

# Einfluß der Bestandteile und der Granulometrie des Zements auf das Gefüge des Zementsteins

Von Gerd Wischers und Werner Richartz, Düsseldorf

## Übersicht

*Zement ist der wichtigste Vertreter der sogenannten hydraulischen Bindemittel; das sind Pulver aus nichtmetallischen, anorganischen Stoffen, die mit Wasser angemacht werden, dann selbständig erhärten und nach dem Erhärten fest bleiben, auch unter Wasser. Aus dem Gemisch aus Zement und Wasser (Zementleim) entsteht durch eine als Hydratation bezeichnete Reaktion der feste Zementstein. Die Eigenschaften des Zementsteins hängen in starkem Maße von seinem Gefüge ab.*

*Träger der hydraulischen Erhärtung sind die Calciumsilicate. Nach ihrem Anteil und ihrem Verhältnis an reaktionsfähigem Kalk und reaktionsfähiger Kieselsäure lassen sich die Bestandteile des Zements in hydraulisch, latent-hydraulisch und puzzolanisch unterteilen; hinzu kommen noch mehr oder weniger inerte Füller. An alle Zemente aus den zuvor genannten Bestandteilen werden vergleichbare Anforderungen hinsichtlich Festigkeit, Beständigkeit usw. gestellt. Dieses Ziel läßt sich bei Zementen mit Zumahlstoffen durch Steuerung und Regelung der Anteile der verschiedenen Bestandteile im Zement, deren Feinheit und deren Granulometrie erreichen. In dem Beitrag werden anhand von Modellen und von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen über das Gefüge des Zementsteins Erklärungen und Kriterien für die Wirkung der verschiedenen Bestandteile und deren Granulometrie auf das Gefüge des Zementsteins gegeben.*

## 1. Einleitung

Im Zementmörtel und Beton werden die einzelnen Zuschlagkörner durch den Zementleim miteinander verklebt und verkittet. Als Zementleim bezeichnet man das frische, flüssige Gemisch aus Zement und Wasser, aus dem durch die als Hydratation bezeichneten chemisch-mineralogischen Reaktionen des Zements mit dem Wasser der feste Zementstein entsteht.

Klebetekhnisch ist der Verbundwerkstoff Beton nicht ideal, weil die einzelnen Klebeflächen nicht vollflächig aneinander passen. Daher kann der Kleber nicht gleichmäßig dünn aufgetragen werden, wie

das allgemein in der Klebetechnik als günstig und anzustreben beurteilt wird, sondern der Kleber im Beton muß die Unebenheiten der Klebeflächen ausgleichen, und er muß die Zwickel zwischen einzelnen Zuschlagkörnern ausfüllen. Nur wenn Kleber in sehr dünnen Schichten verwendet werden können, dann wirken sich häufig vorhandene, negative Eigenschaften des Klebers, z.B. ein stärkeres Schrumpfen während des Erhärtungsvorgangs, nicht oder vernachlässigbar wenig auf die Eigenschaften des verklebten Verbundwerkstoffs aus. An die Eigenschaften der verklebenden und verkitenden Masse im Beton werden daher höhere Anforderungen gestellt als an viele andere Kleber, z. B. hinsichtlich einer zu allen Erhärtungs- und Nutzungszeiten stabilen Raumauffüllung, hinsichtlich des Abbaus der bei der Kraftübertragung auftretenden Spannungsspitzen durch eine entsprechende Zähigkeit u.v.a.m.

Durch geeignete Füller kann man in vielen Bereichen der Technik eine stabilisierende Raumauffüllung erreichen, z. B. in der Papier-technik, bei Anstrichen und Beschichtungen sowie bei organischen Klebern, wie Kunstharz oder Asphalt. Wichtig ist dabei, daß der Füller bestimmte stoffliche Eigenschaften aufweist und daß seine Korngröße und -verteilung sowie sein Anteil auf den jeweiligen Anwendungszweck hinreichend abgestimmt sind.

Beton wird heute häufig als Zweiphasen-Verbundwerkstoff angesehen, dessen eine Phase eine Matrix ist, in die die zweite Phase, nämlich der gekörnte Zuschlag, eingebettet ist. Als Matrix wird dabei immer der Zementleim, also das Gemisch aus Zement und Wasser, angesehen; vielfach wird hierzu jedoch auch noch ein Teil des Feinstandes gerechnet. Die Auffassungen, bis zu welcher Korngröße und bis zu welchem Anteil dies zulässig ist, gehen allerdings auseinander. Üblich ist es, zumindest das sogenannte Mehlkorn zur Matrix zu rechnen; das sind der Zement, der Feinstzuschlag bis 0,25 mm Korngröße und mineralische Betonzusatzstoffe bis zu dieser Korngröße, wie z. B. Flugasche. Andererseits begrenzen die betontechnologischen Bestimmungen den Gehalt an Mehlkorn, was einer Begrenzung des Füllers in der Zementsteinmatrix entspricht, wenn man den Anteil des Mehlkorns, der nicht Zement ist, als Füller ansieht. Betontechnologisch sind diejenigen Kornzusammensetzungen des Zuschlags am günstigsten, die eine möglichst kleine innere Oberfläche (spezifische Oberfläche) aufweisen und die nach leichter Verdichtung möglichst hohlraumarm sind; dann ist nämlich der Bedarf an Zementleim am kleinsten, was technisch vorteilhaft ist. Steigt der Anteil an inertem Füller an, dann wächst damit die zu verklebende Oberfläche, die jedoch nicht nur vom Anteil, sondern auch von der Feinheit des Füllers abhängt. Wie in anderen technischen Bereichen müssen daher auch Füller im Beton bestimmte stoffliche Eigenschaften aufweisen, z. B. hinsichtlich des Frostwiderstands, sie sollten hinsichtlich der Kornzusammensetzung in einem bestimmten Bereich liegen, und ihr Anteil sollte bestimmte Bereiche weder unter- noch überschreiten. Da – wie später noch gezeigt wird – alle Bestandteile des Zements ebenfalls zunächst oder auch auf Dauer füllerähnliche Aufgaben im Zementstein erfüllen, setzt ein technisches Optimum ein Abstimmen der Granulometrie des Zements mit der des Füllers voraus, was sich mit hoher Zuverlässigkeit wohl nur in einem für diese Aufgabe speziell eingerichteten Werk durchführen läßt.

## 2. Zement – ein hydraulisches Bindemittel

Zement ist der wichtigste und charakteristischste Vertreter der sogenannten hydraulischen Bindemittel. Diese Bindemittel sind Pulver, die durch vier Anforderungen gekennzeichnet sind, die alle gleichermaßen erfüllt werden müssen. Im einzelnen müssen sie

- nichtmetallischer, anorganischer Natur sein, wie das die natürlichen und am häufigsten verwendeten Zuschlagstoffe Sand, Kies und gebrochener Naturstein ebenfalls sind,
- mit Wasser angemacht werden, d. h. dieser Teil des endgültigen Klebers braucht nicht aus einer gesonderten Produktion zu stammen, sondern steht hierzulande kostengünstig überall zur Verfügung,
- nach dem Anmachen selbständig erhärten, also sowohl unter Luft- oder Wasserabschluß als auch an der Luft oder unter Wasser,
- nach dem Erhärten dauerhaft fest und raumbeständig sein, und zwar ebenfalls sowohl an der Luft als auch unter Wasser.

Asphalt, Kunstharz, Kalk und Gips sind keine hydraulischen Bindemittel, weil sie einer oder mehreren dieser vier charakteristischen Anforderungen nicht entsprechen.

Die Träger der Erhärtung in hydraulischen Bindemitteln sind in erster Linie Calciumsilicate, d. h. diese Bindemittel müssen reaktionsfähigen Kalk  $\text{CaO}$  und reaktionsfähige Kieselsäure  $\text{SiO}_2$  enthalten, aus denen durch die Reaktion mit dem Anmachwasser Calciumsilicathydrate entstehen. Je nach dem Angebot an  $\text{CaO}$  entstehen mehr oder weniger kalkreiche Hydratationsprodukte. Für die Festigkeit im Beton sind unter den üblichen Baubedingungen Calciumsilicathydrate maßgebend, deren Verhältnis  $\text{CaO}$  zu  $\text{SiO}_2$  (Kalk-Kieselsäure-Verhältnis) selten unter 1,5 oder über 2,5 beträgt. In hydraulischen Bindemitteln müssen daher in einem ausreichenden Maße reaktionsfähige Bestandteile vorliegen, die zu Hydratationsprodukten mit diesem Kalk-Kieselsäure-Verhältnis führen.

Mehrere Bestandteile des Zements enthalten auch in nennenswerten Mengen Tonerde  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , in kleineren Mengen Eisenoxid  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sowie in meist sehr geringen Mengen eine Vielzahl weiterer chemischer Komponenten. Auch Calciumaluminat können festigkeitsbildende Hydratationsprodukte liefern; darauf beruht die Erhärtung des sogenannten Tonerdezements. Insbesondere in Gläsern, wie z. B. in Hüttensand und vermutlich auch in glasierter Flugasche, vermag ein höherer Tonerdegehalt die Reaktionsbereitschaft zu steigern. Reaktionsfähiges Magnesiumoxid  $\text{MgO}$  vermag in gewissem Umfang  $\text{CaO}$  in Calciumsilicathydraten zu ersetzen, so daß dann als Mischkristalle Calcium-Magnesium-Silicat-Hydrate entstehen, die in ihrer Struktur und ihren festigkeitsbildenden Eigenschaften den Calciumsilicathydraten ähnlich sind. Solche Verhältnisse liegen vor, wenn das Magnesium in Gläsern, wie z. B. in Hüttensand und in Flugasche, enthalten ist, so daß man in solchen Fällen den reaktionsfähigen  $\text{CaO}$ -Anteil um den des  $\text{MgO}$  erhöhen darf.

Wenn die reaktionsfähigen Bestandteile in den hydraulischen Bindemitteln sehr kalkreich sind, also ein Kalk-Kieselsäure-Verhältnis von 2,5 oder noch höher haben, dann läuft die Reaktion mit dem Anmachwasser relativ stürmisch ab, weil Reaktionen von kalkrei-

chen Verbindungen mit Wasser stark exotherm sind, d. h. Hydrationswärme freisetzen. Man kann – zwar grob vereinfacht, dafür jedoch um so anschaulicher – sagen, daß der Kalk der Motor der Hydratation in hydraulischen Bindemitteln ist. Man kann ferner die wesentlichen Bestandteile hydraulischer Bindemittel nach dem Kalk-Kieselsäure-Verhältnis klassifizieren und definieren, wie das erstmalig in dem Entwurf der CEN-(Euro-)Zementnorm vorgesehen ist.

Neben calciumsulfathaltigen Stoffen zum Regeln des Erstarrens und neben geringen Zusätzen oder Zusatzmitteln, die die Herstellung des Zements oder seine Eigenschaften verbessern, enthält Zement in mehr oder weniger großen Anteilen vier Hauptbestandteile. Diese Hauptbestandteile bewirken die dauerhafte Verfestigung der verklebten Einzelbestandteile des Betons und das Ausfüllen der Hohlräume im Zuschlaggemisch. Entsprechend ihrem  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ -Verhältnis und der Fähigkeit, festigkeitsbildende Calciumsilicathydrate zu bilden, unterscheidet man hydraulische, latent-hydraulische, puzzolanische und inerte Bestandteile.

Hydraulische Bestandteile müssen zu mehr als zwei Dritteln aus Calciumsilicaten bestehen und ein Kalk-Kieselsäure-Verhältnis von mindestens 2,0 aufweisen. Der klassische Vertreter der hydraulischen Bestandteile ist der Portlandzementklinker, der sogar ein Kalk-Kieselsäure-Verhältnis von größenordnungsmäßig 3 aufweist und dadurch unter Abspalten von Calciumhydroxid sehr schnell hydratisiert.

Latent-hydraulische Bestandteile müssen zu mehr als zwei Dritteln glasig sein; sie müssen zudem zu mehr als zwei Dritteln aus  $\text{CaO}$  und  $\text{SiO}_2$  bestehen und ein Kalk-Kieselsäure-Verhältnis von mindestens 1,0 aufweisen. Dabei darf der Gehalt an  $\text{MgO}$  dem  $\text{CaO}$ -Gehalt hinzugerechnet werden. Der klassische Vertreter dieser Bestandteile ist schnell gekühlte, glasige Hochofenschlacke, die man in Deutschland als Hüttensand bezeichnet. Die Bezeichnung „latent“-hydraulisch besagt, daß aufgrund der chemischen Zusammensetzung eine selbständige hydraulische Erhärtung zwar möglich ist, daß jedoch eine Anregung erforderlich ist, um solche Reaktionen in kurzer Zeit technisch nutzbar zu machen.

