

**„Sulfatarmer Porenbeton“  
Möglichkeiten einer sulfaträger- und zementfreien  
Rezeptur zur Verbesserung der Recyclingfähigkeit,  
Umweltverträglichkeit und CO<sub>2</sub>-Bilanz von  
Porenbeton**

Abschlussbericht für ein F&E-Vorhaben  
gefördert unter dem Aktenzeichen 32524/01 von der  
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Berichtersteller:

**Dr. rer. nat. Holger Müller**

Cirkel GmbH & Co. KG

**Carola Chucholowski, M.Sc.**

**Prof. Dr.-Ing. K.-Ch. Thienel**

Institut für Werkstoffe des Bauwesens  
Universität der Bundeswehr München

April 2016

**Projektkennblatt**  
der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



<b>Az</b>	32524/01	<b>Referat</b>	21	<b>Fördersumme</b>	124.822,00 €
<b>Antragstitel</b>		„Sulfatarmer Porenbeton“ - Möglichkeiten einer sulfatträger- und zementfreien Rezeptur zur Verbesserung der Recyclingfähigkeit, Umweltverträglichkeit und CO <sub>2</sub> -Bilanz von Porenbeton			
<b>Stichworte</b>		Porenbeton, calcinierter Ton, Recyclingfähigkeit			
<b>Laufzeit</b>	<b>Projektbeginn</b>	<b>Projektende</b>	<b>Projektphase(n)</b>		
12 Monate	23.01.2015	22.01.2016	<b>Abschluss</b>		
<b>Zwischenberichte</b>		mit den Mittelanforderungen			
<b>Bewilligungsempfänger</b>		Cirkel GmbH & Co.KG Flaesheimer Str. 605 45721 Haltern		Tel	02364 938130
				Fax	02364 938156
				<b>Projektleitung</b>	
<b>Kooperationspartner</b>		Universität der Bundeswehr München Institut für Werkstoffe des Bauwesens Werner-Heisenberg-Weg 39 85577 Neubiberg		Dr. Holger Müller	
				<b>Bearbeiter</b>	
				Dr. Holger Müller	
<p><b>Zielsetzung und Anlass des Vorhabens</b></p> <p>In diesem Projekt soll eine innovative, neuartige Porenbeton-Rezeptur entwickelt werden, die es mittelständischen Porenbetonherstellern ermöglicht, sulfatarmen Porenbeton herzustellen, um so die Sulfatkonzentrationen im Eluat drastisch zu vermindern und in der Konsequenz die bestehenden Einschränkungen der Recyclingfähigkeit von Bauschutt aus Porenbeton soweit möglich zu minimieren. Damit soll den europäischen Forderungen nach einer Reduzierung des Abfallvolumens und einer erhöhten Recyclingfähigkeit Genüge getan werden. Um dies zu erreichen, muss die Rezeptur möglichst zementarm sein und ohne die bisher eingesetzten Sulfatträger funktionieren. Die Aufgaben der beiden genannten Komponenten (Zement, Sulfatträger) soll möglichst vollständig calcinierter Ton bzw. hochgebrannter Ton übernehmen.</p> <p><b>Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden</b></p> <p>Um die Parameter, die im Rahmen des Projektes optimiert werden sollen, festzulegen, wird zunächst der Ist-Zustand der industriellen Porenbetonsteine dokumentiert. Dabei liegt der Schwerpunkt auf der Ermittlung folgender Parameter: Mechanische Kennwerte, Schwindverhalten, Sulfatauslaugverhalten, mineralogische Phasenzusammensetzung sowie dem Gefüge. Zwei großtechnische Porenbetonrezepturen wurden festgelegt, die im Rahmen des Projektes mittels des Einsatzes von calciniertem und hochgebranntem Ton variiert werden sollen. Die Wahl fiel dabei auf eine zementreiche und eine kalkreiche Rezeptur zweier unterschiedlicher Porenbetonklassen: PP2-0,40 und PP4-0,50. Da die Herstellung von Porenbeton viel Erfahrung und eingespielte Arbeitsabläufe erfordert, müssen die Rezepturen zunächst im Labormaßstab getestet werden.</p>					
<small>Deutsche Bundesstiftung Umwelt □ An der Bornau 2 □ 49090 Osnabrück □ Tel 0541/9633-0 □ Fax 0541/9633-190 □ <a href="http://www.dbu.de">http://www.dbu.de</a></small>					

Nach dem Anpassen der großtechnischen Rezepturen und Verfahrenstechniken auf den Labormaßstab werden Rezepturen mit calciniertem und hochgebranntem Ton entwickelt. Diese werden jeweils hinsichtlich ihrer Treibeigenschaften und ihrer rheologischen Eigenschaften untersucht. Die vielversprechendsten Rezepturen werden im Industrieautoklaven gehärtet und nachfolgend analysiert. Hauptaugenmerk der Untersuchungen liegt dabei auf der mineralogischen Phasenzusammensetzung, um den Tobermoritgehalt der Proben. Die Ermittlung der Phasenzusammensetzung erfolgt mittels Röntgendiffraktometrie und anschließender Rietveldverfeinerung. Neben der mineralogischen Zusammensetzung wird schwerpunktmäßig auch das Sulfatauslaugverhalten der Proben mit gebranntem Ton untersucht. Zusätzlich sollen die Proben mittels Rasterelektronenmikroskop analysiert werden, um die Morphologie des Tobermorits darzustellen.

### ***Ergebnisse und Diskussion***

Das Anpassen der großtechnischen Rezepturen auf den Labormaßstab erfolgte durch Variation der Wassertemperatur, der Menge an Aluminiumpulver sowie der Mischreihenfolge. Die unporosierten Laborproben wurden im Industrieautoklaven gehärtet. Die Treibversuche und die rheologischen Untersuchungen ergaben, dass der Einsatz der gebrannten Tone in den Porenbetonrezepturen weder die Treibgeschwindigkeit und das Treibverhalten noch die rheologischen Eigenschaften der Porenbetonlurrys negativ beeinflussen. Zu jeder Porenbetonklasse wurden zwei Rezepturen entwickelt, deren gehärtete Proben hinsichtlich ihrer mineralogischen Zusammensetzung, ihrem Sulfatauslaugverhalten sowie der Morphologie der Tobermoritstruktur untersucht wurden. Dabei konnte jeweils der gesamte Sulfatträgeranteil und 20 Gew.-% des Zementanteils durch calcinierten oder hochgebrannten Ton ersetzt werden. Die Untersuchung der mineralogischen Phasenzusammensetzung ergab, dass der Einsatz beider gebrannten Tone keinen negativen Einfluss auf den kristallinen Tobermoritgehalt der Proben hat. Der Tobermoritgehalt war in den Proben mit gebranntem Ton mindestens so hoch wie in den jeweiligen Referenzproben ohne Tonanteil. Teilweise konnte der Gehalt an kristallinem Tobermorit sogar durch den Einsatz von gebranntem Ton gesteigert werden. Die Sulfatauslaugversuche zeigten, dass sich der Ersatz des Sulfatträgers sowie 20 Gew.-% des Zementes durch gebrannte Tone positiv auf das Sulfatauslaugverhalten auswirkt. Der Sulfatgehalt im Eluat konnte in einer Probe um fast 70 % reduziert werden. Ein Einfluss des calcinierten Tons auf die Morphologie des Tobermorits wurde mit dem Rasterelektronenmikroskop festgestellt. In den Proben mit calciniertem Ton lag nicht die übliche Kartenhausstruktur der Tobermoritkristalle vor, sondern der Tobermorit bildete folienartige Strukturen. Der Einsatz des hochgebrannten Tons zeigt jedoch keine Auswirkungen auf die Morphologie des Tobermorits. Hier lag der Tobermorit in der üblichen Kartenhausstruktur vor.

### ***Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation***

Nachdem mit diesem Projekt erarbeiteten Erkenntnisse über den Einsatz der calcinierten Tone unter einem kompletten Verzicht auf den Sulfatträger und teilweise Substitution des Zementanteils in den Porenbetonrezepturen sind die Ergebnisse nun auf alle anderen Porenbetonwerke übertragbar.

Die Ergebnisse werden im Rahmen von Sitzungen der technischen Arbeitsgruppen der Porit Marketing Gesellschaft kommuniziert. Ferner werden die Ergebnisse in Fachaufsätzen in renommierten Fachzeitschriften publiziert.

### ***Fazit***

Im Rahmen des Forschungsvorhabens konnte gezeigt werden, dass der komplette Ersatz des Sulfatträgers und eine Substitution von 20 Masseprozent des Zementes durch calcinierten bzw. hochgebrannten Ton in der Porenbetonrezeptur vielversprechende Ergebnisse liefert. Die Menge an auslaugbarem Sulfat konnte im Vergleich zu den Referenzproben um bis zu 70 % reduziert werden. Dabei war die Menge an kristallinem Tobermorit in den Proben mit gebranntem Ton gleichbleibend oder höher. Die Menge an kristallinem Tobermorit kann als Indiz für die mechanische Festigkeit sowie das Schwindverhalten herangezogen werden. Die mechanischen Kennwerte von Porenbetonprobekörpern mit gebranntem Ton müssen jedoch in einem Folgeprojekt bestimmt werden. In diesem Folgeprojekt sollen die unter Laborbedingungen entwickelten Rezepturen in den Industriemaßstab umgesetzt werden. Das Forschungsziel wurde damit erreicht.

## Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung.....	7
2. Einleitung .....	8
2.1 Allgemeines .....	8
2.2 Umweltrelevanz .....	10
3. Hauptteil: Untersuchungsergebnisse.....	12
3.1 Auswahl der Projekt-Rezeptur.....	12
3.2 Dokumentation des Ist-Zustands großtechnisch gefertigter Porenbetone (AP 1).....	12
3.2.1 Bestimmung der mechanischen Kennwerte.....	12
3.2.2 Wärmeleitfähigkeit $\lambda$ .....	13
3.2.3 Bezugsfeuchte nach DIN EN ISO 12571 .....	15
3.2.5 Sulfatauslaugung nach DIN 38414, Teil 4.....	16
3.2.6 Gefügeuntersuchungen .....	17
3.2.7 Mineralogische Phasenzusammensetzung und chemische Analyse .....	21
3.2.8 Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....	24
3.3 Charakterisierung der Rohstoffe (AP 2) .....	25
3.3.1 Chemische Analyse mittels RFA.....	25
3.3.2 Mineralogische Phasenanalyse mittels XRD.....	25
3.3.3 Korngrößenverteilung mittels Lasergranulometer .....	26
3.3.4 BET-Oberfläche.....	27
3.5 Entwicklung einer Porenbetonrezeptur mit den gebrannten Tonen (AP 3) .....	27
3.5.1 Übertragung der industriellen Rezeptur auf den Labormaßstab.....	27
3.5.2 Treibversuche.....	29
3.5.3 Rheologische Untersuchungen.....	30
3.6 Herstellung und Untersuchung autoklavierter Proben mit gebranntem Ton (AP 4).....	33
3.6.1 Röntgenographische Analyse .....	33
3.6.2 Thermogravimetrische Analyse .....	36
3.6.3 Rasterelektronische Aufnahmen.....	37
3.6.4 Sulfatauslaugung.....	40
4. Fazit .....	41
5. Literaturverzeichnis .....	42

## Abbildungsverzeichnis:

<b>Abbildung 1: Wärmeleitfähigkeit der Porenbetone aus der WPK .....</b>	<b>14</b>
<b>Abbildung 2: Wärmeleitfähigkeit extrapoliert auf die obere Rohdichtegrenze .....</b>	<b>15</b>
<b>Abbildung 3: Verlauf der Trockenschwindung nach DIN EN 680.....</b>	<b>16</b>
<b>Abbildung 4: Schnittbild der zwei Porenbetonproben, links PP2-0,40, rechts: PP4-0,50 .....</b>	<b>18</b>
<b>Abbildung 5: Darstellung der Poren in der Probe PP2-0,40 .....</b>	<b>18</b>
<b>Abbildung 6: Darstellung der Poren in der Probe PP4-0,50 .....</b>	<b>19</b>
<b>Abbildung 7: Porenradienverteilung Probe PP2-0,40 .....</b>	<b>19</b>
<b>Abbildung 8: Porenradienverteilung Probe PP4-0,50 .....</b>	<b>20</b>
<b>Abbildung 9: Stegdickenverteilung Probe PP2-0,40 .....</b>	<b>20</b>
<b>Abbildung 10: Stegdickenverteilung Probe PP4-0,50 .....</b>	<b>21</b>
<b>Abbildung 11: Röntgenbeugungsdiagramme der Porenbetone PP 2-0,40 und PP 4-0,50 .....</b>	<b>22</b>
<b>Abbildung 12: Rasterelektronische Aufnahme der Probe PP2-0,40 .....</b>	<b>24</b>
<b>Abbildung 13: Korngrößenverteilung der Rohstoffe mittels Lasergranulometer .....</b>	<b>26</b>
<b>Abbildung 14: Diffraktogramm der Probe LPP2-0,40.....</b>	<b>28</b>
<b>Abbildung 15: Röntgenbeugungsdiagramme unterschiedlich autoklavierter Porenbetone im Labor .....</b>	<b>29</b>
<b>Abbildung 16: Viskositätsentwicklung der Proben 1.3 bis 1.7.....</b>	<b>31</b>
<b>Abbildung 17: Entwicklung der Fließgrenze bei den Proben 1.3-1.7 .....</b>	<b>32</b>
<b>Abbildung 18: Röntgenbeugungsdiagramme der Proben 1.3 bis 1.7 PP 2-0,40 .....</b>	<b>33</b>
<b>Abbildung 19: Röntgenbeugungsdiagramme der mit AT und CT modifizierten Proben PP2-0,40 .....</b>	<b>35</b>
<b>Abbildung 20: Röntgenbeugungsdiagramme der mit AT und CT modifizierten Proben PP4-0,50 .....</b>	<b>35</b>
<b>Abbildung 21: Rasterelektronische Aufnahme der Referenzprobe (Probe 1.3) .....</b>	<b>37</b>
<b>Abbildung 22: Tobermorit Kartenhausstruktur Probe 1.3 .....</b>	<b>38</b>
<b>Abbildung 23: weiterer Tobermorit in Probe 1.3 an anderer Stelle.....</b>	<b>38</b>
<b>Abbildung 24: Rasterelektronische Aufnahme der AT-Probe (Probe 1.5) .....</b>	<b>38</b>
<b>Abbildung 25: Ausschnitt einer rasterelektronischen Aufnahme der Probe 1.5 .....</b>	<b>39</b>
<b>Abbildung 26: Rasterelektronische Aufnahme der CT-Probe (Probe 1.7).....</b>	<b>40</b>

## Tabellenverzeichnis:

<b>Tabelle 1: Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeit aus der WPK .....</b>	<b>14</b>
<b>Tabelle 2: Ergebnisse der Bezugsfeuchte für die Porenbetone PP 2-0,40 und PP 4-0,50 .....</b>	<b>15</b>
<b>Tabelle 3: Ergebnisse Sulfatauslaugung mittels ICP-OES .....</b>	<b>17</b>
<b>Tabelle 4: Gesamtporosität der Porenbetonproben mittels <math>\mu</math>-CT .....</b>	<b>17</b>
<b>Tabelle 5: Gesamtporosität der Porenbetonproben mittels Quecksilberdruckporosimetrie .....</b>	<b>18</b>
<b>Tabelle 6: Messkonfiguration der Röntgendiffraktometrie.....</b>	<b>21</b>
<b>Tabelle 7: Mineralogische Zusammensetzung der Proben PP 2-0,40 und PP 4-0,50.....</b>	<b>22</b>
<b>Tabelle 8: Chemische Zusammensetzung mittels RFA in Massenprozent [M.-%].....</b>	<b>23</b>
<b>Tabelle 9: Reindichten der Porenbetone PP 2-0,40 und PP 4-0,50.....</b>	<b>23</b>
<b>Tabelle 10: Chemische Zusammensetzung mittels RFA in Massenprozent [M.-%].....</b>	<b>25</b>
<b>Tabelle 11: Mineralogische Phasenzusammensetzung der Tone CT und AT: .....</b>	<b>26</b>
<b>Tabelle 12: Ergebnisse der BET-Oberflächen-Untersuchung der Rohstoffe (Mittelwert aus drei Messungen).....</b>	<b>27</b>
<b>Tabelle 13: Übersicht der ersten zu untersuchenden Rezepturen/Proben ausgehend von der Rezeptur PP2-0,40 .....</b>	<b>30</b>
<b>Tabelle 14: Quantitative Auswertung der mineralogischen Zusammensetzung der mit AT und CT modifizierten Proben PP2-0,40 mittels Röntgendiffraktometrie mit der Rietveld-Methode .....</b>	<b>33</b>
<b>Tabelle 15: Probenübersicht der zweiten Charge autoklavierter Proben .....</b>	<b>34</b>
<b>Tabelle 16: Quantitative Auswertung der mineralogischen Zusammensetzung der mit AT und CT modifizierten Proben PP2-0,40 und PP4-0,50 nach Verdopplung der Rezeptur mittels Röntgenbeugung mit der Rietveld-Methode .....</b>	<b>36</b>
<b>Tabelle 17: Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse .....</b>	<b>36</b>
<b>Tabelle 18: Ergebnisse über die Sulfatauslaugung der Laborproben 2.1 bis 2.6 .....</b>	<b>40</b>

## Begriffe und Definitionen

AT	amorpher (hochgebrannter) Ton
CT	calciniertes Ton
DTA	Differenzialthermoanalyse
ICP-EOS	optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
TG	Thermogravimetrie
XRD	Röntgendiffraktometrie

## 1. Zusammenfassung

Mit der vorliegenden Arbeit wurde der Frage nachgegangen, ob es möglich ist, calcinierten und/oder hochgebrannten Ton in der Porenbetonproduktion einzusetzen. Durch den Einsatz der gebrannten Tone sollen sowohl die zurzeit eingesetzten Sulfatträger reduziert bzw. möglichst komplett ersetzt werden und als auch die Menge an Zement reduziert werden. Ziel ist es, die Recyclingfähigkeit, die Umweltverträglichkeit sowie die CO<sub>2</sub>-Bilanz von Porenbeton zu verbessern. Die Untersuchungen gliedern sich in vier Arbeitspakete (AP):

### **Arbeitspaket 1: Dokumentation des Ist-Zustandes**

Zunächst wurden zwei Porenbetonprodukte unterschiedlicher Rohdichteklasse ausgewählt, die in diesem Projekt untersucht und optimiert werden sollen. Diese zwei Produkte wurden hinsichtlich ihrer mechanischen Kennwerte, ihres Sulfatauslaugverhaltens sowie ihren chemisch-mineralogischen Zusammensetzungen untersucht.

### **Arbeitspaket 2: Charakterisierung der Rohstoffe**

Die für das Projekt gewählten Rohstoffe wurden im Labor untersucht. Diese Rohstoffcharakterisierung dient als Grundlage für alle weiteren Untersuchungsschritte.

### **Arbeitspaket 3: Laborversuche zur Entwicklung einer Porenbetonrezeptur mit Einsatz gebrannter Tone unter Verzicht/Reduzierung von Sulfatträger und Zement**

Die großtechnischen Porenbetonrezepturen wurden zunächst auf den Labormaßstab angepasst. Darauf aufbauend wurden Rezepturen mit calciniertem und hochgebranntem Ton entwickelt. Um diese Rezepturen beurteilen zu können, wurden sie jeweils hinsichtlich ihrer Treibeigenschaften sowie ihren rheologischen Eigenschaften untersucht.

