

**Georg Schober**

Ing.-Büro für Material- und Verfahrenstechnik, Olching/Germany

## Die chemischen Umsetzungen bei der Herstellung von Porenbeton: Aus Zement, Kalk, Gips und Quarzsand wird Porenbeton.

**Zusammenfassung:** Die typische Mischung von Rohstoffen für die Herstellung von Porenbeton enthält neben der Hauptkomponente Quarzsand noch Zement, Kalk und Gips. Als Kalk kommt Weißfeinkalk, bevorzugt hartgebrannt, zum Einsatz. Die „Gipskomponente“ kann sowohl Dihydrat als auch Anhydrit sein. Der fertige Baustoff Porenbeton besteht im Wesentlichen aus Tobermorit, einem Calciumsilicathydrat (CSH) und Quarz, daneben noch Anhydrit und Hydrogranat. Der Weg zum Produkt führt über eine ganze Reihe von chemischen Zwischenprodukten. Neben Calciumhydroxid und den CSH-Phasen aus den Zementklinkerreaktionen mit Wasser treten größere Mengen an Ettringit und Hydroxylellestadit, beides Sulfatphasen, als wichtige Vorläufer der Produktminerale Tobermorit, Anhydrit und Hydrogranat auf.

## Chemical transformations during the manufacturing of autocleaved aerated concrete (ACC): Cement, lime, gypsum and quartz sand become cellular concrete

**Summary:** The typical mixture of raw materials for the manufacturing of cellular concrete contains not only quartz sand as the main component but also cement, lime and gypsum. The lime is in the form of quicklime, preferably hard burnt. Both dihydrate and anhydrite can be used as the “gypsum component”. The finished building material, cellular concrete, mainly consists of tobermorite, a calciumsilicate hydrate (CSH), and quartz but also contains anhydrite and hydro-garnet. A whole series of chemical intermediate products are formed on the way to the end product. Apart from calcium hydroxide and the CSH phases from the cement clinker reactions with water, large quantities of ettringite and hydroxylellestadite, both sulphate phases, occur as important precursors of the product minerals tobermorite, anhydrite and hydro-garnet. In the United Kingdom ACC is known as aircrete.

## Les transformations chimiques lors de la fabrication de béton cellulaire: à partir de ciment, calcaire, gypse et sable siliceux est obtenu le béton cellulaire

**Résumé:** Le mélange typique de matières premières pour la fabrication du béton cellulaire renferme, à côté du constituant principal sable siliceux, du ciment, du calcaire et du gypse. Comme calcaire, on utilise le calcaire blanc fin, de préférence cuit. Le constituant gypse peut se présenter sous forme bihydraté ou d'anhydrite. Le matériau de construction fini, béton cellulaire, est essentiellement formé de tobermorite, un silicate de calcium hydraté (CSH) et de quartz, par ailleurs encore d'anhydrite et de grenat hydraté. Avant d'atteindre son état définitif, le produit passe par toute une série de produits chimiques intermédiaires. À côté de l'hydroxyde de calcium et des phases de silicate de calcium hydraté issus des réactions du clinker de ciment avec l'eau, il se présente des quantités importantes d'ettringite et d'hydroxylellestadite, tous deux des phases de sulfate, comme précurseurs importants des minéraux de produit tobermorite, anhydrite et grenat hydraté.

## Las reacciones químicas que tienen lugar en la producción de hormigón poroso a partir de cemento, cal, yeso y arena de cuarzo

**Resumen:** La mezcla típica de materias primas para la producción de hormigón poroso contiene junto al componente principal constituido por arena de cuarzo, cemento, cal y yeso. La cal se incorpora como producto de una calcinación intensiva, de color blanco y de grano fino. Los «componentes» del yeso, pueden consistir en yeso dihidratado o anhídrita. El material final, cemento poroso, está compuesto principalmente por tobermonita, un silicato cálcico hidratado (CSH) y cuarzo junto a anhídrita e hidrogranate. En el proceso hasta el producto final aparece una serie de productos intermedios. Junto a hidróxido cálcico y diferentes fases de CSH, aparecen grandes cantidades de etringita e hidroxilellestadita que se generan como resultado de las reacciones entre el clinker y el agua, siendo ambas fases de sulfatos y origen importante de los productos minerales tobermonita, anhídrita e hidrogranate.

## 1 Einleitung

Porenbeton, ein dampfgehärteter Baustoff, ist neben Ziegel und Kalksandstein der bedeutendste Mauerwerksbaustoff in Deutschland. Wegen seiner außergewöhnlichen Eigenschaftskombination von hoher Festigkeit bei geringer Rohdichte und damit geringer Wärmeleitfähigkeit hält Porenbeton seit mehr als einem Jahrzehnt einen stets wachsenden Marktanteil. Eine ganze Reihe weiterer Eigenschaften wie Wasserdampftransport, Trockenschwindung und Schalldämmung müssen bei Wandbaustoffen innerhalb bestimmter Wertebereiche liegen. Damit Porenbeton diesen Eigenschaftskatalog erfüllen kann, müssen hochwertige Rohstoffe verwendet werden. Heutzutage erfordert Porenbeton mit Rohdichten von kleiner als  $450 \text{ kg/m}^3$  die Verwendung von möglichst reinem Quarzsand. Demgegenüber wurde früher und wird auch heute noch in Ländern, in denen keine derart niedrigen Rohdichten auf dem Markt sind, durchaus mit weniger reinen Sandrohstoffen oder auch Sandersatzstoffen, wie Flugasche und gemahlene Schlacken, Porenbeton hoher Qualität hergestellt. Was für die Sandkomponente als  $\text{SiO}_2$ -Quelle gilt, trifft in ähnlicher Weise auch für Zement und Kalk zu, die ausreichend hohe Gehalte an reaktivem  $\text{CaO}$  und möglichst wenig störende Nebenbestandteile aufweisen sollten.