Puzzolanische Bestandteile haben praktisch überhaupt keinen reaktionsfähigen Kalk, sondern nur reaktionsfähige Kieselsäure. Sie sind daher keine selbständig erhärtenden Bestandteile, sondern sie können nur festigkeitsbildende Calciumsilicathydrate bilden, wenn der Kalk unmittelbar oder mittelbar von anderen Bestandteilen des Bindemittels zur Verfügung gestellt wird, z. B. durch das bei der Hydratation des Klinkers abgespaltene Calciumhydroxid. Die klassischen Vertreter der Puzzolane, die nach dem nahe dem Vesuv gelegenen italienischen Städtchen Pozzuoli benannt werden, sind die natürlichen Puzzolane vulkanischen Ursprungs, wie z. B. in Deutschland der Traß. Technisch-wirtschaftlich erlangt zudem in einigen Ländern die in Kohlekraftwerken anfallende Flugasche eine zunehmende Bedeutung als künstliches Puzzolan für die Zementherstellung.

Inerte Bestandteile liefern keine festigkeitsbildenden Calciumsilicathydrate. Sie sind dennoch aus unterschiedlichen Gründen in jedem hydraulischen Bindemittel in kleinen oder größeren Mengen

enthalten, und sie können z. B. bei abgestimmter Korngröße und Menge wegen ihres stabilen raumausfüllenden Effekts die Eigenschaften des Bindemittels durchaus positiv beeinflussen, wenn sie sehr fest sind und einen guten Verbund mit den Hydratationsprodukten aufweisen.

### 3. Gefüge des Zementsteins

Das frische Gemisch aus Zement und Wasser bezeichnet man als Zementleim. Hieraus entsteht durch die Hydratation der dauerhaft feste Zementstein. Nach dem Anmachen lösen sich die einzelnen Zementkörner nicht im Anmachwasser auf – wie etwa Zucker im Kaffee –, sondern an der Reaktionsfläche zwischen Zementkorn und Wasser bilden sich Hydratationsprodukte, die in den wassergefüllten Raum hineinwachsen, wie das in Bild 1 schematisch dargestellt ist. Diese Hydratationsprodukte sind außerordentlich feine, nur mit dem Elektronenmikroskop zu identifizierende, fasrige Kristalle. Sie bilden ein von submikroskopischen Poren durchsetztes Gel, das einen etwa doppelt so großen Raum einnimmt wie vorher das unhydratisierte Zementkorn.

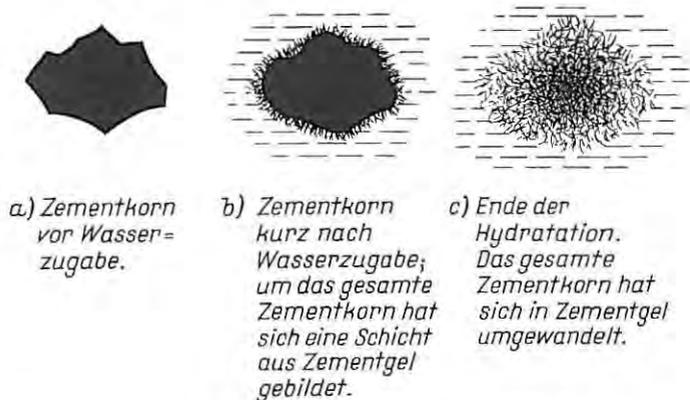


Bild 1 Hydratation eines Zementkorns, schematische Darstellung

Nun besteht das Gemisch aus Zement und Wasser aus einer Vielzahl von Körnern, wie das modellhaft in Bild 2 anhand von 3 Körnern dargestellt ist. Wenn man wenig Anmachwasser zugibt – im Bild oben –, dann ist das Verhältnis von Wasser zu Zement, das man als Wasserzementwert bezeichnet, sehr klein, und der wassergefüllte Abstand zwischen den Zementkörnern ist ebenfalls sehr klein. Bei größerer Wasserzugabe und folglich größerem Wasserzementwert – im Bild unten – ist der wassergefüllte Abstand zwischen den Körnern sehr viel größer.

Bei der Hydratation wachsen nun die fasrigen Hydratationsprodukte aufeinander zu, und wenn sie dann ineinanderwachsen, entsteht die Festigkeit. Bei zementreichen Mischungen mit niedrigem Wasserzementwert geschieht das viel schneller, weil der zu überbrückende

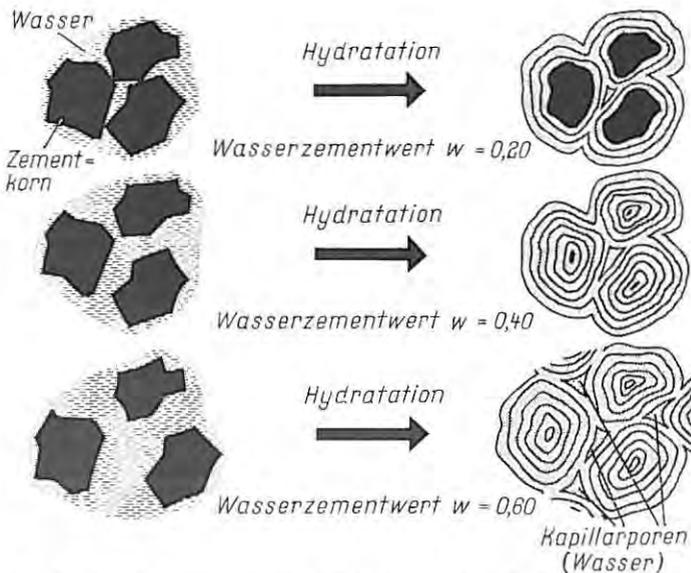


Bild 2 Einfluß des Wasserzementwerts auf das Gefüge des Zementsteins, schematische Darstellung

Abstand zwischen den Körnern kleiner ist. Überschreitet der Wasserzementwert 0,40, dann reichen selbst bei vollständiger Hydratation die Hydratationsprodukte nicht aus, um den gesamten Raum zwischen den ursprünglichen Zementkörnern auszufüllen; es verbleiben größere Poren, die man als Kapillarporen bezeichnet.

Die Hydratation ist ein chemisch-mineralogischer Vorgang, der nicht in Stunden abläuft, sondern Tage, Wochen, Monate und bei langsam reagierenden Zementbestandteilen sogar Jahre und Jahrzehnte dauert. Es gibt also zwischen dem Anmachen und der vollständigen Hydratation alle möglichen Zwischenstadien, wie das in Bild 3 dargestellt ist. Bei einem Hydratationsgrad von 50 % ist der volumemäßige Anteil der Kapillarporen natürlich viel größer als bei 100 %, d. h. der Zementstein ist weniger dicht und weniger fest. Auf der anderen Seite bewirken die noch nicht hydratisierten Zementbestandteilreste eine stabilisierende Raumauffüllung des Zementsteingefüges. Alle Zementbestandteile, ob Klinker, Hütten sand, Puzzolane oder inerte Stoffe, haben daher zunächst eine stabilisierende, raumauffüllende Wirkung; nur die chemisch-mineralogisch reagierenden Bestandteile haben jedoch zusätzlich die Fähigkeit, die ursprünglich mit Wasser gefüllten Kapillarporen mit Hydratationsprodukten auszufüllen und dadurch den Zementstein dichter und fester zu machen. Dieser Vorgang kommt zum Stillstand, wenn der Zementstein austrocknet.

Bild 4 gibt den Einfluß eines feineren Mahlens auf die Hydratation und das Gefüge des Zementsteins wieder. Wenn jedes Korn noch einmal geteilt wird, dann wächst die reaktionsfähige Oberfläche um rund ein Drittel und der mittlere Abstand der Körner wird bei glei-

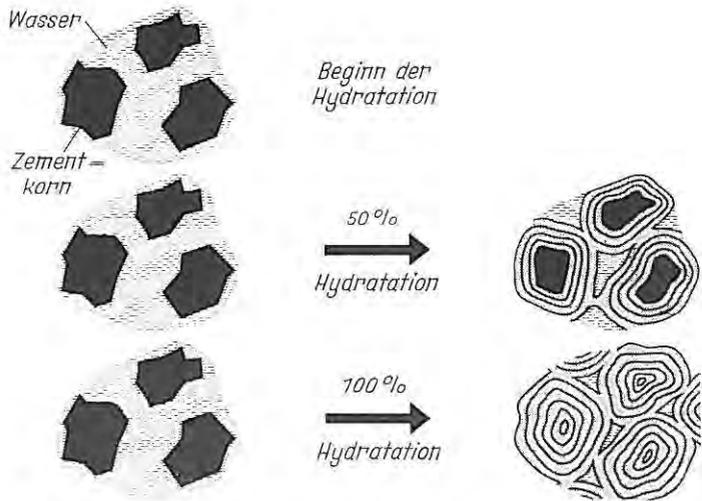


Bild 3 Einfluß des Hydratationsgrades auf das Gefüge des Zementsteins, schematische Darstellung

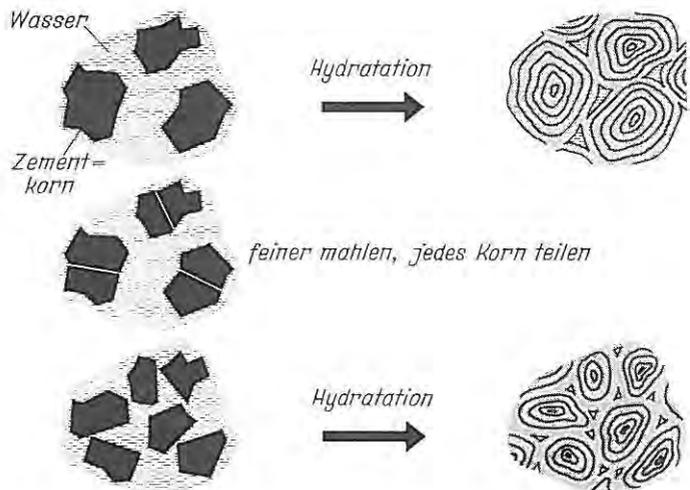


Bild 4 Einfluß der Mahlfineinheit auf das Gefüge des Zementsteins, schematische Darstellung

chem Wasserzementwert deutlich kleiner. Die größere spezifische Oberfläche bewirkt einen größeren chemisch-mineralogischen Reaktionsumsatz je Zeiteinheit. Der geringere Abstand zwischen den einzelnen Zementkörnern, wie er auch für einen niedrigeren Wasserzementwert kennzeichnend ist, bewirkt, daß der Abstand bei gleichem Kristallwachstum deutlich schneller überbrückt ist. Aus diesen beiden Gründen wird das Zementsteingefüge wesentlich

schneller dicht und fest, d. h. Zemente mit höherer Mahlfineinheit weisen eine höhere Anfangsfestigkeit auf, und sie erreichen frühzeitig Undurchlässigkeit. Bei vollständiger Hydratation weisen zwar grobe und feingemahlene Zemente bei gleichem Wasserzementwert praktisch das gleiche Porenvolumen auf, aber dieses Volumen verteilt sich bei feingemahlenem Zement auf eine größere Zahl feiner Poren, so daß feingemahlene Zemente auch in höherem Alter meist etwas fester und dichter sind.

#### **4. Untersuchungen mit verschiedenen Zementbestandteilen**

Um den Einfluß der in Abschnitt 2 beschriebenen vier Hauptbestandteile auf das Gefüge von Zementstein zu veranschaulichen, wurden orientierende Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) durchgeführt, die in erster Linie darüber Aufschluß geben sollten, ob, in welchem Maße und in welcher Zeit diese Bestandteile festigkeitsbildende Hydratationsprodukte zu liefern vermögen und wie der Verbund zwischen den Hydratationsprodukten und den verschiedenen Bestandteilen nach verschieden langer Hydratationszeit beschaffen ist.

Als hydraulischer Bestandteil wurde ein Portlandzementklinker aus dem westfälischen Raum verwendet und als latent-hydraulischer Bestandteil ein deutscher Hüttensand. Als puzzolanische Bestandteile wurden zwei natürliche Puzzolane, nämlich Rheinischer und Bayerischer Traß nach DIN 51043, sowie eine Steinkohlenflugasche mit Prüfzeichen als Betonzusatzstoff aus einem westfälischen Kraftwerk als künstliches Puzzolan in die Untersuchungen einbezogen. Schließlich wurden als mehr oder weniger inerte Füller fester, hochprozentiger Kalkstein aus Wülfrath und fester, quarzreicher Quarzsand (Normsand nach DIN 1164) untersucht.

##### **4.1 Chemische Zusammensetzung**

Tafel 1 enthält die chemische Zusammensetzung der in die Untersuchung einbezogenen Zementbestandteile. Die Werte wurden überwiegend röntgenfluoreszenzanalytisch bestimmt; lediglich für die Bestimmung des Sulfats und des Sulfids sowie des Glühverlustes und des darin enthaltenen Anteils an Kohlendioxid  $\text{CO}_2$  wurden die in DIN 1164 Teil 3 angegebenen Verfahren herangezogen.