### **Arbeitspaket 4: Herstellung und Untersuchung an autoklavierten Proben mit gebranntem Ton**

Die vielversprechendsten Rezepturen, die in Arbeitspaket 3 entwickelt wurden, wurden im Industrieautoklaven gehärtet. Diese Proben wurden hinsichtlich ihrer mineralogischen Phasenzusammensetzung, ihres Sulfatauslaugverhaltens sowie mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht.

### **Fazit:**

Der Einsatz von gebrannten Tonen in der Porenbetonproduktion zeigte überwiegend positive Effekte. So konnte durch den Verzicht auf Sulfatträger und die zusätzliche Reduktion des Zementanteils das Sulfatauslaugverhalten der labortechnisch hergestellten Steine deutlich verbessert werden. Zusätzlich zeigte sich, dass durch den Einsatz der gebrannten Tone der Tobermoritgehalt in den Steinen konstant bzw. teilweise sogar erhöht werden konnte. Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigen unter anderem eine Kartenhausstruktur der Tobermoritkristalle, was sich üblicherweise auf die Produkteigenschaften Festigkeit und Schwindverhalten positiv auswirkt.

Des weiteren zeigten Untersuchungen, dass der Einsatz der gebrannten Tone keinen Einfluss auf das Treibverhalten der Porenbetonlurrys hat. Als einziger negativer Effekt wurde festgestellt, dass die Frühfestigkeit der Porenbetongrünlinge herabgesetzt bzw. verzögert erreicht wurde. Dies hatte zur Folge, dass die Porenbetongrünlinge länger in der Schalung verweilen mussten, bevor sie ausgeschalt und weiterverarbeitet werden konnten.

## **Ausblick:**

Aufgrund einiger technischer Probleme während der Bearbeitungszeit des Projektes konnten keine getriebenen und autoklavierten Porenbetonsteine mit gebranntem Ton hergestellt werden. Dies soll in einem Folgeprojekt realisiert werden. Dann können die in diesem Projekt bestimmten Kennwerte des Ist-Zustandes auch mit den (mechanischen) Kennwerten von Porenbetonsteinen mit gebranntem Ton verglichen werden. Aufgrund der erhöhten Tobermoritbildung durch den Einsatz von gebrannten Tonen sollten die mechanischen Kennwerte sowie das Schwindverhalten jedoch in den Porenbetonsteinen mit gebrannten Tonen verbessert sein.

## **2. Einleitung**

### **2.1 Allgemeines**

Handelsüblicher Porenbeton ist ein mineralischer Baustoff, indem die Eigenschaften der tragenden Konstruktion und die Wärmedämmung gleichzeitig miteinander verknüpft sind. Somit können hochwärmegeämmte Mauerwerkskonstruktionen in monolithischer, einschaliger Bauweise erstellt werden.

Neben der geringen Wärmeleitfähigkeit zeichnet sich der Baustoff als nicht brennbar aus, so dass er der europäische Brandschutzklasse A1 zugeordnet werden kann [1].

Der Stand der Technik bei der Porenbetonfertigung liegt bei Rohdichten im Bereich von  $0,30 \text{ kg/dm}^3$  bis  $0,80 \text{ kg/dm}^3$  und einem Bemessungswert der Wärmeleitfähigkeiten von  $\lambda_d = 0,08 \text{ W/(mK)}$  bis  $0,21 \text{ W/(mK)}$  [1, 2]. Ein Schwerpunkt der aktuellen Porenbetonforschung liegt auf der weiteren Reduzierung der Rohdichte, um bei ausreichender Festigkeit die Wärmeleitfähigkeit noch weiter zu verringern. So soll es auch in den nächsten Jahre weiterhin möglich sein, die immer weiter steigenden Anforderungen der Energieeinsparverordnung (EnEV 2014) [3] mit monolithischem Mauerwerk zu erfüllen.

Die modernen Porenbetonrezepturen enthalten ein Gemisch aus Branntkalk, Zement, Sand und Wasser. In Abhängigkeit der Trockenrohden und je nach Verhältnis von Branntkalk zu Zement werden die Rezepturen in kalkreiche und zementreiche unterschieden. Zusätzlich werden Sulfatträger in Form von Anhydrit oder Gips zur Verbesserung der Eigenschaften Druckfestigkeit und Schwinden eingesetzt. Die typische Porenstruktur erhält der Baustoff durch Zugabe einer geringen Menge an Aluminiumpulver während des Mischvorgangs. Das in der Mischung feinverteilte Aluminium reagiert im alkalischen Medium unter Wasserstoffentwicklung, der die Rohmischung langsam aufbläht. Diese Porenstruktur bleibt dem Produkt auch nach dem eigentlichen hydrothermalen Härteprozess erhalten und ist im Wesentlichen für die Eigenschaften des Endproduktes verantwortlich.

Der Produktionsprozess kann dabei in folgende Schritte unterteilt werden:

1. Mischen und Gießen der Porenbetonslurry
2. Treiben, Abbinden und Schneiden des Rohlingskuchen
3. Härtung der Rohlinge unter hydrothermalen Bedingungen
4. Verpacken und Einlagern der Fertigprodukte

Nach dem Mischen und Abgießen der Porenbetonmasse in die Stahlformen finden im Laufe des Abbindens bis hin zum hydrothermalen Härten zahlreiche, komplexe chemische Reaktionen statt.

Bereits während des Mischens beginnt die Hydratation des Branntkalkes im Zuge der Wasserzugabe. Da es sich hier um eine exotherme Reaktion handelt, erwärmt sich die Porenbetonmasse und beschleunigt die Hydratationsreaktion der Zementphasen. Die Folge davon ist ein kontinuierliches Ansteifen der Porenbetonmasse während des Auftreibens durch die Wasserstoffentwicklung. Um ein homogenes Porengefüge zu erhalten, ist die Gasentwicklung auf den Viskositätsverlauf der auftreibenden Porenbetonmasse abzustimmen [4]. Erfolgt dies nicht, kommt es bereits während des Auftreibens zu Gefügeschäden (sogenannte Treibrisse), die im weiteren Produktionsprozess nicht mehr korrigiert werden können. Nach einer Abbindezeit von einigen Stunden werden die Rohlinge mittels gespannter Drähte in die entsprechenden Steinformate geschnitten. Der durch das Zurechtschneiden der Steine anfallende Abfall wird dabei zu 100 % in den Rezepturen wiederverwertet, so dass während des Produktionsprozesses kein Abfall anfällt.

Für das allmähliche Ansteifen der frisch gegossenen Porenbetonmasse sind die Hydratationsreaktionen der verschiedenen Zementphasen verantwortlich [1, 5].

Dabei handelt es sich zum einen um die Reaktion der Zementphase Tricalciumaluminat in Gegenwart eines Sulfatträgers zum sog. Trisulfat (Ettringit) und zum anderen um die Reaktionen von Alit und Belit zu den zugehörigen CSH-Phasen unter Freisetzung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Die zuletzt genannten beiden Reaktionen sind nach Beendigung des Gärprozesses jedoch noch nicht abgeschlossen [5].

Nach Mörtel [6] können die während der anschließenden hydrothermalen Härtung stattfindenden Reaktionen wie folgt dargestellt werden:

Die beim Aufheizen der Rohlinge in den Autoklaven stetig ansteigende Temperatur auf bis zu 190 °C in Gegenwart einer gesättigten Wasserdampf-atmosphäre sorgt für das Anlösen der Kieselsäure und der Dissoziation des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Die Kieselsäureionen reagieren mit den  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen zu calciumreichen CSH-Phasen um das Quarzsandkorn herum. Die Kinetik dieser Reaktion ist zunächst lösungskontrolliert. Danach läuft sie diffusionskontrolliert weiter, da weitere Kieselsäureionen durch die neu gebildete CSH-Phasenschicht zu den  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen durch diffundieren müssen. Dies geht solange, bis die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen des Kalks verbraucht sind [7, 8]. Da zu Beginn der Reaktion die Konzentration an  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen höher ist als die der Kieselsäureionen bilden sich zunächst kalkreiche CSH-Phasen. Danach kommt es schrittweise zur Umwandlung zu kalkärmeren CSH-Phasen. Theoretisch verläuft diese Umwandlung solange bis die Kieselsäure verbraucht ist und sich ein Gleichgewicht einstellt.

Bei der Porenbetonherstellung wird diese Umwandlungsreaktion jedoch beim Erreichen des 11,3-Å-Tobermorits ( $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) abgebrochen, da dieser Tobermorit die festigkeitsgebende Phase im Endprodukt darstellt [9]. Ziel der Synthese ist somit ein maximaler Gehalt an 11,3-Å-Tobermorit.

Darüber hinaus spielt die Morphologie der Tobermorit-Phase eine bedeutende Rolle. Erfahrungsgemäß besitzen gut auskristallisierte und überwiegend große tafelige Tobermoritkristalle, die die Anordnung einer Kartenhausstruktur aufweisen, die höchste Festigkeit bei gleichzeitig geringsten Schwindwerten [9]. Die geringe Schwindung wird aufgrund der guten Kristallisation mit einer gleichzeitigen geringen inneren Oberfläche begründet [10]. Danach soll zusätzlich ein geringer Kapillarporengehalt und hoher Gelporengehalt für eine Zunahme der Festigkeit mit geringer Schwindung führen.

Erwähnenswert ist, dass nach [11-13] die Bildung dieser Tobermorit-Phase in Kartenhausstruktur durch die Anwesenheit von Sulfaten deutlich begünstigt wird.

Im Zuge dieser Erkenntnisse hat sich im Laufe der vergangenen Jahrzehnte gezeigt, dass sich die Zugabe von Sulfatträgern Anhydrit/Gips in der Produktion bewährt hat und somit aktuell Bestandteil aller Porenbetonrezepturen ist [11-13].

Die Einflüsse des Sulfatträgers während des Herstellungsprozesses können wie folgt dargestellt werden.

- Durch die Zugabe von Sulfat bereits während des Mischvorgangs verzögert sich die Löschgeschwindigkeit des Branntkalkes, da das Sulfat schwerlösliche Niederschläge auf den CaO-Partikeln des Branntkalkes bilden und damit den Löschvorgang behindern [5]. Damit einhergehend ist eine kontrollierte Wärmeentwicklung innerhalb der Porenbetonmasse, die sich positiv auf das Treib- und Ansteifverhalten auswirkt.
- Während der hydrothermalen Härtung wird die Bildung der Tobermorit-Phase durch die Anwesenheit von Sulfat begünstigt. Dies geht soweit, dass sich ein überwiegend gut auskristallisiertes Tobermoritgefüge in Kartenhausstruktur mit einem geringen Schwindverhalten bildet. Nach Straube und Schoch [14] zeigt sich aus dem Bildvergleich von REM-Aufnahmen, die positive Wirkung des Sulfates durch ein dichteres Gefüge des Porenbetons.  
Es hat sich gezeigt, dass Porenbetone mit einem niedrigen Schwindverhalten sich ebenfalls positiv auf die Dauerhaftigkeit der Endprodukte auswirken. Aus diesem Grund hat das Deutsche Institut für Bautechnik (DIBt) das Gesamtschwindmaß von Porenbeton auf 0,4 mm/m begrenzt.

In zahlreichen Arbeiten [7, 10, 15] wird immer wieder auf den positiven Einfluss von Aluminiumverbindungen während der Porenbetonproduktion hingewiesen. Insbesondere während der hydrothermalen Härtung werden Aluminium-Ionen mit in die Kristallstruktur des Tobermorits eingebaut und so die gewünschte Kartenhaus-Textur ausgebildet.

Ziel dieser Arbeit ist es nun eine Rezeptur zu entwickeln, bei der der Sulfatgehalt in der Rezeptur deutlich reduziert bzw. komplett eliminiert wird. Die durch die Reduzierung zu erwartenden negativen Auswirkungen auf die Eigenschaften des Endproduktes, sollen möglichst durch die positiven Einflüsse durch den Aluminiumgehalt in den Tonen kompensiert werden.

## **2.2 Umweltrelevanz**

Die Frage der Recyclingfähigkeit ist zukünftig essentiell. Auf der einen Seite stehen europäische Forderungen nach einer Reduzierung des Abfallvolumens, die einhergehen mit der Schließung von Deponien und einem erhöhten Druck zu mehr Recycling. Auf der anderen Seite stehen verschärfte Anforderungen im Hinblick auf den Schutz der Umwelt wie Geringfügigkeitsschwellen [16] und Vorgaben in dem Entwurf der Ersatzbaustoffverordnung im Rahmen der Mantelverordnung Grundwasser/Ersatzbaustoffe/Bodenschutz [17], die zum Teil ein Recyceln am Markt befindlicher Baustoffe - wie im vorliegenden Fall Porenbeton – zumindest erschweren.

Eine vom Bundesverband Porenbetonindustrie e.V. in Auftrag gegebene unveröffentlichte Studie der LGA Nürnberg im März 2010 untersuchte an 22 handelsüblichen Porenbetonprüfkörpern das Auslaugverhalten im Hinblick auf Sulfat [18]. Die Studie ergab hohe Sulfatkonzentrationen der Eluate zwischen 900 und 1650 mg/l. Der Grenzwert für mineralische Ersatzbaustoffe liegt laut Ersatzbaustoffverordnung bei 250 mg/l Sulfat im Eluat. Zu vergleichbaren Ergebnissen kamen bereits eine belgische [19] und eine deutsche Studie aus dem Jahre 1999 [20, 21]. Letztere nahm an Porenbetonprüfkörpern aus 24

verschiedenen deutschen Porenbetonwerken Feststoff- und Eluatuntersuchungen vor. Die Messwerte überschritten die Zuordnungswerte Z 2 der Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) für Sulfat, jedoch ließen alle anderen Parameter die Verwertung als Recyclingbaustoff zu [16]. Auf diesen Umstand wird ausführlich in [1] zusammen mit der Option hingewiesen, wie die Kriterien der LAGA einzuhalten sind, wenn Porenbeton nur Teil eines ansonsten sulfatfreien Baustellenmischabfalls ist. Je nach Grad der Zumischung des Porenbetons wäre demnach mit 10 Masseprozent eine offene Verwendung eines solchen Gemisches gemäß der LAGA-Klasse Z 1.1 (Eingeschränkt offener Einbau) möglich, mit einem Anteil von 20 Masseprozent könnte der LAGA-Klasse Z 1.2 (Einbau nur in hydrogeologisch günstigen Gebieten mit Erosionsschutz, z. B. geschlossene Vegetationsschicht) erreicht werden und für die LAGA-Klasse Z 2 (Eingeschränkter Einbau mit definierten, technischen Sicherungsmaßnahmen, z. B. im Straßen- und Wegebau unter wasserundurchlässiger Deckschicht) dürfte der Anteil 40 Masseprozent nicht überschritten werden [1]. Die Anforderung für eine Einlagerung in der Deponieklasse I ( $\leq 2000$  mg/l) werden auch ohne ein Strecken mit Baustellenmischabfall eingehalten [18, 22-24]. Der Verzicht auf Sulfatträger und Zement bei der Herstellung des Porenbetons verringert drastisch die beschriebene Sulfatkonzentration des Eluats und ermöglicht eine Verwendung von Porenbeton-Bauschutt als mineralischen Ersatzbaustoff.

In diesem Projekt liegt der Fokus auf der Reduzierung des auslaugbaren Sulfats aus Porenbeton, um die Recyclingfähigkeit des Produktes zu verbessern und für verschärfte umweltpolitische Vorgaben auch zukünftig gerüstet zu sein. Dieses primäre Ziel soll durch den möglichst vollständigen Austausch der bisherigen Rohstoffe Gips/Anhydrit und Zement gegen alternative Materialien erreicht werden. Es handelt sich dabei um zwei großtechnisch unterschiedlich gebrannte Tone, die in ausreichender Menge verfügbar sind, um in Zukunft in der großtechnischen Porenbetonproduktion eingesetzt zu werden [25] und von denen unterschiedliche Auswirkungen auf den Porenbeton erwartet werden. Anhand der Ergebnisse soll der Einsatz dieser calcinierten bzw. hochgebrannten Tone als Rohstoffkomponente in Porenbeton diskutiert werden. Zum einen soll ein niedriger gebrannter Ton (Bezeichnung: CT, calcinierter Ton), der bei einer Brenntemperatur von  $750$  °C gebrannt wurde zum Einsatz kommen, zum anderen ein hochgebrannter Ton (Bezeichnung: AT, amorpher Ton), der bei Brenntemperaturen von um die  $1000$  °C gebrannt wurde. In zahlreichen Versuchen im zementären System zeigte der calcinierte Ton CT sehr positive Eigenschaften als Zementersatz [26-29]. So weisen beispielsweise Mörtelprismen mit 20 Masseprozent Zementsubstitution durch diese calcinierten Tone nach 28 Tagen eine um 8 % höhere Druckfestigkeit als die reine Zementmörtelprobe auf. Weiter zeigte der hochgebrannte Ton AT ebenfalls seine Eignung als Substitutionsmaterial für Zement, jedoch konnten vergleichbare Verbesserungen in der Festigkeit unter normalen Hydratationsbedingungen erst zu einem späteren Zeitpunkt im Zuge der Hydratation erzielt werden [25].

Beide gebrannten Tone werden durch das Brennen von Tongemischen erzeugt. Dabei werden das Kristallwasser und andere volatile Bestandteile unter Zersetzung des Ausgangsmaterials teilweise oder vollständig ausgetrieben und zudem finden verschiedene Phasenumwandlungen statt. Im Zuge dieser Umwandlungen wird der ausgangs inerte Rohton in ein reaktives, puzzolanisches Material umgesetzt.

Ein Patent eines internationalen Baustoffkonzerns zur Herstellung von Porenbeton [30] zeigt bereits einen Weg für die sulfatträgerfreie Porenbetonherstellung auf. Jedoch stellt dieses Verfahren einen massiven Wettbewerbsnachteil für den Mittelstand dar, da das patentierte

Verfahren eine zusätzliche Anlage im Produktionsablauf benötigt. Eine zweite Kippeinrichtung kippt dabei die bereits geschnittenen Porenbeton-Rohlinge erneut. Diese zusätzliche Anlage ist mit hohen Investitionskosten sowie mit einem hohen Platzbedarf verbunden. Dies ist für den Mittelstand nicht realisierbar und führt zu einem Wettbewerbsnachteil. Ziel des Forschungsvorhabens ist es gewesen, dass die Umweltentlastung mit dieser neuen Rezeptur und Methode auch mit einfacheren Mitteln durch mittelständische Unternehmen wirtschaftlich realisiert werden kann.

### **3. Hauptteil: Untersuchungsergebnisse**

#### **3.1 Auswahl der Projekt-Rezeptur**

Wie bereits in Kapitel 2 beschrieben, kommen zur Herstellung industrieller Porenbetone je nach Rohdichteklasse kalkreiche oder zementreiche Rezepturen zur Anwendung. Porenbeton mit einer Rohdichte  $\geq 500 \text{ kg/m}^3$  werden eher aus kalkreichen Rezepturen hergestellt und Porenbetone mit einer Rohdichte  $\leq 400 \text{ kg/m}^3$  eher aus zementreichen.

Für dieses Projekt wurden für die Versuche die Rezepturen für einen PP 2-0,40 und einen PP 4-0,50 ausgewählt. Mit dieser Auswahl soll gleichzeitig festgestellt werden, ob sich der calcinierte oder hochgebrannte Ton, besser oder schlechter für eine der beiden Porenbetonrezepturen (zementreich oder kalkreich) eignet.