Zugleich mit der Entwicklung in Richtung immer besser wärmedämmender Wandbaustoffe hat das Interesse an Aufklärung der chemischen Prozesse im Verlauf der Herstellung von Porenbeton zugenommen. Der Kenntnisstand hierzu war lange Jahre gewissermaßen eingefroren, d. h. beschränkt auf die nur spärlichen Befunde dazu im Standardwerk „Dampfgehärtete Baustoffe“ von H. Gundlach aus dem Jahre 1973, dessen Schwerpunkt Kalksandstein ist [1]. Bis in die 90er-Jahre findet man kaum wissenschaftliche Literatur, die sich speziell mit Porenbeton befasst. Erst mit einigen Arbeiten aus Japan beginnt eine Art echter, porenbetonspezifischer Forschungstätigkeit [2, 3], vor allem durch T. Mitsuda. Trotzdem gelang es der deutschen Porenbetonindustrie bis heute nicht, sich in technischen Fragen von Erkenntnissen, die speziell die Herstellung von Kalksandstein betreffen, in ausreichendem Maße zu emanzipieren. Nach Einschätzung des Verfassers werden noch immer Forschungsergebnisse und Erfahrungen mit Kalksandstein in zu voreiliger Weise auf den Bereich Porenbeton übertragen. Der vorliegende Beitrag zeigt den Kenntnisstand zum Thema chemische Reaktionen im Verlauf des Herstellungsprozesses von Porenbeton auf. Dies stellt eine Zusammenfassung von Erkenntnissen aus 13 Jahren Tätigkeit überwiegend im F&E-Bereich der Porenbetonindustrie dar.

## 2 Rohstoffe und Rezeptur

Um die Eigenschaften von Porenbetonprodukten und verfahrenstechnischen Anforderungen einhalten zu können, hat sich, zumindest in Mitteleuropa, eine recht einheitliche Rezepturgestaltung herausgebildet. Porenbeton wird in der Regel unter Einsatz von gemahltem Quarzsand, Portlandzement, Weiß-

**Tabelle 1** Porenbetonrezeptur in M.-% Feststoffe

**Table 1** Cellular concrete mixture recipe in percent by mass of solid material

Quarzsand/Quartz sand	66
Weißfeinkalk/quicklime	12
Portlandzement/Portland cement	18
Gips/Anhydrit/Gypsum/anhydrite	3.9
Aluminiumpulver/Aluminium powder	0.1

## 1 Introduction

Together with bricks and sand-lime bricks, cellular concrete – a steam cured building material – is one of the most important masonry materials in Germany. Because of its extraordinary combination of high strength and low apparent density, with a resultant low thermal conductivity, cellular concrete has been constantly increasing its market share for more than a decade now. A number of other masonry material properties, such as water vapour transportation, dry shrinkage and sound attenuation have to be within a specific range of values. So that cellular concrete can comply with the property specifications, high-quality raw materials have to be used. Nowadays, it is necessary to use the purest possible quartz sand in order to produce cellular concrete with apparent densities below  $450 \text{ kg/m}^3$ . In earlier times, and even today in countries where such low apparent densities are not on the market, cellular concrete of high quality was/is manufactured using sand of lower purity or even sand substitutes such as fly ash and ground slags. The modern quality standards imposed on the sand components as  $\text{SiO}_2$  source also apply in a similar manner to the cement and lime, which have to contain sufficient reactive  $\text{CaO}$  and the smallest possible amount of spurious minor constituents.

Parallel to the ongoing development of masonry materials with better heat insulating properties, there has been a growing interest in understanding the chemical processes involved in the manufacturing of cellular concrete. The state of knowledge in this field had remained static for many years, without any advance beyond the rather sparse findings presented in the standard reference work “Dampfgehärtete Baustoffe” (Steam-cured building materials) by H. Gundlach published in 1973, which concentrates on sand-lime bricks [1]. Until the 1990s there was hardly any scientific literature which dealt specifically with cellular concrete. The first real evidence of research work focussing on cellular concrete is a few publications from Japan [2,3], particularly from T. Mitsuda. Up to now, the German cellular concrete industry has failed to adequately emancipate itself in technical questions from the narrow bounds of knowledge dealing with the manufacturing of sand-lime bricks. In the assessment of the author, research results and experience relating to sand-lime bricks are still too hastily transferred to the field of cellular concrete. This article deals with the state of knowledge regarding the subject of chemical reactions during the manufacturing process of cellular concrete. This represents the condensed findings from 13 years' work predominantly in the R&D sector of the cellular concrete industry.

## 2 Raw materials and mixture formulation

In order to comply with the stipulated properties of cellular concrete products and with the process technological requirements, a very uniform mixture formulation has become established, at least in Central Europe. Cellular concrete is generally manufactured using ground quartz sand, Portland cement, quicklime and either gypsum or anhydrite. Very fine aluminium is always used as a porosity agent, mostly in the form of pastes. **Table 1** shows a typical mixture formulation.

All the recipe components are reaction partners of water during the course of the production process. As from the moment of mixing with water, the chemical transformations begin and then progress more or less quickly over a period of 12 to 20 hours. At the end of the process the only residue, apart from



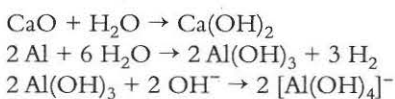
feinkalk und entweder Gips oder Anhydrit hergestellt. Als Porosierungsmittel wird durchweg sehr feinteiliges Aluminium benutzt, meist in Form von Pasten. Eine typische Rezeptur zeigt **Tabelle 1**.

Alle Rezepturkomponenten sind zusammen mit Wasser Reaktionspartner im Verlauf des Produktionsprozesses. Mit dem Zeitpunkt des Vermischens mit Wasser beginnen die chemischen Umsetzungen, die dann mehr oder weniger schnell über einen Zeitraum von 12 bis 20 Stunden ablaufen. Außer dem überschüssigen Wasser bleibt allein vom Rohstoff Quarzsand ein Rest übrig, der sich auch im Produkt wiederfindet. Die üblichen Porenbetonrezepturen enthalten somit keine Zuschlagkomponente wie dies für Betone und Kalksandstein typisch ist. Die zum Anmischen nötige Wassermenge liegt je nach Rohstoffqualität und Verfahrensbedingungen zwischen 55 und 75 M.-% der Feststoffe.

### 3 Chemische Reaktionen in der Rohstoffmischung

Das Mischen der Komponenten erfolgt in relativ kurzer Zeit, da einige Rohstoffe sehr rasch mit Wasser reagieren. Es wird grundsätzlich portionsweise produziert, d. h., es werden nacheinander Formen befüllt, die etwa zwischen 3 bis 7 m<sup>3</sup> Volumen besitzen. Jede Füllung wird zuerst in einem Mischer zubereitet, das Porosierungsmittel muss als letzte Komponente untergemischt werden.