Während die chemische Zusammensetzung des Klinkers, der beiden Trasse sowie der Flugasche etwa den in Deutschland vorliegenden Durchschnittswerten entsprachen, wies der Hüttensand mit 17,57 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gegenüber dem Durchschnitt einen etwa 1,5fach größeren Tonerdegehalt auf. Bei den Füllern handelte es sich um einen nahezu reinen Kalkstein (rd. 97 %  $\text{CaCO}_3$ ) und um einen sehr quarzreichen Sand (rd. 93 %  $\text{SiO}_2$ ).

Wie bereits erwähnt, beruht die Erhärtung vor allem auf der Bildung von Calciumsilicathydraten. Für die Hydratation stehen in den verschiedenen Bestandteilen des Zements nur diejenigen Anteile des CaO und des  $\text{SiO}_2$  zur Verfügung, die unter den normalen Erhärtungsbedingungen in reaktionsfähigen Modifikationen vorliegen. Eine wissenschaftlich exakte Trennung, welche der verschiedenen Modifikationen und Verbindungen des CaO und des  $\text{SiO}_2$  für die Bil-

Tafel 1 Chemische Zusammensetzung der untersuchten Zementbestandteile in Gew.-%

Bestandteile	Portlandzementklinker	Hütten-sand	Rheinischer Traß	Bayerischer Traß	Flugasche EFA-Füller	Gemahlener Kalkstein	Gemahlener Quarzsand
CaO, gesamt	66,69	39,42	7,37	3,98	1,96	54,60	0,00
CaO, reaktionsfähig <sup>1)</sup>	66,60	39,24	5,50	3,38	1,85	0,00	0,00
MgO	1,15	5,91	3,67	2,70	1,62	0,85	1,62
SiO <sub>2</sub> , gesamt	21,77	32,81	53,07	61,50	50,37	0,77	92,85
SiO <sub>2</sub> , reaktionsfähig <sup>2)</sup>	21,70	32,40	30,58	26,32	21,38	0,52	6,16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,19	17,57	14,02	14,56	28,57	0,11	2,25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,89	0,20	6,88	4,89	6,44	0,16	1,16
TiO <sub>2</sub>	0,28	0,63	1,23	0,87	1,23	0,03	0,21
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,10	0,24	0,26	0,47	0,70	0,0	0,0
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06	0,70	0,30	0,20	0,11	0,04	0,03
K <sub>2</sub> O	0,96	1,11	3,92	2,04	4,71	0,0	0,81
Na <sub>2</sub> O	0,17	0,65	1,02	0,78	1,08	0,0	0,16
SO <sub>3</sub>	0,46	0,0	0,0	0,0	0,72	0,0	0,0
S <sup>---</sup>	0,0	1,07	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Glühverlust	0,21	0,29	7,62	8,20	2,41	42,86	0,41
CO <sub>2</sub>	0,07	0,14	1,47	0,47	0,09	43,38	0,07
Reaktionsfähiges CaO + SiO <sub>2</sub> <sup>3)</sup>	88,30	77,55	39,75	32,40	24,85	0,52	6,16
CaO reaktionsfähig <sup>3)</sup> SiO <sub>2</sub> reaktionsfähig	3,07	1,39	0,30	0,23	0,16	0,00	0,00

1) Als reaktionsfähig wird nur der CaO-Anteil angesehen, der unter normalen Erhärtungsbedingungen Calciumsilicathydrate bilden kann. Hierfür wurde vom Gesamtgehalt des CaO derjenige Anteil abgezogen, der sich anhand des gemessenen CO<sub>2</sub>-Gehalts als CaCO<sub>3</sub> errechnet.

2) Als reaktionsfähig für die Bildung von Calciumsilicathydraten unter normalen Erhärtungsbedingungen wird nur der SiO<sub>2</sub>-Anteil angesehen, der nach Aufschluß in Salzsäure bei anschließendem Sieden in Natriumcarbonatlösung in Lösung geht.

3) Bei den überwiegend glasigen Bestandteilen Hütten-sand, Traß und Flugasche wurde der MgO-Gehalt dem reaktionsfähigen CaO-Gehalt hinzugerechnet, weil unter diesen Bedingungen MgO in gewissem Umfang CaO in Calciumsilicathydraten zu ersetzen vermag und weil die dann entstehenden Mischkristalle in ihren Eigenschaften den Calciumsilicathydraten ähnlich sind.

dung von Calciumsilicathydraten in technisch nutzbaren Zeiten reaktionsfähig sind, gibt es nicht. In erster, guter Näherung kann man jedoch unterstellen, daß kristalliner Kalkstein Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) und kristalline Kieselsäure Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) nicht reaktionsfähig für die Bildung von Calciumsilicathydraten sind.

Der in Tafel 1 angegebene Anteil an reaktionsfähigem CaO wurde dadurch errechnet, daß von dem gesamten CaO-Gehalt derjenige CaO-Anteil abgezogen wurde, der für die Bildung von  $\text{CaCO}_3$  erforderlich wäre, wenn das gesamte gemessene  $\text{CO}_2$  von Calcit stammen würde. Wie aus der Tafel zu entnehmen ist, liegt im Portlandzementklinker praktisch der gesamte Kalk als reaktionsfähiges CaO vor, während im Füller Kalkstein, der ebenfalls zu mehr als der Hälfte aus CaO besteht, überhaupt kein für die Bildung von Calciumsilicathydraten reaktionsfähiges CaO enthalten ist.

Von den verschiedenen Kieselsäuremodifikationen ist bekannt, daß sich der kristalline Quarz nach Aufschluß in Salzsäure und anschließendem Sieden in Natriumcarbonatlösung nicht oder nur sehr wenig auflöst, während dies bei solchen Kieselsäureverbindungen der Fall ist, die bekanntermaßen zu Calciumsilicathydraten reagieren. Als reaktionsfähiges  $\text{SiO}_2$  wird daher der Teil des gesamten  $\text{SiO}_2$  angesehen, der sich nach Aufschluß in Salzsäure bei einem anschließenden Sieden in Natriumcarbonatlösung auflöst; er ist in Tafel 1 unter dem Gesamtgehalt von  $\text{SiO}_2$  angegeben. Wie aus der Tafel zu entnehmen ist, ist im Portlandzementklinker und im Hütten sand praktisch der gesamte  $\text{SiO}_2$ -Anteil zur Bildung von Calciumsilicathydraten reaktionsfähig. Hingegen liefert der gemahlene Quarzsand, der zu fast 93 % aus  $\text{SiO}_2$  besteht, mit rd. 6 % nur sehr wenig reaktionsfähige Kieselsäure.

Es sei darauf hingewiesen, daß in Italien – abweichend von dem Vorgehen in nahezu allen anderen Ländern – der lösliche Anteil des  $\text{SiO}_2$  nach gleichem Aufschluß durch Sieden in einer stärker lösenden Kallauge ermittelt wird. Dadurch ermittelt man beispielsweise bei Portlandzementklinker und Hütten sand die gleichen Werte wie bei Sieden mit der schwächer lösenden Natriumcarbonatlösung, jedoch insbesondere bei Bayerischem Traß und Flugasche sehr viel höhere lösliche  $\text{SiO}_2$ -Anteile. Welche dieser beiden Prüfmethode der Sache besser angemessen ist, ist derzeit noch Gegenstand der Beratungen in den Gremien für die Ausarbeitung der CEN-(Euro-) Zementnorm.

Die vorletzte Zeile der Tafel 1 enthält die Summe von reaktionsfähigem CaO und reaktionsfähigem  $\text{SiO}_2$ , also den gewichtsmäßigen Anteil der jeweiligen Zementbestandteile, die Calciumsilicathydrate bilden können. Er vermindert sich von über 85 % bei Portlandzementklinker auf einige Prozente bei Kalkstein und Quarzsand. Für eine Wertung der verschiedenen Zementbestandteile geben diese Zahlen sicherlich einen Anhalt, sie werden einer umfassenden Beurteilung jedoch dadurch nicht gerecht, daß auch Tonerde festigkeitsbildende Calciumaluminathydrate bilden kann und daß für hydraulische Bindemittel auch Bestandteile, die den Raum stabil ausfüllen, eine große Bedeutung haben.

Die letzte Zeile der Tafel 1 gibt das Verhältnis von reaktionsfähigem CaO zu reaktionsfähigem  $\text{SiO}_2$  an, das Aufschluß darüber gibt, ob die in der vorletzten Zeile aufgeführten Anteile der jeweiligen Ze-

mentbestandteile selbständig hydraulisch erhärten, ob sie als latent-hydraulischer Stoff lediglich einer Anregung zur Erhärtung bedürfen oder ob sie – wie bei den puzzolanischen Stoffen – einen weiteren, reaktionsfähigen Bestandteil im Bindemittel benötigen, um mit diesem gemeinsam erhärtende Hydratationsprodukte zu bilden.

#### 4.2 Probenherstellung und physikalische Kennwerte

Von dem in Tafel 1 aufgeführten Portlandzementklinker wurde der werksmäßig hergestellte PZ 35 F bei den Untersuchungen verwendet. Er wies eine Reindichte von  $3,12 \text{ g/cm}^3$ , eine spezifische Oberfläche von  $3270 \text{ cm}^2/\text{g}$  und einen durch Zugabe von Gips bzw. Anhydrit zur Erstarrungsregelung auf  $3,03 \text{ Gew.-%}$  angehobenen  $\text{SO}_3$ -Gehalt auf.

Die übrigen Bestandteile wurden in einer Labormühle getrennt zementfein gemahlen. Dabei wurde nach dem ersten Mahlvorgang der Anteil  $> 90 \mu\text{m}$  abgesiebt, getrennt nachgemahlen und dann in einem Lödige-Mischer homogen untergemischt. Von der Flugasche wurde zunächst der Anteil  $> 90 \mu\text{m}$  abgesiebt und dann nur dieser Anteil nachgemahlen und homogen untergemischt. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Mahlbarkeit der verschiedenen Bestandteile ergaben sich bei diesem Vorgehen sehr unterschiedliche Mahlfeinheiten.

Die Flugasche, bei der nur der relativ kleine Anteil  $> 90 \mu\text{m}$  nachgemahlen worden war, wies danach eine spezifische Oberfläche von  $3170 \text{ cm}^2/\text{g}$  auf. Die spezifische Oberfläche des Hüttensands lag bei  $3450 \text{ cm}^2/\text{g}$  und die des Sandes bei  $3690 \text{ cm}^2/\text{g}$ . Portlandzement, Hüttensand, Flugasche und Quarzsand wiesen somit größenordnungsmäßig die gleiche spezifische Oberfläche von  $3500 \pm 300 \text{ cm}^2/\text{g}$  auf. Aufgrund der wesentlich leichteren Mahlbarkeit waren jedoch die spezifischen Oberflächen des Kalksteins mit  $6380 \text{ cm}^2/\text{g}$ , des Rheinischen Traß mit  $7520 \text{ cm}^2/\text{g}$  und des Bayerischen Traß mit  $8800 \text{ cm}^2/\text{g}$  etwa 2- bis 3mal so groß wie die der zuvor genannten Ausgangsstoffe.

Größere Unterschiede bestanden auch in den Dichten der verschiedenen Ausgangsstoffe. Die niedrigste Reindichte wies die Flugasche mit  $2,20 \text{ g/cm}^3$  auf, dann folgten der Bayerische und der Rheinische Traß mit  $2,50$  bzw.  $2,52 \text{ g/cm}^3$ . Die Reindichte des Quarzsandes betrug  $2,60 \text{ g/cm}^3$ , die des Kalksteins  $2,70 \text{ g/cm}^3$ . Deutlich höhere Reindichten wiesen der Hüttensand mit  $2,85 \text{ g/cm}^3$  und der Portlandzementklinker mit  $3,17 \text{ g/cm}^3$  auf.

Aus dem Portlandzement und den für diese Versuche getrennt gemahlten Zumahlstoffen wurden homogene Gemische mit einem konstanten Mischungsverhältnis von Zement : Zumahlstoff wie  $50 : 50$  nach Gewicht in getrennten Chargen in einem speziellen Homogenisierungsmischer, Fabrikat Lödige, hergestellt. Durch die unterschiedlichen Reindichten wichen die Mischungsverhältnisse nach Volumen voneinander ab, und zwar war der volumenmäßige Anteil im Gemisch um so höher, je niedriger die Reindichte des Zumahlstoffes war. So lag der volumenmäßige Anteil des Hüttensands in dem Gemisch bei  $52 \text{ Vol.-%}$ , der des Traß bei  $55 \text{ Vol.-%}$  und der Flugasche sogar bei  $59 \text{ Vol.-%}$ .

