

BEITRÄGE ZUR GEOLOGIE DER SCHWEIZ

Geotechnische Serie, Lieferung 56

Herausgegeben mit Subvention der Eidgenossenschaft von der

Schweizerischen Geotechnischen Kommission

Organ der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft

**Vergleichende Untersuchungen über das Verhalten  
von reinem Quarzsand und einem fluvio-glazialen Sand  
aus dem schweizerischen Mittelland (Montet, FR)  
bei der hydrothermalen Härtung von Baustoffen**

VON

TH. MUMENTHALER UND TJ. PETERS

KOMMISSIONSVERLAG: KÜMMERLY & FREY, GEOGRAPHISCHER VERLAG, BERN

1977

OFFSETDRUCK HELIOPRINT AG, ZÜRICH

## VORWORT

An der Sitzung vom 27. November 1976 lag der Kommission ein Manuskript von Th. Mumenthaler und Tj. Peters vor „Vergleichende Untersuchungen über das Verhalten von reinem Quarzsand und einem fluvio-glazialen Sand aus dem schweizerischen Mittelland (Montet, FR) bei der hydrothermalen Härtung von Baustoffen“.

Für die Schweiz, in der ausgedehnte reine Quarzsandvorkommen bisher nicht bekannt sind, ist die Erforschung des Verhaltens unserer kalk- und feldspathaltigen quartären Sande bei der Herstellung hydrothermal gehärteter Baustoffe von grossem Interesse. Durch vergleichende Laboruntersuchungen wurde das Verhalten der zwei verschiedenen Rohmaterialien bis zum Endprodukt studiert.

Die Kommission dankt den beiden Autoren für diese wichtige Forschungsarbeit, ferner der Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für finanzielle Unterstützung, sowie allen im Dankwort der Autoren genannten Personen für ihre Mithilfe.

Für den Inhalt von Text und Figuren sind die Verfasser allein verantwortlich.

Zürich, September 1977

Der Präsident der  
Schweiz. Geotechnischen Kommission  
V. Trommsdorff

# INHALTSVERZEICHNIS

Abstract . . . . .	5
Résumé . . . . .	6
1 Einleitung . . . . .	7
2 Problemstellung . . . . .	8
3 Versuchsprogramm . . . . .	10
3.1 Rohstoffe . . . . .	10
3.2 Versuche im Modell Gasbeton . . . . .	11
3.3 Versuche im Modell Kalksandstein . . . . .	11
4 Untersuchungen und Methoden . . . . .	13
4.1 Materialeigenschaften . . . . .	13
4.2 Chemische Analysen . . . . .	13
4.3 Mineralogische Untersuchungen . . . . .	14
5 Ergebnisse . . . . .	15
5.1 Versuche im Modell Gasbeton . . . . .	15
5.1.1 Physikalische Eigenschaften . . . . .	15
5.1.2 Chemische Untersuchungen . . . . .	17
5.1.3 Mineralogische Untersuchungen . . . . .	19
5.2 Versuche im Modell Kalksandstein . . . . .	31
5.2.1 Physikalische Eigenschaften . . . . .	31
5.2.2 Chemische Untersuchungen . . . . .	31
5.2.3 Mineralogische Untersuchungen . . . . .	34
6 Diskussion der Ergebnisse . . . . .	39
6.1 Gasbeton . . . . .	39
6.2 Kalksandstein . . . . .	41
6.3 Praktische Erkenntnisse . . . . .	42
Dankwort . . . . .	43
Literaturverzeichnis . . . . .	45

## ABSTRACT

A comparative study of the behavior of an impure fluvioglacial quartz sand from the Swiss molasse basin and a pure quartz sand in the manufacture of aerated concrete and calcium silicate bricks was made. Series of test specimens were manufactured with different lime / cement ratios, saturated steam pressures of 8 and 16 bars and autoclaving times of 1, 3, 6, 12 and 18 hours. On these specimens the physical properties: compressive strength, density, modulus of elasticity and drying shrinkage were measured. The raw materials as well as the autoclaved products were characterised chemically, mineralogically and texturally, using chemical analyses, x-ray diffraction, DTA and scanning electron-microscopy.

The aerated concrete mixtures react fast during autoclaving. In the specimens made with fluvioglacial sand 11 Å tobermorite dominates, giving a high compressive strength, a high modulus of elasticity and a low drying shrinkage. With pure quartz sand a high compressive strength is reached after short autoclaving times, which is related with the formation of weakly ordered tobermorites CSH (I) and CSH (II). On further curing the strength decreases rapidly when these phases transform into gyrolite. The modulus of elasticity is generally lower and the drying shrinkage higher for the pure quartz sand specimens.

In the calcium silicate specimens the dependence of compressive strength upon autoclaving temperature and time is similar for both sands. The density is lower with pure quartz sand and decreases with autoclaving time. Here the modulus of elasticity is higher and the drying shrinkage is lower for the pure quartz sands.

Based on chemical, mineralogical and textural evidence the reaction mechanism in aerated concrete and calcium silicate bricks and their bearing on technical properties are discussed.

For the fabrication of aerated concrete the addition of some cement besides lime is of advantage. For calcium silicate bricks the mineralogical composition of the sand has little influence. It is concluded that the fluvioglacial sands (of which there are large reserves in Switzerland compared with the scarce pure quartz sand deposits) are promising raw materials for autoclaved building products.

## RESUME

Le comportement, lors du durcissement hydrothermal de matériaux de construction, d'un sable de quartz pur et d'un sable fluvio-glaciaire du Plateau suisse a été étudié au moyen d'essais en laboratoire. Ces essais ont été effectués avec 2 masses différentes – correspondant à la composition d'un béton cellulaire et d'une brique silico-calcaire – à des températures (170°C et 200°C) et des durées d'autoclavage (1, 3, 6, 12, 18 h) variables. Les corps obtenus ont été étudiés tant au point de vue de leurs propriétés physiques (résistance à la compression, densité, module d'élasticité, retrait normalisé) que de leur composition minéralogique et de leur texture (analyses chimiques, diffraction par rayons X, analyse thermique différentielle et microscope électronique à balayage). Des relations ont été établies entre la composition des mélanges de départ, les conditions d'autoclavage et les paramètres physiques des corps durcis.

Dans la masse de béton cellulaire, composée de sable moulu et d'une forte proportion de liant et d'eau, les réactions lors de l'autoclavage sont intenses et rapides. Le sable fluvio-glaciaire – composé principalement de quartz, carbonates et feldspaths – donne après autoclavage une masse stable, dominée par la présence de tobermorite 11 Å qui confère aux corps durcis une résistance à la compression et un module d'élasticité élevés ainsi qu'un retrait relativement peu important. A noter que la présence de ciment dans le liant améliore ces propriétés. La masse à base de sable de quartz pur atteint très rapidement de fortes résistances à la compression en relation avec le développement de tobermorites mal cristallisées CSH (I) et CSH (II). Avec l'augmentation du degré d'autoclavage, ces résistances peuvent brusquement chuter, suite à la transformation des tobermorites mal cristallisées en gyrolite. Les corps à base de sable de quartz possèdent en règle générale des modules d'élasticité plus bas et des retraits plus importants que les corps à base de sable fluvio-glaciaire.

Dans la masse de brique silico-calcaire, constituée par des sables non moulus ainsi que de faibles dosages de liant et d'eau, les réactions sont fortement freinées par la diffusion difficile de la silice à travers la première couche de néoformation entourant les grains de silicates. De ce fait, une résistance à la compression suffisante n'est atteinte qu'après un temps d'autoclavage de 12 h à 170°C et de 3 – 6 h à 200°C, indépendamment du sable employé.

En conclusion, il apparaît que les sables fluvio-glaciaires, abondants sur le Plateau suisse, représentent une source de matière première intéressante pour la fabrication de matériaux de construction auto-clavés.

# 1 Einleitung

Hydrothermally gehärtete Baustoffe sind Baustoffe, die vorwiegend aus silikatischen Sanden und kalkhaltigen Bindemitteln geformt werden und die im Autoklav, in einer Atmosphäre von gespanntem Wasserdampf, durch Reaktionen im System  $\text{SiO}_2\text{-CaO-H}_2\text{O}$ , erhärten.

Das Prinzip der hydrothermalen Härtung wurde in Deutschland am Ende des letzten Jahrhunderts erfunden. Autoklavbehandelte Baustoffe sind hauptsächlich in nördlichen Ländern weiter entwickelt worden, wo sie eine sehr wichtige Position in der Baustoffindustrie eingenommen haben. Heute sind die Sowjetunion, Deutschland, die Niederlande, Grossbritannien, Skandinavien, Polen, die USA und Kanada die grössten Produzenten dieser Baustoffe.

In der Schweiz werden Kalksandsteine (4 Werke, Produktion ca. 300.000 t im Jahre 1976) und Gasbeton (1 Werk, Produktion ca. 25.000 m<sup>3</sup> im Jahre 1976) hergestellt.

Kalksandsteine sind dichte (Raumgewicht vom Scherben ca. 1.9 kg/dm<sup>3</sup>), kleinformatige Bausteine. Sie entstehen durch Verpressung und anschliessende Autoklavhärtung von einem wasserarmen Gemisch aus Sand und Kalk. Gasbeton ist ein stark porosierter Baustoff mit einem Raumgewicht von ca. 0.5 kg/dm<sup>3</sup>, der in beliebiger Grösse hergestellt werden kann. Ausgangsgemisch ist dabei ein wasserreicher Schlamm aus feingemahlenem Sand, Kalk oder Zement sowie Aluminiumpulver. Bei der spontanen Reaktion zwischen Kalk, Wasser und Aluminiumpulver entsteht Wasserstoffgas, das die in Formen gegossene Masse bläht. Die Härtung erfolgt wie beim Kalksandstein im Autoklav bei Temperaturen von 170°C bis 200°C, was einem Wasserdampfdruck von 8 bis 16 at entspricht.

Die silikatischen Sande, die in den Ausgangsmischungen der autoklavgehärteten Baustoffe gewichtsmässig die Hauptkomponente bilden, erfüllen eine doppelte Funktion. Sie bilden einerseits die Füllmasse und liefern andererseits den Reaktionspartner  $\text{SiO}_2$  während der hydrothermalen Härtung. Für die Herstellung von autoklavbehandelten Baustoffen werden deshalb Sande eingesetzt, die möglichst viel  $\text{SiO}_2$  enthalten, wie reine oder schwach verunreinigte Quarzsande. Der andere Reaktionspartner  $\text{CaO}$  wird in Form von gebranntem Kalk oder Zement dem silikatischen Sand zugegeben. Diese Bindemittel spielen auch vor der Härtung eine wichtige Rolle, indem sie der ungehärteten Masse die für die weitere Behandlung benötigte Kohäsion verleihen. Beim Zement ist noch zu berücksichtigen, dass er nicht nur  $\text{CaO}$  sondern auch leicht lösliches  $\text{SiO}_2$  sowie kleinere Mengen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Alkalien und Gips enthält.

Im Verlauf des hydrothermalen Härteprozesses entstehen Calciumhydrosilikatphasen, auch CSH-Phasen genannt. Die Menge und die Zusammensetzung dieser Neubildungen sind stark von der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung der Rohstoffmischung sowie von den Fabrikationsbedingungen abhängig.

Die Bildung der verschiedenen Calciumsilikathydrate erfolgt in einer flüssigen Lösung. Das Lösungsmittel ist das zur Rohstoffmischung zugegebene Wasser und das in den Poren, während der ersten Phase der Autoklavhärtung durch Kondensation entstandene Wasser (WALKER und PURTON, 1973). Entscheidend für die darin entstehenden Neubildungen ist die Tatsache, dass die Löslichkeit des  $\text{SiO}_2$  mit der Temperatur steigt, jedoch die Löslichkeit des  $\text{Ca(OH)}_2$  mit der Temperatur abnimmt.

Allgemein wird angenommen, dass sich bei der hydrothermalen Härtung zuerst kalkreiche CSH-Phasen bilden, die bei fortschreitender Härtung und nach vollständiger Bindung des freien Kalkes in weniger basische Calciumsilikathydrate übergehen (BUDNIKOV et al., 1969, BUTT et al., 1969). Für diese Reaktionen spielen der CaO-Gehalt der Mischung und die spezifische Oberfläche des Quarzsandes eine wesentliche Rolle (BUTT et al., 1969). Die entstandene CSH-Bindemasse ist ein wichtiges Element der Gefügestruktur des gehärteten Körpers. Über ihre räumliche Verteilung um die nicht umgesetzten Quarzkörner der Ausgangsmischung gehen die Meinungen auseinander. Während MOORHEAD und McCARTNEY (1967) das Wachsen der Neubildungsschicht in entgegengesetzter Richtung zur SiO<sub>2</sub>-Quelle und keine feste Bindung zwischen den Sandkörnern und der Bindemasse feststellen, nehmen andere Autoren, wie HOCHSTETTER (1973) und SCHIMMEL (1969) an, dass die CSH-Phasen sich direkt an der Quarzoberfläche bilden oder sogar aus der Quarzoberfläche wachsen und so eine engere Verwachsung zwischen den Sandkörnern und der Bindemasse hervorrufen.

Über die physikalischen Eigenschaften der hydrothermalgehärteten Baustoffe und deren Beeinflussung durch Rohstoff- und Fabrikationsparameter bestehen zahlreiche Untersuchungen. Im allgemeinen wird festgestellt, dass die Festigkeitseigenschaften (Druckfestigkeit, E-Modul) mit steigender Menge an CSH-Phasen zunehmen, wobei die einbasischen Calciumsilikathydrate (C/S = 1:1) gegenüber den zweibasischen Calciumsilikathydraten (C/S = 2:1) diesbezüglich günstiger sind (HOCHSTETTER, 1967). Neben der Druckfestigkeit ist das feuchtigkeitsbedingte Schwind- und Dehnverhalten der autoklavgehärteten Baustoffe die wichtigste physikalische Eigenschaft. Leider gehen die Literaturangaben über Schwindungswerte und ihren Zusammenhang mit Rohstoff- und Fabrikationsparameter auseinander, was sehr wahrscheinlich auf die unterschiedlichen Prüfverfahren und Prüfbedingungen zurückzuführen ist.

In fast allen Studien über die hydrothermale Härtung von Baustoffen wird das Verhalten von reinen Quarzsanden untersucht, selten dagegen das Verhalten von Sanden, die neben Quarz noch einen grossen Anteil anderer Mineralien, wie Feldspäte und Karbonate enthalten. Die Karbonate werden während der Autoklavbehandlung generell als inert und die Feldspäte im Vergleich zu Quarz als wenig aktiv beurteilt (BESSEY, 1973).

## 2 Problemstellung

Die Schweiz besitzt, im Gegensatz zu Nachbarländern, keine ausgedehnten und wirtschaftlich brauchbaren Vorkommen von reinem Quarzsand. Sie ist deshalb für die Herstellung von Kalksandsteinen und Gasbeton auf Sande angewiesen, die neben Quarz eine Anzahl anderer Silikate sowie auch oft Karbonate enthalten. Die Tabelle 1 gibt, nach geologischen Zeitaltern geordnet, einen Überblick der wichtigsten quarzreichen Sande der Schweiz.

Ausser den tertiären und quartären Ablagerungen besitzen die übrigen Quarzsandvorkommen wegen ihrer begrenzten Mächtigkeit und Verbreitung schlechte Voraussetzungen für einen wirtschaftlichen Grossabbau. Die fluvio-glazialen Ablagerungen bilden bei weitem die häufigsten Sandvorkommen der Schweiz. Daraus werden alle Sande für die Herstellung der schweizerischen autoklavgehärteten

Baustoffe gewonnen. Für die Herstellung von Kalksandsteinen werden Sande mit Quarzgehalten von 35 bis 50 % verwendet. Der für die Fabrikation von Gasbeton eingesetzte Sand enthält ca. 50 % Quarz. Diese Sande enthalten neben Quarz hauptsächlich noch Feldspäte und Karbonate und stellen mit ihrer komplexen Mineralzusammensetzung andere fabrikationstechnische und qualitative Probleme als die relativ reinen ausländischen Quarzsande.

Tabelle 1: Zusammenstellung der wichtigsten quarzreichen Sande der Schweiz (nach DE QUERVAIN, 1969 und eigenen Untersuchungen)

Geologische Formation	Quarzgehalt Gew. %	Andere Mineralien	Abbau und Verwendung
Rotliegendes (Perm) vom Jura und Tessin	schwankend, bis 94 %	Feldspäte, z.T. etwas kalk- und eisenhaltig	keine, begrenzte Abbaumöglichkeiten
Rhät im Juragebirge	schwankend, 90 - 98 %	z.T. etwas kalk- und eisenhaltig	keine, geringe Mächtigkeit, schwieriger Abbau
Huppererden und Quarzsande des Siderolithikums im Juragebirge	schwankend, 70 - 90 %	Kaolinit, oft stark eisenhaltig	keine, begrenzte Vorkommen, schwierige Abbauverhältnisse
Obere Meeresmolasse Helvetien von Benken	91 - 96 %	Feldspäte, Glimmer, Kalk	begrenzter Abbau, div. Verwendungen (Giesserei, chem. Industrie, Streusand usw.)
Obere Meeresmolasse der Region Burgdorf - Bern - Fribourg	50 - 60 %	Feldspäte, Karbonate, Tonmineralien, Glimmer	keine, begrenzte Mächtigkeit des entkalkten Horizontes
Obere Süsswassermolasse Glimmersandschüttung der Nordostschweiz	ca. 50 %	Feldspäte, Glimmer, Karbonate, Tonmineralien	begrenzter Abbau, Verwendung als Magerungsmittel für die Ziegelindustrie
Ablagerungen der Eis- und Nacheiszeit	30 - 55 %	Feldspäte, Karbonate, Tonmineralien	sehr grosser Abbau, Verwendung in der Bauindustrie

Zur Ermittlung von Kenngrössen und Unterlagen für eine bessere Beurteilung der Zusammenhänge bei der hydrothermalen Härtung von Baustoffen, insbesondere ausgerichtet auf grundsätzliche Vergleiche zwischen einem reinen Quarzsand und einem fluvio-glazialen Sand, wurde eine systematische Reihe von Modell-Versuchen im Labormassstab durchgeführt.