Die reaktivsten Komponenten in der angesetzten Mörtelmischung sind Weißfeinkalk und Aluminium. Damit treten als erste chemische Neubildungen im Prozess der Porenbetonherstellung Calciumhydroxid (Ca(OH)<sub>2</sub>, Mineralname Portlandite) und Wasserstoff (H<sub>2</sub>) als Gas sowie Aluminiumhydroxid (Al(OH)<sub>3</sub>, Mineralname Hydrargillit) auf.



Die Löslichkeit von Calciumhydroxid (Kalkhydrat) in Wasser ist sehr gering, so dass es rasch zur Ausfällung, d. h. Kristallbildung von Portlandite in der Mischung kommt. Aluminiumhydroxid ist im alkalischen Milieu gut löslich, als Reaktionsprodukt liegt letztlich eine geringe Menge gelöstes Aluminat vor. Die Gasentwicklung, und damit das Auftreiben der Mörtelmischung bis zum Endvolumen, dauert je nach Temperatur- und pH-Bedingungen zwischen wenigen Minuten bis zu knapp einer Stunde. Die Umsetzung des Weißfeinkalks zu Portlandite ist ebenfalls innerhalb der ersten Stunde abgeschlossen.

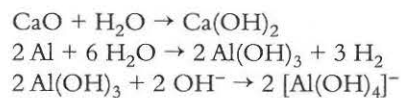
Im Vergleich zu Kalk zeigt sich der Zement als eher träge Reaktionskomponente. Die Klinkerminerale C<sub>3</sub>A (Tricalciumaluminat) und C<sub>3</sub>S (Tricalciumsilicat, Alit) sind am reaktivsten, also ein Verhalten ganz ähnlich wie bei der Zementerstarrung in Betonmischungen. Aber in der Porenbetonmörtelmischung herrschen andere Bedingungen. So ist die Temperatur in der Regel deutlich höher. Die Mischung wird mit Temperaturen zwischen 35 und 50 °C angesetzt und die Reaktionen von Kalk und Aluminium sorgen für eine rasche Erwärmung innerhalb der ersten halben Stunde. Von entscheidender Bedeutung ist das zusätzlich vorhandene Sulfat in der Mischung. Gips oder Anhydrit liegen häufig in etwa der dreifachen Sulfatmenge vor, die der Zementrohstoff selbst mitbringt.

excess water, is a small amount of the quartz sand material, which is also present in the product. Unlike the recipes of concretes and sand-lime bricks, those of conventional cellular concrete thus contain no non-reactive admixture. The water quantity required for the mixing varies depending on the raw material quality and the process requirements between 55 and 75 percent by mass of the solid materials.

### 3 Chemical reactions in the raw material mixture

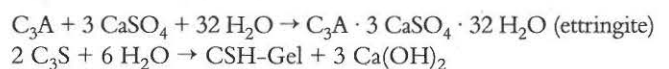
The components are mixed in a relatively short time, as some of them react very quickly with water. The manufacturing always takes place in batches, i. e. a number of moulds with a volume of between about 3 and 7 cubic metres are filled consecutively. Each charge is first prepared in a mixer, with the porosity agent being added as the last component.

The most reactive components in the made up mortar mixture are quicklime and aluminium. The first new chemical products in the cellular concrete manufacturing process are therefore calcium hydroxide (Ca(OH)<sub>2</sub>, mineral name Portlandite e) and hydrogen (H<sub>2</sub>) as a gas, as well as aluminium hydroxide (Al(OH)<sub>3</sub>, mineral name hydrargillite).



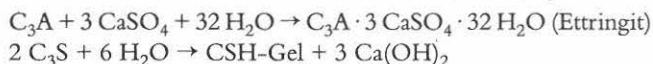
Calcium hydroxide (hydrated lime) has a very poor solubility in water, so that it rapidly precipitates, i. e. Portlandite e crystals form in the mixture. Aluminium hydroxide has a good solubility in an alkaline environment and the final reaction product is a small amount of dissolved aluminate. The production of gas, and thus the expansion of the mortar mixture to its ultimate volume, takes between a few minutes and a little less than an hour, depending on the temperature and pH-conditions. The transformation of the quicklime into Portlandite e is also concluded within the first hour.

Compared to the lime, the cement is a rather slow reaction component. The clinker minerals C<sub>3</sub>A (tricalcium aluminat) and C<sub>3</sub>S (tricalcium silicat, alite) are the most reactive and thus show a behaviour very similar to that of cement setting in concrete mixtures. However, in the cellular concrete mixture other conditions prevail. For instance, the temperature is generally significantly higher. At the commencement of mixing the temperature is between 35 and 50 °C and the reactions of lime and aluminium then cause rapid heating up within the first half hour. The sulphate additionally present in the mixture is of decisive importance. Gypsum or anhydrite are frequently present in approximately three times the sulphate quantity brought in by the cement itself.



The reaction equations show the main new products created from the cement (ettringite, CSH gel and Portlandite e). C<sub>2</sub>S (dicalcium silicat, belite) and the ferrite phase of the cement clinker also show a certain reaction transformation in the cellular concrete mixture and the green cellular concrete cake. Depending on the production process and the type of product, the expanded green cellular concrete remains in the casting





Die Reaktionsgleichungen zeigen die hauptsächlichlichen Neubildungen ausgehend vom Zementrohstoff (Ettringit, CSH-Gel und Portlandite). Auch  $\text{C}_2\text{S}$  (Dicalciumsilicat, Belit) und die Ferritphase des Zementklinkers zeigen einen gewissen Reaktionsumsatz in der Porenbetonmörtelmischung bzw. dem grünen Porenbetonkuchen. Je nach Produktionsverfahren und Produkttyp ruht der geblähte, grüne Porenbeton in den Gießformen zwischen einer und fünf Stunden. Dabei schreiten die chemischen Reaktionen stetig fort. Die Bildung von Ettringit kommt dabei nicht wie in Beton aufgrund eines Sulfatmangels zum Stillstand. Ein Endzustand mit vollständiger Aufzehrung einer der Komponenten  $\text{C}_3\text{A}$  oder Sulfat scheint bei den üblichen Produktionsabläufen nicht erreicht zu werden.

