche FK2 und FK3 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 festgehalten. Sie zeigen Schwankungen in den Eigenschaften der Produkte, besonders in der Biegefestigkeit und der Wasseraufnahme.

Tabelle 19: Reproduzierbarkeit der Eigenschaften mit Zusatz Filterkuchen-Reststoff

		FK1	FK2	FK3
CSH-Produkt mit 60% Filterkuchen 100-1000 µm	WA%	55,9	69,4	66,4
	RD g/cm ³	1,03	0,9	0,9
	OP %	57,8	62,7	59,7
	BF N/mm ²	6,1	4,2	4,2

9.1.4 Zugabe von Schamotte-Fractionen 200-1000 µm und 0-200 µm

Verbesserte Festigkeiten im Vergleich zum Standardversatz führen auch bei Zugabe von Schamotte zu Erhöhung der Stabilität der SCH-Produkte. Je nach Menge und Fraktion ist ein Zuschlag ab 40 Ma% für alle Fraktionen einsetzbar.

Tabelle 20: Zugabe von Schamotte-Fractionen 200-1000 µm und 0-200 µm

	WA [%]	RD [g/cm ³]	OP [%]	BF (N/mm ²)
Formengips (ca-Werte)	12,0	1,6	19,0	6,5
Standard-Versatz	114,0	0,6	71,7	0,8
Std + 40% Schamotte G&S (200-1000 µm)	65,1	0,9	59,9	4,6
Std + 50% Schamotte G&S (200-1000 µm)	56,8	1,0	57,8	5,0
Std + 60% Schamotte G&S (200-1000 µm)	58,1	1,0	58,1	4,0
Std + 70% Schamotte G&S (200-1000 µm)	49,5	1,1	54,8	3,6
Std + 40% Schamotte (0-200 µm)	71,5	0,8	61,1	4,8
Std + 50% Schamotte (0-200 µm)	67,1	0,9	60,6	3,8
Std + 60% Schamotte (0-200 µm)	60,4	1,0	59,0	5,0
Std + 70% Schamotte (0-200 µm)	54,2	1,0	56,4	6,0

Die Abbildungen 3 und 6 beschreiben grafisch die Biegefestigkeit und die Wasseraufnahme in Abhängigkeit von der Schamottmenge unterschiedlicher Fraktionen. Der Standardversatz ist in den Grafiken mit 0% Schamottezusatz angegeben.

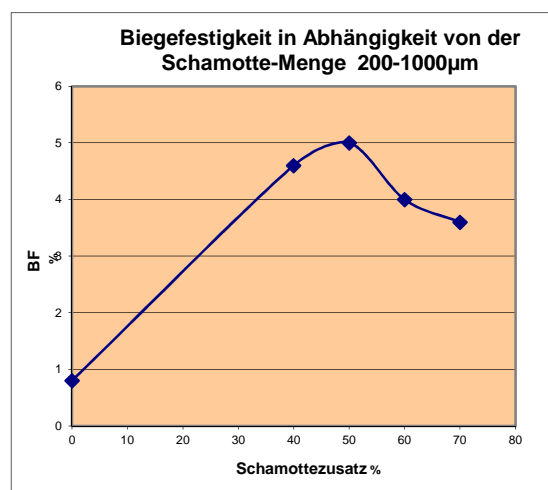


Abbildung 3: BF in Abhängigkeit von der Schamottmenge 200-1000 µm

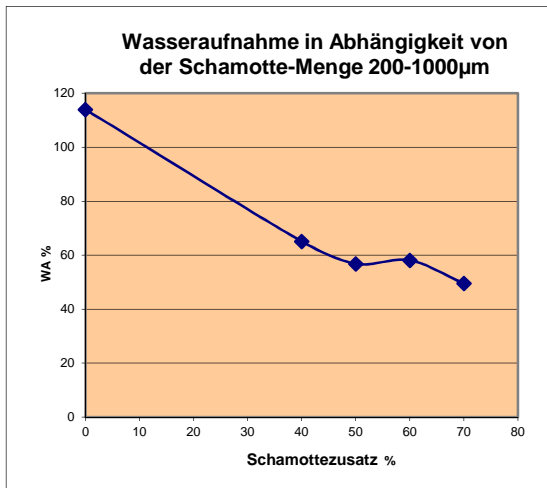


Abbildung 4: WA in Abhängigkeit von der Schamottemenge 200-1000 μm

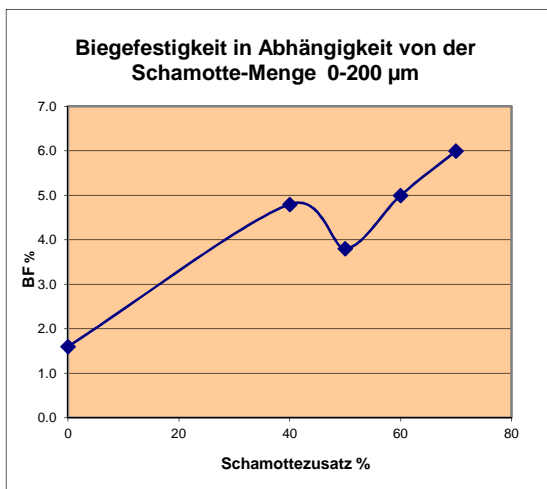


Abbildung 5: BF in Abhängigkeit von der Schamottemenge 0-200 μm

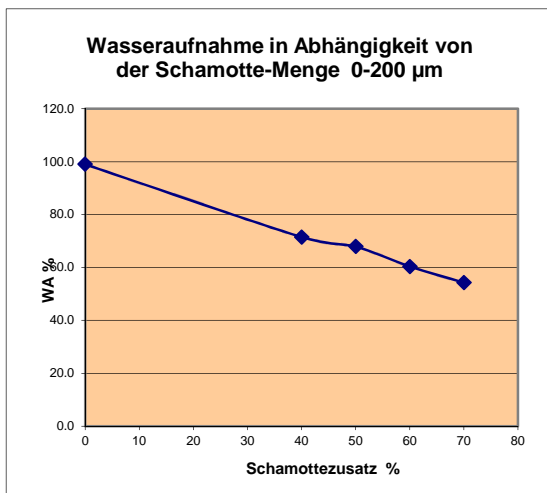


Abbildung 6: WA in Abhängigkeit von der Schamottemenge 0-200 μm

9.1.5 Ergebnisse keramtechnologischer Untersuchungen am Reststoff geschäumtes Glas, Glasfasern und Cellulosefasern

Die Dosierung der Zuschlagstoffe Cellulose, Glasfasern 3mm und geschäumtes Glas zum Standardversatz erwiesen sich in Laborversuchen als wenig praktikabel, was an der allgemeinen Verarbeitbarkeit lag. Lediglich die Glasfasern ließen sich zufriedenstellend in die Mischungen einbringen. Die Cellulose, die wattige Konsistenz aufwies, ließ sich schlecht in den Versatz einrühren. Die Proben waren jedoch gut entformbar nach der Vorhärtung. Die autoklavierten Proben konnten genauso wie die Schamotten weiterverarbeitet werden. Der Zusatz von nicht porösen Zuschlagstoffen hatte einen sehr gering festigkeitssteigernden Einfluss auf die CSH-Produkte.

Tabelle 21: Zugabe von Cellulose, Glasfasern und geschäumtes Glas

	WA [%]	RD [g/cm ³]	OP [%]	BF (N/mm ²)
Formengips (ca-Werte)	12,0	1,6	19,0	6,5
Standard-Versatz	114,0	0,6	71,7	0,8
Std. + 20 g Cellulose	99,3	0,61	60,8	1,6
Std. + 40 g Cellulose	102,0	0,57	58,5	0,8
Std.+ 20g Glasfasern 3mm	110,2	0,54	59,4	1,5
Std + 33% geschäumtes Glas 500-1000 µm	71,3	0,8	59,5	2,8

9.1.6 Schaum-/ Porenbildner

Der eingeführte Porenbildner in die Versätze mit den Zuschlagstoffen Schamotte und Kaolinschamotte führte wiederholt nach dem Vorhärten zu Probekörpern, die eine sehr instabile Konsistenz aufwiesen und praktisch nicht oder nur sehr schlecht entformbar waren. Sie konnten deswegen nicht autoklaviert werden und wurden nicht weiter untersucht.

10 Fazit bisheriger Ergebnisse und Auswahl der Zuschlagstoffe für weitere Untersuchungen

Untersucht wurden bis dato poröse und feste, nicht poröse Zusatzstoffe und ein flüssiger Porenbildner.

Vielversprechende Ansätze im Hinblick auf die Festigkeiten und Wasseraufnahmen bilden dabei die eingeführten porösen Schamotten und die Kaolinschamotte. Im Vergleich zum Standardversatz, dessen Biegefestigkeit nur ungenügend war, wurde diese deutlich gesteigert, die Wasseraufnahme verringerte sich mit Erhöhung des Schamotteanteils. Das lässt vermuten, dass sich durch die porösen Schamotten das Wassertransportverhalten und die Festigkeiten im Hinblick auf die Applikation von CSH-Werkstoff auf eine Dachziegelform positiv auswirken können.

Cellulose, Glasfasern und geschäumtes Glas, also Stoffe mit wenig oder keiner Porosität wirkten sich hinsichtlich Festigkeit und Wasseraufnahme nicht in dem gewünschten Maße aus. Die keramtechnologischen Eigenschaften sind deutlich schlechter als bei den Schamotten. Außerdem ist ihre Verarbeitbarkeit in den Versätzen als eher ungünstig einzuschätzen.

Filterkuchen aus der Sanitärkeramik als anfallender Reststoff zeigt ähnlich gute Ergebnisse wie die zwei Schamotten in CSH-Produkten, ist aber in seinen Eigenschaften als Abprodukt schlecht reproduzierbar und sehr aufwendig in der Herstellung. Vom nassen Filterkuchen aus der Produktion bis zu einer gebrannten einsetzbaren Kornfraktion sind technologisch gesehen viele energieintensive Schritte notwendig.

11 Ausgewählte CSH-Produkte und vertiefende Untersuchungen

11.1 Mineralphasen-Analysen ausgewählter CSH-Produkte in Abhängigkeit von der Autoklavierdauer

Im weiteren Verlauf erfolgten an den CSH-Produkten mit Schamotte (200-1000 µm) und Kaolinschamotte (84% <40 µm) vertiefende Untersuchungen. Um den Einfluss der Autoklavierdauer auf die Ausbildung festigkeitssteigernder Mineralphasen zu untersuchen, wurden die Standardprobe und die Proben mit Schamotte und Kaolinschamotte mit 2h und 6h Haltezeit hydrothermal bei 190°C behandelt.