In der vorliegenden Studie sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt und die daraus resultierenden Erkenntnisse werden diskutiert.

### 3 Versuchsprogramm

Durchgeführt wurden zwei Versuchsreihen, basierend auf der Rohstoffzusammensetzung und der Herstellung von Gasbeton einerseits und Kalksandstein andererseits.

#### 3.1 ROHSTOFFE

Folgende Rohstoffkomponenten wurden verwendet:

- Sand aus der Gegend von Estavayer-le-Lac (Montet, FR). Dieser Sand, 0.1 - 3 mm Korndurchmesser, wird aus fluvio-glazialen Ablagerungen der letzten Vergletscherung (Spätwürm) gewonnen und bildet die Rohstoffbasis für die Herstellung des schweizerischen Gasbetons.
- Quarzsand aus Deutschland (Schnaittenbach / Oberpfalz)
- Gebrannter Kalk aus Netstal (GL)
- Portlandzement von La Reuchenette (BE)

Die chemisch-mineralogischen Merkmale der Rohstoffe sind in der Tabelle 2 ersichtlich.

Tabelle 2: Chemisch-mineralogische Zusammensetzung der Rohmaterialkomponenten

	Quarzsand Schnaittenbach (BRD)	Fluvio-glazialer Sand Montet (CH)	Zement Reuchenette	Kalk Netstal
Glühverlust	0.10	8.27	2.34	5.50
SiO <sub>2</sub>	99.50	66.10	20.97	0.42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.24	10.79	4.55	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.92	2.44	0.17
TiO <sub>2</sub>	0.05	0.19	0.30	-
CaO	-	8.55	62.97	91.87
MgO	0.07	0.80	2.16	1.57
K <sub>2</sub> O	-	1.67	1.26	0.04
Na <sub>2</sub> O	0.04	1.89	0.13	0.16
SO <sub>3</sub>	-	-	2.40	0.22
CO <sub>2</sub>	-	6.12	-	Spuren
Mineralogische Zusammensetzung	Quarz = 98 %	Quarz = 49.9 % K-Feldspat = 12.0 % Albit = 11.0 % Calcit = 13.0 % Dolomit = 0.5 %	C <sub>3</sub> S = 54.8 % C <sub>2</sub> S = 17.5 % C <sub>3</sub> A = 7.9 % C <sub>4</sub> AF = 7.4 % Gips = 4.1 %	aktives CaO = 90.4 %
Feinheit (spezifische Oberfläche)	nicht gemahlen: 86.6 cm <sup>2</sup> /g gemahlen: 3300 cm <sup>2</sup> /g	96.7 cm <sup>2</sup> /g  3410 cm <sup>2</sup> /g	2620 cm <sup>2</sup> /g	Siebrückstand bei 0.09 mm < 10 %

### 3.2 VERSUCHE IM MODELL GASBETON

Rohstoff- und Herstellungsmerkmale der Probekörper:

- gemahlene Sande, spezifische Oberfläche ca. 3'000 cm<sup>2</sup>/g (nach Blaine)
- ca. 27 Gew. % CaO (bezogen auf die trockene Mischung) aus gebranntem Kalk oder Zement.
- hoher Wasseranteil (30 - 40 %)
- Giessen der Rohstoffmischung in Stahlformen
- Härten der Probekörper im Laborautoklav bei 8 at (170°C) resp. 16 at (200.5°C) während 3, 6, 12, 18 Stunden.

Der Blähvorgang, der dem Gasbeton die charakteristische Porenstruktur verleiht, wurde weggelassen, da diese Phase im Labormassstab schwer kontrollierbar ist.

Versuche mit folgenden Rohstoffmischungen wurden durchgeführt:

	Bezeichnung Versuchs-Nr.	Sand kg	Zement kg	gebr. Kalk kg
1	Quarzsand	10	6.65	–
2		10	–	4.0
4		10	3.5	1.9
11	Fluvio-glazialer Sand Montet	10	6.65	–
12		10	–	4.0
14		10	3.5	1.9

Die Bezeichnung der Proben erfolgt als Funktion der Härtebedingungen: z.B. 1 / 8 / 3 bedeutet Versuch Nr. 1, Härtung bei 8 at während 3 Stunden (Dauer der isothermen Behandlung).

### 3.3 VERSUCHE IM MODELL KALKSANDSTEIN

Rohstoffzusammenstellung und Herstellung:

- nicht gemahlene Sande, 0.1 - 3 mm Korndurchmesser. Der Quarzsand wurde aus 6 verschiedenen Kornfraktionen zusammengesetzt, um eine annähernd gleiche Kornverteilung wie diejenige des Sandes von Montet zu erreichen (Fig. 1). Die spezifische Oberfläche der Sande wurde nach der Methode der Luftdurchlässigkeit (HOFMANN, 1960) bestimmt. Dabei ist ersichtlich, dass die spezifische Oberfläche des Quarzsandes etwas kleiner ist als diejenige des Sandes von Montet, was auf die unterschiedliche Form und innere Porosität der Sandkörner zurückzuführen ist (GUNDLACH, 1968, HOFMANN, 1960).

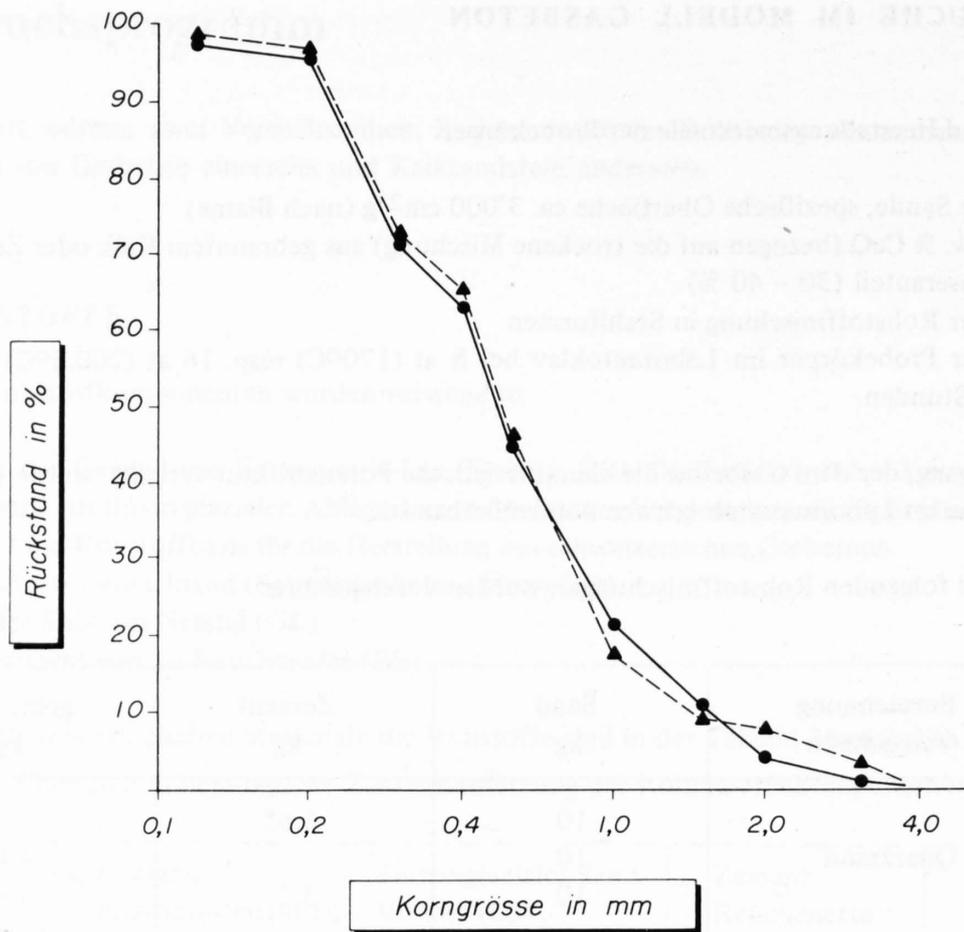


Fig. 1  
Korngrößenverteilung des Quarzsandes (gestrichelte Linie) und des fluvio-glazialen Sandes von Montet (ausgezogene Linie).

- 7.4 Gew. % CaO (gebrannter Kalk) bezogen auf die trockene Mischung
- 9.3 Gew. % H<sub>2</sub>O bez. auf die trockene Mischung
- Die Komponenten Sand und CaO werden vor und nach der Wasserzugabe sorgfältig gemischt. Anschliessend erfolgt eine Lagerung von 4 1/2 Stunden in dicht verschlossenen Plastiksäcken bei einer Temperatur von 55°C (sog. Reaktionszeit zur Hydratisierung des CaO)
- Pressen der Masse in Stahlformen mit einer hydraulischen Presse (Druck: 140 kg/cm<sup>2</sup>)
- Nach Entschalung, Härtung der Körper (1 x 12 / 12 / 36 cm, 3 x 10 / 10 / 10 cm, 3 x 4/4 / 16 cm) in Laborautoklaven bei 8 at (170°C) resp. 16 at (200.5°C) während 1, 3, 6, 12, 18 Stunden.

Versuche mit folgenden Rohstoffmischungen wurden durchgeführt:

	Bezeichnung Versuchs-Nr.	Sand kg	gebr. Kalk kg	Wasser kg
22	Quarzsand	15	1.2	1.5
32	Fluvio-glazialer- Sand Montet	15	1.2	1.5

## 4 Untersuchungen und Methoden

Von den hergestellten Proben wurden die Druckfestigkeit, das Raumgewicht, der E-Modul und die Schwindung bestimmt. Die Zusammenhänge zwischen diesen Materialeigenschaften und den vorgegebenen Parametern (Rohstoffzusammensetzung und Härtebedingungen) wurden über chemische Analysen und mineralogische Prüfungen (Differential-Thermoanalyse, Thermogravimetrie, Röntgendiffraktometrie und Elektronenmikroskopie) ausgewertet.

### 4.1 MATERIALEIGENSCHAFTEN

Die Druckfestigkeit und das Raumgewicht wurden an je 3 bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Probekörpern (10 x 10 x 10 cm) bestimmt.

Die Bestimmung des E-Moduls (stat. Elastizitäts-Modul) erfolgte an Prismen von 12 x 12 x 36 cm. Der statische E-Modul charakterisiert die Verformung eines Körpers beim Einwirken einer Kraft, sofern sie statisch auftritt, sich also nicht in Abhängigkeit von der Zeit oder nur sehr langsam ändert.

Die Schwindung wurde an Prismen von 4 x 4 x 16 cm gemessen. Sie entspricht der Längenänderung zwischen dem wassergesättigten Zustand der Probe und demjenigen nach Trocknung bei 45% relativer Luftfeuchtigkeit und 20°C bis zur Gewichtskonstanz. Auf beiden Seiten der Prismen wird eine Kugel aus rostfreiem Stahl geklebt. Die Proben werden 5 Tage im Wasser gelagert und dann in einem Klimaschrank getrocknet. Nach jeder Phase wird die Länge mit einer Tastuhr gemessen.

### 4.2 CHEMISCHE ANALYSEN

Der Quarz wurde quantitativ mit der Methode des Phosphorsäureaufschlusses (TALVITIE, 1951) in den Ausgangsmischungen und in den gehärteten Probekörpern bestimmt. Daraus kann die Menge SiO<sub>2</sub> ermittelt werden, die aus dem Quarz während der hydrothermalen Härtung gelöst wurde.

In den Kalksandsteinproben wurde das lösliche SiO<sub>2</sub>, also das in CSH-Phasen gebundene SiO<sub>2</sub>, nach der englischen Methode ermittelt (SOCIETY OF CHEMICAL INDUSTRY, 1964).

Die CO<sub>2</sub>-Bestimmung wurde nach der Methode von Schroeter durchgeführt und diente zur Kontrolle der Karbonatisierung der Bindemasse während der Autoklavbehandlung.

Der Wassergehalt der bei 105°C getrockneten Probe erfasst das Wasser, das in Ca(OH)<sub>2</sub> und in den CSH-Phasen mehr oder weniger stark gebunden ist. Er wird indirekt über die Relation Wassergehalt = Glühverlust - CO<sub>2</sub> ermittelt.

### 4.3 MINERALOGISCHE UNTERSUCHUNGEN

Die Differential-Thermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) werden oft zusammen mit der Röntgen-Diffraktometrie zur Identifizierung der verschiedenen CSH-Neubildungen in hydrothermalgehärteten Baustoffen eingesetzt (COLDREY und PURTON, 1968). Mit DTA-Aufnahmen bis 1050°C werden endotherme und exotherme Reaktionen registriert, die qualitative und zum Teil quantitative Informationen über die in den gehärteten Proben vorliegenden Mineralien, insbesondere  $\text{Ca(OH)}_2$ , Karbonate und CSH-Neubildungen liefern können. Für die DTA-Aufnahmen wurde ein Apparat von Netzsch (BRD) verwendet. An einigen ausgewählten Proben wurden TG-Aufnahmen zur Gewichtung des gebundenen Wassers durchgeführt.

Die Mineralzusammensetzung der Ausgangsmischungen und der erhärteten Körper wurde mit einem Philips-Diffraktometer ( $\text{CuK } \alpha$ -Strahlung) ermittelt. Da die quantitative Ermittlung der einzelnen Mineralien in hydrothermalgehärteten Baustoffen wegen der schwankenden Kristallinität der meisten CSH-Phasen und der Überlappung ihrer Hauptreflexe mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist (DYCZEK und TAYLOR, 1971), wurden die Diffraktionsdiagramme nur qualitativ ausgewertet.

Das Raster-Elektronenmikroskop (Typ Cambridge) diente vor allem zur Beobachtung der Strukturen und Mineralneubildungen in den gehärteten Körpern.

## 5 Ergebnisse

### 5.1 VERSUCHE IM MODELL GASBETON

#### 5.1.1 PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN (Fig. 2)

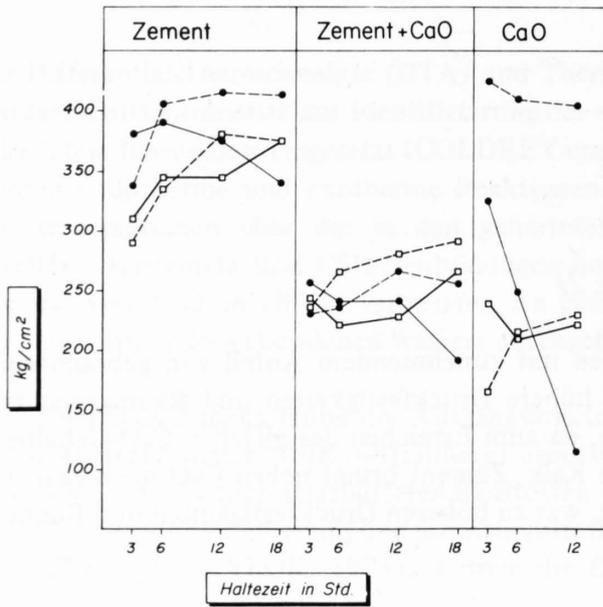
Die Druckfestigkeit sowie das Raumbgewicht nehmen mit zunehmendem Anteil von gebranntem Kalk im Bindemittel ab. Ob Zement grundsätzlich höhere Druckfestigkeiten und Raumbgewichte bringt als Kalk, kann hier nicht entschieden werden, da zum Erreichen des gleichen CaO-Gehaltes in den Mischungen Zement höher dosiert wurde als Kalk. Zement bringt neben CaO noch aktives SiO<sub>2</sub>. Dadurch wird die Menge der Bindemasse erhöht, was zu höheren Druckfestigkeiten und Raumbgewichten führt.

Die Druckfestigkeit nimmt generell mit zunehmendem Raumbgewicht zu, wird aber auch durch andere Parameter beeinflusst. Erstaunlich ist dabei festzustellen, dass mit Erhöhung der Härtetemperatur keine Verbesserung erzielt wird. Im allgemeinen werden die Druckfestigkeiten mit zunehmender Härtedauer etwas höher. Eine Ausnahme bilden die bei 200°C gehärteten Quarzsandmischungen, die beträchtliche Festigkeitsabnahmen bei zunehmender Härtedauer zeigen. Zu erwähnen sind noch die hohen Druckfestigkeitswerte der bei 170°C gehärteten Quarzsandmischungen.

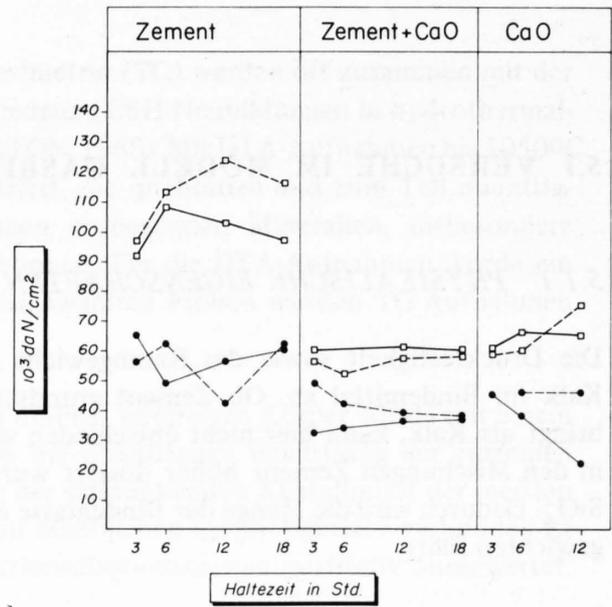
Bei den E-Modul-Werten ist eine deutliche Differenzierung in Funktion der Sandsorte festzustellen. Die Körper mit dem fluvio-glazialen Sand zeigen gegenüber den entsprechenden Körpern mit Quarzsand deutlich höhere E-Modul-Werte.