Aus dem Portlandzement und aus den Portlandzement-Zumahlstoff-Gemischen wurden Zementleime hergestellt. Der Wasserzementwert des Zementleims aus Portlandzement betrug 0,30, der der Portlandzement-Zumahlstoff-Gemische einheitlich 0,60. Bezog man deren Wassergewicht auf das Gewicht des Portlandzement-Zumahlstoff-Gemisches, so betrug dieser Wert ebenfalls konstant 0,30. Aus den Zementleimen, die alle eine breiige Konsistenz aufwiesen, wurden Prismen 4 x 4 x 16 cm in Stahlformen liegend hergestellt, die zunächst 1 Tag in feuchtigkeitsgesättigter Luft und dann nach dem Entschalen bis zur Vorbereitung zur Untersuchung mit dem Rasterelektronenmikroskop unter Wasser bei + 20 °C lagerten.

### 4.3 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Die Untersuchungen wurden im Forschungsinstitut der Zementindustrie mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) modernster Bauart der Firma Ernst Leitz KG, Modell 1600 T, von dem zweitgenannten Verfasser durchgeführt. Die Proben lagerten bis zum Prüftermin unter Wasser bei + 20 °C und wurden dann gespalten. Die REM-Untersuchungen erfolgten an solchen frischen Spaltflächen, die keiner weiteren mechanischen Einwirkung ausgesetzt wurden. Für die Untersuchung mußten dünne Scheiben von 1 bis 3 mm Dicke und etwa 1 cm<sup>2</sup> Fläche parallel zur untersuchten Spaltfläche herausgearbeitet und auf einen Aluminium-Objekträger aufgeklebt werden. Diese Proben wurden dann rd. 16 Stunden bei + 40 °C unter Vakuum getrocknet und anschließend in einer Kathodenzerstäuberanlage (Sputter) mit einem sehr dünnen Gold-Palladium-(Au/Pd)-Film beschichtet, um die Probenoberfläche elektrisch leitfähig zu machen. Die Proben konnten dann zur Untersuchung in das Hochvakuum des REM eingeführt werden.

Zur Identifizierung der im REM dargestellten, sehr feinteiligen Bestandteile des Gefüges stand eine Mikroröntgenfluoreszenz-Einrichtung (Kevex, System 7000) zur Verfügung, mit deren Hilfe die chemische Zusammensetzung von Gefügebestandteilen bis zu einem kleinstmöglichen Durchmesser von rd. 2 µm bestimmt werden kann. Eine Mikroröntgenfluoreszenzanalyse setzt voraus, daß der dünne, elektrisch leitende Film auf der Probenoberfläche Röntgenstrahlen möglichst wenig absorbiert. Aus diesem Grunde wurde von jeder Probe ein weiteres Präparat hergestellt, das anstelle von Au/Pd mit einem dünnen Nickelfilm besputtert oder mit einem Kohlenstoff-Film bedampft wurde.

#### 4.3.1 Portlandzementklinker

Portlandzementklinker fällt beim Brennen in gesinterten Granalien an, deren Abmessungen vom mm-Bereich bis in den cm-Bereich reichen. Bild 5 ist die REM-Aufnahme einer gespaltenen Klinkergranalie. Die Beschriftungsleiste, die auf allen nachfolgenden REM-Aufnahmen wiedergegeben ist, enthält einen Maßstab von 10 µm, das ist ein hundertstel Millimeter. Die großflächigen, gerundeten Bestandteile im Bild 5 sind die Calciumsilicate Alit  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und Belit  $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Dazwischen sind die feinteiligen sogenannten Schmelzphasen Tricalciumaluminat  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  und Tetracalciumaluminatferrit  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  zu sehen.



Bild 5 Gefüge eines Portlandzementklinkers, REM-Aufnahme



Bild 6 Gemahlener Portlandzementklinker, REM-Aufnahme

Bild 6 ist eine REM-Aufnahme von gemahlenerm Portlandzementklinker, also Klinkerkörnchen, wie sie im Zement vorliegen. Allerdings wurden aus aufnahmetechnischen Gründen die beim Mahlen entstehenden sehr feinen Teilchen unter  $10\ \mu\text{m}$  weitgehend entfernt.

Bild 7 ist eine REM-Aufnahme eines Zementleims aus PZ 35 F mit einem Wasserzementwert von 0,30 nach nur 1 Tag Hydratationsdauer. Vergleicht man Bild 7 mit Bild 6, dann kann man deutlich erkennen,

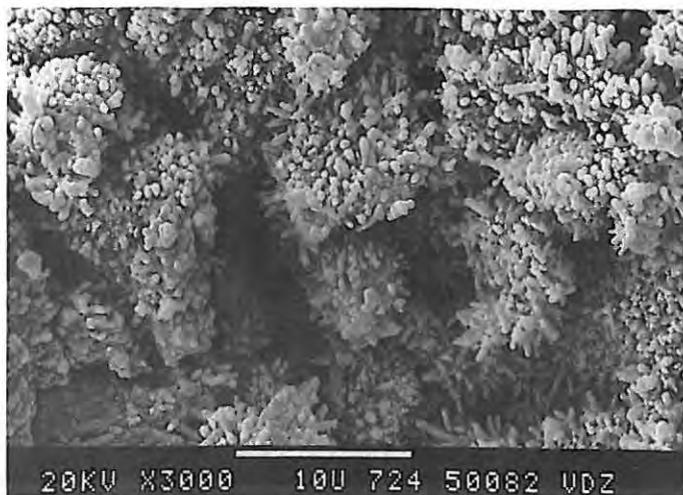


Bild 7 Gefüge von Zementstein aus Portlandzement Z 35 F, w/z = 0,30, Hydrationsdauer 1 Tag, REM-Aufnahme

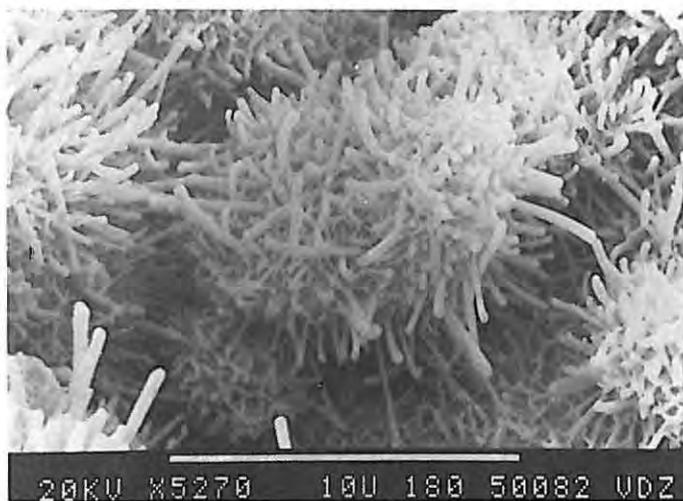


Bild 8 Gefüge von Zementstein aus Portlandzement Z 35 F, w/z = 0,80, Hydrationsdauer 12 Tage, REM-Aufnahme

wie bereits nach 1 Tag Hydratation die zuvor glatten Klinkerkornoberflächen mit einem dichten Besatz von Hydratationsprodukten überzogen sind, die in den zuvor mit Anmachwasser gefüllten Raum hineingewachsen sind.

Dieser Vorgang wird in Bild 8 noch viel deutlicher. Dabei handelt es sich wiederum um die REM-Aufnahme eines Zementsteins aus einem anderen PZ 35 F etwa gleicher Mahlfineinheit, allerdings mit ei-

nem höheren Wasserzementwert von 0,80 und erst nach 12 Tagen Hydratation. Der höhere Wasserzementwert bedeutet einen größeren, wassergefüllten Abstand der einzelnen Klinkerkörner, vergleiche Bild 2. Sehr gut ist bei dieser REM-Aufnahme zu erkennen, daß lange, fasrige Kristalle von den einzelnen Klinkerkörnern durch den wassergefüllten Raum aufeinander zu und dann ineinander wachsen und so den relativ großen Abstand zwischen den Körnern überbrücken. Durch Mikroröntgenfluoreszenzanalyse konnten diese fasrigen Kristalle als Calciumsilicathydrate identifiziert werden.

#### 4.3.2 Hüttensand

Bild 9 ist eine REM-Aufnahme von feineren Teilen aus Hüttensand im Anlieferungszustand. Beim Vergleich mit anderen Aufnahmen ist zu beachten, daß der eingetragene Maßstab 100 µm beträgt, also ein zehntel Millimeter. Auf der Aufnahme erkennt man, daß dieser Hüttensand homogen glasig und von zahlreichen Poren durchsetzt ist, die sich beim Granulationsvorgang (Abschrecken der feuerflüssigen Hochofenschlacke mit Wasser) bilden.

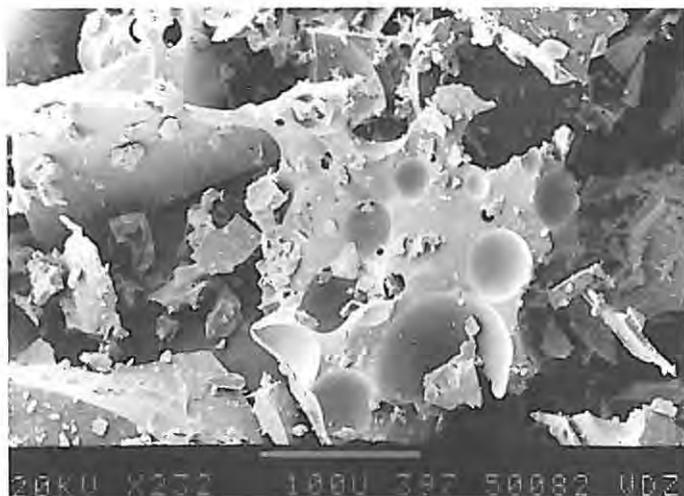


Bild 9 Feinanteil von granuliertem Hüttensand, REM-Aufnahme

Bild 10 ist eine REM-Aufnahme von Zementstein aus 50 Gew.-% PZ 35 F und 50 Gew.-% gemahlenem Hüttensand nach 28 Tagen Wasserlagerung. Bezogen auf das Zement-Hüttensand-Gemisch betrug der Wasserzusatz 30 Gew.-%. Das ursprüngliche, relativ große, länglich kantige Hüttensandkorn in der oberen Mitte von Bild 10 ist dicht mit Calciumsilicathydraten überwuchert und ähnelt den von Calciumsilicathydraten überwucherten Klinkerkörnern in Bild 7.

Bild 11 ist eine REM-Aufnahme von rd. 2 Jahre altem Beton aus Hochofenzement. Bei der Präparation wurde ein größeres, noch nicht vollends hydratisiertes Hüttensandkorn gespalten. Man erkennt rund um das Hüttensandkorn einen Reaktionssaum, der mit



Bild 10 Hüttensandkorn im Zementstein mit dichtem Besatz von Calciumsilicathydraten, Wasser/(Zement + Hüttensand) = 0,30, Hydrationsdauer 28 Tage (Wasserlagerung), REM-Aufnahme



Bild 11 Gespaltenes Hüttensandkorn mit dichtem Reaktionssaum in einem 2 Jahre alten HOZ-Beton, REM-Aufnahme

Hydratationsprodukten aus diesem ursprünglichen Bereich des Hüttensandkorns dicht ausgefüllt ist. Besonders bemerkenswert ist der offensichtlich sehr gute Verbund zwischen dem Hüttensandkorn und den Hydratationsprodukten, die ohne Zwischenraum quasi nahtlos ineinander übergehen.

Das geht noch deutlicher aus Bild 12 hervor, das eine REM-Aufnahme von einem rd. 7 Jahre alten Beton aus Hochofenzement dar-



Bild 12 Verbund zwischen Hüttensandkorn und Hydratationsprodukten in einem 7 Jahre alten HOZ-Beton, REM-Aufnahme

stellt. Wie aus dem Maßstab von nur 1  $\mu\text{m}$ , entsprechend ein tausendstel Millimeter, hervorgeht, ist die untersuchte Stelle stärker vergrößert worden. Bei der Präparation ist wiederum ein nicht vollends hydratisiertes Hüttensandkorn gespalten worden. Man kann erkennen, daß einige fasrige Kristalle, wie sie bei der Hydratation entstehen, in die Substanz des glasigen Hüttensandkorns hineinreichen, als ob sie darin wurzeln würden. Vermutlich sind sie allerdings in der glasigen Substanz entstanden und dann wie Haare aus der Haut in den zwischen den Körnern gelegenen, mit Wasser gefüllten Raum gewachsen. Wie immer sie entstanden sein mögen, sie bewirken einen hervorragenden Verbund zwischen dem noch unhydratisierten Restbestandteil des ursprünglichen Hüttensandkorns und den Hydratationsprodukten aus dem Teil des Hüttensandkorns, der bereits reagiert hat. Solche noch unhydratisierten Restbestandteile von Klinker- und Hüttensandkörnern haben eine raumausfüllende, stabilisierende und festigkeitssteigernde Wirkung im Gefüge des Zementsteins. Voraussetzung dafür sind eine ausreichend hohe Eigenfestigkeit und ein sehr guter Verbund, was bei Klinker und Hüttensand beides gewährleistet ist. Ferner stellen sie ein erwünschtes Restpotential für weitere Hydratationsprodukte dar, und sie bewirken zudem, daß die Alkalität des Wassers in den Poren des Zementsteins hoch bleibt, was für die Existenz der Hydratationsprodukte wichtig ist und den Korrosionsschutz der Bewehrung im Stahlbeton gewährleistet.

