

Alternative anorganische Materialien zum Portlandzementklinker

Darstellung ihrer hydraulischen Eigenschaften
im Vergleich mit Zementklinker

Masterarbeit

an der
TU Graz

vorgelegt von

Leonhard Neunteufel

Matrikelnummer: 0530791

Bauingenieurwissenschaften - Konstruktiver Ingenieurbau

eingereicht am

Institut für Materialprüfung und Baustofftechnologie
mit angeschlossener TVFA für Festigkeits- und Materialprüfung

Technische Universität Graz

A-8010 Graz

November 2011

© Leonhard Neunteufel

Betreuer: Ao.Univ.-Prof. Dr.phil. Josef Tritthart

Mitbetreuende Assistentin: Mag. Andrea Brunnsteiner

Ehrenwörtliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Diplomarbeit selbständig, ohne fremde Hilfe verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Ich habe die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Textstellen als solche kenntlich gemacht.

Graz, am 20.10.2011

Leonhard Neunteufel

Inhalt

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist eine Zusammenstellung ausgewählter künstlicher und natürlicher Materialien, die alternative Bindemittel zum Portlandzement darstellen können. Die Beschreibung der Bindemittel geschieht durch die Darstellung ihrer hydraulischen und zement-technischen Eigenschaften und dem Vergleich mit jenen des Zementklinkers.

Im ersten Teil der Arbeit werden ausgewählte vorhandene hydraulische Bindemittel beschrieben, deren Rohstoffe und materialtechnische Eigenschaften näher erläutert und deren hydraulische Eigenschaften im Detail betrachtet werden.

Der zweite Teil und damit der Hauptteil der Arbeit behandelt alternative Bindemittel zum Portlandzement, die je nach ihrem Potential zur Substitution in zwei Kapitel eingegliedert werden. Das Kapitel 3.1 beinhaltet die Bindemittel mit hohem Potential und das Kapitel 3.2 die hydraulischen Materialien mit mittlerem Potential zur Substitution von Portlandzement. Ein wichtiges Kriterium zur Einteilung in die beiden Kapitel war, ob sich der Großteil der Eigenschaften (Festigkeit, Dauerhaftigkeit,...) im Vergleich zu Portlandzement verbesserte, erhielt oder verschlechterte. Mit dieser Arbeit konnten weit nicht alle möglichen Alternativen zum Portlandzement behandelt werden. So wäre vor allem ein drittes großes Kapitel mit hydraulischen Materialien mit niedrigem Potential zur Substitution von Portlandzement möglich. Dieses würde jedoch den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Außerdem besitzen diese enthaltenen Bindemittel nur eine geringe Relevanz für eine globale Anwendung als Substitutionsmaterial zu Portlandzementen.

Abstract

The aim of the present thesis is an assemblage of selected artificial and natural materials that could bring out alternative binders to Portland cement. The characterisation of the binders is done by their hydraulic and cementitious properties and the comparison with those of Portland cement clinker.

In the first part of the thesis selected existing hydraulic binders are described, their raw materials and technical characteristics are presented and the hydraulic properties are explained in detail.

The second part and therewith the main body of this thesis handles with the alternative binders to Portland cement, which are, depending on their potential for substitution, categorized in two chapters. Chapter 3.1 includes the binders of high potential and chapter 3.2 the hydraulic materials of moderate potential for the substitution of Portland cement. An important criterion for the categorization in these two chapters was, whether the majority of the properties (strength, durability,...) were improved, kept at same level or worsen compared to Portland cement. With this thesis not all potential binders to Portland cement could be taken into account. Additionally there could be a capacious chapter with hydraulic materials of low potential for the substitution of Portland cement. However this chapter would go beyond the scope of this thesis. Furthermore these binders would have only a minor relevance for a global application as an alternative material for the substitution of Portland cement.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	9
2.	Hydraulische Bindemittel	16
2.1	Zemente	16
2.1.1	Geschichte der hydraulischen Bindemittel.....	16
2.2	Zementarten laut ÖN EN 197-1	18
2.2.1	Bestandteile laut ÖN EN 197-1	20
2.2.1.1	Hauptbestandteile.....	20
2.2.1.2	Nebenbestandteile.....	22
2.2.1.3	Calciumsulfat.....	23
2.2.2	Portlandzemente.....	23
2.2.2.1	Herstellung	23
2.2.2.2	Zusammensetzung und Eigenschaften.....	27
2.2.2.3	Erhärtung (Hydratation).....	33
2.2.3	Portlandhüttenzemente und Hochofenzemente.....	42
2.2.4	Portlandpuzzolanzemente.....	43
2.2.5	Portlandflugaschezemente.....	43
2.2.6	Portlandkalksteinzemente.....	44
2.2.7	Portlandschieferzemente.....	45
2.2.8	Portlandkompositzemente.....	45
2.2.9	Puzzolanzemente.....	45
2.2.10	Kompositzemente	45
2.2.11	Spezialzemente.....	45
2.2.11.1	Weißzemente	47
2.2.11.2	Hydrophobierte Zemente	47
2.2.11.3	Tonerde(schmelz)zemente	47
2.2.11.4	Schnellzemente.....	48
2.2.11.5	Quellzemente	48
3.	Alternative anorganische Materialien zum Zementklinker	49
3.1	Anorganische Materialien mit hohem Potential zur Substitution von Zementklinker	49
3.1.1	Sulfathüttenzemente	49
3.1.1.1	Herstellung	50
3.1.1.2	Zusammensetzung	51
3.1.1.3	Erhärtung (Hydratation) und Eigenschaften.....	52

3.1.1.4	Hydraulische, hüttensandhaltige Bindemittel ohne sulfatischer Anregung.....	55
3.1.2	Zemente mit Hüttensand und Kalksteinmehl als Zumahlstoff	56
3.1.3	Flugaschen	58
3.1.3.1	Eigenschaften.....	59
3.1.3.2	Erhärtung (Hydratation)	60
3.1.3.3	Calciumreiche Flugasche als eigenes Bindemittel	61
3.1.4	Zeolithe	63
3.1.4.1	Aufbau und Eigenschaften der Zeolithe	64
3.1.4.2	Natürliche Zeolithe.....	66
3.1.4.3	Künstliche Zeolithe	70
3.1.4.4	Modifizierte Zeolithe.....	76
3.1.5	Portland- und Portlandflugaschezemente mit Zeolith als Zumahlstoff.....	79
3.1.6	Tonerdezemente mit Zeolith als Zumahlstoff.....	83
3.1.7	Alkaliaktivierte Materialien.....	86
3.1.7.1	Geopolymere	87
3.1.7.2	Alkaliaktivierte Hochofenschlacken.....	89
3.1.7.3	Alkaliaktivierte Portlandzemente (Hybridzemente).....	91
3.1.7.4	Alkaliaktivierte Bindemittel mit hohem Gehalt an C ₂ S	92
3.1.8	Zemente auf der Basis bisher unbekannter Calciumhydrosilicate.....	93
3.1.8.1	Entwicklung des Bindemittels.....	94
3.1.8.2	Herstellung	95
3.1.8.3	Eigenschaften.....	96
3.1.9	Zemente mit Glas als Zumahlstoff.....	97
3.2	Anorganische Materialien mit mittlerem Potential zur Substitution von	
	Zementklinker.....	99
3.2.1	Puzzolane	99
3.2.2	Belit-Zemente.....	100
3.2.3	Calciumsulfoaluminatzemente (CSA-Zemente).....	102
4.	Zusammenfassung und Ausblick	104
5.	Quellenverzeichnis	108

1. Einleitung

Etwa 90 % der ~29.000 Forschungsdaten von 75 Studien des zwischenstaatlichen Ausschusses für Klimaveränderung IPCC¹ zeigen einen einheitlichen Trend: Der Planet Erde erwärmt sich und dies bringt schwerwiegende globale Klimaveränderungen in den Ozeanen und an Land mit sich.

Die globalen mittleren Temperaturen sind im letzten Jahrhundert um 0,74 °C gestiegen [1]. Das scheint nicht viel zu sein, doch die globalen Auswirkungen sind enorm. 15 der letzten 16 Jahre waren die wärmsten seit dem Beginn der Aufzeichnungen im Jahr 1880. Der Meeresspiegel ist im 20. Jahrhundert um 17 cm gestiegen und auf den Gletschern ist ein dramatisches Abschmelzen erkennbar. [2], [3]

Im Bericht 2001 des IPCC [4] wird davon ausgegangen, dass sich das Klima im 21. Jahrhundert weltweit um 3 °C erwärmen wird bzw. dass es je nach angenommenen Parametern (Weltbevölkerungswachstum, Wirtschaftswachstum, technologische Entwicklungen) bis zu 6 °C werden könnten. Der aktuelle Bericht aus 2007 bestätigt diesen Trend [1].

Dass die globalen Temperaturen seit dem 19. Jahrhundert steigen, bestätigt nicht unbedingt einen anthropogenen Effekt, denn Klimaveränderungen hat es schon immer gegeben. Um die menschlich herbeigeführten Klimaveränderungen aufzuzeigen, muss betont werden, dass die Veränderungen seit dem 19. Jahrhundert nachweislich statistisch sehr unüblich sind. [5]

Ein Bericht des IPCC von 2001 hält fest:

„There is new and stronger evidence that most of the warming observed over the last 50 years is attributable to human activities.“ [6]

Die Menschheit hat diese Entwicklung durch den enormen Ausstoß an CO₂ und anderen Treibhausgasen zu verantworten. Etwa 26 Milliarden Tonnen an CO₂ werden jährlich an die Atmosphäre abgegeben. Diese Gase nehmen die Wärmestrahlung, die von der Erde reflektiert wird, auf und lassen nur einen Teil ins Weltall entweichen. Das Resultat der zurückbleibenden Wärmestrahlung ist der Treibhauseffekt und die globale Erderwärmung. [7]

¹ Das „Intergovernmental Panel on Climate Change“ wurde 1988 von der „Worlds Meteorological Organization“ WMO und dem „United Nations Environment Programme“ UNEP ins Leben gerufen.

Wie in Abbildung 1 ersichtlich, erzeugt die Industrie mit 19 % den zweitgrößten Anteil an den weltweiten CO₂-Emissionen. Die Energieeffizienz der Industrie ist regional stark unterschiedlich. In Summe steigen die CO₂-Emissionen der Industrie etwas langsamer (um ~1 %) als bei den anderen Branchen. Technologien, welche einen wesentlichen Beitrag zur Klimastabilisierung leisten können, sind zum Beispiel erneuerbare Energien und die so genannte Carbon Capture and Storage-Technologie (CCS). In der CCS-Technologie werden industrielle Gase aufgefangen und in tiefe Bodenschichten (>800 m Tiefe) gepumpt, damit sie nicht in die Atmosphäre entweichen können. [7]

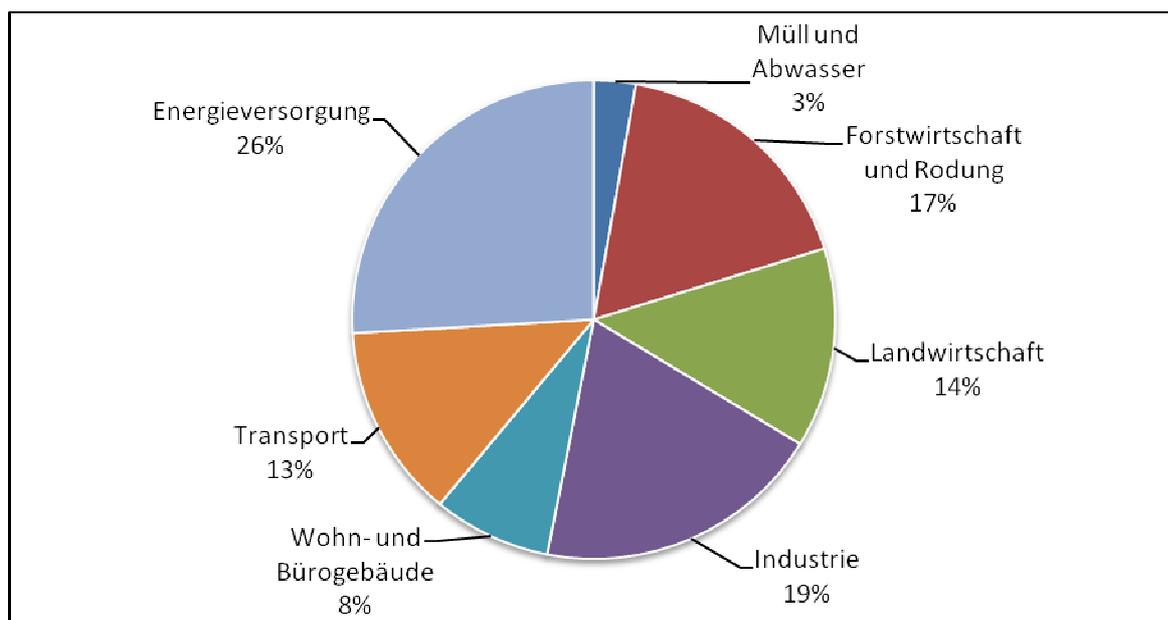


Abbildung 1: Anteile an den weltweiten CO₂-Emissionen [1]

Ein Versuch, den Ausstoß von Treibhausgasen einzuschränken, ist das 1997 beschlossene Kyoto-Protokoll. Es schreibt verbindliche Zielwerte vor, an die sich die unterzeichnenden Staaten halten „müssen“. Die Emissionen sollen bis 2012 weltweit um 5,2 % gegenüber dem Ausstoß von 1990 gesenkt werden. Die EU und damit all ihre Mitgliedsstaaten haben sich im Zuge des Kyoto-Protokolls zu einer gemeinsamen Reduktion von 8 % gegenüber 1990 verpflichtet. Im so genannten „Burden Sharing Agreement“ wurden die Anteile ungleichmäßig auf die europäischen Länder verteilt. Österreich hat sich demnach zu einer Reduktion der Treibhausgase von 13 % bis 2012 verpflichtet. Im Jahr 1990 wurden landesweit 78,9 Mio. Tonnen CO₂ ausgestoßen. Im Jahr 2005 lagen die Emissionen jedoch um 18 % und damit 24,5 Mio. Tonnen über dem Ausstoß von 1990 (siehe Abbildung 2). [2]

Der Rückgang der CO₂-Emissionen in den Jahren 2005 bis 2008 ist durch die Finanzkrise gesteuert. Der Grund dafür sind nicht in erster Linie technologische und ökologische Errungenschaften, sondern die weltweite wirtschaftliche Degression.

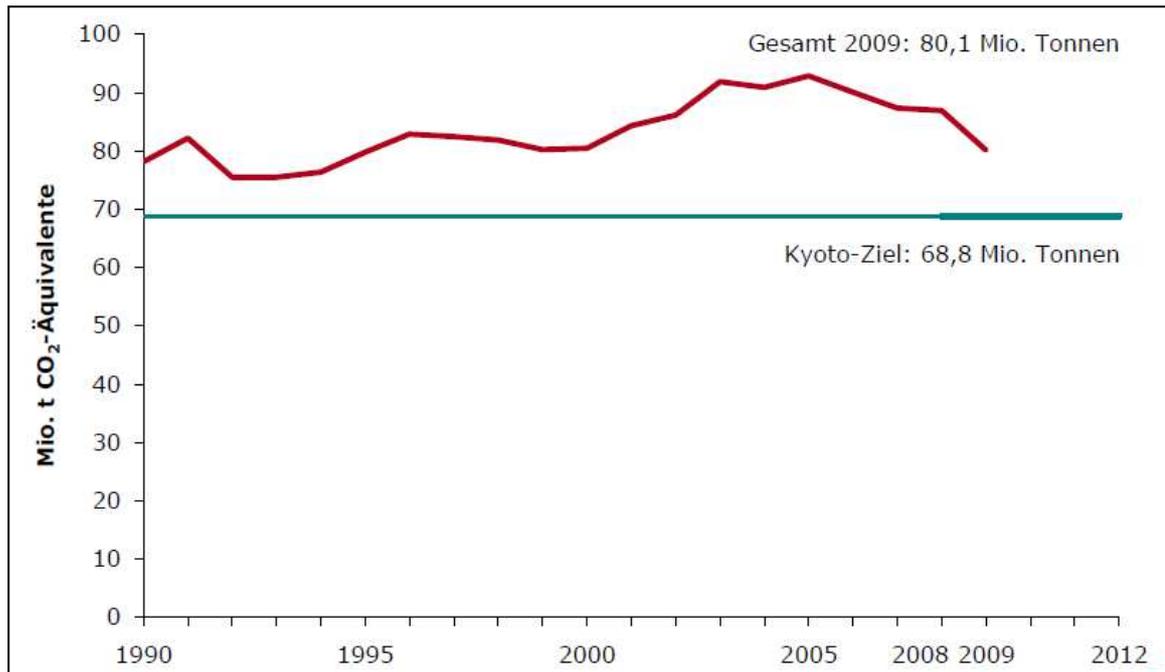


Abbildung 2: Treibhausgasemissionen in Österreich im Vergleich zum Kyoto-Ziel [Mio. t CO₂] [8]

Die Zementindustrie ist weltweit für ca. 5 % des menschlich herbeigeführten CO₂-Ausstoßes verantwortlich. Das ist mehr als eine Milliarde Tonnen, was dem 4-fachen CO₂-Ausstoß des gesamten Flugverkehrs bzw. mehr als ein Viertel der CO₂-Emissionen der Industrie weltweit entspricht. Pro Tonne Zement wird durchschnittlich ca. eine Tonne CO₂ freigesetzt. In Österreich liegt der Anteil der CO₂-Emissionen der Zementindustrie derzeit bei etwa 3,5 % des heimischen Gesamt-CO₂-Ausstoßes. Damit ist die aktuelle Zementproduktion mit 574 kg CO₂ pro Tonne Zement noch immer eine signifikante Umweltbelastung. [9]

Die Emissionen in der österreichischen Zementproduktion sind seit den 1990er Jahren, dem Basisjahr der Kyoto-Vereinbarungen, um etwa 22 % zurück gegangen. Der Grund liegt jedoch an der in den letzten Jahren geringen Nachfrage während der Weltwirtschaftskrise. [9], [2]

Dennoch sind der Reduktion der Emissionen auf Grund des Herstellungsprozesses von Portlandzement natürliche Grenzen gesetzt. Etwa zwei Drittel der Emissionen entstehen aus den naturbedingten Prozessen der Dekarbonatisierung des Kalksteins (CaCO₃). Das übrige Drittel wird durch die Brennstoffe verursacht. Die Möglichkeiten zur Reduktion des CO₂-Ausstoßes sind daher beinahe erschöpft. Eine Erneuerung aller Zementwerke würde etwa nur eine 3 %-ige Verringerung der CO₂-Emissionen bringen. [10]

Der Grund für das geringe CO₂-Reduktionspotential liegt laut Volker Hoenig, einem der Projektleiter vom Forschungsinstitut der Deutschen Zementwerke, in den geringen Anlagengrößen. Die spezifischen Wärmeverluste werden stark von der Anlagengröße beeinflusst, da kleinere Drehrohrofenanlagen bezogen auf die produzierte Klinkermenge einen höheren Energiebedarf besitzen. [11]

Im Nachhaltigkeitsbericht der Österreichischen Zementindustrie sind folgende Möglichkeiten der Emissionsreduktion bei der Zementherstellung angegeben [10]:

- Steigerung der Energieeffizienz
- Einsatz von alternativen Brennstoffen beim Brennprozess und Substitution fossiler Brennstoffe
- erhöhte Zugabe von Zuschlagstoffen.

Weiters kann durch die oben genannte CCS-Technologie eine zusätzliche Emissionsreduktion in der Zementindustrie bewirkt werden. Sie wird jedoch derzeit in der Praxis noch nicht angewandt.

Konventionellen Energieträgern (KET) namentlich Steinkohle, Braunkohlenstaub, Heizöl, Erdgas und Petrolkoks, kommen hohe CO₂-Emissionen zu, und zwar schon bei deren Gewinnung. Als alternative Brennstoffe werden immer häufiger Abfälle zur Befeuerung bei der Klinkerherstellung verwendet. Im Jahr 2007 wurde mit 3,62 GJ/t_{Klinker} um ca. 2,1 % weniger thermische Energie aus fossilen Brennstoffen eingesetzt als im Jahr zuvor. [12]

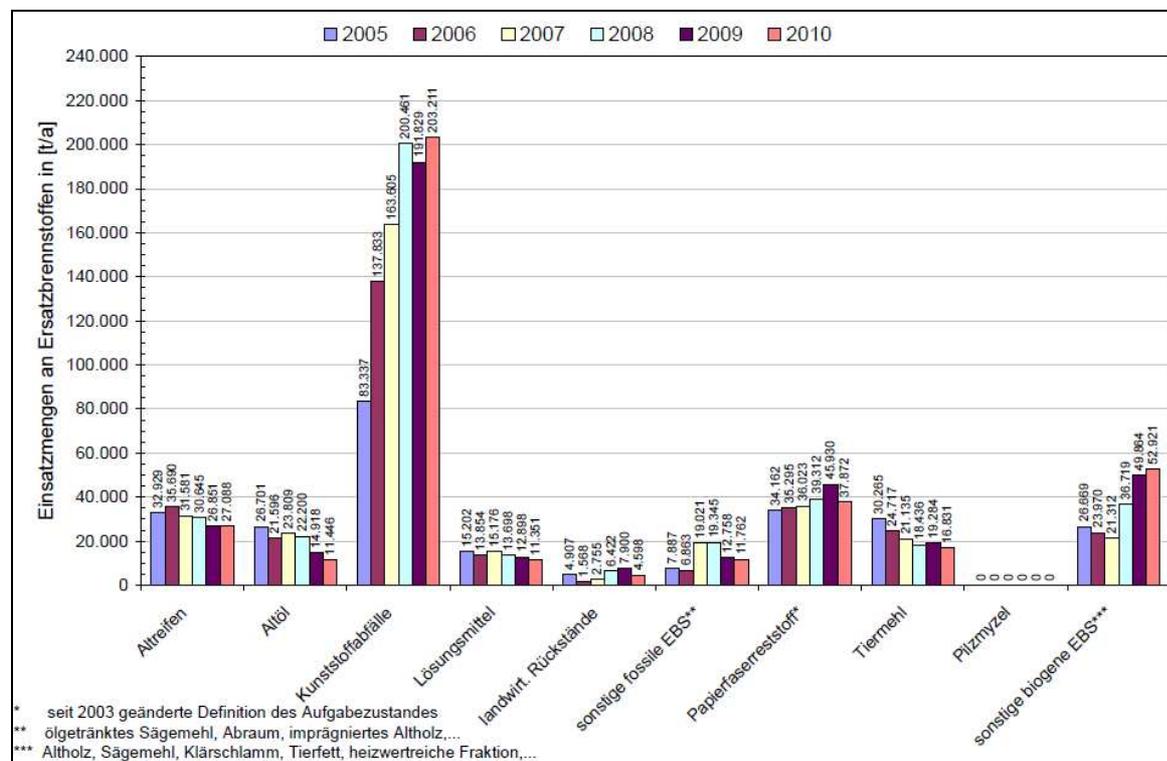


Abbildung 3: Einsatzmengen von Ersatzbrennstoffen (EBS) in der österreichischen Zementindustrie [13]

Noch stärkere Verbesserungen könnten durch einen höheren Grad an Zumahlstoffen erreicht werden. Bereits eine Absenkung des Klinker/Zement-Faktors von einem Prozent, würde eine Energieeinsparung von etwa 193 Terrajoule mit sich bringen [11]. Derzeit liegt in Österreich das Verhältnis Klinker zu Zement bei 71 %, einer der geringsten Klinkergehalte Europas [9]. Würde der Klinkergehalt weltweit von derzeit 79 % auf 71 % verringert werden, würde das eine CO₂-Reduktion von 10 % bedeuten [14].

Einige Zemente mit Zumahlstoffen, sind in der ÖNORM EN 197-1 [15] genormt. Deren Eigenschaften werden in Kapitel 2.2 behandelt.

Die Verwendung der genormten Zemente ist regional sehr unterschiedlich. In Europa kommen CEM IV- und CEM V-Zemente gemeinsam auf einen Marktanteil von weniger als 10 %. In Griechenland beträgt der Marktanteil der CEM IV Zemente aber über 40 %. Die in Europa meist verwendeten Zemente sind mit knapp 57 % die Portlandkompositzemente (Zumahlstoffgehalt 6-35 %). [14]

Ihr Potential liegt hier vor allem in der Erhöhung des Zumahlstoffgehalts und in der Verwendung von Zumahlstoffen, die derzeit nach ÖNORM noch nicht Stand der Technik sind.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens „Ökologisch und technisch optimierte Zemente“ des Vereins Deutscher Zementwerke wurde für einen Portlandkompositzement CEM II/B-LL 42,5 mit 30 M-% Kalkstein ein Beitrag zum Treibhauseffekt, von 0,22 t berechnet. Der Wert wird in CO₂-Äquivalenten pro Tonne Zement ausgedrückt. Diese 0,22 t entsprechen einer Reduktion von 27 % im Vergleich zum reinen Portlandzement ohne Zumahlstoff. Bei der Berechnung wurden die Emissionen der Klinkerverbrennung, der Bereitstellung der Roh- und Brennstoffe sowie des Stromverbrauchs mitberücksichtigt. [16]

In Abbildung 4 ist, in Abhängigkeit vom Klinkergehalt, das CO₂-Reduktionspotential verschiedener Normzemente im Vergleich abgebildet. Großes Potential steckt in den Portlandkomposit- und vor allem auch in den Hochofenzementen.

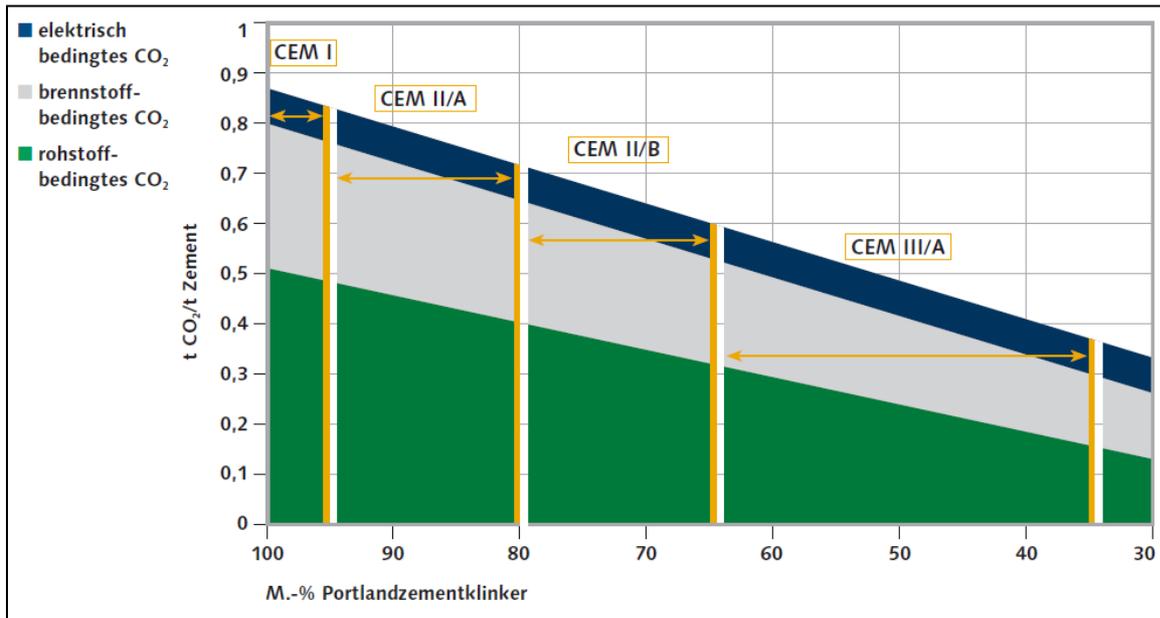


Abbildung 4: CO₂-Reduktionspotential von CEM II- und CEM III/A-Zementen [17]

Zement und damit hergestellter Beton sind bedeutende Produkte. Beton ist nach Wasser das weltweit am häufigsten verwendete Material. 2008 wurden in Österreich laut Österreichischem Wirtschaftsverband pro Kopf durchschnittlich 708 kg Zement verbraucht. Wenn man diesen Wert mit dem mittleren Zementanteil von elf Prozent im Beton hochrechnet, ergibt dies einen jährlichen Betonverbrauch von beachtlichen 6.400 kg Beton pro Kopf. [11]

Eine Prognose der Internationalen Energieagentur (IEA) geht davon aus, dass sich die Zementproduktion bis 2050 beinahe verdoppeln wird [18] (siehe Abbildung 5):

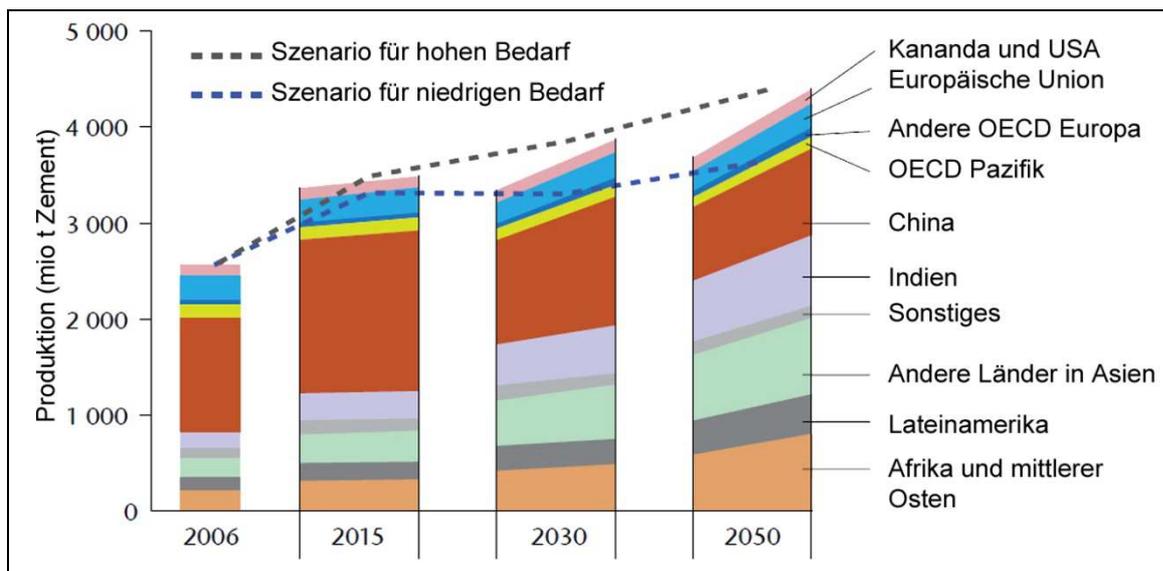


Abbildung 5 Prognostizierte Zementproduktion [18]

Um die Produktion der weltweiten Zementmenge von ca. 2400 Mio. Tonnen CO₂-ärmer gestalten zu können, müssen die Entwicklungen in verschiedene Richtungen erfolgen. Die Ressourcen an hydraulisch bzw. puzzolanisch aktiven Zusatzstoffen sind leider begrenzt. Weltweit sind jährlich etwa 500 Mio. Tonnen Flugasche und 200 Mio. Tonnen Hüttensand verfügbar. Die Menge an natürlichen Puzzolanen, Mikrosilica, Ölschiefer und dergleichen ist relativ gering, wohingegen Kalkstein in sehr großen Mengen vorhanden ist. [14]

Neben den anorganischen können auch manche organische Materialien einen Beitrag zur Festigkeitsbildung leisten bzw. ein selbstständig erhärtendes Bindemittel darstellen. Diese organischen Materialien werden abgesehen vom Umfang dieses Materials in dieser Arbeit ausgeklammert, da einige Materialien keine bzw. unergiebigere Rohstoffvorkommen in Österreich bzw. Europa aufweisen (Zuckerrohrbagasse, Zuckerrohrstroh, Reisschalenasche) und organische Bindemittel auf Erdölbasis an endliche Erdöllager gekoppelt sind und deshalb dies den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde.

Die Aufgabe, ein Bindemittel zu finden, das einen geringeren CO₂-„Footprint“ als Portlandzement besitzt, ist schon einigen Forschern gelungen. (siehe Kapitel 3.1 und 3.2) In der Lehre werden die Alternativen zum Portlandzementklinker nur sehr marginal behandelt. Forschungen, wie sie auf internationalen Baustofftagungen wie der ibausil in Weimar veröffentlicht bzw. präsentiert werden, fließen meines Erachtens viel zu wenig in die universitäre Lehre ein.

Im folgenden Kapitel soll einerseits der Begriff und die Herkunft von Zement besprochen und andererseits die genormten Zementarten, deren Bestandteile und deren technologische, sowie hydraulische Eigenschaften erläutert werden.

2. Hydraulische Bindemittel

Bindemittel können nach ihrem Erhärungsverhalten in nichthydraulische und hydraulische Bindemittel unterteilt werden.

Nichthydraulische Bindemittel erhärten ausschließlich an der Luft. Ihnen gehören die Luftkalke, Baugipse bzw. Anhydritbinder und die Magnesiabinder an.

Hydraulische Bindemittel erhärten sowohl an der Luft als auch unter Wasser. Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe sind die Zemente und die hydraulisch erhärtenden Kalke.

In dieser Arbeit werden in Kapitel 2 ausschließlich die Zemente und deren Erhärtungsprozess näher behandelt. Dies dient zur Vorbereitung für die in Kapitel 3 beschriebenen alternativen Materialien, deren Chemismus viele Berührungspunkte mit Zement hat.

2.1 Zemente

Im Duden wird Zement wie folgt definiert:

„Zement, der. Substantiv, maskulin. aus gebranntem, vermahlenem Kalk, Ton o. Ä. hergestellter, besonders als Bindemittel zur Herstellung von Beton und Mörtel verwendeter Baustoff, der bei Zugabe von Wasser erhärtet.“ [19]

Die europäische Norm ÖNORM EN 197-1 definiert Zement demnach folgendermaßen:

„Zement ist ein hydraulisches Bindemittel, das heißt, ein fein gemahlener anorganischer Stoff, der, mit Wasser gemischt, Zementleim ergibt, welcher durch Hydratation erstarrt und erhärtet und nach dem Erhärten auch unter Wasser fest und raumbeständig bleibt.“ [15]

Der Begriff Zement, wie er in der vorliegenden Arbeit verwendet wird, beschränkt sich demnach nicht auf ein Bindemittel aus gebranntem Kalk und Ton. Er beinhaltet alle anorganischen Materialien, die unter einer bestimmten Aufbereitung alleine oder in Kombination miteinander ein hydraulisches Verhalten aufweisen und unter Zugabe von Wasser sowohl an Luft als auch unter Wasser erhärten und der Wassereinwirkung auf Dauer widerstehen.

2.1.1 Geschichte der hydraulischen Bindemittel

Der so genannte „Opus Caementitium“, auch als Römischer Beton bezeichnet, ist der Beton, der bereits von den Römern hergestellt und verwendet wurde. Das Wort kommt aus dem Lateinischen: „Opus“ bedeutet: Werk, Bauwerk, Bauverfahren. „Caementitium“

kommt von „caementum“ und heißt soviel wie: Bruchstein, Mauerstein, Zuschlagstoff. „Caementitium“ ist auch der etymologische Ursprung für die heutige Bezeichnung „Zement“. In der römischen Antike und im Mittelalter entstanden herausragende Bauwerke. Die hervorragenden Ingenieurleistungen waren nur wegen der Verfügbarkeit dieses Baumaterials möglich. Die gewaltigsten Bauwerke waren ohne Zweifel die großen Hallen- und Kuppelbauten, wie sie ab dem 2. Jahrhundert v. Chr. errichtet wurden. [20] Beispielsweise wurde dieser Beton beim Pantheon (27-25 v. Chr.) in Rom verwendet [21] (siehe Abbildung 6).



Abbildung 6: Opus Caementitium als Baustoff beim Pantheon in Rom [22]

Zwischen zwei Wände, die mittels Ankersteinen miteinander verbunden waren, wurde hierbei Kalkmörtel mit zugesetzten hydraulischen Stoffen, wie vulkanischer Asche oder Zielgelmehl, und Bruchsteinen eingebracht und durch Stampfen verdichtet. Der so entstandene Beton weist ähnliche Eigenschaften mit heute verwendetem Beton auf. Er war wasserfest und wurde mit Gesteinskörnungen hergestellt, die vom Sand als Feinzuschlag bis zu Grobkörnungen mit 70 mm Korngröße reichen. [20]

Als Erfinder des heute verwendeten Portlandzementes gelten Joseph Aspdin und sein Sohn William Aspdin aus England. Joseph Aspdin patentierte 1824 ein Bindemittel aus Kreide und Ton. Er brannte es und mahlte es zu einem feinen Pulver, das ohne Luftkohlen Säure erhärtete und nannte es schließlich „Portland-Zement“. [23], [24]

Joseph Aspdin beschrieb 1824 in seiner Patentschrift die Ähnlichkeit des neuen Bindemittels mit dem als Werkstoff verwendeten Naturstein der Halbinsel Portland im Süden Englands [25]. 1843 brannte William Aspdin als erster ein Gemisch aus Kalkstein und Ton bis zur Sinterung [23], [24].

Seit seiner Patentierung setzt sich der Portlandzementklinker auf der ganzen Welt als meist verwendeter Zementbestandteil durch. Mittlerweile versucht man aus ökologischen Gesichtspunkten den Klinkeranteil wieder zu reduzieren ohne auf die technologischen Vorteile des Portlandzementklinkers verzichten zu müssen. Möglichkeiten diesem Bestreben zu entgegen sind in Kapitel 3.1 und 3.2 beschrieben.

Im folgenden Kapitel werden die auf europäischer Ebene bereits genormten Zemente anhand ihrer Bestandteile und ihrer technologischen bzw. hydraulischen Eigenschaften beschrieben.

2.2 Zementarten laut ÖN EN 197-1

In der Familie der Normalzemente werden in der ÖNORM EN 197-1 [15] 27 Zementarten angegeben. In Tabelle 1 und 2 sind die Zementarten aus dieser Norm mit Bezeichnung und Hauptbestandteilen aufgeführt. Diese Tabellen sind in der ÖNORM in einer Tabelle zusammengefasst. Diese wird jedoch hier in zwei aufgeteilt.