Abbildung 7 zeigt das Diagramm zweier Standardversätze. Sie wurden bei 190°C hydrothermal behandelt. Deutlich zu erkennen ist die quantitativ unterschiedliche Ausbildung von kristallinen tobermoritischen Phasen in Abhängigkeit von der Autoklavierdauer mit jeweils 2h bzw. 6h Haltezeit. Mit Zunahme der Autoklavierzeit steigt die Menge an Tobermorit, erwartungsgemäß sinken der Quarz- und amorphe Anteil.

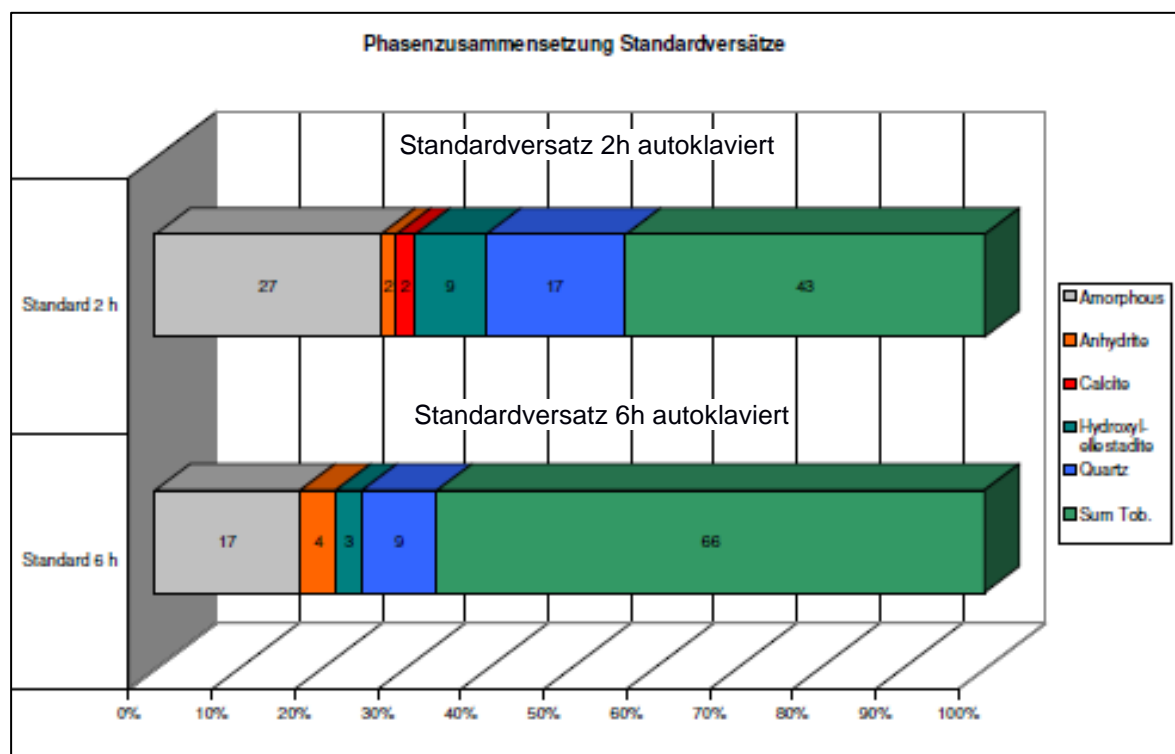


Abbildung 7: Phasenausbildung der Standardversätze, 2 und 6 h Haltezeit, bei 190°C

Abbildung 8 zeigt die typische Verteilung der Mineralphasen von Kaolinschamotte und Schamotte. Sie unterscheiden sich hauptsächlich im Mullit- und im Quarzgehalt.

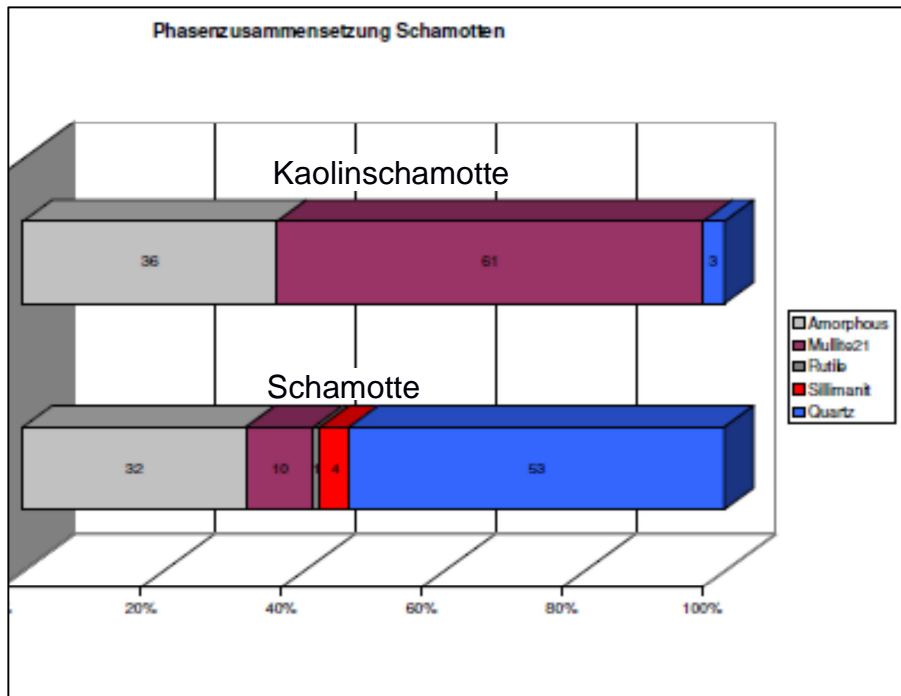


Abbildung 8: Mineralphasenzusammensetzung Kaolinschamotte und Schamotte

In Abbildung 9 sind die Phasenverhältnisse mit 50% Schamotte im Standardversatz bei jeweils 2h und 6h Haltezeit bei 190°C nach Autoklavierung dargestellt. Neben den gebildeten tobermoritischen Phasen ist die Menge an nicht umgesetztem Quarz, die aus der Schamotte kommt, hoch. Mit zunehmender Autoklavierdauer erhöhen sich sowohl die Menge an Quarz als auch die des Tobermorits, was eine Festigkeitssteigerung zur Folge haben sollte.

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass sich der vorhandene Mullit mit fortschreitender Autoklavierdauer nach 6h in Phasen unbekannter Zusammensetzung umwandelt.

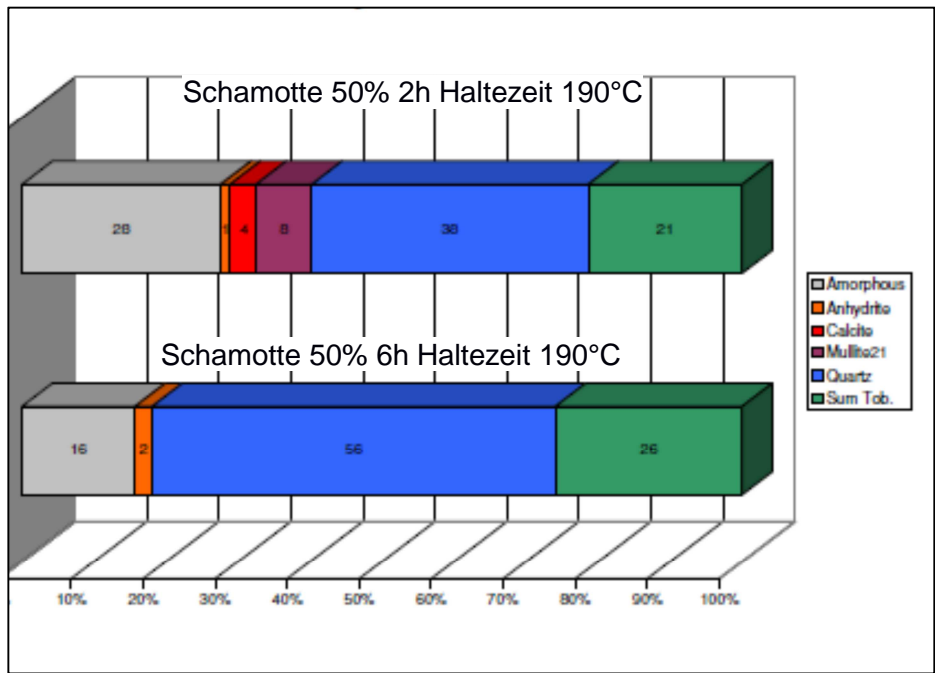


Abbildung 9: CSH-Produkt mit 50% Schamotte, 2h und 6h Haltezeit bei 190°C

Abbildung 10 stellt die Mineralphasenentwicklung im CSH Produkt mit 50% Kaolinschamotte, mit jeweils 2h und 6h Haltezeit im Autoklaven bei 190 °C dar. Auch hier erhöht sich der Anteil an tobermoritischen Phasen nach 6h deutlich. Gleichzeitig verringern sich der Kalzitanteil und der Anteil amorpher Phase.