#### 4.3.3 Traß

Die Bilder 13 und 14 sind REM-Aufnahmen von Zementsteinen aus einem homogenisierten Gemisch von 50 Gew.-% PZ 35 F und 50 Gew.-% feingemahlenem Rheinischen Traß nach 28 Tagen Wasserlagerung. Bezogen auf das Zement-Traß-Gemisch betrug der Was-

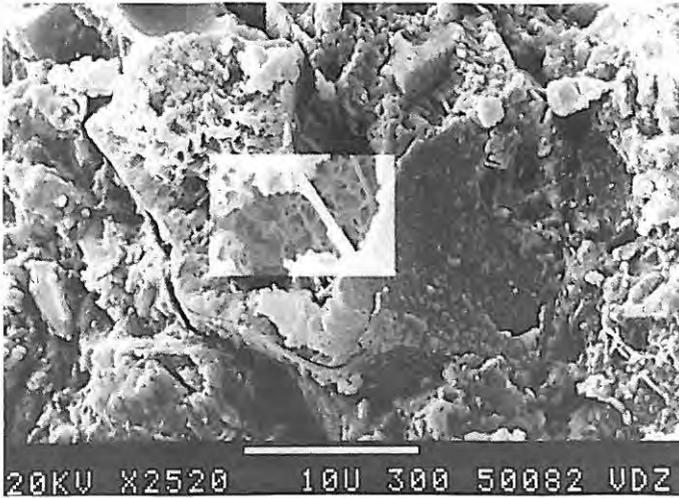


Bild 13 Traß-Körner im Zementstein mit faserigen Hydratationsprodukten besetzt. Wasser/(Zement + Traß) = 0,30, Hydratationsdauer 28 Tage (Wasserlagerung), REM-Aufnahme

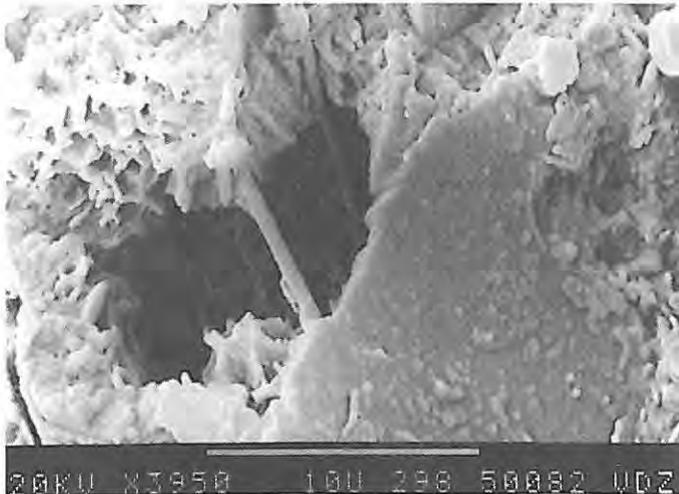


Bild 14 Ausschnitt aus Bild 13

serzusatz wiederum 30 Gew.-%. Bild 14 ist eine Vergrößerung desjenigen Teils in Bild 13, der heller belichtet ist. Wie insbesondere aus der Übersichtsaufnahme (Bild 13) zu erkennen ist, ist der Verbund zwischen den Hydratationsprodukten und dem Traßkorn recht gut und die Oberfläche des Traßkorns ist mit Reaktionsprodukten belegt. Wenngleich das Traßkorn selbst in diesen 28 Tagen Wasserlagerung nur wenig hydratisiert ist, so konnte doch mit Hilfe der Mikroröntgenfluoreszenzanalyse insbesondere an den Reaktionsprodukten auf der Oberfläche der Traßkörner von Bild 14 festgestellt

werden, daß es sich bei den fasrigen Kristallen um Calciumsilicathydrate handelt.

#### 4.3.4 Flugasche

Bild 15 ist eine REM-Aufnahme von Flugasche im Anlieferungszustand. Sie besteht überwiegend aus glasigen Kugeln mit sehr unterschiedlichen Durchmessern. Ein nicht unbeträchtlicher Teil der größeren Kugeln ist hohl.

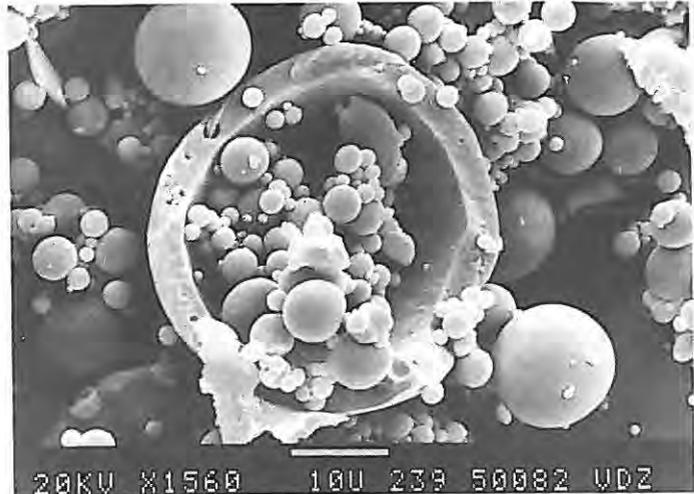


Bild 15 Flugasche im Anlieferungszustand, REM-Aufnahme

Bild 16 ist eine REM-Aufnahme von Zementstein aus 50 Gew.-% PZ 35 F und 50 Gew.-% Flugasche nach 28 Tagen Wasserlagerung. Bezogen auf das Zement-Flugasche-Gemisch betrug der Wasserzusatz 30 Gew.-%. Die ursprünglich glatte, glasige Oberfläche der Flugaschekörner, wie sie in Bild 15 zu sehen ist, ist mit Hydrationsprodukten belegt, die mittels Mikroröntgenfluoreszenzanalyse als Calciumsilicathydrate identifiziert wurden. Selbst nach 28tägiger Wasserlagerung ist die Oberfläche der Flugaschekörner im Vergleich zum Hüttensandkorn, siehe Bild 10, und selbst im Vergleich zum Klinkerkorn nach nur 1tägiger Wasserlagerung, siehe Bild 7, nur relativ sparsam mit Calciumsilicathydraten bedeckt. Das liegt daran, daß die puzzolanischen Stoffe praktisch kein reaktionsfähiges CaO als Motor zur Hydratation enthalten, sondern daß die glasigen Bestandteile der Puzzolane erst im hochalkalischen Milieu des Zementsteins angelöst werden müssen, bevor sie mit dem bei der Hydratation des Klinkers abgespaltenen Calciumhydroxid zu Calciumsilicathydraten reagieren können. Als sehr grobe Faustregel kann man unterstellen, daß sich bei einem Vergleich von Portlandzementklinker : Hüttensand : Flugasche die für einen gleichen Hydratationsgrad erforderlichen Lagerungszeiten unter Wasser von + 20 °C bei gleicher Mahlfeinheit der Zementbestandteile etwa wie

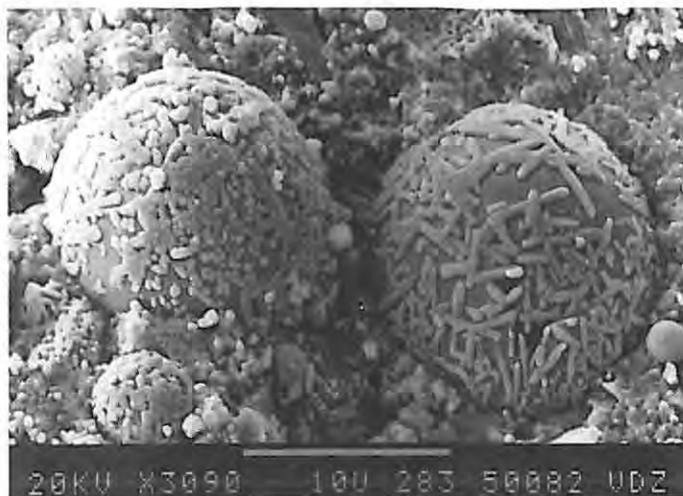


Bild 16 Flugaschekörner im Zementstein, mit Hydratationsprodukten auf den Kornoberflächen, Wasser/(Zement + Flugasche) = 0,30, Hydratationsdauer 28 Tage (Wasserlagerung), REM-Aufnahme

1:3:7 verhalten. Das bedeutet, daß unter diesen Bedingungen für einen Hydratationsgrad, wie er von Portlandzementklinker nach 1 Woche Feuchtlagerung erreicht wird, bei Hüttensand 3 Wochen und bei Flugasche sogar 7 Wochen Feuchtlagerung erforderlich sind. Bei der Herstellung von Zementen aus Hüttensand oder Flugasche lassen sich jedoch diese geringeren Hydratationsgeschwindigkeiten durch zementtechnologische Maßnahmen zumindest teilweise kompensieren, z. B. durch feineres Mahlen oder stärkeres Anregen der langsamer hydratisierenden Bestandteile, vergleiche Bild 4 und Abschnitt 5.

Sofern entsprechende äußere Bedingungen über lange Zeiten vorliegen, kann die gesamte reaktionsfähige Kieselsäure der Flugasche zu Calciumsilicathydrat reagieren. Allerdings setzt dies auch entsprechende Mengen an reaktionsfähigem CaO voraus, damit Calciumsilicathydrate mit einem Kalk-Kieselsäure-Verhältnis von wenigstens 1,5 entstehen können. Solche Verhältnisse lagen bei dem Portlandzementbeton mit Flugaschezusatz (Bild 17) vor, der einen sehr hohen Wasserzementwert (über 0,80) aufwies und rd. 3 Jahre feucht lagerte. Dabei hatte sich eine ursprüngliche Halbschale aus Flugasche praktisch vollständig zu faserigem Calciumsilicathydrat umgewandelt. Dieser Reaktionsmechanismus erklärt die gute Nacherhärtung von hydraulischen Bindemitteln mit puzzolanischen Bestandteilen, die jedoch ständige Feuchtlagerung voraussetzen, wie sie wohl im Innern von massigen Bauteilen vorliegen mag, jedoch nicht im äußeren Bereich von Betonen, die nur einige Tage nachbehandelt werden.

In Bild 18 ist modellhaft das Entstehen des Gefüges eines Zementsteins aus fein gemahlenem Klinker (entsprechend Bild 4 unten) dargestellt, bei dem ein Drittel der Klinkerkörner durch Flugaschekörner etwa gleicher Korngröße ersetzt ist. Entsprechend Bild 16

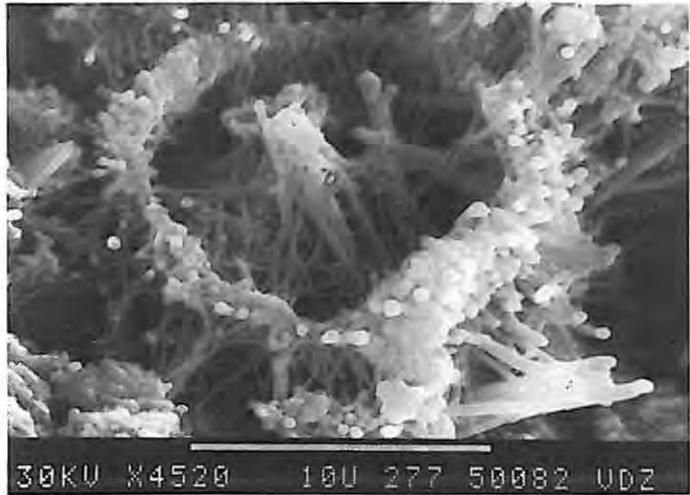


Bild 17 Calciumsilicathydrate, durch vollständige Hydratation einer Flugasche-Halbschale in einem Portlandzement-Beton mit Flugaschezusatz nach 3jähriger Feuchtlagerung entstanden, REM-Aufnahme

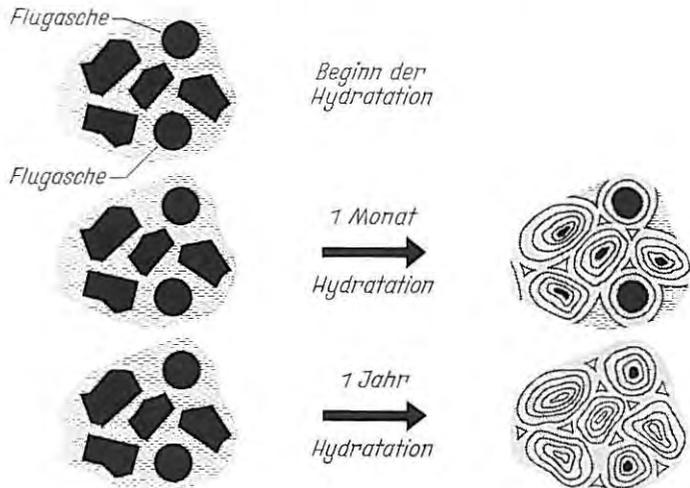


Bild 18 Gefügeentwicklung des Zementsteins aus flugaschehaltigem Zement, schematische Darstellung

hat nach einem Monat feuchter Lagerung nur ein ganz geringer Teil der äußeren Rinde der Flugasche kapillarporenfüllende Hydratationsprodukte geliefert. Andererseits ist aufgrund dieser Reaktionsrinde der Verbund zwischen den aus dem Klinker gebildeten Hydratationsprodukten und dem noch nicht hydratisierten Flugaschekornrest sehr gut. Da die Eigenfestigkeit der Flugasche wie die von allen Gläsern hoch ist, wirken solche anhydratisierten Flugasche-

vollkugeln raumausfüllend, stabilisierend und – in beschränktem Umfang – festigkeitssteigernd. Lagert der Zementstein ständig weiter feucht, dann sind nach 1 Jahr die feineren Teile der Flugasche weitgehend hydratisiert. Dadurch sind weitere Kapillarporenanteile mit Hydratationsprodukten gefüllt worden, d. h. der Zementstein ist bedeutend dichter und fester geworden.