Zusammenfassend ergibt sich für den grünen Porenbetonkuchen folgendes Bild:

- Quarzsand bleibt unverändert im grünen Kuchen vorhanden,
- Aluminium wird unter Bildung von Wasserstoffgas, das die Mischung auf das geforderte Maß aufbläht und Poren von etwa 1 mm Durchmesser bildet, vollständig verbraucht, das zweite Reaktionsprodukt, Hydrargillit, geht in Lösung,
- Weißfeinkalk wird rasch vollständig abgelöscht, es kommt zu starkem Temperaturanstieg, der gebildete Kalkhydratbrei leistet einen Beitrag zum Ansteifen der Mischung,
- die Ettringitbildung führt mit deutlichem Wasserverbrauch zum Ansteifen der Mischung,
- die stetig fortschreitende CSH-Gel-Bildung aus den Zementklinkerphasen führt zu einer Verfestigung des Porenbetonkuchens.

In **Bild 1** sind die Ergebnisse aus halbquantitativen Phasenbestimmungen mittels Pulverdiffraktometrie an unterschiedlich lange gelagerten Porenbetonrohstoffmischungen über der Zeitachse dargestellt. Ein Teil der Reaktionsprodukte konnte dabei nicht messtechnisch erfasst werden. Die entsprechenden Mengenangaben wurden aus dem Verbrauch von Ausgangsstoffen durch Berechnung erhalten. Grundlage dieser Auswertung sind Messergebnisse aus der Diplomarbeit „Bildung und Reaktion sulfathaltiger Phasen bei der Herstellung von Porenbeton mit Zusatz von Calciumsulfaten“ [4]. Die Rezeptur für diese Untersuchungen weicht etwas von der in der industriellen Produktion üblichen ab, sie enthält mehr Bindemittel und Sulfat und dafür weniger Quarz.

#### 4 Materialumsetzungen zu Beginn der Dampfhärtung

Zweck der Dampfbehandlung ist es, den grünen Porenbetonkuchen in einen ausreichend festen Zustand zu überführen. Um die nötigen chemischen Umwandlungen zu bewirken, sind Temperaturen von über 175 °C nötig. Die Härtung in Autoklaven unter Sattdampfbedingungen zwischen 180 und 200 °C ist hierfür die effektivste und wirtschaftlichste Methode.

Mit der Temperaturerhöhung während der so genannten Aufdampfphase kommt es einerseits zur Beschleunigung von Reaktionen, die schon in Gang sind, z. B. die CSH-Gel-Bildung, andererseits zu umfassenden Um- und Neubildungen. So wird der schon frühzeitig gebildete Ettringit bei den erhöhten Temperaturen instabil. Es entstehen neue Sulfatphasen, nämlich

moules für zwischen one and five hours. During this time the chemical reactions progress continuously. The formation of ettringite does not come to a standstill due to lack of sulphate, as it does in concrete. Indeed, the normal production processes do not appear to reach an ultimate state with complete consumption of either the  $\text{C}_3\text{A}$  or sulphate component.

To summarize, the situation in the green cellular concrete cake is as follows:

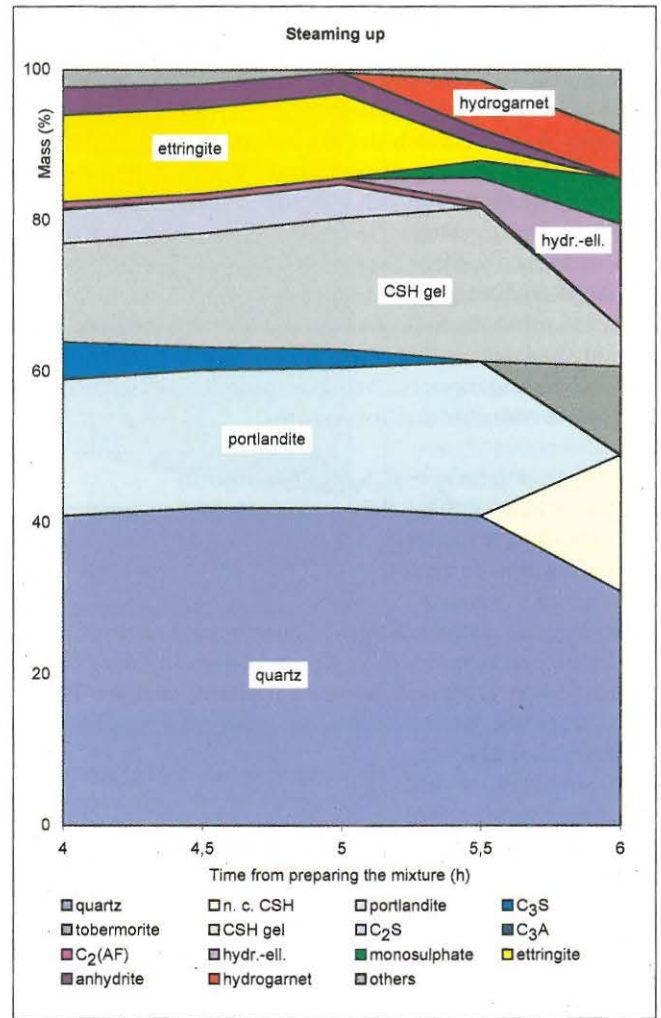
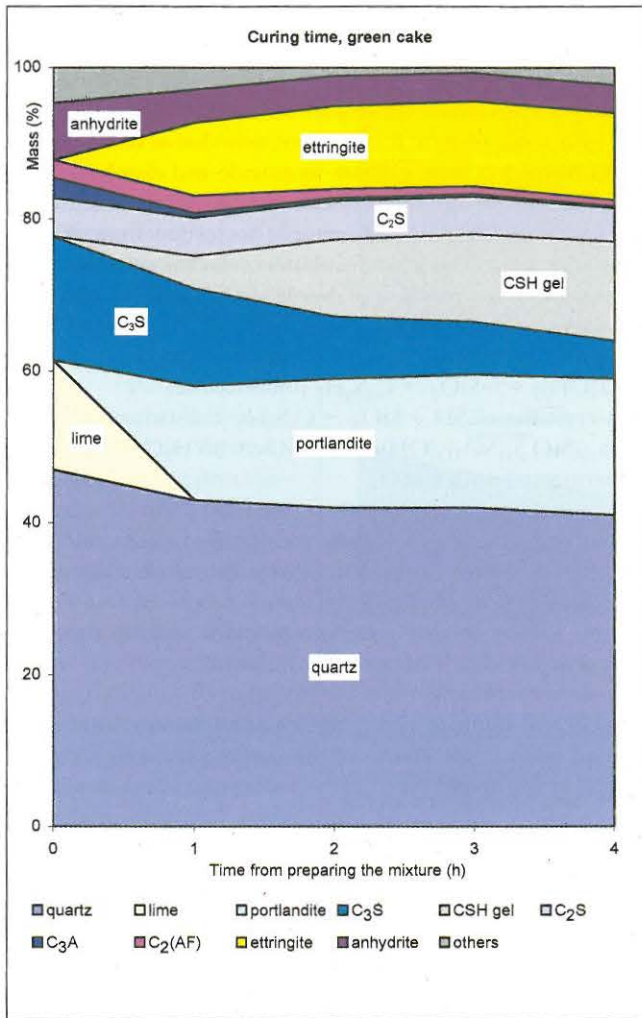
- the quartz sand is present in unmodified form
- the aluminium is completely consumed, on the one hand generating hydrogen gas, which expands the mixture to the required degree and creates pores of about 1 mm diameter, and on the other hand creating a second reaction product, hydrargillite, which is dissolved
- the quicklime is rapidly and totally slaked, causing a strong increase in temperature; the created calcium hydroxide pulp contributes to the early stiffening of the mixture
- with a substantial water consumption, the ettringite formation leads to the stiffening of the mixture
- the progressive CSH gel formation from the cement clinker phases leads to a consolidation of the cellular concrete cake.