#### **3.2 Dokumentation des Ist-Zustands großtechnisch gefertigter Porenbetone (AP 1)**

Um später die mit den beiden Tonen hergestellten Porenbetone besser vergleichen zu können, wurden zunächst Porenbetonsteine der ausgewählten Rezepturen PP 2-0,40 und PP 4-0,50 aus einer normalen Produktion heraus untersucht. Dabei wurden folgende Kennwerte bestimmt:

- mechanische Kennwerte (Rohdichte, Druckfestigkeit, Biegezugfestigkeit sowie statischer E-Modul)
- Wärmeleitfähigkeit
- Bezugsfeuchte
- Schwindverhalten
- Eluatuntersuchungen hinsichtlich Sulfatauslaugung mit optischer Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)
- Gefügeuntersuchungen mittels Micro-Computertomographie und Quecksilberporosimetrie
- Phasenzusammensetzung mittels Röntgendiffraktometrie und chemische Zusammensetzung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse
- Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop

##### **3.2.1 Bestimmung der mechanischen Kennwerte**

Die jeweiligen Kennwerte wurden nach den entsprechenden Normen bestimmt. Auf die Versuchsdurchführung wird daher nicht in allen Fällen näher eingegangen, sondern es werden lediglich die Ergebnisse in Form der jeweiligen Mittelwerte dokumentiert.

### 3.2.1.1 Trockenrohddichte nach DIN EN 772-13

Probe	Rohddichte [kg/m <sup>3</sup> ]
PP2-0,40	385
PP4-0,50	490

### 3.2.1.2 Druckfestigkeit nach DIN EN 772-1

Probe	Druckfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]
PP2-0,40	3,1
PP4-0,50	5,5

### 3.2.1.3 Biegezugfestigkeit nach DIN EN 1351

Probe	Biegezugfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]
PP2-0,40	0,90
PP4-0,50	1,06

### 3.2.1.4 Statisches Elastizitätsmodul nach DIN EN 1352

Probe	E-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]
PP2-0,40	1600
PP4-0,50	2200

## 3.2.2 Wärmeleitfähigkeit $\lambda$

Zur werkseigenen Produktionskontrolle der Wärmeleitfähigkeit der Porenbetonprodukte wird standardmäßig das Wärmeleitfähigkeitsmessgerät ct-metre der Firma SMEE eingesetzt. Dieses Gerät arbeitet nach dem Funktionsprinzip Heizvorrichtung mit Thermosensor innerhalb einer Messsonde. Aus dem zeitlichen Verlauf des Temperaturanstieges eines elektrisch geheizten Drahtes wird bei Kenntnis der zugeführten Leistung die Wärmeleitfähigkeit des ihn umgebenden Stoffes errechnet (Heißdrahtverfahren).

Der Vorteil besteht hier in einer relativ kurzen Messzeit und einer guten Reproduzierbarkeit der Messungen.

Zur Kalibrierung werden verschiedene Materialien verwendet, die den kompletten Wärmeleitfähigkeitsbereich der Porenbetone abdecken (von 0,06 W/(mK) bis 0,2 W/(mK)). Für die Kalibrierzwecke wurden Proben verwendet aus Hart PVC, Plexiglas, Zellkautschuk und Porenbeton. Die Wärmeleitfähigkeiten aller Referenzmaterialien wurden zuvor durch eine hierfür anerkannte Prüfstelle mit einem Plattengerät gemessen. Die Porenbetonprüfkörper wurden nur einmal zur Erstellung der Kalibrierkurve verwendet und danach verworfen.

Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit wurden die Prüfkörper bei einer Temperatur von 105 °C getrocknet. Nachdem die Proben in einer Trockenkammer abkühlen konnten, wurden sie bei Raumtemperatur mit dem Wärmeleitfähigkeitsmessgerät vermessen.

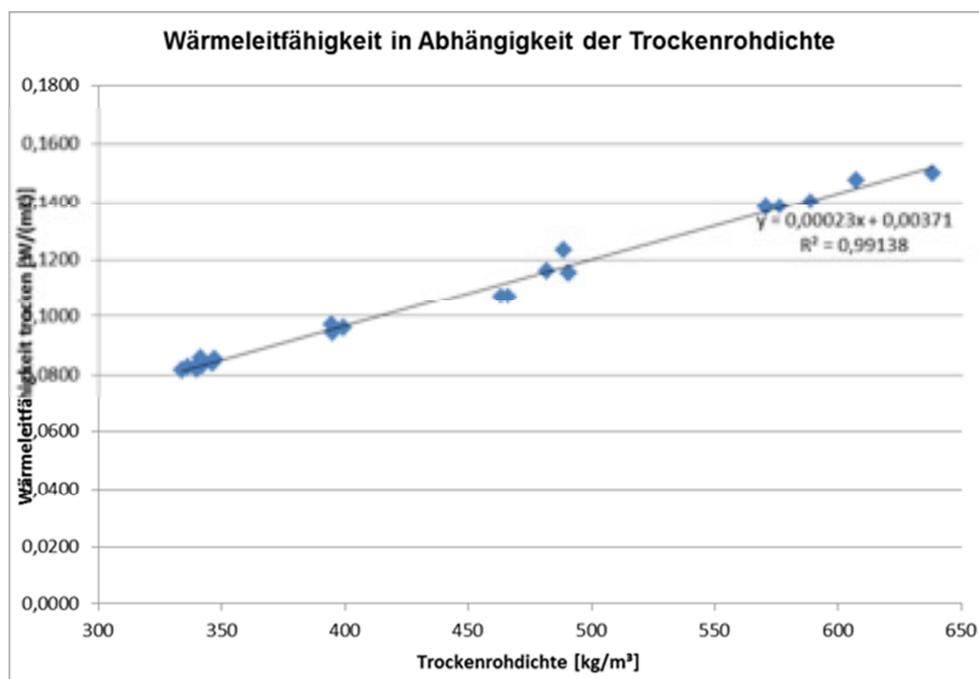
In Tabelle 1 werden die Messergebnisse der Wärmeleitfähigkeit im trockenen Zustand aus der werkseigenen Produktionskontrolle (WPK) aufgeführt und dokumentiert.

**Tabelle 1: Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeit aus der WPK**

Produkt	Rohdichte [kg/m <sup>3</sup> ]	$\lambda$ trocken [W/(mK)]
PP 2-0,40	394,74	0,0942
PP 2-0,40	399,13	0,0959
PP 2-0,40	394,40	0,0972
PP 4-0,50	490,57	0,1154
PP 4-0,50	488,47	0,1232
PP 4-0,50	490,57	0,1155
PP 4-0,50	481,49	0,1161

In Abbildung 1 werden die Werte der Wärmeleitfähigkeiten aus der werkseigenen Produktionskontrolle in Abhängigkeit der gemessenen Rohdichtewerte graphisch dargestellt.

Danach ist die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Rohdichte klar zu erkennen.



**Abbildung 1: Wärmeleitfähigkeit der Porenbetone aus der WPK**

Um auch die Messergebnisse innerhalb einer Rohdichteklasse besser vergleichen zu können, werden sie auf die obere Rohdichteklasse extrapoliert. So können auch minimale Einflüsse auf die Wärmeleitfähigkeit erkannt werden.

In Abbildung 2 werden diese extrapolierten Wärmeleitfähigkeiten ( $\lambda_{100\%}$ ) in Abhängigkeit der verschiedenen Rohdichteklassen dargestellt.

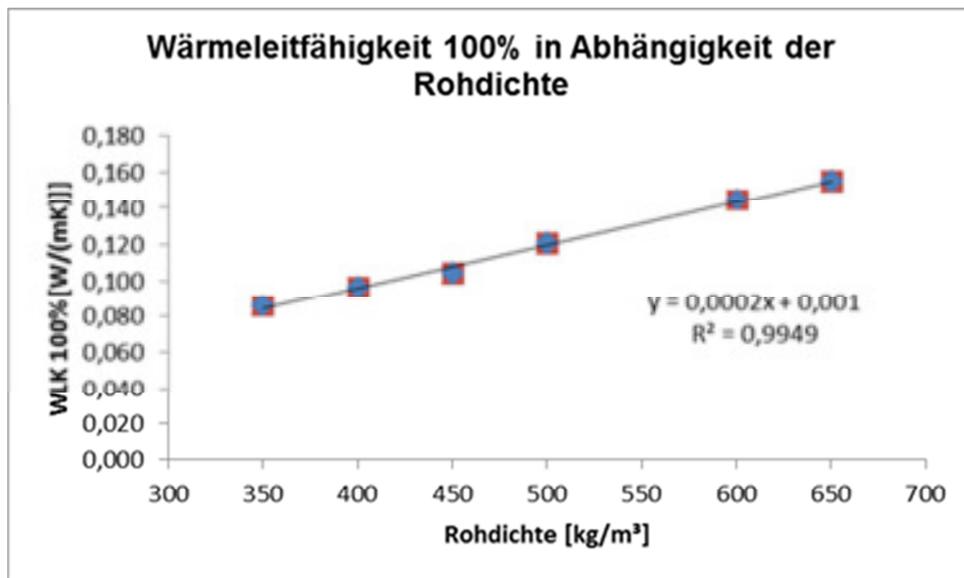


Abbildung 2: Wärmeleitfähigkeit extrapoliert auf die obere Rohdichtegrenze

### 3.2.3 Bezugsfeuchte nach DIN EN ISO 12571

Die Bezugsfeuchten der Porenbetonproben wurden nach der DIN EN ISO 12571 bei einem Klima von 23 °C/80 % rel. Feuchte bestimmt. Die Messergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Ergebnisse der Bezugsfeuchte für die Porenbetone PP 2-0,40 und PP 4-0,50

Produkt	Bezugsfeuchte [%]
PP2-0,40	3,6
PP2-0,40	3,4
PP4-0,50	3,6
PP4-0,50	3,4

Die Messergebnisse liegen alle unter einem Wert von 4 %, was auf eine guten Kristallisationsgrad schließen lässt, mit einem vergleichbar geringen Schwindverhalten.

### 3.2.4 Schwindverhalten nach DIN EN 680

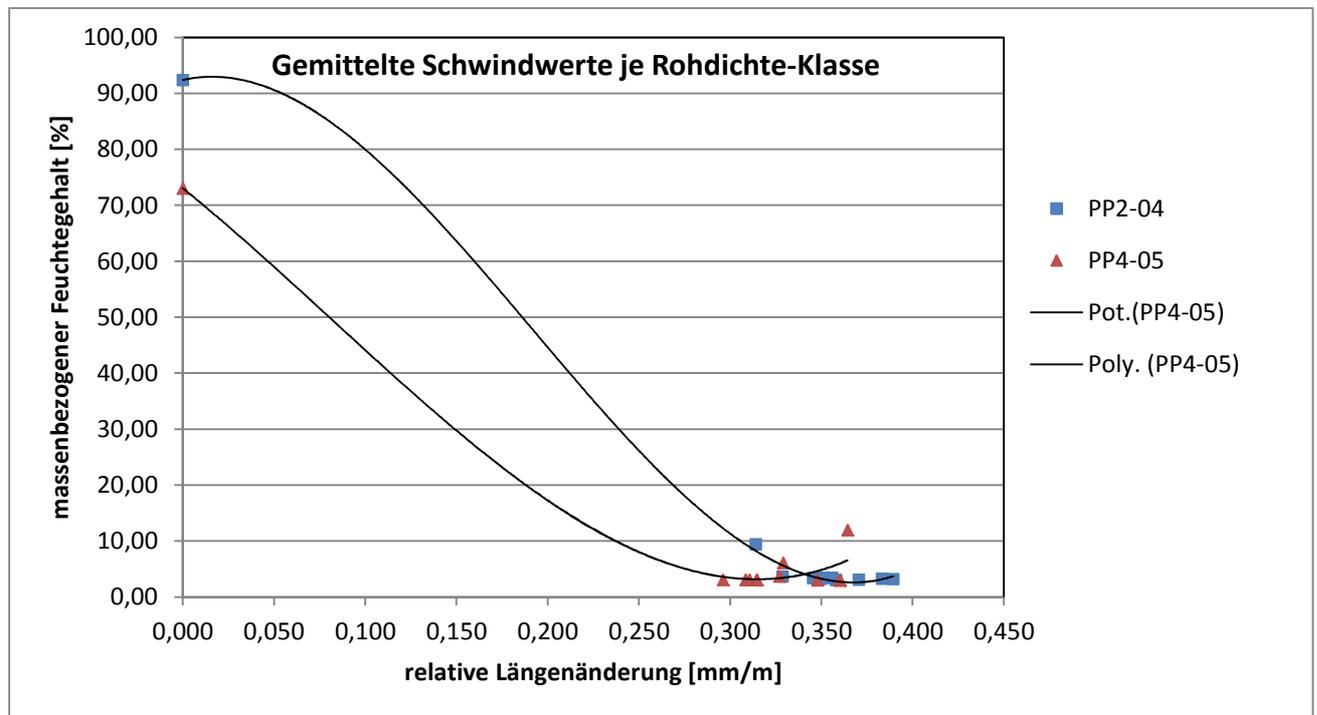
Wie in der Norm DIN EN 680 beschrieben, ist aus dem Verlauf der Trockenschwindung heraus (Abbildung 3) der konventionelle Referenzwert für die Schwindung zu bestimmen. Dieser entspricht der Differenz der relativen Längenänderung zwischen den massenbezogenen Feuchtegehalten von 30 % und 6 %.

Der konventionelle Referenzwert der Trocknungsschwindung für den Porenbeton PP 2-0,40 wurde auf 0,09 mm/m bestimmt, der für den Porenbeton PP 4-0,50 auf 0,12 mm/m.

Zusätzlich kann nach der Norm das Gesamtschwindmaß der beiden Porenbetone bestimmt werden. Dieses beschreibt die relative Längenänderung während des Austrocknens zwischen dem wassergesättigtem Zustand bis zum Ende der Schwindlagerung. Die Ermittlung des Gesamtschwindmaßes ist identisch mit dem Verfahren, welches nach RILEM (*International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and*

Structures) empfohlen wird. Das Gesamtschwindmaß für das Produkte PP 2-0,40 beträgt 0,36 mm/m und 0,31 mm/m für das Produkt PP 4-0,50.

Nach dem Deutschen Institut für Bautechnik (DIBt) ist das Gesamtschwindmaß für Porenbeton auf 0,4 mm/m begrenzt. Beide Proben liegen deutlich unter diesem Wert.



**Abbildung 3: Verlauf der Trockenschwindung nach DIN EN 680**

### 3.2.5 Sulfatauslaugung nach DIN 38414, Teil 4

Die Bestimmung der Eluierbarkeit von Sulfat aus den Porenbetonproben wurde nach der DIN 38414 Teil 4 durchgeführt. Dafür wurden die Porenbetonproben auf eine Größe von maximal 10 mm zerkleinert. Die zerkleinerten Proben wurden in einer 2 l-Weithalsflasche mit einem Liter destilliertem Wasser aufgefüllt. Anschließend wurden sie in einem Überkopfschüttler für 24 Stunden gedreht (7,5 Umdrehungen pro Minute). Das Eluat wurde abfiltriert und der pH-Wert bestimmt.

Auffällig erschien der pH-Wert der PP 4-0,50 Porenbetonproben, der mit pH = 9,7 etwas geringer war als der mit pH = 10,2 der PP 2-0,40 Probe.

Die abfiltrierten Eluate wurden mittels Salzsäure (HCl) auf einen pH-Wert von 1,00 angesäuert und mit Hilfe der Optischen Emissionsspektrometrie, mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) chemisch analysiert. In Tabelle 3 werden die erhaltenen Ergebnisse dargestellt.

**Tabelle 3: Ergebnisse Sulfatauslaugung mittels ICP-OES**

<b>Probe</b>	<b>Sulfat [mg/l]</b>
<b>PB 04 I</b>	815
<b>PB 04 II</b>	800
<b>PB 04 III</b>	835
<b>Mittelwert PP 2-0,40</b>	<b>817</b>
<b>PB 05 I</b>	975
<b>PB 05 II</b>	985
<b>PB 05 III</b>	960
<b>Mittelwert PP 4-0,50</b>	<b>973</b>

Die Werte entsprechen denen aus den damaligen Berichten [18-21]. Damit wird der Schwellenwert von 250 mg/l nach wie vor deutlich überschritten, der in der Verordnung zur Festlegung von Anforderungen für das Einbringen oder das Einleiten von Stoffen in das Grundwasser, an den Einbau von Ersatzstoffen und für die Verwendung von Boden und bodenähnlichem Material festgelegt ist [17]. Aufgrund dieser hohen Sulfatauslaugungen ist der direkte Einsatz von Porenbeton-Bauschutt als mineralischer Ersatzbaustoff derzeit nicht möglich und die direkte Recyclingfähigkeit von Porenbeton nicht gegeben. Laut Mantelverordnung der Ersatzbaustoffverordnung für Recycling-Baustoffe müssen diese mit Werten oberhalb von 800 mg/l in die höchste Klasse, Recycling-Klasse 3 eingestuft werden.

### 3.2.6 Gefügeuntersuchungen

Das Gefüge der beiden Porenbetone wurde mittels Micro-Computertomographen ( $\mu$ -CT) untersucht. Dabei wurden die Parameter Gesamtporosität, Porenradienverteilung und Stegdicke ermittelt sowie ein visueller Eindruck der Porenform im dreidimensionalen Probekörper gewonnen.

Die  $\mu$ -CT-Messungen wurden an einem Skyscan 1173 der Firma Bruker durchgeführt. Um eine gleichbleibende Durchstrahlungslänge zu gewährleisten, wurden zylindrische Probekörper aus den zu untersuchenden Proben herausgebohrt. Diese in der  $\mu$ -CT untersuchten Zylinder hatten einen Durchmesser von 35 mm. Dieser Durchmesser erwies sich als bester Kompromiss zwischen einer repräsentativ aussagefähigen Größe und der aus der Probegröße resultierenden Auflösung.

#### 3.2.6.1 Gesamtporosität

**Tabelle 4: Gesamtporosität der Porenbetonproben mittels  $\mu$ -CT**

<b>Probe</b>	<b>Auflösung [<math>\mu</math>m]</b>	<b>Gesamtporosität [%]</b>
<b>PP 2-0,40</b>	32,51	50,32
<b>PP 2-0,40</b>	7,86	56,13
<b>PP 4-0,50</b>	32,51	43,62
<b>PP 4-0,50</b>	11,00	46,55

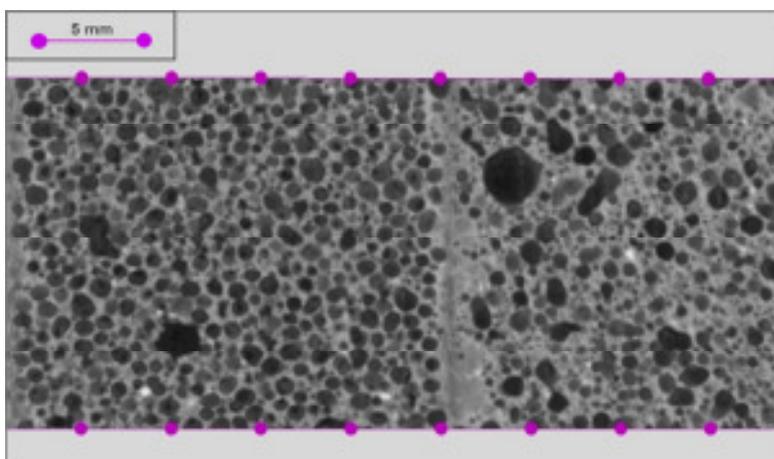
Bei den in Tabelle 4 aufgeführten Messwerten für die Porosität beträgt die Auflösung zunächst 32,51  $\mu$ m. Somit wurden alle Poren die kleiner sind nicht mit gemessen und sind in der Gesamtporosität nicht enthalten. Um dies zu verifizieren, wurde aus jeder Probe noch ein weiterer Zylinder mit einem Durchmesser von 12 mm herausgebohrt. Aufgrund der kleineren Probegröße konnte eine bessere Auflösung erzielt und damit mehr Poren in der Probe erfasst werden. Dies ist an der Gesamtporosität zu erkennen, die dadurch höher ist.