#### 4.3.5 Füller

Die Untersuchungen über den Hydratationsfortschritt von Hütten sand und Flugasche zeigen, daß selbst kleinere Körner nach einigen Wochen nur im oberflächennahen Bereich hydratisiert sind und mit gutem Verbund im Zementstein vorliegen. Auch nach langer Lagerungsdauer sind in den REM-Aufnahmen noch größere Kornrelikte aus Hütten sand oder Flugasche mit deutlich ausgeprägtem Reaktionssaum zu sehen, die als eine Art Füller aufgrund ihrer hohen Eigenfestigkeit und ihres sehr guten Verbundes mit den Hydratationsprodukten die Eigenschaften des Zementsteins durchaus günstig beeinflussen. Das legt den Gedanken nahe, gezielt auch solche Stoffe als stabilisierende und raumausfüllende Bestandteile des Zements zu verwenden, die nicht oder nur wenig hydratisieren. Diese Stoffe müssen eine ausreichend hohe Eigenfestigkeit aufweisen, und ihr Verbund mit den Hydratationsprodukten muß sehr gut sein. Um vergleichbar gute Eigenschaften des Zementsteins zu erhalten, müssen ferner Korngröße und Menge des Füllers auf einen optimalen Einbau in das Gefüge des Zementsteins abgestimmt sein.

Die deutsche Zementnorm gestattet einen solchen Zusatz von vorwiegend als Füller wirkenden Stoffen bis zu 5 Gew.-% mit der Einschränkung, daß es sich um aus dem Zementwerksbetrieb stammende Grundstoffe der Klinkerproduktion handelt. Die französische Zementnorm verlangt nur, daß es sich um für diesen Anwendungszweck geeignete Stoffe handelt, und begrenzt deren Anteil auf 35 Gew.-%. Solche Zemente werden in Frankreich seit einigen Jahren in großen Mengen hergestellt. Dabei wird als Füller häufig Kalkstein verwendet, dessen Anteil 15 Gew.-% jedoch nur selten übersteigt.

Bild 19 ist eine REM-Aufnahme von gemahlenem, festen Kalkstein mit einem  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt von über 97 Gew.-%. Deutlich kann man bei dem im Bild rechts dargestellten, nur etwa  $5 \mu\text{m}$  großen Körnchen die für Kalkstein typische rhomboedrische Form erkennen. Bei Belastung bis zum Bruch findet überwiegend eine Spaltung nach diesen rhomboedrischen Flächen statt.

Bild 20 ist die REM-Aufnahme eines Zementsteins aus einem homogenen Gemisch von 50 Gew.-% PZ 35 F und 50 Gew.-% zementfein gemahlenem Kalkstein (siehe Bild 19) nach 28 Tagen Wasserlagerung. Bezogen auf das Zement-Kalksteinmehl-Gemisch betrug der Wasserzusatz 30 Gew.-%. Bei der Präparation wurde ein etwa  $30 \mu\text{m}$  großes Kalksteinkorn gespalten (im Bild 20 links). Die Ränder dieses Kornes sind dicht mit Hydratationsprodukten belegt, was auf einen guten Verbund schließen läßt. Diese Schlußfolgerung wird erhärtet durch die am oberen Bildrand erkennbare, ehemalige Oberfläche des Kalksteinkorns, die mit einem dichten Besatz aus Reaktionsprodukten belegt ist. Vermutlich handelt es sich dabei um Hydrata-

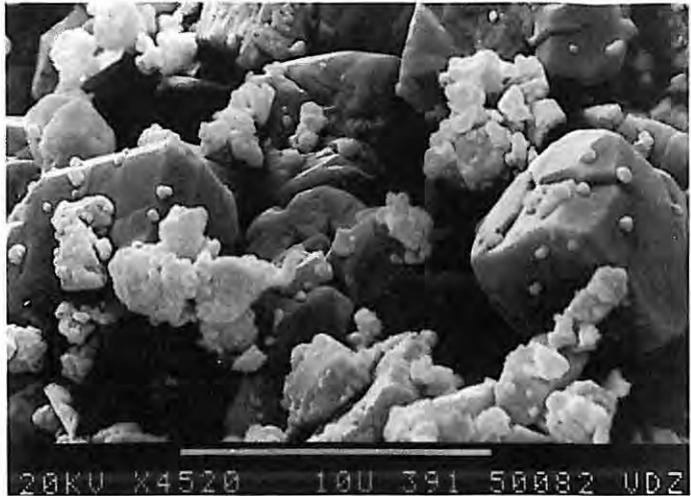


Bild 19 Gemahlener Kalkstein (Wülfrath), Calcit-Kristalle ( $\text{CaCO}_3$ ) und gebrochenes feinkörniges Material, REM-Aufnahme



Bild 20 Kalksteinkorn im Zementstein, mit Hydratationsprodukten belegt, Wasser/(Zement + Kalkstein) = 0,30, Hydrationsdauer 28 Tage (Wasserlagerung), REM-Aufnahme

tionsprodukte von Tricalciumaluminat mit Calciumcarbonat ( $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ ), die russische Forscher Ende der fünfziger Jahre und die Spohn und Lieber 1965 beschrieben haben<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Spohn, E., und W. Lieber: Reaktion zwischen Calciumcarbonat und Portlandzement. Zement-Kalk-Gips 18 (1965) H. 9, S. 483/485.

Bild 21 gibt schematisch das Entstehen des Gefüges eines Zementsteins aus feingemahlenem Klinker (entsprechend Bild 4 unten) und etwa 15 Gew.-% feingemahlenem Kalksteinfüller wieder. Wie auch die Versuche von Spohn und Lieber gezeigt haben, entsteht schon nach wenigen Tagen ein guter Verbund des Kalksteinkörnchens mit den Hydratationsprodukten des Klinkers. Demgegenüber vermag Kalkstein anscheinend keine den Kapillarporenraum des Zementsteins füllenden Hydratationsprodukte zu liefern, d. h. Kalksteinfüller wirkt zu Beginn der Erhärtung wie noch nicht hydratisierte andere Zementbestandteile, bewirkt damit bei abgestimmter Feinheit und Menge eine Steigerung der Anfangsfestigkeit, liefert jedoch nicht die für andere, langsam hydratisierende Bestandteile, wie Hüttensand und Puzzolan, charakteristische Nacherhärtung.

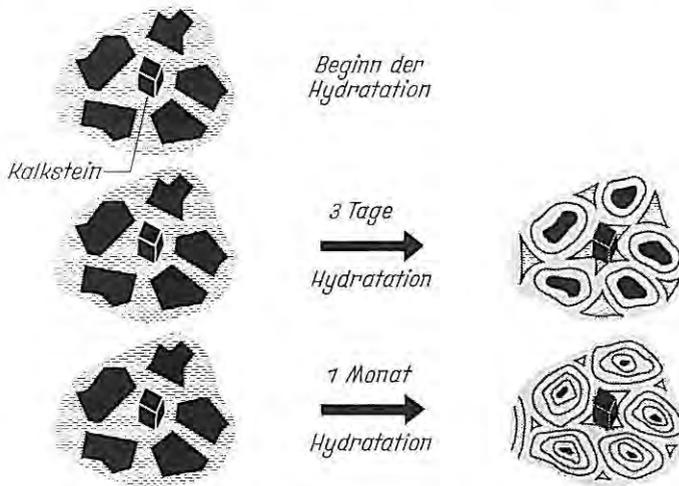


Bild 21 Gefügeentwicklung des Zementsteins aus kalksteinhaltigem Zement, schematische Darstellung

Bild 22 ist die REM-Aufnahme von feineren Bestandteilen des Quarzsandes (Normsand) im Anlieferungszustand. Wie bei der REM-Aufnahme des Hüttensands im Anlieferungszustand beträgt der eingetragene Maßstab 100 µm, also ein zehntel Millimeter.

Bild 23 ist die REM-Aufnahme eines Zementsteins aus 50 Gew.-% PZ 35 F und 50 Gew.-% gemahlenem Quarzsand nach 28 Tagen Wasserlagerung. Der Wasserzusatz bezogen auf das Zement-Quarzmehl-Gemisch betrug 30 Gew.-%. Zwar ist das Quarzkorn auch in die Hydratationsprodukte des Klinkers eingebettet, die Oberfläche des Quarzkorns ist jedoch nahezu frei von Reaktionsprodukten. Das bedeutet, daß praktisch kein durch chemisch-mineralogische Reaktionen begünstigter Verbund innerhalb der 28tägigen Hydratation eingetreten ist. Obwohl Quarzkörner selbst eine hohe Eigenfestigkeit aufweisen und obwohl sie damit auch stabile, raumausfüllende Funktionen im Gefüge des Zementsteins übernehmen können, dürfte ihr Festigkeitsbeitrag wegen des geringeren Verbundes mit



Bild 22 Quarzsand im Anlieferungszustand, REM-Aufnahme



Bild 23 Quarzkorn mit praktisch glatter Oberfläche im Zementstein, Wasser/(Zement + Quarzsand) = 0,30, Hydrationsdauer 28 Tage (Wasserlagerung), REM-Aufnahme

den Hydratationsprodukten des Klinkers deutlich kleiner sein als der von Kalksteinfüller. Das bestätigen auch Untersuchungen, die F. Keil bereits 1965 veröffentlichte<sup>2)</sup>. In dem von ihm entwickelten Festigkeit-Zuwachs-Diagramm ergaben sich für Quarzmehl nur geringe Zuwächse, für Kalksteinmehl insbesondere bei der Anfangsfestigkeit größere Zuwächse und für Puzzolane insbesondere zu spä-

<sup>2)</sup> Keil, F.: Festigkeit-Zuwachs-Diagramm und Vergleichsfestigkeit. Zement-Kalk-Gips 18 (1965) H. 2, S. 64/66.

teren Prüfterminen sehr große Zuwächse. In Übereinstimmung mit den hier getroffenen Feststellungen anhand von REM-Aufnahmen stellte F. Keil die nachfolgende, in der Wertung ansteigende Rangfolge für die Eignung von verschiedenen Bestandteilen für die Herstellung hydraulischer Bindemittel auf: Quarz, Kalkstein, Puzzolane, Hüttensand und Portlandzementklinker.

## 5. Herstellung von Zement mit Zumahlstoffen

Moderne Zementnormen tragen dem Wunsch der Verbraucher nach einem auch über längere Zeit möglichst gleichmäßigen Bindemittel weitgehend Rechnung. Während beispielsweise früher in der Zementnorm für die maßgebende 28-Tage-Festigkeit lediglich ein relativ geringer Wert gefordert wurde, der dann bei der Zementherstellung beliebig überschritten werden konnte, fordern neuzeitige Zementnormen, wie die DIN 1164, einige weitere europäische Normen und auch der Entwurf der CEN-(Euro-)Zementnorm, die Einhaltung von unteren und zusätzlich oberen Festigkeitsgrenzen. Der Zementhersteller ist dadurch gezwungen, eine 28-Tage-Festigkeit des Zements etwa in der Mitte zwischen der unteren und oberen Grenze anzustreben.

Die Zementnormen schreiben darüber hinaus für alle Zementarten die gleichen Festigkeitsklassen vor, d. h. der Zementhersteller muß durch geeignete zementtechnologische Maßnahmen dafür Sorge tragen, daß die Anforderungen an die Festigkeit des Zements unabhängig davon erfüllt werden, welche der zuvor beschriebenen Bestandteile für die Zementherstellung verwendet worden sind. Eine in etwa vergleichbare Qualität wird nicht nur hinsichtlich der Festigkeit erwartet, sondern auch hinsichtlich weiterer, bautechnisch wichtiger Eigenschaften, wie der Verarbeitbarkeit, des Frostwiderstands, des Korrosionsschutzes der Bewehrung u. a. m.