**Figure 1** presents the results of a semi-quantitative phase determination of cellular concrete raw material mixtures after different lengths of time by means of powder diffractometry. A certain portion of the reaction products could not be measured by this method. These quantities were determined by calculation from the consumption of source materials. The basis of this analysis is provided by measurement results from the diploma thesis „Bildung und Reaktion sulfathaltiger Phasen bei der Herstellung von Porenbeton mit Zusatz von Calciumsulfaten“ (Formation and reaction of sulphate-bearing phases during the manufacturing of cellular concrete with added calcium sulphates) [4]. The mixture formulation on which the relevant analyses were based is somewhat different from that normally used in industrial production; it contains more binding agent and sulphate and less quartz.

#### 4 Material transformations at the start of the steam curing

The purpose of the steam treatment is to change the green cellular concrete cake into an adequately strong product. In order to bring about the necessary chemical transformations, temperatures of over 175 °C are required. The curing in an autoclave under saturated vapour conditions at between 180 and 200 °C is the most effective and economical method for this purpose.

The temperature increase during the so-called start of steaming phase on the one hand causes an acceleration of the reactions which are already in progress, e.g. the CSH gel formation, and on the other hand leads to comprehensive transformations and creation of new products. For instance, the ettringite formed at an early stage of the process becomes unstable at the increased temperatures. New sulphate phases are formed, namely monosulphate ( $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ , tricalcium monosulphate) and hydroxyllelladite ( $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_2$ ). Hydrogarnet ( $\text{C}_3(\text{A},\text{F})\text{SH}_4$ ) is another reaction product. Hydroxyllelladite is a very high-lime compound which belongs to the mineral structure group of the apatites and is, moreover, an



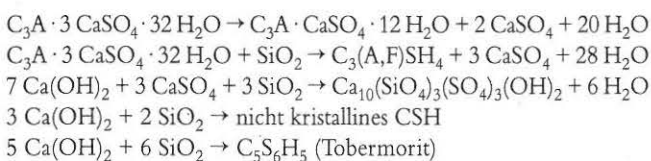
1 Veränderungen in der Zusammensetzung einer Mörtelmischung für die Porenbetonherstellung in den ersten vier Stunden nach dem Fertigstellen der Mischung

1 Changes in the composition of a mortar mixture for cellular concrete manufacturing in the first four hours after the production of the mixture

2 Veränderungen in der Zusammensetzung des Porenbetonkuchens während des Aufdampfens im Autoklaven im Zeitraum von vier bis sechs Stunden nach dem Fertigstellen der Mischung

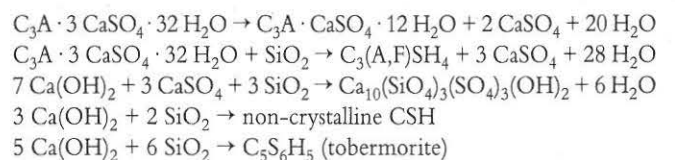
2 Changes in the composition of the cellular concrete cake during the start of steaming in the autoclave from four to six hours after the production of the mixture

Monosulfat ( $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12 H_2O$ , Tricalciummonosulfat) und Hydroxylellastadit ( $Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3(OH)_2$ ) sowie Hydrogarnat ( $C_3(A,F)SH_4$ ). Hydroxylellastadit ist eine sehr kalkreiche Verbindung, die zur Mineralstrukturgruppe der Apatite gezählt wird und zudem ein Inselsilikat darstellt. Doch der wichtigste Effekt der Temperaturerhöhung ist die Quarzauflösung. Die gelöste Kieselsäure bildet mit dem ebenfalls in gesättigter Lösung vorliegenden Kalkhydrat neue CSH-Phasen. Diese sind z. T. nicht kristallin und kalkreich und bestehen teilweise aus Tobermorit, der nach und nach auskristallisiert.



**Bild 2** gibt einen Überblick zur Veränderung in der Phasenzusammensetzung während des Aufdampfens. Die Temperatur im Material steigt dabei von ca. 80 auf über 180 °C an. Ab etwa 130 °C beginnen die intensivsten Umbildungen was die Sulfatphasen betrifft. Die Bildung von Tobermorit konnte erst ab 180 °C nachgewiesen werden.

island silicate. However, the most important effect of the temperature increase is the quartz decomposition. The dissolved silica reacts with the calcium hydroxide which is also present in saturated solution to form new CSH phases. While some of these are non-crystalline and high-lime, the tobermorite which is also formed progressively crystallizes out.