Tabelle 1: Normalzemente nach EN-197-1

Zementart			Hauptbestandteile neben Portlandzementklinker	
Hauptart	Benennung	Kurzzeichen	Art	Anteil [M-%]
CEM I	Portlandzement	CEM I	–	0
CEM II	Portlandhüttenzement	CEM II/A-S	Hüttensand (S)	6 ... 20
		CEM II/B-S		21 ... 35
	Portlandsilicastaubzement	CEM II/A-D	Silicastaub (D)	6 ... 10
	Portlandpuzzolan-zement	CEM II/A-P	natürliches Puzzolan (P)	6 ... 20
				21 ... 35
		CEM II/A-Q	künstliches Puzzolan (Q)	6 ... 20
				21 ... 35
	Portlandflugasche-zement	CEM II/A-V	kieselsäurereiche Flugasche (V)	6 ... 20
				21 ... 35
		CEM II/A-W	kalkreiche Flugasche (W)	6 ... 20
				21 ... 35
	Portlandschiefer-zement	CEM II/A-T	gebrannter Schiefer (T)	6 ... 20
		CEM II/B-T		21 ... 35

Tabelle 2: Normalzemente nach EN-197-1 [Fortsetzung]

Zementart			Hauptbestandteile neben Portlandzementklinker	
Hauptart	Benennung	Kurzzeichen	Art	Anteil [M-%]
CEM II	Portlandkalksteinzement	CEM II/A-L	Kalkstein (L)	6 ... 20
		CEM II/B-L		21 ... 35
		CEM II/A-LL	Kalkstein (LL)	6 ... 20
		CEM II/B-LL		21 ... 35
	Portlandkompositzement	CEM II/A-M	alle Hauptbestandteile sind möglich (S, D, P, Q, V, W, T, L, LL)	6 ... 20
		CEM II/B-M		21 ... 35
CEM III	Hochofenzement	CEM III/A	Hüttensand (S)	36 ... 65
		CEM III/B		66 ... 80
		CEM III/C		81 ... 95
CEM IV	Puzzolanzement ¹⁾	CEM IV/A	Puzzolane (D, P, Q, V)	11 ... 35
		CEM IV/B		36 ... 55
CEM V	Kompositzement	CEM V/A	Hüttensand (S) und Puzzolane (P, Q, V)	18 ... 30
		CEM V/B		31 ... 50

1) Der Anteil von Silicastaub ist auf 10% begrenzt

Die Beschreibung der einzelnen, in Tabelle 1 und 2 angeführten Hauptbestandteile erfolgt im Kapitel 2.2.1.1. In den Kapiteln 2.2.2 bis 2.2.10 werden die Zementarten und deren Eigenschaften näher beschrieben.

Die Tabelle 3 zeigt zulässige Druckfestigkeitsbereiche, die Zeiten bis zum Erstarrungsbeginn und die Raumbeständigkeitsgrenzen für die in der ÖN EN 197-1 genormten Zemente.

Tabelle 3: Mechanische und physikalische Normanforderungen

Festigkeitsklasse	Druckfestigkeit MPa			Erstarrungsbeginn min	Raumbeständigkeit (Dehnungsmaß) mm
	Anfangsfestigkeit		Normfestigkeit		
	2 Tage	7 Tage	28 Tage		
32,5 N	-	≥ 16,0	≥ 32,5	≤ 52,5	≤ 10
32,5 R	≥ 10,0	-			
42,5 N	≥ 10,0	-	≥ 42,5	≤ 62,5	
42,5 R	≥ 20,0	-			
52,5 N	≥ 20,0	-	≥ 52,5	-	
52,5 R	≥ 30,0	-			

Zusätzlich zu den mechanischen und physikalischen Anforderungen sind in der ÖN EN-197-1 noch chemische Anforderungen enthalten (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4: Chemische Anforderungen laut ÖN EN 197-1

Eigenschaft	Zementart	Festigkeitsklasse	Anforderungen ^a
Glühverlust	CEM I CEM III	alle	≤ 5,0%
Unlöslicher Rückstand	CEM I CEM III	alle	≤ 5,0%
Sulfatgehalt (als SO ₃)	CEM I CEM II ^c CEM IV CEM V	32,5 N 32,5 R	≤ 3,5 %
		42,5 N 42,5 R 52,5 N 52,5 R	≤ 4,0%
	CEM III ^d	alle	
Chloridgehalt	alle ^e	alle	≤ 0,1% ^f
Puzzolanität	CEM IV	alle	erfüllt die Prüfung

a Anforderungen sind als Massenanteil in Prozent des Zementes angegeben.

c Zementart CEM II/B-T darf bis 4,5% Sulfatgehalt (als SO₃) für alle Festigkeitsklassen enthalten.

d Zementart CEM III/C darf bis 4,5% Sulfatgehalt (als SO₃) enthalten.

e Zementart CEM III darf mehr als 0,10 % Chlorid enthalten, aber in dem Fall muss der tatsächliche Chloridgehalt auf der Verpackung oder dem Lieferschein angegeben werden.

f Für Spannbetonanwendungen können Zemente nach einer niedrigeren Anforderung hergestellt werden. In diesem Fall ist der Wert von 0,10% durch den niedrigeren Wert zu ersetzen, der auf dem Lieferschein anzugeben ist.

2.2.1 Bestandteile laut ÖN EN 197-1

Die Bestandteile der Zemente werden in der ÖNORM EN 197-1 [15] in Hauptbestandteile und Nebenbestandteile gegliedert. Als Nebenbestandteile werden alle Materialien definiert, die bis maximal 5 M-% im Zement enthalten sind. Hauptbestandteile sind demnach alle Materialien die einen höheren Gehalt im Zement ausmachen. In Kapitel 2.2.1.1 werden die Normdefinitionen aller Materialien angeführt, die als Haupt- und Nebenbestandteil zur Anwendung kommen können.

2.2.1.1 Hauptbestandteile

Die in den folgenden Kapiteln angeführten Materialien sind in der ÖNORM EN 197-1 angegeben und können in festgelegter Menge beigemischt werden. Sie verleihen dem

Bindemittel seine charakteristischen Eigenschaften, die auf verschiedene Weise von denen von Portlandzement ohne Zusatzstoff abweichen können.

Die zulässigen, in Masseprozent angegebenen Zusatzstoffgehalte sind aus der Tabelle 1 und 2 zu entnehmen.

Portlandzementklinker (K)

„Portlandzementklinker ist ein hydraulisches Material, der nach Massenanteilen zu mindestens zwei Dritteln aus Calciumsilicaten ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) bestehen muss. Der Rest besteht aus Aluminium und Eisen enthaltenden Klinkerphasen und anderen Verbindungen. Das Massenverhältnis $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ muss mindestens 2,0 betragen. Der Massenanteil an Magnesiumoxid (MgO) darf 5,0 % nicht überschreiten.“

Hüttensand (granulierte Hochofenschlacke) (S)

„Hüttensand entsteht durch schnelles Abkühlen einer Schlackenschmelze geeigneter Zusammensetzung, die im Hochofen beim Schmelzen von Eisenerz gebildet wird. Er enthält nach Massenanteilen mindestens zwei Drittel glasig erstarrte Schlacke und weist bei geeigneter Anregung hydraulische Eigenschaften auf. Hüttensand muss nach Massenanteilen zu mindestens zwei Dritteln aus Calciumoxid (CaO), Magnesiumoxid (MgO) und Siliciumdioxid (SiO_2) bestehen. Der Rest enthält Aluminiumoxid (Al_2O_3) und geringe Anteile anderer Verbindungen. Das Massenverhältnis $(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2)$ muss größer als 1,0 sein.“

Puzzolane (P, Q)

„Puzzolane sind natürliche Stoffe mit kieselensäurehaltiger oder alumo-silicatischer Zusammensetzung oder einer Kombination davon. Obwohl Flugasche und Silicastaub puzzolanische Eigenschaften aufweisen, werden sie in gesonderten Abschnitten [...] behandelt.

Puzzolane erhärten nach dem Anmachen mit Wasser nicht selbständig, sondern reagieren, fein gemahlen und in Gegenwart von Wasser bei normaler Umgebungstemperatur mit gelöstem Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) unter Entstehung von festigkeitsbildenden Calciumsilicat- und Calciumaluminatverbindungen. Diese Verbindungen sind denen ähnlich, die bei der Erhärtung hydraulischer Stoffe entstehen. Puzzolane bestehen hauptsächlich aus reaktionsfähigen Siliciumdioxid (SiO_2) und Aluminiumoxid (Al_2O_3). Der Rest enthält Eisen(III)oxid (Fe_2O_3) und andere Oxide. Der Anteil von reaktionsfähigem Calciumoxid (CaO) ist für die Erhärtung unbedeutend. Der Massenanteil an reaktionsfähigem Siliciumdioxid (SiO_2) muss mindestens 25,0 % betragen.“

- **Natürliches Puzzolan (P)**

„Natürliche Puzzolane sind im allgemeinen Stoffe vulkanischen Ursprungs oder Sedimentgestein mit geeigneter chemisch-mineralogischer Zusammensetzung.“

- **Natürliches, aber getempertes Puzzolan (Q)**

„Natürliche getemperte Puzzolane sind thermisch aktivierte Stoffe vulkanischen Ursprungs, Tone, Schiefer oder Sedimentgestein.“

Flugasche (V,W)

„Flugasche wird durch die elektrostatische oder mechanische Abscheidung von staubartigen Partikeln aus Rauchgasen von Feuerungen erhalten, die mit fein gemahlener Kohle befeuert werden. Flugasche kann ihrer Natur nach kieselsäurereich oder kalkreich sein. Erstere weist puzzolanische Eigenschaften auf; letztere kann zusätzlich hydraulische Eigenschaften aufweisen.“

- **Kieselsäurereiche Flugasche (V)**

„Kieselsäurereiche Flugasche ist ein feinkörniger Staub, hauptsächlich aus kugeligen Partikeln mit puzzolanischen Eigenschaften. Sie besteht im wesentlichen aus reaktionsfähigem Siliciumdioxid (SiO_2) und Aluminiumoxid (Al_2O_3). Der Rest enthält Eisen(III)oxid (Fe_2O_3) und andere Verbindungen.“

- **Kalkreiche Flugasche (W)**

„Kalkreiche Flugasche ist ein feinkörniger Staub mit hydraulischen und/oder puzzolanischen Eigenschaften. Sie besteht im Wesentlichen aus reaktionsfähigem Calciumoxid (CaO), reaktionsfähigem Siliciumdioxid (SiO_2) und Aluminiumoxid (Al_2O_3). Der Rest enthält Eisen(III)oxid (Fe_2O_3) und andere Verbindungen.“

Gebrannter Schiefer (T)

„Gebrannter Schiefer, insbesondere gebrannter Ölschiefer, wird in einem speziellen Ofen bei Temperaturen von etwa 800 °C hergestellt. Aufgrund der Zusammensetzung des natürlichen Ausgangsmaterials und des Herstellungsverfahrens enthält gebrannter Schiefer Klinkerphasen, vor allem Dicalciumsilicat und Monocalciumaluminat sowie neben geringen Mengen an freiem Calciumoxid (CaO) und Calciumsulfat auch größere Anteile an puzzolanisch reagierenden Oxiden, insbesondere Siliciumdioxid (SiO_2). Dementsprechend weist gebrannter Schiefer in feingemahlenem Zustand ausgeprägte hydraulische Eigenschaften wie Portlandzement und daneben puzzolanische Eigenschaften auf.“

Kalkstein (L, LL)

Kalkstein muss, so wie alle anderen Hauptbestandteile, bestimmte Anforderungen (CaO-Gehalt, Tongehalt, Gehalt an TOC (Total Organic Carbon)) erfüllen, um als Zuzugstoff in der Zementherstellung eingesetzt werden zu dürfen.

Silicastaub (D)

„Silicastaub entsteht bei der Reduktion von hochreinem Quarz mit Kohle in Lichtbogenöfen bei der Herstellung von Silicium- und Ferrosiliciumlegierungen und besteht aus sehr feinen kugeligen Partikeln mit einem Gehalt an amorphem Siliciumdioxid von mindestens 85 %.“

2.2.1.2 Nebenbestandteile

„Nebenbestandteile sind besonders ausgewählte, anorganische natürliche mineralische Stoffe, anorganische mineralische Stoffe, die aus der Klinkerherstellung stammen, oder Bestandteile wie in [5.2 der Norm; Kapitel 2.2.1.1] beschrieben, es sei denn, sie sind bereits als Hauptbestandteil

im Zement enthalten. Nebenbestandteile verbessern nach entsprechender Aufbereitung aufgrund ihrer Korngrößenverteilung die physikalischen Eigenschaften von Zement.“

2.2.1.3 Calciumsulfat

„Calciumsulfat wird den anderen Bestandteilen des Zements bei seiner Herstellung zur Regelung des Erstarrungsverhaltens zugegeben. Calciumsulfat kann Gips (Calciumsulfatdihydrat $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), Halbhydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) oder Anhydrit (kristallwasserfreies Calciumsulfat CaSO_4) oder eine Mischung davon sein. Gips und Anhydrit liegen als natürliche Stoffe vor. Calciumsulfat ist auch als Nebenprodukt bestimmter industrieller Verfahren verfügbar.“

2.2.2 Portlandzemente

In den folgenden Kapiteln werden neben den Rohstoffen und der Zementherstellung die hydraulischen Eigenschaften des Bindemittels näher beleuchtet.

Die Beschreibung von Reaktionsgleichungen der Zementhydratation und der chemischen Zusammensetzung der Zemente erfolgt mit Abkürzungen gemäß der Zementnomenklatur:

Tabelle 5: Zementnomenklatur [26]

A = Al_2O_3	c = CO_2	H = H_2O	M = MgO	S = SiO_2
C = CaO	F = Fe_2O_3	K = K_2O	N = Na_2O	s = SO_3

2.2.2.1 Herstellung

Portlandzement, so wie er heute hergestellt wird, besteht aus den Rohstoffen Kalkstein bzw. Kreide, Ton oder dem natürlichen Gemisch dieser beiden Materialien, dem Kalkmergel. [27]

Um die Zusammenhänge des Produktionsprozesses und die Entstehung der Emissionen bei der Zementherstellung zu veranschaulichen, sei der Ablauf der Produktion kurz beschrieben:

Die notwendigen Rohstoffe Kalkstein bzw. Mergel und Lehm werden in Steinbrüchen und Lehmgruben abgebaut. Diese Rohmaterialien werden in Brechern zerkleinert und meist mittels Förderbändern zum Zementwerk transportiert. [28]

Der so genannte Rohschotter wird in Mischbetten mit Ersatz- und Korrekturstoffen vermischt [29]. Als Korrekturstoffe werden beispielsweise Quarzsand und Eisenerz herangezogen (siehe Abbildung 7). Danach wird der Schotter gemahlen, getrocknet und als so genanntes Rohmehl in Silos gelagert. [28]

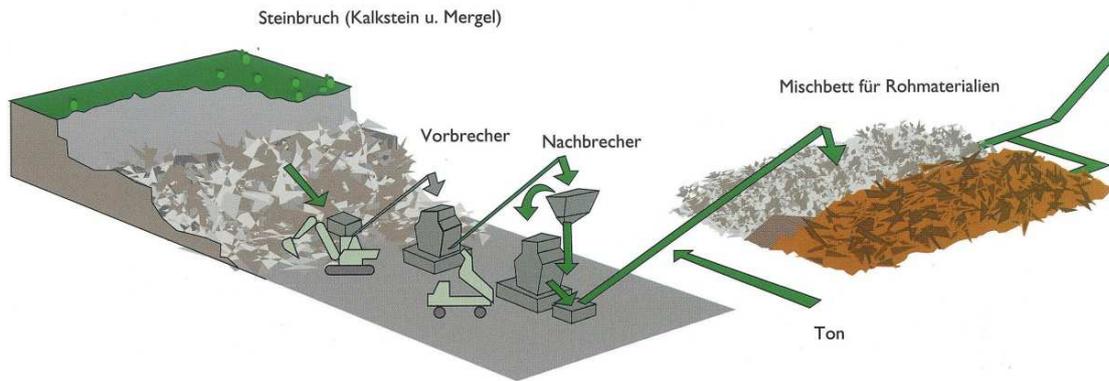


Abbildung 7: Rohmaterialgewinnung [28]

Durch den anschließenden Brennvorgang unter Flammentemperaturen von bis zu 2000 °C und Materialtemperaturen von ca. 1450 °C in Drehrohröfen entsteht durch die Sinterung aus dem Rohmehl Zementklinker [28] (siehe Abbildung 8).

In Tabelle 6 sind die Hauptreaktionen während des Klinkerbrandes angeführt. Damit sich das für die Frühfestigkeit wichtige C₃S bilden kann, müssen die vorher angegebenen, sehr hohen Temperaturen aufgebracht werden.

Tabelle 6: Hauptreaktionen beim Klinkerbrand [26]

Temperatur	Vorgang	Chemische Umsetzung
≤ 500 °C	Abgabe von freiem und chemisch gebundenem Wasser	
~500-900 °C	Tonzersetzung; Beginn der Kalkentsäuerung; Bildung von C ₂ S, CA und C ₂ F	CaCO ₃ → CaO + CO ₂ Das CaO wird sofort verbraucht: 2CaO + SiO ₂ → C ₂ S CaO + Al ₂ O ₃ → CA 2CaO + Fe ₂ O ₃ → C ₂ F
~900-1200 °C	Kalkentsäuerung; CaO-Produktion wird schneller als der CaO-Verbrauch; Bildung von C ₂ S, C ₃ A, C ₂ F und C ₄ AF	2CaO + SiO ₂ → C ₂ S 2CaO + CA → C ₃ A 3CaO + Al ₂ O ₃ → C ₃ A 2CaO + Fe ₂ O ₃ → C ₂ F CaO + CA + C ₂ F → C ₄ AF
~1200-1400 °C	Bildung der Schmelzphase aus C ₃ A und C ₂ F	
~1400-1450 °C	Bildung von C ₃ S und C ₄ AF	CaO + C ₂ S → C ₃ S CaO + CA + C ₂ F → C ₄ AF

Der beim Brennen entstandene Zementklinker besitzt auf Grund seiner Grobkörnigkeit ein sehr reaktionsträges Verhalten und wird daher nach Abkühlung auf hohe Feinheit gemahlen [27]. Der Kühlvorgang muss rasch erfolgen, da sonst das C_3S unterhalb von $1250\text{ }^\circ\text{C}$ wieder in C_2S und CaO zerfällt [30].

Um eine ausreichende Reaktionsfähigkeit zu erreichen, muss die Oberfläche des Zements auf mindestens $2200\text{ cm}^2/\text{g}$ gemahlen werden. Bei feinen Zementen reicht die Oberfläche bis zu $6000\text{ cm}^2/\text{g}$. Gemessen wird die spezifische Oberfläche nach dem Messverfahren des amerikanischen Erfinders Raymond Leonard Blaine durch die Bestimmung der Luftdurchlässigkeit einer Zementprobe. [31]

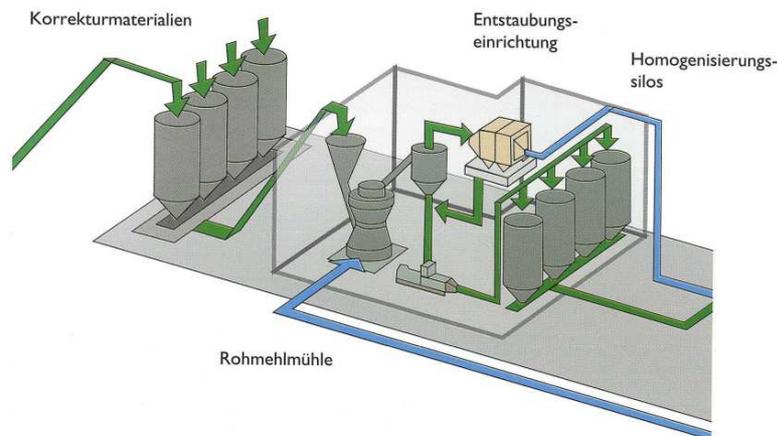


Abbildung 8: Rohmaterialaufbereitung [28]

Durch den Brennvorgang entstehen verschiedene Klinkerphasen, die für die hydraulische Charakteristik des Bindemittels verantwortlich sind (siehe Abbildung 9). In Kapitel 2.2.2.2 werden die Zusammensetzung von Portlandzement und damit die Klinkerphasen näher beleuchtet.

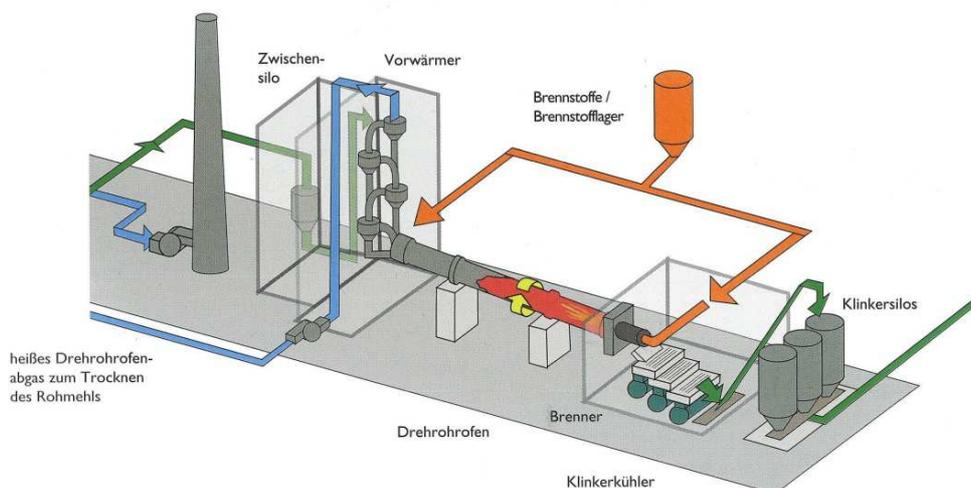


Abbildung 9: Brennvorgang [28]

Die chemische Analyse von Portlandzementen liegt innerhalb der in Tabelle 7 angegebenen Werte:

Tabelle 7: Chemische Zusammensetzung von Portlandzement [27]

Calciumoxid	CaO	61-69%	Magnesiumoxid	MgO	0,5-4%
Kieselsäure	SiO ₂	18-24%	Schwefeltrioxid	SO ₃	2,0-3,5%
Aluminiumoxid	Al ₂ O ₃	4-8%	Manganoxid	Mn ₂ O ₃	0,0-0,5 %
Eisenoxid	Fe ₂ O ₃	1-4%	Titanoxid	TiO ₂	0,25 %

In der bisher beschriebenen Form würde das Bindemittel unter Wasserzugabe so schnell reagieren bzw. abbinden, dass eine praxisgerechte Verarbeitung nicht möglich wäre [27]. Aus diesem Grund wird dem Klinkermaterial immer Calciumsulfat in Form von Gips, Halbhydrat, oder Anhydrit II oder einer Mischung davon als Abbinderegler beigegeben [32]. Die Menge des beigegebenen Materials ist bei Portlandzement mit 3,5 M-% SO₃ limitiert um ein Sulfatreiben zu verhindern, darf jedoch bei anderen Zementen bis zu 4,5 M-% SO₃ betragen [27].

Das Klinkermaterial wird in Zementmühlen je nach dem gewünschten Endprodukt mit Zuschlagstoffen wie Hüttensand, Flugasche, etc. zu Zement gemahlen [10] (siehe Abbildung 10).

Nach dem Mahlvorgang besitzt der Klinkerstaub noch immer eine große Streubreite an Korngrößen. Den größten Volumenanteil bilden wenige große Partikel mit etwa 100 µm. Obwohl die meisten Zementklinkerkörner kleiner sind als 1 µm, machen sie doch nur einen kleinen Teil des Volumens aus. Für die hydraulischen Eigenschaften und dem Erreichen eines möglichst großen Hydratationsgrades ist jedoch die Feinheit und Kornverteilung der Partikel ausschlaggebend. [33]

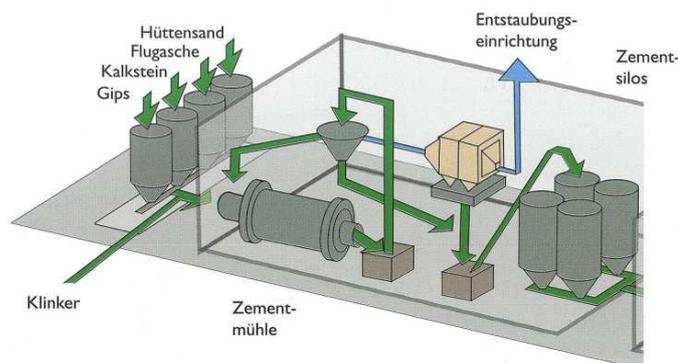


Abbildung 10: Mahlung von Zement [28]

Der fertige Zement wird in Säcke oder Silos gefüllt und gelagert oder sofort zum Ort der Weiterverarbeitung transportiert [10] (siehe Abbildung 11).

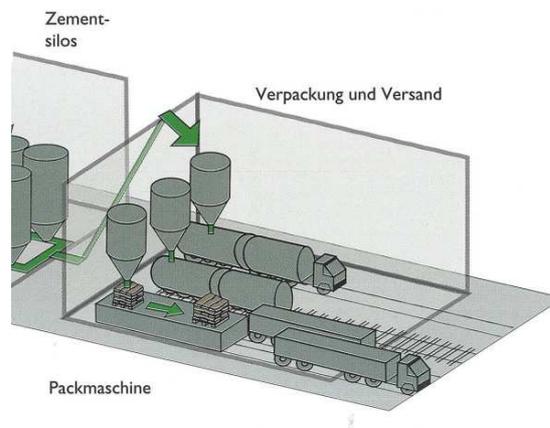


Abbildung 11: Lagerung und Vertrieb [28]

2.2.2.2 Zusammensetzung und Eigenschaften

Die bei der Herstellung des Portlandzementklinkers entstehenden reaktionsfähigen Verbindungen werden, wie zuvor bereits erwähnt, als Klinkerphasen bezeichnet.

Der schwedische Geologe und Professor Alfred Elis Törnebohm bewies 1897 in seiner Schrift "Die Petrographie des Portlandzements", dass der Portlandzementklinker keine einheitliche Verbindung, sondern eine Kombination aus verschiedenen Mineralien ist. Er benannte vier bis dahin nicht bekannte Mineralien im Zement mit Alit, Belit, Celit und Felit. [34]

Diese Mineralien sind Hauptbestandteile des Portlandzementklinkers und die Menge variiert je nach Zusammensetzung. Alit steht für die bedeutendste Verbindung im Zementklinker – das Tricalciumsilicat, Belit für Dicalciumsilicat, Celit für Calciumaluminatferrit und Felit für Calciumaluminat [35], [34].

Neben den zuvor erwähnten Hauptbestandteilen können noch weitere Bestandteile im Zementklinker enthalten sein. Die wichtigsten davon sind [33]:

- freies Magnesiumoxid, auch Periklas genannt, welches nicht in den Phasen gebunden wurde
- freier Kalk, der bei der Bildung von Alit oder Belit nicht umgesetzt wurde
- Quarz, der den hohen Brenntemperaturen stand hielt

- Sulfate, die beim Brennvorgang verdampft sind, sich aber während der Abkühlung aus der Gasphase wieder an der Oberfläche der Klinkerpartikel niedergeschlagen haben.

Tabelle 8 gibt einen Überblick über die Klinkerbestandteile und deren Eigenschaften:

Tabelle 8: Phasen des Portlandzementklinkers und ihre Eigenschaften [27], [30]

Klinkerphase	Chemische Formel	Kurzbezeichnung	Zementtechnische Eigenschaften	(Mittlerer) Gehalt [M.-%]
Tricalciumsilicat	$3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	schnelle Erhärtung, hohe Hydratationswärme (500 J/g)	45-80 (63)
Dicalciumsilicat	$2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	langsame stetige Erhärtung, niedrige Hydratationswärme (250 J/g)	0 - 32 (16)
Tricalciumaluminat	$3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	in größerer Menge schnelles Erstarren, schnelle Anfangserhärtung, anfällig gegen Sulfatwasser, erhöht das Schwinden (1340 J/g - bei Anwesenheit von CaSO_4 , sonst 870J/g)	7 - 15 (11)
Calciumaluminatferrit	$2 \text{ CaO} (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)$ bzw. $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ bzw. C_4AF	langsame Erhärtung, widerstandsfähig gegen Sulfatwasser (420 J/g)	4 - 14 (8)
Freier Kalk	CaO	C	verursacht in größerer Menge Kalktreiben (1150 J/g)	1
Freies Magnesia	MgO	M	verursacht in größerer Menge Magnesiatreiben (840 J/g)	1,5

Der schottische Professor Harry F.W. Taylor entwickelte ein neues Berechnungsverfahren, das eine Korrektur der Phasenanteile bezogen auf Fremdanteile möglich machte. Im technischen Zementklinker liegen die Klinkerphasen nämlich nicht ganz rein vor, sondern beinhalten Fremdoxide. [36]

Dieser neue Wissensstand ermöglicht eine genauere Berechnung der prozentuellen Anteile der Klinkerphasen und dadurch eine exaktere Beschreibung der hydraulischen Eigenschaften des Portlandzements.

Die Tabelle 9 gibt einen Vergleich der Bestandteile der Klinkerphasen mit und ohne den von Taylor berechneten Fremdanteilen:

Tabelle 9: Chemische Zusammensetzung von Klinkerphasen unter Berücksichtigung von Fremdoxiden [36]

[M-%]	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Alit (techn. C ₃ S)	0,1	1,1	1,0	25,2	0,1	0,1	0,1	71,6	0	0	0,7
reines C₃S	0	0	0	26,3	0	0	0	73,7	0	0	0
Belit (techn. C ₂ S)	0,1	0,5	2,1	31,5	0,1	0,2	0,9	63,5	0,2	0	0,9
reines C₂S	0	0	0	34,9	0	0	0	65,1	0	0	0
Aluminat (techn. C ₃ A)	1,0	1,4	31,3	3,7	0	0	0,7	56,6	0,2	0	5,1
reines C₃A	0	0	37,7	0	0	0	0	62,3	0	0	0
Aluminat-Ferrit (techn. C ₄ AF)	0,1	3,0	21,9	3,6	0	0	0,2	47,5	1,6	0,7	21,4
reines C₄AF	0	0	21,0	0	0	0	0	46,2	0	0	32,9

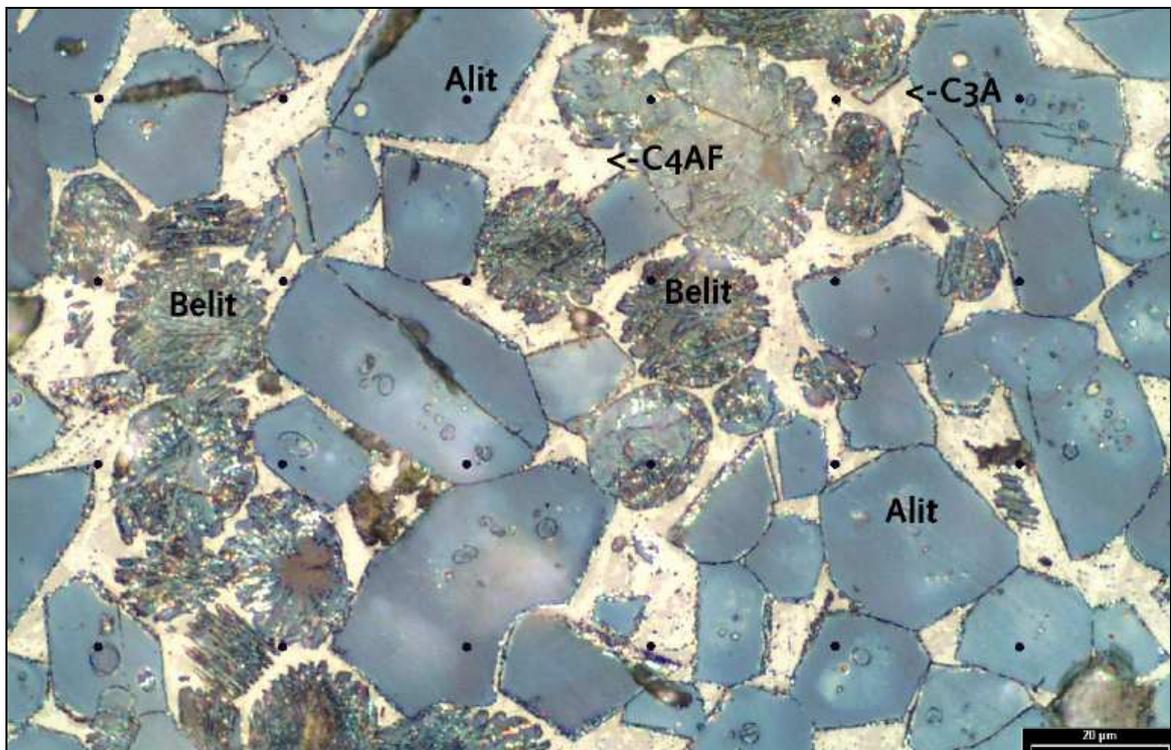


Abbildung 12: Anschliff eines Zementklinkers [33]

In der Abbildung 12 sind im Anschliff eines Zementklinkers dessen Hauptbestandteile zu sehen. Durch den Mahlvorgang bei der Klinkerherstellung wird die Oberfläche gestört und es kommt durch Mikrorisse zur mechanischen Aktivierung. Die Reaktionsfähigkeit mit Wasser wird dadurch begünstigt. Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop am Institut für Baustoffkunde an der Universität Weimar zeigen, dass, wie in der Abbildung 13 ersichtlich, die durch die Mahlung herbeigeführten Bruchflächen der Körner nicht entlang der Phasengrenzen verlaufen, sondern die gebrochenen Partikel oft ein Konglomerat aus verschiedenen Klinkerphasen darstellen. [33]

Diese „Vermischung“ der Klinkerphasen verhindert kontrollierte aufeinanderfolgende Reaktionen der Phasen und macht die Hydratation des Klinkers höchst komplex.

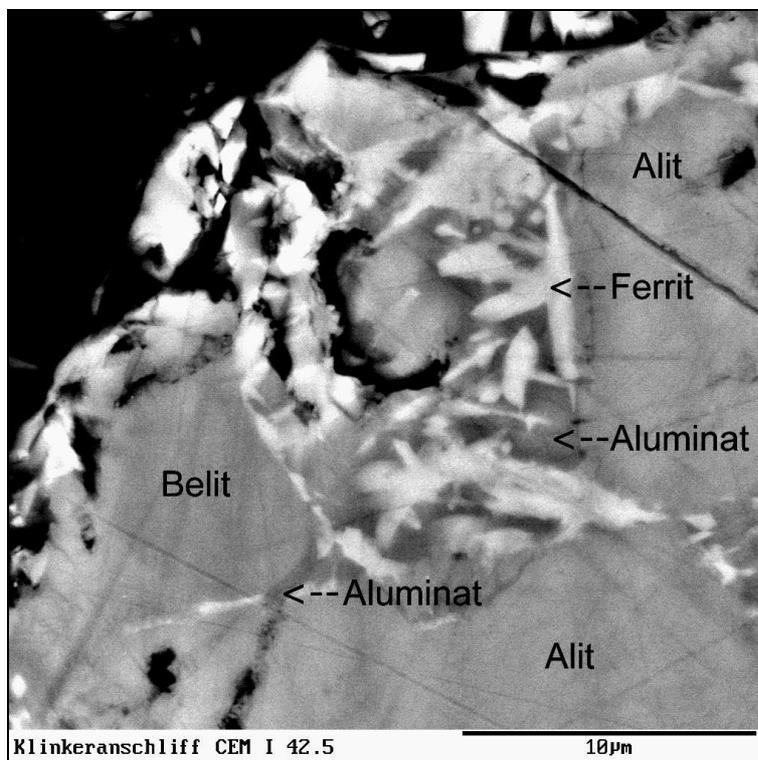


Abbildung 13: Klinkerpartikel als Konglomerat verschiedener Klinkerphasen [33]

Die einzelnen Klinkerphasen leisten einen verschieden hohen Beitrag zur Festigkeitsentwicklung des Zements. In der Abbildung 14, die in der Literatur häufig zu finden ist, sind die Anteile zur Entwicklung der Druckfestigkeit von Portlandzement dargestellt. Die Darstellung bezieht sich jedoch auf die reinen Klinkerphasen. Da sich im handelsüblichen Zement die technischen Klinkerphasen mit den oben angeführten Fremdoxiden befinden, verteilt sich die Festigkeitsentwicklung anders als in der Abbildung 14 angegeben. Vor allem in der Frühphase trägt das technische C_3A relativ stark zur Festigkeitsentwicklung bei. Das Kapitel 2.2.2.3 beschäftigt sich eingehend mit

den ablaufenden hydraulischen Prozessen und deren Auswirkung auf die zement-technischen Eigenschaften.