Bei der Herstellung von Zement mit Zumahlstoffen gibt es mehrere Steuerungs- und Regelmöglichkeiten, um gezielt Zement mit weitgehend gleichmäßigen Eigenschaften und vergleichbarer Qualität herzustellen. Dazu zählen eine gezielte Änderung der mengenmäßigen Anteile der verschiedenen Zumahlstoffe im fertigen Zement, eine gezielte Änderung der Feinheit des Zements oder auch der Granulometrie (z. B. „steilere“ Kornverteilungskurve) sowie die Zugabe von Stoffen, die die Reaktionsgeschwindigkeit insbesondere von Gläsern anregen. Während Änderungen des Mittelwertes der Zumahlstoffeigenschaften einer gegensteuernden Maßnahme aus dem vorgenannten Katalog bedürfen, werden die insbesondere störenden kurzfristigen Schwankungen um einen Mittelwert durch vorgeschaltete Homogenisierungsvorgänge, wie z. B. in Mischbetten und/oder durch entsprechend große Massenströme beim gemeinsamen Vermahlen, weitgehend ausgeglichen. Kennzeichnend für den gesamten Verfahrensgang ist eine Prüfung der wichtigsten Eigenschaften der verschiedenen Zementbestandteile vor Beginn der Produktion, eine daraus abgeleitete Steuerung der Zusammensetzung und Feinheit, die dann jedoch anhand kontinuierlicher oder in kurzen Zeitabständen stattfindender Prüfungen während der Herstellung und nach der Herstellung durch Rückkoppelung auf die Steuerung korrigiert, d. h. geregelt, wird.

## 5.1 Hüttensandhaltige Zemente

Der Festigkeitsbeitrag, den die verschiedenen Bestandteile im Zement zu leisten vermögen, kommt darin zum Ausdruck, welchen Anteil an Klinker sie in Kombination mit zementtechnologischen Maßnahmen bei vergleichbarer Zementqualität zu ersetzen vermögen. In der mit Abstand am meisten hergestellten Zementfestigkeitsklasse Z 35, bei der eine 28-Tage-Festigkeit von 45 bis 50 N/mm<sup>2</sup> angezielt wird, enthält Hochofenzement im allgemeinen über 50 % Hüttensand (HS); der HS-Gehalt kann gemäß den Festlegungen in der Norm bis über 80 Gew.-% ansteigen, woraus erkennbar ist, daß bei dieser Zementart der Hüttensand der maßgebende Träger der Erhärtung ist. Aus den Bildern 5 bis 12 geht hervor, daß der latent-hydraulische Hüttensand deutlich langsamer reagiert als der hydraulische Portlandzementklinker. Um dennoch zumindest hinsichtlich der 28-Tage-Festigkeit vergleichbare Eigenschaften zu erhalten, sind daher für Hochofenzement andere, z. T. weitergehende zementtechnologische Maßnahmen erforderlich als für Portlandzement. Hierzu gehört zunächst eine höhere Mahlfeinheit, deren Wirksamkeit durch Bild 4 erklärt ist. Bei einem Vergleich sämtlicher in der Bundesrepublik hergestellter Z 35 weisen die HOZ 35 im Durchschnitt eine um rd. 700 cm<sup>2</sup>/g höhere Mahlfeinheit auf als die PZ 35. Vermutlich ist der wahre Unterschied noch größer, weil dem PZ geringe Anteile leicht mahlbarer Stoffe zugegeben werden, um ein Wasserabsondern relativ grob gemahlener Zemente zu verhindern.

Wie bereits erwähnt, bedürfen latent-hydraulische Stoffe neben entsprechender Feinheit eines Anregers, um in technisch nutzbarer Zeit einen bestimmten Hydratationsgrad zu erreichen. Man unterscheidet zwischen alkalischer und sulfatischer Anregung, d. h. letztlich sind für die Anregung die OH-Ionen und die SO<sub>4</sub>-Ionen maßgebend. Für die Anregung eines hüttensandreichen Hochofenzements sind daher im Anmachwasser leicht lösliche oder reagierende Stoffe vorteilhaft, die bei Portlandzement zu schnell ablaufenden Reaktionen und damit hinsichtlich der Verarbeitbarkeit zu Schwierigkeiten führen könnten. Aus diesen Gründen haben die Verfasser auch erhebliche Bedenken, ein hochofenzementähnliches Bindemittel durch bloßes Mischen von Portlandzement mit gemahlenem Hüttensand herzustellen. Für eine zuverlässige, gleichmäßige Hochofenzementherstellung ist es hinsichtlich Ansteifens, Erstarrens und Erhärtens unerläßlich, Granulometrie und Zusammensetzung der Bestandteile (Hüttensand, Portlandzementklinker, Anhydrit, Gipsstein und ggf. anregende Zusatzstoffe) aufeinander abzustimmen sowie kurzfristige Schwankungen der Eigenschaften der Ausgangsstoffe durch einen hinreichend großen Massenstrom auszugleichen.

Bei Zementen mit Zumahlstoffen wird häufig die Frage erörtert, ob und welche Granulometrie diese Zemente haben sollten und ob es zweckmäßig sei, wenn der eine oder der andere Bestandteil eine größere Mahlfeinheit aufweisen würde. Neben der Beachtung des Einflusses der Granulometrie auf die rheologischen Eigenschaften des Zementleims sind nach Auffassung der Verfasser für die Ausbildung eines optimalen Gefüges eines Zementsteins aus verschiedenen Zementbestandteilen in erster Linie deren volumenmäßiger An-

teil und in zweiter Linie deren Hydratationsgeschwindigkeit maßgebend. Wenn ein Bestandteil im Zement zwei Drittel oder mehr ausmacht, dann bestimmt er praktisch die Charakteristik des Zements. Seine Granulometrie und Feinheit müssen sich mithin nach den gewünschten Eigenschaften des Zements richten. Es ist für das Gefüge des Zementsteins vorteilhaft, wenn der zu höchstens ein Drittel im Zement enthaltene Bestandteil feiner ist als der überwiegende, mindestens zwei Drittel ausmachende Bestandteil. Das gilt insbesondere, wenn der volumenmäßig geringere Anteil langsamer oder praktisch gar nicht reagiert.

Nach der deutschen Zementnorm DIN 1164 müssen alle Zementbestandteile gemeinsam vermahlen werden. Da sich Klinker im allgemeinen leichter als Hüttensand mahlen läßt, ist der Klinkeranteil im HOZ meist feiner gemahlen als der Hüttensandanteil. Das steht bei hüttensandreichen Hochofenzementen durchaus im Einklang mit dem vorher Gesagten, weil für die Eigenschaften des Zementsteins aus hüttensandreichem HOZ Granulometrie und Feinheit des Hüttensands maßgebend sind.

Beim Eisenportlandzement, der gewöhnlich zu mehr als zwei Dritteln aus Klinker und nur bis zu einem Drittel aus Hüttensand besteht, wäre es aus Überlegungen hinsichtlich eines optimalen Gefüges des Zementsteins günstig, wenn der langsamer hydratisierende Hüttensand feiner gemahlen wäre als der Klinker. Verfahrenstechnisch ist das nur möglich, wenn der Hüttensand sehr fein vorgemahlen und dann in den Sichter einer Sichter-Umlaufmahanlage aufgegeben wird. Ob eine solche Optimierung hinsichtlich der Zementeigenschaften den dadurch im Vergleich zu einer gemeinsamen Vermahlung erhöhten Aufwand rechtfertigt, erscheint fraglich, vor allem wenn bei einer gemeinsamen Vermahlung in einer Sichter-Umlaufmahanlage die schwerere Mahlbarkeit des Hüttensandes durch eine gegenüber dem Klinker höhere Umlaufzahl kompensiert wird.

Mit den heute wegen ihres höheren Wirkungsgrades immer mehr verwendeten Sichtertermühlen läßt sich die Granulometrie des Zements weitgehend steuern; dabei wird während des Mahlvorgangs kontinuierlich der feinere Anteil ausgesichtet und der gröbere Anteil wieder in die Mühle zurückgeführt. Vorgefeinte Zementbestandteile können gleich dem Sichter aufgegeben werden, der die groben Anteile dann in die Mühle zurückführt, die feineren jedoch im Sichterluftstrom mit den aus der Mühle stammenden feinen Teilen homogenisiert. Durchschnittliche Sichter-Zementmühlen haben heute eine Leistung von 50 bis 100 t je Stunde. Das Mahlgut läuft in Sichtertermühlen mehrfach um, dadurch ergibt sich ein besonders hoher Homogenisierungsgrad des eingesetzten Massenstroms.

## **5.2 Zemente mit natürlichen Puzzolanen (Traßzement)**

Wie aus den REM-Aufnahmen (Bilder 13 und 14) hervorgeht, hydratisieren natürliche Puzzolane im Zementstein innerhalb von 28 Tagen Wasserlagerung nur relativ wenig. Sie liefern daher zu diesem Termin selbst bei feiner Mahlung nur einen begrenzten Festigkeitsbeitrag, und ihr Anteil in Zementen der Festigkeitsklasse Z 35 über-

steigt daher ein Drittel kaum; die deutsche Zementnorm DIN 1164 erlaubt einen Traßgehalt bis zu 40 Gew.-%.

Entsprechend den Darlegungen in Abschnitt 5.1 ist es für das Gefüge des Zementsteins vorteilhaft, wenn Bestandteile, die höchstens ein Drittel des Volumens einnehmen und die außerdem langsam hydratisieren, feiner gemahlen sind als die überwiegend vorhandenen Bestandteile. Da sich natürliche Puzzolane in der Regel wesentlich leichter mahlen lassen als Klinker, führt eine gemeinsame Vermahlung – auch eine solche auf Sieb- und Umlaufmahlanlagen – praktisch stets zu der gewünschten größeren Feinheit der natürlichen Puzzolane im Vergleich zum gemeinsam mitvermahlenden Klinker. Liegt das Puzzolan in feinstverteilter Form vor oder wird es aus irgendeinem Grunde zementfein vorzerkleinert, so kann man es direkt in den Sieb einer Sieb- und Umlaufmahlanlage aufgeben und so seinen Einbau in die Granulometrie des Zements regeln.

### 5.3 Flugaschehaltige Zemente

Im Gegensatz zu Hüttensand und zu natürlichem Puzzolan fällt Flugasche aus Kohlekraftwerken als zementfeiner Staub an. Allerdings kann die Feinheit der Flugasche sehr kurzfristig beträchtlich schwanken, insbesondere wenn es sich um Aschen aus Kraftwerken handelt, die im Mittellastbereich häufig angefahren und abgeschaltet werden oder die Kohle unterschiedlicher Herkunft verwenden. Die gleichen Ursachen können auch zu stärker schwankenden Anteilen an unverbrannten Bestandteilen in der Asche führen.

Recht laienhafte Vorstellungen gehen dahin, daß man Portland-Flugasche-Zement einfach dadurch herstellen könnte, daß man Portlandzement mit Flugasche mischt, so wie dies im Betonmischer geschieht, wenn man Flugasche als Betonzusatzstoff untermischt. Wie aus der REM-Aufnahme (Bild 16) hervorgeht, hydratisiert Flugasche im Zementstein innerhalb von 28 Tagen Wasserlagerung nur relativ wenig; sie liefert daher zu diesem Termin auch nur einen begrenzten Festigkeitsbeitrag. Ein Gemisch aus 70 Gew.-% PZ 35 F und 30 Gew.-% Flugasche weist nach 28 Tagen eine um 15 bis 25 % niedrigere Festigkeit als der PZ 35 F auf; das Gemisch entspricht damit nicht der Forderung, daß Zement unabhängig von den verwendeten Bestandteilen vergleichbare Eigenschaften aufweisen muß.

Durch zementtechnologischer Maßnahmen muß daher ein flugaschehaltiger Zement auf das Festigkeitsniveau der Festigkeitsklasse Z 35 angehoben werden. Dabei wird der Flugascheanteil wohl kaum ein Drittel übersteigen können; in der künftigen CEN-(Euro-)Zementnorm ist ein Flugaschegehalt bis zu 35 Gew.-% vorgesehen.