Wie bei den E-Modul-Werten können bei den Schwindungen deutliche Unterschiede je nach verwendeter Sandsorte beobachtet werden. Die mit fluvio-glazialen Sand hergestellten Körper zeigen mit dem Bindemittel Zement die niedrigsten Schwindungen. Mit zunehmendem Kalkgehalt im Bindemittel wird die Schwindung bedeutend grösser; Härtetemperatur und Härtedauer haben dabei keinen merklichen Einfluss. Anders reagieren die mit Quarzsand hergestellten Körper. Sie zeigen eine deutliche Abnahme der Schwindung bei Erhöhung der Härtetemperatur und Verlängerung der Härtezeit, sie ist im allgemeinen höher als bei denjenigen Körpern mit Sand von Montet. Im Gegensatz zum Sand von Montet ergeben sich stärkere Schwindungen mit Zement als mit Kalk.

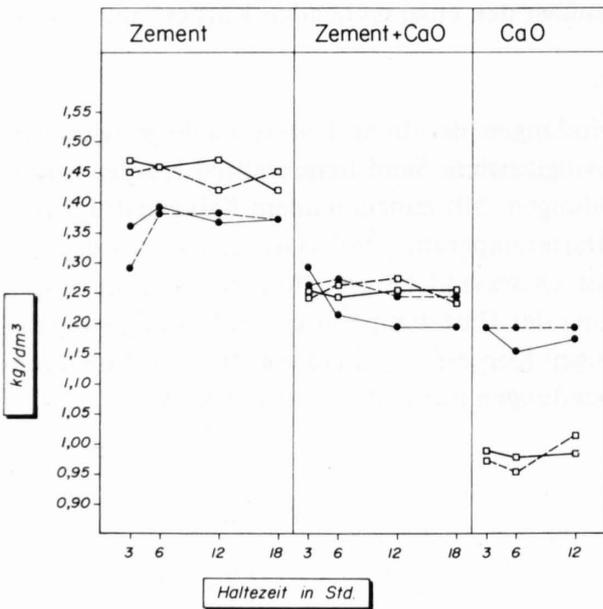
### Druckfestigkeit



### E - Modul



### Raumgewicht



### Schwindung

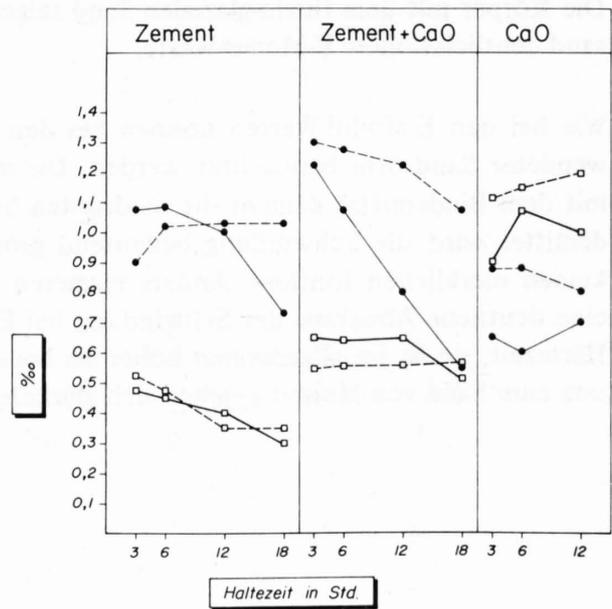


Fig. 2  
Physikalische Eigenschaften der Probekörper im Modell Gasbeton.

### 5.1.2 CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN (Tabelle 3)

Die Quarzumsetzung ist bereits nach 3 Stunden sehr fortgeschritten. Mit Erhöhung der Härtetemperatur und Härtedauer geht diese Umsetzung mit kleinerer Geschwindigkeit weiter, wobei diese Zunahme mit dem Sand von Montet ausgeprägter ist. Die absolute Menge an umgesetztem Quarz ist bei den Quarzsandmischungen höher als bei den Mischungen mit dem Sand von Montet, besonders bei niedriger Härtetemperatur und Härtedauer. Der prozentuale Anteil an umgesetztem Quarz – bezogen auf den in der ungehärteten Mischung vorhandenen Quarz – ist dagegen bei den Mischungen mit fluvio-glazialen Sand bedeutend höher. Der Quarz im Sand von Montet wird während der hydrothermalen Härtung mehr in Anspruch genommen als der reine Quarzsand.

Das Verhältnis  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  in den Ausgangsmischungen spielt für den Ablauf der Mineralneubildungen während der Härtung eine wichtige Rolle. Im allgemeinen wird das Molekular-Verhältnis  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  in Betracht gezogen. Einige Autoren, insbesondere russische, verwenden das Verhältnis  $\text{g CaO}/\text{m}^2$  Quarz. Damit soll die spezifische Oberfläche des Quarzsandes berücksichtigt werden. Dieses Verhältnis ist aber nur in Körpern mit Quarzsand und Kalk von Interesse. Das Mol.-Verhältnis  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  liegt in den Ausgangsmischungen mit Sand von Montet deutlich höher als in den Mischungen mit Quarzsand. Noch ausgeprägter ist diese Tendenz beim Verhältnis  $\text{g CaO}/\text{m}^2$  Quarz in den Mischungen mit Kalk (Quarzsand,  $1.2 \text{ g CaO}/\text{m}^2$  Quarz, Sand von Montet  $2.3 \text{ g CaO}/\text{m}^2$  Quarz).

Es wurde versucht, das C/S-Verhältnis der CSH-Bindemasse in den gehärteten Körpern zu ermitteln. Für die Körper mit Quarzsand kann dieses Verhältnis mit Hilfe des Quarzumsatzes berechnet werden unter der Annahme, dass der umgesetzte Quarz vollständig mit dem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  reagiert hat. Wie im nachfolgenden Modell Kalksandstein festgestellt wurde, trifft diese Annahme nicht immer zu. Mit Erhöhung der Härtedauer und besonders der Härtetemperatur nimmt das C/S-Verhältnis der Bindemasse in den Quarzsandkörpern ab. Bei den Körpern mit fluvio-glazialen Sand können die C/S-Verhältnisse der Bindemasse nicht genau berechnet werden, da neben Quarz auch andere Silikate  $\text{SiO}_2$  liefern können. Die mit der Härtetemperatur und Härtedauer steigenden Quarzumsatzwerte weisen aber auch hier auf abnehmende C/S-Verhältnisse hin.

$\text{CO}_2$  ist in Form von Karbonaten schon in den Rohstoffkomponenten Sand von Montet (Calcit und sehr wenig Dolomit) sowie Zement und Kalk (Karbonatisierung des  $\text{CaO}$ ) vorhanden. Die  $\text{CO}_2$ -Analysen zeigen, dass während der Autoklavbehandlung keine Karbonatisierung erfolgt. Ein leichter  $\text{CO}_2$ -Abbau bei Erhöhung der Härtedauer kann sogar festgestellt werden.

Mit Erhöhung der Härtedauer nimmt der  $\text{OH}^{+105^\circ\text{C}}$ -Gehalt der Proben aus fluvio-glazialen Sand in einzelnen Fällen leicht zu. Diese Tendenz kann bei den Proben mit Quarzsand nicht beobachtet werden. In der Serie 2, bei  $200^\circ\text{C}$  gehärtet, wird der Wassergehalt sogar mit zunehmender Härtedauer merklich kleiner.

Tabelle 3: Chemische Analyse der gehärteten Probekörper (Modell Gasbeton)

Versuchs-Nr.	Glühverlust %	CO <sub>2</sub> %	+ 105°C H <sub>2</sub> O %	Ca(OH) <sub>2</sub> %	umgesetzter Quarz		C/S Mol.-Verhältnis der Bindemasse
					kg	% vom Ausgangsquarz	
<b>Quarzsand</b>							
1-8-3	7.8		7.0	0	2.587	26.4	1.10
1-8-6	7.6		7.0	0	2.685	27.4	1.05
1-8-12	7.8		7.0	0	2.871	29.3	1.02
1-8-18	7.7		7.0	0	2.724	27.8	1.05
1-16-3	7.1		6.0	0	2.773	28.3	1.05
1-16-6	6.8		6.0	0	2.852	29.1	1.02
1-16-12	6.4		6.0	0	3.195	32.6	0.92
1-16-18	7.0		6.0	0	3.499	35.7	0.90
2-0-0	9.3	1.4	7.9				
2-8-3	7.3	1.3	6.0	0	3.920	40.0	1.14
2-8-6	7.2	1.2	6.0	0	4.018	41.0	1.12
2-8-12	7.2	1.5	5.7	0	4.145	42.3	1.08
2-16-3	6.4	1.2	5.2	0	4.077	41.6	1.10
2-16-6	5.9	1.2	4.7	0	4.302	43.9	1.04
2-16-12	5.6	1.3	4.3	0	4.700	48.0	0.96
4-0-0	7.9	3.2	4.7				
4-8-3	6.5	0.7	5.8	2.0	2.205	22.5	1.38
4-8-6	6.5	0.7	5.8	0.5	2.949	30.1	1.16
4-8-12	6.8	0.7	6.1	0.8	2.969	30.3	1.13
4-8-18	6.4	0.8	5.6	3.2	3.126	31.9	1.01
4-16-3	6.7	2.0	4.7	1.0	2.940	30.0	1.14
4-16-6	6.1	1.8	4.3	0.5	3.224	32.9	1.08
4-16-12	6.1	1.3	4.8	0.3	3.410	34.8	1.03
4-16-18	5.7	1.0	4.7	0.1	3.528	36.0	1.01
<b>Sand Montet</b>							
11-0-0	11.4	5.8	5.6				
11-8-3	11.4	3.6	7.6	0	1.437	28.8	1.53
11-8-6	11.2	3.1	8.1	0	1.816	36.4	1.35
11-8-12	12.1	3.1	9.1	0	2.196	44.0	1.21
11-8-18	12.5	3.4	9.1	0	2.520	50.6	1.11
11-16-3	11.2	3.3	7.9	0	1.737	34.8	1.38
11-16-6	12.1	3.5	8.6	0	2.100	42.1	1.24
11-16-12	12.1	3.5	8.6	0	2.545	51.0	1.10
11-16-18	12.3	3.4	8.9	0	2.760	55.3	1.05
12-0-0	14.3	6.0	8.3				
12-8-3	12.7	6.0	6.7	5.7	2.146	43.0	1.66
12-8-6	12.6	6.3	6.3	3.3	2.211	44.3	1.75
12-8-12	12.6	5.9	6.7	2.8	2.315	46.4	1.70
12-16-3	12.6	5.8	6.8	1.0	2.904	58.2	1.43
12-16-6	12.5	5.8	6.7	0.1	3.438	68.9	1.24
12-16-12	12.3	5.3	7.0	0.05	3.453	69.2	1.24
14-0-0	13.6	5.1	8.5				
14-8-3	12.7	5.9	6.8	5.7	1.617	32.4	1.51
14-8-6	11.9	4.7	7.2	3.0	2.041	40.9	1.41
14-8-12	12.0	4.1	7.9	1.8	2.545	51.0	1.24
14-8-18	12.2	4.1	8.1	1.5	2.649	53.1	1.22
14-16-3	11.8	4.3	7.5	2.5	2.146	43.0	1.38
14-16-6	11.8	4.4	7.4	2.5	2.300	46.1	1.31
14-16-12	12.2	4.0	8.2	1.0	2.525	50.6	1.28
14-16-18	11.7	4.0	7.7	0.5	2.964	59.4	1.15

### 5.1.3 MINERALOGISCHE UNTERSUCHUNGEN

Bei der hydrothermalen Härtung entstehen Calciumsilikathydrate, sogenannte CSH-Phasen, die sich in ihrem Kristallinitätsgrad, CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis, Kristallstruktur und Morphologie unterscheiden. In Tabelle 4 sind einige CSH-Phasen aufgeführt, die häufig in hydrothermalgehärteten Baustoffen anzutreffen sind.

Die DTA-Aufnahmen zeigen endotherme und exotherme Peaks, die für bestimmte Mineralien charakteristisch sind (Fig. 3 und 4).

Die endotherme Reaktion zwischen 100 und 300°C gibt den Verlust des freien und adsorbierten Wassers an. Sie hat ihr Maximum bei ca. 200 – 300°C und ist auf die Anwesenheit von CSH (I) und Tobermorit zurückzuführen. Die tieferen Reaktionen bei ca. 130 – 140°C könnten auf CSH (II) deuten. Der endotherme Ausschlag um 500°C ist auf die Entwässerung des Ca(OH)<sub>2</sub> zurückzuführen und kann für die quantitative Bestimmung dieses Minerals verwendet werden. Der Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalt schwankt zwischen 0 bis ca. 10 %, wobei die Körper mit dem Sand von Montet höhere Gehalte aufweisen als diejenigen mit Quarzsand. In den Körpern mit reinem Zement als Bindemittel kann kein Ca(OH)<sub>2</sub> festgestellt werden.

Die endotherme Reaktion bei ca. 560 – 575°C ist durch die Umwandlung der Quarzstruktur (Quarz α → Quarz β) bedingt. Die kleine endotherme Reaktion zwischen 675 – 700°C tritt fast ausschliesslich in den Körpern mit Sand von Montet auf und ist in erster Linie auf Dolomit zurückzuführen.

Tabelle 4: Übersicht einiger typischer CSH-Phasen

Hauptgruppen	Morphologische Formen	Beispiele einiger Neubildungsphasen	C/S Verhältnis	Röntgenreflex 2θ-Werte CuK α
1. Gelähnlich	1. Ohne bestimmte Morphologie	Tobermorit-Gel		–
2. Subkristallin	2. Folienähnlich	CSH (II)	>1.5	29.06 31.94
	3. Spiral-rohrförmig, faserähnlich	CSH (I)	1.4 - 0.8	29.06 31.94
		Tobermorit C <sub>5</sub> S <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.83	7.82 30.03
	4. Strahlenförmig	Gyrolit C <sub>2</sub> S <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	0.67	4.01 28.58
		Tobermorit C <sub>5</sub> S <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.83	7.82 30.03
3. Kristallin	5. Plattenförmig	C <sub>2</sub> SH (A)	2.00	27.24
	6. Nadelförmig-prismatisch	Xonotlit C <sub>6</sub> S <sub>6</sub> H	1.00	24.36 27.6

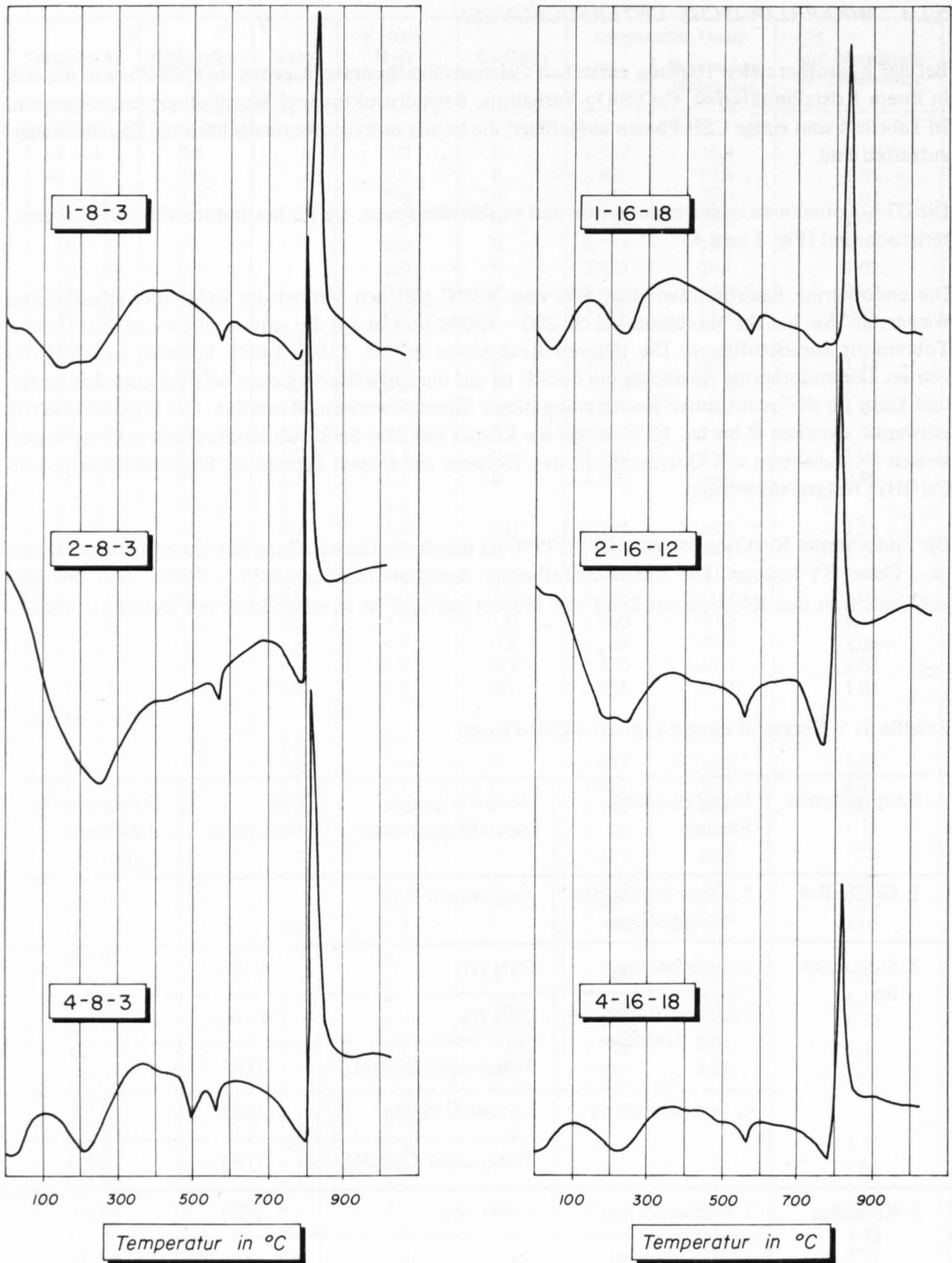


Fig. 3  
 DTA-Kurven von gehärteten Körpern aus Quarzsand (Modell Gasbeton) Aufheizgeschwindigkeit: 10°C pro Minute.