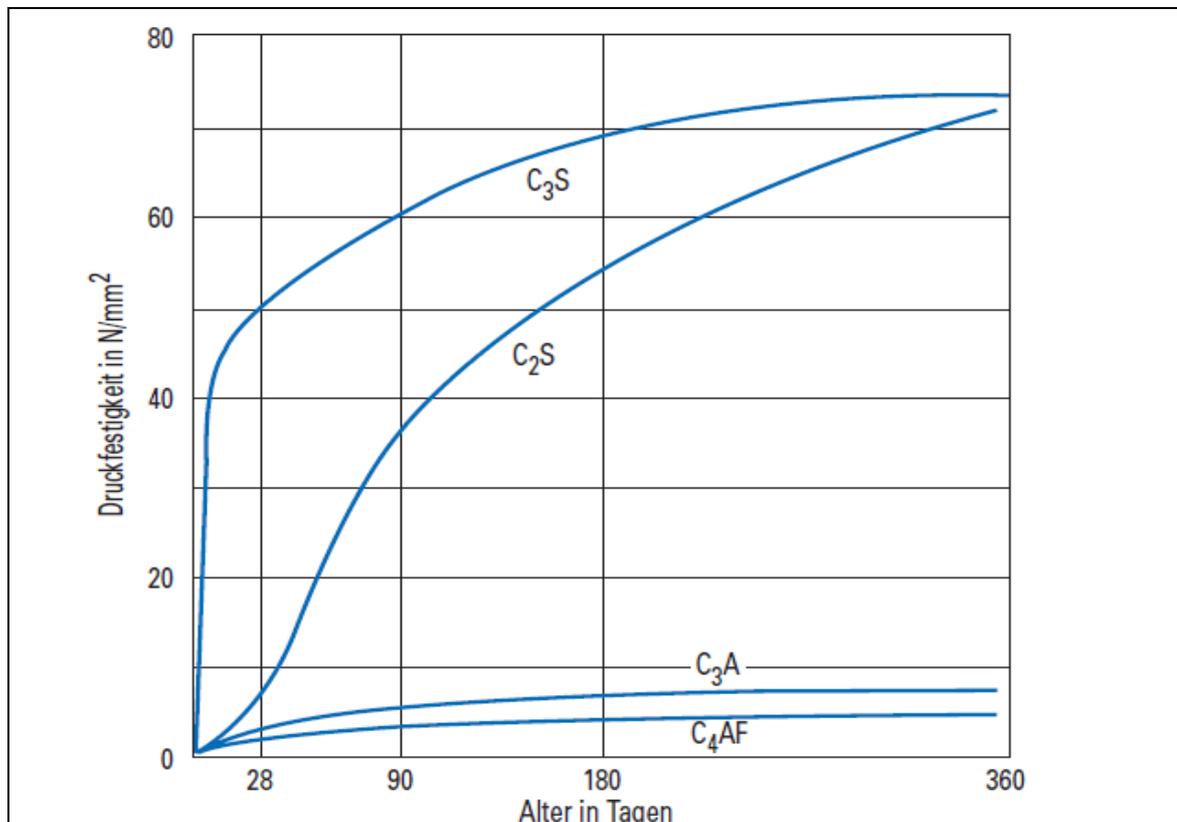


Abbildung 14: Anteile der Klinkerphasen zur Entwicklung der Druckfestigkeit [37]

Um die bei der Hydratation des Zementes ablaufenden, hochkomplizierten Reaktionsprozesse besser verstehen zu können, werden im Folgenden die Eigenschaften und der Aufbau der technischen Zementklinkerphasen näher beschrieben:

Tricalciumsilicat C₃S

Die für die Frühfestigkeitsentwicklung wichtigste Klinkerphase ist das Tricalciumsilicat C₃S. Es bewirkt eine schnelle Erhärtung der Zementmatrix und erzeugt dabei eine hohe Hydratationswärme. In der Verbindung des Tricalciumsilicats befinden sich Ca²⁺-, SiO₄⁴⁻- und O²⁻-Ionen. Wie aus der Tabelle 9 ersichtlich, liegt das C₃S nicht in reiner Form vor, da dessen Kristallgitter Fremd-Ionen einbauen kann. Calcium kann durch Magnesium und Silicium durch Aluminium ersetzt werden. Auch Eisenoxide und kleine Mengen anderer Oxide (siehe Tabelle 9) können in das Gitter mit eingebaut werden. [30]

Dicalciumsilicat C_2S

Das Dicalciumsilicat ist für eine langsame Festigkeitssteigerung, mit gleichzeitiger hoher Endfestigkeit verantwortlich. Die Wärmeabgabe ist dabei nur etwa halb so hoch wie beim calciumreicheren C_3S (siehe Tabelle 8). [30]

Im Kristallgerüst des C_2S können Fremdoxide wie Aluminium-, Eisen-, Kalium- und Natriumoxid eingebaut werden. Je nach Umwandlung der Verbindung während der Kühlungsphase in der Zementklinkerherstellung liegen im Endprodukt verschiedene Modifikationen vor. Im Temperaturbereich zwischen 20 °C bis 1500 °C bestehen stabile (α , α' und γ) und metastabile (β) Verbindungen im Kristall. Von praktischer Bedeutung ist vor allem der Übergang von der metastabilen β - zur stabilen γ -Verbindung. Durch einen Dichteunterschied und einer damit verbundenen Volumenänderung kommt es zum „Zerrieseln des Klinkers“. Diese γ -Verbindung besitzt jedoch sehr geringe hydraulische Aktivität. Das Ziel ist es also durch Zugabe von anderen Materialien die metastabile β -Verbindung zu stabilisieren. Diese Stabilisierung kann durch Zugabe kleiner Mengen von Alkalimetaloxiden oder-phosphaten erzielt werden. In der Praxis befinden sich in den zur Zementherstellung verwendeten Tonen immer Alkalien, die die Bildung von γ - C_2S verhindern bzw. die Stabilisierung der β -Verbindung herbeiführen. [30], [38]

Tricalciumaluminat C_3A

Das technische Tricalciumaluminat hat ebenfalls großen Einfluss auf die Festigkeitsentwicklung. Mit erhöhtem C_3A -Gehalt erhöhen sich auch die Frühfestigkeit und der Wasseranspruch, die Festigkeitsentwicklung im späteren Stadium nimmt jedoch dadurch ab. Mit der steigenden Frühfestigkeit ist auch eine sehr hohe Hydratationswärme verbunden. Zusätzlich wird das Schwindverhalten des Zementsteins deutlich erhöht. Für die praktische Anwendung in Kontakt mit sulfathaltigen Wässern ist zu erwähnen, dass der C_3A -Gehalt von erhöht sulfatbeständigem Zement nach ÖNORM B 3327-1 [39] mit 0-3 % nach oben hin zu begrenzen ist, um eine erhöhte Ettringitbildung und damit verbundene Treibreaktionen zu vermeiden. Schon die im Zement enthaltenen Abbinderregler verursachen nämlich die Bildung von Ettringit und steigern die Hydratationswärmeentwicklung deutlich. Die C_3A -Phase liegt wie die anderen Klinkerphasen nicht in reiner Form vor, sondern sie kann vor allem Eisen-, Magnesium-, Silicium-, Natrium- oder Kaliumoxide im Kristallgitter einbauen. Der Kristall wird hierbei durch einen Ring aus $[AlO_4]$ -Tetraedern gebildet. Die Tetraeder werden durch Calciumionen zusammengehalten. Durch eine in diesem Kristall vorliegende Verzerrung bauen sich Spannungen auf. Diese Spannungen und große Hohlräume im Kristall sind für die Reaktionsfreudigkeit der C_3A -Phase verantwortlich. [30]

Calciumaluminatferrit $C_2(A,F)$

Das Calciumaluminatferrit besteht aus Mischkristallen der C_2F - und C_2A -Verbindung. Diese Kombination aus Kristallen wird durch die Formel $C_2(A,F)$ ausgedrückt. Im Zementklinker liegt häufig die Verbindung C_4AF vor. Das vorliegende Tetracalciumaluminatferrit reagiert langsam aber kontinuierlich mit Wasser, erreicht jedoch nur eine geringe Festigkeit. Die Wärmeentwicklung ist nahezu so hoch wie bei Tricalciumsilicat. Die Eisenverbindungen C_2F besitzen eine bräunliche Farbe. Gemeinsam mit den im Kristall eingelagerten Magnesiumionen verleihen sie dem Portlandzement seine charakteristische grau bis graugrüne Farbe. Im Gegensatz zur C_3A -Phase reagiert die $C_2(A,F)$ -Verbindung kaum mit sulfathaltigen Wässern. [30]

Weitere Klinkerphasen

Das im Klinker in nicht gebundener Form vorhandene CaO wird als Freikalk bezeichnet. Es kann unter anderem durch einen nicht vollständig abgeschlossenen Brennvorgang im Klinkermehl verbleiben. Bei zu großer Menge an freiem Kalk kann es zu Treibererscheinungen, dem so genannten Kalktreiben kommen. Neben dem Freikalk kann außerdem freies Magnesium (MgO ; Periklas) vorliegen, das durch die Zementklinkerphasen nicht in deren Kristallgitter eingebaut wurde. Die Phasen können maximal 2,5 % MgO aufnehmen. Zum so genannten Magnesiumtreiben kann es kommen, wenn der Gesamtgehalt an Magnesiumoxid im Zementklinker über 5 % steigt. Weitere Verbindungen im Klinker sind Alkalien und geringe Mengen an Schwermetallverbindungen. Bei den vorhandenen Alkalien handelt es sich meist um Natrium- oder Kaliumsulfate. [32]

Summa summarum hat die Zusammensetzung der Klinkerphasen großen Einfluss auf die zementtechnischen Eigenschaften des Klinkers. Je nach dem Verhältnis der Klinkerphasen zueinander variieren die Eigenschaften des Zementklinkers unter anderem in der Festigkeitsbildung, der Hydratationswärmeentwicklung und der Resistenz gegenüber aggressiven Medien.

2.2.2.3 Erhärtung (Hydratation)

Portlandzement hat auf Grund seiner Zusammensetzung die Fähigkeit gemeinsam mit Wasser zu reagieren und neue, schwerlösliche Verbindungen zu erzeugen [27].

Wasser (siehe Abbildung 15) besitzt zufolge der Polarität der Sauerstoff-Wasserstoff-Atome besonders gute Lösungsmiteigenschaften. Die Moleküle lagern sich zuerst am Rand eines Ionenkristalls an und lösen durch die Umhüllung der Anionen und Kationen

die Teilchen aus dem Gitter heraus. Die auftretenden Ion-Dipol-Kräfte sind stark genug, um Ionen aus dem Verband zu lösen. [30]

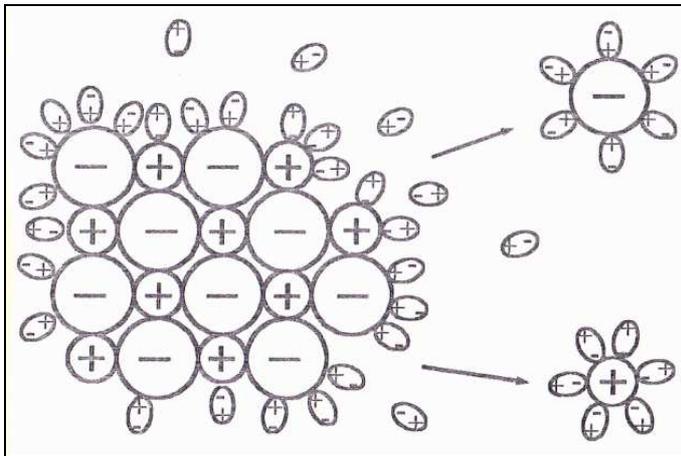


Abbildung 15: Auflösung eines Ionenkristalls durch Wasser [30]

Die Anlagerung der Wassermoleküle rund um die Ionen wird in der Chemie als Hydratation bezeichnet. Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen Ionen und Wassermolekülen ist die Hydratationsenthalpie. Diese freiwerdende Energie äußert sich in einem stark exothermen Hydratationsvorgang. Beim Verdunsten des Wassers bildet sich wieder ein Kristallkomplex aus. Bestimmte Salze sind in der Lage, Wasser in ihr Kristallgerüst mit einzubauen. Man spricht dabei von Kristallwasser (Wasser das bei $>105\text{ °C}$ verdampft). Die Salze die Kristallwasser enthalten, werden auch als Hydrate bezeichnet. [30]

Der Begriff der Hydratation von Portlandzement beinhaltet nicht nur Lösungsvorgänge, sondern umfasst alle Reaktionen zwischen Zement und Wasser. Diese reichen von Hydratations- und Protolysereaktionen über Lösungsvorgänge, bis hin zu komplizierten Festkörperreaktionen, die grundlegend für die Eigenschaften des Zements sind und in diesem Kapitel näher beschrieben werden [32]. Das in der Zementmatrix eingebundene Wasser wird in chemisch und physikalisch gebundenes Wasser unterteilt. Als chemisch gebundenes Wasser wird das im Kristallgitter verankerte Kristallwasser verstanden, das bis zu einer Erwärmung von 105 °C vollständig in den so genannten Klinkerphasen verbleibt. Im Gegensatz dazu ist das physikalisch gebundene Wasser, welches durch Wasserstoffbrückenbindung und Dipol-Dipol-Kräfte im Zementleim gebunden ist, bei 105 °C bereits vollständig verdampft. [30]

Die Mischung aus Zementklinkermehl und Wasser führt bei der Hydratation zu komplizierten chemischen Reaktionen und physikalischen Vorgängen, die stets exotherm ablaufen. Die Reaktionen der Klinkerphasen können in einzelne Prozesse unterteilt werden, von denen jede für sich einen Beitrag zur Wärme- und Festigkeitsentwicklung hat. Diese Prozesse laufen jedoch nicht hintereinander, sondern nebeneinander ab bzw. beeinflussen sich auch gegenseitig. [32]

Neben den chemischen Reaktionen findet eine Benetzung der Klinkerpartikel mit Wasser statt. Durch die Oberflächenenergie der Partikel des Zementklinkers tritt durch die Benetzung eine geringfügige Temperaturerhöhung auf. [33]

Die Hydratation kann in drei Phasen geteilt werden: die ‚Frühphase‘, die im wesentlichen von der Ettringitbildung dominiert wird, danach die ‚Hauptphase‘ der Hydratation, in der eine dichte Matrix aus Calciumsilicathydraten gebildet wird und als Abschluss die ‚finale Phase‘, die bis zur vollständigen Erhärtung und der Einstellung eines chemischen Gleichgewichts zwischen Porenwasser und Feststoffen reicht.

Die Abbildung 16 zeigt Tendenzen der Phasenentwicklungen und Reaktionsprodukte der Portlandzementhydratation. Im Folgenden werden die ablaufenden Prozesse näher beschrieben.

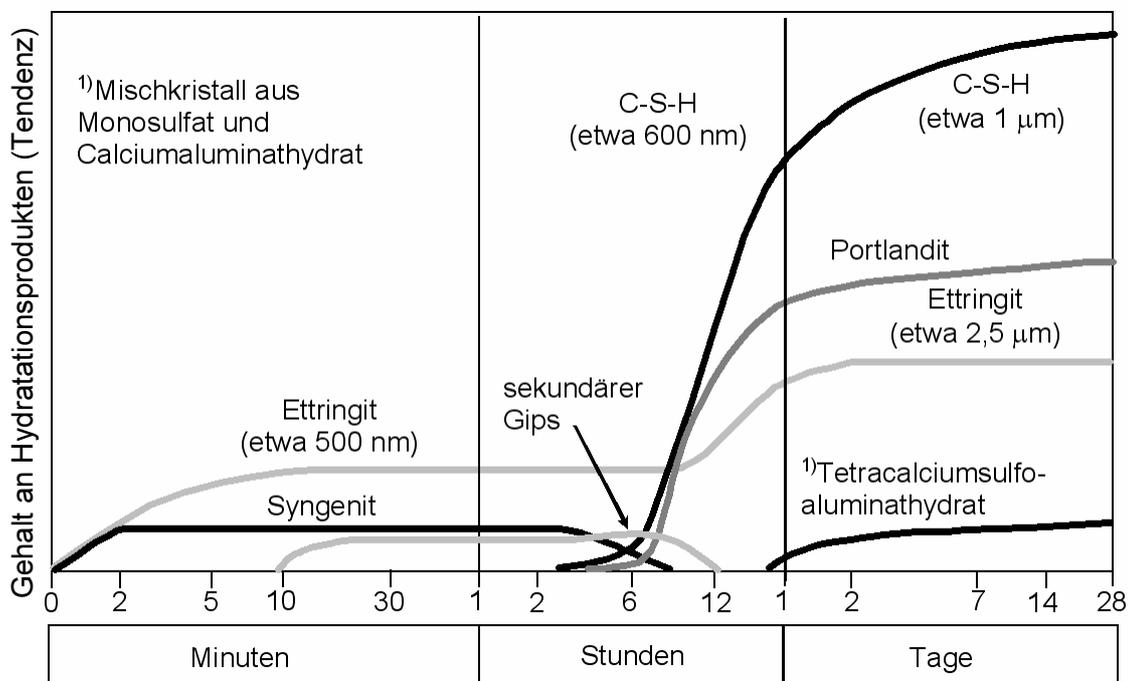


Abbildung 16: Phasen der Portlandzementhydratation [40]

Die Frühphase der Hydratation

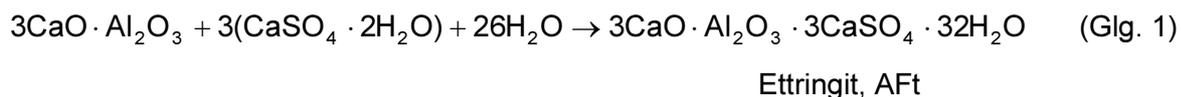
Während des Herstellungsprozesses wurden die Verbindungen in einer metastabilen Form „eingefroren“. Diese Verbindungen besitzen das Bestreben sich in kalkärmere Bindungen umzuwandeln. Durch die Unbeweglichkeit der Moleküle wird dies erst durch die Zugabe von Wasser möglich. [32]

Zu Beginn reagieren verschiedene Alkalisulfate hoher Löslichkeit (Arkanit, Thenardit, Aphthitalit, Calcium-Langbeinit usw.), die sich unmittelbar nach der Klinkerherstellung während des Kühlungsprozess an der Oberfläche der Klinkerpartikel angelagert haben. [33]

Das Kaliumsulfat Arkanit kann eine derart hohe Kaliumionenkonzentration in der Porenlösung hervorrufen, dass sich stellenweise fester Syngenit ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$) bildet, was unter Umständen zum vorübergehenden Ansteifen des Zementleims führen kann. Syngenit bildet dünne lamellenartige Kristalle, die beim Mischvorgang jedoch wieder zerbrechen bzw. nach einiger Zeit wieder verschwinden (siehe Abbildung 16). [41]

Ein wesentlicher Prozess der Frühphase ist, wie bereits angedeutet, die Ettringitbildung. Der Name Ettringit des Tricalciumaluminatrisulfathydrats wurde auf Grund des zuerst bei Ettringen/Eifel gefundenen natürlichen Minerals $Ca_6Al_2[(OH)_4/SO_4]_3 \cdot 26H_2O$ gewählt [32]. Verantwortlich für die Bildung des Ettringits ist die Zementklinkerphase C_3A . C_3A reagiert am schnellsten und intensivsten von allen Klinkerphasen mit Wasser. Ohne Zugabe von Abbindereglern würde der Zementleim unter der Bildung von Calciumaluminathydratkristallen nach wenigen Minuten erstarren. Durch die beigemischten Sulfate wird die Bildung des Calciumaluminat-„Kartenhauses“ verhindert und es kommt zur Entstehung von kleinen Ettringitkristallen an der Aluminatoberfläche. [38]

In der englischen Literatur wird dieser Prozess der Ettringitbildung als AFt-Phase ($\underline{A}l_2O_3$, $\underline{F}e_2O_3$, $\underline{t}ri$) bezeichnet. Die Reaktionsgleichung kann wie folgt angeschrieben werden [32]:



Kurzschreibweise: $C_3A + 3CsH_2 + H_{26} \rightarrow C_3A(Cs)_3H_{32}$

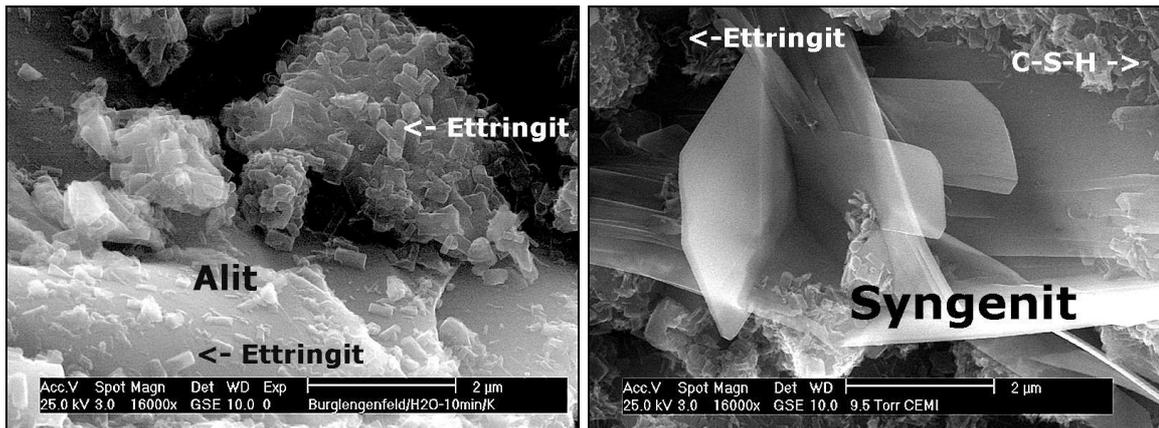


Abbildung 17: Die Bildung von Ettringit und Syngenit [33]

Um ein erhöhtes Ettringitwachstum und damit verbundene Treiberscheinungen zu verhindern, muss die Menge des beigemischten Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) bzw. Anhydrit (CaSO_4) genau auf den Zement abgestimmt sein [38].

Der im Zement enthaltene Freikalk wird mit dem Anmachwasser gelöscht [$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$]. Bei ausreichender Menge an CaO entsteht bereits bei dieser Reaktion das Calciumhydroxid Portlandit. Bei Abwesenheit von Alkalien stellt sich dadurch in der Porenlösung ein pH-Wert von ca. 12,45 ein [33].

Metallionen, wie zum Beispiel Cadmium, Quecksilber, Mangan, Cobalt oder Nickel, die durch das Anmachwasser aus dem Zement gelöst werden, können durch das alkalische Milieu in Form von unlöslichen Hydroxiden wieder ausgefällt werden [42].

Die Hauptphase der Hydratation

Am Beginn der Hauptphase steht die so genannte dormante (schlafende) Phase. An der Oberfläche der Calciumsilicate C_3S und C_2S kommt es zu einer Reaktion, die über mehrere Stunden hinweg andauert. In dieser Zeit ist nur eine geringe hydraulische Aktivität des Alit und Belit zu verzeichnen. Die Reaktionen der Hydratation stehen für mehrere Stunden still. Der Grund dafür liegt darin, dass a) die schnell reagierende Aluminatphase C_3A durch in der Frühphase gebildeten Ettringit umhüllt ist, sodass kein Wasser mehr zum C_3A gelangt und daher zunächst keine weiteren Reaktionen stattfinden können und b) die Reaktionen der Silicatphasen noch nicht begonnen haben. [33]

Am Ende dieser anfänglichen Ruhephase, die als Beginn der Zementerstarrung gilt, gehen Ca^+ - und OH^- -Ionen in Lösung bis die Sättigungskonzentration überschritten wird und es zu den Kristallbildungen der Hauptphase kommt. Nach etwa zwei bis drei

Stunden beginnt der Alit zu reagieren. Von der Oberfläche des C_3S aus bildet sich eine dichte Hülle aus Nadeln (siehe Abbildung 18). [32]

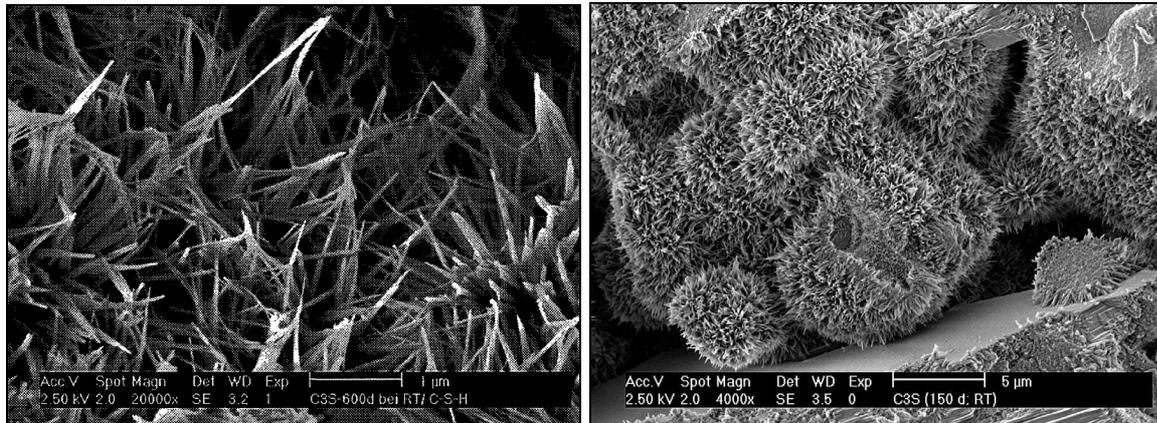
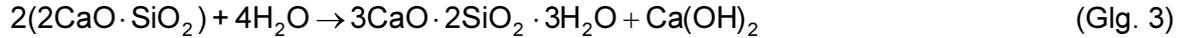
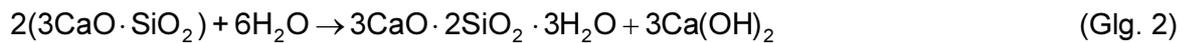
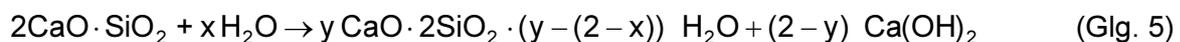
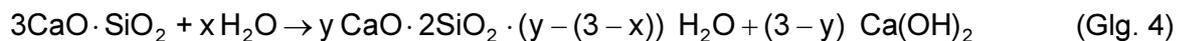


Abbildung 18: Bildung von C-S-H-Nadeln an der Klinkeroberfläche [33]

Dabei handelt es sich um Calciumsilicathydrate, die Hydratationsprodukte des Alits und Belits, für deren Entstehung nachstehende Reaktionen angegeben sind [26]:



Die tatsächliche Zusammensetzung des Calciumsilicathydrats ist aber nicht einheitlich, sondern variiert [33]. Allgemein kann die Hydratation von C_3S (Glg. 4) bzw. C_2S (Glg. 5) folgendermaßen formuliert werden [26]:



Einige mögliche C-S-H-Verbindungen sind [32]:

Tobermorit $C_5S_6H_9$

Hillebrandit C_2SH

Gyrolit $C_2S_3H_2$

Afwillit $C_3S_2H_3$

Foshagit C_4S_3H

Xonolith C_6S_6H

Jennit $C_9S_6H_{11}$

Wie ersichtlich, variiert das CaO/SiO₂-Verhältnis der angegebenen Verbindungen sehr stark. Deshalb hat es sich eingebürgert, keine stöchiometrischen Formeln anzuschreiben, sondern die Hydratationsprodukte von C₃S und C₂S als C-S-H-Phase zu bezeichnen.

Die C-S-H-Phasen, die rund um die Zementklinkerkörner wachsen, füllen den Porenraum immer weiter aus und verwachsen langsam miteinander zu einer vernetzten Matrix. Je kleiner der Porenraum ist, umso dichter und stabiler kann sich diese Vernetzung ausbilden. Eine Steigerung der Druckfestigkeit kann neben der dichten C-S-H-Matrix auch mit einer zusätzlichen mechanischen Verzahnung der Zementkörner erklärt werden. Die Größe des verbleibenden Porenraumes hängt von der Höhe des W/B-Wertes ab. Neben der Bildung von C-S-H-Kristallen rund um die Alit-Partikel, kann gleichzeitig die C-S-H-Bildung auch auf der Oberfläche von anderen Partikeln erfolgen. [33]

Durch das immer dichter werdende C-S-H-Gefüge kommt es in weiterer Folge zu einem Absinken der Hydratationsgeschwindigkeit, weil Wasser immer schwerer durch die C-S-H-Schicht zum noch trockenen Rest des Klinkers gelangt. Kleine Klinkerpartikel können vollständig hydratisieren, während große einen unreaktierten Kern behalten. Dieser Kern beinhaltet verschiedene Komponenten. Einerseits besteht er zum Großteil aus den langsamer reagierenden Verbindungen Belit und Ferrit. Andererseits beinhaltet der Kern jedoch auch Fremdionen, die bei der Hydratation des Alits frei werden. Eines dieser frei werdenden Elemente ist Aluminium. Gemeinsam mit dem Aluminium aus der C₃A- und der C₄AF-Phase wird das Aluminium aus der C₃S-Phase vorzugsweise im Ettringit gebunden. Der zugemahlene Gips wird innerhalb eines Tages verbraucht. Überzähliges Aluminium wird in so genannten AFm-Phasen gebunden. [33]

AFm steht für Al₂O₃-Fe₂O₃-mono [36].

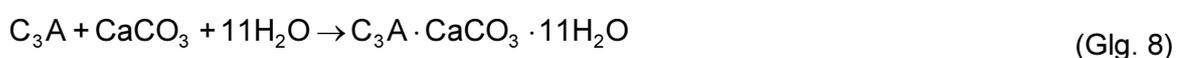
Das Aluminium kann unter anderem folgende AFm-Phasen bilden [33]:



Calciumaluminathydrat, AFm



Monosulfat, AFm



Monokarbonat, AFm

Welche Reaktion das Aluminium eingeht, hängt von verschiedenen Faktoren ab. Calciumaluminathydrat (Glg. 6) wird eher bei niedrigen Temperaturen (z.B. Raumtemperatur) gebildet, wohingegen Monosulfat (Glg. 7) eher bei höheren Temperaturen ($\geq 50-70\text{ }^{\circ}\text{C}$) entsteht [33], [32]. Weitere Faktoren sind die vorhandene Wassermenge und allenfalls das Vorhandensein von Kalksteinmehl. Kalksteinmehl schafft die Voraussetzung für die Bildung von Monokarbonat (Glg. 8).

Falls das überschüssige C_3A zu Monosulfat reagiert, kommt es zur langsamen Reduktion des bisher entstandenen Ettringits (Glg. 7). Monosulfat ist jedoch bei Raumtemperatur instabil, was zu einer Gefügeschädigung führen kann. (Glg. 9) [33]

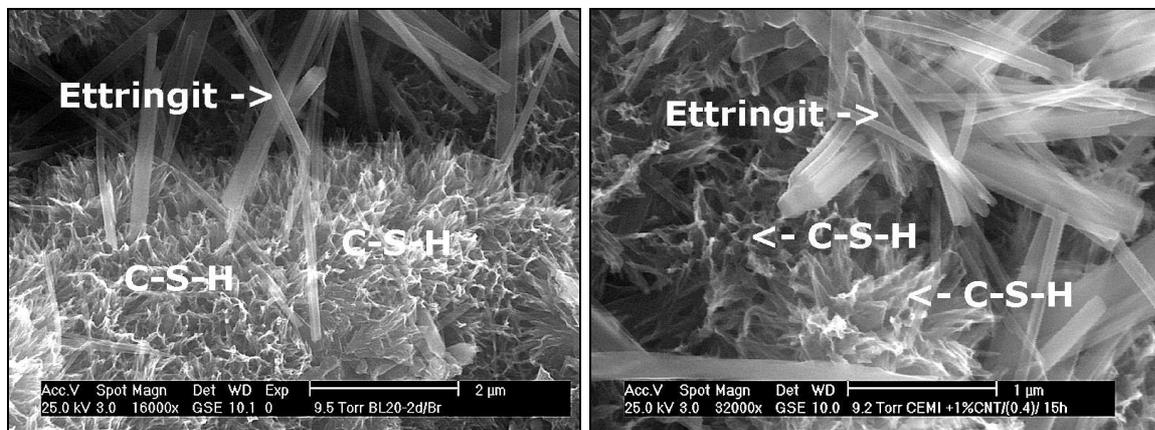
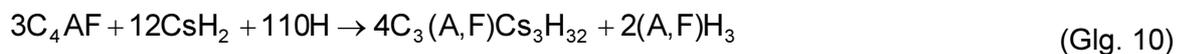


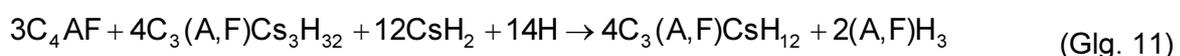
Abbildung 19: Ettringitbildung zwischen den C-S-H-Kristallen [33]

Neben der Hydratation der Klinkerphase C_3A reagiert auch die Aluminatferritphase mit Wasser. Die Reaktionsvorgänge sind ähnlich denen der Aluminatphase C_3A , doch können sie noch am wenigsten genau beschrieben werden. Der Abbindeeregler im Zement reagiert nach Harry F.W. Taylor mit dem etwas langsamer als C_3A reagierenden Aluminatferrit zur AFt-Phase Eisenettringit. (Glg. 10) [32]



Eisenettringit, AFt

Dieser Eisenettringit, der in der Literatur auch als sekundärer Gips bezeichnet wird, kann sich je nach Rahmenbedingung analog zur Aluminatphase umwandeln. In Glg. 11 ist als Beispiel die Bildung von Aluminiumferrit-Monosulfat angeführt. [32]

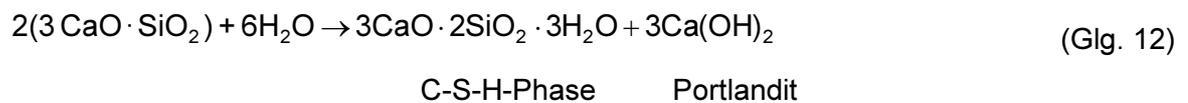


Aluminiumferrit-Monosulfat, AFt

Untersuchungen an der Universität Weimar zeigten im Gegensatz zum Modell von Taylor, dass sich zunächst nur eisenfreier Ettringit bildet und in weiterer Folge Monosulfat [32] (siehe Abbildung 16).

Bei der Reaktion der silicatreichen Verbindungen Alit und Belit mit Wasser kann nicht das gesamte Calciumoxid in den C-S-H-Phasen verbleiben. Überschüssiges Calcium wird als Portlandit $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ abgeschieden. [33]

Die chemische Zusammensetzung hängt vom Wasser-Bindemittel-Wert ab. Bei einem W/B-Wert von 0,45 entstehen beispielsweise nach (Glg. 12) $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ und $3\text{Ca}(\text{OH})_2$ [32].



Durch das relativ schwer lösliche Calciumhydroxid Portlandit liegt der pH-Wert der Porenlösung im hochalkalischen Bereich, wodurch der Korrosionsschutz für Bewehrung im Beton sichergestellt wird [27].

Die hexagonalen Platten des Portlandits bilden oft große Agglomerate zwischen den Zementklinkerpartikeln [33].

Die finale Hydratationsphase

Die ‚finale Phase‘ beginnt etwa nach ein bis zwei Tagen. Obwohl die Reaktionen in dieser Phase sehr langsam vor sich gehen, sind sie für die Endfestigkeit von enormer Bedeutung. Das Gefüge erfährt in dieser Phase eine starke Verdichtung. Um die Reaktionen in der finalen Phase zu ermöglichen, muss noch ausreichend Wasser zur Verfügung stehen. Wird dem Prozess vorzeitig Wasser entzogen (Austrocknen), kann es zur Ausbildung einer porösen Mikrostruktur kommen. Ein poröses Gefüge ist hinsichtlich der Dauerhaftigkeit (Karbonatisierung, Frost,...) problematisch. [33]

Das Endprodukt der Klinkerphasen sind wasserhaltige, praktisch unlösliche Verbindungen, die Hydratphasen genannt werden [32].

Üblicherweise sind folgende Hydratphasen im Portlandzement vorhanden: C-S-H, Portlandit, Ettringit und AFm [33].

2.2.3 Portlandhüttenzemente und Hochofenzemente

Der Hütten sand, eine Kalk-Tonerde-Silicatschlacke, besitzt latent hydraulische Eigenschaften, die vom Kalkgehalt abhängig sind. Da der Kalkgehalt bei mindestens 40 % liegen muss, sind nur basische Schlacken als Zuschlagstoffe einsetzbar, von deren basischen Bestandteilen (CaO, MgO, Alkalien) der CaO-Gehalt überwiegt. Hütten sandhaltige Zemente erhärten wegen den latent hydraulischen Eigenschaften des Hütten sands anders als Portlandzement. Der Hütten sand reagiert nur unter Anwesenheit eines Anregers. Anreger sind unter anderem Gips, aber auch das bei der Hydratation von Portlandzement entstandene Ca(OH)_2 . [32]

Die sulfatische Anregung wird im Kapitel 3.1.1 näher beschrieben.

Bei der Hydratation des Hütten sands werden die glasig-amorphen Körner der hochalkalischen Porenlösung von der Oberfläche beginnend gelöst. Die Gleichungen 14 und 15 geben zwei mögliche Reaktionen der Calciumalumosilicate bzw. der Calciumsilicate an. Diese Reaktionen führen zur Entwicklung der festigkeitsbildenden Hydratphasen. [26]



Bei der Hydratation des Zementklinkers gebildetes Ca(OH)_2 wird während der Bildung von C-S-H-Phasen vom Hütten sand zum Teil wieder verbraucht. [26]

Die Eigenschaften des Portlandhüttenzements bzw. des Hochofenzements werden neben der Chemie des Hütten sands von dessen Gehalt beeinflusst. Je höher der Schlackengehalt ist, desto geringer ist die entstehende Hydratationswärme und desto langsamer findet auch die Hydratation statt. Besonders bei tiefen Temperaturen sind diese Eigenschaften sehr ausgeprägt. [25]

Charakteristisch für schlackenreiche Zemente ist auch die im Gegensatz zum Portlandzement stärkere Nacherhärtung. Der C_3A -Gehalt, der für die Anfangserhärtung maßgebend ist, ist infolge des geringeren Klinkeranteils relativ niedrig. [25]

Der zugegebene Hütten sand enthält praktisch kein C_3A [27]. Durch den geringeren Anteil an CaO und Tricalciumaluminat besitzen die hütten sandhaltigen Zemente eine größere

Widerstandsfähigkeit gegen betonaggressive schwachsaure und sulfathaltige Wässer [25]. Laut der ÖNORM B3327-2 [43] gelten Hochofenzemente mit Hüttensandanteilen von mehr als 66 % als erhöht sulfatbeständig (HS).

Um eine mit dem Portlandzement vergleichbare Endfestigkeit zu erlangen, kann der Unterschied in der Festigkeitsentwicklung durch eine höhere Aufmahlung kompensiert werden. Die nötige Feinheitendifferenz liegt für den Portlandhüttenzement CEM II/A-S bei einer um 200 bis 500 cm²/g höheren spezifischen Oberfläche (Blaine-Wert). [14]

2.2.4 Portlandpuzzolanzemente

Portlandpuzzolanzemente beinhalten zusätzlich zum Portlandzementklinker 6 bis 35 M-% natürliche Puzzolane und Calciumsulfat als Erstarrungsregler [15]. Die feingemahlene Puzzolane reagieren mit dem vom Zementklinker stammenden Calciumhydroxid [25]. Dabei entstehen aus dem reaktionsfähigen SiO₂ des Puzzolans Calciumsilicathydrate [32]. Wenn es sich um ein aluminathaliges Puzzolan handelt, entstehen Calciumaluminat, die auch einen Beitrag zur Festigkeit leisten. Die mit deren Bildung verbundene Volumenvergrößerung führt zum Auffüllen der Poren des Zementsteins und damit zu einer höheren Dichtigkeit (geringere Porosität) des Zementsteins [25].