**Figure 2** provides an overview of the changes in the phase composition during the start of steaming. The temperature in the material increases from about 80 °C to over 180 °C. As from about 130 °C, intensive transformation of the sulphate phases commences. The formation of tobermorite was only ascertained at temperatures of above 180 °C.

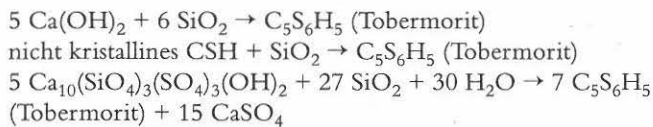
**5 The phase content in the product**

After the holding pressure and thus a holding temperature have been attained, the cellular concrete cake remains in the auto-



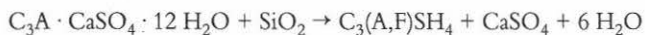
## 5 Ausbildung des Phasenbestands im Produkt

Nachdem der Haltdruck und damit auch eine Haltetemperatur erreicht sind, wird der Porenbetonkuchen einige Stunden unter gleich bleibenden Bedingungen im Autoklaven belassen. In dieser Zeit bildet sich der Endzustand sowohl in der Materialzusammensetzung als auch für die Eigenschaften von Porenbeton heraus. Es löst sich weiterhin Quarz auf und Tobermorit wird neu gebildet. Die Tobermoritneubildung hat aber jetzt mehrere Quellen: Direkte Bildung aus Kalkhydrat und gelöster Kieselsäure, Kristallisieren des nicht kristallinen CSH unter zusätzlichem  $\text{SiO}_2$ -Einbau und Tobermoritbildung aus dem Hydroxyllestadit. Letzterer zerfällt unter den gegebenen Autoklavbedingungen bei Angebot von gelöster Kieselsäure, es bilden sich Anhydrit und Tobermorit.



Unterzieht man eine wässrige Rohstoffmischung aus Quarzsand, Kalk und Gips mit einer Zusammensetzung, die stöchiometrisch dem Hydroxyllestadit entspricht, dem für Porenbeton üblichen Härteverfahren, so erhält man ausschließlich Hydroxyllestadit.

Auch die zweite Sulfatphase, das Monosulfat, wird im Zuge der Härtedauer wieder umgesetzt, es entstehen daraus Hydrogranat und Anhydrit.



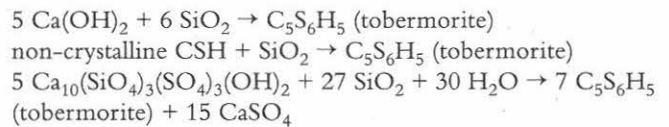
Als Endprodukte der chemischen Umsetzungen während der Autoklavbehandlung bei der Herstellung von Porenbeton mit den heute üblichen Rezepturen treten also Tobermorit, nicht kristallines CSH, Anhydrit und Hydrogranat auf. Je nach Härtedauer und Höhe des Sulfatanteils kann das Produkt auch noch Hydroxyllestadit enthalten. **Bild 3** gibt einen Überblick über die Entwicklung des Phasenbestands während der Dauer der Autoklavbehandlung.

Ein auffälliges Merkmal von Porenbeton, so wie er in Deutschland hergestellt wird, ist seine weiße Farbe. Grund für das hellweiße Strahlen des Porenbetonmaterials sind die relativ kleinen Tobermoritkristalle, aus denen Porenbeton zu mehr als der Hälfte seiner Masse besteht. Diese kleinen Kristalle sind latten-, bänder- oder plättchenförmig. An den vielen glatten Kristallflächen wird das Licht in alle Richtungen oft mehrfach reflektiert. Nur wenn anstelle von Quarzsand Rohstoffe, die neben  $\text{SiO}_2$  noch größere Anteile anderer Stoffe enthalten, verwendet werden, kann es zu gefärbtem Porenbetonmaterial kommen. Es gibt Porenbeton mit unterschiedlichen Grautönen, auch leicht rötliche Färbungen kommen vor. In diesen Fällen kommt letztlich die Eigenfarbe von farbigen Nebenbestandteilen mehr oder weniger stark zum Tragen.

## 6 Diskussion

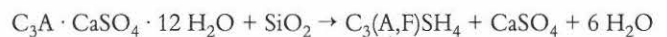
Der dargestellte Überblick zum Reaktionsgeschehen erscheint insgesamt relativ komplex. Er zeigt eine ganze Reihe von Stoffen, die nur als Zwischenprodukte in Erscheinung treten, und auch im Produkt finden sich mit Anhydrit und Hydrogranat zwei Phasen, die dort eigentlich nicht gebraucht werden. Das Weglassen der Rohstoffkomponenten Zement und Gips

clave for several hours under constant conditions. During this period the ultimate states of the material composition and the properties of the cellular concrete are attained. Quartz decomposition continues and tobermorite is newly formed. However, the formation of new tobermorite now has several sources: direct formation from calcium hydroxide and dissolved silica, crystallization of the non-crystalline CSH while additionally incorporating  $\text{SiO}_2$  and tobermorite formation from the hydroxyllestadite. The latter dissociates under the autoclave conditions due to the presence of dissolved silica to form anhydrite and tobermorite.



If a watery raw material mixture consisting of quartz sand, lime and gypsum with a composition that stoichiometrically corresponds to that of hydroxyllestadite is subjected to a curing process similar to that generally used for cellular concrete, hydroxyllestadite is exclusively produced.

The second sulphate phase, the monosulphate, is also transformed again in the course of the curing period to form hydrogranat and anhydrite.



With the recipes customary today, the end products of the chemical transformations taking place during the autoclave curing phase of the cellular concrete manufacturing process are thus tobermorite, non-crystalline CSH, anhydrite and hydrogranat. Depending on the length of the curing phase and the amount of sulphate present, the product can also contain hydroxyllestadite. **Figure 3** provides an overview of the development of the phase content during the autoclave curing phase.