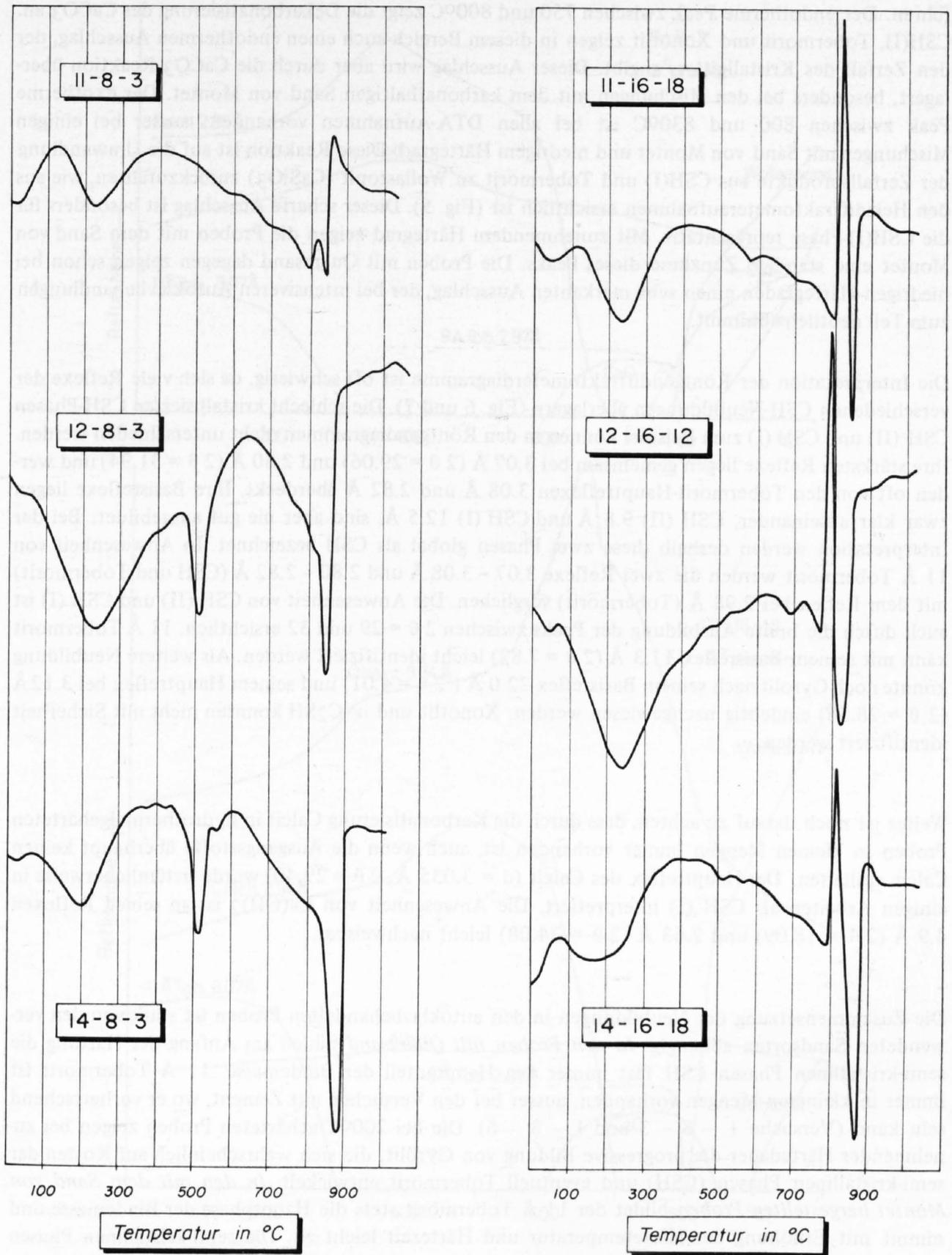


Fig. 4  
 DTA-Kurven von gehärteten Körpern aus Sand von Montet (Modell Gasbeton) Aufheizgeschwindigkeit: 10°C pro Minute.

führen. Der endotherme Peak zwischen 750 und 800°C zeigt die Dekarbonatisierung des  $\text{CaCO}_3$  an. CSH(I), Tobermorit und Xonotlit zeigen in diesem Bereich auch einen endothermen Ausschlag, der den Zerfall des Kristallgitters anzeigt. Dieser Ausschlag wird aber durch die  $\text{CaCO}_3$ -Reaktion überlagert, besonders bei den Mischungen mit dem karbonathaltigen Sand von Montet. Der exotherme Peak zwischen 800 und 830°C ist bei allen DTA-Aufnahmen vorhanden, ausser bei einigen Mischungen mit Sand von Montet und niedrigem Härtegrad. Diese Reaktion ist auf die Umwandlung der Zerfallsprodukte aus CSH(I) und Tobermorit zu Wollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ ) zurückzuführen, wie aus den Heizdiffraktometeraufnahmen ersichtlich ist (Fig. 5). Dieser scharfe Ausschlag ist besonders für die CSH(I)-Phase repräsentativ. Mit zunehmendem Härtegrad zeigen die Proben mit dem Sand von Montet eine ständige Zunahme dieses Peaks. Die Proben mit Quarzsand dagegen zeigen schon bei niedrigen Härtegraden einen sehr markanten Ausschlag, der bei intensiveren Autoklavbehandlungen zum Teil deutlich abnimmt.

Die Interpretation der Röntgendiffraktometerdiagramme ist oft schwierig, da sich viele Reflexe der verschiedenen CSH-Neubildungen überlagern (Fig. 6 und 7). Die schlecht kristallisierten CSH-Phasen CSH (II) und CSH (I) zum Beispiel können in den Röntgendiagrammen nicht unterschieden werden. Ihre stärksten Reflexe liegen gemeinsam bei 3.07 Å ( $2\theta = 29.06$ ) und 2.80 Å ( $2\theta = 31.94$ ) und werden oft von den Tobermorit-Hauptreflexen 3.08 Å und 2.82 Å überdeckt. Ihre Basisreflexe liegen zwar klar auseinander, CSH (II) 9.8 Å und CSH (I) 12.5 Å, sind aber nie gut ausgebildet. Bei der Interpretation werden deshalb diese zwei Phasen global als CSH bezeichnet. In Anwesenheit von 11 Å Tobermorit werden die zwei Reflexe 3.07 – 3.08 Å und 2.80 – 2.82 Å (CSH und Tobermorit) mit dem Reflex bei 2.98 Å (Tobermorit) verglichen. Die Anwesenheit von CSH (II) und CSH (I) ist auch durch die breite Ausbildung der Peaks zwischen  $2\theta = 29$  und 32 ersichtlich. 11 Å Tobermorit kann mit seinem Basisreflex 11.3 Å ( $2\theta = 7.82$ ) leicht identifiziert werden. Als weitere Neubildung konnte noch Gyrolit nach seinem Basisreflex 22.0 Å ( $2\theta = 4.01$ ) und seinem Hauptreflex bei 3.12 Å ( $2\theta = 28.58$ ) eindeutig nachgewiesen werden. Xonotlit und  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH konnten nicht mit Sicherheit identifiziert werden.

Weiter ist noch darauf zu achten, dass durch die Karbonatisierung Calcit in hydrothermalgehärteten Proben in kleinen Mengen immer vorhanden ist, auch wenn die Ausgangsstoffe überhaupt keinen Calcit enthalten. Der Hauptreflex des Calcit ( $d = 3.035$  Å,  $2\theta = 29.40$ ) wurde irrtümlicherweise in einigen Arbeiten als CSH (I) interpretiert. Die Anwesenheit von  $\text{Ca(OH)}_2$  ist an seinen Reflexen 4.9 Å ( $2\theta = 18.09$ ) und 2.63 Å ( $2\theta = 34.08$ ) leicht nachweisbar.

Die Zusammensetzung der Neubildungen in den autoklavbehandelten Proben ist stark von den verwendeten Sandsorten abhängig. *In den Proben mit Quarzsand* bilden am Anfang der Härtung die semi-kristallinen Phasen CSH fast immer den Hauptanteil der Bindemasse. 11 Å Tobermorit ist immer in kleineren Mengen vorhanden, ausser bei den Versuchen mit Zement, wo er vorherrschend sein kann (Versuche 1 – 8 – 3 und 1 – 8 – 6). Die bei 200°C gehärteten Proben zeigen bei zunehmender Härtedauer die progressive Bildung von Gyrolit, die sich wahrscheinlich auf Kosten der semi-kristallinen Phasen (CSH) und eventuell Tobermorit entwickelt. *In den mit dem Sand von Montet hergestellten Proben* bildet der 11 Å Tobermorit stets die Hauptphase der Bindemasse und nimmt mit Erhöhung der Härtetemperatur und Härtezeit leicht zu. Die semi-kristallinen Phasen CSH sind immer in kleineren Mengen vorhanden und zeigen auch eine Zunahme in Funktion des Härtegrades.

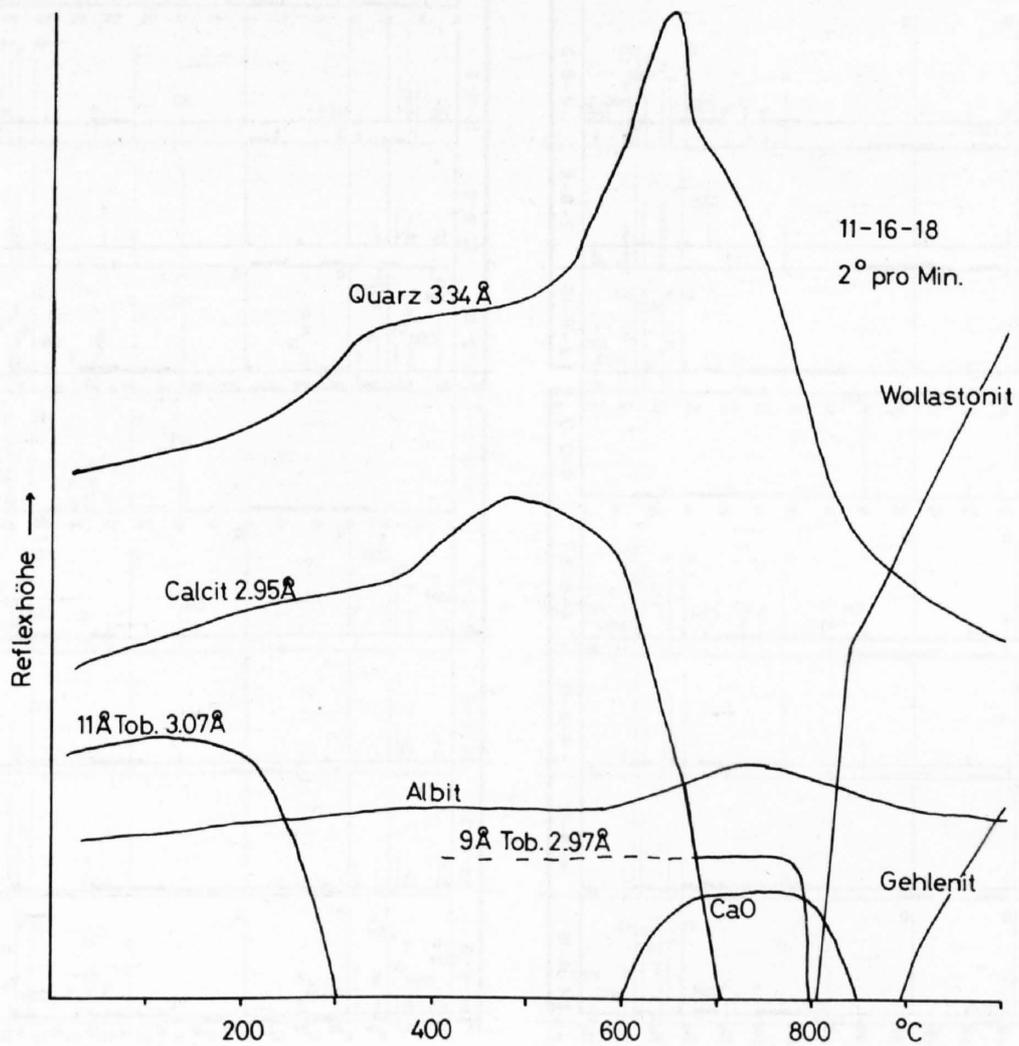
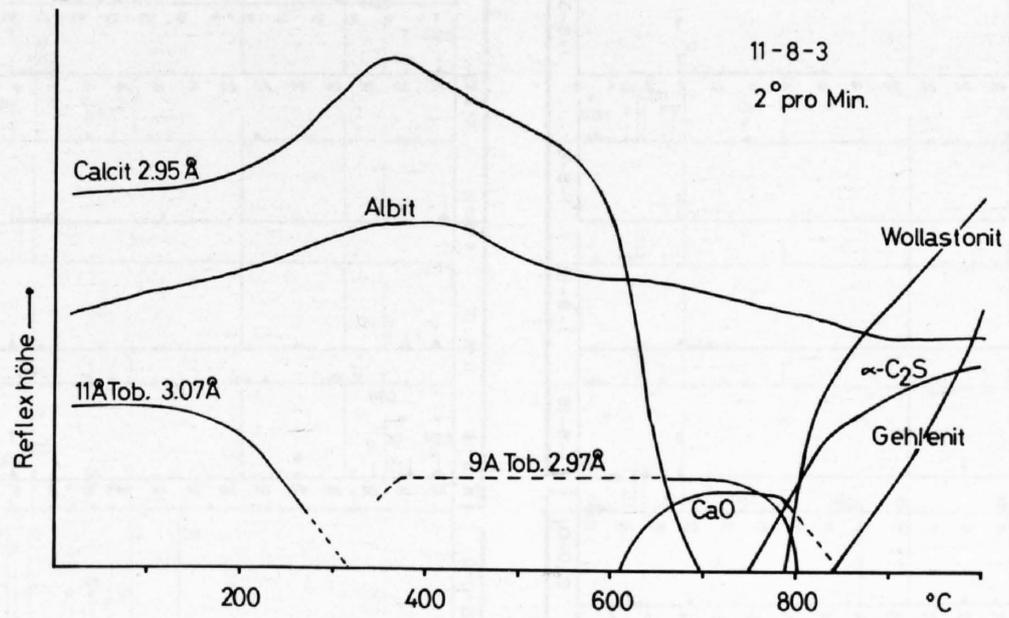


Fig. 5  
Mineralogische Veränderungen während dem Aufheizen zwei dampfgehärteter Proben mit Sand von Montet. Reflexhöhen sind aus den Heizediffraktometeraufnahmen ermittelt.

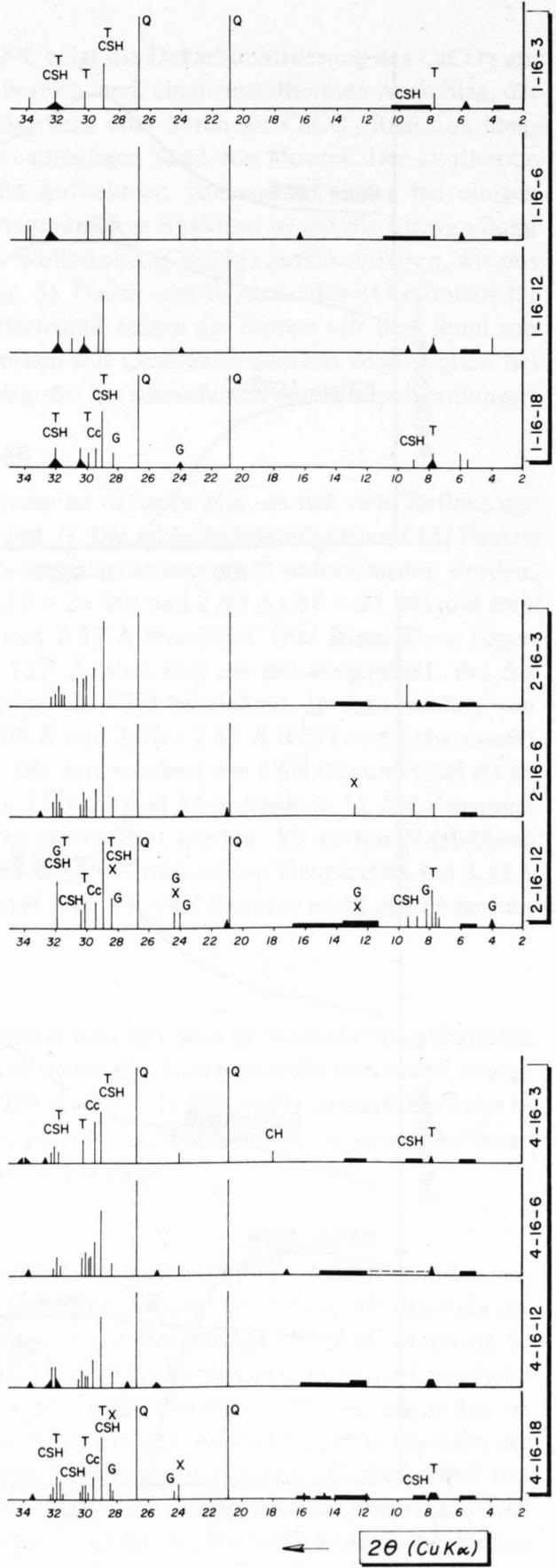
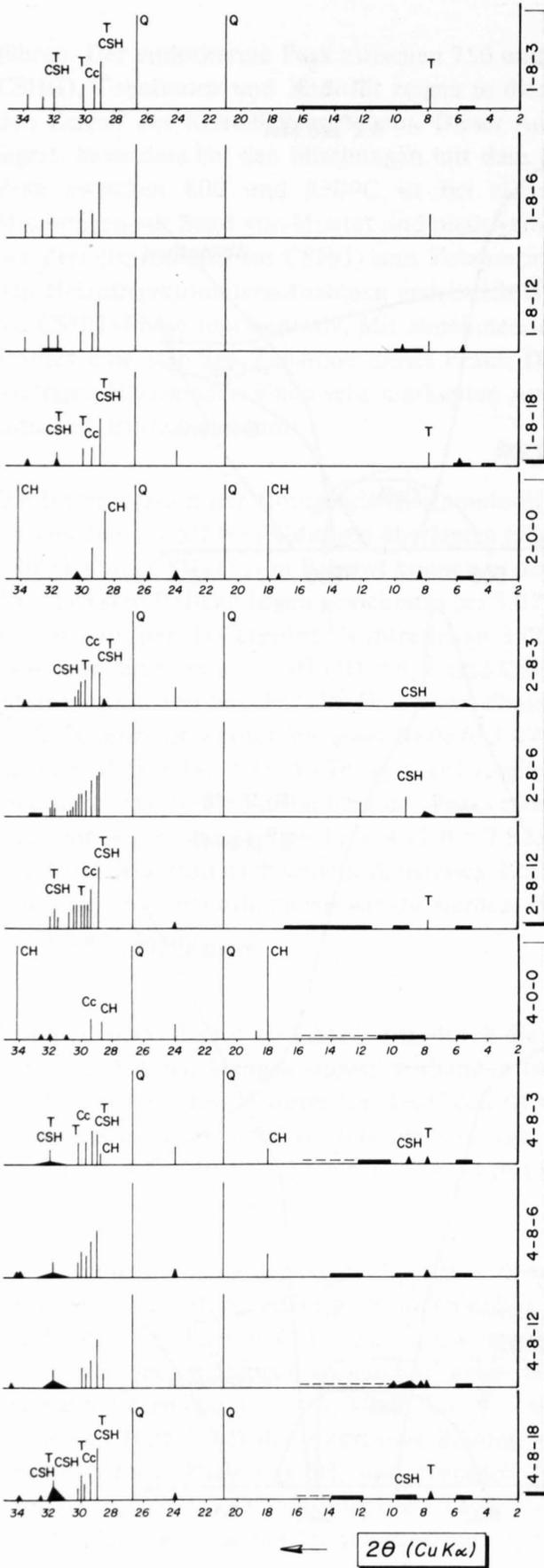


Fig. 6  
Röntgendiagramme der Probekörper  
mit Quarzsand (Modell Gasbeton).