Als vergleichende Methode wurde die Quecksilberdruckporosimetrie eingesetzt. Bei dieser Methode werden – anders als bei der  $\mu$ -CT – Poren zwischen  $0,003 \mu\text{m}$  und  $50 \mu\text{m}$  erfasst. Somit ist die Gesamtporosität höher als die aus der  $\mu$ -CT. Für die Messungen wurden jeweils  $0,2 \text{ g}$  Probematerial verwendet. In Tabelle 5 wird der Mittelwert der Gesamtporosität aus jeweils zwei Messungen aufgeführt.

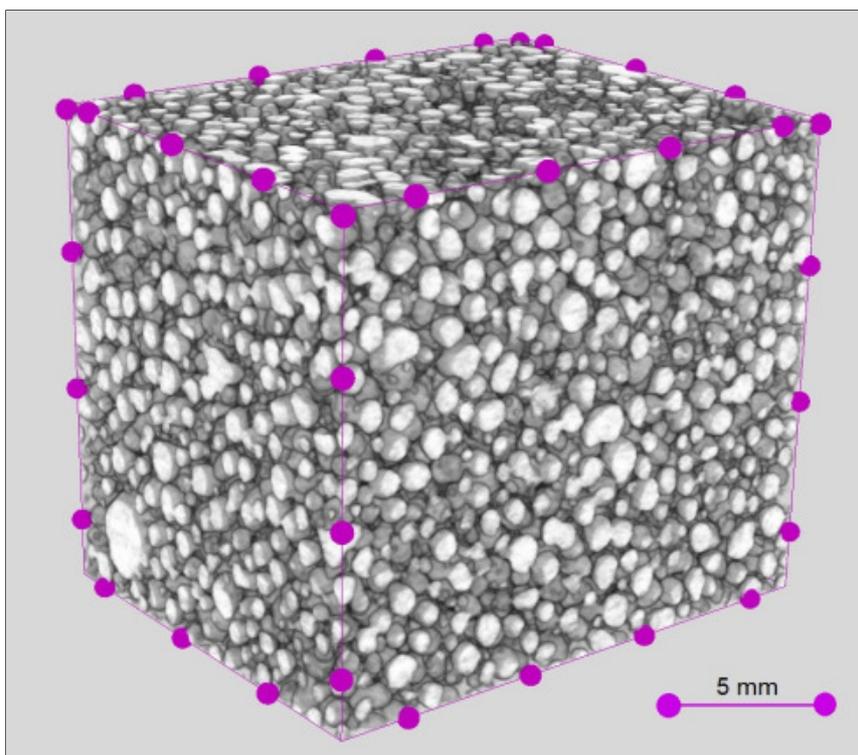
**Tabelle 5: Gesamtporosität der Porenbetonproben mittels Quecksilberdruckporosimetrie**

Probe	Gesamtporosität [%]
PP 2-0,40	70,45
PP 4-0,50	72,42

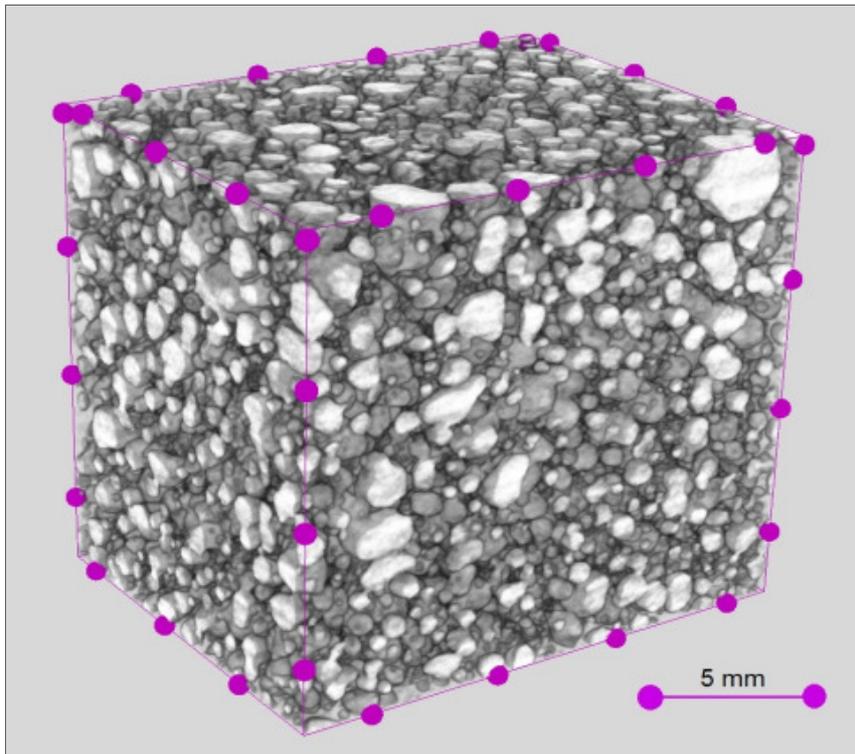
### 3.2.6.2 Visuelle Darstellung der zwei Porenbetonproben in der $\mu$ -CT



**Abbildung 4: Schnittbild der zwei Porenbetonproben, links PP2-0,40, rechts: PP4-0,50**



**Abbildung 5: Darstellung der Poren in der Probe PP2-0,40**

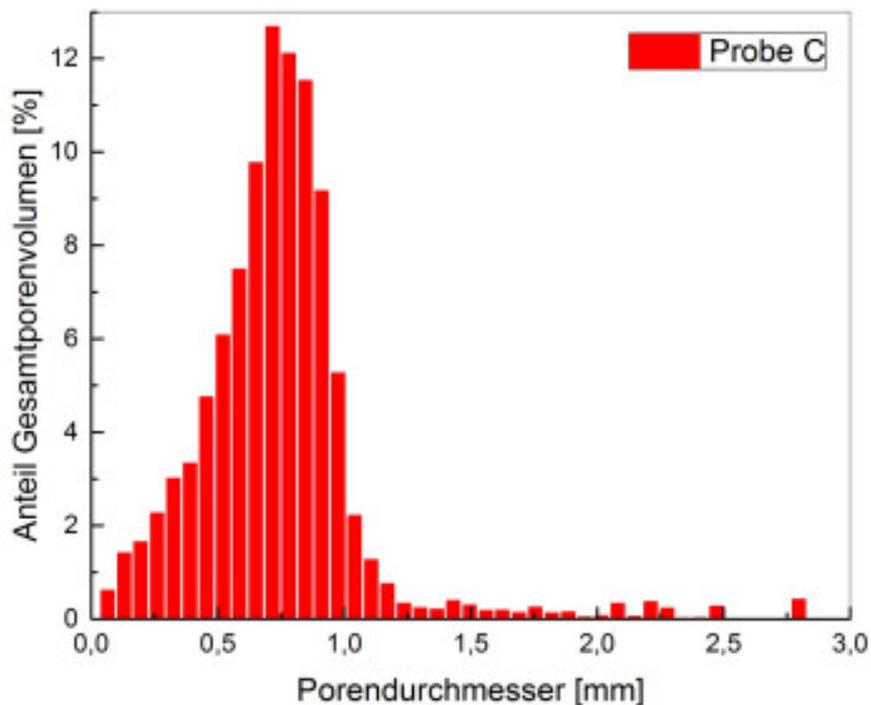


**Abbildung 6: Darstellung der Poren in der Probe PP4-0,50**

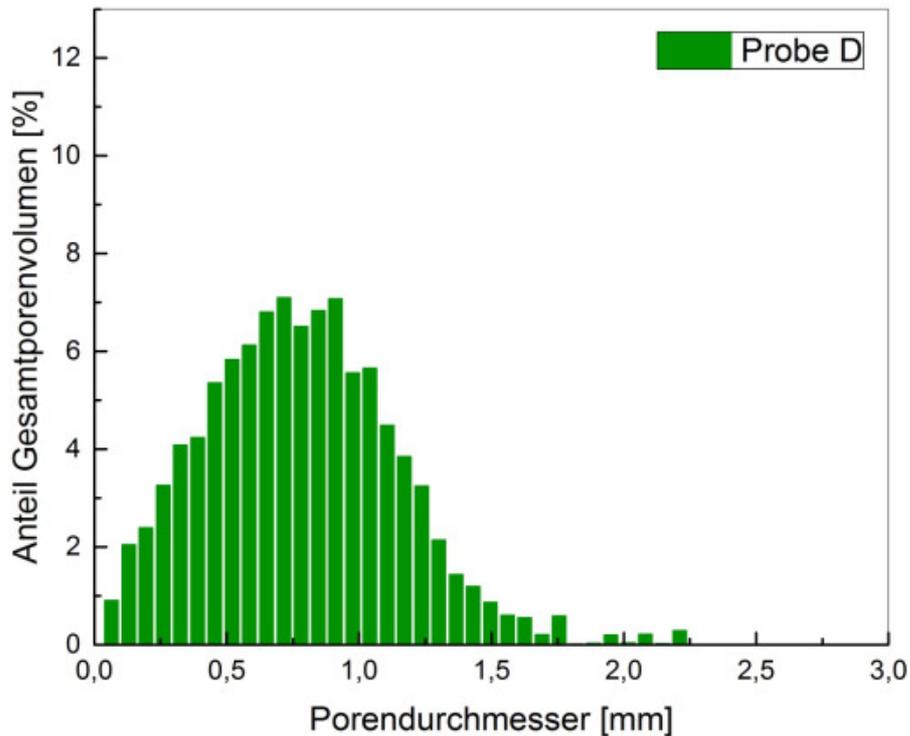
Anhand der Abbildungen 7 und 8 ist deutlich zu erkennen, dass die Poren der Probe PP 4-0,50 unregelmäßiger erscheinen als die der Probe PP 2-0,40.

### 3.2.6.3 Porenradienverteilung

Das was bereits bei der graphischen Visualisierung der Poren in Abbildungen 5 und 6 zu erkennen war, wird hier bestätigt. Der PP 4-0,50 (Abbildung 7) weist ein deutlich breiteres und ungleichmäßigeres Porengefüge auf als der PP 2-0,40 (Abbildung 8).



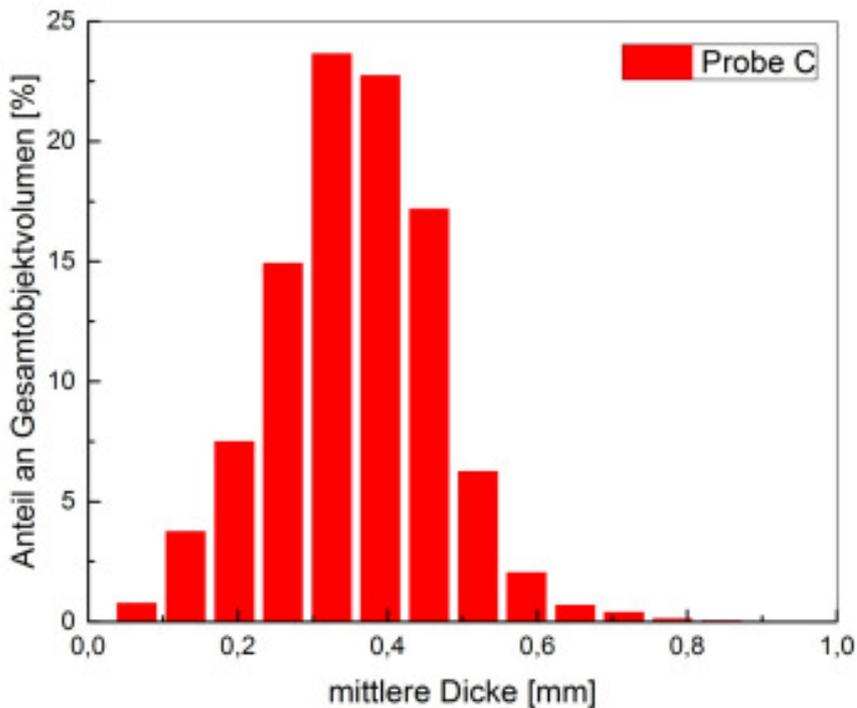
**Abbildung 7: Porenradienverteilung Probe PP2-0,40**



**Abbildung 8: Porenradienverteilung Probe PP4-0,50**

### 3.2.6.4 Stegdicke

Hinsichtlich der Stegdicken ist ebenfalls ein Unterschied festzustellen. Die Stege zwischen den Poren sind beim PP 4-0,50 (Abbildung 9) dicker als beim PP 2-0,40 (Abbildung 10). Dies ist allerdings nicht verwunderlich, da die Dichte des PP 4-0,50 höher ist. Gut zu erkennen ist aber eine gleichmäßige Verteilung der Stegdicken beider Proben.



**Abbildung 9: Stegdickenverteilung Probe PP2-0,40**

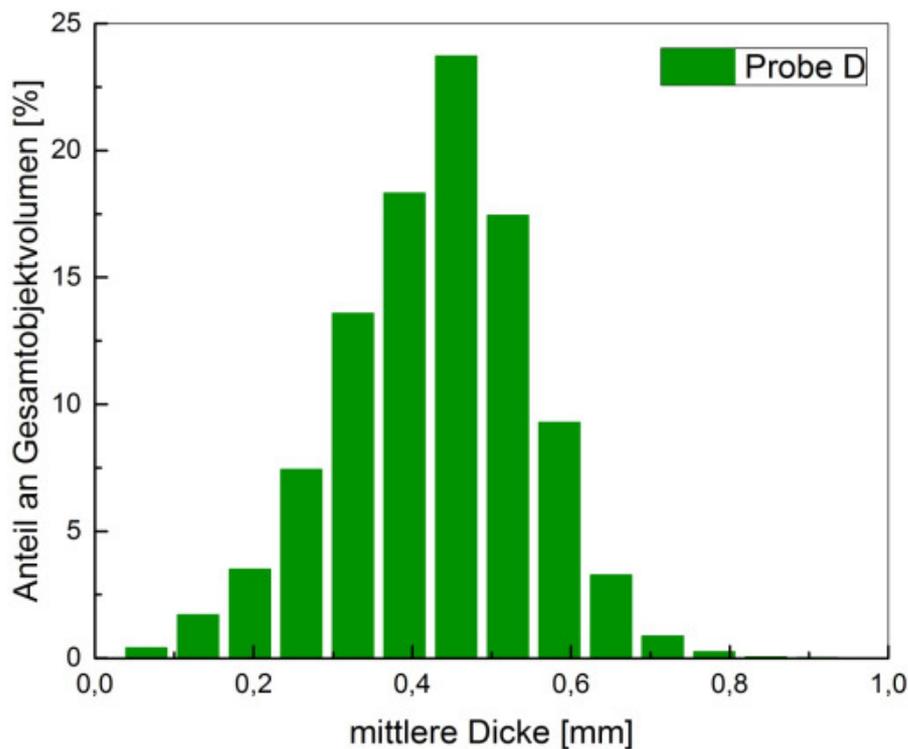


Abbildung 10: Stegdickenverteilung Probe PP4-0,50

### 3.2.7 Mineralogische Phasenzusammensetzung und chemische Analyse

#### Röntgendiffraktometrie (XRD)

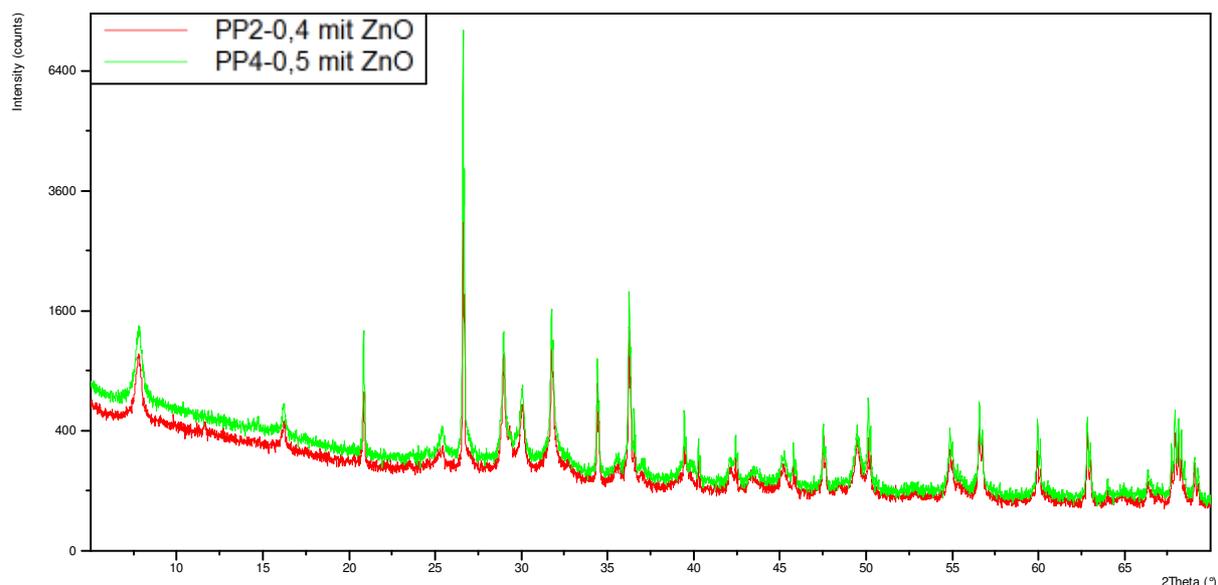
Zur Vorbereitung wurden die Porenbetonproben vorsichtig in einem Achatmörser aufgemahlen. Der Aufmahlprozess wurde so lange durchgeführt bis die Probe durch ein 63 µm-Sieb gestrichen werden konnte. Um die Messungen ausrichten und quantifizieren zu können, wurde jeweils 10 Masseprozent (M.-%) Zinkoxid (ZnO) als interner Standard hinzugegeben.

Die Pulverpräparate wurden mit dem Röntgendiffraktometer Empyrean der Firma PANalytical gemessen. In Tabelle 6 ist die verwendete Messkonfiguration dokumentiert.

Tabelle 6: Messkonfiguration der Röntgendiffraktometrie

Strahlung	Cu K $\alpha$ ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ )
Beschleunigungsspannung [kV]	40
Röhrenstrom [mA]	40
Schrittweite [ $^{\circ}2\theta$ ]	0,013
Messbereich [ $^{\circ}2\theta$ ]	5 - 70
Zählzeit pro Schritt [s]	6,375
Feste primäre Divergenzblende [ $^{\circ}$ ]	0,5
Detektor	PiXcel <sup>1D</sup>

Die Auswertung wurde mit der Software HighScore Plus 4.1 in Kombination mit der ICSD-Datenbank durchgeführt. Für die Quantifizierung der mineralogischen Phasen wurde die Rietveld-Methode verwendet.



**Abbildung 11: Röntgenbeugungsdiagramme der Porenbetone PP 2-0,40 und PP 4-0,50**

In der Rietveld-Auswertung wurden lediglich drei mineralogische Phasen berücksichtigt, um eine möglichst gute Vergleichbarkeit der Proben untereinander zu erreichen. Da das Hauptaugenmerk vor allem auf der Phase 11,3-Å-Tobermorit lag, reichen diese Phasen für eine eindeutige Charakterisierung der Proben aus.

Die Modellierung des Untergrundes wurde manuell nach Sonneveld & Visser angepasst (eine Option in HighScore Plus). Der Präparat-Höhenfehler (specimen displacement) wurde verfeinert. Bezüglich der Kristallstrukturdaten wurden die Gitterkonstanten von Tobermorit und Quarz sowie die Vorzugsorientierung des Tobermorits ermittelt und verfeinert.

Die Qualitätsbewertung des errechneten Profils erfolgte durch eine visuelle Beurteilung des Differenzplots zum gemessenen Diagramm. Dabei wurde eine Profilanpassung mit einer Mindestgüte von  $R_{wp}$  von knapp über 10 % erreicht.