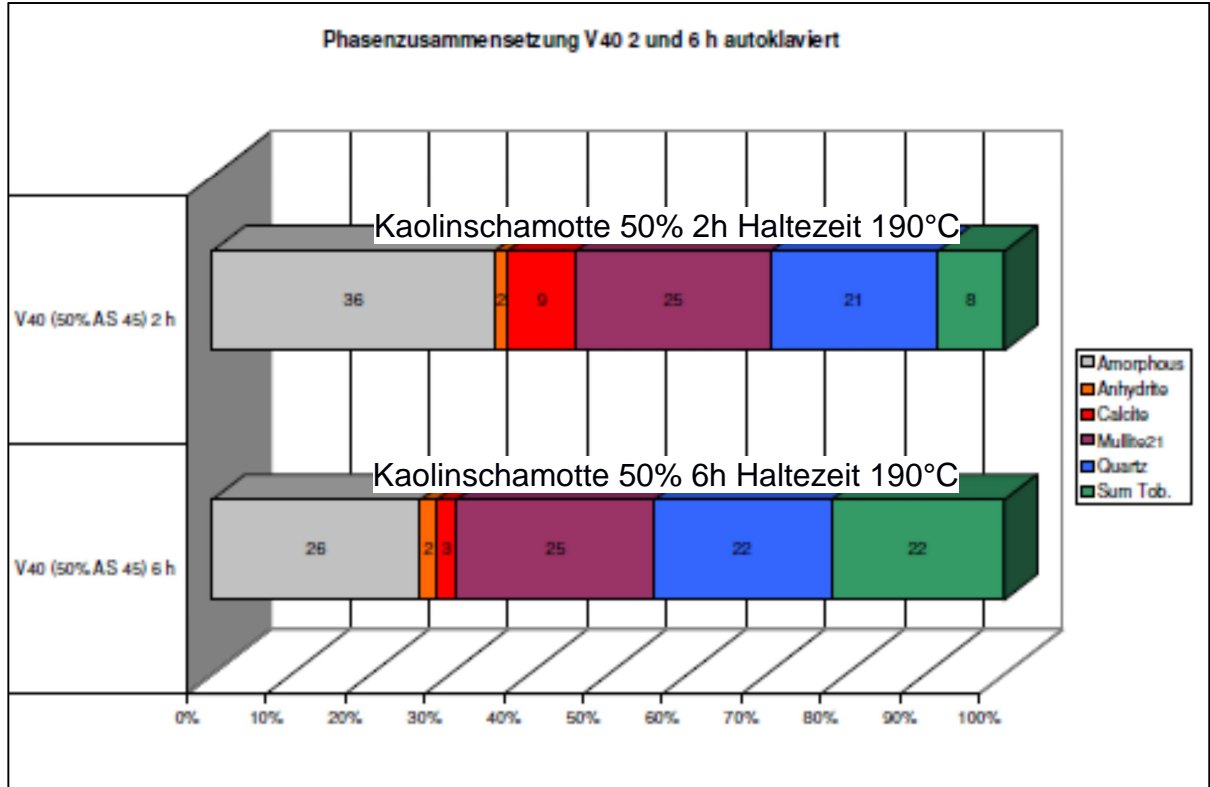


Abbildung 10: CSH-Produkt mit 50% Kaolinschamotte, 2h und 6h Haltezeit, bei 190°C

11.2 Ergebnisse der Druckfestigkeiten in CSH-Produkten mit Schamotte und Kaolinschamotte

Im Hinblick auf den Großversuch in einem Dachziegelwerk wurden an den CSH-Produkten mit Schamotte und Kaolinschamotte Druckfestigkeitsversuche durchgeführt. Die Druckfestigkeiten der Probekörper im nassen Zustand, sind mit denen von Formengips weitgehend vergleichbar. Im Vergleich dazu sind die Werte vom CSH-Standardversatz aufgeführt. (Tabelle 22).

Tabelle 22: Vergleich der Druckfestigkeiten von Formengips und CSH-Produkten

	DF nass N/mm ²
Formengips-Mittelwerte	10,0
CSH-Standardversatz	6,3
CSH-Produkt mit 50% Kaolinschamotte 84% <40 µm	10,3
CSH-Produkt mit 50% Schamotte 200-1000 µm	8,6

11.3 Verschleißtest nach Böhme in CSH-Produkten mit Schamotte und Kaolinschamotte in Vergleich zum Gips

Die Verschleißprüfung mit der Böhme-Schleifscheibe diente dazu die CSH-Werkstoffe durch schleifende Beanspruchung zu prüfen und mit dem Gips zu vergleichen. Die Proben wurden auf die mit einem Standard-Schleifmittel bestreute Schleifbahn aufgesetzt. Unter Drehen des Prüfgerätes wurde über 16 Prüfperioden der Schleifverschleiß über den Volumenverlust der Probekörper bestimmt. Die Volumenänderungen sind in Tabelle 23 dargestellt. Annähernd das gleiche Verschleißverhalten wie der Gips zeigt das Produkt mit 50% Schamotte.

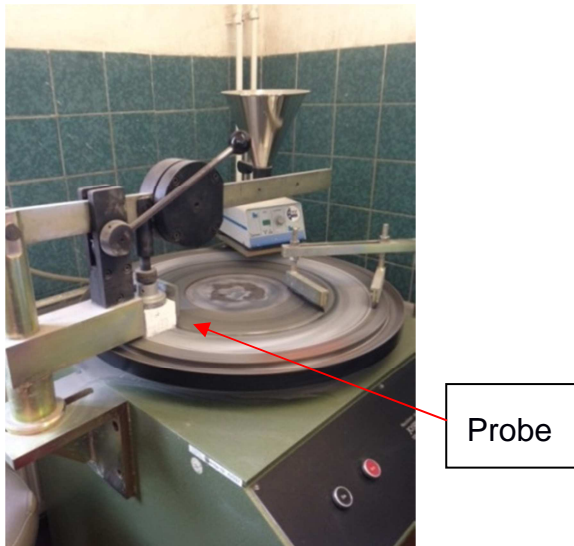


Abbildung 11: Prüfanordnung zur Bestimmung des Schleifverschleißes

Tabelle 23: Ergebnisse der Untersuchungen zum Schleifverschleiß

	Delta V (cm ³)
Formengips-Mittelwerte	3,5
CSH-Produkt mit 50% Kaolinschamotte 84% <40 µm	4,3
CSH-Produkt mit 50% Schamotte 200-1000 µm	3,6

11.4 Ermittlung der Gaspermeabilitäten an Formengips und CSH-Produkt mit 50% Kaolinschamotte

Um die Wasserdurchlässigkeiten zu simulieren, wurden die Gasdurchlässigkeiten von Formengips und CSH-Produkt mit 50% Kaolinschamotte gemessen (Abbildung 12). Dazu wurden Probekörper 2mm dick und 25mm im Durchmesser präpariert und anschließend stufenweise N₂ im geschlossenen System durch die Probekörper gedrückt. Der Vergleich der beiden Proben zeigt eine deutlich höhere Gasdurchlässigkeit bis 3 bar beim CSH-Produkt im Vergleich zum Gips. Das dies auch für die Wasserdurchlässigkeiten gilt, lässt sich in diesem Zusammenhang vermuten.

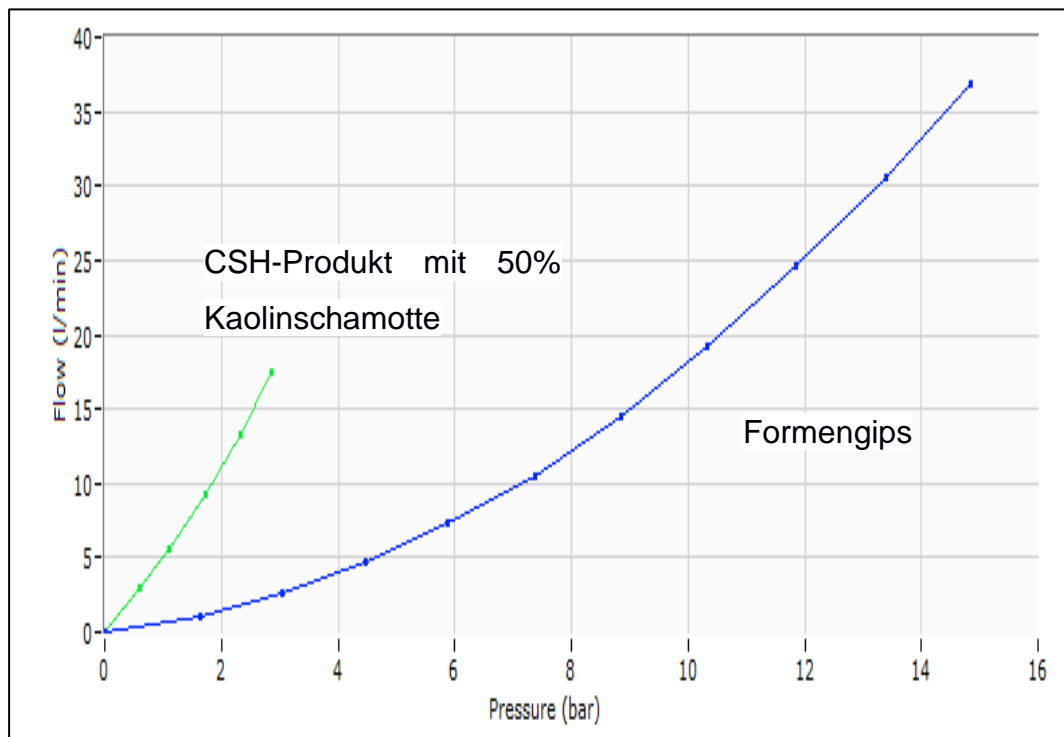


Abbildung 12: Darstellung der Gaspermeabilität am CSH-Produkt im Vergleich zu Gips

11.5 Ergebnisse der Porengrößenverteilung mittels Quecksilberporosimetrie

Die Unterschiede in den Porengrößen und des Porenvolumens zwischen den CSH-Produkten und Gips sind sehr groß.

Der Porenradius von Gips G z. B. liegt bei 1,1 μm , der vom Standardversatz bei ca. 0,05 μm und der vom Standardversatz + 50% Kaolinschamotte bei ca. 0,03 μm . Herstellungsbedingt kristallisiert jedoch der CSH-Standardversatz immer in diesen Größenordnungen aus.

Das Porenvolumen in den CSH-Produkten mit Schamotte und Kaolinschamotte hat sich im Vergleich zum Standardversatz (825mm³/g) auf etwas mehr als die Hälfte verringert und liegt damit knapp viermal so hoch wie beim Gips G. (3) Dies trifft generell auch auf die Gipse (1) und (2) zu. Die Werte drei hergestellten CSH-Produkte und des Gipses G (3) sind in Tabelle 24 zusammen gefasst.