Bei so niedrigem Flugaschegehalt und bei der vergleichsweise langsamen Hydratation der Flugasche wäre es entsprechend den Überlegungen für natürliches Puzzolan für das Gefüge des Zementsteins vorteilhaft, wenn die Flugaschekörner kleiner als die der überwiegend vorhandenen Bestandteile des Zements wären. Das läßt sich bei der Flugasche nicht ohne weiteres verwirklichen und ist auch nicht unbedingt erstrebenswert, weil glasige Flugasche-Voll-

kugeln die rheologischen Eigenschaften des Zementleims deutlich verbessern. Andererseits nimmt diese günstige Eigenschaft mit dem Durchmesser der Kugeln ab, und dickere Flugaschekugeln sind weder für das Gefüge des Zementsteins erstrebenswert noch liefern sie wegen ihrer geringen spezifischen Oberfläche einen nennenswerten Beitrag zur puzzolanischen Reaktion der Flugasche. Es dürfte daher ein besonders zweckmäßiges Verfahren bei der Herstellung flugaschehaltiger Zemente sein, die Flugasche dem Sieb einer Siebter-Umlaufmahlanlage aufzugeben, so daß die feineren Flugaschekugeln ausgesiebt, die gröberen hingegen mit dem Klinkergriß der Mühle zum Nachmahlen zugeführt werden. Dann spielen auch Schwankungen in der Feinheit der angelieferten Flugasche eine untergeordnete Rolle, weil der Siebter Flugaschekörner oberhalb einer bestimmten Korngröße einer Nachmahlung zuführt. Außerdem bewirkt der große Massenstrom innerhalb der Umlaufmahlanlage, daß kurzfristige Schwankungen in den Flugascheeigenschaften weitgehend ausgeglichen werden. Um eine mit den anderen Zementen vergleichbare 28-Tage-Festigkeit zu erreichen, muß aufgrund ausländischer Erfahrungen Zement mit einem Flugaschengehalt von 30 Gew.-% mindestens eine um 1000 cm<sup>2</sup>/g höhere Mahlfineinheit aufweisen als Portlandzement der gleichen Festigkeitsklasse.

#### 5.4 Füllerhaltige Zemente

Weil Füller gemäß ihrer Bezeichnung vor allem stabilisierend und raumausfüllend wirken, selbst jedoch keine nennenswerten Mengen festigkeitsbildender Hydratationsprodukte liefern, kann ihr möglicher Anteil in Zement der Festigkeitsklasse Z 35 nur in Ausnahmefällen 20 Gew.-% überschreiten. Die französische Zementnorm erlaubt zwar einen Anteil bis zu 35 Gew.-%, jedoch liegt der in der Praxis bevorzugte Anteil meist bei oder sogar unter 15 Gew.-%.

Für das Gefüge des Zementsteins ist es vorteilhaft, wenn Bestandteile unter einem Drittel des gesamten Volumens, die zudem nicht hydratisieren, deutlich feiner als die überwiegend vorhandenen Bestandteile sind. Stoffe, die sich leichter als Klinker mahlen lassen, werden zweckmäßigerweise gemeinsam mit dem Klinker vermahlen; bei sehr leichter Mahlbarkeit ist ein Mahlen auf einer Siebter-Umlaufmahlanlage angezeigt. Füller, die sich schwerer mahlen lassen als die anderen Bestandteile des Zements, müssen getrennt sehr fein vorgemahlen werden. Ebenso wie bereits in hoher Feinheit vorliegende Füller werden sie dann zweckmäßigerweise dem Siebter einer Siebter-Umlaufmahlanlage aufgegeben.

In Abschnitt 4.3.5 ist dargelegt, daß bei der Verwendung von Füllern als Bestandteil des Zements nicht nur deren Korngröße und Menge auf einen optimalen Einbau in das Gefüge des Zementsteins abgestimmt sein muß, sondern daß Füller ferner eine ausreichend hohe Eigenfestigkeit aufweisen müssen und daß ihr Verbund mit den Hydratationsprodukten sehr gut sein muß. Aus der REM-Aufnahme im Bild 20 geht hervor, daß die Oberfläche des als Füller verwendeten Kalksteins offensichtlich mit den Hydratationsprodukten des Klinkers reagiert hatte, was auf einen guten Verbund schließen läßt. Allerdings reicht das Vorliegen eines entsprechend hohen Anteils an

$\text{CaCO}_3$  in einem Gestein für eine Beurteilung, ob sich dieses Gestein als Füller eignet, nicht aus. Auch die Prüfung der Verarbeitbarkeit und der Festigkeit eines mit diesem Gestein hergestellten, füllerhaltigen Zements gibt einen zwar notwendigen, jedoch nicht hinreichenden Aufschluß über die Eignung des Gesteins als Füller. Um umfassend zu prüfen, ob der Füller im Zement eine ausreichende Eigenfestigkeit aufweist, ob er seiner das Gefüge ausfüllenden Funktion gerecht wird (keine schädigenden Poren) und ob der Verbund ausreichend fest ist, empfehlen die Verfasser neben der Prüfung der Verarbeitbarkeit (einschl. Wasseranspruch), des Erstarrens und der Festigkeit Untersuchungen hinsichtlich des Frostwiderstands und der Carbonatisierung.

Auch natürliche Puzzolane können mehr oder weniger große Anteile nicht hydrationsfähigen Gesteins enthalten, so daß dann ähnliche Untersuchungen angezeigt sind. Das gilt auch für Flugaschen mit einem erhöhten Anteil brennbarer Bestandteile.

## 6. Zusammenfassung

6.1 Das Werkstoffsystem Beton ist dadurch gekennzeichnet, daß unterschiedlich große, unregelmäßig gekörnte Zuschlagstoffe mit einem geeigneten Kleber zu einem „monolithischen“ Werkstoff miteinander verklebt werden. Klebetechnisch ist Beton nicht ideal, weil die Klebeflächen nicht vollflächig aneinandepassen und weil daher der Kleber nicht gleichmäßig dünn aufgetragen werden kann, sondern die Unebenheiten der Klebeflächen ausgleichen und die Zwickel zwischen den Körnern ausfüllen muß. An die verklebende und verkittende Masse im Beton werden daher weitergehende Anforderungen als an andere Kleber für dünne Klebschichten gestellt, z. B. hinsichtlich einer stabilen Raumausfüllung.

6.2 Für ein Verkleben der am meisten verwendeten Zuschlagstoffe Sand, Kies und gebrochener Naturstein ist Zement als typischer Vertreter der hydraulischen Bindemittel besonders angezeigt, weil dann das gesamte Werkstoffsystem nichtmetallischer, anorganischer Natur ist, was bedeutende Vorteile hat, z. B. hinsichtlich Alterung, Feuerwiderstandsfähigkeit, Dauerhaftigkeit u. a. m. Hydraulische Bindemittel sind Pulver, die mit Wasser angemacht werden, die dann selbständig zu hoher Festigkeit erhärten und die nach dem Erhärten auch unter Wasser dauerhaft fest und raumbeständig bleiben.

6.3 Die Träger der Erhärtung in hydraulischen Bindemitteln sind in erster Linie Calciumsilicate. Diese Bindemittel müssen daher ausreichende Mengen an reaktionsfähigem Kalk  $\text{CaO}$  und reaktionsfähiger Kieselsäure  $\text{SiO}_2$  enthalten, aus denen durch die Reaktion mit dem Anmachwasser Calciumsilicathydrate entstehen, deren Kalk-Kieselsäure-Verhältnis je nach  $\text{CaO}$ -Angebot zwischen 1,5 und 2,5 beträgt.

6.4 Hydraulische und latent-hydraulische Bestandteile weisen hohe Anteile an reaktionsfähigem Kalk und reaktionsfähiger Kieselsäure auf. Dabei muß das Kalk-Kieselsäure-Verhältnis bei hydraulischen Bestandteilen über 2,0, bei latent-hydraulischen über 1,0 liegen. Hydraulische Bestandteile, wie Portlandzementklinker, erhär-

ten aufgrund ihres hohen reaktionsfähigen CaO-Gehalts selbständig und schnell, während die langsamer hydratisierenden, latent-hydraulischen Bestandteile, wie Hüttensand, einer Anregung bedürfen.

6.5 Puzzolanische Bestandteile, wie natürliche Puzzolane oder Flugasche, enthalten nur in größeren Mengen reaktionsfähige Kieselsäure. Sie erhärten daher nicht selbständig, sondern vermögen festigkeitsbildende Calciumsilicathydrate nur zu bilden, wenn reaktionsfähiger Kalk zur Verfügung steht, z. B. durch das bei der Hydratation des Klinkers abgespaltene Calciumhydroxid. Puzzolane hydratisieren wesentlich langsamer als hydraulische und auch als latent-hydraulische Bestandteile.

6.6 Füller sind fein aufgeteilte, mineralische Stoffe, die innerhalb des Zementsteins raumausfüllende, stabilisierende Funktionen haben, die jedoch keine nennenswerten Mengen festigkeitsbildender Hydratationsprodukte liefern. Sie müssen eine ausreichend hohe Eigenfestigkeit aufweisen, und ihr Verbund mit den Hydratationsprodukten muß sehr gut sein.

6.7 Die Granulometrie des Zements, unter der hier dessen Kornverteilung verstanden wird, hat großen Einfluß auf die rheologischen Eigenschaften des Zementleims sowie auf das Gefüge und die Eigenschaften des Zementsteins. Dabei wirken sich drei Parameter der Granulometrie mehr oder weniger unabhängig voneinander aus, nämlich die Mahlfineinheit insgesamt (gröber oder feiner), die Breite der Kornverteilung und – nur bei Zement mit Zumahlstoffen – die Anreicherung der Zumahlstoffpartikel in bestimmten Bereichen der Kornverteilung.

6.8 Aus dem flüssigen Gemisch von Zement und Wasser, das man als Zementleim bezeichnet, entsteht durch die als Hydratation bezeichnete Reaktion der Zementbestandteile mit dem Anmachwasser der feste Zementstein. Mit dem gleichen Zement entsteht bei einem hohen Wasserzusatz ein poriges Gefüge, mit einem niedrigen Wasserzusatz hingegen ein dichtes Gefüge.

6.9 Je größer die Reaktionsgeschwindigkeit der Zementbestandteile und je feiner der Zement gemahlen ist, desto eher wird ein bestimmter Hydratationsgrad des Zementsteins erreicht. Noch nicht durchhydratisierte Relikte von groben oder langsam reagierenden Körnern aus hydraulischen, latent-hydraulischen und puzzolanischen Stoffen wirken im Zementstein zunächst als fest eingebundene Füller; sie vermögen im Gegensatz zu echten Füllern jedoch bei andauernder Feuchtlagerung weitere porenfüllende, festigkeitssteigernde Hydratationsprodukte zu liefern.

6.10 Für ein möglichst früh ausgebildetes dichtes Gefüge des Zementsteins scheint eine Kornverteilung, die weder zu eng noch zu breit ist, vorteilhaft zu sein; das gilt insbesondere bei Zementen mit sehr langsam oder gar nicht hydratisierenden Zumahlstoffen. Je feiner der Zement gemahlen ist, desto kleiner ist bei gleichem Wasserzementwert der wassergefüllte Abstand zwischen den einzelnen Körnern; feiner gemahlene Zemente gleicher Zusammensetzung erhärten schneller, weil die durch Hydratationsprodukte zu überbrückende Abstände kleiner sind und weil die für die Reaktion maßgebende innere Oberfläche des Pulvers größer ist.

6.11 Überwiegt bei Zementen mit Zumahlstoffen ein Bestandteil volumenmäßig deutlich (mehr als zwei Drittel), dann bestimmt dieser Bestandteil die Charakteristik des gesamten Zements; seine Mahlfineinheit muß dann auf die Reaktionsgeschwindigkeit dieses maßgebenden Bestandteils abgestimmt sein, damit der Zement eine mit anderen Zementen vergleichbare Qualität aufweist. Hüttensandreicher Hochofenzement muß daher feiner gemahlen sein als hüttensandarmer Eisenportlandzement der gleichen Festigkeitsklasse.

6.12 Für das Gefüge des Zementsteins aus Zementen mit Zumahlstoffen scheint es vorteilhaft, wenn der volumenmäßig deutlich kleinere Bestandteil (weniger als ein Drittel) feiner gemahlen ist als der überwiegend vorhandene Bestandteil. Das stellt sich bei gemeinsamer Vermahlung von selbst ein, wenn sich der volumenmäßig kleinere Bestandteil leichter mahlen läßt.

6.13 Zemente mit Zumahlstoffen sollten stets gemeinsam vermahlen werden. Durch den kontinuierlichen, großen Massenstrom erfolgt bei kurzfristig auftretenden Schwankungen der Zumahlstoffe, wie sie bei Nebenerzeugnissen häufiger vorkommen, eine hohe Vergleichmäßigung. Die Eigenschaften solcher Zemente mit Zumahlstoffen lassen sich dabei anhand von Prüfungen vor, während und nach dem Mahlen steuern und durch Rückkopplung regeln. Die Granulometrie des Zements läßt sich durch Sieb- und Umlaufmahlanlagen steuern; Zumahlstoffe, die bereits in pulvriger Form vorliegen, wie z. B. Flugasche, werden dabei zweckmäßigerweise in den Sieben aufgegeben, wodurch Schwankungen in der Feinheit solcher Zumahlstoffe weitgehend ausgeglichen werden.