Durch eine hohe Mahlfeinheit der Puzzolane lassen sich Portlandpuzzolanzemente leichter verdichten und auch die Entmischung ist geringer als bei Portlandzementen, allerdings steigt der Wasseranspruch zum Erreichen vergleichbarer Frischbetonkonsistenz. Die Anfangsfestigkeiten sind wie bei hüttensandhaltigen Zementen eher gering. Damit verbunden ist die Hydratationswärme geringer. Eine weitere Eigenschaft ist der erhöhte Widerstand gegen aggressive Wässer, der unter anderem durch die teilweise Bindung des auslaugbaren Ca(OH)₂ gegeben ist. [25]

2.2.5 Portlandflugaschezemente

Portlandflugaschezement kann wie in Kapitel 2.2.1.1 bereits beschrieben kiesel-säurereiche oder kalkreiche Flugasche enthalten. Die Flugasche entsteht bei der Verbrennung von Kohlestaub in Kraftwerken und wird durch mechanische Filterung oder mittels Elektrofiltern aus den Rauchgasen extrahiert. Je nach Flugaschegehalt weist Portlandflugaschezement eine langsamere Erhärtung, geringere Frühfestigkeiten mit geringer Hydratationswärmeentwicklung, eine gute Verarbeitbarkeit und verlängerte Verarbeitbarkeitszeit auf. Die Nacherhärtung hängt stark von der Nachbehandlung ab. [25]

2.2.6 Portlandkalksteinzemente

Dem Portlandzement werden zur Herstellung von Portlandkalksteinzement 6 bis 35 % Kalkstein zugemahlen. In Verbindung mit dem Portlandzementklinker verleiht der Kalkstein dem Zement eine schnelle Erhärtung, hohe Frühfestigkeiten und eine gute Verarbeitbarkeit. Die Verarbeitbarkeitszeiten und die Nachbehandlung sind sehr ähnlich denen des Portlandzements. Ein weiteres Charakteristikum ist die fast gänzlich ausbleibende Nacherhärtung. [25]

Bei der Hydratation bilden sich die C-S-H-Kristalle nicht nur auf der Oberfläche der Calciumsilicate, sondern es wächst auch ein C-S-H-Saum auf den Kalksteinpartikeln auf. Durch die zusätzliche Oberfläche bildet sich dieser Hydratationssaum im Zementgefüge nicht so dicht aus und es kann zu einer stärkeren Umsetzung des C_3S in C-S-H-Phasen und Portlandit kommen. Durch diese erhöhte C-S-H-Bildung entsteht ein sehr dichtes Gefüge. Die dabei freiwerdende Hydratationswärme ist in Abbildung 20 dargestellt. [33]

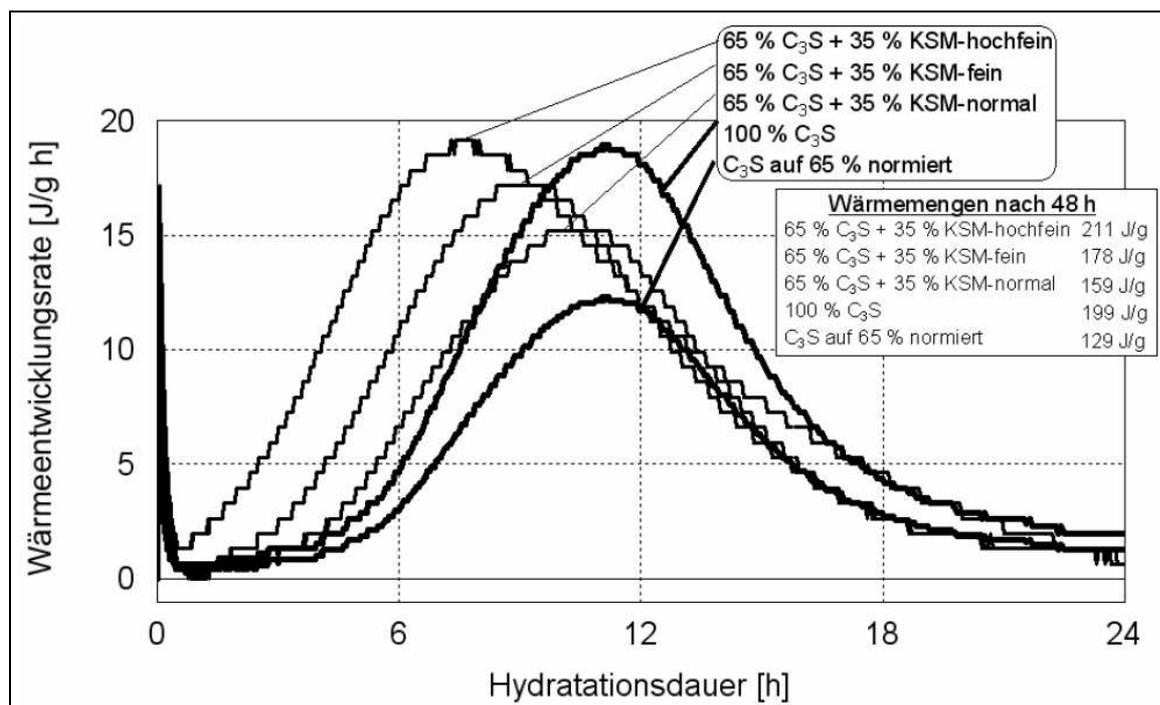


Abbildung 20: Hydratationswärmeentwicklung mit und ohne Kalksteinmehl (KSM) [44]

2.2.7 Portlandschieferzemente

Der im Portlandschieferzement enthaltene gebrannte Ölschiefer ist ein selbstständig hydraulisch erhärtendes Material, das auch puzzolanische Eigenschaften hat (siehe Kapitel 2.2.1). Die bei der Erhärtung entstehenden Hydratphasen entsprechen denen des Portlandzements. [27]

2.2.8 Portlandkompositzemente

Portlandkompositzement besteht neben Portlandzement aus 6 bis 35 % verschiedener Zuschlagstoffe. Als so genannte Kompositmaterialien kommen alle in Kapitel 2.2.1.1 angegebenen Hauptbestandteile in Frage, von denen mehrere dem Zement zugemahlen werden. [39]

2.2.9 Puzzolanzemente

Der Puzzolanzement besteht zu 11 bis 55 % aus natürlichen bzw. getemperten Puzzolanen und reagiert mit Wasser langsamer als reiner Portlandzement. [45]

2.2.10 Kompositzemente

Kompositzemente können zusätzlich zum Portlandzement Hüttensand, Puzzolane und/oder kieselsäurereiche Flugasche enthalten (18-50 %). Der relativ fein gemahlene Zement (4000 bis 5000 cm²/g) besitzt eine langsame Festigkeitsentwicklung, hat aber eine niedrige Hydratationswärmeentwicklung und eine gute Nacherhärtung. [27]

2.2.11 Spezialzemente

Spezial- oder Sonderzemente haben besondere oder zusätzliche Eigenschaften gegenüber den Normalzementen gemäß EN 197-1 [15] und können daher bei speziellen Anwendungsgebieten zum Einsatz kommen. In Österreich sind Sonderzemente durch die ÖNORM B 3327-1 [39] bzw. ÖNORM B 3327-2 [43] geregelt. Sie bekommen eine Zusatzbezeichnung hinzugefügt, die eine eindeutige Zuordnung möglich macht.

Die in der EN 197-1 [15] angegebene Bezeichnung „LH“ steht für Zemente mit niedriger Hydratationswärme. Der Grenzwert für die abzugebende Wärmemenge ist bei dieser Gruppe mit 270 J/g für die ersten sieben Tage angegeben.

Durch die niedrige Hydratationswärme kann dieser Zement bei massigen Bauteilen und auch bei hohen Lufttemperaturen Verwendung finden [45].

In der ÖNORM B 3327-2 [43] sind Zemente mit der Zusatzbezeichnung „HS“ genormt, die einen erhöhten Sulfatwiderstand aufweisen. Diese Zemente entwickeln bei der Hydratation in der Regel ebenfalls eine etwas geringere Wärmemenge als Portlandzement.

Weißzemente und wasserabweisende Zemente, die in den Kapiteln 2.2.11.1 und 2.2.11.2 beschrieben werden, sind Zemente nach EN 197-1 und besitzen keine gesonderte Normbezeichnung [45].

Die in der ÖNORM B 3327 an Zemente mit besonderen Eigenschaften enthaltenen Anforderungen sind in Tabelle 10 enthalten:

Tabelle 10: Zemente mit zusätzlichen Eigenschaften nach ÖN B3327-1 [39]

Bezeichnung	Eigenschaft
3% C ₃ A	Zement mit höchstens 3% C ₃ A im Klinker
C ₃ A-frei	Zement mit C ₃ A-freiem Klinker
EB90	Erstarrungsbeginn ≥ 90min
EB120	Erstarrungsbeginn ≥ 120min
Blaine 5%	Mahlfeinheit (cm ² /g) - begrenzte Schwankungsbreite
Blaine max. bzw. Blaine min.	Mahlfeinheit (cm ² /g) - begrenzter Blainewert
210J/g, 260J/g, 290J/g, 310J/g	begrenzte frühzeitige Wärmeentwicklung (J/g Zement nach 15 Stunden)
WA 15, WA 20	Bluten (cm ³) nach 120min
Bz7	Biegezugfestigkeit nach 28 Tagen - Mindestbiegezugfestigkeit [MPa]
D ₁ 5, D ₁ 6, D ₁ 8, D ₁ 11	Druckfestigkeit nach einem Tag - Mindest-1-Tages-Festigkeit [MPa]
70°C, 80°C	begrenzte Zementtemperatur beim Verlassen des Werkes
VD	verringerte Dehnung bei reaktiver Kieselsäure in Gesteinskörnungen

Neben diesen bisher genannten Zementen gibt es eine Vielzahl von Spezialzementen die noch nicht in einer Norm zu finden sind. Die folgenden fünf Kapitel 2.2.11.1 bis 2.2.11.5

geben kurz einen Überblick über ausgewählte Spezialzemente, die in der Praxis bereits Anwendung gefunden haben, aber erst teilweise normativ verankert wurden.

2.2.11.1 Weißzemente

Weißzement wird aus Kalkstein, Kaolin und Quarz hergestellt. Diese Rohstoffe haben gemeinsam, dass sie weitgehend frei von den farbgebenden Bestandteilen Eisen und Mangan sind ($\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,4 \%$, $\text{Mn}_2\text{O}_3 < 0,2 \%$). Durch ein spezielles Herstellungsverfahren kann in diesem Zement kein C_4AF (mit eingelagertem Magnesium) entstehen, sodass der Beton nahezu farblos ist. Mit Weißzement kann ein sehr heller Beton erzeugt werden. Durch Zugabe von Farbpigmenten können eingefärbte Sichtbetone hergestellt werden. [32]

Die technologischen Eigenschaften von Weißzement unterscheiden sich jedoch nicht wesentlich von denen des Portlandzements [25].

2.2.11.2 Hydrophobierte Zemente

Hydrophobierte Zemente sind spezielle Portlandzemente, die hydrophobe Zusatzstoffe beinhalten und dadurch wasserabweisend sind. Diese Hydrophobierung der Zementpartikel kann unter anderem mit Salzen langkettiger Fettsäuren geschehen. Im Zuge des Herstellungsprozesses von Mörtel wird etwa die wasserabweisende Schicht durch Reibung mit dem Zuschlag beschädigt und es kommt zur Hydratation des Zements. [32]

Die wasserabweisende Schicht macht diesen Zement weitgehend unempfindlich gegen Feuchtigkeit und er ist daher praktisch unbegrenzt lagerfähig [25].

2.2.11.3 Tonerde(schmelz)zemente

Tonerdezement, auch Tonerdeschmelzzement genannt, ist ein nicht genormter, aluminiumoxidhaltiger Zement für die Herstellung von feuerbeständigen Betonen. Die Rohstoffe der Tonerdezementherstellung sind Kalkstein und Bauxit. Bauxit ist ein Konglomerat aus Aluminium- und Tonmineralien sowie Eisen- und Titanoxiden. Kalkstein und Bauxit werden bei 1500 bis 1600 °C gebrannt und anschließend gemahlen. [32]

Für die Feuerbeständigkeit des Tonerdezements bis etwa 1600 °C ist das Al_2O_3 verantwortlich. Bei diesen sehr hohen Temperaturen tritt eine Verschmelzung der tonigen Bestandteile ein. [25]

Durch den hohen Aluminiumanteil besteht der Zement zum Großteil aus Calciumaluminatphasen. Dabei handelt es sich jedoch meist nicht um das im

Portlandzementklinker enthaltene C_3A , sondern um kalkärmere Verbindungen wie das Monocalcium-aluminat CA , $C_{12}A_7$, CA_2 oder C_2AS . Der Zement zeichnet sich durch eine rasche Festigkeitsentwicklung mit gleichzeitig hoher Wärmeentwicklung aus. Bereits nach 24 Stunden erreicht Tonerdezement Druckfestigkeiten von über 40 N/mm^2 . [32]

Abhängig vom Temperaturbereich bilden sich unter anderem die Hydratationsprodukte CAH_{10} , C_2AH_8 und C_3AH_6 . Während der Hydratation wandelt sich ab einer Temperatur von 30 °C und bei hoher Luftfeuchtigkeit metastabiles C_2AH_8 in stabiles C_3AH_6 um. Diese Umwandlung geht mit einer Volumenverringerung einher. Dieses Schwinden und der Verlust von H_2O führen zu einem porösen Gefüge, Schwindrissen und damit verbundenen Festigkeitseinbußen. [32]

Die Verwendung von Bewehrung im Tonerdezement-Beton ist problematisch, da während der Hydratation nicht ausreichend Calciumhydroxid gebildet wird, um einen Rostschutz sicher zu stellen [25].

2.2.11.4 Schnellzemente

Schnellzemente, die ebenfalls nicht genormt sind, zeichnen sich durch schnelles Erstarren, eine schnelle Erhärtung und hohe Frühfestigkeiten aus. Diese Eigenschaften werden durch einen erhöhten Aluminat- und zusätzlichen Fluorgehalt ermöglicht. Ein wichtiger Bestandteil des Schnellzements ist neben der Klinkerphase C_3S die Calciumaluminatfluoridphase $11CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot CaF_2$. Sie ermöglicht schon nach vier Stunden eine Druckfestigkeit von ca. 10 N/mm^2 . [32]

2.2.11.5 Quellzemente

Ein weiterer nicht genormter Zement ist Quellzement. Er wird u.a. aus einer Mischung von Portlandzement, einem schwefelaluminiumhaltigen Zement und Hüttensand erzeugt. Durch eine ausgeprägte Ettringitbildung dehnt sich der Zement bis zu 17 mm/m ohne dabei eine Rissbildung zu erfahren. Solche Quellzemente müssen in den ersten 8-14 Tagen feucht gehalten werden, um ein frühzeitiges Austrocknen zu verhindern. [27]

3. Alternative anorganische Materialien zum Zementklinker

Die Herstellung von Portlandzementklinker, die in Kapitel 2.2.2.1 bereits ausführlich behandelt wurde, erzeugt weltweit ca. 5 % des menschlich herbeigeführten CO₂-Ausstoßes. Pro Tonne Zement wird durchschnittlich ca. eine Tonne CO₂ freigesetzt. [9]

Da der Reduktion der Emissionen auf Grund des Herstellungsprozesses von Portlandzement natürliche Grenzen gesetzt sind, ist es unumgänglich über alternative Bindemittel nachzudenken bzw. den Klinkergehalt von Zement durch Zusatzstoffe zu reduzieren. Einige Zemente mit Zusatzstoffen, die in der ÖNORM EN 197-1 [15] genormt sind, wurden bereits ausführlich beleuchtet.

Die kommenden Kapitel befassen sich mit Bindemitteln, die einerseits Alternativen zum derzeit verwendeten Portlandzement darstellen und die andererseits zum Großteil erst Gegenstand neuerer Forschung sind.

Um die Eignung der Bindemittel als Portlandzementersatz zu betonen, werden sie in zwei Kapitel eingeteilt. In Kapitel 3.1 werden die alternativen Materialien mit hohem und in Kapitel 3.2 diejenigen mit mittlerem Potential zur Substitution von Portlandzement präsentiert.

3.1 Anorganische Materialien mit hohem Potential zur Substitution von Zementklinker

Das Kapitel umfasst eine Reihe potentieller Alternativen zum Portlandzement. Ihr hohes Potential wurde danach bemessen, ob im Vergleich mit Portlandzement der Großteil ihrer Eigenschaften (Festigkeit, Dauerhaftigkeit,...) verbessert oder zumindest weitgehend erhalten werden konnte. Dabei kann nicht auf alle Eigenschaften eingegangen werden. Je nach Forschungsfortschritt können mehr oder weniger Aspekte berücksichtigt werden.

3.1.1 Sulfathüttenzemente

Die weltweite jährliche Stahlproduktion stieg von ca. 37 Mio. t im Jahr 1900 auf 1,41 Mrd. t im Jahr 2010 um mehr als das 37-fache. Die Roheisenherstellung stieg im selben Zeitraum um mehr als das 14-fache von 66 Mio t. auf 1,03 Mrd. t. Jede Tonne Roheisen verursacht als Abfallstoff 160-500 kg Hochofenschlacke (Hüttensand). Da die Menge im Vergleich zum jährlichen Zementverbrauch sehr gering ist (derzeit 1:14), kann die Verwendung als Zementsubstitutionsmittel bzw. -ersatz nicht die einzige Alternative zum CO₂-intensiven Zement darstellen. Dennoch ist Hüttensand ein Material, das ein

hohes Potential zur Zementsubstitution besitzt. Daher wird der so genannte Sulfathüttenzement, der im Gegensatz zu Portlandhüttenzementen (siehe Kapitel 2.2.3) einen relativ hohen Hüttsandgehalt besitzt, im Folgenden näher behandelt. [46]

Die Anfänge des Sulfathüttenzements, früher auch Gipsschlackenzement genannt, gehen ins Jahr 1908 zurück. Hans Kühl patentierte in diesem Jahr ein Bindemittel aus Hüttsand, das durch sulfatische Anregung hydraulisch aktiviert wurde. Das Patent trug den Titel „Verfahren zur Herstellung von Zement aus Hochofenschlacke“. [47]

Vor dem 2. Weltkrieg wurde das Bindemittel in vielen Ländern erfolgreich verwendet. Ab den 1960er-Jahren wurde die Produktion jedoch mehr und mehr eingestellt. Der Grund dafür war eine Umstellung in der Stahlherstellung, die eine weniger geeignete Hochofenschlacke zur Folge hatte. Der Al_2O_3 -Gehalt des Hüttsandes fiel auf ein Maß ab (<13 %), das eine qualitätsgerechte Zementherstellung nicht mehr möglich machte. [47], [48]

Der österreichische Baustoffkonzern Wopfinger [49] berichtet jedoch, dass durch neue Zusätze (Alkaliverbindungen, Acetat etc.) und eine weiterentwickelte Mahltechnologie die Vorteile des Sulfathüttenzements heute in ihrer Produktion erhalten bzw. sogar verbessert werden können. Die Nachteile, wie die Unverträglichkeit mit anderen Bindemitteln, die Lagerfähigkeit, die langsame, schwankende und verstärkt temperaturabhängige Erhärtung und die erhöhte Neigung zur Karbonatisierung können wie später gezeigt wird, reduziert bzw. zumindest gleichgehalten werden.

3.1.1.1 Herstellung

Bei der Herstellung dieses Zements ist kein Brennvorgang notwendig. Bis auf die nötige elektrische Energie und die Trocknung des Hüttsandes fallen daher keine CO_2 - und NO_x -Emissionen an. In Abhängigkeit des Vergleichszementes wird eine CO_2 -Einsparung von 73-90 % erzielt. [50]

Nur die Trocknungs- und Mahlprozesse des Hüttsandes verbrauchen Energie und erzeugen somit einen indirekten CO_2 -Ausstoß [51].

Die Eigenschaften von Hüttsanden aus verschiedenen Hochofenbetrieben variieren teilweise sehr stark. Über Parameter im Stahlwerk, wie die Möllerszusammensetzung, die Art der Reduktionsmittel oder die Schlackentemperatur kann meist in Hinblick auf die Hüttsandeigenschaften für die Bindemittelherstellung kein Einfluss genommen werden. Die Eigenschaften können jedoch sehr wohl danach noch entscheidend beeinflusst werden. Beispielsweise können durch das Granulationsverfahren und die Granulationsbedingungen die physikalischen Eigenschaften eingestellt werden. Das

Reaktionspotential des Hüttensandes wird wesentlich von seiner Feinheit und Korngrößenverteilung beeinflusst. [46]

3.1.1.2 Zusammensetzung

Seit 2010 ist Sulfathüttenzement in Europa Stand der Technik. Die „ÖNORM EN 15743 Sulfathüttenzement – Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien“ [52] trat mit März 2010 in Kraft. In der Norm wird für Sulfathüttenzement die Kurzbezeichnung SCC angegeben.

Die Komponenten dieses Bindemittels setzen sich nach der ÖNORM EN 15743 wie folgt zusammen [52]:

≥ 75 M-%	Hüttensand (S)
5 - 20 M-%	Calciumsulfat (Cs)
0 - 5 M-%	Portlandzementklinker (K)
0 – 5 M-%	Spezialzusätze (A)

In Österreich hat die Wopfinger Baustoffindustrie 2002 mit dem „Slagstar® 42,5N aluminatfrei“ die offizielle Produktzulassung eines Sulfathüttenzements bekommen [49]. Der Slagstar® besteht neben Hüttensand und Calciumsulfat auch aus Spezialzusätzen wie Alkaliverbindungen, Acetat etc. sowie kleinen Zusätzen an Portlandzementklinker oder Kalkhydrat. Die Spezialzusätze ermöglichen es, den für die Erhärtung notwendigen relativ engen pH-Bereich der Porenlösung von ca. 11 bis 12 dauerhaft zu stabilisieren.

Die Voraussetzung für den Sulfathüttenzement ist ein hochbasischer Hüttensand mit hohem Al_2O_3 -Gehalt (>13 %), da ansonsten eine essentielle Komponente der Ettringitbildung fehlen würde [47].

In der Hochofenschlacke finden während der Erstarrung bzw. der Granulation üblicherweise Kristallisationsprozesse, Phasenumwandlungen und Entmischungsvorgänge statt. Die Entmischungsbezirke der Hüttensande sind sehr unterschiedlich. Hüttensande mit vielen unterschiedlichen Entmischungsbezirken zeigen in den Untersuchungen von Pingze Wang et al. eine deutlich höhere Reaktivität im Vergleich zu Hüttensanden, die relativ homogen sind. Die Zusammensetzung der Hochofenschlacke hat großen Einfluss auf die Eigenschaften des daraus erzeugten latent hydraulischen Hüttensands. [53]

In der ÖNORM EN 15743 wird die chemische Zusammensetzung wie folgt geregelt: Mindestens zwei Drittel des Zements müssen aus der Summe von CaO, MgO und SiO₂ bestehen und das Masseverhältnis (CaO + MgO)/(SiO₂) muss > 1,0 sein [52].

Die Forschungen von Wang et al. zeigten, dass ein Zusammenhang zwischen Glasgehalt und steigendem (CaO+MgO)/(Al₂O₃+SiO₂)-Verhältnis besteht. Das Glas besitzt die für Hüttensand charakteristischen latent hydraulischen Eigenschaften. Mit zunehmendem (CaO+MgO)/(Al₂O₃+SiO₂)-Verhältnis nimmt der Glasgehalt ab. Besonders deutlich ist dies ab einem Verhältnis von 1,25. [53]

3.1.1.3 Erhärtung (Hydratation) und Eigenschaften

Bei der sulfatischen Anregung von Hüttensand mittels CaSO₄ bildet Ettringit einen wesentlichen Bestandteil des Zementsteins. Die Frühfestigkeit wird entscheidend vom Ettringit bestimmt. Während der Hydratation bilden sich auch C-S-H-Phasen, die die Festigkeitsentwicklung im späteren Stadium stark beeinflussen, und Monosulfat, das kaum zur Festigkeit beiträgt. [47]

Um die Ettringitbildung im Sulfathüttenzement nicht zu beeinträchtigen, darf die Temperatur im Zement nicht über 60 °C steigen.

Der Sulfathüttenzement weist sehr günstige technische Materialeigenschaften auf. Die Hydratationswärmeentwicklung ist sehr gering (≤ 220 J/g nach 7 Tagen) und durch die Rohmaterialien des Zements ist eine gute Nacherhärtung des Betons gegeben. In der ÖNORM 15743 [52] sind zwei Klassen der Anfangsfestigkeit definiert: Die Klasse mit niedriger Anfangsfestigkeit (L) und die Klasse mit üblicher Anfangsfestigkeit (N). Die Normfestigkeiten nach 28 Tagen sind ident der in ÖNORM EN 197-1 [15] angegebenen Werte für Portlandzemente.

In Tabelle 11 sind die mechanischen und physikalischen Anforderungen laut ÖNORM angeführt:

Tabelle 11: Mechanische und physikalische Anforderungen an Sulfathüttenzemente [52]

Festigkeits- klasse	Druckfestigkeit MPa				Erstarrungs- beginn	Raum- beständigkeit (Dehnungsmaß)
	Anfangsfestigkeit		Normfestigkeit			
	2 Tage	7 Tage	28 Tage		min	mm
32,5 L	-	≥ 12,0	≥ 32,5	≤ 52,5	≥ 75	≤ 10
32,5 N	-	≥ 16,0				
42,5 L	-	≥ 16,0	≥ 42,5	≤ 62,5	≥ 60	
42,5 N	≥ 10,0	-				
52,5 L	≥ 10,0	-	≥ 52,5	-	≥ 45	
52,5 N	≥ 20,0	-				

Eine positive Eigenschaft des Sulfathüttenzements ist, dass nachweislich keine schädlichen Alkali-Kieselsäure-Reaktionen entstehen und daher auch Zuschlagsstoffe mit reaktiver Kieselsäure (Opal, Flintstein, etc.) verwendet werden können [54].

In der ÖNORM EN 15743 [52] wird Sulfathüttenzement als „sulfatbeständig“ eingestuft. Ein Beton mit Sulfathüttenzement erhärtet, wie zuvor bereits erwähnt, langsamer als Beton mit Portlandzement. Aus diesem Grund sind der Nachbehandlungsprozess und die Ausschulfristen von besonderer Bedeutung [54]. Bei unzureichender Nachbehandlung kann es durch die langsamere Erhärtung bzw. schnellere Karbonatisierung zum Absanden der Betonoberflächen kommen [47].

Auch bei sachgemäßer Nachbehandlung besitzt der Sulfathüttenzement Nachteile im Vergleich zum Portlandzement: Bei der Untersuchung der Karbonatisierungstiefe an der Betonoberfläche ist ein um 8 % tieferes Eindringen bei Beton mit Slagstar® bzw. ein schnelleres Voranschreiten der Karbonatisierung im Vergleich zu Portlandzement festgestellt worden [54]. Der Grund dafür ist die höhere Neigung des Ettringits zur Karbonatisierung und das Fehlen des Ca(OH)_2 als Bremse [47]. Es wird von Hildegund Mötzl [54] empfohlen, bei Betonen mit Stahleinlagen den maximalen W/B-Wert mit 0,6 (statt 0,7 bzw. 0,65) und den Mindestbindemittelgehalt mit 300 kg/m^3 (statt 260 kg/m^3) festzulegen, um ein ausreichend dichtes Gefüge zu erzielen.

Neben der höheren Neigung zur Karbonatisierung ist die Lagerung von Sulfathüttenzement auf der Baustelle eine zu beachtende Problematik. Da zur Einstellung des optimalen pH-Bereichs nur eine sehr geringe Menge an Portlandzement zugegeben wird, würde eine frühzeitige Reaktion mit Luftfeuchtigkeit oder CO₂ aus der Luft zu Erhärtungsstörungen führen, sodass die Ettringitbildung nicht mehr sachgemäß erfolgen könnte. Die Folge davon wäre eine starke Verzögerung der Anfangserhärtung. Daher soll die Lagerung laut Jochen Stark [47] auf 3 Monate begrenzt werden. [47]

Frank Bellmann und Jochen Stark [55] bemerken in ihrem Patent eines, unter 3.1.1.4 beschriebenes, zum Sulfathüttenzement alternatives Bindemittels, dass die hohe Zugabemenge an Calciumsulfat-Anregern im Sulfathüttenzement eine Beeinträchtigung der Dauerhaftigkeitseigenschaften hervorrufen kann. Der hohe Calciumsulfatgehalt erzeugt bei der Hydratation, wie zuvor bereits beschrieben, große Mengen an Ettringit. Bei einer Austrocknung des Betons bei Lufttemperatur kommt es zum Verlust von Kristallwasser im Ettringit. Dieser Verlust an Wasser führt zur Ausbildung von Mikrorissen in der Zementmatrix, die sich zu Rissen im optisch sichtbaren Bereich ausweiten können. Diese Risse führen, wie allgemein bekannt, zu Dauerhaftigkeitsproblemen unter Frost- einwirkung, bei Karbonatisierung bzw. bei Einwirkung aggressiver Lösungen. [55]

Bei der Prüfung des österreichischen Instituts für Baubiologie und -ökologie wurde nachgewiesen, dass Slagstar[®] jedoch in jedem Fall für die Herstellung von frost- beständigem und wasserundurchlässigem Beton geeignet ist [54].

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass Sulfathüttenzement trotz einiger Nachteile (geringere Anfangsfestigkeit, langsamere Erhärtung, höhere Neigung zur Karbonatisierung, aufwändigere Nachbehandlung) für einige Anwendungsgebiete im Hoch- und Tiefbau eine geeignete Alternative zum Portlandzement darstellt. Durch die geringe Hydratationswärmeentwicklung und die Sulfatbeständigkeit eignet sich der Sulfathüttenzement neben dem Hochbau auch unter anderem für massige Bauteile, Bohrpfähle, Schlitzwände, weiße Wannen, Kläranlagen und Biogasanlagen.

Bellmann und Stark beschreiben in ihrem Patent DE102006057076B4 [55] ein hydraulisches Bindemittel, das die bisher genannten Nachteile nicht aufweisen soll. Im folgenden Kapitel wird diese Erfindung kurz beschrieben.

3.1.1.4 Hydraulische, hüttensandhaltige Bindemittel ohne sulfatischer Anregung

Die Erfindung von Frank Bellmann und Jochen Stark betrifft ein hydraulisches Bindemittel mit folgenden Bestandteilen [55]:

40 – 97	M-%	fein gemahlener Hüttensand
2 – 30	M-%	Anreger in Form von Calciumhydroxid, Calciumoxid oder Portlandzementklinker
0,1 – 10	M-%	Anreger in Form von Calciumacetat oder Calciumformiat oder einer Kombination dieser beiden Salze

Diese Innovation verspricht ein Bindemittel, welches die bisher genannten Nachteile des Sulfathüttenzements nicht aufweist. Erreicht werden soll dies durch einen niedrigeren pH-Wert in der Porenlösung, ohne dabei eine Korrosion der Bewehrung herbeizuführen. Der durch die oben angeführten Anreger vorhandene, geringe pH-Wert beschleunigt die Reaktion des Hüttensandes. Die Zugabe der leichtlöslichen organischen Salze Calciumacetat oder Calciumformiat führen zu einem pH-Wert $< 12,5$ nach 3 Tagen. Die Calciumsalze führen zunächst zu einer sehr hohen Calciumionenkonzentration in der Porenlösung. Die positiv geladenen Alkalien, die sich in der Porenlösung befinden, werden nun nicht mehr durch die negativ geladenen Hydroxidionen ausbalanciert, sondern durch die Säurerestionen (Acetat, Formiat). In der Folge bilden die nicht mehr zur Ausbalancierung benötigten Hydroxidionen mit den Calciumionen festes $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Die Ausfällung des Calciumhydroxids bewirkt somit eine vergleichsweise niedrige Hydroxidionenkonzentration bzw. einen niedrigen pH-Wert. Durch alleiniges Zusetzen von Calciumhydroxid (Stand der Technik), würde hingegen ein so hoher pH-Wert erreicht werden, dass die Hydratation nur sehr langsam verlaufen würde. Umgekehrt würde durch die alleinige Zugabe der Calciumsalze zwar eine hohe Calciumionenkonzentration erreicht werden, jedoch kein niedriger pH-Wert, da das dafür benötigte Calciumhydroxid fehlt. [55]

Als Anreger können statt Calciumacetat oder Calciumformiat auch andere Calciumsalze Anwendung finden. Es darf jedoch kein Calciumsalz, wie etwa Calciumchlorid, sein, das Korrosion der Bewehrung im Beton verursachen könnte, da dies die Dauerhaftigkeit von Stahlbeton verschlechtern würde. [55]

Neben einer im Vergleich zu Sulfathüttenzement verbesserten Dauerhaftigkeit ist dieses hydraulische Bindemittel auch mit Bindemitteln auf Portlandzementbasis verträglich [55].

3.1.2 Zemente mit Hüttensand und Kalksteinmehl als Zumahlstoff

Wie in Kapitel 2.2.3 bereits beschrieben, sind die Frühfestigkeiten von Portlandzementen mit Hüttensand als Zumahlstoff niedriger als die von Portlandzementen. Diese Tatsache bewirkt in der Praxis, dass durch zeitlichen Druck auf der Baustelle und rasche Ausschallfristen Bindemittel dieser Art oft nicht in Betracht gezogen werden können.

G. Menéndez et al. [56] von der University of the Centre of Buenos Aires State untersuchten in einer Forschungsarbeit die Auswirkung von Kalksteinmehl in Portlandzementen mit Hüttensand als Zumahlstoff. Die Wirkung des Kalksteinmehls und des Hüttensandes auf die Festigkeitsentwicklung ist komplementär. Das Kalksteinmehl bewirkt eine hohe Frühfestigkeit, wobei der Hüttensand die Festigkeiten zu späterem Zeitpunkt verbessert [56].

Durch die Zugabe von Kalksteinmehl wird, ohne den Wasserbedarf zu erhöhen, die Sieblinie des Zements in den feinen Fraktionen ergänzt und es bildet sich, wie in Kapitel 2.2.6 bereits beschrieben, ein dichteres Gefüge aus. Die Kalkpartikel beeinflussen vor allem die Hydratation des C_3A , führen zur Bildung von Calciumaluminathydraten und verzögern die Umwandlung von Ettringit in Aluminium-Monosulfat (siehe Kapitel 2.2.2.3). [57]

Obwohl das Kalksteinmehl keine puzzolanischen oder hydraulischen Eigenschaften besitzt, verbessert es unter anderem durch Keimbildung die Frühfestigkeit. Die erhöhte Nacherhärtung durch Hüttensand als Zumahlstoff in Portlandzementen, wurde bereits in Kapitel 2.2.3 näher erläutert. Die Untersuchungen von Menéndez et al. [56] zeigten, dass die gemeinsame Wirkung des Kalksteinmehls und des Hüttensandes eine durchwegs positive war. Die in Abbildung 21 dargestellten Druckfestigkeitsverläufe zeigen, dass die Unterschiede der Erhärtung zwischen Portlandzement und dem Portlandkompositzement mit 10 % Kalksteinmehl und 20 % Hüttensand nicht wirklich groß waren [56]. In Tabelle 12 sind die untersuchten Mischungen und die dazugehörigen Druckfestigkeitsergebnisse angegeben.

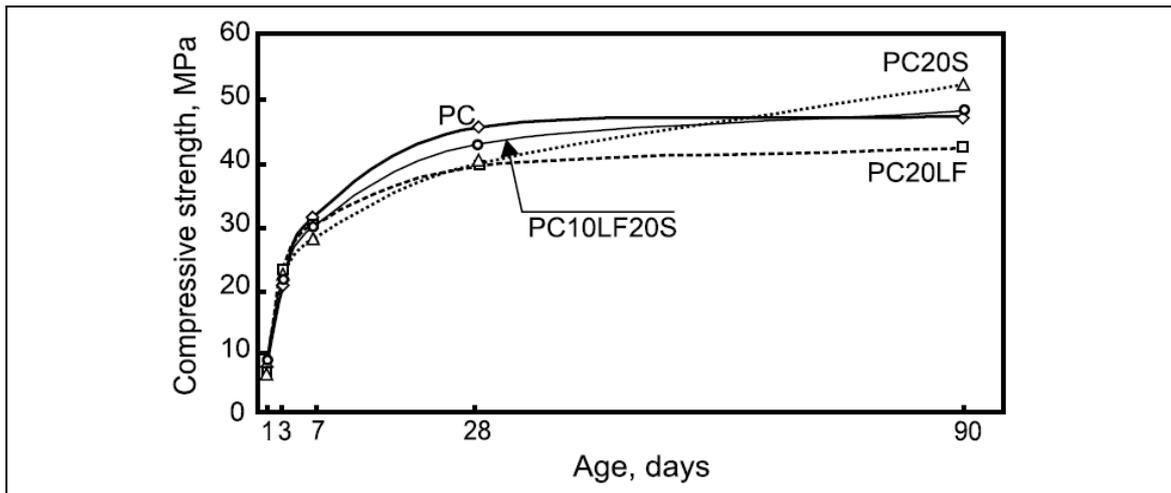


Abbildung 21: Druckfestigkeitsverläufe von Portlandzementen (PC) mit verschiedenen hohen Kalksteinmehl- (LF) und Hüttensand- (S) Gehalten [56]

Tabelle 12: Zusammensetzung und Druckfestigkeiten von Portlandzementen (PC) mit Kalksteinmehl (LF) und/oder Hüttensand (S) als Zumahlstoff [56]

Mortar	Portland cement	Limestone filler	Blast-furnace slag	Compressive strength (MPa)				
				1 d	3 d	7 d	28 d	90 d
PC	100			8.3	20.1	31.3	45.1	46.8
PC10LF	90	10		9.6	26.3	32.1	45.0	44.5
PC20LF	80	20		7.2	23.0	29.9	43.5	41.9
PC10S	90		10	7.5	25.1	32.5	40.8	44.3
PC20S	80		20	6.5	21.5	27.8	39.5	47.2
PC35S	65		35	5.4	17.7	26.0	40.9	50.9
PC10LF10S	80	10	10	9.7	22.1	33.1	42.4	47.3
PC10LF20S	70	10	20	9.6	21.0	32.1	42.2	44.2
PC10LF35S	55	10	35	8.8	21.2	31.0	42.6	47.9
PC20LF10S	70	20	10	6.4	18.2	30.0	38.1	42.7
PC20LF20S	60	20	20	5.9	16.3	27.8	43.4	50.6
PC20LF35S	45	20	35	4.3	13.4	24.1	38.8	42.2

Portlandzemente können, wie durch die Untersuchungen gezeigt wurde, ohne nennenswerte Druckfestigkeitsverluste durch diese Zumahlstoffe substituiert werden. In der ÖNORM EN 197-1 [15] sind, wie in Kapitel 2.2.8 beschrieben, Portlandzemente mit mehreren Hauptbestandteilen definiert. Der Zement der Probe PC10LF20S, dessen Druckfestigkeitsverlauf in Abbildung 21 dargestellt ist, könnte nach dieser Norm je nach TOC (Total Organic Carbon)-Gehalt im Kalksteinmehl als Portlandkompositzement CEM II-M (S-L) oder CEM II-M (S-LL) kategorisiert werden. Die Bindemittelkombinationen mit mehr als 35 % Zumahlstoff sind nicht in der ÖNORM EN 197-1 enthalten. Wie jedoch in Tabelle 12 ersichtlich ist, sind auch die Druckfestigkeiten der Portlandzemente mit hohem Zumahlstoffgehalt durchaus mit den Druckfestigkeiten von Portlandzement vergleichbar.

3.1.3 Flugaschen

Die Flugasche als Hauptbestandteil für die Zementherstellung wurde bereits in Kapitel 2.2.1.1 näher dargestellt. Portlandzement mit Flugasche als Zusatzstoff, sogenannter Portlandflugaschezement, ist bereits Stand der Technik und ist in der ÖNORM EN 450 Teil 1 [104] und 2 [105] geregelt. Aus diesem Grund wird dieser hier nur kurz behandelt.

In der europäischen Norm EN 197-1 [15] werden Flugaschen in zwei Gruppen geteilt: Kieselsäurereiche Flugaschen und kalkreiche Flugaschen. Die kieselsäurereichen Flugaschen haben durch den hohen Gehalt an SiO_2 puzzolanische, die kalkreichen Flugaschen zusätzlich noch hydraulische Eigenschaften.