Die Abbildungen der Hg-Porengrößenverteilungen, der Standardprobe, des CSH-Produktes mit 50% Schamotte und 50% Kaolinschamotte und des Gipses G (3) aus Tabelle 24 befinden sich im Anhang. (Abb. 28-31)

Tabelle 24: Porenvolumen und Porenradius an CSH-Produkten im Vergleich mit Gips G

	Porenvolumen mm ³ /g	Porenradius µm
Gips G	155	1,1
Standardversatz	825	0,03
Standardversatz + 50% Kaolinschamotte	535	0,05
Standardversatz + 50% Schamotte	570	0,02

11.6 Rasterelektronen-Mikroskopie

Die nachfolgenden Bilder zeigen beispielhaft die gefundenen Kristallphasen in der Standardprobe und in einer Probe mit Kaolinschamotte. Dazu erfolgte eine Analyse dieser Phasen mit dem EDX - Spektrometer am REM. Das Spektrum zeigt im Gegensatz zur XRD - Analyse nur die gefundenen Elemente in der jeweiligen Kristallphase. Mineralphasen sind mit EDX nicht analysierbar.

In der Standardprobe konnte vorwiegend die CSH - Phase Tobermorit nachgewiesen werden. Sie hat in der Regel plättchen- und nadelförmigen Habitus. (Abbildung 13)

Im CSH-Produkt mit Kaolinschamotte wurden die Elemente Si, Al, Ca detektiert, eine Zuordnung von Tobermorit, Quarz und Mullit in Bezug auf die gefundenen Mineralphasen in der XRD ist in dem kleinen Ausschnitt der REM-Bilder sehr schwierig. Die dort sichtbaren Kristallphasen sind deshalb nur vage zuordenbar. (Abbildung 14)

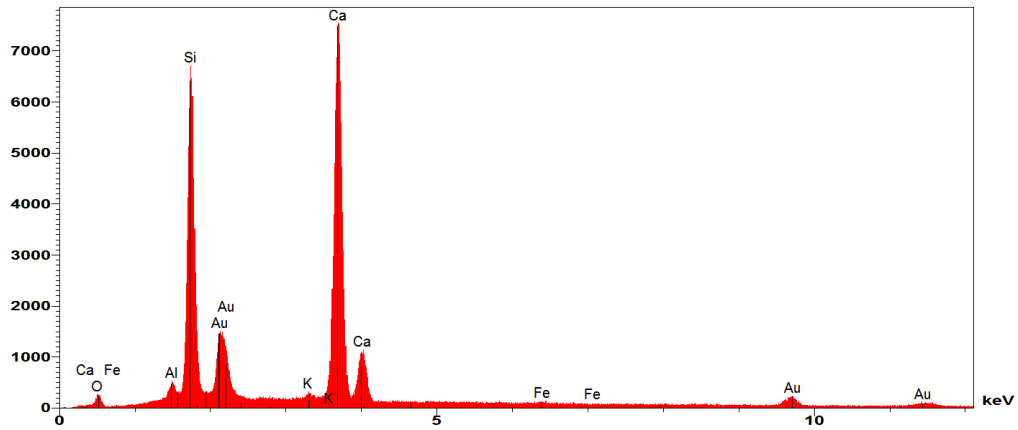
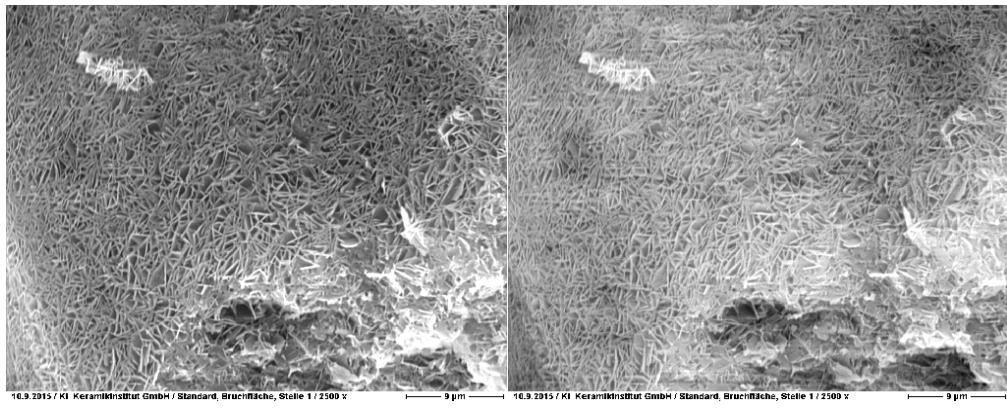


Abbildung 13: REM-Bild der CSH-Standardprobe mit Elementzuordnung

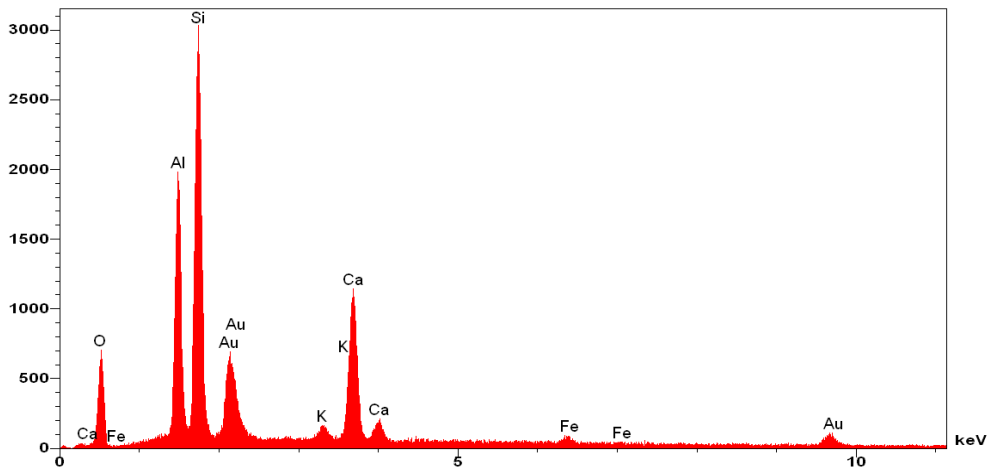
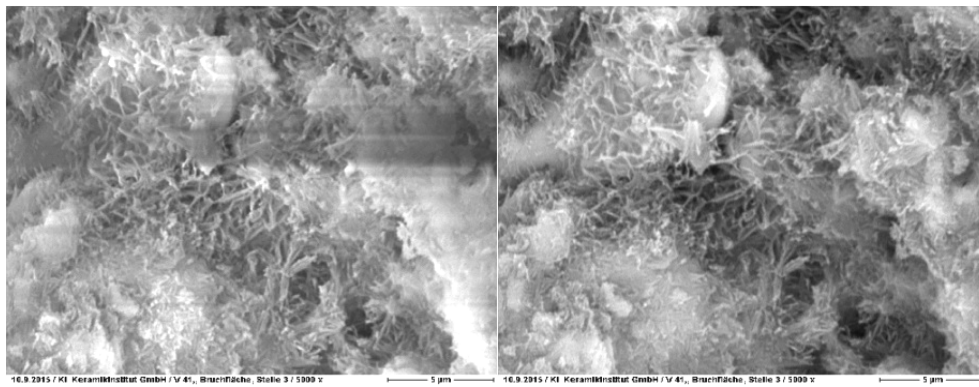


Abbildung 14: REM-Bild des CSH-Produktes mit Kaolinschamotte und Elementzuordnung

12 Vorbereitung Industrierversuch in einem DZ-Werk

12.1 Schlickerherstellung und Adaption auf eine Dachziegelform

Für den Großversuch in einem Dachziegelwerk wurde mit einer Dachziegel-Unterform gearbeitet. Die Unterform für die Herstellung des späteren Dachziegels stellt in diesem Fall die Arbeitsform dar, die auf die DZ-Pressen gespannt wird. Die Formengeometrie wird über die Mutterform erzeugt, auf der das Abbild des späteren Dachziegels abgebildet ist.

Es erfolgte die Herstellung größerer Mengen an CSH-Material von Standardversatz mit 50% Kaolinschamotte. In Abhängigkeit von der Temperatur wurde die optimale Variante für das Eingießen des CSH-Schlickers ermittelt.

In die stehende, leicht schräg fixierte Anordnung aus Mutter- und Arbeitsform (Abbildung 15) wurde der Schlicker zügig eingegossen und zur Vorhärtung in den Trockenschrank überführt. Am Ende der Aushärtezeit wurden die beiden Formen vorsichtig voneinander getrennt, die Arbeitsform in den Autoklaven (Abbildung 16) überführt und bei 190 °C hydrothermal gehärtet. Abbildung 17 zeigt die autoklavierte Unterform.



Abbildung 15: mit CSH-Schlicker gefüllte DZ-Form



Abbildung 16: Autoklav



Abbildung 17: DZ-Unterform, Standard-Versatz mit 50% Kaolin-Schamotte, hydrothermal gehärtet

13 Großversuch in einem Dachziegelwerk

13.1 Vorbereitung und Pressen

Die vorbereitete Dachziegelform wird an die entsprechende Position auf der Presse fixiert. Die Press-Versuche erfolgten auf einer Zubehörpresse vom Typ DTP-3 (Firma Rieter).

Presskraft: max.100 t

Takt: 10 Pressungen / Minute

Pressdruck: 7 bar

Vor dem Pressen wird die Form mit Wasser befeuchtet, um ein Kleben zu verhindern. (Abbildung 18)

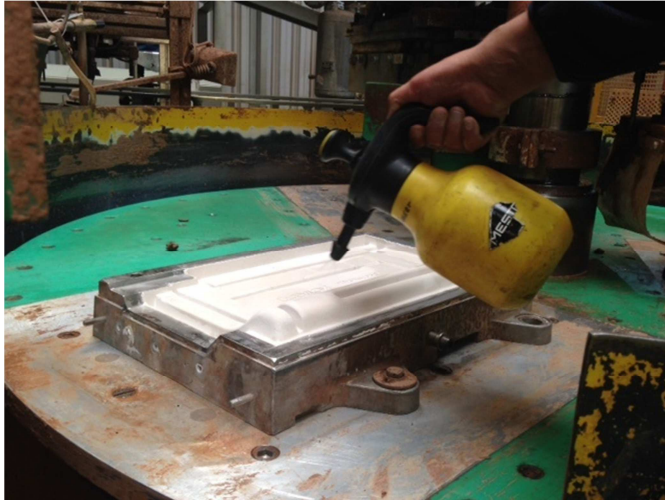


Abbildung 18: aufgespannte Arbeitsform auf der Zubehör-Press

Die gepressten Dachziegel (Abbildung 19), wurden in den laufenden Produktionsprozess integriert, im weiteren Verlauf getrocknet und gebrannt. (Abbildung 20)



Abbildung 19: fertig gepresste Dachziegel



Abbildung 20: gebrannter Dachziegel mit Sichtseite der Unterform

14 Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf die Zielsetzung

Die Versuche zur Herstellung von CSH-Dachziegelformenmaterial als Gipsersatz führten zu umsetzbaren Erkenntnissen. Es konnte speziell entwickeltes CSH-Material auf eine Dachziegelform adaptiert werden. Es folgten Abformungen auf einer Zubehörpresse unter Produktionsbedingungen. Die ausgepressten Oberflächen entsprachen den Qualitätsanforderungen. Im Hinblick auf die Zielsetzung konnte eine fünffache Standzeit noch nicht erreicht werden. Nach ca. 500 Pressungen fielen erste Risse an der Form auf, die kurze Zeit später zu ringförmigen Ausplatzern führten, so dass der Pressvorgang beendet werden musste. Die Form war verschlissen. Die Eigenschaften der CSH-Produkte konnten durch die verschiedenen Zuschlagstoffe deutlich verbessert werden.