Eine Mindestgüte von  $R_{wp} \geq 10$  % ist sicherlich nicht als besonders gut anzusehen, ist aber zum jetzigen Zeitpunkt für ein Vergleich der Proben untereinander völlig ausreichend.

Die Ergebnisse der Rietveld-Analyse sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

**Tabelle 7: Mineralogische Zusammensetzung der Proben PP 2-0,40 und PP 4-0,50**

Phase	PP 2-0,40	PP 4-0,50
11-ÅTobermorit (ICSD 98-008-7690)	48,0 M.-%	41,2 M.-%
Quarz (ICSD 98-015-6196)	20,9 M.-%	36,4 M.-%
Calcit (ICSD 98-001-6710)	2,3 M.-%	1,2 M.-%
<b>Röntgenamorpher Anteil</b>	<b>28,8 M.-%</b>	<b>21,2 M.-%</b>

Wie der Tabelle 7 zu entnehmen ist, enthält die Probe PP 4-0,50 deutlich mehr Restquarz. Die Ursache liegt in der Rezeptur begründet, da diese gegenüber der PP 2-0,40 Rezeptur deutlich mehr Quarzsand (ca. 40 M.-%) enthält.

Der röntgenamorphe Anteil liegt bei < 30 % und deckt sich mit anderen vorliegenden Phasenuntersuchungen.

## Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die chemischen Untersuchungen (Tabelle 8) und die Bestimmung der Reindichten (Tabelle 9) zeigen keine Auffälligkeiten.

**Tabelle 8: Chemische Zusammensetzung mittels RFA in Massenprozent [M.-%]**

	<b>PP 2-0,40</b>	<b>PP 4-0,50</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	54,24	55,89
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,72	2,29
<b>MgO</b>	0,7	0,5
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,2	0,2
<b>CaO</b>	38,5	37,44
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,26	1,28
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,41	0,41
<b>SO<sub>3</sub></b>	1,7	1,8
<b>Cl</b>	0,07	0,06
<b>CuO</b>	0,01	0,01
<b>ZnO</b>	0,02	0,02
<b>SrO</b>	0,1	0,07
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	0,01	0,01
<b>SnO<sub>2</sub></b>	0,02	0,03
<b>Summe</b>	99,96	100,01

## Reindichte

**Tabelle 9: Reindichten der Porenbetone PP 2-0,40 und PP 4-0,50**

<b>Material</b>	<b>Reindichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>
<b>PP 2-0,4</b>	2,47089
<b>PP 4-0,5</b>	2,47698

### 3.2.8 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Probe PP 2-0,40 wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop XL20 der Firma Phillips untersucht. Für die Untersuchung wurde die Proben zusätzlich mit Gold bedampft. Der Fokus der Untersuchung lag dabei auf der Visualisierung der Tobermoritstruktur.

In Abbildung 12 ist eine rasterelektronische Aufnahme der Probe PP 2-0,40 zu sehen. Klar zu erkennen sind die Tobermoritkristalle, die überwiegend plättchenförmig vorliegen und teilweise eine Kartenhausstruktur aufweisen. Dies entspricht der üblichen und gewünschten Morphologie der Tobermoritkristalle in Porenbetonen.

Da die Leistungsfähigkeit des Rasterelektronenmikroskops schon während der Untersuchungen der Probe PP 2-0,40 stark eingeschränkt war und das Gerät im Laufe des Frühjahrs 2015 komplett ausfiel, konnte die Probe PP 4-0,50 nicht mehr untersucht werden. Erst im Januar 2016 stand dem IWB wieder ein neues REM zur Verfügung.

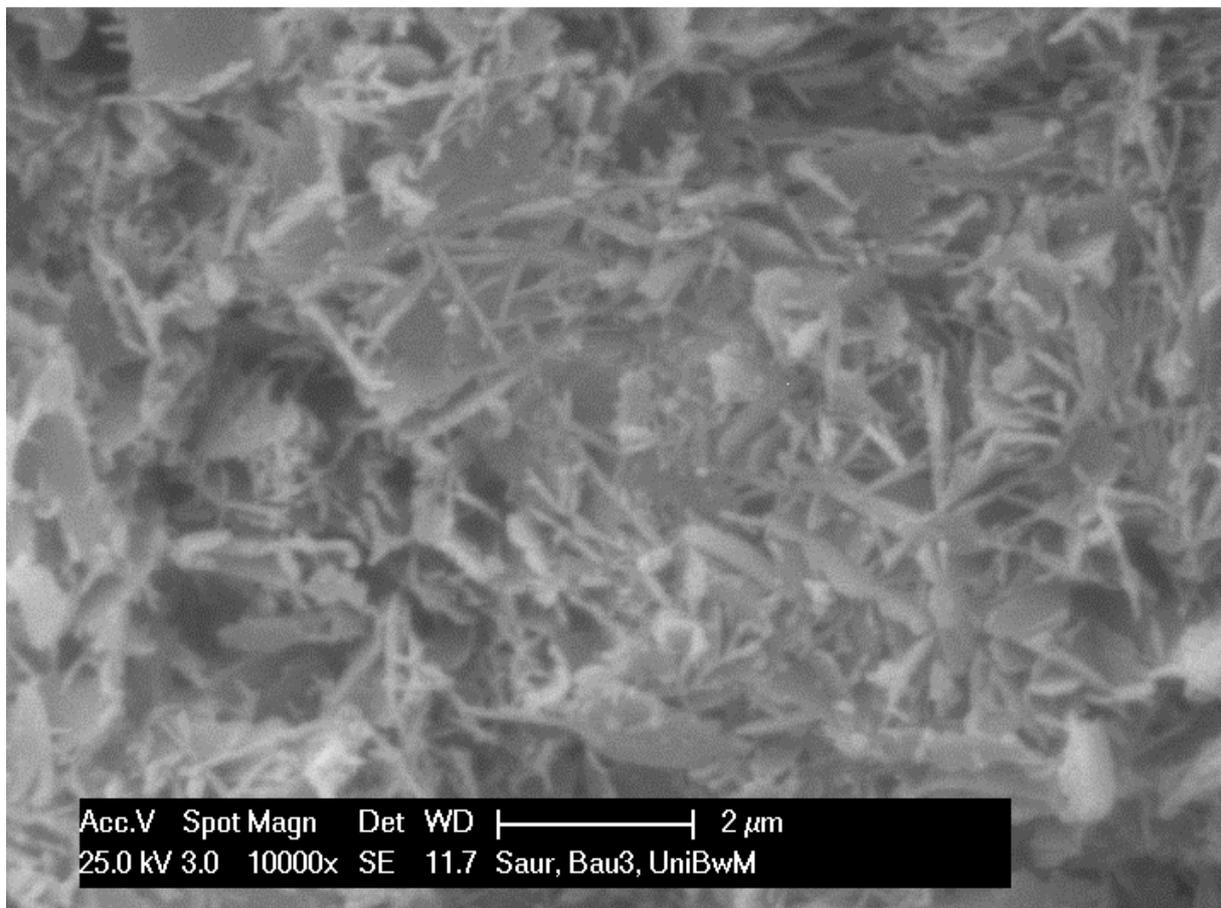


Abbildung 12: Rasterelektronische Aufnahme der Probe PP2-0,40

### 3.3 Charakterisierung der Rohstoffe (AP 2)

Mit diesem Untersuchungsabschnitt wurden die für das Projekt ausgewählten Rohstoffe an der Universität der Bundeswehr, Institut für Werkstoffe des Bauwesens, qualitativ und quantitativ analysiert. Vor der Verwendung der Rohstoffe in den Labormischungen wurden sie einer physikalischen und chemisch-mineralogischen Analyse unterzogen.

#### 3.3.1 Chemische Analyse mittels RFA

Tabelle 10: Chemische Zusammensetzung mittels RFA in Massenprozent [M.-%]

	CEM I 42,5R	CEM I 52,5N	Anhydrit	Feinsand	Staub	Poro C Kalk	CT	AT
SiO <sub>2</sub>	16,87	20,5	1,39	96,04	48,08	1,68	54,04	47,89
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,84	4,26	1,2	1,68	2,95	0,6	21,36	21,12
MgO	1,18	0,96	0,7	0,1	0,4	0,40	2,43	1,95
Na <sub>2</sub> O	0,2	0,2	-	-	0,2	-	0,35	0,74
CaO	50,25	51,89	48,41	0,26	42,27	71,17	4,33	4,31
MnO	543,37 ppm	435,23 ppm	0,01	0,01	0,02	0,03	0,16	0,18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,24	1,31	0,14	0,86	1,78	0,22	9,03	11,45
K <sub>2</sub> O	0,76	0,55	0,21	-	0,36	0,25	4,04	3,43
SO <sub>3</sub>	2,93	2,88	46,7	0,69	3,32	0,31	2,03	1,31
Cl	288,91 ppm	-	0,04	0,13	0,1	-	-	-
CuO	-	-	-	0,01	0,01	-	-	-
PbO	-	-	-	0,01	-	0,01	-	-
ZnO	-	-	0,01	-	0,02	-	0,02	0,05
SrO	0,24	0,14	0,18	-	0,09	-	0,02	0,02
ZrO <sub>2</sub>	853,48 ppm	351,88 ppm	-	0,02	-	-	-	-
SnO <sub>2</sub>	-	-	0,03	0,02	0,04	-	-	-
TiO <sub>2</sub>	0,23	0,18	0,02	0,05	0,12	-	1,04	0,97
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	117,67 ppm	84,95 ppm	-	0,03	0,08	-	0,02	0,03
<b>Summe</b>	<b>79,74</b>	<b>82,87</b>	<b>99,04</b>	<b>99,91</b>	<b>99,84</b>	<b>74,67</b>	<b>98,87</b>	<b>93,45</b>

**Wasser:** Für die Versuche im Labor wurde demineralisiertes Wasser verwendet. Die chemische Analyse des demineralisierten Wassers zeigte keinerlei Besonderheiten oder Auffälligkeiten.

#### 3.3.2 Mineralogische Phasenanalyse mittels XRD

- **Anhydrit:**  
94,9 M.-% Anhydrit, Gips: 3,8 M.-%, röntgenamorpher Anteil: 1,3 M.-%
- **Sand:**  
98,7 M.-% Quarz, 1,3 M.-% röntgenamorph

- **Poros C. Kalk:**  
70,4 M.-% CaO, 6,8 M.-%Ca(OH)<sub>2</sub>, 4,5 M.-% Calcit und 18,3 M.-% röntgenamorph

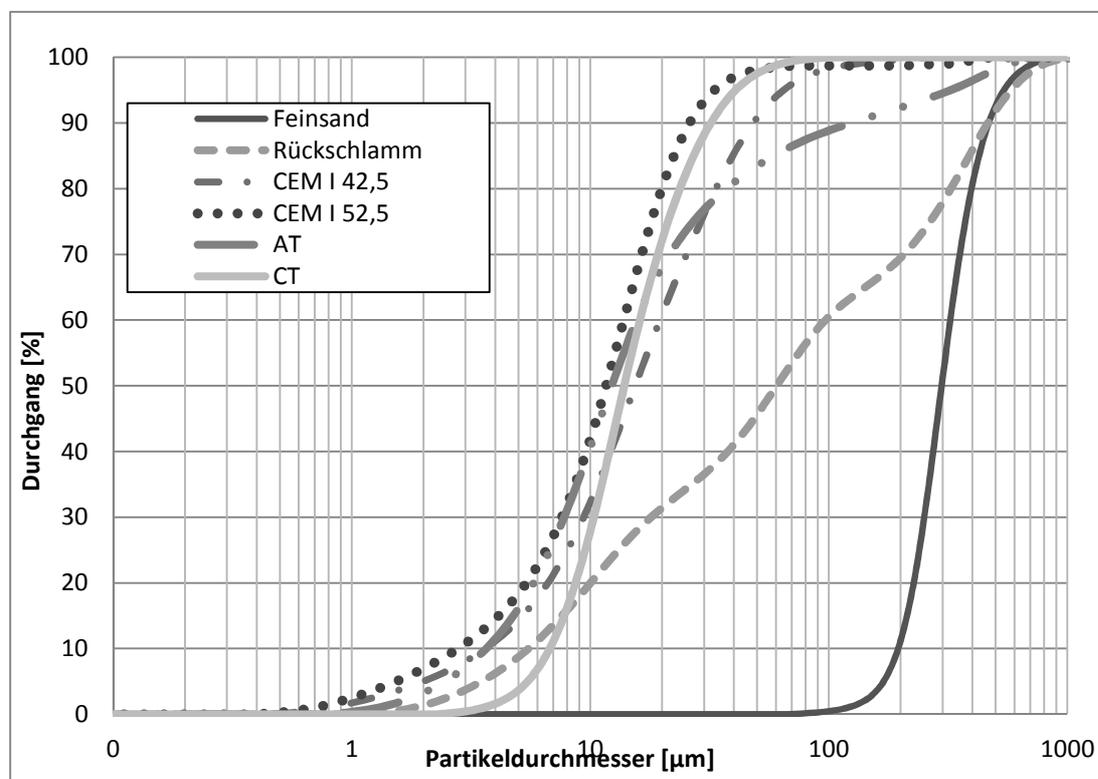
**Tabelle 11: Mineralogische Phasenzusammensetzung der Tone CT und AT:**

Mineralogische Zusammensetzung [M.-%]	CT	AT
Quarz	20,0	12,7
Glimmer (Muskovit)	4,0	
Tonminerale (Kaolinit, Illit, Chlorit)	5,0	
Feldspäte	5,0	7,3
Carbonate (Calcit)	0,4	
Eisenoxide (Hämatit, Magnetit)	1,1	0,7
Pyrit	1,0	
Epidot		1,3
Mullit		1,5
Spinelle, Hercynit		6,0
Titanoxide (Ilmenit, Rutil)		0,9
Amorpher Anteil	64,6	69,7

Sowohl die chemische als auch die mineralogische Zusammensetzung liegen im typischen Bereich für die jeweiligen Tone.

### 3.3.3 Korngrößenverteilung mittels Lasergranulometer

Die Messungen erfolgten mit einem Lasergranulometer Horiba LA-950 nach einer vorangegangenen ein minütigen Dispersion der Partikel in Isopropanol mit Hilfe von Ultraschall.



**Abbildung 13: Korngrößenverteilung der Rohstoffe mittels Lasergranulometer**

### 3.3.4 BET-Oberfläche

Die Messung erfolgt gemäß DIN ISO 9277 (BET-Methode) mit dem SA-9601 MP (Horiba Instruments Inc.).

**Tabelle 12: Ergebnisse der BET-Oberflächen-Untersuchung der Rohstoffe (Mittelwert aus drei Messungen)**

<b>Material</b>	<b>BET-Oberfläche [m<sup>2</sup>/g]</b>
<b>CEM I 52,5 N</b>	1,339
<b>CEM I 42,5 R</b>	1,401
<b>Feinsand</b>	0,080
<b>Anhydrit</b>	0,682
<b>Poros C Kalk</b>	2,626
<b>Rückschlamm</b>	11,209
<b>CT</b>	6,69
<b>AT</b>	1,72

## 3.5 Entwicklung einer Porenbetonrezeptur mit den gebrannten Tonen (AP 3)

### 3.5.1 Übertragung der industriellen Rezeptur auf den Labormaßstab

Zunächst sollte mit den ausgewählten und in Arbeitspaket 2 untersuchten Rohstoffen eine Referenzprobe mit der in der Industrie verwendeten Rezeptur für den PP 2-0,40 im Labor hergestellt werden.

Um dies möglichst unter produktionsnahen Bedingungen zu realisieren, wurde erst einmal Rückschlamm im Labor hergestellt. Bei dem Rückschlamm handelt es sich um Produktionsreste, die beim Zurechtschneiden der Gießblöcke zu den jeweiligen Steinformaten vor dem Autoklavieren anfallen. Dieser Rückschlamm wird gesammelt mit Wasser auf ein Litergewicht von ca. 1,43 kg/l verdünnt und der Rezeptur wieder zugeführt.

Wie in der Produktion hat sich gezeigt, dass die Mischreihenfolge bestimmter Rohstoffe berücksichtigt werden muss. So können der fein aufgemahlene Sand mit dem Staub und dem Wasser zunächst gut homogenisiert werden. Danach wird der Kalk, der Zement und das Anhydrit schrittweise der Suspension zugefügt. Abschließend wird die mit Wasser angemischte Aluminiumpulversuspension der Porenbetonslurry zugegeben und alles kräftig gemischt.

Der Gehalt des Aluminiumpulvers der Industrierezeptur zeigte sich für die Laborversuche als zu hoch. Die Probekörper waren mit Aluminium überdosiert und fielen nach dem Treibvorgang wieder in sich zusammen. Der Aluminium-Gehalt in der Laborrezeptur musste auf 83,3 % der industriellen Rezeptur angepasst werden, um einen stabilen Treibvorgang mit einer homogenen Porenverteilung zu garantieren.

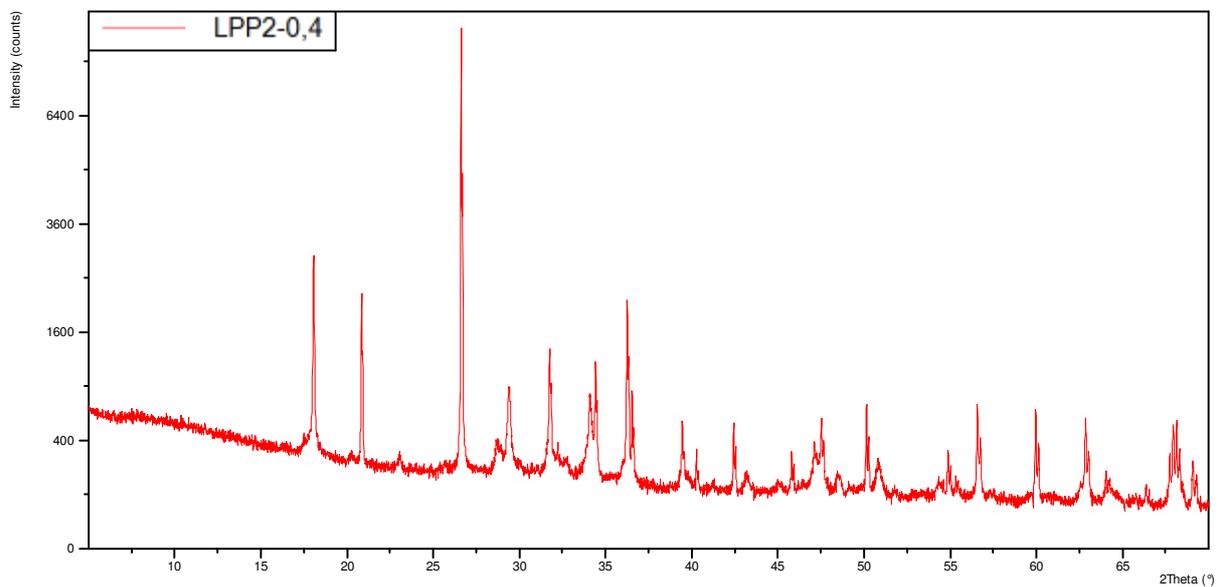
Um Abgießtemperaturen von etwa 40 °Celsius zu gewährleisten, musste die Temperatur des Zugabewassers auf 30 °C eingestellt werden.

Als großes Problem zeigte sich die Autoklavierung im Labor. Nach einer Härtezeit von 8 Stunden (inkl. zwei Stunden Aufheizphase) zeigten die labortechnischen hergestellten Probekörper eine deutlich zu geringe Festigkeit. Darüber hinaus kann der Abbildung 12 entnommen werden, dass in der Röntgenbeugung nahezu kein Tobermorit nachgewiesen werden konnte. So ist der intensivste Tobermoritreflex bei  $7,86^\circ 2^\circ\Theta$  so gut wie nicht vorhanden.