- |    |   |                     |     |   |                   |
|----|---|---------------------|-----|---|-------------------|
| Q  | = | Quarz               | CSH | = | CSH(I) + CSH (II) |
| CH | = | Ca(OH) <sub>2</sub> | T   | = | 11 Å Tobermorit   |
| Cc | = | Calcit              | G   | = | Gyrolit           |
|    |   |                     | X   | = | Xonotlit          |

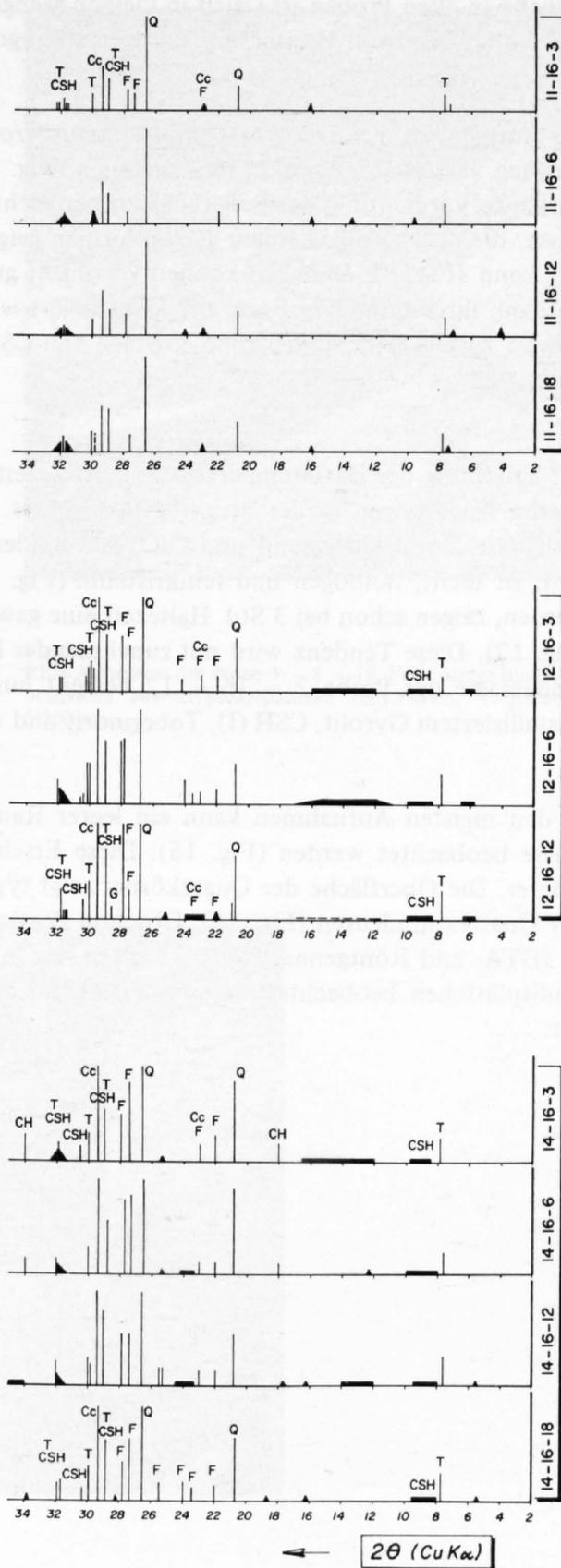
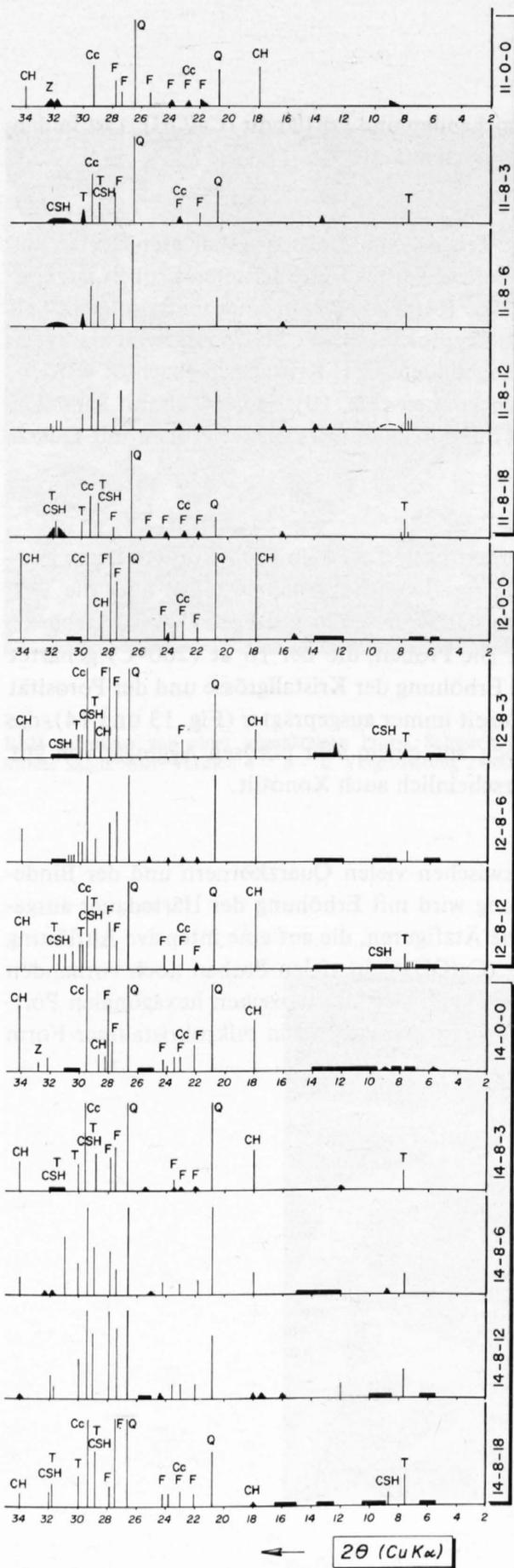


Fig. 7  
Röntgendiagramme der Probekörper  
mit Sand von Montet (Modell Gasbeton).

Q = Quarz  
F = Feldspäte  
Cc = Calcit

CH =  $\text{Ca(OH)}_2$   
Z = Klinkermineralien  
(Zement)

CSH = CSH (I) + CSH (II)  
T = 11 Å Tobermorit  
G = Gyrolit

Beinahe in allen Proben ist Calcit in kleinen Mengen vorhanden und Portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) ist in den Proben mit Sand von Montet bei niedrigen Härtegraden noch anzutreffen.

Die Aufnahmen mit dem *Raster-Elektronenmikroskop* zeigen, dass die nicht gehärteten Körper aus schwach verkitteten Sandkörnern bestehen (Fig. 8). Bereits bei niedrig gehärteten Proben ist eine markante Verdichtung des Scherbens zu beobachten. Die Körner liegen in einer feinkörnigen CSH-Masse, die auch, weil sie keine Kristallformen zeigt, als kryptokristalline CSH-Phase bezeichnet werden kann (Fig. 9). Daneben können vereinzelt gut ausgebildete CSH-Kristalle beobachtet werden, die dank ihrer typischen Form oft identifiziert werden können (Fig. 10). Die Proben mit Sand von Montet zeigen mehr idiomorphe Kristalle von CSH (I) und Tobermorit, als die Proben mit Quarzsand.

Mit Erhöhung der Härtetemperatur und Härtezeit werden in den meisten Probekörpern keine markanten Änderungen in der Struktur beobachtet. Eine signifikante Ausnahme bildet aber die Versuchsserie 2 mit Quarzsand und CaO. Die Bindemasse der Proben, die bei 8 at ( $170^\circ\text{C}$ ) gehärtet sind, ist dicht, homogen und feinkristallin (Fig. 11). Die Proben, die bei 16 at ( $200^\circ\text{C}$ ) gehärtet wurden, zeigen schon bei 3 Std. Haltezeit eine gewisse Erhöhung der Kristallgrösse und der Porosität (Fig. 12). Diese Tendenz wird mit zunehmender Haltezeit immer ausgeprägter (Fig. 13 und 14), die Bindemasse der Probe 2 – 16 – 12 besteht nur noch aus einem sehr porösen Aggregat von gut kristallisiertem Gyrolit, CSH (I), Tobermorit und wahrscheinlich auch Xonotlit.

In den meisten Aufnahmen kann ein leerer Raum zwischen vielen Quarzkörnern und der Bindemasse beobachtet werden (Fig. 15). Diese Erscheinung wird mit Erhöhung der Härtedauer ausgeprägter. Die Oberfläche der Quarzkörner zeigt typische Ätzfiguren, die auf eine intensive Auflösung des Quarzes hindeuten (Fig. 16). Obschon Portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) in vielen Proben noch vorhanden ist (DTA- und Röntgennachweis) konnten nur in Ausnahmefällen die typischen hexagonalen Portlanditplättchen beobachtet werden (Fig. 17).  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  liegt vorwiegend in mikrokristalliner Form vor.



Fig. 8  
REM-Aufnahme von einer ungehärteten Probe. Schwach verkittete Sandkörner. Versuch 4 - 0 - 0. Vergrößerung 2'000 x.

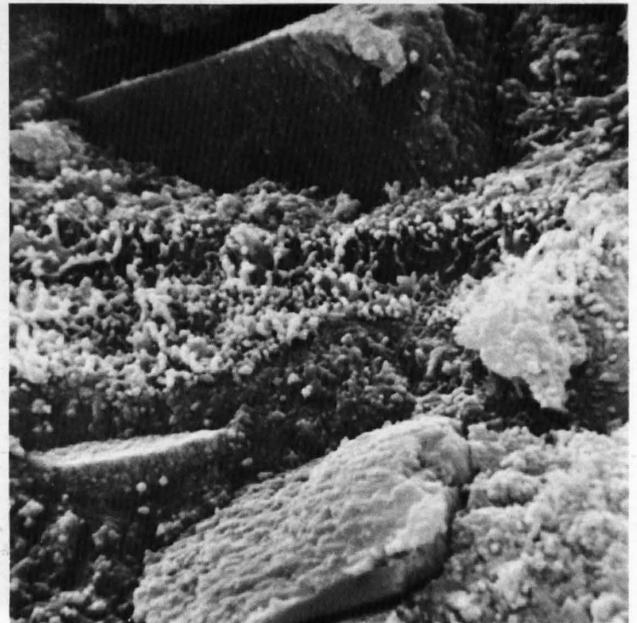


Fig. 9  
REM-Aufnahme der Probe 1 - 8 - 18. Feinkörnige Bindemasse bestehend aus kryptokristallinen CSH-Phasen. Vergrößerung 5'200 x.

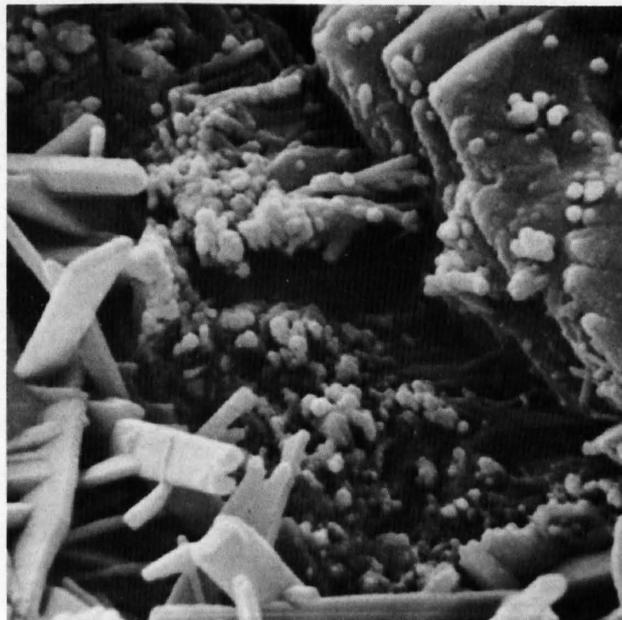


Fig. 10  
REM-Aufnahme der Probe 14 - 8 - 18. In Poren verwachsene und gut ausgebildete CSH-Kristallite. Vergrößerung 9'200 x.

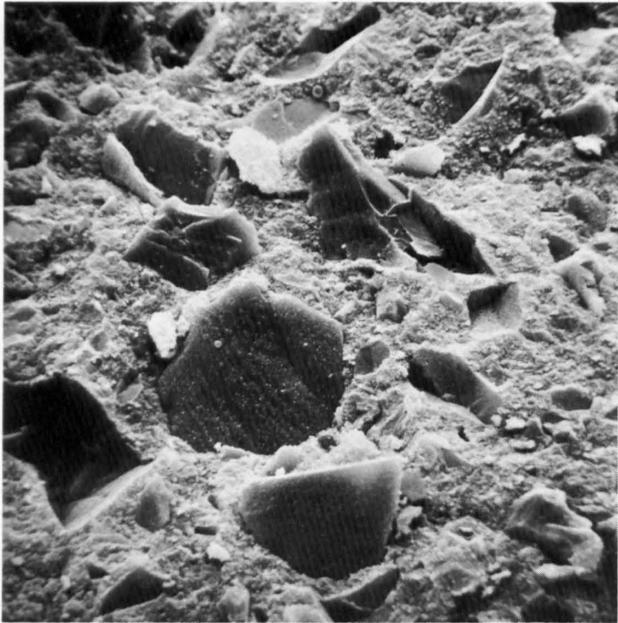


Fig. 11  
REM-Aufnahmen der Probe 2 - 8 - 12. Dichte, homogene Bindemassee. Vergrößerung 464 x (links) und 4'640 x (rechts).

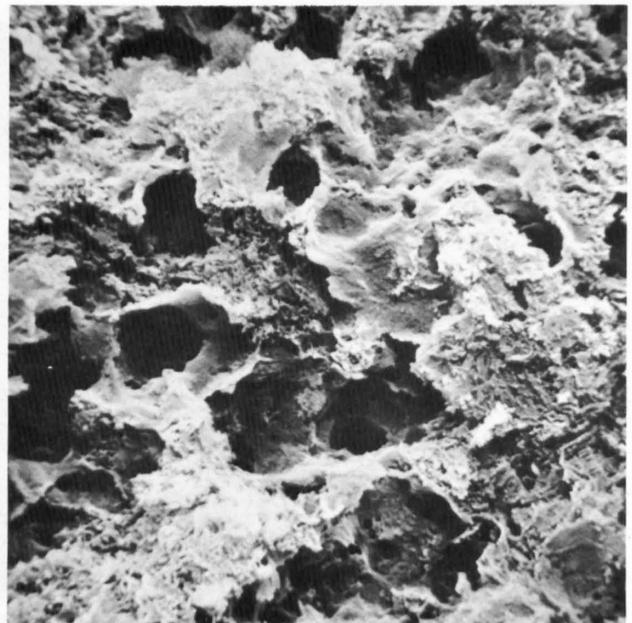


Fig. 12  
REM-Aufnahmen der Probe 2 - 16 - 3. Erhöhung der Porosität und Kristallgrösse der Bindemassee. Vergrößerung 1'200 x (links) und 5'200 x (rechts).