15 Technologische Bewertung

15.1 Unerwartet auftretende Ereignisse

15.1.1 Stoffliche Anpassung des Formenwerkstoffes an die DZ-Form

Während die Labor- und Technikumsversuche an einfachen Probekörpern in jeder Hinsicht vielversprechend verliefen, ist die Adaption auf eine Dachziegelform sehr viel komplizierter. Unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten zwischen Formengesenk und Formenmaterial führen vermutlich schon während der Autoklavierung zu Mikrorissen im CSH-Produkt. Die Ausdehnungskoeffizienten der Dachziegelform -aus Aluminiumguss bestehend- und des CSH-Materials sind um Zehnerpotenzen voneinander verschieden.

16 Ökologische und ökonomische Bewertung der Ergebnisse

Eine ökologische und ökonomische Bewertung muss sich an den Aufgabenkomplexen, wie sie im Abschnitt „3. Aufgabenstellung“ ausgeführt wurden, orientieren. Die detaillierten Ergebnisse wurden in diesem Bericht bereits umfassend dargestellt und diskutiert. Der Umfang der geplanten Arbeiten hat sich als hinreichend dafür erwiesen, eine Erstbewertung für den Ersatz des gipsbasierten durch das CSH-basierte Werkstoffsystem vornehmen zu können. Ungeachtet dessen sind für einen endgültigen Vergleich die notwendigen wirtschaftlichen Betrachtungen noch nicht möglich gewesen, da geplante Standzeiten nicht erreicht wurden. Erwartungsgemäß sind unter Zusammenfassung mehrerer technisch zusammengehöriger Aufgabenkomplexe folgende Arbeiten soweit finalisiert, dass sie für weitergehende praktische Erprobungen in realer industrieller Umgebung genutzt werden können:

- Der Stand der Technik wurde ermittelt, aus Recherchen erkannte Freiräume für Gips-Substitution erkannt und in die Versuchsplanung aufgenommen.
- Die Referenzparameter aus Gipsen wurden bestimmt und als Zielreferenzen definiert.
- Rohstoff- und Zuschlagstoffvarianten für die CSH-Stoffgemische wurden im Rahmen des Projektes ermittelt, als CSH-Produkte hergestellt und mit speziellen Messverfahren mit den Gips-Parametern abgeglichen.
- Technikumsversuche wurden erfolgreich durchgeführt und die wichtigsten Prozessparameter bestimmt. Es wurde eine Maßstabsübertragung auf Dachziegelformen einer Zubehörpresse im Industriemaßstab vorgenommen. Daraus resultierende Erfahrungen sind Grundlage für weitere Arbeiten (siehe Anhänge S. 65).

Hinsichtlich der ökologischen Bedeutung lässt das Projekt folgende Ergebnisse zu:

- Es ist technisch möglich und realistisch, Gips aus natürlichen Ressourcen weitgehend durch CSH-Stoffsysteme zu ersetzen. Die Machbarkeit ist im Ergebnis der Versuche erwiesen.
- Hinsichtlich der Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen sind die Ergebnisse nicht als final zu betrachten. Sie lassen jedoch zum Abschlusszeitpunkt des Projektes folgende Bewertungen zu:
- Es wurden Zusammensetzungen für das CSH-Stoffsystem aufgabengemäß ermittelt. Hinsichtlich der Zielstandzeit (5fach) im Vergleich zum Gips-basierten Stoffsystem gibt es noch großes Optimierungspotenzial. Insbesondere hat sich herausgestellt, dass eine unabhängige Betrachtung des CSH-Stoffsystems von den stofflichen- und Industriebedingungen im Prozess der Formenherstellung nicht vollständig zielführend ist. Das CSH-Stoffsystem ist deshalb unbedingt zusammen mit den technologischen Bedingungen zu optimieren.

Zusammenfassend kann festgestellt werden:

Mit dem abgeschlossenen Projekt sind wesentliche Grundlagen des Stoffsystems und der technischen Machbarkeit ermittelt und gelegt worden. Dieses Projekt hat gezeigt, dass das System CSH mit dem System Gips durchaus vergleichbare Ergebnisse liefert. Das weiter treibende Potenzial für die Substitution von Gips durch CSH liegt in der Optimierung von Stoffsystem und technologischen Randbedingungen und darin enthalten eine Verbesserung des Stoffsystems bezüglich der Standfestigkeit. Arbeiten dazu folgen (siehe Anhänge S. 65).

17 Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die Ergebnisse werden in der Fachzeitschrift Keramische Zeitschrift veröffentlicht und auf der Tagungsveranstaltung zum 21. Eurosymposium 2016 in Meißen vorgetragen.

Fazit

Unter dem Titel 'Einsatz von dampfgehärtetem Formenmaterial in der Dachziegelindustrie zur langfristigen Schonung der Ressource Gips durch deutlich längere Standzeiten der Dachziegelformen und Vermeidung der aufwändigen Gipsentsorgung nach dem Produktionsprozess' war es die Aufgabe ein Formenmaterial für die Dachziegelindustrie auf Basis von CSH zu entwickeln. Das entwickelte Material konnte auf eine Dachziegelform adaptiert werden und im Versuch auf einer Zubehörpresse ca. 500 Abformungen Stand halten. Werkstoffseitig sind die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der CSH-Materialien und der Dachziegelform problematisch und machen ein dauerhaftes Pressen von Dachziegeln im Moment nicht möglich. Es treten schon während des Vorhärtens Mikrorisse auf.

Stofflich gesehen ist eine Weiterentwicklung an der Porenstruktur der hergestellten CSH-Produkte notwendig. Bei den hydraulisch gebundenen CSH-Werkstoffen in Kombination mit den Zuschlagstoffen müssen die internen Wassertransportvorgänge im Werkstoff optimiert werden. Nur so kann unter Produktionsbedingungen dem permanenten Wasserangriff/Pressdruck auf die Formen auf Dauer Stand gehalten werden. Die in dem Projekt verwendeten porösen Zuschlagstoffe sind dabei ausgezeichnete Ansätze für weitere Arbeiten (siehe Anhänge S. 65).

Literaturverzeichnis

Bundesverband der Gipsindustrie e.V. (2015). Abgerufen am 2013 von www.gips.de

Bundesverband der Gipsindustrie e.V. (2013). Abgerufen am 2013 von <http://www.gips.de/themen/ressourcen/>

Garbev, K. (2003). Struktur, Eigenschaften, und quantitative Rietveldanalyse von Hydrothermal kristallisierten Calciumsilikathydraten (CSH). Sofia.

Gundlach, H. e. (1969). Der Einfluß der Reaktionsraumgröße bei der Hydrothermalsynthese der Kalziumsilikathydrate. Hannover.

Hartmann, A., & J.-Ch., B. (Supple. No. 20 2003). Alternative Siliziumquellen zur Kristallisation von 11 Å Tobermorit . Z. Kristallogr., S. 19.

Matsuyama. (2007). Patentnr. EP1362836 B1, .

Middendorf, B., & Eden, W. (2011). Die aktuelle Wochenschau der GDCh. Abgerufen am 2013 von <http://archiv.aktuelle-wochenschau.de/2011/w51/woche51.html>

Mörtel, H. (1 1980). Mineralbestand, Gefüge und physikalische Eigenschaften von Kalksandsteinen. Fortschr. Miner. 58, S. 36-37.

Schroeren, M. (2013). Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit. Abgerufen am 2013 von <http://www.bmub.bund.de>

Stadie, R. (2008). Festigkeits- und Verformungsverhalten von kurzfaserverstärktem Pornebeton. Berlin.

Szednyj, I., & Brandhuber, D. (Wien 2007). Stand der Technik zur Kalk-, Gips-, Magnesiagewinnung. Abgerufen am Juli 2010 von Umweltbundesamt Republik Österreich: <http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/REP0128.pdf>