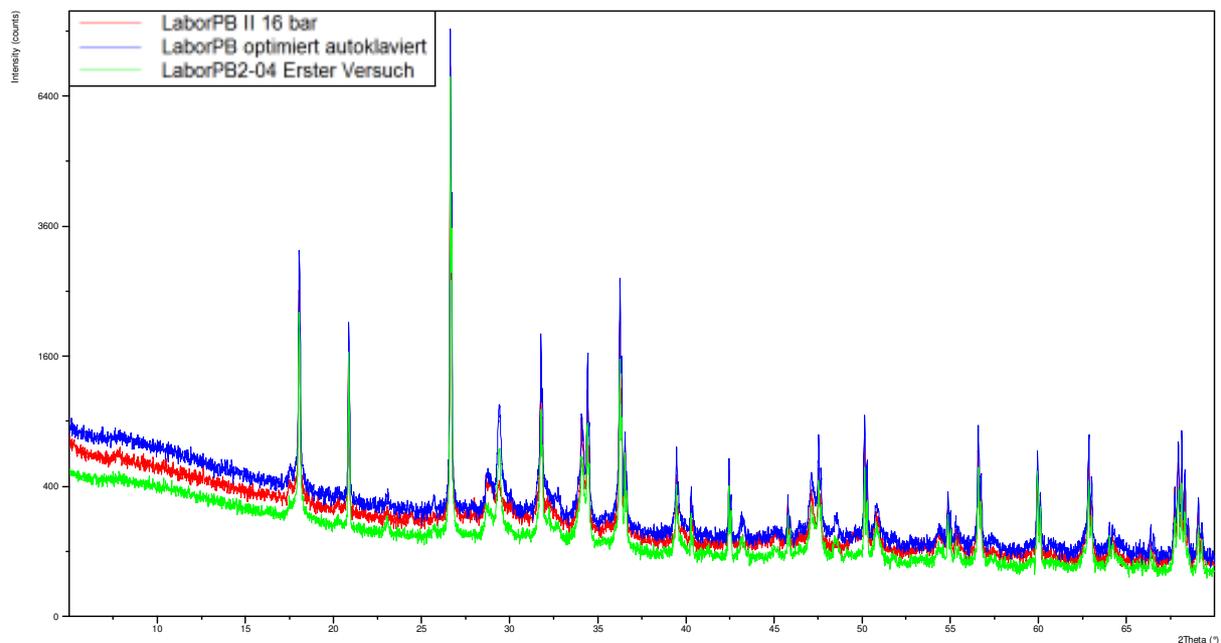
Der Grund liegt vermutlich in der Art und Weise, wie die gesättigte Wasserdampfatosphäre im Laborautoklaven erreicht werden soll. Während im Industriebetrieb der Dampf mit Hilfe eines separaten Dampferzeugers generiert wird, soll dieser im Labor durch in den Autoklaven eingebrachtes Wasser erzeugt werden. Durch Temperaturerhöhung soll das flüssige Wasser im Autoklaven verdampfen und eine Wasserdampfatosphäre mit dem jeweiligen Druck und Temperatur aufbauen. Ob es sich bei diesem Wasserdampf aber um eine gesättigte Wasserdampfatosphäre handelt, welche für die Dampfhärtung von Porenbeton erforderlich ist, ist fraglich und mit der vorhandenen Apparatur nicht zu prüfen.

Um dieses Problem zu lösen, wurden umfangreiche Versuche mit dem Laborautoklaven unternommen. So wurde die Härtezeit verlängert, der Härteindruck auf 16 bar erhöht und der Autoklav vor dem Aufheizen mittels Pumpe entlüftet.

Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen sind in den Abbildungen 14 und 15 zusammengefasst. Bei allen Proben ist kein kristalliner Tobermorit nachweisbar.



**Abbildung 14: Diffraktogramm der Probe LPP2-0,40**



**Abbildung 15: Röntgenbeugungsdiagramme unterschiedlich autoklavierter Porenbetone im Labor**

Ferner ist der Röntgenbeugung zu entnehmen, dass sich neben dem Quarz noch große Mengen an Portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) in den Laborproben befinden.

Auch die erhöhten Reindichten (LPP2-0,40:  $2,49521 \text{ g/cm}^3$ , PP2-0,40:  $2,47089 \text{ g/cm}^3$ ) sprechen dafür, dass noch viel Restquarz vorhanden ist. Die Trockenrohddichte war ebenfalls deutlich höher als die des industriell gefertigten Produktes.

Nach den zahlreichen, erfolglosen Versuchen der Laborhärtung wurde schließlich beschlossen, die Rezepturentwicklung nur hinsichtlich Treibeigenschaften und rheologischen Untersuchungen im Labor des Instituts für Werkstoffe des Bauwesens in München fortzuführen.

Die so entwickelten Rezepturen sollen dann im Porenbetonwerk nachgestellt und in den Industrieautoklaven gehärtet werden. Da im Werk aber keine kleinen Stahlformen zur Verfügung standen und in der verbleibenden Restlaufzeit des Projektes nicht mehr gebaut werden konnten, wurde auf das Aufblähen mittels Aluminium verzichtet. Hauptaugenmerk sollte auf die Phasenausbildung bei Anwesenheit der Tone und bei gleichzeitigem Verzicht der Sulfatträger sowie Reduzierung des Zementes gelegt werden.

Für die mineralogischen Phasenuntersuchungen wurden die Proben zurück an das Institut für Werkstoffe des Bauwesens nach München geschickt und dort analysiert.

### 3.5.2 Treibversuche

Um eine Aussage über den Einfluss der beiden Tone AT und CT auf das Treibverhalten zu erlangen, wurden unterschiedliche Rezepturen hinsichtlich Treibhöhe und Treibgeschwindigkeit mit der Referenzmischung im Labor verglichen. Wie in Kapitel 3.5.1 beschrieben, wurde die Mischungen angesetzt und zum Treiben in eine  $100 \times 100 \times 100 \text{ mm}^3$  Stahlform gegeben. Dabei wurde die Stahlform bis zur Hälfte gefüllt. Die Rezepturen waren so eingestellt, dass innerhalb von 30 Minuten die endgültige Treibhöhe erreicht wurde.

Zunächst wurde der Sulfatträger schrittweise reduziert und durch die Tone AT bzw. CT ersetzt. Nachdem sich auch bei vollständigem Ersatz des Sulfatträgers durch die Tone keine

Änderungen bezüglich Treibgeschwindigkeit und Treibhöhe zeigte, wurde mit der Reduzierung des Zementes begonnen. Gleichzeitig mit der Reduzierung wurde der Anteil an Ton in der Rezeptur erhöht. Dies konnte bis zu einem Anteil von 20 M.-% problemlos durchgeführt werden

Als einzigen Unterschied konnte beobachtet werden, dass die Ausschalfähigkeit mit steigender Reduzierung des Zementanteils immer später erreicht wurde.

Nach den Versuchen wurde folgende Versuchsrezeptur festgelegt:

1. Kompletter Ersatz des Sulfatträgers durch die Tone
2. Ersatz des Sulfatträgers und zusätzlich Substitution von 20 M.-% des Zementes durch die Tone AT und CT.

Eine Übersicht der Versuchsrezepturen zeigt Tabelle 13.

**Tabelle 13: Übersicht der ersten zu untersuchenden Rezepturen/Proben ausgehend von der Rezeptur PP2-0,40**

<b>Probenbezeichnung</b>	<b>1.3</b>	<b>1.4</b>	<b>1.5</b>	<b>1.6</b>	<b>1.7</b>
<b>Sulfatträgeranteil [%]</b>	100	0	0	0	0
<b>Zementanteil [%]</b>	100	100	80	100	80
<b>Substitutionsmaterial</b>	-	AT	AT	CT	CT

### 3.5.3 Rheologische Untersuchungen

Mit dem Rotationsviskosimeter Viskomat NT der Firma Schleibinger sowie der Firma Teubert und Greim GmbH wurden die Rezepturen aus Tabelle 13 auf ihre rheologischen Eigenschaften hin untersucht. Mit den aufgezeichneten Daten (Drehmoment und Geschwindigkeit) zu unterschiedlichen Zeitintervallen können Aussagen zu den Parametern Plastische Viskosität sowie Fließgrenze getroffen werden.

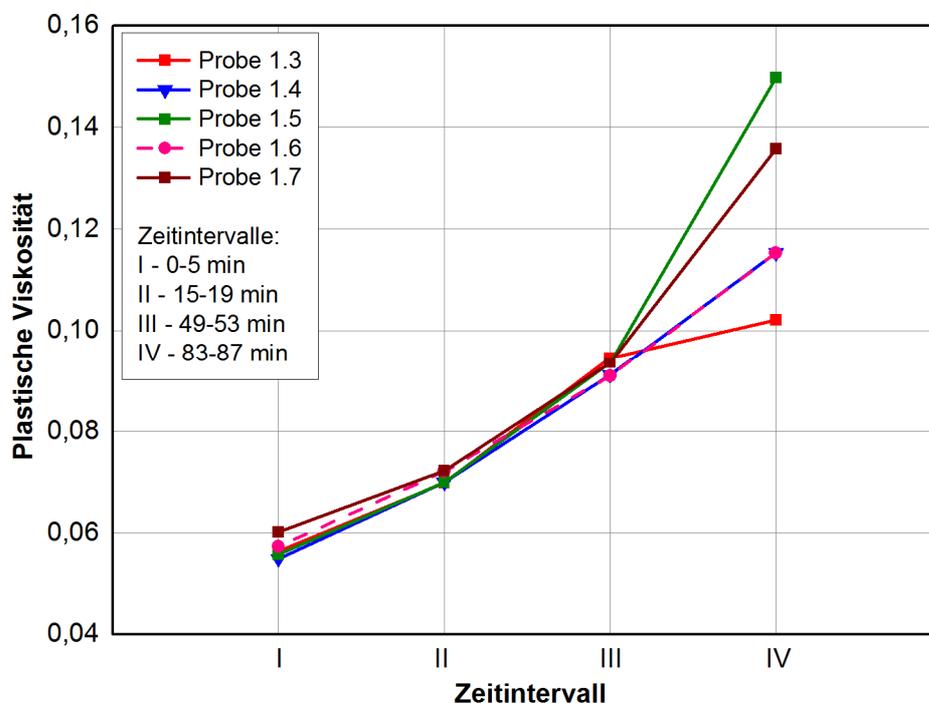
Im Vergleich zu der Referenzrezeptur zeigt sich, wie sich die rheologischen Eigenschaften der Porenbetonslurry durch den Einsatz der gebrannten Tone verändert. Diese Eigenschaften sind für das Treibverhalten und die Stabilität der getriebenen Porenbetonröhrlinge bedeutend. Zunächst muss die Slurry die Wasserstoffentwicklung zulassen und darüber hinaus in der Lage sein, die so gebildeten Poren in der Matrix zu erhalten. Dafür darf die Suspension weder zu niedrig viskos noch zu hoch viskos sein.

Für die Untersuchungen wurden für die Proben in vier unterschiedlichen Zeitintervallen Drehmoment-Geschwindigkeits-Diagramme erstellt. Mittels mathematischer Auswertung konnten so die Steigung und der y-Achsenabschnitt der ermittelten Geraden bestimmt werden. Diese zwei Parameter sind ein Maß für mit den rheologischen Größen Viskosität (Steigung) und Fließgrenze (y-Achsenabschnitt). So können Aussagen über Veränderungen in der Viskosität sowie der Fließgrenze zwischen den unterschiedlichen Mischungen getroffen werden.

Das erste Zeitintervall (0 bis 5 Minuten) zeigt die rheologischen Eigenschaften der Proben direkt nach dem Anrühren. Das zweite Intervall (15-19 Minuten) zeigt die rheologischen Eigenschaften während des Treibvorgangs. Die Intervalle III (49-53 Minuten) und IV (83-87

Minuten) hingegen zeigen die rheologischen Eigenschaften nach dem Treibvorgang und sind ein Indiz dafür wie stabil die gebildeten Poren in der Probe gehalten werden.

Wie man Abbildung 16 entnehmen kann, liegen die Viskositätswerte der fünf Proben in Zeitintervall I alle in einem ähnlichen Bereich. Auch während der Zeitintervalle II und III ist dies noch der Fall. Lediglich ab Zeitintervall IV unterscheiden sich die Proben in ihrer Viskosität. Die Referenzprobe 1.3 weist dabei den geringsten Wert auf, die zwei Proben 1.4 und 1.6 besitzen einen etwas höheren Wert. Die zwei Proben mit zusätzlicher Zementsubstitution weisen die höchsten Viskositätswerte auf. Dies bestätigt die Beobachtungen der Treibversuche aus Kapitel 3.5.1. Der Einsatz der gebrannten Tone verändert die rheologischen Eigenschaften der Porenbetonslurry während der ersten 53 Minuten nicht und hat deswegen auch keinen Einfluss auf das Treibverhalten oder die Treibgeschwindigkeit. Erst einige Zeit nach dem Abschluss des Treibvorgangs zeigt sich ein Einfluss der gebrannten Tone auf die Viskosität, die jedoch zu diesem Zeitpunkt keinen Einfluss mehr auf das Treiben hat. Eine höhere Viskosität zu diesem späten Zeitpunkt fördert sogar die Stabilität des Porenbetongrünlings.



**Abbildung 16: Viskositätsentwicklung der Proben 1.3 bis 1.7**

Nach Abbildung 17 besitzen alle Mischungen mit gebranntem Ton zu jedem Zeitpunkt eine höhere Fließgrenze als die Referenzmischung. Die Fließgrenze ist die Spannung, die aufgebracht werden muss, um ein System zum Fließen zu bringen. Eine höhere Fließgrenze sagt aus, dass das zu untersuchende Material eine höhere Kraft erfahren muss, um den plastischen Zustand zu verlassen. Eine Interpretation der Kurven aus Abbildung 17 ergibt einen positiven Einfluss der gebrannten Tone auf die ausgebildete Porenstruktur während des Treibvorgangs der Porenbetonslurry.

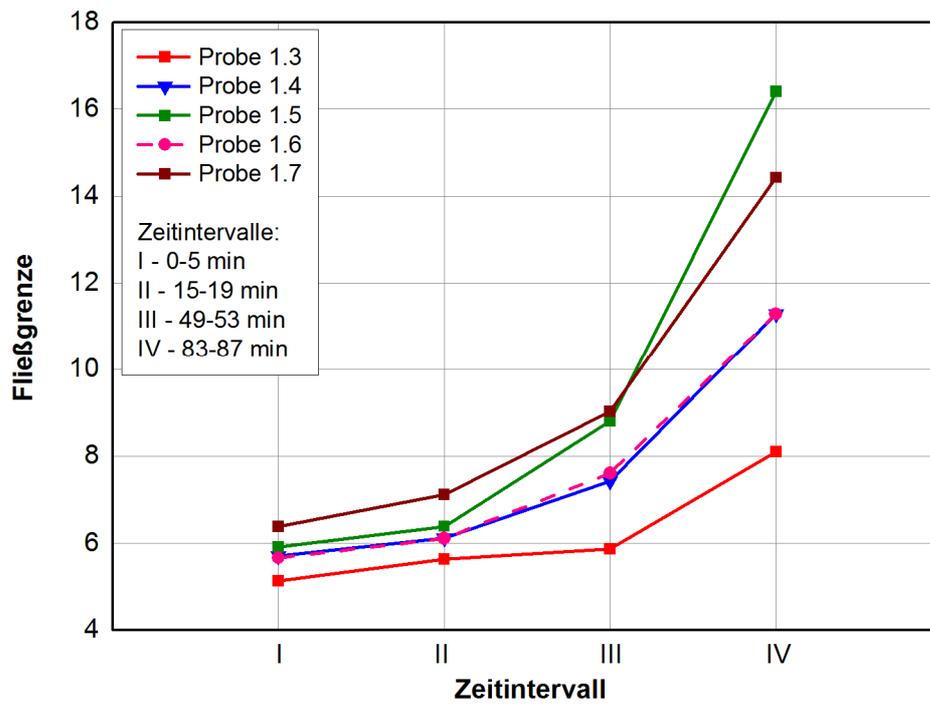


Abbildung 17: Entwicklung der Fließgrenze bei den Proben 1.3-1.7

### 3.6 Herstellung und Untersuchung autoklavierter Proben mit gebranntem Ton (AP 4)

#### 3.6.1 Röntgenographische Analyse

Die aus den Laborversuchen resultierenden Rezepturen für den PP 2-0,40 wurden im Werk reproduziert und im Industrieautoklaven gehärtet. Dabei wurden Proben mit einem Volumen von je einem Liter hergestellt. Die autoklavierten Proben wurden an das Institut für Werkstoffe des Bauwesens geschickt und dort mittels Röntgendiffraktometrie auf ihre Phasenzusammensetzung hin untersucht. Dafür wurden die Proben wie in Kapitel 3.2.7 beschrieben präpariert. Durch Hinzugabe von 10 M.-% Zinkoxid konnten die Röntgenbeugungsdaten mittels Rietveld-Analyse quantitativ ausgewertet werden. Die Ergebnisse dieser Auswertung befindet sich in Tabelle 14. Die Röntgenbeugungsdiagramme werden in Abbildung 18 zusammengefasst.

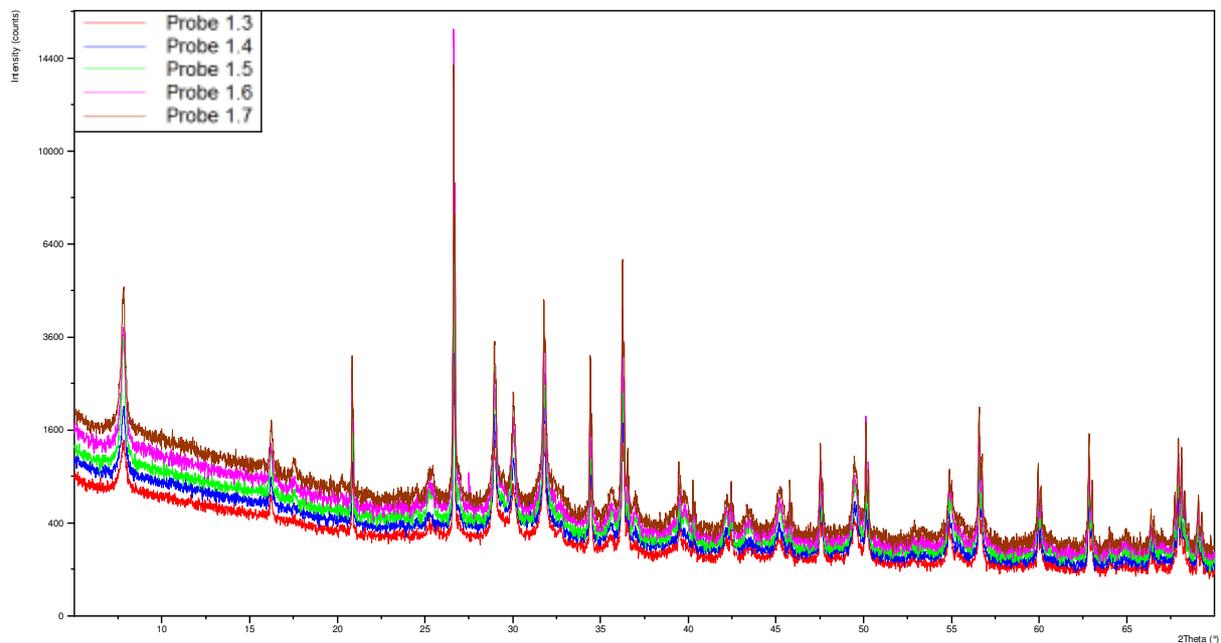


Abbildung 18: Röntgenbeugungsdiagramme der Proben 1.3 bis 1.7 PP 2-0,40

Tabelle 14: Quantitative Auswertung der mineralogischen Zusammensetzung der mit AT und CT modifizierten Proben PP2-0,40 mittels Röntgendiffraktometrie mit der Rietveld-Methode

Mineralogische Phase	Referenz PP2-0,40 (Probe 1.3)	Ersatz des Sulfatträgers durch AT (Probe 1.4)	Ersatz des Sulfatträgers + 20 % Zement durch AT (Probe 1.5)	Ersatz des Sulfatträgers durch CT (Probe 1.6)	Ersatz des Sulfatträgers + 20 % Zement durch CT (Probe 1.7)
Tobermorit	39,8	39,2	52,8	33,2	37,5
Quarz	22,0	20,8	21,8	22,0	22,6
Calcit	1,5	1,3	1,1	0,7	0,9
Röntgenamorpher Anteil	36,7	38,7	24,3	44,2	39,1

Nach Tabelle 14 ändert sich die Phasenzusammensetzung infolge des Ersetzens des Sulfatträgers durch den gebrannten Ton AT nicht. Die zusätzliche Zementsubstitution dagegen erhöht sogar den Tobermoritgehalt und führt zu einer Reduzierung des röntgenamorphen Anteils. Dies ist insofern plausibel, da Deckers [10] darüber berichtet, dass ein erhöhter Aluminiumgehalt während der hydrothermalen Härtung sich positiv auf die Phasenausbildung des Tobermorits auswirkt.