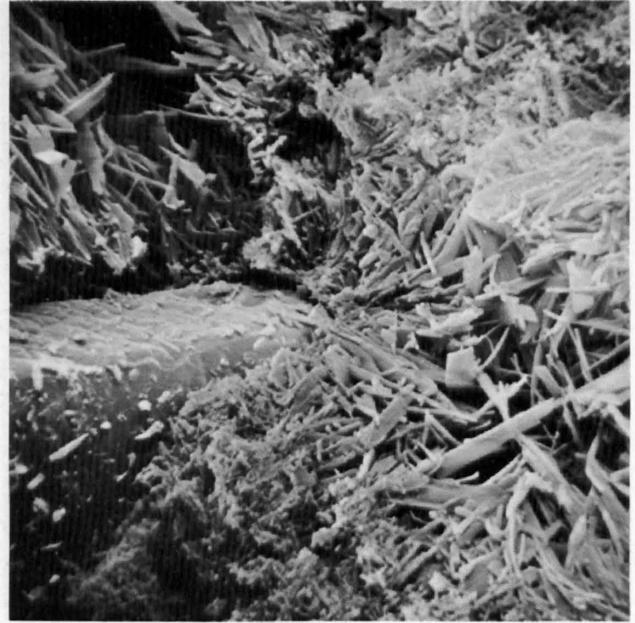
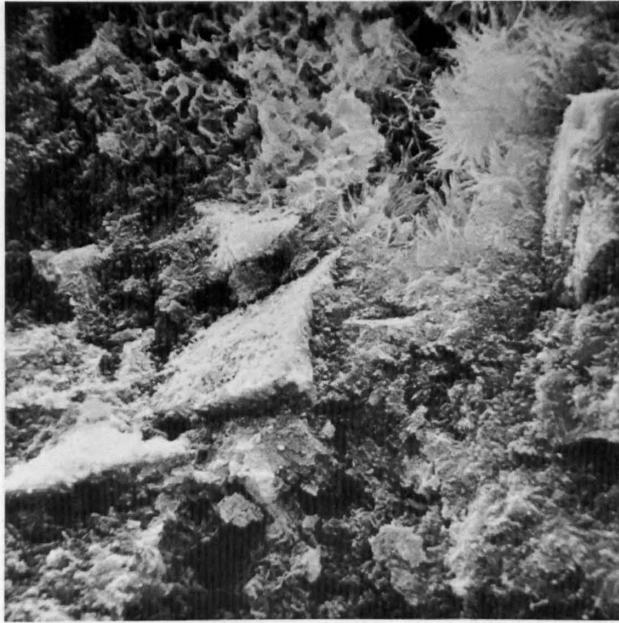


Fig. 13  
REM-Aufnahmen der Probe 2 - 16 - 6. Poröse und grobkristalline Bindemasse. Vergrößerung 1'080 x (links) und 5'440 x (rechts).

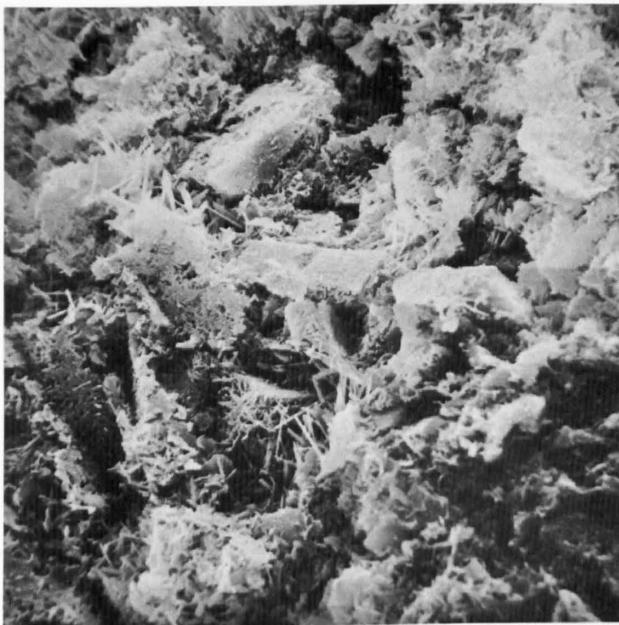


Fig. 14  
REM-Aufnahmen der Probe 2 - 16 - 12. Die Bindemasse besteht aus einem sehr porösen Aggregat von gut kristallisierten CSH-Phasen wie Gyrolit, CSH (I), Tobermorit und eventuell Xonotlit. Vergrößerung 1'120 x (links) und 5'440 x (rechts).



Fig. 15  
 REM-Aufnahme der Probe 14 - 8 - 12 (links) und 14 - 16 - 18 (rechts) Schlechte Bindung zwischen Quarzkörnern und Bindemasse.  
 Vergrößerung 4'800 x (beide Aufnahmen).



Fig. 16  
 REM-Aufnahme der Probe 1 - 16 - 18. Stark angeätzte Quarzkörner. Vergrößerung 5'200 x.



Fig. 17  
 REM-Aufnahme der Probe 11 - 16 - 3. Hexagonale Portlanditkristalle mit Tobermorit. Vergrößerung 488 x.

## 5.2 VERSUCHE IM MODELL KALKSANDSTEIN

### 5.2.1 PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN (Fig. 18)

Die bei 200°C (16 at) gehärteten Proben zeigen, bei gleicher Härtezeit, bedeutend höhere *Druckfestigkeiten* als die bei 170°C (8 at) gehärteten Proben, besonders bei niedrigen Härtezeiten (1 – 6 Std.). Mit Erhöhung der Härtezeit ist eine allgemeine Zunahme der Druckfestigkeit festzustellen. Die Körper mit Sand von Montet allerdings erreichen bei der Härtung mit 200°C die obere Grenze schon nach 6 Stunden. In dieser Serie ist bei längeren Haltezeiten sogar eine leichte Festigkeitsabnahme festzustellen.

Die Körper mit Quarzsand lassen sich weniger gut verdichten als diejenigen mit Sand von Montet, was zu deutlich tieferen *Raumgewichten* führt. Die schlechte Verdichtung des Quarzsandes ist in erster Linie auf die rundere Kornform dieses Sandes zurückzuführen. Das Raumgewicht zeigt bei Erhöhung der Härtetemperatur und der Härtezeit einen stetigen Abfall.

Die Körper mit Quarzsand zeigen höhere *E-Modulwerte* als die Körper mit Sand von Montet. Dies ist genau das Gegenteil zu den Ergebnissen im Modell Gasbeton. In allen Versuchsreihen nimmt der E-Modul mit der Härtezeit zuerst zu, um dann bei längerer Härtezeit wieder abzunehmen.

Die *Schwindung* der Körper mit Sand von Montet liegt höher als diejenige der Körper mit Quarzsand. Kalksandsteinkörper mit dem Sand von Montet zeigen ausserdem eine Zunahme der Schwindung mit der Erhöhung der Härtetemperatur, dagegen kann keine markante Tendenz mit der Erhöhung der Härtezeit festgestellt werden.

### 5.2.2 CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN (Tab. 5)

Die *Quarzumsetzung* nimmt mit der Härtezeit generell zu und ist am Anfang der Härtung besonders intensiv. Nach einer Stunde Härtezeit beträgt der Quarzumsatz schon die Hälfte desjenigen nach 18 Stunden Härtezeit. Besonders interessant ist festzustellen, dass der Quarzumsatz von der Härtetemperatur und der Sandsorte wenig beeinflusst wird. In % des Ausgangs Quarzes liefert der Quarz im Sand von Montet ungefähr die doppelte Menge SiO<sub>2</sub> als der Quarzsand. In der Versuchsreihe 32 – 8 – 1/18 kann eine unerklärliche Abnahme des Quarzumsatzes bei extremer Härtezeit festgestellt werden.

Das *CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis* in der Ausgangsmischung hat keine grosse Bedeutung, da nur ein kleiner Teil (ca. 3 – 16 %) des vorhandenen Quarzes in Lösung geht. Das Verhältnis g CaO/m<sup>2</sup> Quarz (Quarzsand: 9.16 g CaO/m<sup>2</sup> Quarz; Sand von Montet: 16.4 g CaO/m<sup>2</sup> Quarz) zeigt, dass in der Kalksandsteinmasse fast 10 mal mehr CaO pro m<sup>2</sup> Quarzoberfläche anfallen, als in der Gasbetonmasse. Für die Berechnung des CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnisses der Bindemassee wurden zuerst die Werte des gelösten SiO<sub>2</sub> aus dem Quarzumsatz und die Werte des nicht mehr in Form von Ca(OH)<sub>2</sub> vorliegenden CaO verwendet.

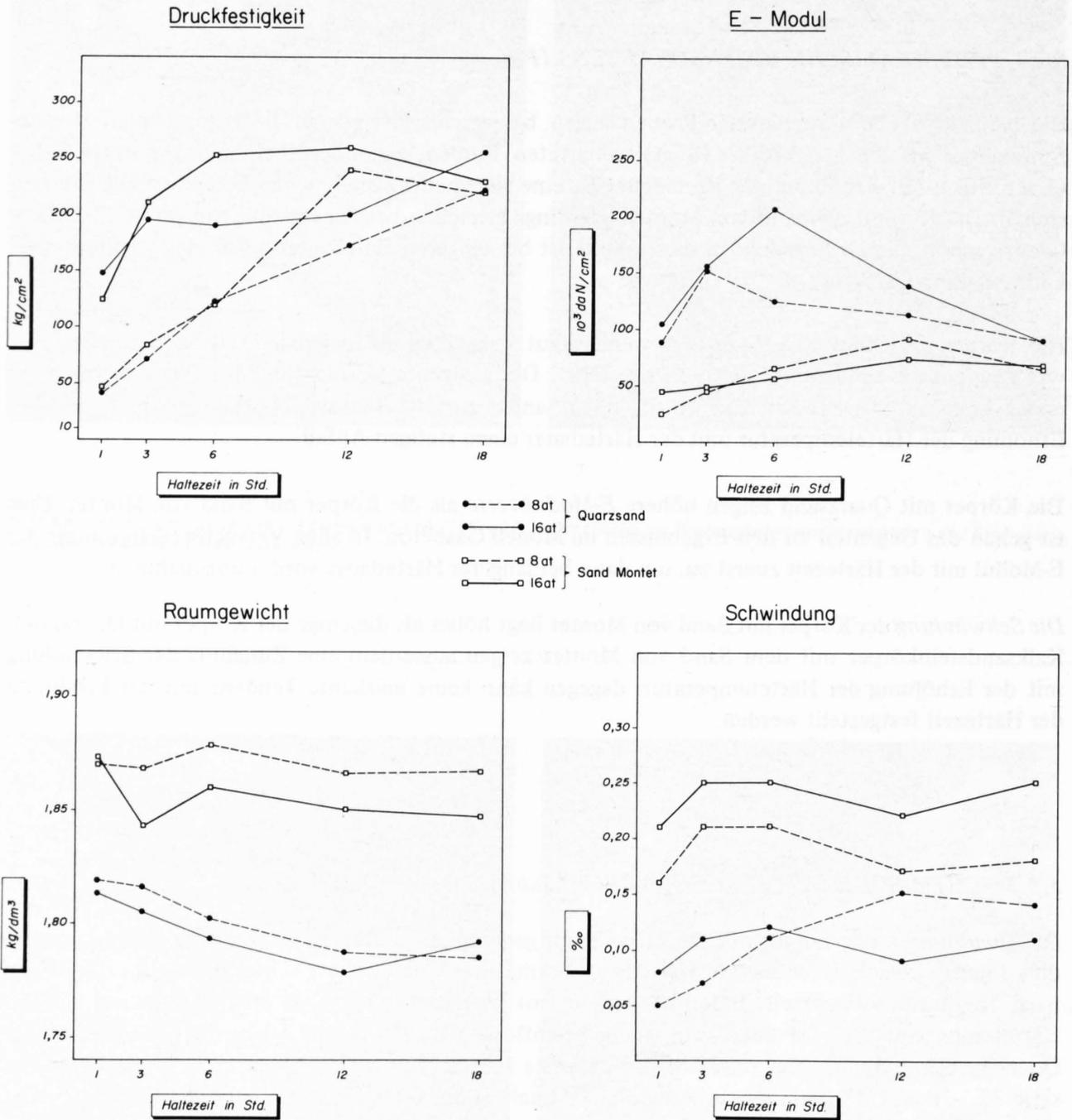


Fig. 18  
Physikalische Eigenschaften der Kalksandsteinkörper.

Tabelle 5: Chemische Analyse der Kalksandsteinkörper

Versuchs-Nr.	Glühverlust %	CO <sub>2</sub> %	H <sub>2</sub> O %	Ca(OH) <sub>2</sub> %	umgesetzter Quarz		Mol.-Verhältnis gelöster Quarz zum verbrauch- ten CaO	lösliches SiO <sub>2</sub> g	Mol.-Verhältnis lösliches SiO <sub>2</sub> zum verbrauch- ten CaO
					g	in % des Aus- gangsquarzes			
<b>Quarzsand</b>									
22-0-0	2.44	0.49	1.95	9.6	-	-	-	-	-
22-8-1	2.96	0.65	2.31	8.5	441	3.0	0.33	104	1.38
22-8-3	2.70	0.46	2.24	5.2	680	4.6	0.87	301	1.97
22-8-6	2.72	0.49	2.23	3.3	896	6.1	0.94	467	1.80
22-8-12	2.78	0.54	2.22	1.8	1036	7.1	1.00	595	1.74
22-8-18	2.82	0.74	2.08	0.6	1098	7.5	1.07	708	1.66
22-16-1	2.72	0.90	1.82	1.0	559	3.8	2.06	369	3.12
22-16-3	2.63	0.61	2.02	0.2	689	4.7	1.84	621	2.04
22-16-6	2.53	0.79	1.74	0.15	856	5.8	1.49	664	1.92
22-16-12	2.50	0.64	1.86	0.05	994	6.8	1.28	911	1.41
22-16-18	2.46	0.79	1.67	0	1180	8.0	1.09	1156	1.11
<b>Sand Montet</b>									
32-0-0	11.76	8.7	3.05	9.6	-	-	-	-	-
32-8-1	11.44	7.95	3.49	7.3	398	5.3	0.76	147	2.07
32-8-3	11.10	7.3	3.80	6.3	770	10.3	0.57	335	1.31
32-8-6	11.92	7.5	4.42	3.6	878	11.7	0.91	337	2.37
32-8-12	11.50	7.8	3.70	0.5	925	12.4	1.32	857	1.42
32-8-18	10.99	7.0	3.99	1.9	812	10.9	1.27	856	1.20
32-16-1	11.49	9.47	2.02	2.9	445	5.9	2.01	365	2.45
32-16-3	11.13	8.34	2.79	0.5	852	11.4	1.43	805	1.51
32-16-6	11.83	8.90	2.93	0.4	1007	13.5	1.22	1062	1.16
32-16-12	10.83	8.72	2.11	0.1	1209	16.2	1.05	1186	1.07
32-16-18	11.77	8.73	3.04	0	1181	15.8	1.09	1275	1.01

Die bei 170°C gehärteten Proben enthalten bis zu einer Härtedauer von 12 Stunden noch beträchtliche Mengen von nicht umgesetztem  $\text{Ca(OH)}_2$ , obwohl die Menge umgesetzten Quarz schon hoch ist. Da die dabei ermittelten C/S-Werte der Bindemasse niedrig sind und im Widerspruch zu den Literaturangaben stehen, wurde neben dem Quarzumsatz noch das lösliche  $\text{SiO}_2$  bestimmt. Dabei zeigt sich, dass bei niedrigen Härtegraden nur ein Teil des umgesetzten Quarzes in CSH-Phasen gebunden ist. Erst mit Erhöhung des Härtegrades erreicht die in CSH-Phasen gebundene  $\text{SiO}_2$ -Menge die Werte des ungesetzten Quarzes.

Aus den Werten des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes ist ersichtlich, dass während der Härtung auch bei Kalksandsteinen keine Karbonatisierung der Bindemasse stattfindet. Die kleinen  $\text{CO}_2$ -Gehalte der Quarzsandkörper sind auf eine leichte Karbonatisierung der  $\text{Ca(OH)}_2$  vor der Härtung zurückzuführen. Der Gehalt an gebundenem Wasser in den gehärteten Kalksandsteinmassen ist klein und zeigt während der Härtung keine signifikanten Änderungen. Bei Erhöhung der Härtetemperatur kann eine leichte Abnahme des Wassergehaltes beobachtet werden.

### 5.2.3 MINERALOGISCHE UNTERSUCHUNGEN

Wegen des kleinen Bindemassenanteils im Kalksandstein ist eine Identifizierung der verschiedenen CSH-Neubildungen mit der Differential-Thermoanalyse und Röntgendiffraktometrie noch schwieriger als in der Gasbetonmasse.

Anhand der *DTA-Kurven* (Fig. 19) lässt sich  $\text{Ca(OH)}_2$  mit dem endothermen Peak bei 470 – 500°C quantitativ bestimmen. Der exotherme Peak zwischen 800 und 850°C, verursacht durch die Wollastonitbildung aus den Zerfallprodukten von CSH (I) und Tobermorit, tritt nur bei den mit 200°C gehärteten Quarzsandkörpern deutlich hervor, wobei die Intensität dieses Peaks von der Härtedauer kaum beeinflusst wird.

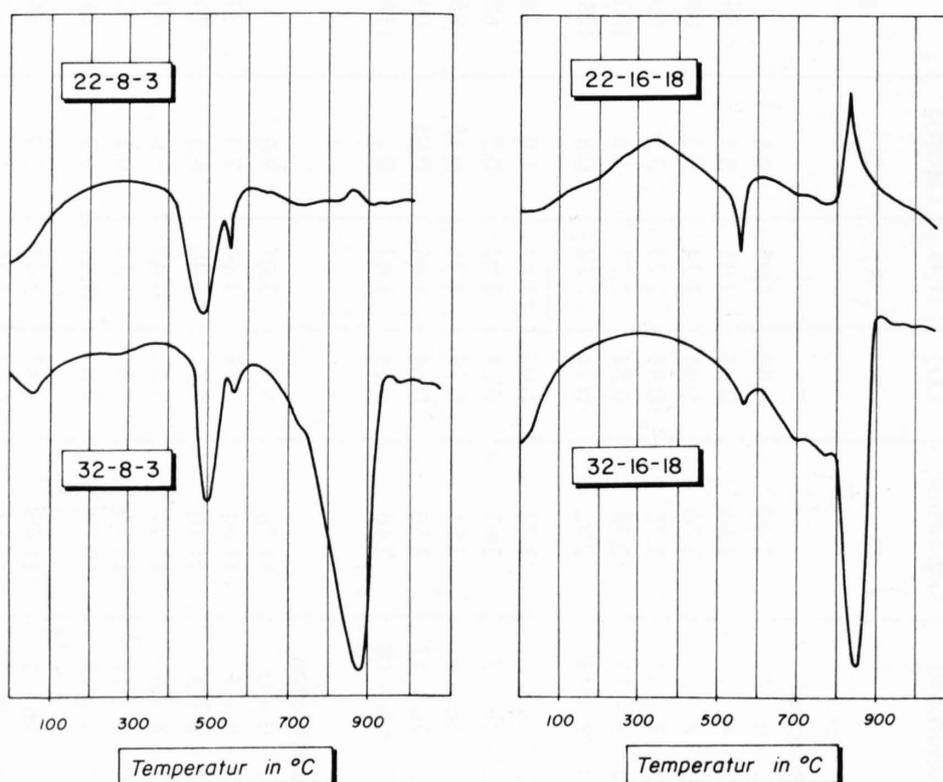


Fig. 19  
DTA-Kurven von gehärteten Kalksandsteinkörpern aus Quarzsand (22) und Sand von Montet (32). Aufheizgeschwindigkeit: 10°C pro Min.