One conspicuous characteristic of cellular concrete manufactured in Germany is its white colour. The reason for the shining whiteness of the cellular concrete material is the fact that the tobermorite, which makes up more than half the mass of cellular concrete, is present in the form of relatively small crystals. These small crystals are in the shape of thin laths, bands or plates. Light is reflected from the many smooth facets of these crystals in all directions and often several times. Cellular concrete can only have different colours if, instead of quartz sand, raw materials are used which contain a large amount of other substances, in addition to  $\text{SiO}_2$ . Cellular concrete can thus have various grey tones as well as a light red coloration. Such cases are the result of the colour of the secondary raw materials coming through to a lesser or greater extent.

## 6 Discussion

All in all, the provided overview of the reactions occurring seems relatively complex. It shows a number of materials that only appear as intermediate products, and even the product contains two phases which are not actually needed, namely anhydrite and hydrogranat.

It might be thought that if the raw material components cement and gypsum were omitted, the reactions would be simplified

würde die Reaktionen vereinfachen und allein die gewünschte Bindephase Tobermorit bzw. ähnliche CSH-Phasen würden sich bilden.

Die Verwendung von Zement hat vor allem verfahrenstechnische Gründe. Mit Zement in der Mischung erhält man einen grünen Porenbetonkuchen, der erheblich mehr Freiräume bei der Verarbeitung eröffnet, mit dem Vorteil einer deutlich höheren Produktqualität. Die Bedeutung der Rohstoffkomponente Gips bzw. Anhydrit liegt in ihrer Wirkung auf die wichtigen Produkteigenschaften Festigkeit und Trockenschwindung. Beide Eigenschaften werden durch den Sulfatzusatz, der relativ gering ist, stark positiv beeinflusst.

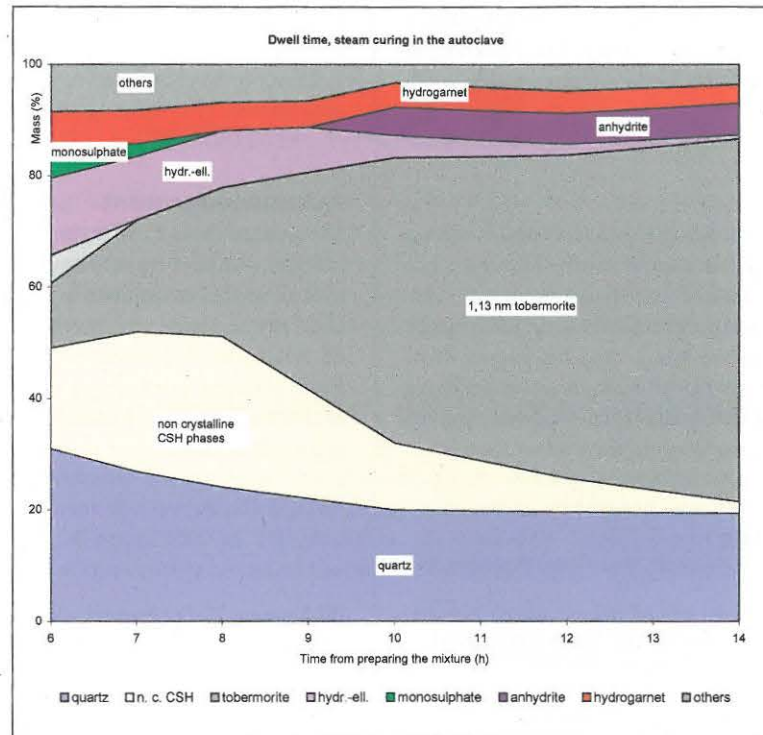
Die Suche nach dem Wirkmechanismus von Sulfat

hat bereits eine lange Geschichte, da es auch in Beton, also bei der normalen Zement erhärtung, über die Abbinderegulierung hinaus deutliche Einflüsse zeitigt. Über die Sulfatwirkung unter hydrothermalen Bedingungen berichtet eine wichtige Arbeit von Z. Säuman, der bereits 1978 die Bildung von Hydroxylellestadit im Verlauf der Autoklavierung von Kalksandsteinprodukten untersuchte [5].

Der Wissensstand bei Porenbeton stellt sich kurz gefasst wie folgt dar: Durch die zwischenzeitliche Bildung von entweder Ettringit oder Hydroxylellestadit oder von beiden Phasen wird die Ausbildung des Mikrogefüges, das überwiegend aus Tobermoritkristallen besteht, so beeinflusst, dass die Festigkeit und die Porengrößenverteilung in der Feststoffmatrix von Porenbeton positiv im Sinne der gewünschten Produkteigenschaften verändert werden.

Eine Veränderung der Kristallstruktur des Tobermorits mit daraus resultierenden Eigenschaftsänderungen für das Produkt Porenbeton scheint bei der Sulfatwirkung nicht vorzuliegen. Vielmehr dürften die Substratbedingungen für die Kristallisation von später bzw. sekundär gebildetem Tobermorit aus unterschiedlichen Vorläufermineralen entscheidend für die andersartige Gefügeausbildung sein.

Die aktuellste wissenschaftliche Arbeit zum hier behandelten Thema stammt aus dem Jahre 2002. Sie wurde vom damaligen Marktführer bei Porenbeton in Deutschland initiiert und betreut. Überraschenderweise kommt der Begriff Hydroxylellestadit in dieser Arbeit nicht vor, obwohl es ausdrücklich um den Einfluss von Sulfaten in Rohstoffmischungen für Porenbeton unter hydrothermalen Bedingungen geht [6]. In dieser



3 Veränderungen in der Zusammensetzung des Porenbetonmaterials während der Autoklavbehandlung unter Haltedruck im Zeitraum von 6 bis 14 Stunden nach dem Fertigstellen der Mischung

3 Changes in the composition of the cellular concrete material during the autoclave curing process from 6 to 14 hours after the production of the mixture

and just the required bonding phase tobermorite and similar CSH phases would be formed.

However, the use of cement has primarily process technological reasons. With cement in the mixture the produced green cellular concrete cake offers a far greater leeway during the processing, with the resultant advantage of a significantly higher product quality. The significance of the raw material component gypsum or anhydrite is its effect on the important product characteristics of strength and dry shrinkage. Both properties are strongly positively influenced by the relatively small quantity of sulphate additive.

The investigation of the operative mechanism of sulphate already has a long history, as in the case of concrete it also has a considerable influence on cement setting over and above the actual setting regulation. An important work dealing with the effects of sulphate under hydrothermal conditions was published by Z. Säuman, who investigated the formation of hydroxylellestadite during autoclave curing of sand lime brick products as early as 1978 [5].