Die Art der Flugasche hängt stark von der im Kohlekraftwerk verwendeten Kohle und vom Brennprozess ab. Kieselsäurereiche Flugaschen entstehen beispielsweise meist bei der Verfeuerung von Stein- oder Kokskohle. Kalkreiche Flugasche ist meist ein Produkt der Braunkohleverfeuerung. Auch die Flugasche bzw. Schlacke der Restmüllverbrennung kann als Zusatzstoff in der Zementherstellung verwendet werden. Die puzzolanische oder gar hydraulische Eigenschaft dieser Flugaschen hängt wiederum stark vom verbrannten Ausgangsmaterial ab.

Untersuchungen von Kuen-Sheng Wang et al. [106] von der National Central University Taiwan zeigten, dass ein Schlackengehalt aus der Restmüllverbrennung von 1 – 20 M-% im Zement die 28-Tage-Druckfestigkeit um bis zu 20 % erhöhen kann. Hui-sheng Shi und Li-li Kan [107] berichten hingegen, dass bei ihren Versuchen ein steigender Schlackengehalt aus der Restmüllverbrennung zu einer kontinuierlichen Druckfestigkeitsreduktion führte. Auch Kae-Long Lin [108] berichtet von Festigkeitsverminderungen bei der Verwendung von Schlacken aus der Restmüllverbrennung als Zementzusatzstoff.

Mit der Nutzung von Rückständen der Restmüllverbrennung treten neue Problemstellungen auf, die gesondert untersucht werden müssen. Beispielsweise befinden sich Schwermetalle (z.B.: Chromate) in den Verbrennungsrückständen, die aus dem Beton ausgewaschen werden könnten. Shi und Kan [107] berichten, dass eine zusätzliche Substitution von Portlandzement durch Hüttensand oder Metakaolin die Schwermetalle in der Matrix stabilisieren kann.

3.1.3.1 Eigenschaften

Portlandzemente mit Flugasche als Zumahlstoff besitzen in der Regel folgende Eigenschaften:

Die kugelige Gestalt der Flugaschepartikel verbessert die Verarbeitbarkeit des Bindemittels und durch die Füllerwirkung erhöht sich die Dauerhaftigkeit des Betons (dichteres Gefüge). Je nach Reaktivität kann die puzzolanische Reaktion der Flugaschepartikel mehr oder weniger zur Festigkeitsentwicklung beitragen. Die beim Abbinden freiwerdende Hydratationswärme ist vergleichsweise gering. Da die Hydratationswärme durch die Flugaschepartikel erst frei wird, wenn die Wärmeentwicklung im Portlandzement bereits weitestgehend abgeschlossen ist, kommt es zu keiner direkten Überlagerung und die Temperaturspitzen fallen dadurch eher moderat aus. Zemente mit Flugasche als Zumahlstoff besitzen in der Regel eine geringere Frühfestigkeit und die Aushärtung der Bindemittelmatrix erstreckt sich auf einen längeren Zeitraum, womit eine im Vergleich zu Portlandzement größere Nacherhärtung des Zementsteins verbunden ist. [27]

Rafat Siddique [109] von der University of Wisconsin-Milwaukee untersuchte den Effekt der Substitution der feinen Korngruppen des Zuschlagstoffes durch kieselsäurereiche Flugasche. Die Druck- und Zugfestigkeiten stiegen mit dem Gehalt an Flugasche, wie in der Abbildung 22 dargestellt, deutlich an. Die Ergebnisse der Forschung von Siddique bestätigen die große Nacherhärtung von Portlandzement mit Flugasche als Zumahlstoff. Diese Substitution der feinen Korngruppen des Zuschlagstoffes verbessert somit die Betonfestigkeiten, führt jedoch zu keiner Reduktion der CO₂-Emissionen, da der im Beton enthaltene Zementklinkergehalt nicht vermindert wird.

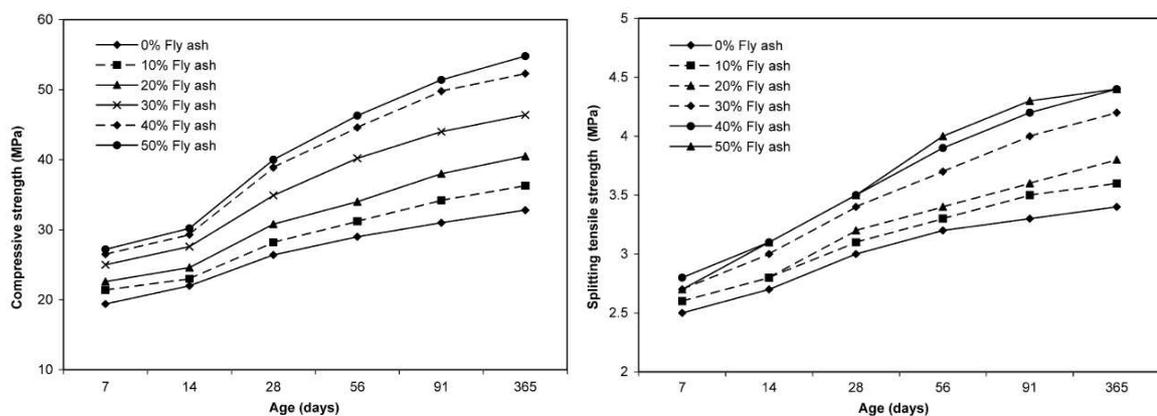


Abbildung 22: Druckfestigkeitsentwicklung (links) und Zugfestigkeitsentwicklung (rechts) von Betonen, deren feine Korngruppen durch Flugasche substituiert wurden [109]

3.1.3.2 Erhärtung (Hydratation)

Im Gegensatz zur Hydratation von Portlandzementen gibt es bei flugaschehaltigen Zementen zwei C-S-H-Bildungsphasen: eine Phase in den ersten 14 Tagen und die andere nach etwa 28 Tagen (Nacherhärtung). In der ersten Phase, die in erster Linie vom Portlandzementklinker geprägt ist, bilden sich C-S-H-Fasern auf der Oberfläche der Klinkerkörner. Nach einer gewissen Zeit sinkt dann der Gehalt an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und es bilden sich AFm-Phasen aus. Der Gehalt an AFm-Phasen und gebildetem Syngenit ist hier kleiner als bei der Hydratation von reinem Portlandzement. Auch die Zeitspanne in der der Syngenit existiert ist etwas kürzer als bei reinem Portlandzement. Das Syngenit bildet sich nach etwa 10 Minuten und verschwindet wieder nach 7 Stunden. In der Frühphase der Hydratation werden die Flugaschepartikel von einer C-S-H – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Schicht oder von größeren lamellenartigen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristallen (Portlandit) eingehüllt. In der zweiten C-S-H-Bildungsphase, die stark von den Reaktionen der Flugasche beeinflusst wird, reagieren die Flugaschepartikel mit dem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aus der Porenlösung, die C-S-H-Schicht wird dicker und es bildet sich eine dichte, verwachsene Matrix aus. [110]

Die Abbildung 23 zeigt den zeitlichen Hydratationsverlauf in grafischer Form:

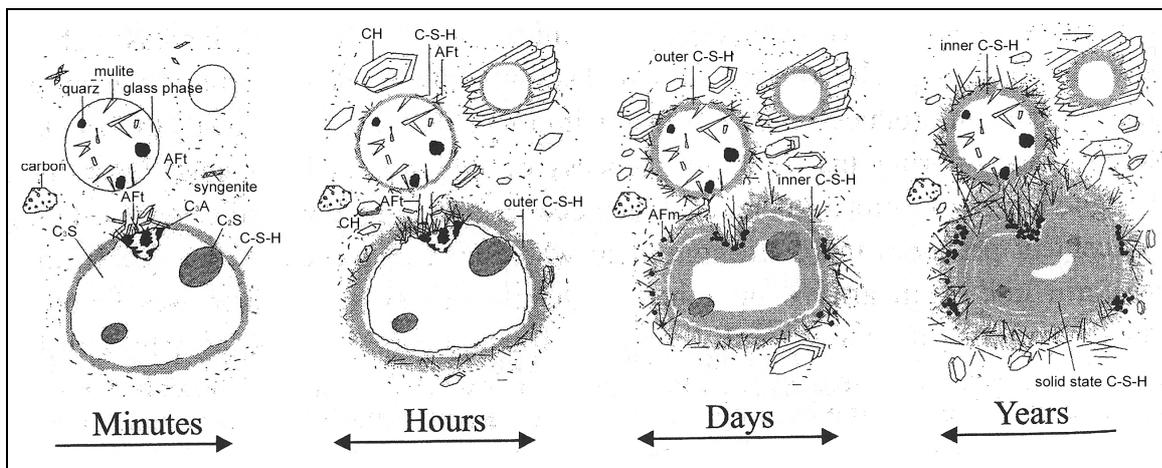


Abbildung 23: Zeitlicher Hydratationsverlauf von Portlandzementen mit Flugasche als Zuschlagstoff [110]

Portlandflugaschезement weist gegenüber Portlandzement einige Vorteile auf. Durch seine niedrigere Hydratationswärme, höhere Dauerhaftigkeit, leichtere Verarbeitbarkeit, verbesserte Pumpfähigkeit und vor allem seine stärkere Nacherhärtung besitzt er hohes Potential zur Substitution von Portlandzementen.

3.1.3.3 Calciumreiche Flugasche als eigenes Bindemittel

Üblicherweise ersetzt Flugasche maximal 35 % des Portlandzementes (Portlandflugaschezement). An der Montana-State-Universität wurden im Jahr 2008 umfassende Forschungen angestellt, bei denen 100 % des Portlandzementes durch Flugasche ersetzt wurde und als „100%-Flugaschezement“ bezeichnet wird. Bei den Untersuchungen wurde eine kalkreiche Flugasche mit hohem CaO-Gehalt verwendet. Dieser erhöhte Calciumgehalt würde unter normalen Bedingungen in Verbindung mit Wasser zu einem sehr raschen Erstarren des Bindemittels führen. Um dies zu verhindern, wurde der Asche als Abbindeverzögerer Borax (Natriumborat $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) beigemischt. Auf Grund der Partikelform der Flugasche kann ein geringeres W/B-Verhältnis verwendet werden. Bei den Versuchen wurden zwei Versuchskörper untersucht und das W/B-Verhältnis zwischen 0,1 und 0,2 angesetzt. [111] Als Zuschlagstoff wurde bei den beiden Versuchskörpern Glas verwendet. Der Gedanke dahinter war, Glasabfälle, die in Kapitel 3.1.9 bereits als Zumahlstoff besprochen wurden, als Zuschlagsersatz in der Betonherstellung heranzuziehen. Bei einem Versuchskörper wurden 50 % grobe und 50 % feine Glaspartikel und beim anderen ausschließlich feine Glaspartikel verwendet. [112] Die Abbildung 24 zeigt die Druckfestigkeits- und Zugfestigkeitsentwicklung der beiden Proben:

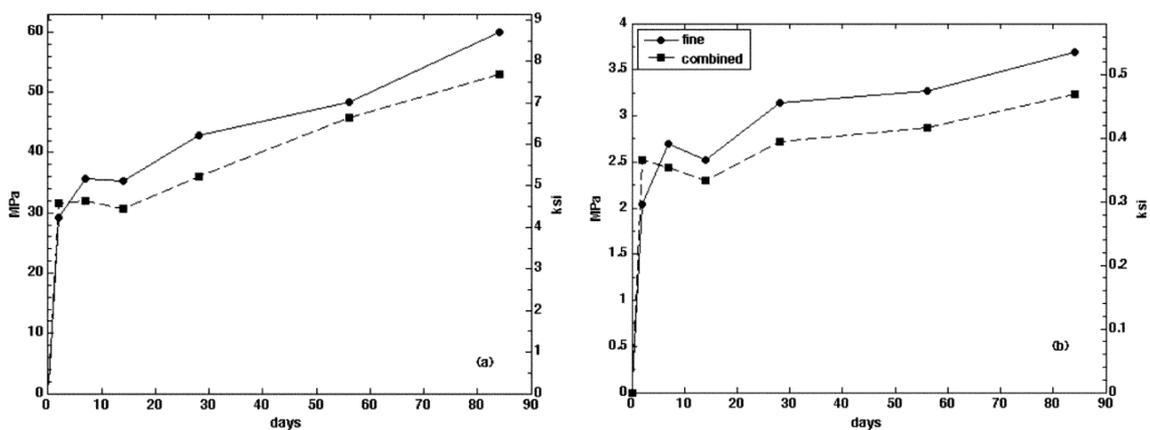


Abbildung 24: Druckfestigkeitsentwicklung (links) und Zugfestigkeitsentwicklung (rechts) von 100%-Flugaschezement mit Glaszuschlag [112]

Beide Proben zeigten 84-Tage-Druckfestigkeiten von über $55,2 \text{ N/mm}^2$, hatten jedoch eine niedrigere Zugfestigkeit als Portlandzement. Die Zugfestigkeiten lagen etwa 25 % unter denen von Portlandzement. Die Untersuchungen an der Montana-State-Universität, die den Flugaschezement auf basischen Angriff und Frostangriff überprüften, wurden alle positiv abgeschlossen. [112]

2011 führten Colter Roskos et al. [113] an der Montana-State-Universität wieder Untersuchungen von kalkreichen Flugaschen durch. Von 150 Kohlekraftwerken mit kalkreicher Flugasche stellten sich 96 als potentielle Flugaschequellen für die Produktion von 100%-Flugaschezement heraus. Die Abbildung 25 zeigt die 28-Tage-Druckfestigkeit von 15 getesteten Flugaschen. Die Ergebnisse variierten sehr stark und waren weit niedriger als bei den Untersuchungen von Michael Berry et al. im Jahr 2008. Die Flugasche vom Kohlekraftwerk J T Deely (JDLY) in San Antonio (Texas) erreichte sogar nur 2,75 N/mm², was bedeutet, dass diese Flugasche nur geringe hydraulische Eigenschaft besaß. Sechs der untersuchten Proben erreichten Druckfestigkeiten von über 20 N/mm² und zeigten damit für die Praxis ganz brauchbare Ergebnisse. Die Boraxkonzentration hatte eine ganz unterschiedliche Wirkung auf die Druckfestigkeit. Bei den meisten Flugaschen führte der Abbindeverzögerer Borax zu einer Verminderung der Reaktivität. Bei anderen blieb die Druckfestigkeit unabhängig vom Boraxgehalt in etwa gleich und bei manchen erhöhte sich die Druckfestigkeit sogar mit zunehmendem Boraxgehalt. [113]

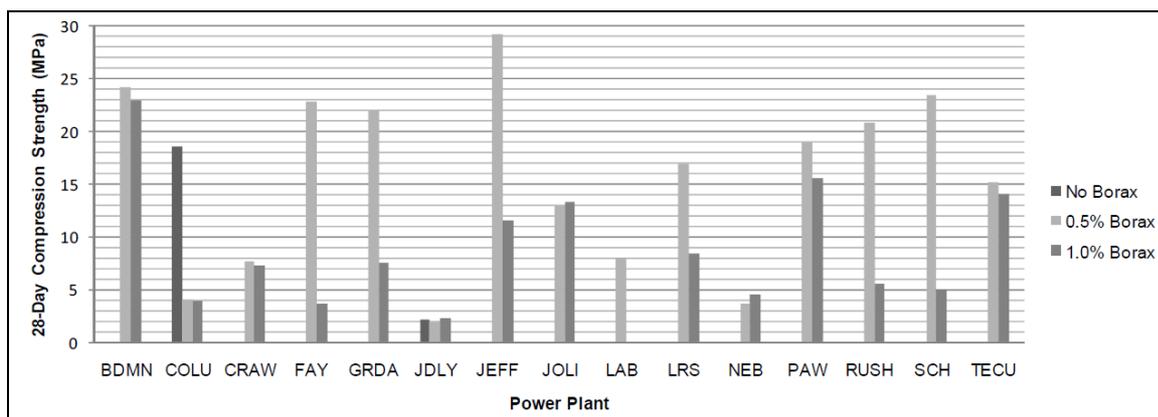


Abbildung 25: 28-Tage-Druckfestigkeit von 100%-Flugaschezementen mit Flugaschen verschiedener US-amerikanischer Kohlekraftwerke [113]

Ausgehend von den Forschungen an der Montana-State-Universität wurde der 100%-Flugaschezement bereits in der Praxis erprobt. Folgende Pilotprojekte wurden laut Michael Berry et al. [111] bereits mit 100%-Flugaschezement erfolgreich ausgeführt:

Tabelle 13: Ausgewählte Bauvorhaben, bei denen 100%-Flugaschezement erfolgreich angewandt wurde [111]

Bauvorhaben	Baustoff und Bauteile	
Jackson Hole Vault Toilet`s, WY (2004)	100%-Flugaschezement mit ...	konventionellem Zuschlagstoff in Fertigteilen
Orchard Gardens, Missoula/MT (2005)		konventionellem Zuschlagstoff im Fundament und den Kellerwänden
Missoula Federal Credit Union (2008)		pulverisiertem Glaszuschlag in den meisten Tragelementen (Decken, Träger, Fundament, Wände)
Commercial Building in Billings (2008)		pulverisiertem Glaszuschlag mittels Mischpumpen in die Decken eingebracht
Transcend Research Facility (2008)		konventionellem Zuschlagstoff als Pumpbeton im Fundament und den Kellerwänden

Die Forschungen von Berry et al. [111] und Roskos et al. [113] zeigen, dass auch Flugaschezemente ohne Portlandzement eine hohe Reaktivität aufweisen können. Berry et al. zeigten mit ihrer Untersuchung, dass der 100%-Flugaschezement sogar Druckfestigkeiten erreichen kann, die nach der ÖNORM EN 197-1 [15] den Anforderungen eines CEM 42R entsprechen würden. Das Potential zur Substitution von Portlandzement hängt zusammenfassend stark von der Herkunft der Flugasche ab und ist wesentlich von der großen Streuung der Druckfestigkeitsergebnisse beeinflusst.

3.1.4 Zeolithe

Zeolith als erfundenes „Kunstwort“ setzt sich aus „zeo“ (griechisch = ich siede) und „lithos“ (griechisch = Stein) zusammen. Die Wortwahl deutet auf die Eigenschaft hin, dass Zeolithe beim Erhitzen Wasser verlieren, durch lebhaftes Aufbrausen zu sieden scheinen und schlussendlich zu einer weißen Glasperle schmelzen. In der Onlinedatenbank „Mineralienatlas.de“ [58] wird angegeben, dass der Begriff 1756 vom schwedischen Mineralogen Freiherr Axel Frederick Cronstedt geprägt wurde, der unter anderem auch dem Element „Nickel“ 1751 seinen Namen verlieh.

Natürliche Zeolithe sind poröse, wasserhaltige Alumosilicate, die aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern aufgebaut sind [59], [60]. Bis zum Jahr 2010 sind bereits 175 einzigartige Zeolithgerüste identifiziert worden und noch heute werden ständig neue Zeolithe entdeckt [58]. Damit stellen die Zeolithe die größte Gruppe unter den Silicaten dar [61].

Zeolithe können auch synthetisch hergestellt werden, was eine breitere Anwendung möglich macht (siehe Kapitel 3.1.4.3).

Zeolithe werden heute in Österreich in fast jedem Haushalt verwendet. Sie finden unter anderem in Kühlschränken, in Isolierglasscheiben, in synthetischen Waschmitteln und als Katalysatoren Verwendung. Während Zeolithe in vielen Bereichen in der Industrie ihre Anwendung finden, steckt die Anwendung als Zementsubstitutionsmittel noch in den Kinderschuhen. [60]

Zeolithe haben auf Grund ihres Gehalts an reaktivem SiO_2 und Al_2O_3 exzellente puzzolanische Eigenschaften. Uzal et al. [62] verglichen sechs verschiedene Zeolithe mit anderen Puzzolanen. Es zeigte sich, dass Zeolithe bis auf den Gehalt an Glühverlust etwa dieselbe chemische Zusammensetzung besitzen wie die Puzzolane, in ihrer Struktur jedoch verschieden sind. Der höhere Gehalt an Glühverlust resultiert in erster Linie aus dem Gehalt an gebundenem Wasser der Zeolithe. [62]

Im folgenden Kapitel wird auf den Aufbau und die allgemein gültigen Eigenschaften der Zeolithe eingegangen. Die anschließenden Kapitel befassen sich mit speziellen Eigenheiten, hydraulischen Eigenschaften und Forschungsergebnissen zu natürlichen, künstlichen und modifizierten Zeolithen.

3.1.4.1 Aufbau und Eigenschaften der Zeolithe

Die primären Struktureinheiten der Zeolithe sind wie oben bereits erwähnt die SiO_4 - und AlO_4 -Tetraeder. Durch eine komplexe räumliche Anordnung der Tetraeder entstehen dreidimensionale Netzwerke unterschiedlicher Maschenweite. Die gebildeten Strukturen werden als sekundäre und tertiäre Baueinheiten bezeichnet. [61]

Die Gruppe der sekundären Baueinheiten (SBU = Secundary Building Units) umfasst 16 verschiedene Kristallkonfigurationen, die in Abbildung 26 abgebildet sind. Jeder schwarze Punkt in der Abbildung stellt einen SiO_4 - oder AlO_4 -Tetraeder dar. [63]

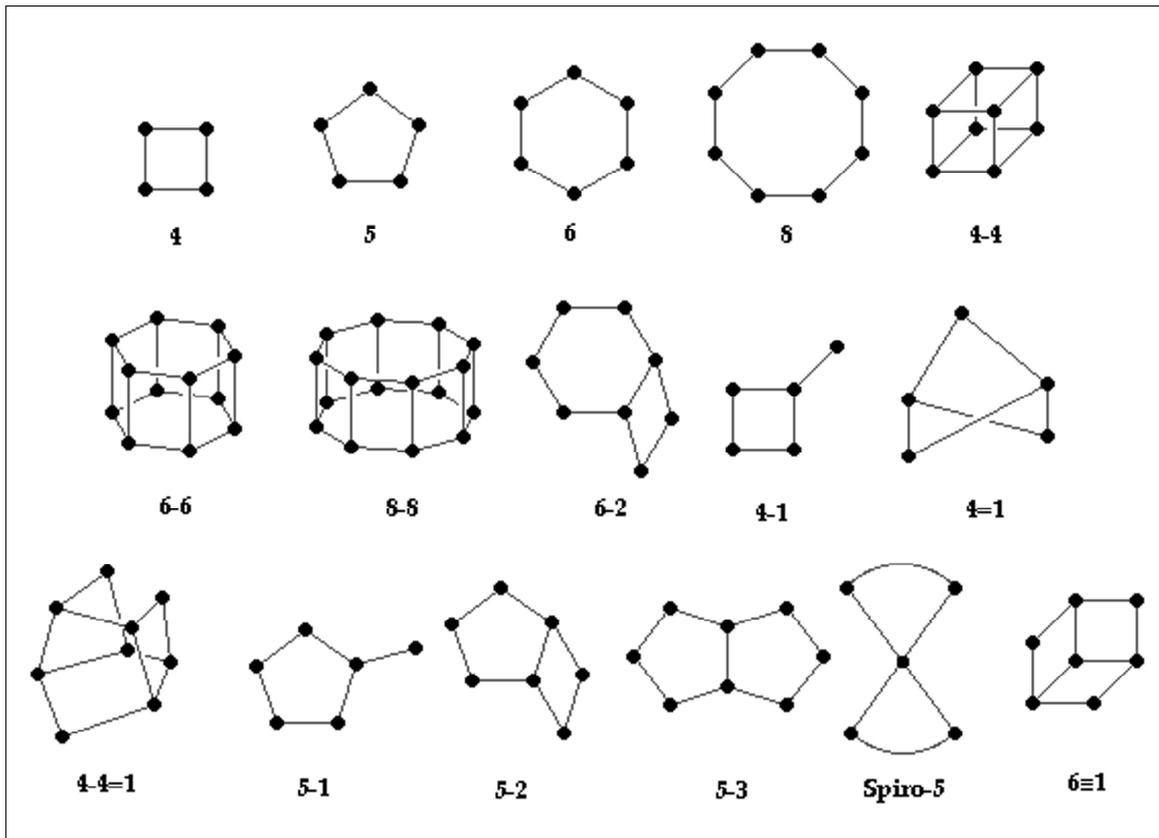


Abbildung 26: Sekundäre Baueinheiten von Zeolithen [63]

Bei einer Kombination mehrerer sekundärer Baueinheiten entstehen Strukturen wie der Kuboktaeder, auch β -Käfig genannt, (siehe Abbildung 27a) und in weiterer Folge bei der Kombination dieser einmalig kombinierten Strukturen der Zeolith-A (siehe Abbildung 27b) oder der Faujasit (Zeolith X und Zeolith Y) (siehe Abbildung 27c). Der in der Zeolith-A-Struktur entstandene Hohlraum wird als α -Käfig bezeichnet. Weitere wichtige Zeolithe sind beispielsweise der Mordenit, der ZSM 5 bzw. ZSM 11 (Zeolite Sieve of Molecular porosity) und der Zeolith L, der aus einem eindimensionalen System aus 12-gliedrigen Ringen besteht. [60], [64]

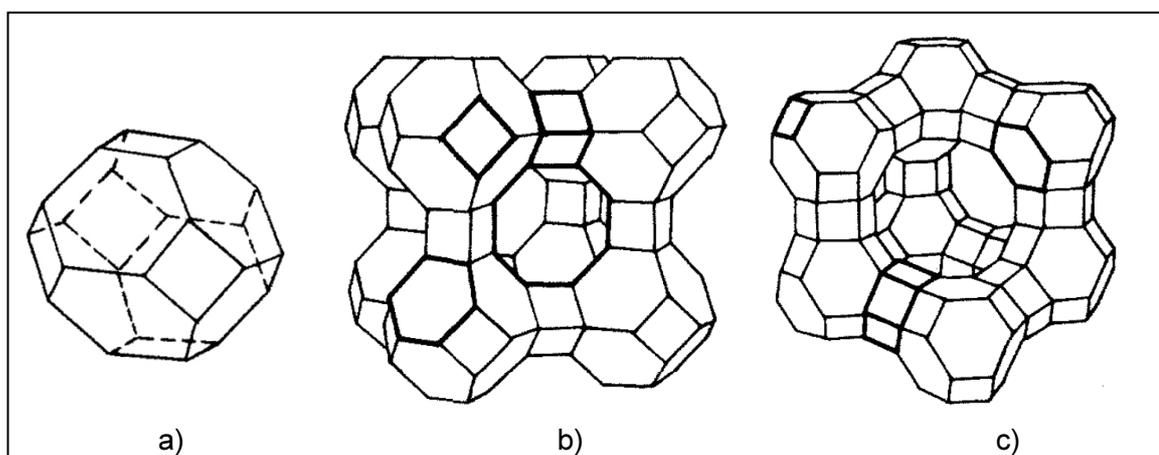


Abbildung 27: a) Kuboktaeder oder auch β -Käfig, b) Zeolith-A-Struktur, c) Faujasit-Struktur [64]

Zeolithe besitzen durch die im System angeordneten Metalle Al^{3+} eine negative Ladung, da die Ladung der vier negativ geladenen Sauerstoffatome im Tetraeder durch das dreiwertige Aluminiumatom nicht ausgeglichen werden kann. Kationen wie K^+ oder Na^+ , die von der negativen Ladung angezogen werden, können im Tetraeder angelagert werden. [65]

Die Kationen sind im Anionengerüst relativ leicht beweglich und sind gegeneinander austauschbar. Zeolithe werden daher auch als Ionentauscher bezeichnet. [64]

Die ausgeprägte Reaktionsfähigkeit der Zeolithe beruht auf deren großen spezifischen Oberfläche und deren Metastabilität. Dieser metastabile Zustand begünstigt deren Lösung in gesättigten $Ca(OH)_2$ -Lösungen und die Bildung von C-S-H-Phasen und Aluminat-Phasen. [66]

Die größere Oberfläche hat aber einen höheren Wasserbedarf bei der Betonherstellung zur Folge. Mit Fließmitteln kann einer schlechteren Verarbeitbarkeit bzw. einem erhöhten Schwinden entgegen gewirkt werden, diese Maßnahme verteuert jedoch die Betonherstellung. [67], [65]

Zeolithe haben nicht nur Einfluss auf die Festigkeitsentwicklung der Zemente. Durch sie wird auch einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion mit der Gesteinskörnung vorgebeugt [68]. Die Alkali-Ionen in der Porenlösung können in den ungesättigten Zeolithen eingelagert werden. Niu Quanlin und Feng Naiqian [65] geben in einem Zeitschriftartikel an, dass Feng Xiaoxin aus China die Aufnahmefähigkeit an Kationen näher untersuchte. Xiaoxin fand heraus, dass um eine ausreichende Sicherheit gegen eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion gewährleisten zu können die Zugabe von natürlichem Zeolith im Zement nicht unter 20 % sein sollte, da die Kationenaufnahmefähigkeit der Zeolithe begrenzt ist. [65] Im Kapitel 3.1.4.4 wird kurz eine Forschung aus China besprochen, die eine Modifikation von Zeolithen zur Verhinderung einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion beschreibt.

3.1.4.2 Natürliche Zeolithe

Natürliche Zeolithe bilden sich in der Regel bei Reaktionen zirkulierender Wässer mit kristallisierten Silicaten und Alumosilicaten [61] bzw. unter Einwirkung heißer, alkalischer Salzlösungen auf silicat- und aluminiumhaltige Mineralien aus [64]. Die Bildung der Zeolithe erfolgt ausgehend von Materialien wie vulkanischen Gläsern, Feldspäten, Tonmineralien, Quarzen und Nephelin. Die chemische Zusammensetzung hängt vom Material ab, aus dem sie entstanden sind. Zeolithe aus rhyolitischen Tuffen besitzen einen höheren Siliciumgehalt als jene aus basaltischen Gesteinen. [61]

Burak Uzal et al. [62] verglichen die puzzolanischen Eigenschaften eines Clinoptilolith-reichen Tuffs mit Silicastaub, Flugasche und anderen nicht-zeolithischen Puzzolanen. Die Ergebnisse zeigten, dass der Zeolith Clinoptilolith eine starke Reaktionsfähigkeit mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ besitzt. Wie in der Abbildung 28 abgebildet, liegt der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Verbrauch des clinoptilolithhaltigen Tuffs nach 28 Tagen über dem der Flugasche und den anderen nicht-zeolithischen Puzzolanen. Der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Verbrauch des Silicastaubs fällt dagegen im gleichen Zeitraum ein wenig höher aus. Auch Abbildung 29 zeigt eine ähnliche Entwicklung. Trotz der durch die hohe spezifische Oberfläche hervorgerufene hohe Reaktivität dieses Zeoliths ist der Beitrag zur Festigkeitsentwicklung gegenüber allen anderen untersuchten Puzzolanen laut Uzal et al. relativ gering. Der Grund dafür wird laut Uzal et al. in der relativ großen Streuung der Porengrößen im clinoptilolithhaltigen Tuff gesehen. [62]

Caputo et al. [69] zeigten in ihren Forschungen, dass Zeolithe mit höherem Si/Al-Verhältnis bessere Festigkeitseigenschaften aufweisen.

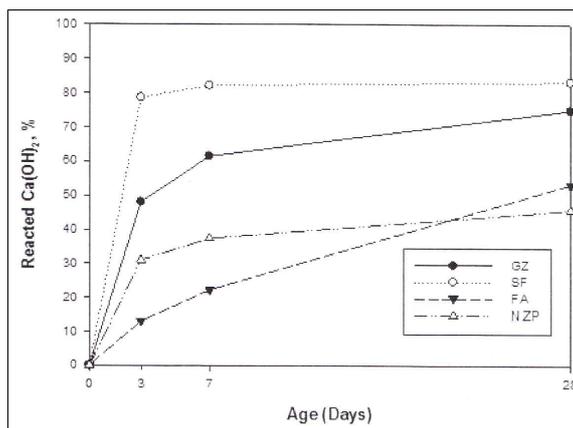


Abbildung 28: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Verbrauch puzzolanischer Materialien (GZ: Zeolith clinoptilolith-haltiger Tuff, SF: Silicastaub, FA: Flugasche, NZP: nicht-zeolith-haltige Puzzolane [62])

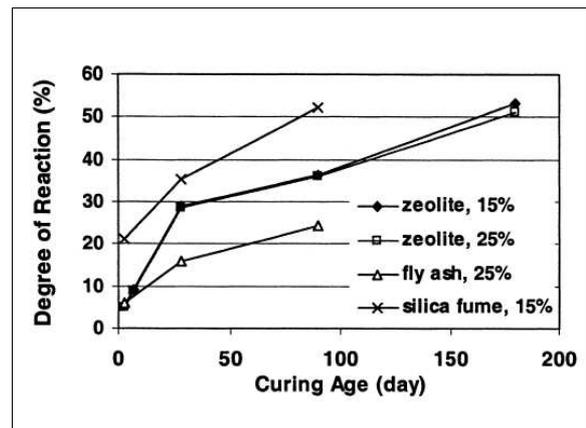


Abbildung 29: Reaktionsgrad von natürlichen Zeolithen, Flugasche und Silicastaub [70]

In einer Forschungsarbeit an der Universität Leuven in Belgien [71] wurden Mischungen von Portlandzement mit den Zeolithen Chabasit und Clinoptilolith untersucht, um mittels der Reaktionsrate von C_3S deren Reaktivität als Zementzumahlstoff zu erforschen. Der Ca-reiche Chabasit repräsentierte Zeolithe mit niedrigem Si/Al-Verhältnis ($\text{Si}/\text{Al} = 2$). Im Gegensatz dazu repräsentierte Clinoptilolith einen siliciumhaltigeren Zeolith ($\text{Si}/\text{Al} = 4,1$). Um die Auswirkung des Kristallgefüges auf die Reaktivität als Bindemittel von Clinoptilolith beurteilen zu können, wurden dessen Kationen gegen Na- und K-Ionen ausgetauscht. Zu Versuchszwecken wurden die im Zeolith vorhandenen verschiedenen

Kationen auch gegen Ca-Kationen ausgetauscht. Der gewählte clinoptilolithhaltige Tuff wurde dazu bei 60 °C in NaCl-, KCl-, bzw. CaCl₂-Lösungen gelagert. Nach etwa 14 Tagen war der Ionenaustausch abgeschlossen und das Material wurde gewaschen und getrocknet. Der natürliche Zeolith Chabasit wurde ohne Modifizierung in seiner Zusammensetzung belassen. Die Zeolithe wurden anschließend dem Zement im Masse-Verhältnis 3:7 beigemischt. [71]

Da die Klinkerphase C₃S in der Frühphase der Hydratation einen Hauptteil der Festigkeitsentwicklung ausmacht, wurde die reaktive Umsetzung derselben von Ruben Snellings et al. [71] als Vergleichskriterium herangezogen. In der Abbildung 30 ist die Reaktionsrate von C₃S im Portlandzement, im Zement mit Chabasit-Substitution und in den Zementen mit Clinoptilolith-Substitution im zeitlichen Verlauf abgebildet.

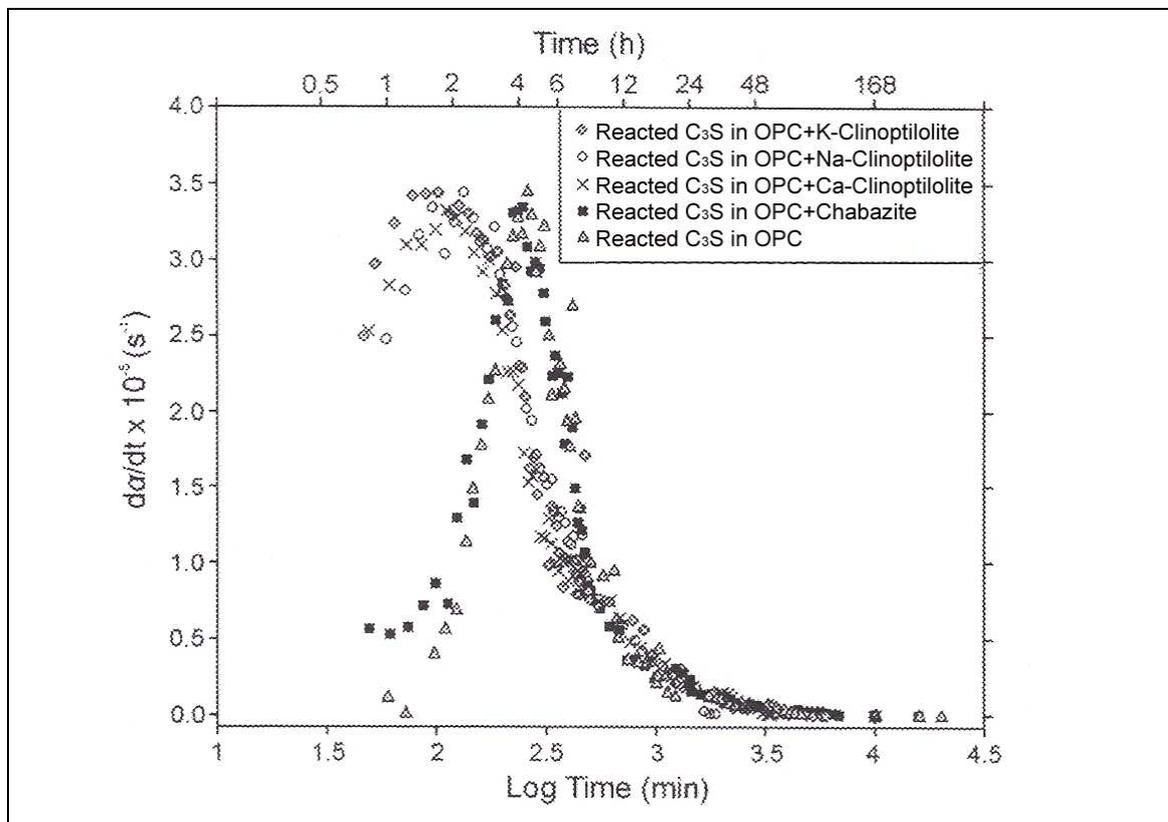


Abbildung 30: Reaktionsrate von C₃S in Zement und chabasit- bzw. clinoptilolithhaltigen Zementen [71]

Wie die Abbildung 30 zeigt, verläuft die Hydratation des maßgeblich für die Frühfestigkeit des Bindemittels zuständigen C₃S im Zement mit Chabasit-Substitution ähnlich wie im Portlandzement. Nur in der Frühphase der Hydratation verzeichnet der Portlandzement mit Chabasit-Beimengung einen etwas höheren Reaktionsgrad an Tricalciumsilicat. Die Reaktionsrate des C₃S in den Zement-Clinoptilolith-Mischungen zeigt ein erstes Maximum deutlich früher als der Referenzzement. Der Maximalwert der reaktiven

Umsetzung des C_3S , der bei allen Versuchsmaterialien in etwa gleich hoch war, trat bei den Zementen mit Clinoptilolith-Substitution nach etwa zwei Stunden und beim Portlandzement bei etwa vier Stunden auf. Nur im Zement mit Ca-Clinoptilolith war, gegenüber den anderen Clinoptilolith-Zementen, eine geringfügig niedrigere Reaktion an C_3S vorhanden. Dies bedeutet, dass sich der Ionentausch mit alkalischen Kationen positiv auf die Reaktionsfähigkeit auswirkte. Die Reaktionsfreudigkeit des Clinoptilolith wird von Snellings et al. [71] auf die Anlagerung des Ca^{2+} als dünne Schicht oder als C-S-H an den Zeolithpartikeln zurückgeführt. Durch diese Anlagerung wird, ähnlich wie bei den Portlandkalksteinzementen (siehe Kapitel 2.2.6), weniger C-S-H an den C_3S -Körnern angelagert, da es sich stattdessen auf anderen Partikeln anlagert. Daher ist eine schnellere Umsetzung des Calciumsilicates möglich. Die gegenüber Chabasit niedrigere Kristallisation des Clinoptilolith ermöglicht eine höhere Anlagerung an Ca-Kationen und erklärt damit die höhere C_3S -Reaktion in der Frühphase der Hydratation. Parallel zur beschleunigten C_3S -Reaktion durch Clinoptilolith ist auch die Bildung der AFt-Phasen angeregt. Auch die Bildung von Afm-Phasen wird in den Versuchszementen mit Substitutionsmaterial erhöht beobachtet. [71]

In der Tabelle 14 sind die Anteile an reagiertem Zeolith in den Versuchszementen nach 24 Stunden und nach 14 Tagen angegeben. Die prozentuell relativ niedrigen Anteile lassen erkennen, dass die puzzolanische Reaktion eine relativ langsame ist.