Für die *röntgenographische Analyse* wurde versucht, mit einer einfachen mechanischen Trennung den Bindemittelanteil gegenüber dem Anteil an unreaktiertem Sand zu erhöhen. Durch Brechen der Probekörper bis zu einem Durchmesser von 3 mm und anschließender Siebung bei 0.12 mm wurde eine gewisse Anreicherung des Bindemittels erreicht. Es wurden deshalb nur die jeweiligen Fraktionen < 0.12 mm röntgenographisch untersucht (Fig. 20). Bei der Interpretation der Diffraktogramme ist zu achten, dass neben CSH-Neubildungen gewisse Mineralien des Sandes von Montet (Muskovit und Chlorit) und im allgemeinen Karbonate durch die mechanische Trennung auch angereichert wurden. Trotz dieser Trennung ist die Identifizierung der CSH-Phasen noch problematischer als bei der Gasbetonmasse, dies besonders bei Probekörpern, die mit 170°C gehärtet wurden.

In den bei 170°C (8 at) gehärteten Proben zeigt die Bindemasse eine variable und heterogene Zusammensetzung, wobei nicht umgesetztes  $\text{Ca(OH)}_2$ , basische CSH-Neubildungen wie CSH,  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  und bedeutend  $\text{SiO}_2$ -reichere Phasen wie Tobermorit und Xonotlit anzutreffen sind.

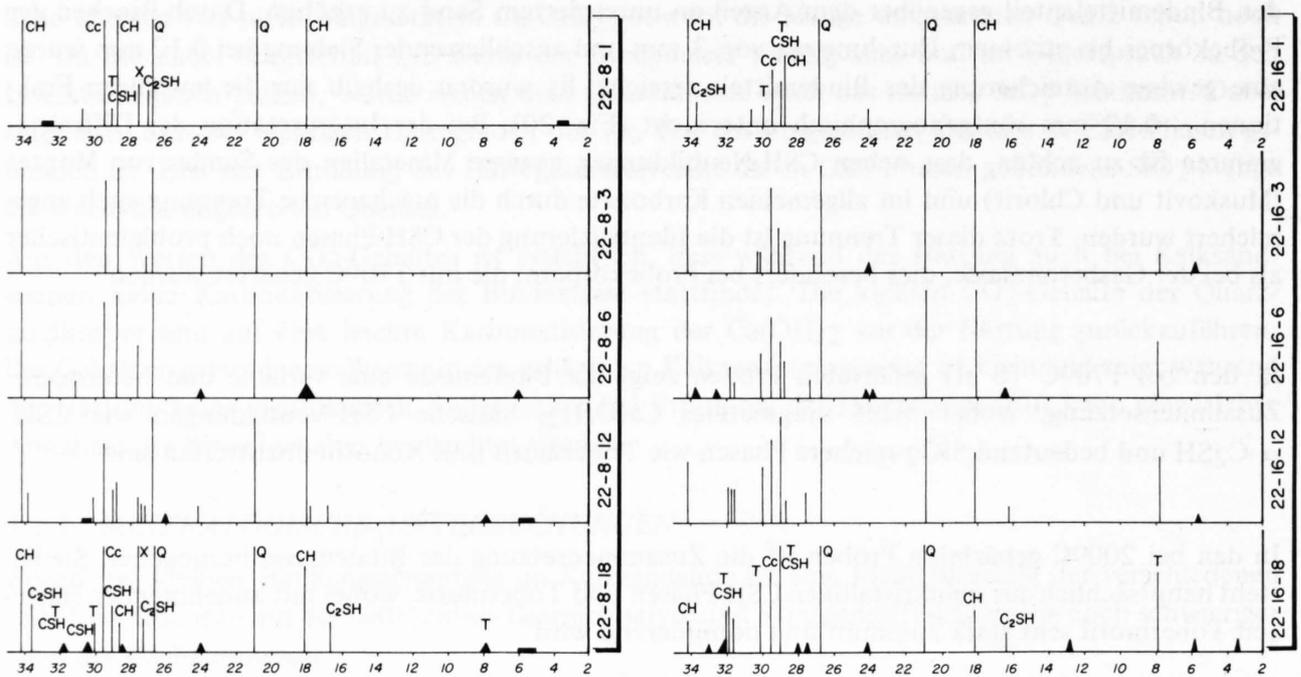
In den bei 200°C gehärteten Proben ist die Zusammensetzung der Bindemasse homogener. Sie besteht hauptsächlich aus semikristallinen CSH-Phasen und Tobermorit, wobei mit zunehmender Härtezeit Tobermorit sehr stark zunimmt und dominierend wird.

Die Gefügeuntersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigen, dass die gehärtete Kalksandsteinmasse aus einem Aggregat von Sandkörnern besteht, die von einer relativ dünnen Bindemittelschicht umhüllt und zusammengekittet sind (Fig. 21). Die Kornpackung ist nicht optimal, zwischen den Körnern liegen grosse Poren. Am Anfang der Härtung ist die Bindeschicht netzartig über Körnern angelagert (Fig. 22). Einige plattige, kristalline Ausbildungen von vermutlich  $\text{Ca(OH)}_2$  sind auch sichtbar (Fig. 23).

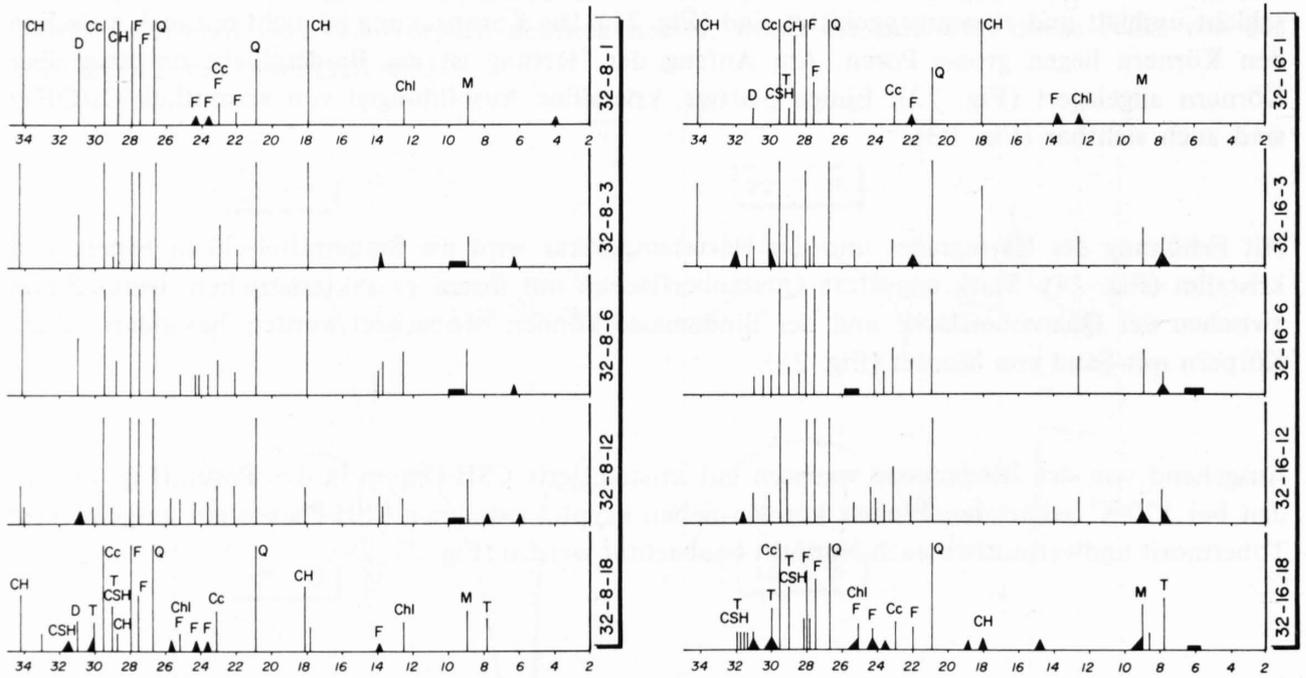
Mit Erhöhung des Härtegrades und der Härtetemperatur wird die Bindemittelschicht zunehmend kristallin (Fig. 24). Stark angeätzte Quarzoberflächen mit ihrem charakteristischen, leeren Raum zwischen der Quarzoberfläche und der Bindemasse können beobachtet werden, besonders in den Körpern mit Sand von Montet (Fig. 25).

Ausgehend von der Bindemasse wachsen gut kristallisierte CSH-Phasen in den Poren (Fig. 26). In den bei 170°C gehärteten Proben können neben kryptokristallinen CSH-Phasen gut ausgebildeter Tobermorit und vermutlich auch Xonotlit beobachtet werden (Fig. 27, 28).

### Kalksandsteinkörper mit Quarzsand



### Kalksandsteinkörper mit Sand Mont



← 2θ (CuKα)

← 2θ (CuKα)

Q = Quarz  
Cc = Calcit  
D = Dolomit  
F = Feldspäte

M = Muskovit  
Chl = Chlorit  
CH = Ca(OH)<sub>2</sub>

CSH = CSH (I) + CSH (II)  
T = 11 Å Tobermorit  
C<sub>2</sub>SH = α-C<sub>2</sub>SH  
X = Xonotlit

Fig. 20  
Röntgendiagramme der Kalksandsteinkörper



Fig. 21  
REM-Aufnahme der Probe 32 - 8 - 1, Sandkörneraggregat von einer dünnen Bindemittelschicht umhüllt. Vergrößerung 112 x.

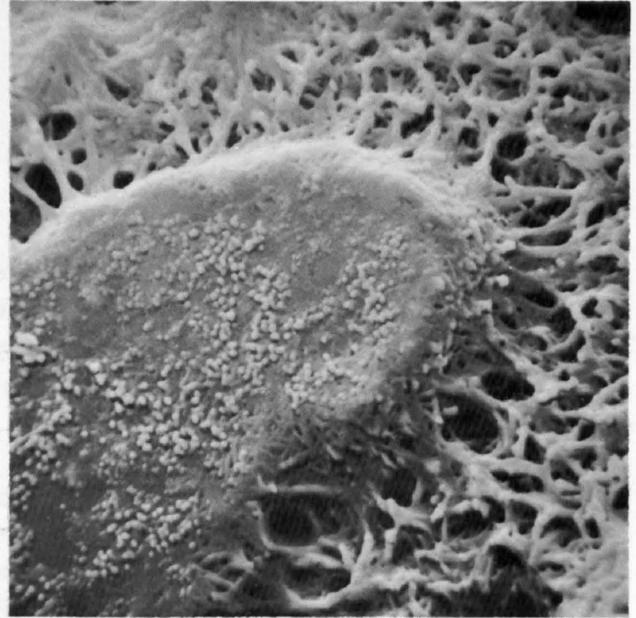


Fig. 22  
REM-Aufnahme der Probe 32 - 8 - 1. Bindemittelschicht netzartig über Sandkörner angelagert. Vergrößerung 5'200 x.

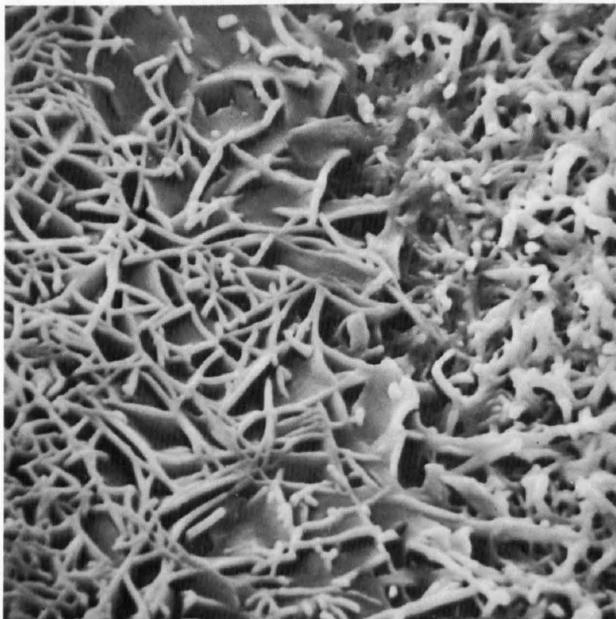


Fig. 23  
REM-Aufnahme der Probe 32 - 8 - 3. Wurmartige und plattige Ausbildungen, niedrig kristalline CSH-Phasen und evtl.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Vergrößerung 5'840 x.



Fig. 24  
REM-Aufnahme der Probe 32 - 16 - 12. Mit zunehmendem Härtegrad wird die Bindemittelschicht kristalliner. Vergrößerung 112 x.

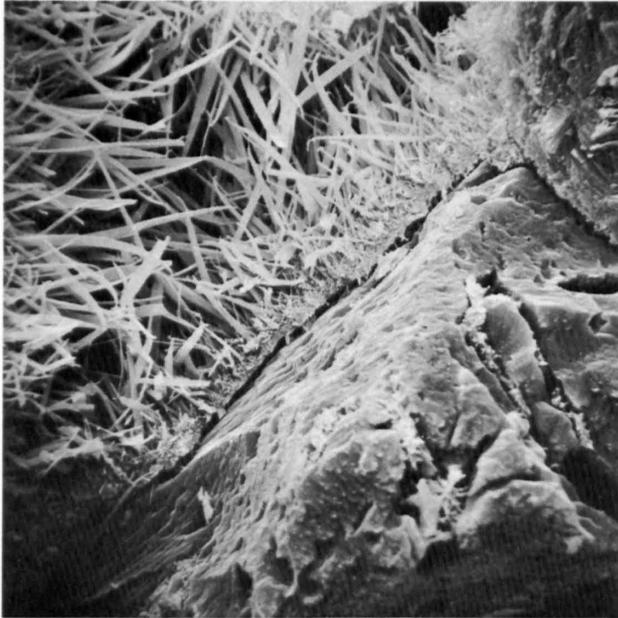


Fig. 25  
REM-Aufnahme der Probe 32 - 16 - 6. Angeätzte Quarzoberfläche und schlechte Bindung zwischen Sandkörnern und Binde-  
masse. Vergrößerung 1'040 x.



Fig. 26  
REM-Aufnahme der Probe 32 - 8 - 6. Gut kristallisierte CSH-  
Phasen wachsen in den Poren (CSH (I), Tobermorit). Vergrösse-  
rung 2'160 x.



Fig. 27  
REM-Aufnahme der Probe 32 - 8 - 18. CSH-Kristallite: CSH (I),  
Tobermorit, Xonotlit? . Vergrößerung 5'840 x.



Fig. 28  
REM-Aufnahme der Probe 22 - 8 - 12. CSH-Kristallite: Tober-  
morit. Vergrößerung 3'500 x.

# 6 Diskussion der Ergebnisse

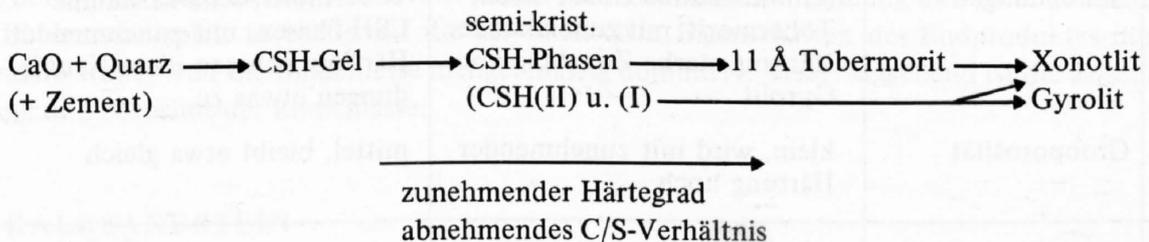
## 6.1 GASBETON

Obwohl die für Gasbeton charakteristische Porosierung bei den Laborversuchen nicht durchgeführt wurde, dürften die in den Versuchskörpern stattfindenden Reaktionen weitgehend den Reaktionen in industriell hergestellten Gasbetonen entsprechen. Dies wird durch die gleiche Bindemassenzusammensetzung der Versuchskörper der Serie 14 und des schweizerischen Gasbetons, beide mit gleicher Rohmaterialzusammensetzung, bestätigt.