In a nutshell, the state of knowledge in the case of cellular concrete is as follows: due to the interim formation of either ettringite or hydroxylellestadite or of both phases, the formation of the microstructure, which mainly consists of tobermorite crystals, is so influenced that the strength and the pore size distribution in the solid material matrix of the cellular concrete is positively modified in the sense of the desired product characteristics.

The sulphate does not appear to cause any modification of the crystalline structure of the tobermorite with resultant alteration of the product characteristics of the cellular concrete. Instead, it appears that the substrate conditions for the crystallization of subsequently or secondarily formed tobermorite from the various precursor minerals are decisive for the modified structure.

The most recent scientific work on the subjects dealt with here originates from the year 2002. It was initiated and supervised by the former market leader in the German cellular concrete sector. Surprisingly, this work does not mention the term hydroxylellestadite, although it explicitly deals with the effect of sulphates in raw material mixtures for cellular concrete under



Arbeit werden die bekannten Wirkungen des Sulfatzusatzes bei der Herstellung von Porenbeton bestätigt. Die Aufklärung des Wirkmechanismus von Sulfaten in Porenbeton gelang noch nicht.

### Danksagung

Für die hervorragenden Arbeitsbedingungen, die zur Erlangung des vorgelegten Wissensstands führten, bedanke ich mich bei Herrn Dr. Emmo Frey und Herrn Prof. Ernst Schlegel. Herr Dr. Frey hat als Leiter der Materialtechnischen Entwicklung der Hebel AG die Untersuchungen initiiert, und bei Herrn Prof. Schlegel am damaligen Institut für Silikatechnik in Freiberg wurden die Ergebnisse, die der vorgelegten Auswertung zu Grunde liegen, in sehr effektiver Vorgehensweise erarbeitet.

### Literaturverzeichnis/Literature

- [1] Gundlach, H.: Dampfgehärtete Baustoffe, Bauverlag Wiesbaden und Berlin, 1973.
- [2] Ibarra E.E. et al.: Electron micrographs of calcium silicate hydrates. II Electron microscopy of tobermorite in AAC. *Yogyo Gijutsu Kenkyu Shisetu Nenpo* 16 (1989), pp. 13–31.
- [3] Mitsuda, T. et al.: Phase Evolution during Autoclaving Process of Aerated Concrete, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992), pp. 1852–1863.
- [4] Kotzan, Olaf: Bildung und Reaktion sulfathaltiger Phasen bei der Herstellung von Porenbeton mit Zusatz von Calciumsulfaten, Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg, 1995.

hydrothermal conditions [6]. Although this work confirmed the known effects of sulphate additive during the manufacturing of cellular concrete, it failed to elucidate the operative mechanism of sulphates in cellular concrete.

### Acknowledgement

My sincere thanks to Dr. Emmo Frey and Prof. Ernst Schlegel for the outstanding working conditions which were instrumental in the attainment of the described state of knowledge. Dr. Frey initiated the investigations in his capacity as Head of Material Technology Development at Hebel AG, and Prof. Schlegel worked out the results which formed the basis of the analysis described in this article in an extremely effective approach at the former Institut für Silikatechnik in Freiberg.

- [5] Säumann, Z.: Die Hydroxylellipsoid-Bildung  $[\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_2]$  unter den Bedingungen des Hydrothermalprozesses, in: *Int. Symp. über die Beziehungen von Eigenschaften von KS-Produkten und den Bindemittelaufbau*, Karlsruhe, 1978, Beitrag Nr. 12.
- [6] Walk-Lauffer, B.: Untersuchung des Einflusses von Sulfaten auf das System  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$  mittels Wärmeflusskalorimetrie und In-situ-Neutronenbeugung unter hydrothermalen Bedingungen, Dissertation, Universität Siegen, 2002.

## Inserentenverzeichnis/Advertiser register

Advertiser: E-mail:	Contact Name: Tel. number:	Advertiser: E-mail:	Contact Name: Tel. number:
Aubema Maschinenfabrik GmbH nbritz@aubema.de	Mr. Norbert Britz +49/2261/4094-301	HEKO Ketten GmbH geiping@heko.com	Mr. M.J. Geiping +49/2377/91800
BRAUER Maschinentechnik AG info@brauer-getriebe.de	Mr. N. Brauer +49/2871/7033	HOSOKAWA ALPINE Aktiengesellschaft & Co. OHG b.schmid-schwarzer@alpine.hosokawa.com	Ms. Barbara Schmid-Schwarzer +49/821/5906-288
Ulrich Brehme GmbH info@brehme-ubo.com	Mr. Gustav Schröter +49/5522/900821	Loesche GmbH loesche@loesche.de	Mrs. D. Bruns +49/211/5353-0
CEMAG Anlagenbau GmbH cemag@cemag.de	Mr. Ulrich Meloh +49/5151/989991	Polysius AG veitn@tk-tkf.thyssenkrupp.com	Mr. Norbert Veit +49/2525/992505
Cemtec GmbH info@cemtec.at	Mr. Franz. Plochberger +43/7223/83620	Scheuch GmbH c.pucher@scheuch.com	Mr. Christian Pucher +43/7752/905-217
EMDE Industrie-Technik GmbH info@emde.de	Ms. E. Schmiedl +49/3425/81980	Siemens AG erika.stobbe@siemens.com	Ms. Erika Stobbe
Endress + Hauser Messtechnik GmbH & Co. KG ursula.kiefer@de.endress.com	Mrs. Ursel Kiefer +49/7621/975556	THORWESTENVENT GmbH thorwesten.vent@thorwesten.com	Mr. Vincent Grosskopf +49/2521/9391-35
Greco-Enfil Ltda. adriano@grecoenfil.com	Mr. Adriano Greco +55/1130932777	ThyssenKrupp Fördertechnik GmbH info@tk-tkf.thyssenkrupp.com	Ms. Karin Wenzel +49/2524/30-260
Hedfeld GmbH, Paul hedfeld@hedfeld.com	Mr. Burkhard Hedfeld +49/2332/6371	ThyssenKrupp Stahl AG roland.riesbeck@tk-cs.thyssenkrupp.com	Mr. Roland Riesbeck +49/203/52-40232