Tabelle 14: Prozentueller Anteil an reagiertem Zeolith in den Versuchszementen [71]

Zeolith im Zement	reagierter Anteil an Zeolith [%] nach 24 Stunden	reagierter Anteil an Zeolith [%] nach 14 Tagen
K-Clinoptilolithe	16	89
Na-Clinoptilolithe	19	88
Ca-Clinoptilolithe	16	79
Chabasit	4	45

In einer Forschung an der Technischen Universität Wuhan in China [70] wurde unter anderem den Beitrag zur Festigkeitsentwicklung von natürlichen, in Portlandzement enthaltenen Zeolithen untersucht. Die in der Tabelle 15 angegebene Druckfestigkeit der Versuchszemente mit dem natürlichen Zeolith Clinoptilolith nach 3 und nach 7 Tagen beläuft sich nur geringfügig unter der des Referenzzements. Nach 28 Tagen wiesen die Zemente mit den Substitutionsmaterialien bereits vergleichbare Druckfestigkeitswerte auf. Danach entwickelte sich die Druckfestigkeit etwa simultan mit der des Referenzzements. [70]

Tabelle 15: Druckfestigkeit in Portlandzementen mit dem natürlichen Zeolith Clinoptilolith als Substitutionsmittel [70]

Mix	W/CM	% zeolite	Compressive strength (MPa)				
			3 days	7 days	28 days	90 days	180 days
0.25		0	73.02	81.91	107.4	120.60	124.73
		15	69.61	81.32	96.01	109.53	127.90
		25	63.50	82.89	103.23	107.33	123.73
0.30		0	62.50	73.26	87.15	105.30	111.87
		15	61.01	68.94	87.75	100.94	117.17
		25	50.31	67.35	90.82	106.50	118.83

Die Verwendung von natürlichen Zeolithen als Substitutionsmaterial von Portlandzementen hängt von der regionalen Verfügbarkeit ab. In Gebieten mit natürlichen Zeolithvorkommen stellt somit die Verwendung als Substitutionsmaterial eine geeignete Möglichkeit dar, den Klinkeranteil im Bindemittel und damit die CO₂-Emissionen zu reduzieren.

3.1.4.3 Künstliche Zeolithe

Natürliche Zeolithe sind nicht überall vorhanden. Künstliche Zeolithe machen daher eine Anwendung auch abseits von mineralischen Zeolithvorkommen möglich.

Bereits 1862 wurden in den Laboren von Henri Étienne St. Claire Deville in Frankreich Zeolithe synthetisch erzeugt. Die moderne Synthese künstlicher Zeolithe entwickelte sich jedoch maßgeblich erst während der letzten 50 Jahre. Begonnen hat die Erforschung der Zeolith-Chemie mit Richard M. Barrer. Dieser Forschungszweig stand jedoch zunächst in keinem Zusammenhang mit Zement. Barrer zeigte unter anderem, wie Zeolithe durch einen Ionenaustausch modifiziert werden können und wie man aus Zeolithen Katalysatoren erzeugt, die gegen Säure widerstandsfähig sind. Die Forschungen von Barrer wurden von Robert Milton weiterverfolgt, der mit der Verwendung von sehr reaktionsfähigen Materialien den Grundstein für eine schnelle Zeolithsynthese legte. [72]

Synthetische Zeolithe werden mittels der Gelsynthese, auch Hydrothermalsynthese genannt, erzeugt [73], [60]. Die Voraussetzungen für eine Synthese sind ein Gerüstbildner aus Silicium und Aluminium, ein Mineralisierer, meist Hydroxid wie Natrium-, Kalium-, oder Calciumhydroxid und ein Lösungsmittel, zum Beispiel Wasser, welches in den Kristallen eingebunden wird. So genannte Template aus organischen oder anorganischen Molekülen können als „Schablonen“ fungieren, um die die Zeolithe herum kristallisieren. Mit Templaten kann die Zeolithstruktur und die Porenform bzw. -verteilung beeinflusst werden. Beispielsweise haben kettenförmige Moleküle

kanalförmige Hohlräume zur Folge, während kompakte Moleküle eher käfigartige Poren erzeugen. [73]

Sabine Nick et al. [73] von der Universität Kiel beschreiben die Hydrothermalsynthese von Zeolith in ihren Teilschritten wie folgt:

Nach der Vereinigung der einzelnen, zur Synthese notwendigen, Reaktionskomponenten kommt es durch die Mineralisierung zur teilweisen Lösung der Gerüstbildner und es bildet sich ein reaktionsfähiges Gel. In der, neben dem Gel vorhandenen, flüssigen Phase kommt es zu einer Übersättigung an niedermolekularen Alumosilicaten. Es bilden sich in dieser metastabilen Lösung Kristallisationskeime. Die Kristallbildung der Zeolithe erfolgt in der Regel in einem Autoklaven oder einem speziellen Mikrowellengerät. Je nach den Ausgangsmaterialien variiert die Dauer des Erhitzens zwischen einigen Stunden und mehreren Wochen. [73]

Diese Umwandlung kann bei 60-100 °C erfolgen. Nur bei sehr SiO₂-reichen Zeolith-Typen, wie Mordenit, müssen höhere Temperaturen aufgebracht werden [64]. Die Bildungsrate der Zeolithe kann in vielen Fällen mit der Veränderung der Parameter Zeit, Temperatur und Konzentration der Lösung gesteuert und optimiert werden. Die Reaktionszeiten können beispielsweise durch eine Erhöhung der Temperatur und/oder der Hydroxidionen-Konzentration verkürzt werden. Manche Zeolithe, wie der Faujasit, bilden sich beispielsweise nur bei kurzen Reaktionszeiten. [61]

Durch höhere Temperaturen können selbst auch mit niedrig konzentrierten NaOH-Lösungen Zeolithe gebildet werden [74].

In einem Bericht der Jahrestagung 1998 der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe [61] wird die Zeolith-Erzeugung aus Steinkohle-Flugasche näher erläutert:

In der ersten Phase der Zeolithbildung wird den Flugaschepartikeln eine NaOH-Lösung hinzugefügt. Die Hydroxidionen in der Lösung sorgen in der Flugasche für Lösungsvorgänge und Poly- bzw. Depolymerisationsvorgänge. Zuerst bilden sich instabile Keime, aus denen stabile Kerne und anschließend kristalline Zeolithe entstehen. Je höher die Konzentration der Hydroxidionen ist, desto besser lösen sich die Flugaschepartikel und desto schneller findet die Polymerisation bzw. die Keimbildung statt. Auch eine Temperaturerhöhung begünstigt eine schnellere Lösung der Aschepartikel. [61]

Eine Erhöhung der Alkalität wirkt sich nach S.P. Zhdanov [75] vom „Institute for Silicate Chemistry of the USSR Academy of Sciences“ hingegen negativ auf das Größenzwachstum der Zeolithkristalle aus. Die Größe der Zeolithe beeinflusst die Ionenaustauschfähigkeit und somit den Einsatzbereich. [75]

Im Zuge einer an der Universität Ehime in Japan durchgeführten Forschungsarbeit [74] wurde ebenfalls Flugasche in Zeolith umgewandelt und als Zusatzstoff im Zement auf

seine mechanische Widerstandsfähigkeit überprüft. Die Flugasche wurde dabei mit 2 mol/l NaOH versetzt und bei 100 °C fünf Stunden erhitzt. Isao Ujike berichtet von einer 60-80 %-igen Umsetzung der Flugasche in Zeolith. Dabei konnten hauptsächlich die Zeolith-Typen Faujasit und Phillipsit beobachtet werden. Die Zeolithe kristallisierten an der Oberfläche der Flugaschepartikel. Die zeolithische Flugasche wurde mit Portlandzement, einem Fließmittel aus Polycarboxylatether und einem Luftporenbildner aus Alkylarylsulfonat-Verbindungen vermischt und auf seine Bindemittleigenschaften untersucht. Für den Elastizitätsmodul wurde dieselbe Tendenz wie bei der Entwicklung der Druckfestigkeiten festgestellt. Bei einem W/B-Wert von 0,4 verminderte sich die Druckfestigkeit mit zunehmendem Zeolithgehalt. Im Gegensatz dazu wurde bei einem W/B-Wert von 0,5 ein Abfall nur bei der 7-Tage-Durckfestigkeit verzeichnet. Danach, bei 28 und 91 Tagen, wurden unabhängig vom Zeolithgehalt etwa dieselben Druckfestigkeiten gemessen. Bei einem W/B-Wert von 65 % werden unabhängig vom Zeolithgehalt dieselben Druckfestigkeiten gemessen (siehe Abbildung 31). [74]

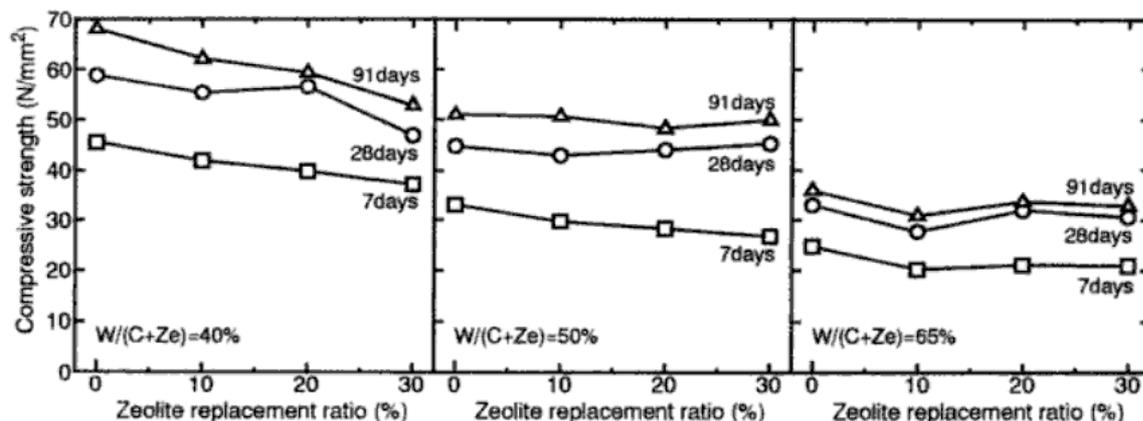


Abbildung 31: Zusammenhang der Druckfestigkeit und dem Zumahl-Gehalt an Zeolith [74]

Moriyama et al. [76] untersuchten die Zeolithproduktion aus vier verschiedenen Flugaschen anhand ihrer Ionenaustauschfähigkeit. Das Si/Al-Verhältnis der Flugaschen variierte beim Versuchsmaterial von 2,0 bei CFA-A (Coal Fly Ash A) bis 1,1 bei CFA-C. Die Flugaschen CFA-B und CFA-D hatten ein Si/Al-Verhältnis von 1,3.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigten, dass ein erhöhter Druck während der Zeolithproduktion nicht unbedingt zu einer Verbesserung führen muss. Die Abbildung 32 zeigt die Ionenaustauschfähigkeit in Abhängigkeit des Drucks während der Zeolithsynthese. Auf die Ionenaustauschfähigkeit der Flugasche CFA-A wirkte sich eine Druckerhöhung positiv aus. Durch den höheren Druck wurde hierbei die Reaktionsfähigkeit erhöht. Die Ionenaustauschfähigkeit des CFA-B nahm jedoch mit

zunehmendem Druck ab. Als Grund dafür wurde angegeben, dass sich die Kristallstruktur in dieser Flugasche bei höherem Druck ändert. Bei genauer Betrachtung der kristallinen Struktur konnte der gebildete Zeolith-Typ Analcim in der Flugasche erkannt werden. Die erzeugten Zeolithe aus der Flugasche CFA-A waren vom Typ Gismondin, während mit CFA-C und CFA-D die Zeolith-Typen Analcim und Hydroxysodalith gebildet wurden. [76]

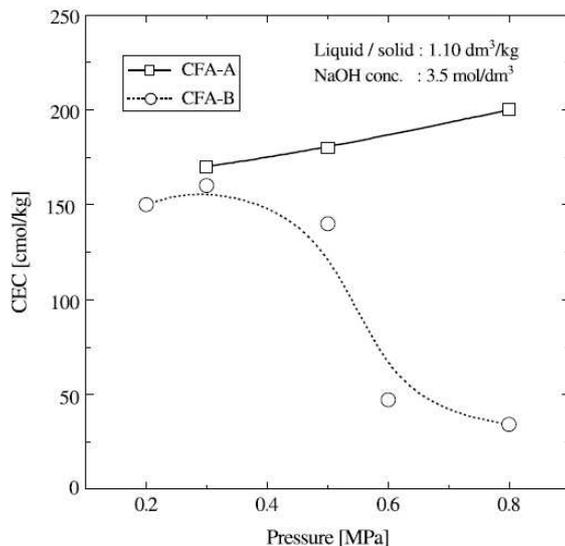


Abbildung 32: Abhängigkeit der Ionenaustauschfähigkeit vom Druck während der Zeolithsynthese (CEC = Cation Exchange Capacity) [76]

Abhängig von der Konzentration der für die Synthese verwendeten NaOH-Lösung und dem Verhältnis Lösung[dm³]/Flugasche[kg] veränderte sich die Ionenaustauschfähigkeit der erzeugten Zeolithe. Die Abbildung 33 und Abbildung 34 zeigen die Ionenaustauschfähigkeit der Flugasche CFA-A in Abhängigkeit der OH⁻-Konzentrationen bzw. des Lösung/Asche-Verhältnisses. Sowohl eine höhere Konzentration, als auch ein höheres Verhältnis Lösung/Flugasche haben eine gesteigerte Fähigkeit zur Kationenaufnahme zur Folge. [76]

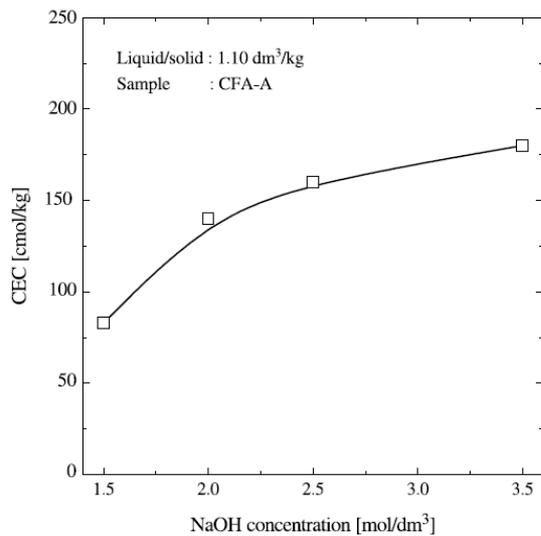


Abbildung 33: Ionenaustauschfähigkeit in Abhängigkeit von der NaOH-Konzentration [76]

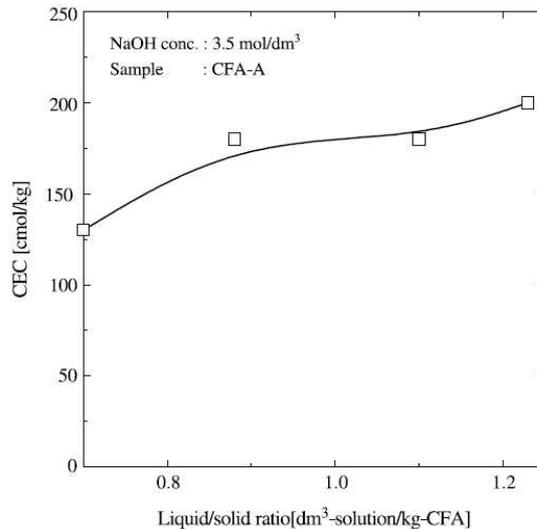


Abbildung 34: Ionenaustauschfähigkeit in Abhängigkeit vom Verhältnis Lösung/Flugasche [76]

Im Zuge einer Forschungsarbeit an der Universität Neapel Federico II [69] wurden die künstlichen Zeolithe A und X in Natrium-Form auf ihre puzzolanische Aktivität untersucht. Die Forschungsergebnisse zeigten, dass die Portlandzemente mit 5 %-iger Substitution nach 28 Tagen eine Verringerung der Druckfestigkeit um etwa 15 % und jene mit 25 %-iger Substitution eine Verringerung der Druckfestigkeit um etwa 50 % in Relation zum reinen Portlandzement hatten. Die Ergebnisse des Zeoliths X fielen eine Nuance besser aus, als die des Zeoliths A. Der Grund dafür war, dass das Si/Al Verhältnis beim Zeolith X etwas höher war, was zu einer erhöhten Bildung von Calciumsilicathydraten führte. [69]

In einem Artikel der Universität Pamplona (Kolumbien) [77] wird die Zeolithherstellung aus Kaolin und Metakaolin näher beschrieben. Zur Synthese wurde eine NaOH-Lösung verwendet. Die Temperaturen variierten zwischen 100 und 200 °C. Weiters wurden als Template Tetrapropylammoniumbromid und Triethanolamin verwendet. Wurde die Synthese unter eher geringen Temperaturen und mit Hilfe einer NaOH-Lösung mit relativ niedrigem pH-Wert durchgeführt, entstanden die Zeolith-Typen A, Cancrinit und Sodalith, bei hohem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis auch Faujasit und Gismondin. Die Verwendung von höheren Temperaturen und einer hochalkalischen NaOH-Lösung führte zur Bildung derselben Zeolith-Typen wie bei der ersten Versuchsanordnung, sowie zusätzlich von den Zeolith-Typen Nephelin und Analcim. [77]

Ein Patent mit der Nummer US20030049199 von Takao Ando et al. [78] beschreibt die Zeolithgewinnung aus siliciumreichen Abfällen der Glasfaserherstellung und aluminiumreichen Abfällen von aluminiumverarbeitenden Betrieben. Im Patent werden zwei verschiedene Synthesemethoden beschrieben [78]:

1) Die übliche Synthesemethode

Bei der üblichen Synthese dieser Methode hängt die Art der bei der Synthese erzeugten Zeolithe von den Ausgangsmaterialien ab. Die Materialien werden bis zu einer Partikelgröße von 50 – 100 µm gemahlen. Anschließend werden die Materialien im Verhältnis Ausgangsmaterial/Alkali-Lösung = 1:1 bis 1:8 mit einer Alkali-Lösung vermischt und einer thermischen Behandlung bei 80 °C bis 180 °C, vorzugsweise 120 °C, unterzogen. Es wird beschrieben, dass ein Si/Al-Verhältnis unter 2 zum Zeolith-Typ A und ein Si/Al-Verhältnis zwischen 2 und 3 zum Zeolith-Typ Faujasit führt. Generell werden durch kurze Synthesen bei hohen Temperaturen Zeolithe mit hohem Si/Al-Verhältnis erzeugt.

2) Die induktive Synthesemethode

Um bei der induktiven Synthesemethode einen bestimmten Zeolith erzeugen zu können, werden den Ausgangsmaterialien bestimmte Mengen eines oder mehrerer kristalliner Mineralien mit spezifischem Si/Al-Verhältnis beigegeben. Somit hängt bei dieser Methode die Art der bei der Synthese erzeugten Zeolithe von der Menge und Art der fein gemahlene beigegeben Mineralien ab. Solch kristalline Mineralien können laut Ando et al. natürliche Zeolithe, künstliche Zeolithe, Gerüstsilicate (Tectosilicate), Schichtsilicate (Phyllosilicate) oder auch andere kristalline Silicate sein.

Auch in einer Forschung von R. Peña Penilla et al. [79] wurde Asche von Abfällen zu Zeolithen synthetisiert. Es wurde dabei grobe Asche aus der Wirbelschichtverbrennung von Siedlungsabfällen aus Madrid mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 1,8 zur Synthese herangezogen. Die Asche wurde zur Vorbehandlung 24 Stunden lang mit einer 1 mol/l NaOH-Lösung bei Raumtemperatur gemischt. Durch diese Behandlung vergrößerte sich die Oberfläche um das 7-fache von 0,798 auf 5,40 m²/g. Nach der Vorbehandlung wurde die Asche zur Synthese zwölf Stunden bei verschiedenen Temperaturen zwischen 50 und 200 °C gelagert. Die Synthese vergrößerte die Oberfläche noch weiter auf das 13-fache von 0,798 auf 10,2 m²/g. Abhängig von der bei der Synthese vorherrschenden Temperatur, entstanden verschiedene Zeolith-Typen. Beispielsweise bildeten sich bei 100 °C Zeolith-Typen der Hydrogranate und ein dem Typen A ähnlicher Zeolith-Typ, $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dem jedoch noch kein Name gegeben wurde. Bei 150 °C entstanden

die Hydrogranate Andradit und Kleberit und bei 200 °C neben großen Mengen des bereits beschriebenen, bislang namenlosen Produkts, Aluminium-Tobermorit. Auf die Verwendung dieses Materials in Bindemitteln wird von Penilla et al. außer in einer kurzen Bemerkung nicht näher eingegangen. [79]

Da über die Verwendung von künstlichen Zeolithen noch wenige Forschungsergebnisse vorliegen, gilt es weiter zu untersuchen, welche Synthesemethode zu guten Ergebnissen bzw. sehr reaktionsfähigen Zeolithen führt. Die bisherigen Forschungen zeigen jedoch, dass in künstlichen Zeolithen, vor allem auch in aus Flugasche synthetisierten Zeolithen, viel Potential zur Substitution von Portlandzementen steckt.

3.1.4.4 Modifizierte Zeolithe

Zeolithe können durch den Austausch ihrer Kationen, durch Adsorption, durch hydrothermale Behandlung oder durch chemische Behandlung in ihren Eigenschaften verändert und solcherart modifiziert werden [60]. Je nach gewünschtem Anwendungsgebiet sind verschiedene Modifikationstypen möglich.

In einem Patent mit der Nummer US005494513A von Yan Fu et al. [80] wird ein Verfahren näher beschrieben, in dem Portlandzement 50-80 % Zeolith beigegeben wird. Da die Druckfestigkeit durch den hohen Prozentsatz an Zumahlstoff reduziert werden würde, wird dem Zeolith-Portlandzement-Gemisch 0-5 % Kalkstein, 0-10 % Silicamehl und/oder 1-8 % Verfestigungsmittel beigegeben. Als Verfestigungsmittel werden natürlich vorkommende Mineralfasern wie Wollastonit-Fasern angegeben. Diese Calciumsilicat-Fasern vermindern zwar nicht das Trocknungsschwinden, reduzieren jedoch signifikant die Bildung von Mikrorissen.

Zur Modifizierung (Verbesserung) der Zeolitheigenschaften wird von Fu et al. eine hydrothermale Behandlung beschrieben. Sie hat folgende Auswirkungen auf die Kristallkomplexe [80]:

Bei der Erwärmung der Zeolithe auf ~100 °C verdampft das Kapillarwasser. Eine weitere Erwärmung auf Temperaturen zwischen 180 °C und 550 °C führt zum Verdampfen des Wassers aus den Zwischenschichten der Zeolithkristalle. Bis zu einer Temperatur von 600 °C verändert sich die chemische Zusammensetzung der Zeolithe nicht. Die Erhitzung auf 650-800 °C bewirkt das Austreiben des innerhalb der Zeolithstruktur verbliebenen Wassers. Über ~800 °C zerfällt schließlich das Kristallgefüge des Zeoliths.

Es entsteht ein amorphes Gefüge. Ab etwa 1000 °C ist das Kristallgefüge dann völlig zersetzt [81].

Im Patent wird aufgezeigt, dass eine Temperaturbehandlung bei 400-600 °C die Oberflächen der Zeolithe aktiviert und eine höhere Oberflächenenergie erzeugt. Bei der Berührung von diesen temperaturbehandelten Zeolithen mit Wasser wird an der Zeolithoberfläche Luft angelagert und es kommt zu einer Temperaturerhöhung des Wassers. Durch die entstehende Hitze wird auch die Luft im Wasser bzw. an der Zeolithoberfläche erwärmt und es kommt zum Aufschäumen des Wassers. Die Zeolithe können deshalb nicht nur als puzzolanisch wirkendes Bindemittel zur Anwendung kommen, sondern auch als luftporenbildendes Material. 50-80 % Zeolith mit 20-50 % Portlandzement und 0-5 % Kalkstein erreichen laut Fu et al. nach 3-6 Stunden im Autoklaven bei 170-180 °C bereits 2-10 N/mm². Zeolithe die bei über 800 °C behandelt werden, zerfallen wie oben bereits erwähnt und besitzen daher keine Luftbildnerfunktion mehr, werden jedoch nach der stattfindenden Kalzinierung viel härter. Die Druckfestigkeit in einem untersuchten Zeolith-Portlandzement-Gemisch erreichte unter Wasserdampf bei 75-85 °C nach 8-14 Stunden mehr als 20 N/mm². Dieselbe Druckfestigkeit wurde auch nach 28 Tagen unter Wasserdampf bei Zimmertemperatur (23 °C) erreicht. [80]

Fu et al. [80] erläutern, dass Natrium- und Sulfationen die puzzolanische Reaktion der Zeolithe und damit die Bildung von Calciumaluminiumsilicaten, wie Strätlingit, steigern können. Natrium- und Sulfationen können die Festigkeit von Zeolith-basierten Bindemitteln enorm erhöhen. Bereits 5 % Natriumsulfat würde die Druckfestigkeit von 10 auf 18 N/mm² steigern. Übliche Zusatzmengen von Natriumsulfat in Bindemitteln liegen zwischen 3 und 8 %. Auch Fließmittel wie natronsulfoiertes Naphthalene-Formaldehyd oder natronsulfoiertes Melamin-Formaldehyd können die Festigkeiten von Zeolith-basierten Bindemitteln erhöhen. [80]

Da die Sulfate im Bindemittel bzw. im Beton durch Ettringitbildung auch Treibererscheinungen hervorrufen können, ist der Einsatz von Sulfat gesondert zu überprüfen.

Temperaturbehandelte Zeolithe können auch in Tonerdezementen Anwendung finden [82]. Die positiven Auswirkungen der Zeolithe auf die üblichen Festigkeitsverluste bei Tonerdezementen werden im Kapitel 3.1.6 näher beschrieben.

Ein Forschungsteam der chinesischen Universitäten Shandong und Tsinghua [65] untersuchte Zeolithe des NH₄-Typs (MZ), die eine höhere Fähigkeit besitzen K⁺ und Na⁺ aus der Porenlösung heraus aufzunehmen und damit das Risiko einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion zu vermindern. Um diesen NH₄-Typ zu erzeugen, wurde ein Pulver aus natürlichem Zeolith in eine 2N NH₄Cl Lösung getaucht, um alle im natürlichen Zeolith vorhandenen K⁺- und Na⁺-Kationen durch NH₄⁺-Kationen zu ersetzen. Anschließend

wurde das Material mit Wasser gewaschen, getrocknet und gemahlen. Der Vergleich von natürlichen und modifizierten Zeolithen (siehe Abbildung 35) zeigte, dass zwar beide Typen eine K^+ - bzw. Na^+ -Austauschfähigkeit besitzen, sich jedoch Geschwindigkeit und Kapazität dieses Austauschs auffallend unterscheidet. Die Konzentration der K^+ - bzw. Na^+ -Kationen in der alkalischen Lösung sinkt, wie in der Abbildung 35 ersichtlich, durch die Zeolithe des NH_4 -Typs schneller ab. Mit anderen Worten: Die Zeolithe des NH_4 -Typs besitzen eine bessere Ionenaustauschfähigkeit als die ursprünglichen, natürlichen Zeolithe. [65]

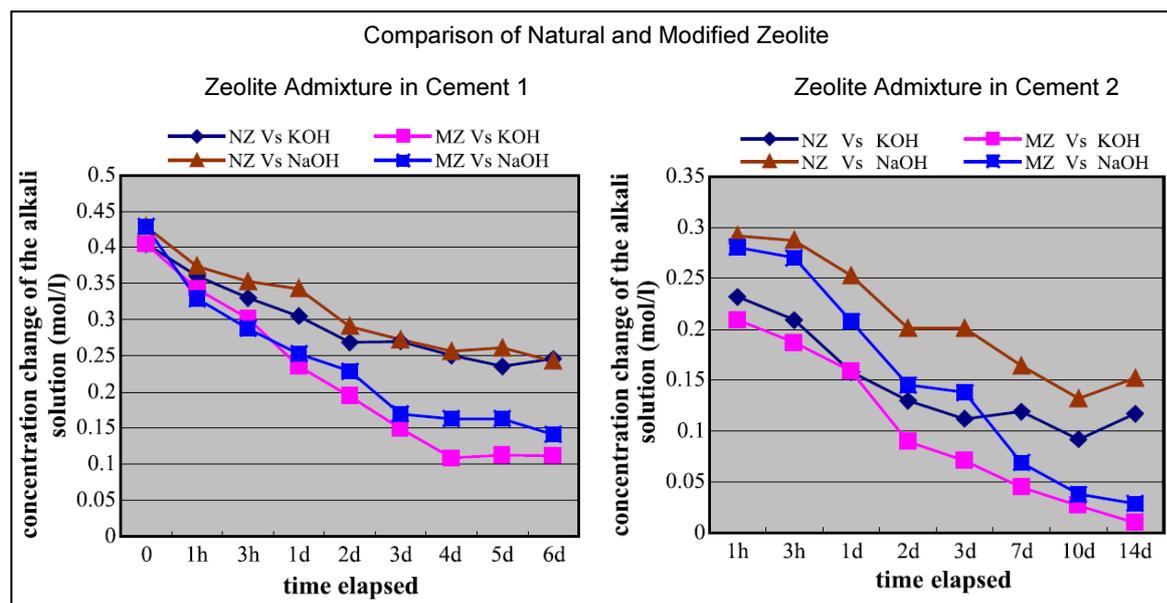


Abbildung 35: Vergleich von natürlichen Zeolithen und modifizierten Zeolithen anhand ihrer Ionenaustauschfähigkeit [65]

Der Effekt der modifizierten Zeolithe auf die Alkali-Kieselsäurereaktion konnte durch eine starke Reduktion der Treiberscheinungen gezeigt werden. In den Untersuchungen zeigte eine 5 %-ige Substitution des Referenzzementes durch modifizierten Zeolith die gleiche Auswirkung wie eine Substitution durch 40 % Hüttensand bzw. 25 % Flugasche. [65]

An der Technischen Universität Kaunas [83] in Litauen wurden Versuche mit dem Zeolith Hydrosodalith durchgeführt. Das Ziel der Untersuchungen war, die hydraulischen Eigenschaften von Hydrosodalith zu verbessern. Hydrosodalith besitzt eine hohe hydraulische Aktivität, jedoch wirkt er sich als Zumahlstoff im Zement bei gleichzeitiger höherer Verformbarkeit negativ auf die Festigkeiten aus. Der für die Versuche verwendete Hydrosodalith wurde synthetisch aus $NaOH$, $Al(OH)_3$ und amorphem $SiO_2 \cdot H_2O$ hergestellt. Diese Mischung wurde zwei Stunden einer Temperatur von $105\text{ }^\circ C$ ausgesetzt, danach bei $60\text{ }^\circ C$ getrocknet. Die Modifikation des Zeoliths bestand in einem

Ionenaustausch in einer CaCl_2 -Lösung bei 85 °C und war bereits nach 5 Minuten abgeschlossen. Die Ergebnisse von Druckfestigkeitsuntersuchungen mit dem modifizierten Hydrosodalith zeigen, dass ein Zeolith-Gehalt von 5 % die Druckfestigkeit vermindert. Mit einem zunehmenden Zeolithgehalt bis zu 20 % steigt die Druckfestigkeit allerdings wieder bis knapp unter die Druckfestigkeit des Referenzementes. Ein Zeolithgehalt von mehr als etwa 11 % modifiziertem Hydrosodalith im Zement bringt sogar eine Steigerung der Frühfestigkeiten mit sich (siehe Abbildung 36). [83]

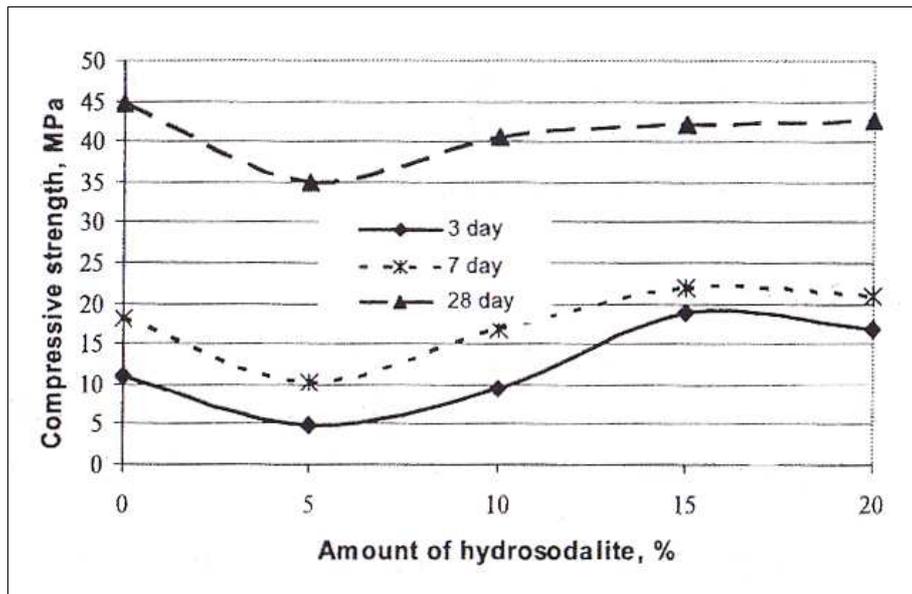


Abbildung 36: Druckfestigkeiten von Zementen unterschiedlichen Hydrosodalithgehalts [83]

Wie un schwer zu erkennen ist, steckt die Entwicklung der Zeolith-Bindemittel noch in den Anfängen. Natürliche Zeolithe, wie in Kapitel 3.1.4.2 beschrieben, werden allerdings bereits in der Praxis als Zementsubstitutionsmaterial verwendet. Mit einer Modifikation der Zeolithe ist es möglich, die Eigenschaften der Zeolithe bzw. der zeolithhaltigen Bindemittel zu verbessern und die Druckfestigkeiten noch weiter zu steigern.

3.1.5 Portland- und Portlandflugaschemente mit Zeolith als Zuschlagstoff

In der ÖNORM EN 197-1 [15] sind Portlandkompositzemente (siehe Kapitel 2.2.8) definiert, die aus zwei oder mehreren Hauptbestandteilen bestehen können. Der Anteil an diesen Bestandteilen, die dem Portlandzement zugemahlen werden, darf dabei nicht mehr als 35 % betragen. Anders ist es bei den ebenso in der EN 197-1 genormten Kompositzementen (siehe Kapitel 2.2.10), bei denen der Anteil an Hüttensand,

Puzzolanen und kieselsäurereicher Flugasche oder einer Kombination von diesen maximal 50 % betragen darf. [15]

Fethullah Canpolat et al. [84] untersuchten Bindemittelkombinationen, die noch nicht Stand der Technik sind und damit noch nicht normativ erfasst wurden. Untersucht wurden unter anderem Portland- und Portlandflugaschezemente mit natürlichem Zeolith als Zumahlstoff. Um Vergleichswerte zu erhalten, wurde der Gehalt an natürlichem Zeolith zwischen 5 % und 35 % variiert. Die Basiszemente bildeten der Portlandzement CEM I 42,5 R und ein Portlandflugaschezement mit 5 % kalkreicher Flugasche. [84]

Die Druckfestigkeitsergebnisse, die nach 2, 7, 28 und 90 Tagen gemessen wurden, sind in Tabelle 16 tabellarisch bzw. in Abbildung 37 (Portlandzement) und Abbildung 38 (Portlandflugaschezement) grafisch dargestellt.

Tabelle 16: Druckfestigkeitsergebnisse von Portland- und Portlandflugaschezementen mit natürlichem Zeolith (Z) als Zumahlstoff [84]

Symbol	Cement mixtures	Compressive strength (N/mm ²)				Symbol	Cement mixtures	Compressive strength (N/mm ²)			
		2 days	7 days	28 days	90 days			2 days	7 days	28 days	90 days
R	Reference mix	21.2	34.4	45.1	57.6						
	PC 42.5	(47)	(76)	(100)	(128)						
A ₁	5% Z +	25.2	38.6	52.5	55.7	B ₁	5% Z + 5%	20.8	29.6	49.5	56.2
	95% PC	(56)	(86)	(116)	(124)		FA + 90% PC	(46)	(66)	(110)	(125)
A ₂	10% Z +	23.5	36.8	51.3	53.6	B ₂	10% Z + 5%	19.4	33.8	51.4	58.7
	90% PC	(52)	(82)	(114)	(119)		FA + 85% PC	(43)	(75)	(114)	(130)
A ₃	15% Z +	22.1	33.5	52.8	56.8	B ₃	15% Z + 5%	17.8	28.4	51	59.4
	85% PC	(49)	(74)	(117)	(126)		FA + 80% PC	(39)	(63)	(113)	(132)
A ₄	20% Z +	17.8	30.7	54.2	58.5	B ₄	20% Z + 5%	15.4	26.2	50.8	60.8
	80% PC	(39)	(68)	(120)	(130)		FA + 75% PC	(34)	(58)	(113)	(135)
A ₅	25% Z +	14.2	25.6	49.8	57.2	B ₅	25% Z + 5%	14.4	27.3	50.8	58.3
	75% PC	(31)	(57)	(110)	(127)		FA + 70% PC	(32)	(61)	(113)	(129)
A ₆	30% Z +	13.4	26.8	47.8	58.5	B ₆	30% Z + 5%	11.8	24.2	47.6	54.3
	70% PC	(30)	(59)	(106)	(130)		FA + 65% PC	(26)	(54)	(106)	(120)
A ₇	35% Z +	11.7	22.2	46.2	53.5	B ₇	35% Z + 5%	9.6	23.1	43.3	50.4
	65% PC	(26)	(49)	(102)	(119)		FA + 60% PC	(21)	(51)	(96)	(112)

Values inside parentheses show the percentages with respect to the 28-day compressive strength of PC 42.5.