Dagegen führt die Zugabe des CT Tones tendenziell zu einem Rückgang des Tobermoritgehalts und einer Zunahme des röntgenamorphen Anteils. Auch dieser Verlauf ist plausibel. So berichtet Eden im Forschungsbericht Nr. 105 der Forschungsvereinigung Kalksand eV [31] darüber, dass sich bereits geringe Mengen an Muscovit negativ auf die Druckfestigkeit von hydrothermal gehärteten Kalksandsteinen auswirkt. Hier ist zu vermuten, dass die Phasenausbildung des Tobermorits nicht in einer optimalen Kartenhausstruktur stattfindet und sich dadurch geringere Festigkeiten im Endprodukt zeigen. Auch wenn es sich hier um Versuche aus dem Kalksandsteinbereich handelt, sind die Ergebnisse sicherlich auf den Porenbetonbereich übertragbar.

Im nächsten Schritt sollte überprüft werden, inwiefern die aus Tabelle 15 genannten Rezepturanpassung auch auf die kalkreiche Rezeptur des PP 4-0,50 übertragbar ist. Darüber hinaus sollten die Ergebnisse der PP 2-0,40 Rezepturreihe auf Reproduzierbarkeit überprüft werden.

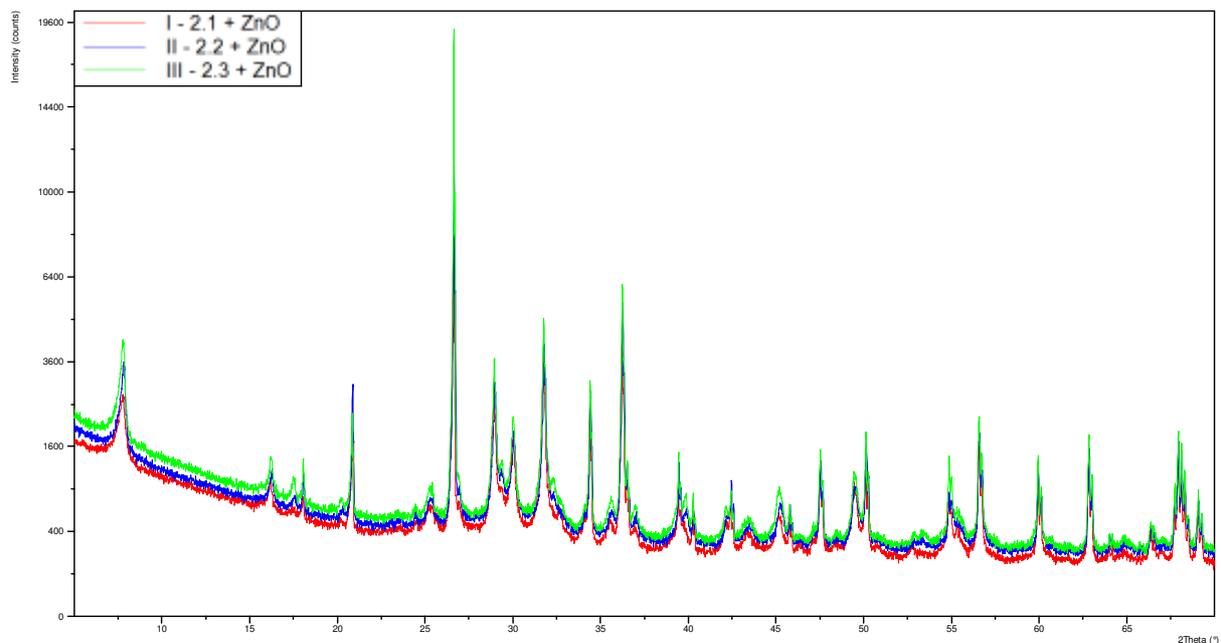
Eine Rezepturübersicht stellt Tabelle 15 dar. Um für die Sulfatauslaugung genügend Probematerial zu erhalten, wurde der Rezepturansatz gegenüber Kapitel 3.6.1 verdoppelt.

Gehärtet wurden die Proben im Industrieautoklaven.

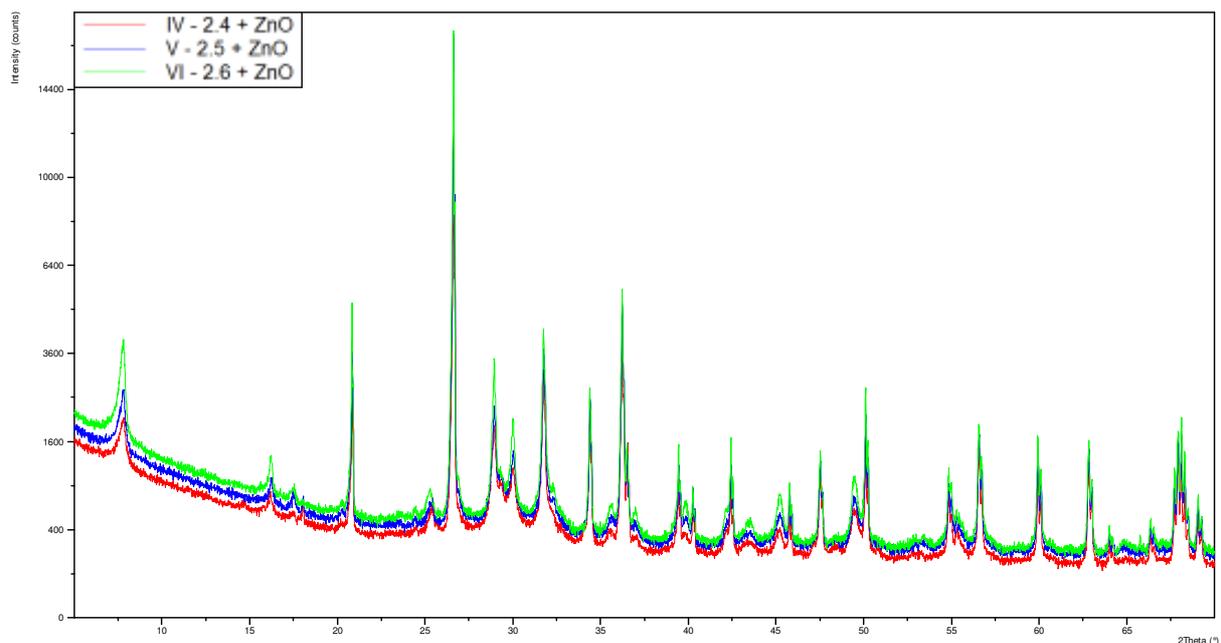
**Tabelle 15: Probenübersicht der zweiten Charge autoklavierter Proben**

<b>Probenbezeichnung</b>	<b>2.1</b>	<b>2.2</b>	<b>2.3</b>	<b>2.4</b>	<b>2.5</b>	<b>2.6</b>
<b>Rezeptur</b>	PP2-0,40	PP2-0,40	PP2-0,40	PP4-0,50	PP4-0,50	PP4-0,50
<b>Sulfatträgeranteil [%]</b>	100	0	0	100	0	0
<b>Zementanteil [%]</b>	100	80	80	100	80	80
<b>Substitutionsmaterial</b>	-	AT	CT	-	AT	CT

In beiden Versuchsreihen ist nach den Röntgenbeugungsdiagrammen Abbildung 19 und 20 ein signifikanter Anteil an kristallinem Tobermorit vorhanden. Wie bei den Proben aus der ersten Versuchsreihe wurden auch diese Proben zur Quantifizierung des Phasenbestands mittels der Rietveld-Methode analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 zusammengefasst.



**Abbildung 19: Röntgenbeugungsdiagramme der mit AT und CT modifizierten Proben PP2-0,40**



**Abbildung 20: Röntgenbeugungsdiagramme der mit AT und CT modifizierten Proben PP4-0,50**

Entgegen den vorherigen Ergebnissen ist in Tabelle 16 auffällig, dass der röntgenamorphe Anteil aller Proben deutlich höher liegt wie aus den vorangegangenen Untersuchungen. Dies betrifft sowohl die Phasenuntersuchungen an der ersten Versuchsrezepturen Tabelle 14, als auch aus den Ergebnissen zur Dokumentation des Ist-Zustandes Tabelle 7, Kapitel 3.2.7.

Der Grund hierfür ist unklar. Eine Möglichkeit könnte darin bestehen, dass das fehlende Porengefüge (die Proben wurden nicht mit Aluminium getrieben) das Eindringen des Wasserdampfes verhindert hat und die Tobermoritphase sich nicht so ausbilden konnte wie in einem offenporigen System.

Dies könnte durch Großversuche im Industriemaßstab in einem Nachfolgeprojekt geklärt werden.

**Tabelle 16: Quantitative Auswertung der mineralogischen Zusammensetzung der mit AT und CT modifizierten Proben PP2-0,40 und PP4-0,50 nach Verdopplung der Rezeptur mittels Röntgenbeugung mit der Rietveld-Methode**

Mineralogische Phase	Referenz PP2-0,40 (Probe 2.1)	Ersatz Sulfatträger + 20 % Zement durch AT (Probe 2.2)	Ersatz Sulfatträger + 20 % Zement durch CT (Probe 2.3)	Referenz PP4-0,50 (Probe 2.4)	Ersatz des Sulfatträger + 20 % Zement durch AT (Probe 2.5)	Ersatz des Sulfatträger + 20 % Zement durch CT (Probe 2.6)
<b>Tobermorit</b>	31,0	27,2	28,6	21,0	20,9	28,9
<b>Quarz</b>	18,8	22,5	24,5	29,5	35,2	33,7
<b>Calcit</b>	0,7	1,3	1,2	1,0	0,9	0,6
<b>Röntgen-amorpher Anteil</b>	49,5	48,9	45,7	48,5	43,0	36,8

### 3.6.2 Thermogravimetrische Analyse

Mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse sollte versucht werden, den hohen röntgenamorphen Anteil der Proben 1.3 bis 1.7 besser zu charakterisieren. Mit dieser Methode sollte die nicht-kristallinen C-S-H-Phasen, amorphes Calciumcarbonat oder Portlandit besser identifiziert werden. Auszuwerten war an den thermogravimetrischen Analysen nur der Gehalt an Calcit (Calciumcarbonat) (Tabelle 17). Hinsichtlich der anderen amorphen Verbindungen kann lediglich festgestellt werden, dass diese bei allen Proben in der ähnlichen Größenordnung liegen wie sie aus der Röntgenbeugung ermittelt wurden. Festzustehen scheint, dass im röntgenamorphen Anteil kein amorpher Calcit enthalten ist.

**Tabelle 17: Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse**

Probe	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7
<b>CaCO<sub>3</sub> [M.-%]</b>	1,32	1,98	1,18	1,09	0,91

### 3.6.3 Rasterelektronische Aufnahmen

Die Labormischungen Proben 1.3 bis 1.7, die industriell gehärtet wurden, wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop EVO LS15 der Firma Zeiss untersucht. Für die Untersuchungen wurden die Proben mit Gold bedampft.

In den rasterelektronischen Aufnahmen der Abbildungen 21 bis 24 ist die Standardrezeptur des PP 2-0,40 darstellt. Deutlich zu erkennen ist die Kartenhausstruktur der Torbermoritkristalle, die für die mechanischen Eigenschaften mit gleichzeitig geringem Schwindverhalten verantwortlich sind.

Bei den weiteren rasterelektronischen Untersuchungen der Laborproben mit den beiden Tonen, ging es im Wesentlichen um die Frage, ob die Tone einen Einfluss auf die Morphologie des Tobermorits während der hydrothermalen Härtung haben. Anhand der Abbildung 24, 25 und 26 kann diese Frage klar mit ja beantwortet werden.

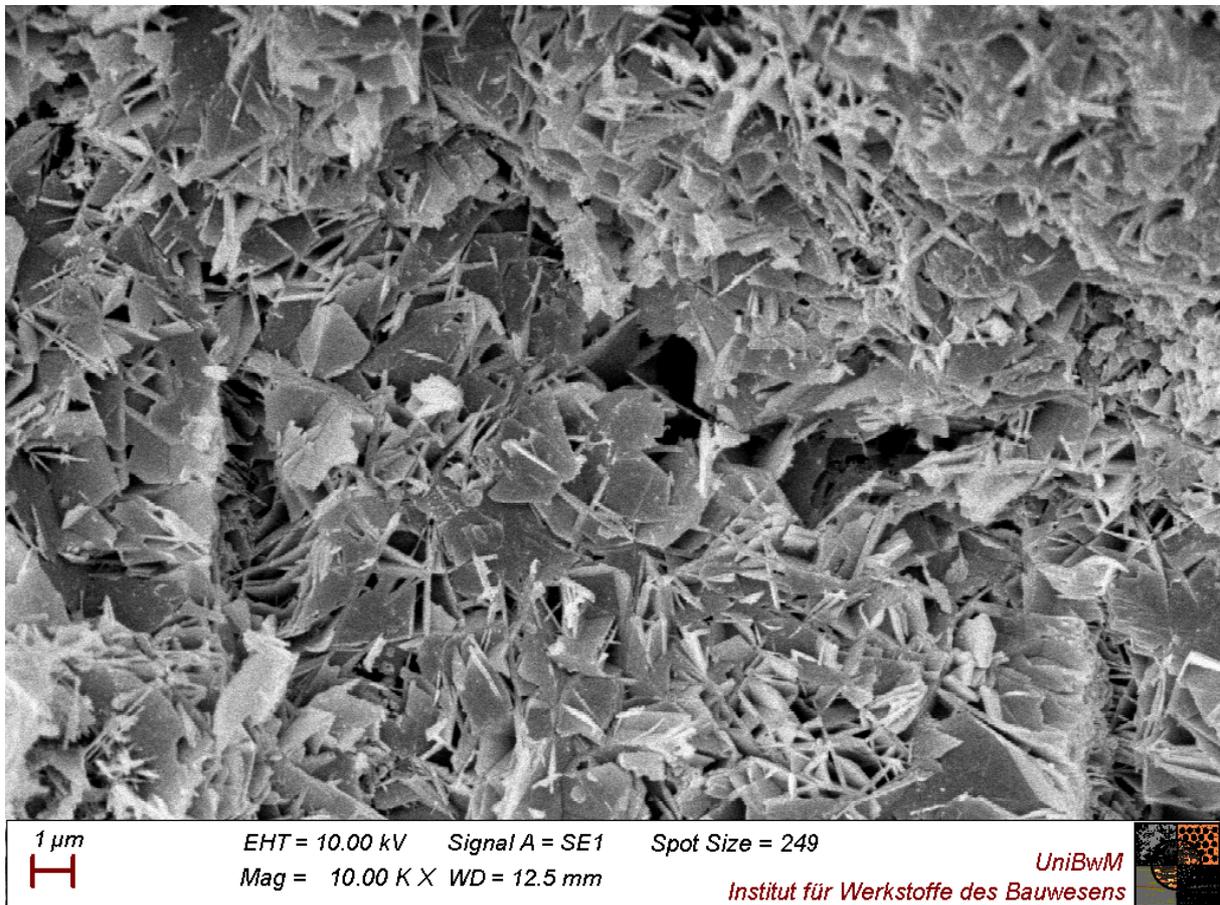
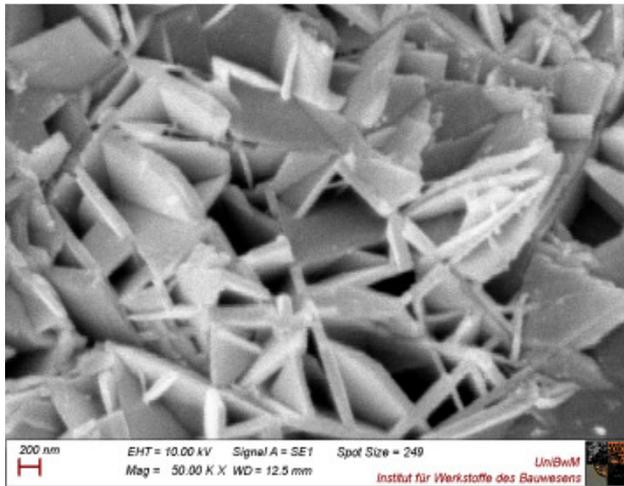
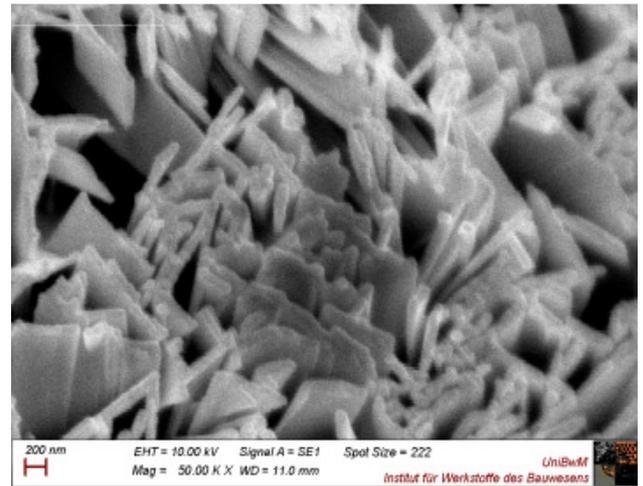


Abbildung 21: Rasterelektronische Aufnahme der Referenzprobe (Probe 1.3)