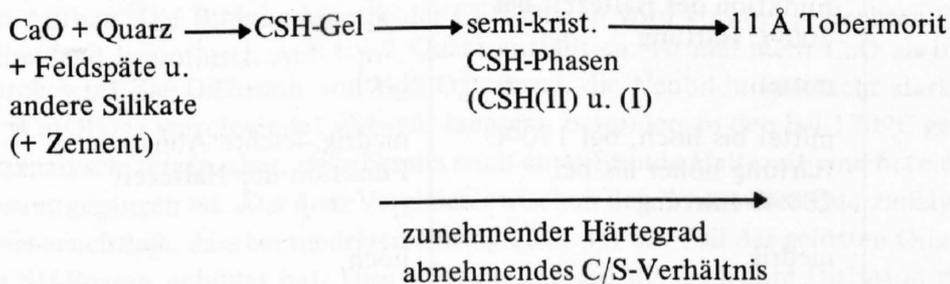
Die Gasbetonmasse ist eine feindisperse, wasserreiche Masse, in welcher die Reaktionen zwischen  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  schnell und intensiv ablaufen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Sandsorte beeinflusst. In den Körpern mit Quarzsand erfolgt die Bindung des freien Kalkes ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) schneller als in den Körpern mit dem Sand von Montet. Dies ist verständlich, wenn man das unterschiedliche C/S-Verhältnis der beiden Sande (Quarzsand  $1.21 \text{ g CaO/m}^2 \text{ Quarz}$ , Sand von Montet  $2.3 \text{ g CaO/m}^2 \text{ Quarz}$ ) betrachtet und wenn man annimmt, dass die Geschwindigkeit der Quarzauflösung die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung der CSH-Phasen bestimmt (HOCHSTETTER, 1973). Die Menge an gelöstem  $\text{SiO}_2$  wird aber nicht nur von der Quarzoberfläche bestimmt. Beim Sand von Montet kommt mehr  $\text{SiO}_2$  in Lösung als nach der Quarzoberfläche zu erwarten wäre, dies besonders bei höheren Härtegraden. Die Menge Lösungsmittel und die  $\text{CaO}$ -Menge dürften in diesem Zusammenhang sehr wichtig sein.

Der Reaktionsablauf zeigt, je nach verwendeter Sandsorte, einen typischen Verlauf:

in den Körpern mit Quarzsand



in den Körpern mit dem Sand von Montet



Die bevorzugte Bildung von gut kristallisiertem 11 Å Tobermorit in den Körpern mit Natursand ist auf die Anwesenheit von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zurückzuführen. Der Einfluss von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf die Bildung von 11 Å Tobermorit aus schlecht kristallisierten CSH-Phasen ist unter anderem von SAUMAN (1969) sowie MITSUDA und TAYLOR (1975) untersucht worden. Auch in Körpern mit Zement als Bindemittel wird eine vermehrte Bildung von Tobermorit beobachtet.

In den bei 200°C gehärteten Körpern mit Quarzsand ist die progressive Umwandlung von semi-kristallinen CSH-Phasen in Gyrolit besonders auffallend. Gyrolit bildet sich, wenn das C/S-Verhältnis der Bindemasse < 1 liegt. In den Körpern mit dem Sand von Montet ist die Bildung von Gyrolit nicht zu beobachten, weil einerseits das C/S-Verhältnis vermutlich nie so tief ist und andererseits bevorzugt 11 Å Tobermorit anstatt Gyrolit entsteht.

Tabelle 6: Zusammensetzung, Struktur und physikalische Eigenschaften von Probekörpern der Versuche 2 (Quarzsand + CaO) und 11 (Sand von Montet + Zement)

		Versuche 2	Versuch 11
Zusammensetzung d. Rohstoffmischungen	Sandsorte	Quarzsand	Sand von Montet
	Bindemittel	CaO	Zement
	Chemische Zusammensetzung	reines C/S-System	C/S-System mit Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O
	C/S-Verhältnis	0.44	0.54
Struktur und Zusammensetzung der CSH-Phasen	Kristallinität	niedrig bei 170°C Härting zunehmend hoch bei 200°C Härting (Umkristallisationen)	mittel die Härtingbedingungen haben keinen merklichen Einfluss auf die Kristallinität
	Neubildungen	semi-kristalline CSH-Phasen, Tobermorit, mit zunehmender Härting starke Zunahme von Gyrolit	Tobermorit, semi-kristalline CSH-Phasen; mit zunehmender Härting nehmen diese Neubildungen etwas zu.
	Grobporosität	klein, wird mit zunehmender Härting hoch	mittel, bleibt etwa gleich
Physikalische Eigenschaften der gehärteten Körper	Druckfestigkeit	sehr hoch bei 170°C Härting sehr ausgeprägter Abfall in Funktion der Haltezeit bei 200°C Härting	mittel bis hoch Zunahme in Funktion der Haltezeit
	Raumgewicht	mittel	hoch
	Schwindung	mittel bis hoch, bei 170°C Härting höher als bei 200°C Härting	niedrig, leichte Abnahme in Funktion der Haltezeit
	E-Modul	niedrig	hoch

Die Bindemasse bildet 58 – 65 Gew. % des gehärteten Körpers. Die Zusammensetzung dieser Bindemasse ist je nach Rohmaterialzusammensetzung und Härtebedingungen verschieden und hat einen deutlichen Einfluss auf die physikalischen Parameter der gehärteten Körper. Diese Zusammenhänge kommen beim Vergleich der zwei Versuche 2 (CaO + Quarzsand) und 11 (Zement + Sand von Montet) besonders zum Ausdruck (vgl. Tabelle 6).

Die Druckfestigkeit wird besonders von den semi-kristallinen CSH-Phasen und 11 Å Tobermorit günstig beeinflusst. Die Bildung von Gyrolit kann mit einem deutlichen Abfall der Druckfestigkeit in Zusammenhang gebracht werden. Parallel dazu wird eine Abnahme des gebundenen Wassers und eine Erhöhung der Kristallinität und der Porosität der Bindemasse (vgl. REM-Aufnahmen) festgestellt. Diese Feststellung bestätigt die Beobachtungen von PURTON (1973) nach welchem bei Umwandlung von semi-kristallinen Phasen in Tobermorit, Gyrolit oder Xonotlit ein Festigkeitsabfall und eine Erhöhung der Bindemassenporosität eintritt.

Die Rohmaterialmischung 11 mit dem grössten Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  und der ausgeprägtesten Ausbildung von gut kristallisiertem Tobermorit zeigt die niedrigste Schwindung. Auch mit zunehmendem Gyrolit-Anteil wird die Schwindung kleiner. Die Schwindung scheint vorwiegend von der Kristallinität der CSH-Phasen beeinflusst zu sein, wobei die semi-kristallinen Phasen die höchste Schwindung ergeben.

Die Erscheinung eines leeren Raumes zwischen den Quarzkörnern und dem Bindemittel bestätigt die Beobachtungen von MOORHEAD und McCARTNEY (1967), dass CSH-Neubildungen nicht auf Quarzkörnern wachsen. Die  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ -Ionen diffundieren zur  $\text{Ca}^{++}$ -Quelle und die Neubildungsschicht wächst in die Kalkschicht hinein. Die Bildungsgeschwindigkeit der CSH-Phasen ist demzufolge sowohl von der Lösungsgeschwindigkeit als auch von der Diffusionsgeschwindigkeit des  $\text{SiO}_2$  abhängig. Dass  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ -Ionen gegenüber  $\text{Ca}^{++}$ -Ionen beweglicher sind, zeigt auch die Fig. 17, wo Tobermorit auf Portlandit-Kristallen wächst.

In der Gasbetonmasse erfolgt die Diffusion des gelösten  $\text{SiO}_2$  durch die CSH-Neubildungsschicht dank der hohen Dispersität des Sandes in kurzer Zeit. Die schlechte Bindung zwischen Quarzkörnern und Bindemasse spielt in bezug auf die physikalischen Eigenschaften des Endproduktes nur eine sekundäre Rolle, weil die Bindemasse mengenmässig dominiert. Ausschlaggebend ist die Zusammensetzung und Porosität der Bindemasse.

## 6.2 KALKSANDSTEIN

Die Kalksandsteinmasse unterscheidet sich von der Gasbetonmasse durch ihren gröberen und heterogenen Aufbau. Die Bildungskinetik der CSH-Phasen wird von der schlechten Dispersität des Sandes entscheidend beeinflusst. Auf 1 m<sup>2</sup> Quarz entfällt ca. 10 mal mehr CaO als in der Gasbetonmasse. Dadurch wird die Diffusion von  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  durch die Neubildungsschicht stark verzögert. Der freie Kalk ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) verschwindet nur sehr langsam, besonders in den bei 170°C gehärteten Proben. Die Quarzanalysen zeigen aber, dass bereits nach einer Stunde Haltezeit eine beträchtliche Menge Quarz in Lösung gegangen ist. Aus dem Vergleich zwischen den Werten der Quarzanalyse und des löslichen  $\text{SiO}_2$  ist ersichtlich, dass bei niedrigen Härtegraden nur ein Teil des gelösten Quarzes mit CaO reagiert und CSH-Phasen gebildet hat. Dies ist vor allem auf die schlechte Diffusion des gelösten  $\text{SiO}_2$  bei

niedrigen Härtetemperaturen zurückzuführen. Die nicht in CSH-Phasen gebundenen  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ -Ionen müssen bei Abkühlung der Kalksandsteinmasse als amorphes, schwer lösliches  $\text{SiO}_2$  ausfallen. Die Diskrepanz zwischen den Werten der Quarzanalysen und des löslichen  $\text{SiO}_2$  wird mit Erhöhung der Härtezeit und Härtetemperatur immer kleiner. Erst nach längeren Haltezeiten bei  $170^\circ\text{C}$  oder Erhöhung der Härtetemperatur wird eine vollständige Reaktion des gelösten  $\text{SiO}_2$  und somit die Bindung des freien Kalkes gewährleistet.

Die Menge an gelöstem  $\text{SiO}_2$  ist nur wenig vom Quarzgehalt des Sandes abhängig. Bei gleichen Härtebedingungen geht bei beiden Sanden ungefähr gleich viel  $\text{SiO}_2$  in Lösung. Es ist anzunehmen, dass in der Kalksandsteinmasse die Menge der flüssigen Phase (Lösungsmittelmenge = Wasser) diesbezüglich bestimmend ist.

Die Menge Bindemasse ist im Kalksandstein mit ca. 11 bis 16 Gew. %, je nach Härtegrad, klein. Sie bildet eine Verkittungsschicht zwischen den Körnern. Die physikalischen Eigenschaften der gehärteten Kalksandsteinmasse werden von der Zusammensetzung der Bindemasse und von der Verbindung Bindemasse–Sandkörner beeinflusst. Die Bedeutung dieses letzten Faktors ist in der Kalksandsteinmasse viel grösser als in der Gasbetonmasse, wo die Sandkörner in der Bindemasse eingebettet sind. Die zwei Parameter Bindemassenzusammensetzung und Verbindung Bindemasse–Sandkörner haben sehr wahrscheinlich eine gegenläufige Wirkung auf die physikalischen Eigenschaften der Körper, da mit Erhöhung des Härtegrades einerseits immer mehr CSH-Phasen entstehen, andererseits aber eine schlechtere Verbindung Bindemasse–Sandkörner beobachtet wird.

### 6.3 PRAKTISCHE ERKENNTNISSE

Für die Fabrikation von Gasbeton bildet der Sand von Montet und demzufolge auch ähnlich zusammengesetzte quarzreiche fluvio-glaziale Sande der Schweiz eine interessante Rohmaterialbasis. Mit diesen nur mittelmässig  $\text{SiO}_2$ -reichen Sanden ist allerdings die Anwesenheit von Zement im Bindemittel von Vorteil, da dadurch eine zusätzliche  $\text{SiO}_2$ -Zufuhr erreicht wird. Die daraus entstandenen Körper besitzen gute physikalische Eigenschaften. Besonders hervorzuheben ist die niedrige Schwindung, der hohe E-Modul und die Stabilität der Bindemasse, die auf die Anwesenheit von gut kristallisiertem 11 Å Tobermorit zurückzuführen ist. Die Erhöhung der Härtezeit und der Härtetemperatur bringt keine bedeutenden Verbesserungen der physikalischen Eigenschaften ein.

Die Quarzsande zeigen mit Kalk als Bindemittel und bei niedrigen Härtegraden die besten Eigenschaften. Mit zunehmenden Härtegraden treten Umkristallisationen des Bindemittels ein, die mit einem bedeutenden Festigkeitsabfall verbunden sind.

In der Kalksandsteinmasse spielt die mineralogische Zusammensetzung des Sandes eine kleinere Rolle als in der Gasbetonmasse. Ausschlaggebend ist dagegen die grobe Körnung des Sandes. Zur Erreichung einer genügenden Festigkeit muss deshalb ein Härtegrad erreicht werden, der für beide Sande bei ca. 12 Stunden Haltezeit mit  $170^\circ\text{C}$  und 3 – 6 Stunden Haltezeit mit  $200^\circ\text{C}$  liegt. Längere Haltezeiten bringen keine oder nur unbedeutende Festigkeitszuwächse. Die Kalksandsteinkörper mit Sand von Montet besitzen tiefere E-Modulwerte und höhere Schwindungen als die Körper mit Quarzsand. Eine Herabsetzung der Schwindung kann mit der Erhöhung der Härtezeit oder der Härtetemperatur nicht erreicht werden, vielmehr wird festgestellt, dass bei der Erhöhung der Härtetemperatur die Schwindung grösser wird.

## DANKWORT

Folgenden Institutionen und Personen sind wir zu grossem Dank verpflichtet:

- der Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (BIGA Projekt Nr. 796) für ihre finanzielle Unterstützung
- der Direktion der Zürcher Ziegeleien für ihre Unterstützung und die Freigabe der Unterlagen
- den Herren Dr. R. Iberg, Dr. M. Gohl, A. Frey, R. Kägi, W. Heugel und P. Zraggen für ihre Diskussionen und Anregungen
- Herrn J. Christen für die Durchführung der chemischen Analysen
- den Herren P. Prim, P. Zraggen, P. Brunner, F. Sieber, M. Surber für ihre Hilfe bei der Durchführung der Versuche und der Prüfung der Endprodukte
- den Herren Dr. P. Szabo und R. Porubsky (Prüf- und Forschungsstelle der schweizerischen Ziegelindustrie in Sursee/LU) für ihre Anregungen und die Durchführung der E-Modulmessungen
- Herrn A. Zweili für die Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop
- Frl. B. Knüsli für die Reinschrift des Manuskriptes
- Herrn Prof. Dr. G. Bayer für die kritische Durchsicht des Manuskriptes.

## LITERATURVERZEICHNIS

- Ref. 1 Proc. 1st International Symposium on Autoclaved Calcium Silicate Building Products, London 1965, in Soc. of Chem. Ind. (1967) London.
- Ref. 2 Proc. 2nd International Symposium on Autoclaved Calcium Silicate Building Products, Bundesverband Kalksandsteinindustrie E.V., Hannover (1969).
- Ref. 3 Proc. 3rd International Symposium on Autoclaved Calcium Silicate Building Products, Dutch Stichting Research Centrum Kalkzandsteenindustrie, Utrecht (1973).
- BESSEY, G.E. (1973): The assesment of suitability of raw materials for calcium silicate bricks manufacture. Ref. 3, Paper 4.1.
- BUDNIKOV, P.P., KROITSCHUK, L.A., VINOGRADOW, B.N. (1969): Phasenübergänge im System  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  bei 175 – 250°C und die Bedingung stabiler Existenz von Kalziumhydrosilikaten niedriger Basizität. Ref. 2, Vortrag 10.
- BUTT, J.M., PALM, U.J., SCHMIDT, L.L., LARIONOVA, Z.M., WOLKOV, O.S., GARASCHIN, V.R., GRÜNER, G.F. (1969): Kinetik der Strukturentwicklung von Calciumhydrosilikaten in dampfgehärteten Silikatmaterialien, Ref. 2, Vortrag 11.
- COLDREY, J.M., PURTON, M.J. (1968): Application of thermal analysis in investigations on calcium silicate bricks. J. appl. chem., 18, 353 – 360.
- DYCZEK, J.R.L., TAYLOR, H.F.W. (1971): X-ray determination of tobermorite, quartz and  $\alpha$ -dicalcium silicate hydrate in autoclaved calcium silicate materials. Cement and Concr. Res., 1, 589 – 605.
- GUNDLACH, H. (1968): Das Verhalten von Quarzsanden in Mischungen mit Kalk unter hydrothermalen Bedingungen. Tonind.-Ztg., 92, 174 – 181.
- HOCHSTETTER, R. (1967): Das Bindemittelskelett hydrothermalgebundener Kalk-Kieselsäure-Massen. Tonind.-Ztg., 91, 450 – 453.
- HOCHSTETTER, R. (1973): Löslichkeit von Quarz und Kalk im Temperaturbereich bis 225°C. Ref. 3, Paper 1.2.
- HOFMANN, R. (1960): Prüfverfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche, der Kornform und der Kornstruktur von Giesseisanden, Giesserei, 3.
- MITSDA, T., TAYLOR, H.F.W. (1975): Influence of aluminium on the conversion of calcium silicate hydrate gels into 11 Å Tobermorite at 90°C and 120°C. Cement and Concr. Res., 5, 203 – 210.
- MOORHEAD, D.R., McCARTNEY, E.R. (1967): The mechanism of the quartz-lime solution reaction at temperatures up to 500°C. Ref. 1, 86 – 91.
- PURTON, M.J. (1973): A note on volume changes in the lime-silica reaction. Cement and Concr. Res., 3, 833 – 836.
- PURTON, M.J. (1973): The composition of the binder in calcium silicate bricks. Ref. 3, Vortrag 1.4.
- DE QUERVAIN, F. (1969): Die nutzbaren Gesteine der Schweiz. Kümmerly & Frey, Bern.
- SAUMAN, Z. (1969): Der Einfluss von Tonmineralien auf die Bildung von Kalziumhydrosilikaten. Ref. 2, Vortrag 73.
- SCHIMMEL, G. (1969): Gefüge- und Phasenuntersuchungen an dampfgehärteten Calciumsilikat-Baustoffen mit elektronenoptischen Methoden. Ref. 2, Vortrag 74.
- SOCIETY OF CHEMICAL INDUSTRY (1964): Analysis of calcareous materials. Monograph 18.
- TALVITIE, N.A. (1951): Determination of quartz in presence of silicates using phosphoric acid. Analyt. Chem., 23, 623 – 626.
- WALKER, R.C., PURTON, M.J. (1973): Some observations on calcium silicate brick specimens in the autoclave. Ref. 3, Paper 1.3.