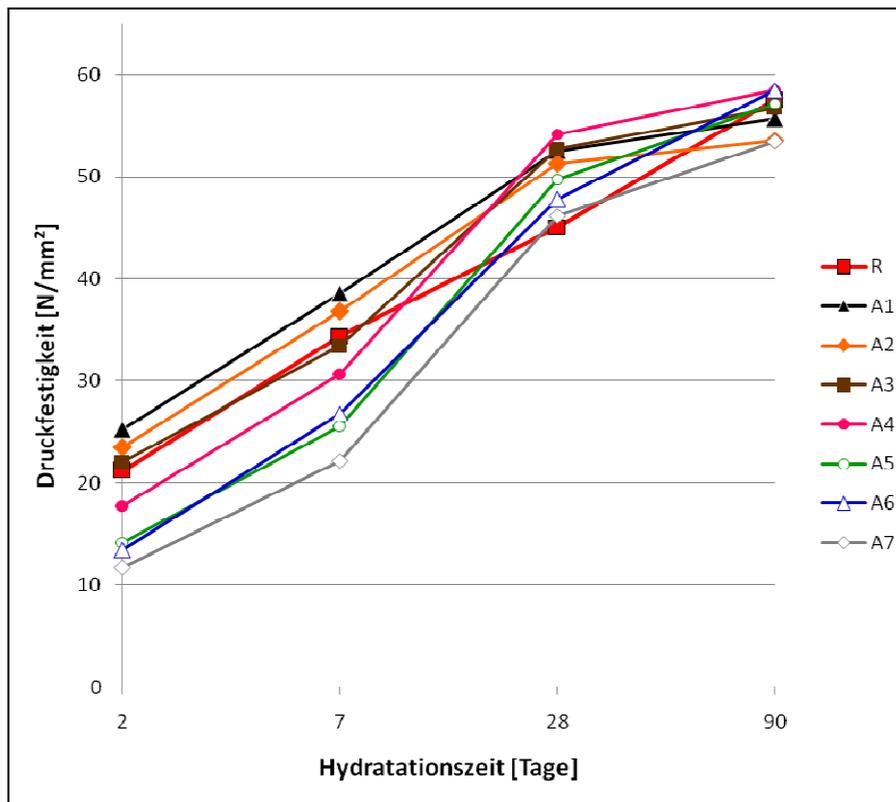


Abbildung 37: Druckfestigkeitsentwicklung von Portlandzementen mit Zeolith als Zumahlstoff (Werte entnommen aus [84])

Die Portlandzemente mit Zeolithgehalten zwischen 5 und 15 % (Proben A1, A2 und A3) zeigten eine höhere Frühfestigkeit als der reine Portlandzement (Probe R). Auch die 28-Tage-Druckfestigkeit war 14-17 % höher als die des Referenzzements, Portlandzement CEM I 42,5 R. Die Druckfestigkeitswerte nach 90 Tagen lagen jedoch knapp unter denen des Referenzzements. Die Proben A4 bis A7 mit 20-35 % Zeolith als Zumahlstoff lieferten am zweiten Tag Druckfestigkeiten die kleiner waren als die des CEM I 42,5 R. Nach 7 Tagen zeigten sie jedoch eine sehr gute Performance und am 28. Tag besaßen sie alle höhere Druckfestigkeiten als der Portlandzement. Die höchsten Festigkeiten erreichte der Portlandzement mit 20 % natürlichem Zeolith als Zumahlstoff (Probe A4). Er hatte zwar am 2.Tag im Vergleich zum Referenzzement eine um 16 % geringere Druckfestigkeit, jedoch stieg die Druckfestigkeit bis zum 28. Tag auf einen Wert von 54,2 N/mm² an. Dieser Wert ist um 20 % höher als der des Referenzzements. Auch nach 90 Tagen besaß dieses Bindemittel noch eine höhere Druckfestigkeit als der Portlandzement ohne Zumahlstoff. [84]

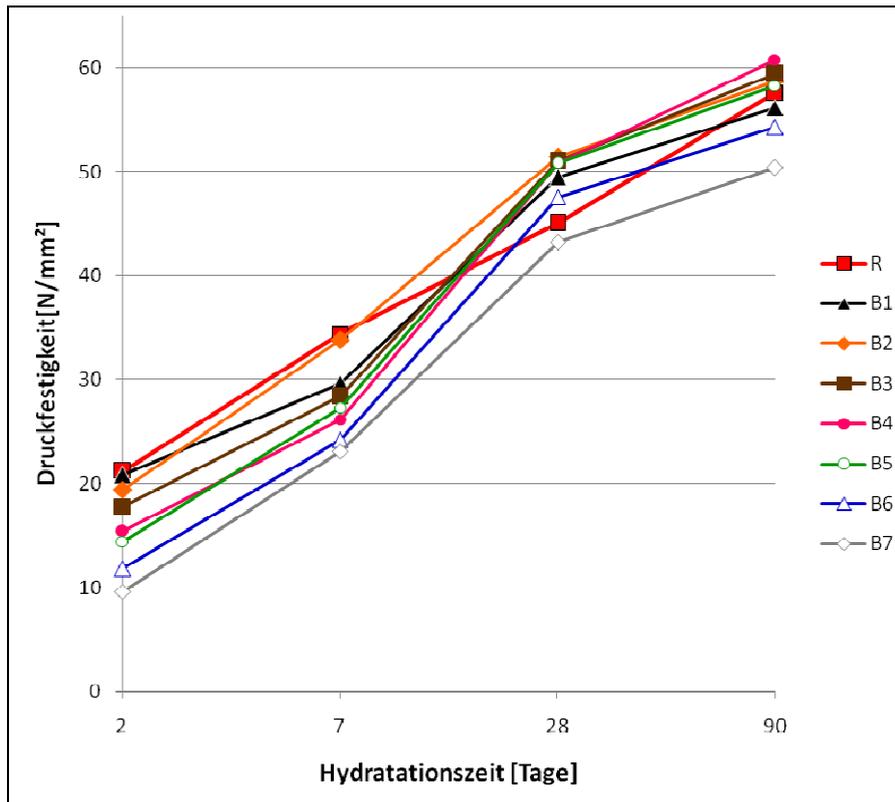


Abbildung 38: Druckfestigkeitsentwicklung von Portlandflugaschezementen mit Zeolith als Zusatzstoff (Werte entnommen aus [84])

Einerseits hatte zwar eine zusätzliche Substitution von Portlandzement durch 5 % Flugasche eine Verminderung der Frühfestigkeit zur Folge, andererseits bewirkte sie aber auch eine höhere Nacherhärtung. Alle Proben besaßen eine, zwar teils nur geringfügig niedrigere Frühdruckfestigkeit nach 2 Tagen. Die gute Nacherhärtung bewirkte, dass nach 90 Tagen alle Proben Druckfestigkeiten von über 50 N/mm², die Probe B4 mit 20 % Zeolith sogar über 60 N/mm², aufwiesen. Eine sehr ähnliche Performance wie der Referenzzement zeigte die Probe B2. Diese Probe (10 % Zeolith- und 5 % Flugaschegehalt) hatte am 2.Tag eine nur um 8,5 % geringere Druckfestigkeit gegenüber dem Portlandzement CEM I 42,5 R. Nach 28 Tagen zeigte diese Mischung mit 51,4 N/mm² eine um 14 % höhere Druckfestigkeit und auch nach 90 Tagen erreichte es mit 58,7 N/mm² sogar einen um 30 % höheren Wert als der Referenzzement. [84]

Wie zu erkennen ist, genügen alle von Canpolat et al. [84] untersuchten Proben den Anforderungen eines CEM 42,5 N nach der ÖNORM EN 197-1 [15]. Die Proben A1, A2, A3 und B1 genügen durch ihre hohen Frühfestigkeiten sogar den Anforderungen eines CEM 42,5 R. Diese Forschungsergebnisse bekräftigen nochmals das schon in Kapitel 3.1.4 betonte Potential der Zeolithe zur Substitution von Portlandzement.

3.1.6 Tonerdezemente mit Zeolith als Zusatzstoff

Wie in Kapitel 2.2.11.3 bereits beschrieben, liegt die Problematik bei Tonerdezementen darin, dass mit der Hydratation eine Volumensverringerung und damit ein poröses Gefüge einhergehen. Versuche des britischen Building Research Establishment (BRE), die Eigenschaften des Tonerdezements mit großem Anteil an Hüttensand zu verbessern, führten laut Yan Fu et al. [82] nicht zum gewünschten Erfolg. Es konnte zwar das Schwinden des Zements ausreichend vermindert werden, doch die Frühfestigkeiten wurden danach in einem so großen Maß herabgesetzt, dass eine praktische Anwendung nicht empfohlen werden konnte [82].

Fu et al. [82] von der University of Ottawa untersuchten gemeinsam mit dem National Research Council Ottawa in einem Forschungsprojekt die Wirkung von natürlichen Zeolithen (siehe Kapitel 3.1.4.2) auf die Eigenschaften von Tonerdezement. Es wurden drei natürliche Zeolithe mit den Bezeichnungen A, B und C für die Forschung einbezogen. Die Proben A und B bestanden hauptsächlich aus Clinoptilolith und Gismondin. Der Zeolith C bestand zum Großteil aus Clinoptilolith, Levyn und Offretit. Die Zeolithe wurden in verschiedenen Mischungsverhältnissen mit Na₂SO₄ vermischt und teilweise für Versuchszwecke auch thermisch behandelt. Die Mischungsverhältnisse und Behandlungstemperaturen der Mittel aus den Zeolithen und dem Natriumsulfat (CPA...Conversion-Preventing Additive), die die Volumensverringerung weitestgehend vermeiden sollen, sind in Tabelle 17 gegeben. [82]

Tabelle 17: Mischungsverhältnisse und Behandlungstemperaturen der verwendeten CPA (Conversion-Preventing Additives) [80], [82]

Additives	Composition (% by mass)		Natural Zeolites	
	Zeolite	Sodium Sulfate	Type	Heat-Treatment
CPA-A	86	14	A	—
CPA-B	86	14	B	—
CPA-B(H)	95	5	B	800°C for 2 h
CPA-C	86	14	C	—
CPA-C(H)	93	7	C	800°C for 2 h

In der Tabelle 18 sind die Mischungsverhältnisse des Tonerdezements (HAC...High Alumina Cement) mit den Zeolithen bzw. den CPA angegeben:

Tabelle 18: Zusammensetzungen der untersuchten Tonerdezement(HAC)-Zeolith-Na₂SO₄-Proben [82]

Specimens	HAC	Zeolite* (Type/Content)	CPAt (Type/Content)	Sand	Water
Plain HAC	1	—	—	2.75	0.4
Z-A	0.77	A/0.23	—	2.75	0.4
Z-B	0.77	B/0.23	—	2.75	0.4
CPA-1	0.89	—	CPA-A/0.11	2.75	0.4
CPA-2	0.89	—	CPA-B/0.11	2.75	0.4
CPA-3	0.89	—	CPA-C/0.11	2.75	0.4
CPA-4	0.83	—	CPA-B(H)/0.17	2.75	0.4
CPA-5	0.83	—	CPA-C(H)/0.17	2.75	0.4
CPA-6	0.67	—	CPA-C(H)/0.33	2.75	0.4

Die Druckfestigkeitsergebnisse zeigen, dass durch die Mischungen Z-A und Z-B der Festigkeitsverlust mit zunehmender Hydratationsdauer nur geringfügig verringert werden konnte [82] (siehe Abbildung 39).

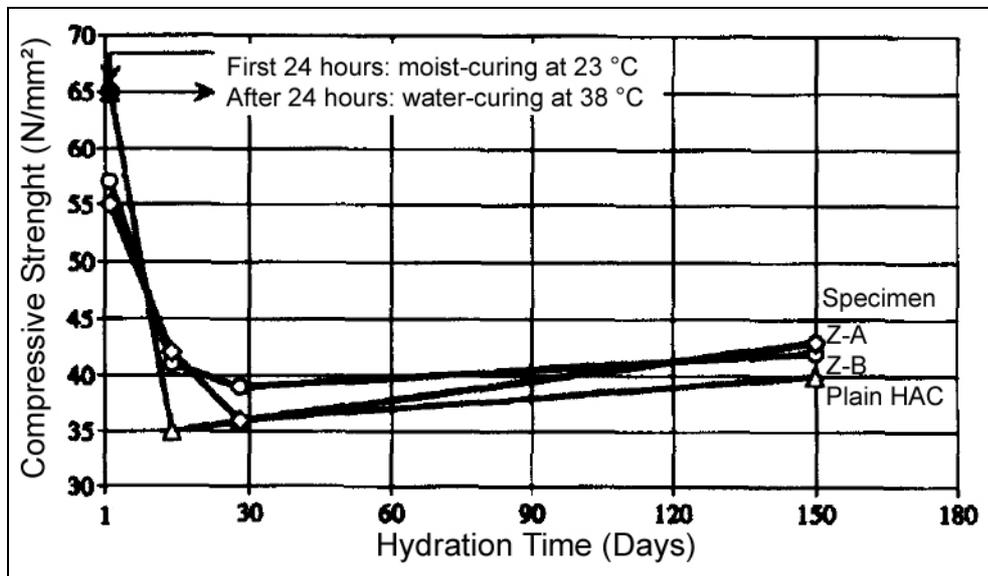


Abbildung 39: Druckfestigkeitsentwicklung von Tonerdezement (HAC) und Tonerdezementen mit Zeolithzusatz [82]

Die Abbildung 40 zeigt, dass die CPA jedoch eine erhebliche Verbesserung herbeiführten. Die Frühfestigkeiten (nach 1 Tag) wurden zwar durch die Zugabe der CPA reduziert, jedoch wurden noch immer ausreichende Druckfestigkeiten erzielt. Die Probe CPA-1 hatte bereits nach einem Tag eine Druckfestigkeit von 60 N/mm². Danach war keine bzw. nur wenig Festigkeitsänderung feststellbar. Nach diesen 28 Tagen stieg die Druckfestigkeit jedoch wieder an und erreichte 72 N/mm². Eine große Festigkeitszunahme konnte auch bei der Probe CPA-3 verzeichnet werden. Die gemessene Druckfestigkeit nach 28 Tagen belief sich hier auf 57 N/mm² und nach 150 Tagen auf 65 N/mm². Die Probe CPA-2 hatte gegenüber den anderen beiden eine niedrigere 1-Tages-Druckfestigkeit von etwa 43 N/mm² und eine 28-Tage Druckfestigkeit von

51 N/mm². Danach war bei dieser Probe keine Festigkeitssteigerung mehr festzustellen. [82]

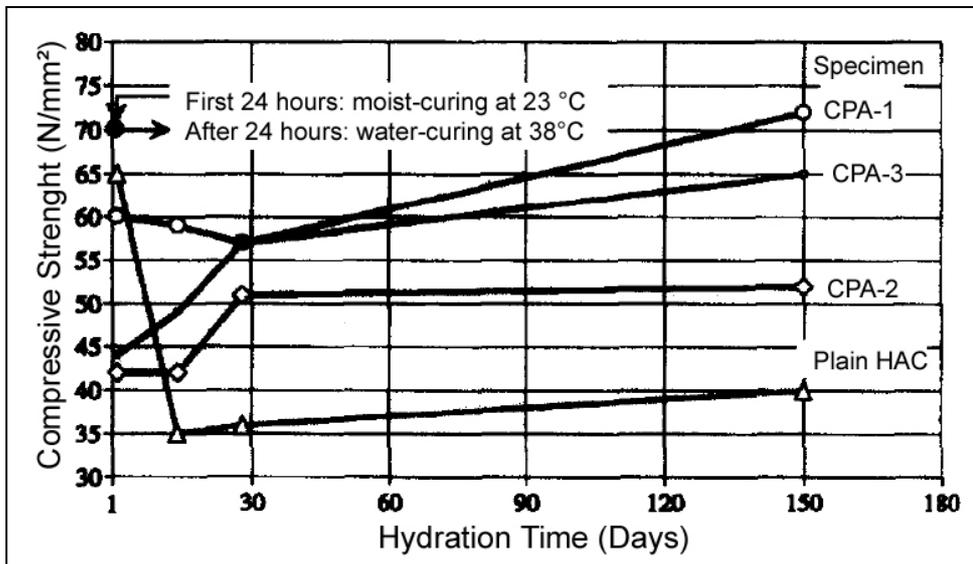


Abbildung 40: Druckfestigkeitsentwicklung von Tonerdezement (HAC) und Tonerdezementen mit Zeolith-Na₂SO₄-Zusatz [82]

Deutliche Festigkeitssteigerungen konnten, wie die Abbildung 41 zeigt, bei den Proben mit den hitzebehandelten CPA festgestellt werden. Die beste Performance lieferte die Probe CPA-6. Ihre Druckfestigkeit stieg von 45 N/mm² nach einem Tag auf 71 N/mm² nach 14 Tagen. Die Druckfestigkeiten nach 28 bzw. 150 Tagen waren 74 bzw. 75 N/mm². Der niedrigere CPA-Gehalt in der Probe CPA-5 führte zwar zu einer höheren 1-Tages-Druckfestigkeit von 62 N/mm², jedoch wurde eine geringere Endfestigkeit gemessen. [82]

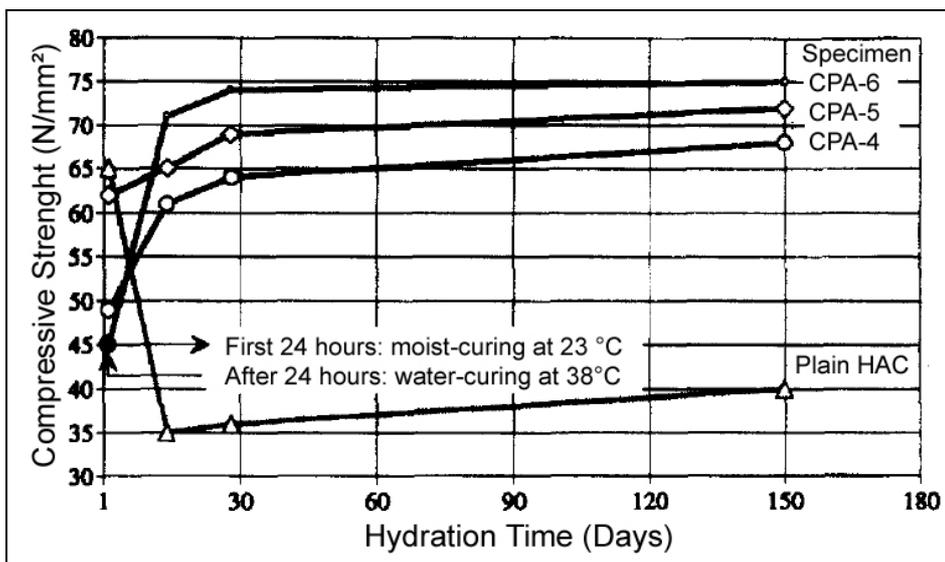


Abbildung 41: Druckfestigkeitsentwicklung von Tonerdezement (HAC) und Tonerdezementen mit thermisch behandeltem Zeolith-Na₂SO₄-Zusatz [82]

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die alleinige Zugabe der Zeolithe zum Tonerdezement keine signifikante Verbesserung herbeigeführt hat. Eine Verbesserung brachte die Zugabe von Natriumsulfat. Die Druckfestigkeitsergebnisse der Proben waren, wie oben dargestellt, sehr unterschiedlich, jedoch durchwegs positiv. Die besten Ergebnisse lieferten die Tonerdezementproben mit den thermisch behandelten Zeolith- Na_2SO_4 -Mischungen. Fu et al. geben in ihrem Forschungsbericht an, dass die höchsten Druckfestigkeiten durch die Beimischung von 12-50 M-% thermisch behandelten CPA erreicht werden können. [82]

Die Druckfestigkeitssteigerung durch die thermisch behandelten Zeolithe lässt dieses Bindemittel zu einer guten Alternative zu Portlandzement für unbewehrte Betone werden. Wie bereits in Kapitel 2.2.11.3 angeführt, ist die Verwendung von Bewehrungsstahl in Tonerdezementen problematisch, da in der Porenlösung nicht ausreichend Calciumhydroxid vorhanden ist, um einen Korrosionsschutz gewährleisten zu können [25].

3.1.7 Alkaliaktivierte Materialien

Caijun Shi [85] gibt an, dass die erste Verwendung von Alkalien als Bestandteil von Zement im Jahr 1930 auf Kuhl (vermutlich ist Hans Kuhl gemeint) zurückgeht. Kuhl beschäftigte sich eingehend mit dem Verhalten von Mischungen aus Hüttensandmehl und einer KOH-Lösung [85].

Viele Forschungen folgten und in den 1970er-Jahren wurde von Joseph Davidovits der Begriff „Geopolymer“ eingeführt [86]. Ursprünglich waren mit dem Begriff nur die aluminosilicatischen Polymer-Reaktionsprodukte der alkalischen Aktivierung von Metakaolinen gemeint, doch heute umfasst der Begriff alle alkaliaktivierten Bindemittel, die als Reaktionsprodukte aluminosilicatische Polymere besitzen. Das Präfix „Geo“ soll auf die Ähnlichkeit der Geopolymere zu geologischen Gesteinen bzw. Mineralien verweisen. [87]

Ana Fernández-Jiménez [88] gibt bezüglich der Aktivierung von alkaliaktivierten Materialien drei Gruppen an:

Bei der ersten Gruppe handelt es sich um Materialien, die überwiegend aus Aluminium und Silicium bestehen und nur wenig CaO enthalten [88]. Dies sind die so genannten Geopolymere. Sie können grundsätzlich aus allen Rohstoffen hergestellt werden, die ausreichend SiO_2 und Al_2O_3 in reaktiver Form enthalten [87]. Beispiele hierfür sind das aus Kaolin gewonnene Metakaolin und kieselsäurereiche Flugasche. Das Hauptreaktionsprodukt dieser Gruppe ist ein anorganisches Polymer, das so genannte N-A-S-H-Gel ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) [88].

Die anorganischen aluminosilicatischen Polymere (Geopolymere) ähneln in ihrer Zusammensetzung den Zeolithen [89] (siehe Kapitel 3.1.4). Der Unterschied zwischen Geopolymeren und Zeolithen besteht darin, dass Zeolithe eine möglichst ausgeprägte und geordnete Kristallstruktur besitzen, während Geopolymere hingegen eine amorphe Struktur mit keinen bzw. wenig kristallinen Bereichen aufweisen [86]. Die chemischen Verbindungen von Geopolymeren und Zeolithen sind jedoch dieselben [89].

Die zweite Gruppe bilden calcium- und siliciumreiche Materialien, wie Hochofenschlacke [88]. Diese Bindemittel zählen streng genommen nicht zu den so genannten Geopolymeren, da sie keine aluminosilicatischen Polymere, sondern ähnliche Reaktionsprodukte wie die Hydratphasen von Portlandzementen bilden. Ausschlaggebend dafür ist der hohe Calciumgehalt der Hochofenschlacke. [87]

Die dritte Gruppe umfasst alle Kombinationen aus den ersten beiden Gruppen. Das bedeutet es handelt sich um Ca-, Si- und Al-reiche Materialien, wie zum Beispiel Mischungen aus geringen Mengen an Portlandzement und hoher (>70 %) Beigabe an Substitutionsmaterial. [88]

Im Folgenden sollen zuerst die Geopolymere, danach die alkalisch aktivierten Hochofenschlacken und abschließend die alkalisch aktivierten Portlandzemente behandelt werden.

3.1.7.1 Geopolymere

Die Entstehung der Geopolymere aus einem Al-Si-haltigen Material und einem Aktivator erfolgt identisch der der Zeolithe. Der Feststoff wird zu Beginn durch den alkalischen Aktivator (an-)gelöst. Die Bindungen zwischen den Si- und O-Atomen werden dabei aufgespalten und Al-Atomen werden eingebaut. Solcherart bildet sich ein aluminosilicatisches Polymer, das Geopolymer, das aus der Lösung ausfällt. Die so genannte „Geopolymerisation“ ist von mehreren Faktoren abhängig. Einen wesentlichen Einfluss darauf haben der Typ und die Konzentration des Aktivators, die Zusammensetzung des zu aktivierenden Materials, die Temperatur und vor allem auch das Verhältnis von fester zu flüssiger Phase. [87]

Ein Wasserüberschuss hat die Bildung kristalliner Zeolithe zur Folge (siehe Kapitel 3.1.4). Umgekehrt kommt es bei einem hohen Verhältnis fester zu flüssiger Phase (>1) zur Bildung der amorphen bis teilkristallinen Geopolymere. Zu viel Wasser hat bei der Synthese der amorphen Geopolymere einen negativen Einfluss. Es

unterbricht die Polymerketten und verhindert damit die Verbindung der einzelnen Polymere. [90]

Die Abbildung 42 zeigt die Abhängigkeit der 7-Tages-Druckfestigkeit vom Verhältnis der festen/flüssigen Phase. Ein Verhältnis von 2,05 hat bei beiden Versuchsmaterialien die besten Ergebnisse erbracht [91].

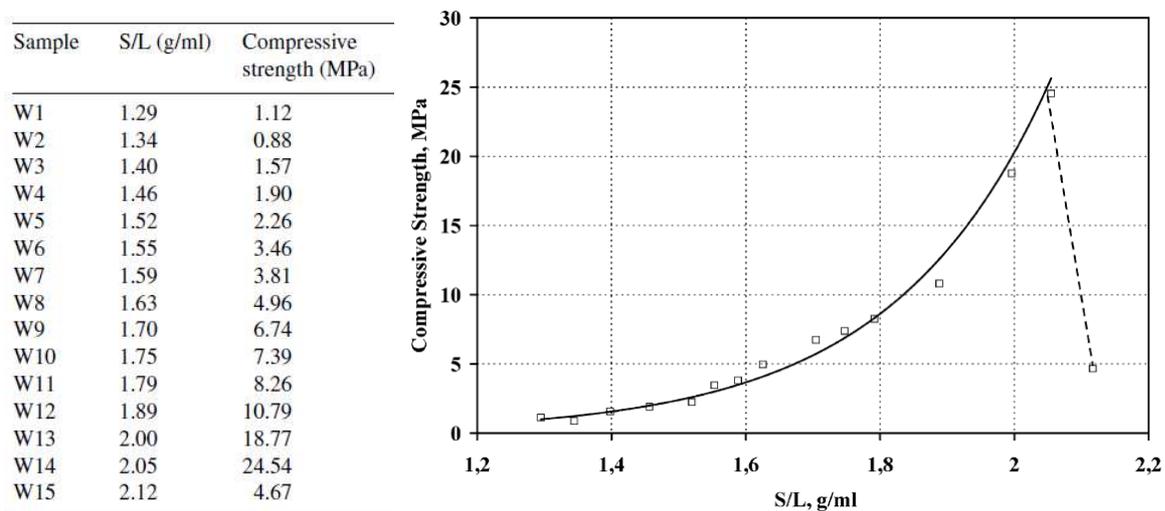


Abbildung 42: Druckfestigkeit nach 7 Tagen in Abhängigkeit vom Verhältnis der festen/flüssigen Phase (S/L) [91]

Dimitrios Panias [91] von der Universität Athen berichtet, dass in alkalisch aktivierten Flugaschen ein hoher Anteil an Poren im Micro- und Nanobereich und ein niedriger Anteil an Kapillarporen vorhanden sind. Diese Eigenschaften wirken sich günstig auf die Dauerhaftigkeit des Bindemittels aus. Durch eine Mischung von Hüttensand und Flugasche kommt es bei der alkalischen Aktivierung zur Bildung von Phasen, welche die größeren Poren (Kapillarporen), die bereits während der Hydratation zum Teil durch Flugascheteilchen aufgefüllt wurden, weiter auffüllen und dadurch ein sehr dichtes Gefüge erzeugen [90].

Mit dieser Bindemittelzusammensetzung können laut František Škvára [90] von der Technischen Universität Prag Druckfestigkeiten über 150 N/mm² erreicht werden.

Die Temperaturregelung als wichtiger Parameter bei der Synthese hängt vom zu aktivierenden Material ab. Škvára berichtet bei alkalisch aktivierten Flugaschen von optimalen Ergebnissen bei 60-90 °C unter atmosphärischen Bedingungen. [90]

Die Eigenschaften der Geopolymere hängen wie zuvor gezeigt stark von deren Entstehungsgeschichte ab. Anja Buchwald [87] vom Bauhaus der Universität Weimar gibt

in einem Bericht der Fachzeitschrift „Betonwerk + Fertigteil-Technik“ als optimale Eigenschaften der Geopolymere unter anderem eine hohe Säurebeständigkeit, eine hohe Dichte bzw. geringe Permeabilität, eine schnelle Erhärtung mit hohen Endfestigkeiten und eine gute Temperaturbeständigkeit an. Auf Grund der geringen Behandlungstemperaturen würde man darauf schließen, dass Geopolymere eine sehr CO₂-arme Alternative zu Portlandzement darstellen müssten. Dies kann jedoch nicht pauschal gesagt werden. Bei der Nutzung von Metakaolin sieht die Ökobilanz gegenüber Portlandzement laut einer Lebenszyklusanalyse eher schlechter aus. Durch die Verwendung von Flugasche als Rohstoff kann eine günstige Ökobilanz erzeugt werden, jedoch gehören die flugaschebasierenden Geopolymere nicht zu den schnell erhärtenden Bindemitteln, was ein großer Nachteil für die praktische Anwendung ist. [87]

In Österreich gibt es nur wenige Einzelbeispiele der erfolgreichen technischen Umsetzung von Geopolymeren als Portlandzementersatz [87]. In der Ukraine hingegen werden alkalisch aktivierte Materialien schon seit vielen Jahren eingesetzt und sind zum Teil bereits in Normen und Regelwerken verankert [85].

3.1.7.2 Alkaliaktivierte Hochofenschlacken

Wie bereits zuvor erwähnt, können auch Hochofenschlacken alkalisch aktiviert werden. Die Ergebnisse der alkalischen Aktivierung hängen wie bei allen anderen Materialien unter anderem vom Typ des Anregers ab. Dietmar Stephan et al. [48] von der Universität Kassel untersuchte die Wirkung von verschiedenen Anregern. Das Ergebnis der Untersuchung war, dass verschiedene Hüttensande höchst unterschiedlich auf denselben Anreger reagierten.

Yao Jun Zhang et al. [92] aus China führten Forschungen an alkalisch aktivierten Hüttensanden durch. Als Aktivator wurde Natronwasserglas, Na₂SiO₃·9H₂O, verwendet. Wenn festes Wasserglas mit Wasser in Berührung kommt, findet umgehend ein Lösungsvorgang statt. Das Wasserglas führt zur Bildung von Kieselsäure und Natriumhydroxid [92]:



Der untersuchte Hüttensand hat in seiner chemischen Zusammensetzung den Anforderungen der ÖNORM EN 197-1 [15] entsprochen. Er bestand zum Großteil aus glasigen Phasen und zu kleineren Teilen aus den Mineralien Akermanite Ca₂MgSi₂O₇, Gehlenit Ca₂Al(AlSi)O₇, Merwinite Ca₃Mg(SiO₄)₂ und C₂S (Ca₂SiO₄). Beim Kontakt der gebildeten Kieselsäure und dem entstandenen Natriumhydroxid mit dem Hüttensand kommt

es zur Bildung der festigkeitsbildenden Hydratationsprodukte. Die Materialien wurden mit dem Mischungsverhältnis Wasserglas: Hüttensand: Wasser 1:9:2,5 miteinander vermengt und bei 20 °C und 99 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagert. Bereits nach einem Tag bildeten sich C-S-H-Gele. Nach 3 bzw. 7 Tagen konnte im Gefüge das Calciumsilicat Gismondin bzw. das Calciumaluminatsilicat Zoisit entdeckt werden. Die weiteren Mineralien Wairakit, Natrolith und Klinozoisit wurden nach 28 Tagen gefunden. [92]

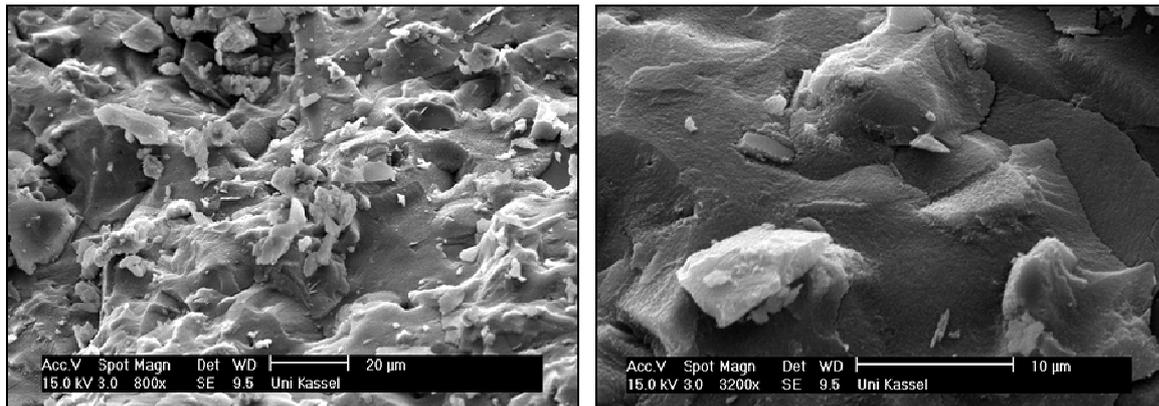


Abbildung 43: Alkalisch aktivierter Hüttensand nach 28 Tagen unter dem Elektronenmikroskop [93]

Die Druckfestigkeiten würden den Anforderungen der ÖNORM EN 197-1 [15] eines Zements der Festigkeitsklasse 52,5N entsprechen:

Tabelle 19: Druckfestigkeiten der alkalisch aktivierten Hochofenschlacke [92]

1 Tag	3 Tage	7 Tage	28 Tage
26,5 N/mm ²	40,7 N/mm ²	51,6 N/mm ²	60,1 N/mm ²

Die hohen Druckfestigkeiten und im Besonderen auch die hohen Frühfestigkeiten zeigen das große Potenzial dieses Bindemittels. Auch in Bezug auf die CO₂-Bilanz zeigt das alkaliaktivierte Hüttensandbindemittel gegenüber Portlandzement eine gute Performance. Zhang et al. [92] geben an, dass bei der Herstellung im Vergleich zu Portlandzement etwa um 60 % weniger Energie verbraucht wird. Die alkaliaktivierte Hochofenschlacke, der noch weiterer Forschung bedarf, stellt damit eine potentielle Alternative für den in seiner Herstellung stark umweltbelastenden Portlandzement dar.

3.1.7.3 Alkaliaktivierte Portlandzemente (Hybridzemente)

Wie zuvor bereits erwähnt, handelt es sich bei alkaliaktiviertem Portlandzement, auch Hybridzement genannt, um eine Mischung aus Portlandzement und anderen Zumahlstoffen. Zumahlstoffe wie granuliert Hochofenschlacke oder Flugasche bewirken in Verbindung mit Portlandzement oft eine niedrigere Frühfestigkeit und längere Abbindezeiten. Eine alkalische Aktivierung kann dieser Tendenz entgegenwirken, indem sie die puzzolanische Wirkung der Zumahlstoffe verstärkt und somit unter anderem die Eigenschaften in der Frühphase der Hydratation verbessert. [88]

Fernández-Jiménez [88] berichtet bei alkalisch aktivierten Mischungen aus 70-80 % Alumosilicaten und 30-20 % Calciumsilicaten von Druckfestigkeiten in der Höhe derer von Portlandzementen.

In der Abbildung 44 a) sind einige Ergebnisse alkalisch aktivierter Mischungen aus 70 % Flugasche und 30 % Portlandzementklinker grafisch dargestellt. Durch die festigkeitsbildenden C-S-H- und N-A-S-H-Gele wurden nach 28 Tagen Festigkeiten von bis zu 36,9 N/mm² und nach 2 Tagen Frühfestigkeiten bis zu 12,9 N/mm² erreicht. Die Abbildung 44 b) zeigt Druckfestigkeitsergebnisse einer alkalisch aktivierten Mischung aus 70 % kieselsäurereicher Flugasche, 15 % Hüttensand und 15 % Portlandzementklinker. Durch eine Aktivierung mit Wasserglas wurde nach 28 Tagen sogar eine Druckfestigkeit von über 50 N/mm² erzielt. Die Festigkeit nach 2 Tagen kam auf fast 15 N/mm². [88], [94]

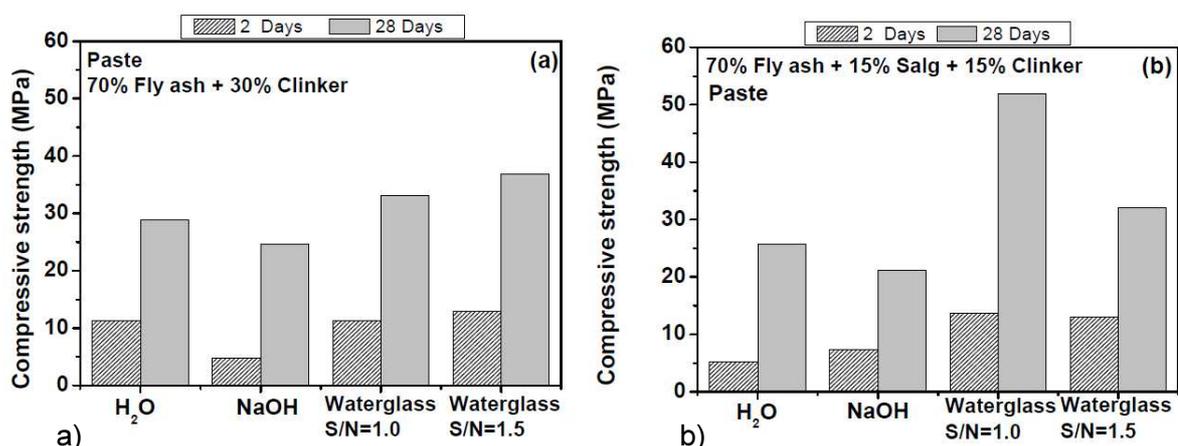


Abbildung 44: Druckfestigkeiten alkalisch aktivierter Mischungen aus 70 % Flugasche und 30 % Portlandzementklinker (a) bzw. 70 % Flugasche, 15 % Hüttensand und 15 % Portlandzementklinker (b) im Vergleich zu nicht aktivierten Mischungen (H₂O); (S/N = SiO₂/Na₂O) [88]

Die teils sehr guten Druckfestigkeitsergebnisse zeigen die Möglichkeit auf, ein Bindemittel mit geringem Portlandzementklinkeranteil zu erzeugen, das in seinen

zementtechnischen Eigenschaften mit Portlandzement vergleichbar ist. Nähere Forschungen sind zur besseren Beurteilung der Dauerhaftigkeit und der bisher noch nicht ausreichend untersuchten Eigenschaften notwendig, um eine Anwendung in der Praxis möglich zu machen.