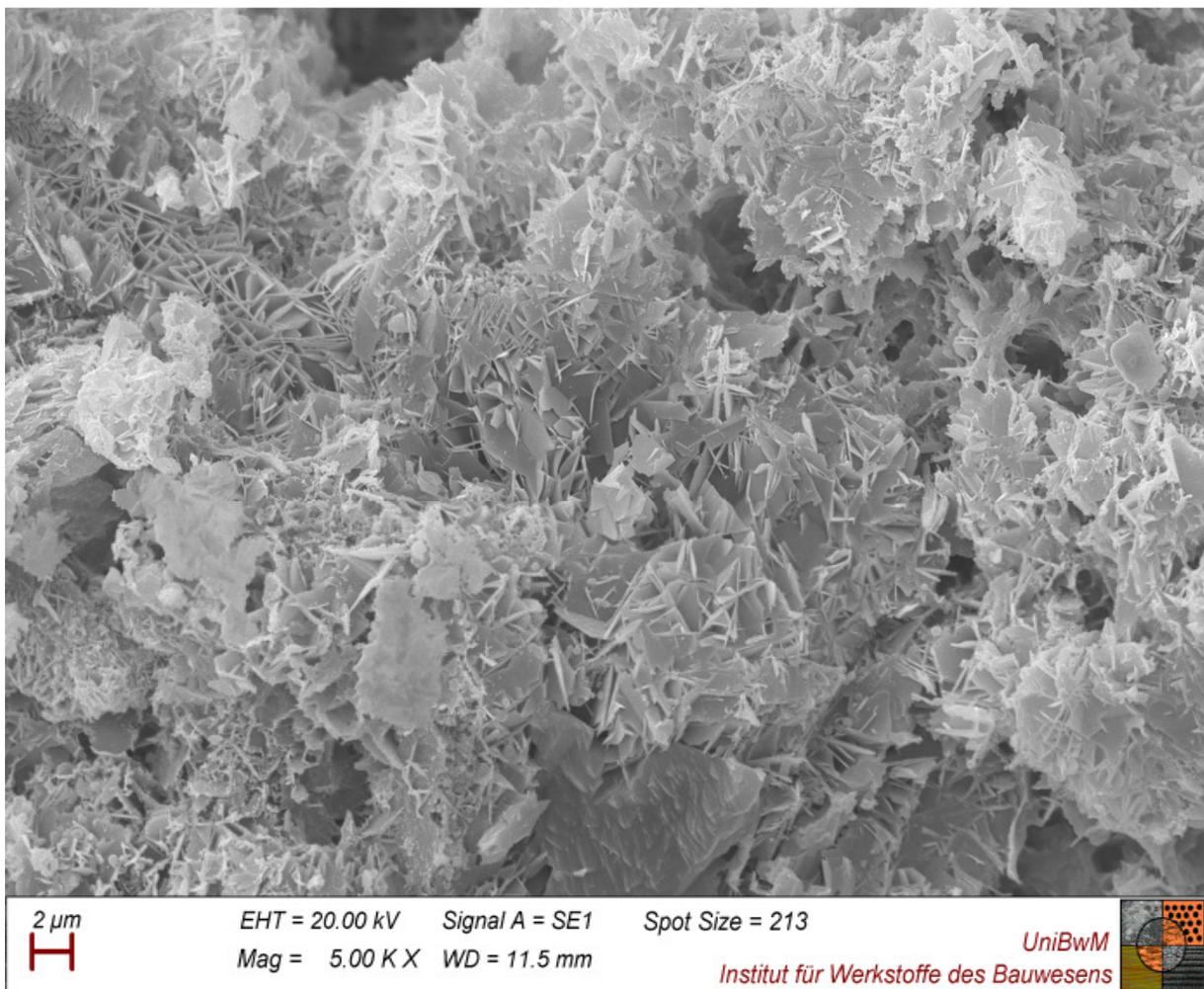


**Abbildung 22: Tobermorit Kartenhausstruktur Probe 1.3**



**Abbildung 23: weiterer Tobermorit in Probe 1.3 an anderer Stelle**

In Abbildung 24, der Probe 1.5 mit dem AT-Ton, ist die plättchenförmige Kartenhausstruktur des Tobermorits deutlich zu erkennen. Dies bestätigt auch den aus der Röntgenbeugung ermittelten hohen Tobermoritgehalt. Der AT-Ton hat sich demnach positiv auf die Tobermoritbildung ausgewirkt.

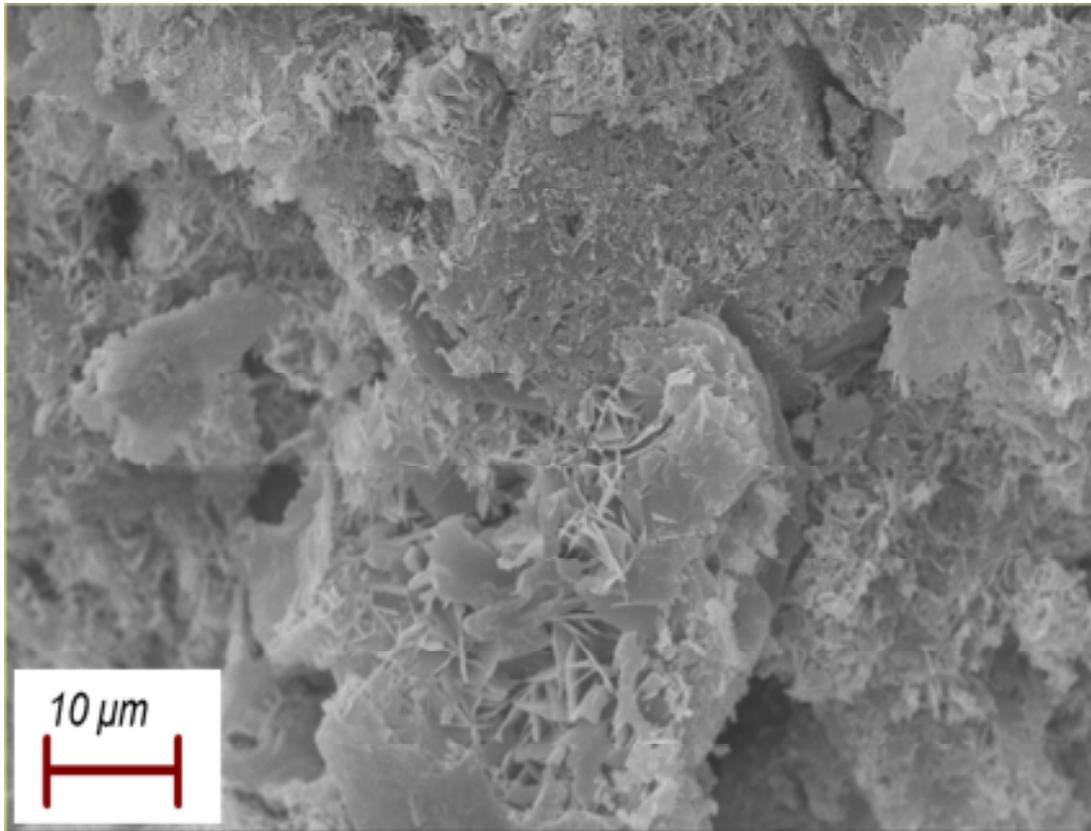


**Abbildung 24: Rasterelektronische Aufnahme der AT-Probe (Probe 1.5)**

Darüber hinaus sind neben den Tobermoritphasen Fremdpartikel zu erkennen. Diese zeigen sich beispielsweise unten in der Mitte des Bildes oder auch in der linken unteren Hälfte des

Bildes. Diese Partikel stammen aus der amorphen Tonmischung und nahmen augenscheinlich nicht an den ablaufenden hydrothermalen Reaktionen teil.

Jedoch ist aus Abbildung 25 auch zu erkennen, dass sich an manchen Stellen auch amorphe Partikel finden lassen, auf denen bzw. an denen sich Tobermoritstrukturen gebildet haben.



**Abbildung 25: Ausschnitt einer rasterelektronischen Aufnahme der Probe 1.5**

Dagegen zeigt sich in der rasterelektronischen Aufnahme der Probe mit dem CT-Ton, Probe 1.7 Abbildung 26 eine eher folienartige Ausbildung der Tobermoritphase. Aus der Literatur [9] ist hierüber bekannt, dass sich diese Morphologie der Tobermoritphasen eher negativ auf die Produkteigenschaften des Porenbetons auswirken.

Die Ursache für diese andersartige Morphologie liegt vermutlich in der Anwesenheit des Minerals Muscovit, welches in dem CT-Ton enthalten ist. In Kapitel 3.6.1 wurde darauf verwiesen, dass sich bereits geringe Mengen an Muscovit negativ auf die Druckfestigkeit von hydrothermal gehärteten Kalksandsteinen auswirkt [31]. Diese geringere Festigkeit könnte im Zusammenhang einer nicht optimal ausgebildeten Kartenhausstruktur des Tobermorits liegen. Warum dies allerdings so ist und welche Rolle der Muscovit dabei spielt ist derzeit noch unklar.



**Abbildung 26: Rasterelektronische Aufnahme der CT-Probe (Probe 1.7)**

### 3.6.4 Sulfatauslaugung

Zur Bestimmung der Sulfatauslaugung der Laborproben Nr. 2.1 bis 2.6 wurden diese in gleicherweise aufbereitet wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben und anschließend mittels optischer Emissionsspektrometrie vermessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

**Tabelle 18: Ergebnisse über die Sulfatauslaugung der Laborproben 2.1 bis 2.6**

Probe	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
Sulfat [mg/l]	406	336	374	830	376	259

Mit Ausnahme der Laborprobe 2.1 scheinen die Ergebnisse der Sulfatauslaugung der anderen Proben plausibel zu sein. Warum die Probe 2.1 gegenüber der Standardrezeptur eine deutlich geringere Sulfatauslaugung aufweist, ist unklar.

Auch die Probe 2.4 weist gegenüber dem Referenzmaterial aus Kapitel 3.2.3 eine etwas geringere Sulfatauslaugung auf. Ob es sich hierbei um einen Messfehler oder der Tatsache handelt, weil es sich bei dem Referenzmaterial um ein porosiertes Produkt handelt mit einer größeren inneren Oberfläche und somit mehr Sulfat ausgelaugt werden kann, ist unklar. Dennoch ist eine klare Tendenz im Sulfatauslaugverhalten der mit den gebrannten Tonen hergestellten Probekörper zu erkennen. Ohne den Einsatz der Sulfatträger und durch die

Reduktion des Zementgehalts wird deutlich weniger Sulfat ausgelaugt. In der Probe mit dem geringsten Sulfatgehalt im Eluat (Probe 2.6) findet sich nur noch 31 % des Sulfatgehaltes des Eluats der Referenzprobe. Diese Werte belegen, dass das Ziel des Projektes erreicht wurde. Das Sulfatauslaugverhalten wurde deutlich reduziert.

Bei der Einordnung dieser Werte gemäß der Mantelverordnung, Ersatzbaustoffverordnung [9], liegen die Werte der Referenzsteine wie in Kapitel 3.2.3. beschrieben in der Recyclingklasse 3 (Sulfatgehalte > 800 mg/l). Die Proben mit den gebrannten Tonen können alle in die Recyclingklasse 1 (Sulfatgehalte < 450 mg/l) eingeordnet werden. Die Probe 2.6 erreicht fast den Schwellenwert der Trinkwasserverordnung (< 250 mg/l).

Wie hoch die genauen Werte des Auslaugverhaltens der getriebenen Probekörper mit gebranntem Ton ist, muss in einem Folgeprojekt näher untersucht werden.

#### **4. Fazit**

Auch wenn durch die Probleme mit dem Laborautoklaven keine mit Aluminium getriebenen Porenbetonprobekörper mit den calcinierten und hochgebrannten Tonen im Labor hergestellt werden konnten und damit kein direkter Vergleich mit den mechanischen Kennwerten des Ist-Zustandes möglich war, konnte dennoch gezeigt werden, dass der Sulfaträger komplett und anteilig auch der Zement durch die Tone substituiert werden konnte. Es hat sich gezeigt, dass trotz der drastischen Reduzierung des Sulfates sich die Tobermoritphasen bei Anwesenheit der Tone, insbesondere des AT-Tones, in der bevorzugten Textur einer Kartenhausstruktur ausbilden.

Dadurch wurde erstmalig in Aussicht gestellt, dass ein Ersatzstoff für das Sulfat in den Porenbetonrezepturen gefunden wurde. Nach dem bisherigen Stand der Technik konnte auf das Sulfat in den Rezepturen nicht verzichtet werden.

Verbunden mit der Ausbildung eines erhöhten Anteils an Tobermorit und zudem in einer Kartenhausstruktur, ist die Eigenschaft von höheren Festigkeiten und einer geringeren Schwindung. Nach Straube und Schoch [14] spiegelt das Gesamtschwindmaß indirekt den Tobermoritgehalt des Porenbetons wieder. Porenbetonsteine mit einem geringen Tobermoritanteil zeigten in Studien deutlich höhere Gesamtschwindmaße als 0,4 mm/m. Besteht der Porenbeton jedoch hauptsächlich aus Tobermorit wurden Gesamtschwindmaße von deutlich unter 0,4 mm/m ermittelt. Eine noch weitere Erhöhung des Tobermoritanteils im Porenbeton sollte also das Gesamtschwindmaß noch weiter reduzieren.

Darüber hinaus konnte in dem Projekt an den nicht getriebenen Probekörpern nachgewiesen werden, dass durch den Einsatz der Tone und dem Verzicht auf zusätzliche Sulfaträger die Eluierbarkeit von Sulfat deutlich verringert werden konnten.

Die aus diesem vielversprechenden Projekt resultierenden Ergebnisse sollen in einem Nachfolgeprojekt in den Industriestandard übertragen werden. Hier sollen dann Porenbetonsteine unter produktionsnahen Bedingungen in einer größeren Menge hergestellt werden.

## 5. Literaturverzeichnis

- [1] Homann M. Porenbeton Handbuch - Richtig Bauen mit Porenbeton. Gütersloh: Bauverlag; 2008.
- [2] Straube B, Walther H. AAC with low thermal conductivity. Cem Wapno Beton. 2011;78-80.
- [3] Bundesregierung. Zweite Verordnung zur Änderung der Energieeinsparverordnung. Bundesregierung; 2013. p. 90.
- [4] Gundlach H. Dampfgehärtete Baustoffe. Wiesbaden und Berlin: Bauverlag GmbH 1973.
- [5] Walk-Laufer B. Untersuchung des Einflusses von Sulfaten auf das System  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$ . Universität Siegen. Dissertation 2002.
- [6] Mörtel H. Mineralbestand, Gefüge und physikalische Eigenschaften von Kalksandsteinen. Fortschr. Mineral. 1980, Bd. 58, S. 37 – 67.
- [7] Zürn S. Einfluss der Sandminerale auf die Bildung von Calciumsilikathydraten (CSH-Phasen), das Gefüge und die mechanischen Eigenschaften von Porenbetonprodukten. LMU München, Dissertation 1997.
- [8] Bernstein S. Determination of Reaction Kinetics and Mechanisms of 1,13 nm Tobermorite by In situ Neutron Diffraction. LMU München, 2011.
- [9] Lippe Klaus F. Untersuchung von Porenbeton mittels Röntgenbeugung. Vortrag Philips-Röntgenbeugungs-Symposium Bad Wildungen, 1991.
- [10] Deckers Stefan Einfluß der Eigenschaften hydraulischer Bindemittel auf die Eigenschaften hydrothermal gehärteter Leichtbetone. Universität GH Siegen, Dissertation 2002.
- [11] Stumm A. Cement and sulphate free autoclaved aerated concrete. In: Boroński D, editor. 5th International Conference on Autoclaved Aerated Concrete. Bydgoszcz, Polen 2011. p. 375-9.
- [12] Clementi F. Verfahren zur Herstellung von dampfgehärtetem Gasbeton. Patentamt D DE 16 46 580, 1967.
- [13] Sakiyama M, Oshio Y, Mitsuda T. Influence of Gypsum on the Hydrothermal Reaction of Lime-Quartz System and on the Strength of Autoclaved Calcium Silicate Product. Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan. 2000;7(289):685-91.
- [14] Straube B, Schoch T. The durability of autoclaved aerated concrete / Dauerhaftigkeit von Porenbeton. Mauerwerk. 2014;18(3-4):239-45.
- [15] Matsui K. et al. Influence of Al compound and gypsum on tobermorite formation in autoclaved aerated concrete studied by in situ x-ray diffraction. 5th Int. Conf. On Autoclaved Aerated Concrete, Bydgoszcz, Poland, S. 147-154, Sept. 2011.
- [16] Länderarbeitsgemeinschaft Abfall. Mitteilung der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) 20 - Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Abfällen - Technische Regeln - Allgemeiner Teil. In: Länderarbeitsgemeinschaft Abfall, editor. 20. Mainz 2003. p. 52.
- [17] Bundesregierung. Mantelverordnung Grundwasser/Ersatzbaustoffe/Bodenschutz - Entwurf. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit; 2012.
- [18] Abdampfrückstand (Wasserlöslicher Anteil) des Trockenrückstandes der Originalsubstanz. LGA Institut für Umweltgeologie und Altlasten GmbH; 2010. p. 4.
- [19] Wille D, Vrijders J, Nielsen P, Quaghebeur M. Onderzoek naar hoogwaardige toepassingen van cellenbetonafval. Mechelen, Belgien: Openbare Vlaamse Afvalstoffenmaatschappij (OVMA); 2011. p. 109.
- [20] Lang-Beddoe I, Schober G. Umweltverträglichkeit und Verwertung von Porenbetonabfall. das Mauerwerk. 1999;3(2):52-7.
- [21] Lang-Beddoe I, Schober G. Wiederverwertung von Porenbeton - Untersuchungsergebnisse zur Umweltverträglichkeit. Baustoff Recycling Deponietechnik. 1999;15(12):4-8.
- [22] Private Mitteilung. Abdampfrückstand (Wasserlöslicher Anteil) des Trockenrückstandes der Originalsubstanz. LGA Institut für Umweltgeologie und Altlasten GmbH; 2010. p. 4.
- [23] Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen (Abfallablagerungsverordnung - AbfAbIV). In: Bundesregierung, editor. Berlin 2006.

- [24] Bundesregierung. Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen (Abfallablagerungsverordnung - AbfAbIV). In: Bundesregierung, editor. Berlin 2006.
- [25] Fuchs W. Liament - Entwicklung einer Prozessführung zur Herstellung eines Betonzusatzstoffs auf Basis von calciniertem Ton mit Potenzial zur Ressourcenschonung und Energieeinsparung. Hallerndorf/Pautzfeld: Deutsche Bundesstiftung Umwelt; 2010. p. 20.
- [26] Beuntner N. Leistungsfähigkeit großtechnisch calcinierter Tone und deren Wirksamkeit in zementären Systemen. In: Breitenbücher R, Mark P, editors. Innovationen in Beton - 1 DAfStb-Jahrestagung mit 54 Forschungskolloquium. Bochum: Deutscher Ausschuss für Stahlbeton; 2013. p. 239-44.
- [27] Thienel K-C, Beuntner N. Effects of Calcined Clay as Low Carbon Cementing Materials on the Properties of Concrete. In: Jones MR, Newlands MD, Halliday JE, Csetenyi LJ, Zheng L, McCarthy MJ, et al., editors. Concrete in the Low Carbon Era. Dundee, UK: University of Dundee – Concrete Technology Unit; 2012. p. 504-18.
- [28] Thienel K-C, Beuntner N. Ökologisch und technisch verbesserte Betone durch den Einsatz alternativer Zusatzstoffe. In: Schwarz J, Thienel KC, editors. Nachhaltigkeit und Innovation. Universität der Bundeswehr München: Universität der Bundeswehr München, Fakultät für Bauingenieurwesen und Umweltwissenschaften; 2013. p. 58-65.
- [29] Thienel K-C, Beuntner N. Effective alternatives for precast concretes – New additions to concrete. BFT International. 2014;80(2):10-2.
- [30] Stumm A. Verfahren zur Herstellung von Porenbeton und Schaumbeton sowie Anlage zur Durchführung des Verfahrens. Patentamt DE DE 102008017251, 2008.
- [31] Eden W., Buhl J.-C. Entwicklung eines Schnellprüfverfahrens auf der Basis von Röntgen Diffraktometrie zur Eignungsbeurteilung von Zuschlägen für die Kalksandstein-Produktion. Teil1: Einfluss der Minerale, Forschungsbericht Nr. 105 Forschungsvereinigung Kalk-Sand eV, 2007.