Anhänge

Ergänzende Abbildungen

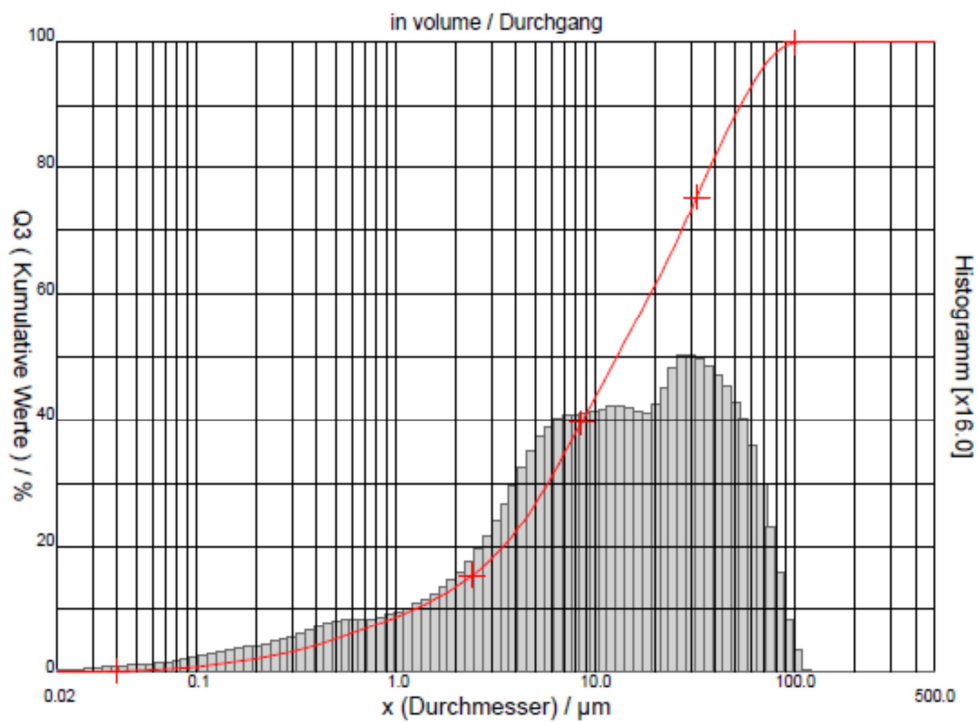


Abbildung 21: Korngrößenanalyse von Kalk

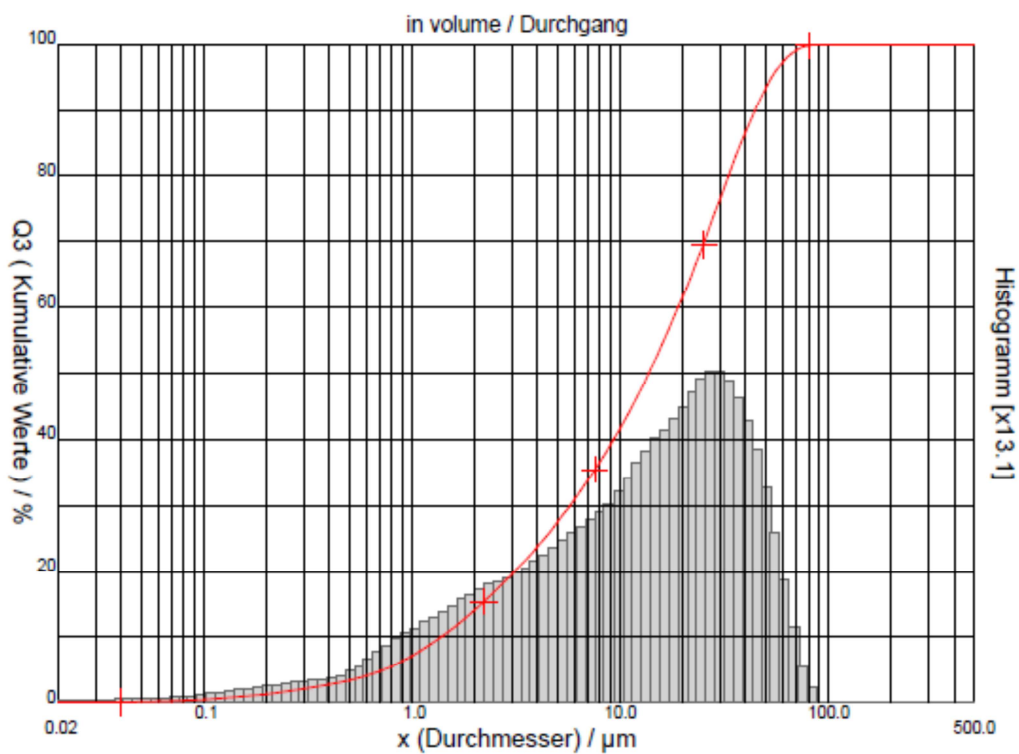


Abbildung 22: Korngrößenanalyse vom CEM1

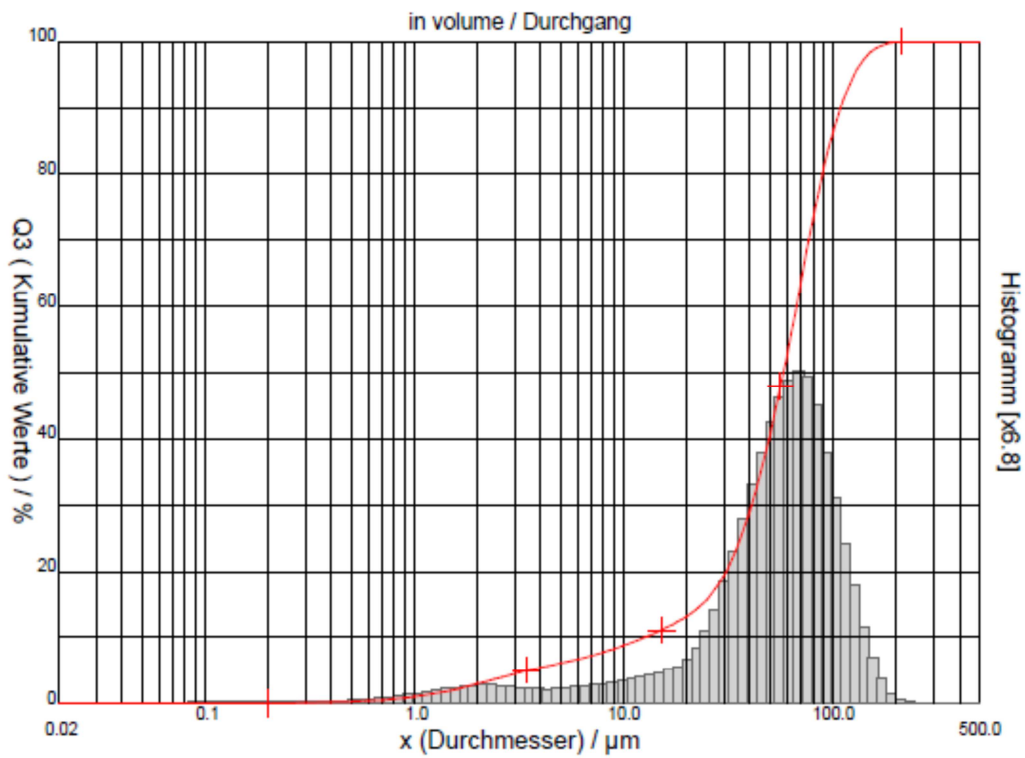


Abbildung 23: Korngrößenanalyse von REA-Gips

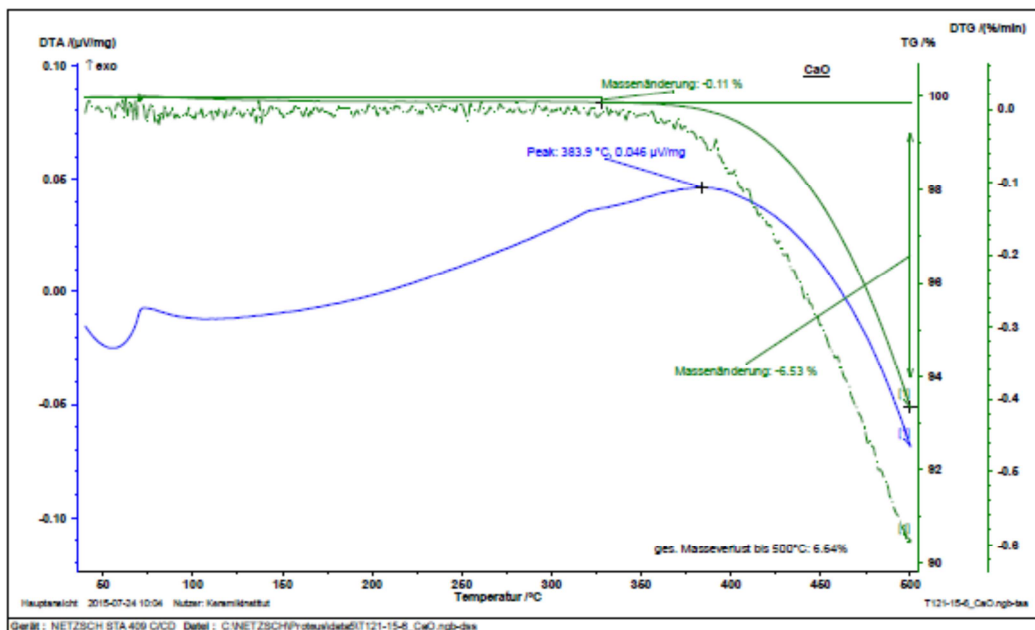


Abbildung 24: DTA / TG – Messung von Kalk

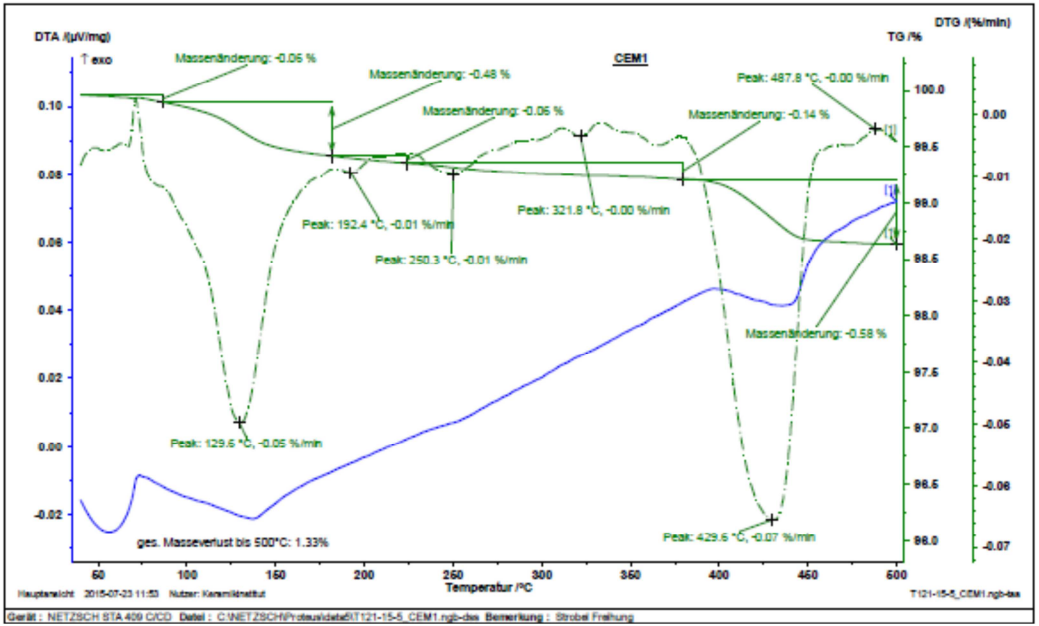


Abbildung 25: DTA / TG – Messung von CEM1

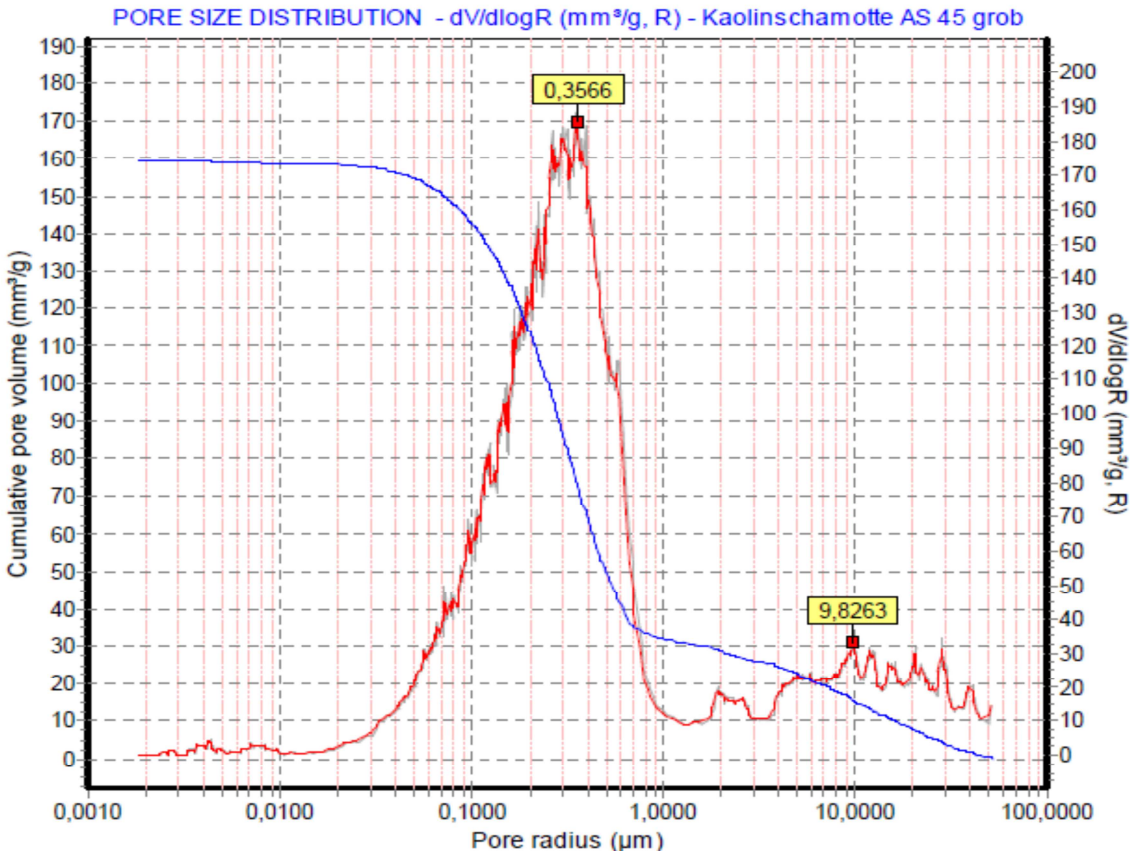


Abbildung 26: Hg – Porengrößenverteilung von Kaolinschamotte

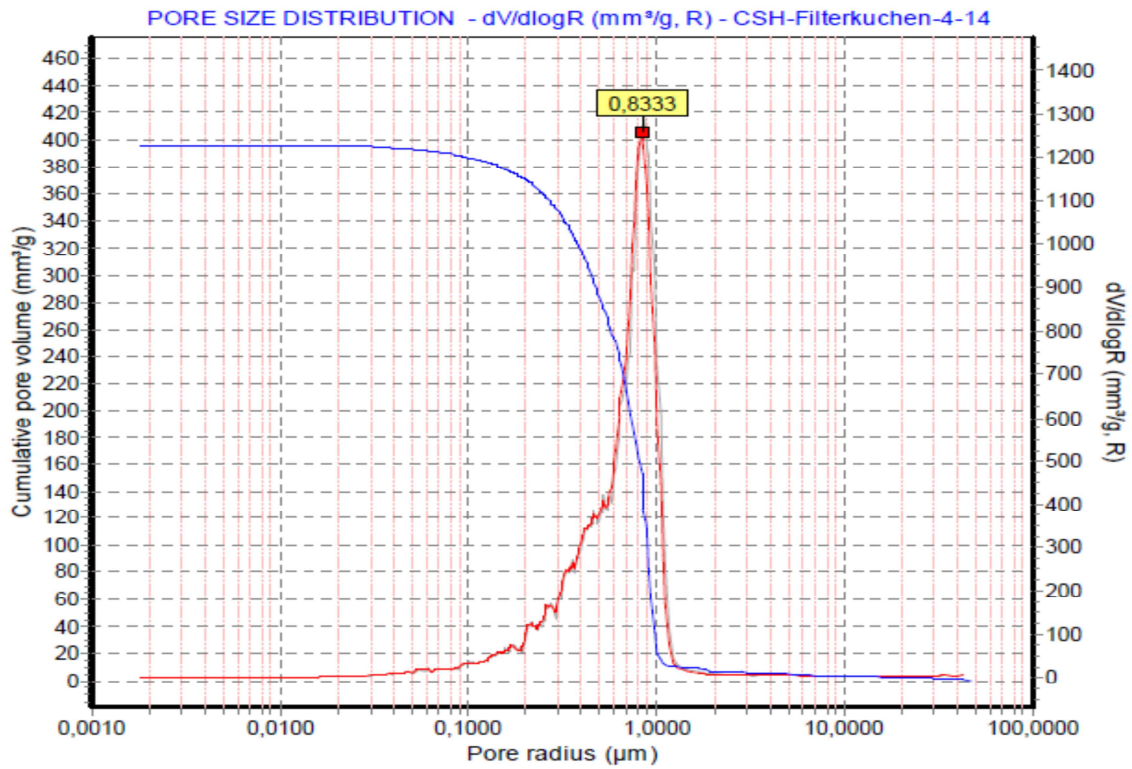


Abbildung 27: Porengrößenverteilung von Filterkuchenreststoff

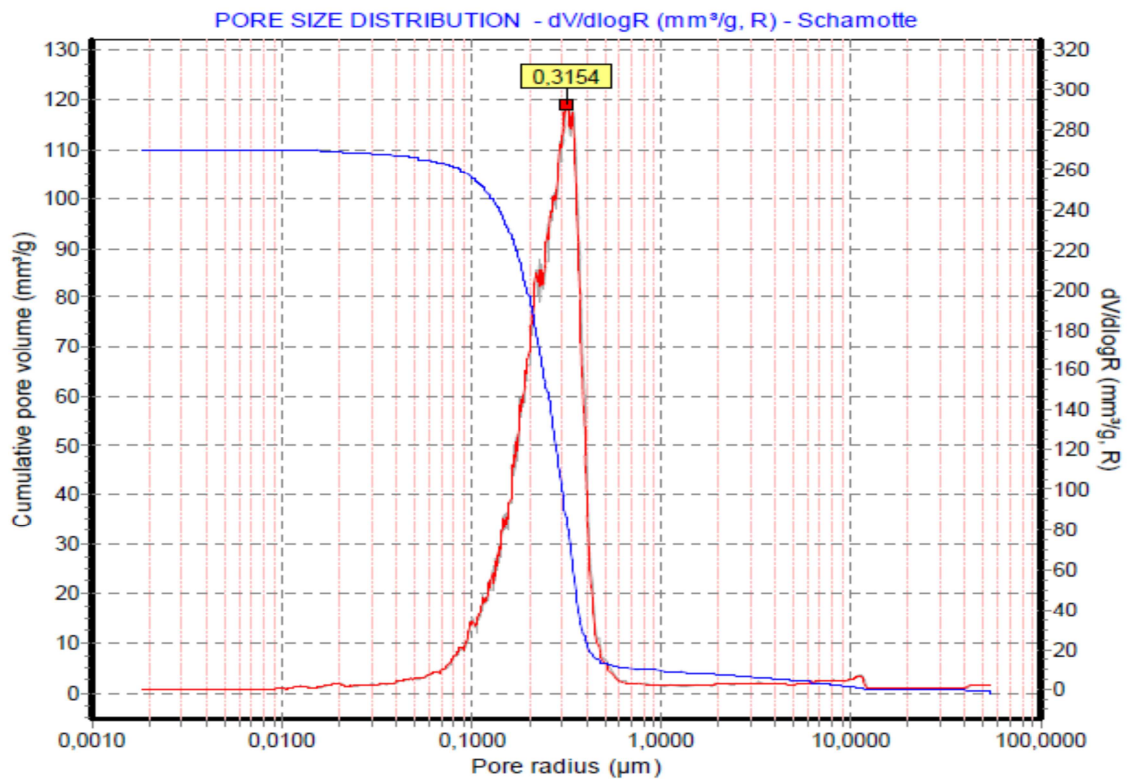


Abbildung 28: Porengrößenverteilung von Schamotte

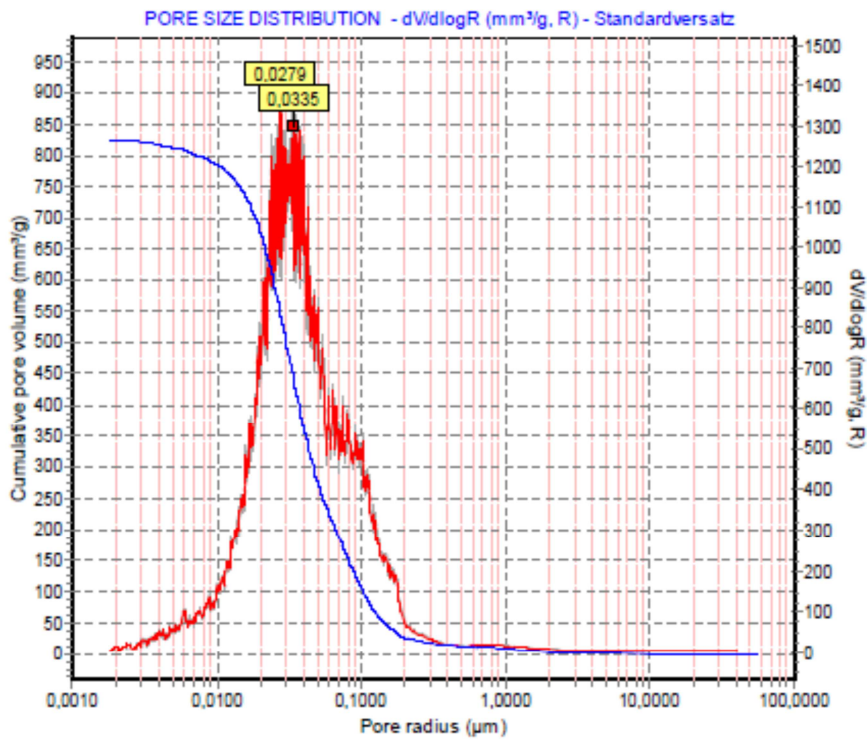


Abbildung 29: Porengrößenverteilung von CSH-Standardversatz

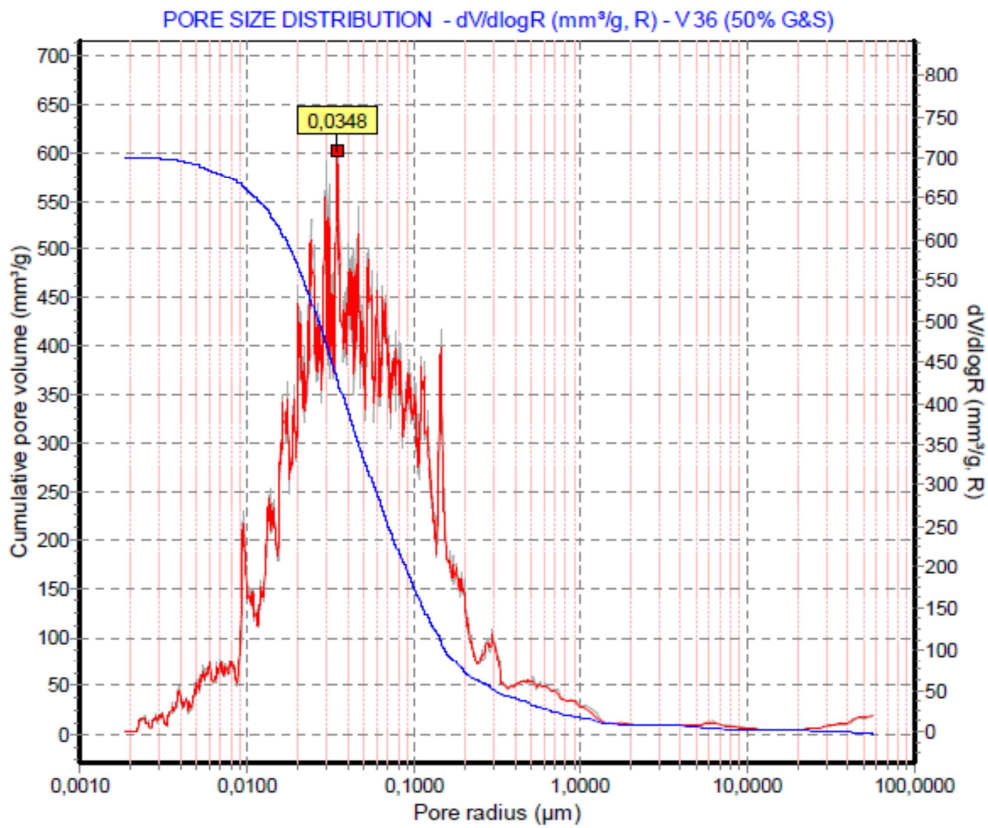


Abbildung 30: Porengrößenverteilung vom CSH-Produkt mit 50% Schamotte

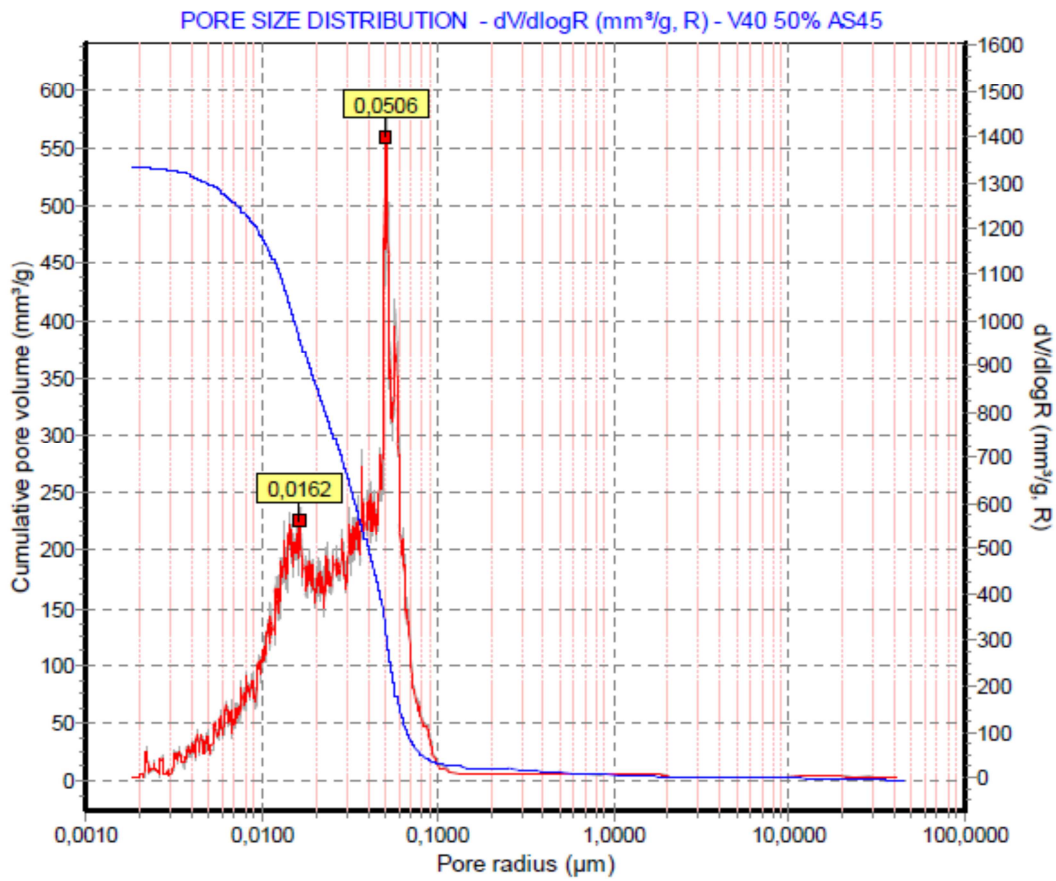


Abbildung 31: Porengrößenverteilung vom CSH-Produkt mit 50% Kaolinschamotte

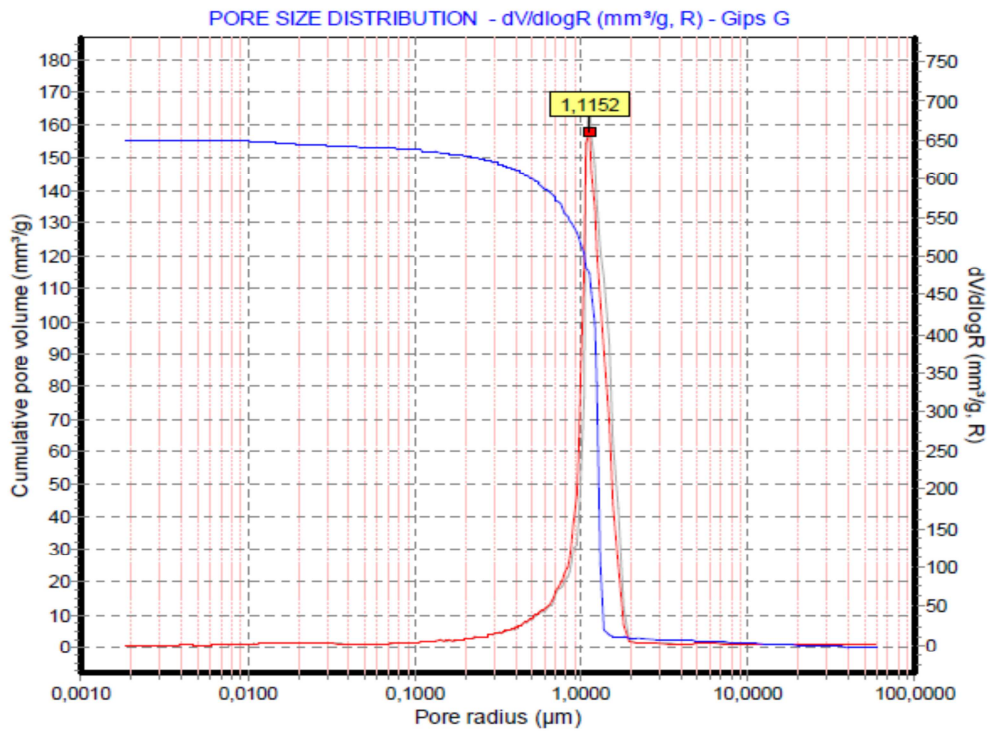


Abbildung 32: Porengrößenverteilung von Gips G

Das Keramikinstitut

Entwicklungsaufgabe:

„Einsatz von dampfgehärtetem Formenmaterial in der Dachziegelindustrie zur langfristigen Schonung der Ressource Gips durch deutlich längere Standzeiten der Dachziegelformen und Vermeidung der aufwändigen Gipsentsorgung nach dem Produktionsprozess“

Die zur oben genannten Entwicklungsaufgabe unternommenen Entwicklungen interessieren uns. Die Tests haben wir begleitet. Werden sich festere Modifikationen ergeben, stellen wir Versuchskapazitäten zur Verfügung.



Wolfgang Starke

Creaton Kera-Dach GmbH & Co. KG



Jens Petzold

KI Keramik-Institut GmbH



KI Keramik-Institut GmbH
Sitz: Ossietzkystraße 37a
D-01662 Meißen
www.keramikinstitut.de

Telefon 0 35 21/463-515
Telefax 0 35 21/463-516
Geschäftsf. Gesellschafter:
Dr. Jens Petzold

Volksbank Raiffeisenbank
Meißen Großenhain eG
Konto-Nr. 45 35 55 10 10
BLZ 850 950 04

HRB 19074, Amtsgericht Dresden
ID-Nr. DE 210 68 17 28
DE69 8509 5004 4535 5510 10
BIC GENODEF1MEI