3.1.7.4 Alkaliaktivierte Bindemittel mit hohem Gehalt an C_2S

In dem von Peter Stemmermann et al. [95] vom Forschungszentrum Karlsruhe im Jahr 2007 patentierten Verfahren zur Herstellung von Belit-Bindemitteln werden die Rohmaterialien alkalisch aktiviert. Belit-Zemente werden in Kapitel 3.2.2 näher behandelt. Die Ausgangsmaterialien des im Patent DE102005037771B4 beschriebenen Bindemittels können Primär- als auch Sekundärrohstoffe sein. Im Patent werden als potentielle Ausgangsstoffe Altbetone, Mörtel bzw. daraus hergestellte Brechsande, Altzemente, Schlacken, Flugaschen, Trasse, Tonminerale und Gläser genannt. Die Mischung der Rohstoffe soll bevorzugt ein Ca/Si-Verhältnis zwischen 2,1 und 1,9 haben. Nach dem Einstellen dieses geeigneten Verhältnisses wird das Material mit einer NaOH, KOH oder LiOH-Lösung versetzt. Danach wird das alkalisch aktivierte Material mit weniger als 1 M-% C_2SH versetzt. Das C_2SH wird zuvor durch eine zweistündige hydrothermale Behandlung von gebranntem Kalk (CaO) und SiO_2 bei 200 °C gewonnen und die oben beschriebene Mischung mit Kristallisationskeimen aus diesem Dicalcium-Silicat-Hydrat geimpft. Die so modifizierte Mischung wird nun einer hydrothermalen Behandlung bei einer Temperatur zwischen 150 °C und 250 °C unterzogen. Dabei wird wiederum überwiegend C_2SH als Übergangsmaterial gebildet. Ein Teil davon kann entnommen werden und einem neuen Ausgangsmaterial als Kristallisationskeim zugefügt werden. Im anschließenden Brennprozess bei 700-900 °C wird C_2S gebildet. Durch die in diesem Belit-Bindemittel verwendeten Kristallisationskeime wird laut Stemmermann et al. die Reaktionszeit der Materialumsetzung bei der Bindemittelherstellung gegenüber Verfahren ohne Kristallisationskeime erheblich verkürzt, was vor allem wirtschaftliche Vorteile mit sich bringt. [95]

Günther Beuchle et al. [96] vom Karlsruher Institut für Technologie (KIT) geben in ihrem 2010 angemeldeten Patent EP2243754A1 an, dass das zuvor beschriebene Verfahren von Stemmermann et al. einige Nachteile aufweist. Erstens ist es ungünstig, dass zwei thermische Behandlungsstufen (hydrothermal und Brennen) benötigt werden und zweitens führe das Verfahren zu ähnlich trägen Bindemitteln wie die in Kapitel 3.2.2 beschriebene Belitzementherstellung. Der oben beschriebene Brennprozess führe nach Beuchle et al. zu einem Partikelwachstum und einer damit verbundenen, unvermeidbaren verminderten Reaktivität.

Beuchle et al. [96] geben in ihrem Patent eine Abwandlung des Verfahrens an, die die genannten Nachteile nicht aufweisen soll. Das im Patent von Beuchle et al. beschriebene Bindemittel soll eine derart hohe Reaktivität aufweisen, dass das Produkt wie Portlandzement eingesetzt werden kann. Das oben beschriebene, zum Großteil aus C_2SH bestehende Zwischenprodukt, das durch die hydrothermale Behandlung gewonnen wurde, wird diesmal keinem Brennprozess unterzogen. Das Übergangsmaterial wird stattdessen entweder pur oder mit anderen silicathaltigen Materialien in einer Mühle vermahlen. Durch dieses Reaktionsmahlen in Schwing- oder Wälzmühlen entsteht ohne zusätzliche Heizung Reibungswärme. Bei einer Mahldauer von 5 - 30 Minuten entstehen dabei Temperaturen zwischen 100 °C und 200 °C. Durch diese Temperaturen entsteht während dem Mahlprozess nachweislich aus dem Ausgangsmaterial hydraulisch reaktives Belit (β - C_2S). Dieses nun erhaltene belithaltige Bindemittel ist hoch reaktiv. Eine vollständige Umsetzung wurde bei Versuchen am KIT in nur 3 Tagen beobachtet. Um die Reaktivität noch weiter zu steigern, kann das Material danach noch bei Temperaturen zwischen 300 °C und 600 °C thermisch behandelt werden. Eine Behandlungstemperatur zwischen 300 °C und 450 °C führt zur Bildung von gut kristallinem β - C_2S . Wird die Behandlung bei Temperaturen zwischen 451 °C und 600 °C durchgeführt, bildet sich zusätzlich noch α' - C_2S . [96]

In den Patenten von Stemmermann et al. [95] und Beuchle et al. [96] werden keine Druckfestigkeitsergebnisse oder andere zementtechnischen Eigenschaften angegeben. Um die Anwendbarkeit und die angegebene Reaktivität der hier beschriebenen Bindemittel bestätigen zu können, sind noch weitere Untersuchungen notwendig.

3.1.8 Zemente auf der Basis bisher unbekannter Calciumhydrosilicate

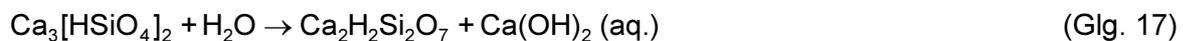
Am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) wird seit 2009 an einer neuen Bindemittelgruppe geforscht. Die Zemente auf der Basis bisher unbekannter Calciumhydrosilicate werden mit dem Markennamen „Celitement®“ bezeichnet. Ihr wesentliches Charakteristikum ist, dass bei ihrer Hydratation nur C-S-H-Phasen entstehen. Außer diesen, auch bei der Hydratation von Portlandzement vorliegenden Calciumsilicathydraten entstehen beim Celitement keine bzw. nur in unwesentlichen Mengen andere Hydratationsprodukte. Im Portlandzement entstehen durch die hohen Brenntemperaturen, wie in Kapitel 2.2.2.3 beschrieben, neben den C-S-H-Phasen weitere Hydratphasen wie beispielsweise Ettringit (AFt-Phasen) und AFm-Phasen. [97]

3.1.8.1 Entwicklung des Bindemittels

Zur Erforschung eines alternativen Bindemittels zu Portlandzement untersuchten Stemmermann et al. [97] die für die Festigkeitsentwicklung wichtigen Klinkerphasenphasen des Portlandzements von C_3S und C_2S . Als man die Calciumsilicate mit etwas Wasser reagieren ließ, gab dies Aufschluss über ein mögliches alternatives hydraulisches Bindemittel. Die Reaktion begann zunächst mit einer oberflächennahen, auf wenige Nanometer Tiefe begrenzte Hydrolyse des C_3S bzw. C_2S . Zeitgleich wurde Calcium aus dem Inneren der Partikel an die Oberfläche transportiert und um einen Ladungsausgleich herzustellen, Silicate zu Monohydrosilicaten transformiert. Die Glg. 16 zeigt die Hydrolyse des C_3S und die Bildung der Monohydrosilicate. [97]



Calcium wurde so lange gelöst, bis ein Gleichgewicht zwischen der oberflächennahen Porenlösung und der Hydrolysezone bestand. Es kam anschließend, wie in der Glg. 17 angegeben, zu einer teilweisen Kondensation der gebildeten Monohydrosilicate zu Dihydrosilicatverbindungen. [97]

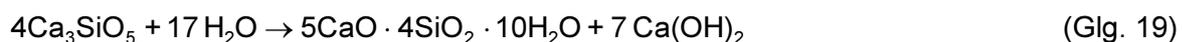


Sobald Gleichgewicht zwischen der oberflächennahen Porenlösung und der Hydrolysezone herrschte, stand freies molekulares Wasser zur Bildung von C-S-H zur Verfügung. Das Wasser wurde nun in molekularer Form als Kristallwasser in die Struktur eingebaut. [97]

Die Glg. 18 zeigt den Ablauf der hydraulischen Reaktion:



Die gesamte C_3S -Reaktion mit den Reaktionsprodukten C-S-H und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kann kurz wie folgt zusammengefasst werden [97]:



Das Ziel der Entwicklung von Celitement war es, ein hydraulisches Bindemittel auf der Basis von Calciumsilicaten bereitzustellen, das bei der Verarbeitung möglichst vollständig zu C-S-H reagiert. Untersuchungen von Garbev et al. [98] zeigten, dass Calcium-

silicathydrate maximal ein CaO/SiO_2 -Verhältnis von 1,25 aufweisen dürfen. Daraus ergab sich, dass ein CaO/SiO_2 -Verhältnis von unter 2 angestrebt werden musste, da sonst immer $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Nebenprodukt gebildet werden würde [97].

3.1.8.2 Herstellung

Celitemente bestehen aus einem Calcium- (30-40 %) und einem Silicium-Träger (60-70 %). Calciumreiche Rohstoffe sind Mergel und Kalkstein. Mögliche siliciumreiche Ausgangsstoffe können eine breite Palette an natürlichen bzw. sekundären, also als Nebenprodukt entstandenen Silicaten, wie etwa natürlichem Quarzsand, Schlacke, Gläser oder Flugasche sein. Im einfachsten Fall handelt es sich bei den Rohstoffen um Branntkalk (CaO), der aus bei etwa 1000 °C entsäuertem Kalkstein stammt, und Quarzsand. [97]

Die calciumreichen Rohstoffe werden vor der Verwendung entsäuert. Diese Entsäuerung ist der einzig nötige Hochtemperaturprozess dieses Verfahrens. Anschließend werden die calciumreichen und ein Teil der silicathaltigen Rohstoffe vor der Verarbeitung kalziniert, das heißt zur Entwässerung thermisch behandelt. Technisch ist dies in einem hydrothermal arbeitenden Autoklaven am einfachsten, allerdings werden dabei die behandelten Materialien nicht hydraulisch aktiv. Sie müssen in einem weiteren Arbeitsschritt in ein hydraulisches Bindemittel übergeführt werden. Bei der Herstellung des Celitements wird die Calcium-Komponente mit einem Teil der Silicat-Komponente vermahlen und bei Temperaturen zwischen 150 und 300 °C im Druckautoklaven behandelt. Die Temperaturen liegen also um mehr als 1000 °C unter den Brenntemperaturen des Portlandzementklinkers, womit eine deutliche Energieersparnis verbunden ist. Nach der Hydrothermalsynthese, bei der unter Sättigungsdampfdruck Calcium-Hydrosilicate entstehen, wird das Material getrocknet. Es ist zu diesem Zeitpunkt noch nicht hydraulisch aktiv, da die Phasen durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden. Beispiele für diese Calciumhydrosilicate sind laut Peter Stemmermann et al. [97] vom KIT das $\alpha\text{-Ca}_2[\text{HSiO}_4]\text{OH}$ (kurz: $\alpha\text{-C}_2\text{-S-H}$) und das beinahe vollständig amorphe $\text{Ca}_5[\text{HSi}_2\text{O}_7]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (kurz: $\text{C}_{1,25}\text{-S-H}$). Die getrockneten Calcium-Hydrosilicate werden anschließend mit den restlichen Silicium-Komponenten vermischt und in einer Kugelmühle gemahlen. Durch den Mahlvorgang werden dann die vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen, die die im Druckautoklaven entstandenen Verbindungen stabilisierten, zerstört und neue amorphe und hydraulisch aktive Calcium-Hydrosilicate gebildet, die sich rund um nichtreaktive Silicatkerne anlagern und

hydraulisch aktiv sind. Das somit hergestellte Bindemittel reagiert in Verbindung mit Wasser zu den festigkeitsbildenden C-S-H-Phasen. Andere Hydratationsprodukte wurden bei den Versuchen nicht bzw. nur in unwesentlichen Mengen beobachtet. [97]

3.1.8.3 Eigenschaften

Mit bisher am KIT hergestellten Proben wurden Hydratationsverhalten und Festigkeitsentwicklungen im Bereich von Portlandzementen beobachtet. 28-Tage-Druckfestigkeiten bis zu 80 N/mm² wurden ermittelt. Auch die Ergebnisse beim Kriech- und Schwindverhalten und der Widerstandsfähigkeit gegen Frost/Tau-Wechselbeanspruchung zeigen keine Unterschiede zu Portlandzementen auf. Messungen der Porosität ergaben, dass der Celitement einen geringeren Kapillarporenanteil als Portlandzement besitzt. Obwohl dieser calciumarme Zement durch den geringen Ca(OH)₂-Gehalt eine niedrige Pufferkapazität gegen Karbonatisierung aufweist, erhöht der geringe Kapillarporengehalt dessen Karbonatisierungswiderstand. [97]

Ein weiterer Vorteil von Celitement ist, dass die freiwerdende Hydratationswärme gegenüber Portlandzement stark reduziert ist. Der Grund dafür ist die Tatsache, dass C-S-H-Phasen die einzigen Hydratationsprodukte sind und damit einige Reaktionsprodukte wegfallen, die sich unter einem stark exothermen Vorgang bilden würden. Am KIT wurde bei einem Celitement aus den Ausgangsstoffen Ca(OH)₂, Quarzsand und Hüttensand nach 7 Tagen eine Hydratationswärme von etwa 200 J/g gemessen. CEM I 42,5R besitzt beispielsweise im Vergleich dazu mit 320 J/g eine 1,6-fach so hohe Wärmeentwicklung. [97,99]

Celitement stellt mit seinen oben genannten möglichen Rohstoffquellen kein einzelnes Bindemittel, sondern eine Gruppe von hydraulischen Bindemitteln dar. Seine Eigenschaften können unter anderem über die Bestandteile, deren Mahlfineinheit bzw. den Mahlbedingungen und die Kornverteilung beeinflusst werden. Der größte Vorteil dieser Bindemittelgruppe ist, dass die hohen Brenntemperaturen entfallen können. Im Herstellungsprozess können durch die geringeren Temperaturen im Vergleich zum Portlandzement bis zu 50 % CO₂ eingespart werden. [97]

Diese Zemente auf der Basis bisher unbekannter Calciumhydrosilicate haben somit großes Potential Portlandzement in seiner Anwendung im Betonbau zu ersetzen.

3.1.9 Zemente mit Glas als Zumahlstoff

Glasabfall, welcher zum Großteil aus SiO_2 besteht, stellt in fein gemahlener Form einen günstigen Zumahlstoff für Portlandzemente dar. Das Problem bei der Verwendung von Glas ist das Risiko einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) zwischen den siliciumreichen Glaspartikeln und den Alkalien der Porenlösung, welche zu einer Beeinträchtigung der Dauerhaftigkeit führen könnte (Volumenexpansion und Abplatzungen). Nicht jedes Glas führt jedoch unweigerlich zu einer AKR. Diese hängt vom Glastyp, von der Glaspartikelgröße und dem Alkaligehalt im Zement ab. Kalk-Natron-Glas kann etwa nur zu einer AKR führen, wenn der Zumahlstoff größere Partikel ($>1,5$ mm) beinhaltet und Zement mit einem höheren Alkaligehalt verwendet wird. Quarzglas kann hingegen immer zu einer AKR führen, auch wenn Zement mit niedrigem Alkaligehalt verwendet wurde. Durch die Verwendung von zusätzlichen, feinen und silicatreichen Materialien wie kieselsäurereicher Flugasche, Silicastaub oder Hüttensand kann das Risiko einer AKR vermindert werden. [100]

Denselben Effekt einer Risikoreduktion hat auch eine feinere Mahlung der Glaspartikel. Partikel kleiner als 0,25 mm führen nach Ahmad Shayan und Aimin Xu [101] zu keiner Alkali-Kieselsäurereaktion. Der Grund dafür ist nach Konstantin Sobolev et al. [102], dass sich der feine Glasstaub mit seiner hohen spezifischen Oberfläche an einer raschen puzzolanischen Reaktion beteiligt und das Eintreten der langsameren AKR dadurch verhindert wird.

Feiner Glasstaub besitzt zum Teil sehr gute puzzolanische Eigenschaften. Maria Georgescu et al. [100] von der Polytechnischen Universität Bukarest untersuchten Kalk-Natron-Gläser und Borosilicatgläser auf ihre puzzolanische Reaktivität. Die Versuchsergebnisse zeigten, dass die Gläser eine bessere puzzolanische Reaktivität als kieselsäurereiche Flugasche besaßen. Der Glasstaub, besonders der des Kalk-Natron-Glases, besaß vor allem in den ersten Stunden eine besonders gute Fähigkeit das $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aus der Porenlösung zu binden. [100]

Sobolev et al. [102] beschreiben in ihrer Forschung die Auswirkung von Glas als Zumahlstoff auf die Festigkeitsentwicklung von Zementen. Folgende Gläser wurden für die Untersuchungen als Zementzumahlstoff herangezogen: Fensterglas, (WG), Monitorglas (MG), braunes Flaschenglas (BBG) und grünes Flaschenglas (GBG). Aus 50 % Glas, 35 % Portlandzement CEM I 42,5 R, 10 % Supersilica und 5 % Gips wurden Mörtelproben hergestellt und anschließend nach 2, 7 und 28 Tagen auf ihre Festigkeiten getestet. [102]

Die Tabelle 20 zeigt die Druck- und Zugfestigkeitsergebnisse des Referenzzementmörtels und der Glas-Zement-Mörtel:

Type	Composition (%)				W/C	Flexural strength (MPa)			Compressive strength (MPa)		
	Clinker	Gypsum	Waste glass	Supersilica		2 days	7 days	28 days	2 days	7 days	28 days
NPC	95	5	0	0	0.45	5.5	5.8	6.7	26.5	36.1	45.4
WGC	35	5	50	10	0.30	3.4	4.5	7.2	16.4	31.0	50.1
MGC	35	5	50	10	0.30	3.0	4.3	7.0	12.1	25.0	44.5
BBGC	35	5	50	10	0.30	3.0	4.2	6.9	13.2	25.0	45.3
GBGC	35	5	50	10	0.30	2.6	4.2	7.3	11.6	25.5	46.0

Tabelle 20: Zug- und Druckfestigkeiten von Portlandzement- und der Glas-Zemente-Mörtel [102]

Das beste Druckfestigkeitsergebnis erreichte mit 50,1 N/mm² der Zement mit dem Fensterglas. Alle anderen glashaltigen Proben erreichten zwischen 44,5 und 46,0 N/mm². Die Frühdruckfestigkeit der Probe WGC (50% Fensterglas) betrug im Vergleich zum Referenzzement nur 50 % nach 2 Tagen und 74 % nach 7 Tagen. Dies auch deshalb, weil die glashaltige Probe mit einem niedrigeren Wasser/Bindemittel-Wert (siehe Tabelle 20) hergestellt wurde. Diese geringeren Festigkeiten sind auf den geringen Portlandzementgehalt zurückzuführen. Die puzzolanische Reaktion ist zwar langsamer, führt jedoch zu einer höheren Nacherhärtung. Ein ähnliches Verhalten war bei den Zugversuchen zu erkennen. Die Frühzugfestigkeiten waren deutlich (etwa 40-50 %) niedriger als die des Referenzzements, wohingegen die Zugfestigkeiten nach 28 Tagen wiederum Werte erreichten, die knapp über der Zugfestigkeit des Portlandzements lagen. [102]

Die guten Zug- und Druckfestigkeitsergebnisse zeigen ein deutliches Potential der glashaltigen Zemente.

3.2 Anorganische Materialien mit mittlerem Potential zur Substitution von Zementklinker

In diesem Kapitel werden vier alternative Bindemittel zu Portlandzement beschrieben, deren Potential zur Substitution als mittelmäßig eingestuft wurde. Der Grund für diese Einstufung ist, dass die Eigenschaften dieser Bindemittel in einigen essentiellen Bereichen (Frühdruckfestigkeit, Druckfestigkeit nach 28 Tagen, Abbindegeschwindigkeit,...) nicht mit denen des Portlandzements mithalten können. Beim Vergleich der Bindemittel mit Portlandzement kann nicht auf alle Eigenschaften eingegangen werden. Je nach Forschungsfortschritt können, wie auch im vorherigen Kapitel, mehr oder weniger Aspekte berücksichtigt werden.

3.2.1 Puzzolane

Puzzolane, wie im Kapitel 2.2.1.1 bereits beschrieben, sind silicium- bzw. aluminosilicathaltige Materialien, die in Kombination mit Ca(OH)_2 reagieren und u.a. durch C-S-H-Bildung einen Beitrag zur Festigkeitsentwicklung liefern. Sie sind somit latent hydraulische Bindemittel.

Der Portlandpuzzolanzement CEM II (siehe Kapitel 2.2.4) und der Puzzolanzement CEM IV (siehe Kapitel 2.2.9) sind bereits Stand der Technik und in der ÖNORM EN 197-1 [15] genau definiert. Die Zemente mit anorganischen Puzzolanen als Zusatzstoff werden daher hier nur kurz besprochen.

Bei der teilweisen Substitution von Portlandzementklinker durch Puzzolane, wird Ca(OH)_2 benötigt, um die puzzolanische Reaktion in Gang zu setzen. Dieses Calciumhydroxid wird bei der Hydratation von Portlandzement frei und kann mit den Puzzolanen reagieren. Durch den Ersatz des Ca(OH)_2 durch C-S-H-Phasen wird die Dichtigkeit des Bindemittels bzw. des Betons erhöht, was mit Vorteilen verbunden ist. Zum Beispiel wird dadurch das Eindringen von Schadstoffen erschwert und das Risiko eines Angriffs vermindert. [69]

Ein weiterer Vorteil ist die bei der Hydratation geringere und langsamere Wärmeentwicklung. Aus diesem Grund sind puzzolanhaltige Zemente speziell bei massigen Bauteilen von großem Vorteil.

Der Nachteil von puzzolanhaltigen Zementen ist, dass mit der verzögerten Reaktion der Puzzolanpartikel mit dem Ca(OH)_2 immer eine verzögerte Festigkeitsentwicklung und damit geringere Anfangsfestigkeiten verbunden sind.

Eine Forschungsarbeit von Khandaker M. A. Hossain [103] an der Ryerson University zeigt diese verringerten Anfangsfestigkeiten. Untersucht wurden einerseits Portlandzemente mit vulkanischer Asche und andererseits Portlandzemente mit gemahlenem Bimsstein als Zuschlagstoff. Der Vergleich des vulkanaschehaltigen Portlandzements mit reinem Portlandzement zeigte, dass ein Aschegehalt von 20 M-% zu einer Druckfestigkeitsreduktion von 21 % nach einem Tag, 18 % nach 3 Tagen und 9,5 % nach 7 sowie nach 28 Tagen führte. Auch die Zemente mit gemahlenem Bimsstein als Zuschlagstoff zeigten ähnliche Ergebnisse. Die Druckfestigkeitsreduktion gegenüber reinem Portlandzement betrug nach einem Tag 21 %, nach 3 Tagen 23 %, und nach 7 sowie nach 28 Tagen 20 %. [103]

Die Puzzolane sind in ihrer Reaktionsfähigkeit sehr unterschiedlich. Um eine qualitätsgerechte Produktion eines hydraulischen Bindemittels mit Puzzolanen als Zuschlagstoff gewährleisten zu können, ist das Material im Einzelfall zu prüfen und dementsprechend aufzubereiten.

Obwohl auch die Flugaschen in die Gruppe der Puzzolane einzuordnen sind, wurden sie im Kapitel 3.1.3 gesondert behandelt (auch in der ÖNORM EN 197-1 [15] wird Flugasche eigens für sich behandelt).

3.2.2 Belit-Zemente

Diese Zemente beinhalten wie Portlandzement die Klinkerphasen C_3S , C_2S , C_3A und C_4AF , jedoch ist der Anteil an C_2S (Belit) deutlich höher als die Anteile der übrigen Phasen. Die Tabelle 21 zeigt die übliche Klinkerzusammensetzung von Belit-Zementen. Dabei beträgt der C_2S -Gehalt mehr als das Doppelte und der C_3S -Gehalt etwa die Hälfte von üblichen Portlandzementen [114] (siehe Kapitel 2.2.2.2). Daher ist der Kalkanteil des Rohmehls geringer als bei Portlandzement.

Tabelle 21: Klinkerzusammensetzung von auf Belit basierenden Zementen [114]

Klinkerphase	C_2S	C_3S	C_4AF	C_3A
Gehalt	40-60%	20-30%	10-15%	3-7%

Bei der Herstellung muss Klinker für Belit-Zement bei 1350 °C gebrannt werden. Die Brenntemperatur ist somit um etwa 100 °C niedriger als bei auf Alit basierenden Portlandzementen. Der geringere Energieaufwand durch die niedrigeren Brenntemperaturen und der herabgesetzte Kalksteinbedarf führen im Vergleich zur Produktion von Portlandzement zu einer CO₂ Reduktion von etwa 10 %. [114]

Die Klinkerphase C₂S kann bei unterschiedlichen Temperaturen in verschiedenen Modifikationen auftreten. Die α- und β-Form besitzen eine höhere Reaktivität als die γ-Form des C₂S. Der Grundgedanke der Zemente mit hohem Belitanteil ist, das C₂S in α- und β-Form zu stabilisieren und eine Umwandlung in die γ-Form zu verhindern. Dies kann durch eine geeignete physikalische und chemische Stabilisierung erfolgen. Obwohl C₂S weniger Wasser zur vollständigen Hydratation benötigt als C₃S, entsteht bei der Hydratation von C₂S um 30 % mehr C-S-H-Gel und gleichzeitig nur etwa ein Drittel des Calciumhydroxids Ca(OH)₂. Der höhere Gehalt an C-S-H-Phasen hat eine höhere Endfestigkeit zur Folge, der geringere Ca(OH)₂-Gehalt bewirkt eine erhöhte Sulfatbeständigkeit. [114]

Der Nachteil des Belit-Zements ist, dass er zwar gute Festigkeitseigenschaften im Endstadium besitzt, die Frühfestigkeit jedoch nur etwa halb so hoch ist wie die von üblichem Portlandzement. Forschungsergebnisse von Tongbo Sui et al. [114] zeigen, dass die Druckfestigkeit des Belit-Zements nach 28 Tagen auf demselben Festigkeitsniveau wie Portlandzement angekommen ist und danach weiter steigt. Nach 3 Monaten lag die Druckfestigkeit um etwa 10 N/mm² höher als bei normalem Zement (siehe Abbildung 45). [114]

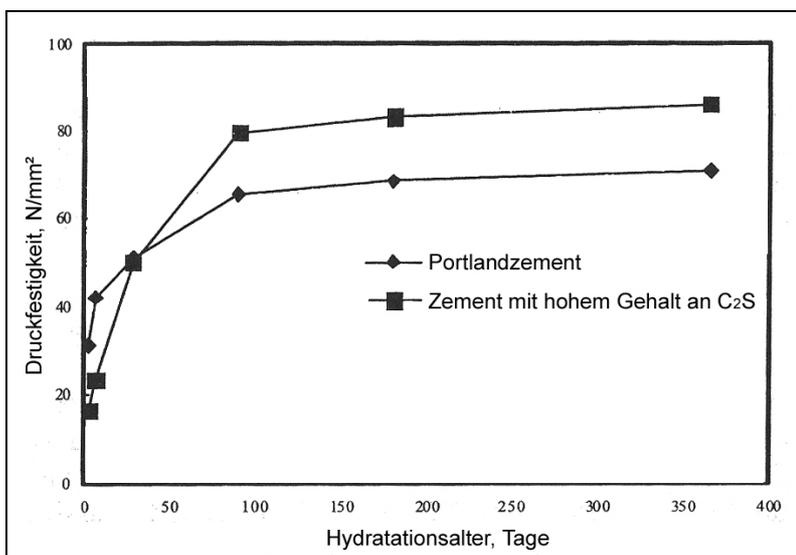


Abbildung 45: Druckfestigkeitsentwicklung von Portlandzement und Zement mit hohem Gehalt an C₂S [114]

Der auf Belit basierende Zement besitzt jedoch auch wesentliche Vorteile gegenüber üblichem Portlandzement. Er lässt sich laut Sui et al. [114] von der China Building Materials Academy in Peking im Vergleich zu üblichem auf Alit basierendem Portlandzement besser verarbeiten, hat eine moderatere Hydratationswärmeentwicklung, eine gesteigerte Endfestigkeit und eine bessere Dauerhaftigkeit. Die Nachteile der langsamen Erhärtung (z.B. die Gefahr der Austrocknung, etc.) dürfen allerdings auch nicht übersehen werden.

Der genannte Nachteil der geringen Frühfestigkeit führt zur Einteilung des Belitzements in die Zemente mit mittlerem Potential zur Substitution von Portlandzementen.

Im Kapitel 3.1.7.4 wurden bereits zwei Patente über Belit-Bindemittel präsentiert, die eine Verbesserung der Nachteile des konventionellen Belitzements versprechen.

3.2.3 Calciumsulfoaluminatzemente (CSA-Zemente)

Dieser Zement wurde in den 1970er-Jahren an der China Building Materials Academy mit dem Ziel entwickelt, Betonrohre zu erzeugen, die sich durch Ausdehnung des Materials selbst vorspannen. Er wurde bereits in Kapitel 2.2.11.5 als Quellzement kurz erwähnt. Der Calciumsulfoaluminatzementklinker wird aus Kalkstein, Bauxit und Gips (16-25 %) erzeugt [115]. Diese Rohstoffe können auch durch industrielle Nebenprodukte bzw. Abfälle wie Flugasche, Hochofenschlacke etc. ersetzt werden. Das Material wird gemahlen und bei 1200-1300 °C gebrannt. Die beim Brennvorgang entstandenen Bestandteile des Bindemittels sind die Phasen C_4A_3S (CSA), Belit und Ferrit. [94], [116] C_4A_3S gehört zur Familie der Sodalithe und bildet den Hauptbestandteil dieses Zements. Das Calciumsulfoaluminat C_4A_3S ist hauptsächlich für die Festigkeitsentwicklung und die Abbindeigenschaften verantwortlich. Im CSA-Zement befindet sich weniger Kalk als in Portlandzement. Er bindet schneller ab und erhärtet rascher. [116]

Bei der Hydratation des CSA-Zements reagiert das C_4A_3S mit Wasser, wie in der Glg. 20 angegeben, zu Ettringit [94]:

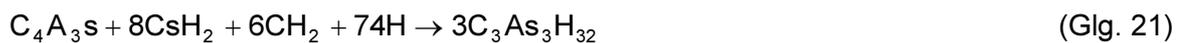


Der gebildete Ettringit bewirkt eine Volumensvergrößerung und vermindert dadurch das Schwindverhalten von Calciumsulfoaluminatzement. Diese Tatsache führt zum Anwendungsgebiet für Beton, der sich durch Ausdehnung des Materials selbst vorspannt. Nach dem Hydratationsvorgang besteht das Gefüge zum Großteil aus kristallinen Phasen wie Ettringit, Afm, C-S-H und Gibbsit. Die schnell erhärtenden

CSA-Zemente sind durch eine hohe Dichte, eine gute chemische Beständigkeit, ein geringes Schwindverhalten und einen relativ niedrigen pH-Wert (10,5-11,0) charakterisiert. Der niedrige pH-Wert minimiert das Risiko einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion, ergibt aber Schwierigkeiten bei bewehrtem Beton. Ein Nachteil der Calciumsulfoaluminatzemente ist, dass sie sehr sensibel auf hohe Temperaturen reagieren. Bereits bei Sommertemperaturen von 27-29 °C binden CSA-Zemente mit einem W/B-Wert von 0,35 bereits nach 5 Minuten ab, was eine Verarbeitung schwer möglich macht. Mit geeigneten Abbindeverzögerern kann diese Zeit auf 15-20 Minuten ausgedehnt werden. [94]

Calciumsulfoaluminatzement kann in geringen Mengen auch mit Portlandzement vermischt werden und die Frühfestigkeiten erhöhen. [94]

In Anwesenheit des bei der Hydratation von Portlandzement gebildeten Calciumhydroxids verläuft die Reaktion nach Glg. 21. [94]:



Durch die niedrigeren Brenntemperaturen können bei CSA-Zement die CO₂-Emissionen gegenüber Portlandzement deutlich reduziert werden, die SO₃-Werte werden dagegen signifikant erhöht [94] (Die Zersetzung von Gips beginnt schon bei ~1000 °C; CaSO₄ → CaO + SO₃).

Der Nachteil des Calciumsulfoaluminatzements, dass er so sensibel auf hohe Temperaturen reagiert und bereits bei Sommertemperaturen nach wenigen Minuten abbindet, führt zur Eingliederung in die Zemente mit mittlerem Potential zur Substitution von Portlandzementen. Abgesehen von der alleinigen Verwendung des CSA-Zements, kann jedoch die Kombination von CSA-Zement und Portlandzement, wie oben beschrieben, die Eigenschaften des Portlandzements verbessern.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Der Portlandzement ist eine der großartigsten Erfindungen der Menschheit. Viele Bauwerke sind in ihrer Gestalt und Größe erst durch ihn möglich geworden.

Durch die starke Nachfrage bzw. die hohen CO₂-Emissionen der Klinkerherstellung wird seine Produktion jedoch zu einem großen Umweltproblem. Seine hohen Druckfestigkeiten, die schnelle Festigkeitsentwicklung und vor allem seine Wirtschaftlichkeit machen ihn heute trotzdem noch unverzichtbar.

Der Hauptteil dieser Arbeit zeigte emissionsärmere Alternativen zum Portlandzement auf. Durch den Vergleich ihrer zementtechnischen Eigenschaften mit denen des Portlandzements wird ihr Potential als alternative Bindemittel aufgezeigt. Abhängig von den lokal vorhandenen Rohstoffen und dem Anwendungsgebiet bieten sich verschiedene Alternativen zum Zementklinker.

Die dargestellten Alternativen zum Portlandzement stellen entweder ein komplett anderes Bindemittel dar oder zeigen Wege auf, den Klinkeranteil im Zement auf ein Minimum zu reduzieren.

Eine mögliche Alternative zum Portlandzement ist der in Kapitel 3.1.1 beschriebene **Sulfathüttenzement**. Der durch Calciumsulfat angeregte Hüttensand zeichnet sich durch eine geringe Hydratationswärmeentwicklung und hohe Sulfatbeständigkeit aus [52]. Neben der Anwendung im Hochbau eignet sich dieser Zement unter anderem für Tiefbauten mit massigen Bauwerken oder Bauteilen im Untergrund. Der Sulfathüttenzement ist seit 2010 in der ÖNORM EN 15743 [52] verankert und bereits in der Praxis erfolgreich erprobt. Er weist jedoch gegenüber Portlandzement einige Nachteile auf (geringere Anfangsfestigkeit, langsamere Erhärtung, höhere Neigung zur Karbonatisierung, aufwändigere Nachbehandlung) [54], [47]. In Kapitel 3.1.1.4 wurde ein von Frank Bellmann und Jochen Stark [55] erfundenes Bindemittel präsentiert, das die genannten Nachteile nicht aufweisen soll. Als Anreger des Hüttensands kommen hierbei einerseits Calciumsalze wie Calciumacetat oder Calciumformiat und andererseits Calciumhydroxid, Calciumoxid oder Portlandzementklinker zum Einsatz.

Konventionelle Portlandhüttenzemente oder Hochofenzemente (siehe Kapitel 2.2.3), bei denen der Hüttensand durch basische Stoffe wie Ca(OH)₂ angeregt wird, besitzen gegenüber Portlandzementen verminderte Frühfestigkeiten [25]. In Kapitel 3.1.2 wurde ein Portlandkompositzement präsentiert, der neben Hüttensand auch Kalksteinmehl beinhaltet. Das Kalksteinmehl bewirkt eine Erhöhung der Frühfestigkeiten. Die Untersuchungen von G. Menéndez et al. [56] zeigen, dass die Druckfestigkeiten des Portlandzements mit Hüttensand und Kalksteinmehl als Zuschlagstoff mit denen des reinen Portlandzements vergleichbar sind.

Auch **Belit-Zemente** (siehe Kapitel 3.2.2) sind eine Alternative zu Portlandzement. Sie charakterisieren sich durch den, gegenüber allen anderen Klinkerphasen, hohen C_2S -Gehalt. Bei deren Herstellung können die CO_2 -Emissionen durch die um etwa $100\text{ }^\circ\text{C}$ niedrigere Brenntemperatur im Vergleich zur Portlandzement-Herstellung um etwa 10% reduziert werden. Vorteile der Belit-Zemente sind weiters eine gegenüber Portlandzement niedrigere Hydratationswärmeentwicklung, eine gesteigerte Endfestigkeit und eine verbesserte Dauerhaftigkeit. Ein großer Nachteil sind jedoch die geringen Frühfestigkeiten, was deren Potential als alternatives Bindemittel stark herabsetzt. [114]

Günther Beuchle et al. [96] erfanden ein Verfahren zur Herstellung von hoch reaktiven Belit-Bindemitteln, die, den Angaben im Patent zufolge, wie Portlandzement eingesetzt werden können (siehe Kapitel 3.1.7.4). Bei diesem Verfahren werden die alkalisch aktivierten Rohmaterialien mit Calciumsilikathydrat-Kristallisationskeimen versetzt und danach thermisch behandelt. In einem anschließenden Mahlvorgang erhält dieses Bindemittel einen hohen Gehalt an reaktivem $\beta\text{-}C_2S$.

Nicht nur Belit-Zemente können durch alkalische Aktivierung modifiziert werden, sondern es gibt eine Reihe alkaliaktivierter Bindemittel, die eine Alternative zum Portlandzement darstellen: Werden **Hochofenschlacken alkalisch aktiviert** (siehe Kapitel 3.1.7.2), kann ein Bindemittel erzeugt werden, das durch hohe Druckfestigkeiten, speziell auch nach wenigen Tagen, hohes Potential als Bindemittel besitzt [92]. Auch die CO_2 -Bilanz der alkaliaktivierten Hochofenschlacke ist sehr vielversprechend. Bei der Herstellung kann der Energieverbrauch im Vergleich zum Portlandzement um etwa 60% vermindert werden [92]. Das Bindemittel bedarf jedoch noch weiterer Forschung.

Auch Mischungen aus Portlandzement und anderen Zumahlstoffen können alkalisch aktiviert werden (siehe Kapitel 3.1.7.3) [88]. In diesen sogenannten **Hybridzementen** wird die puzzolanische Wirkung der Zumahlstoffe durch die Alkalien verstärkt. Dadurch werden zudem die Frühfestigkeiten gesteigert und die Abbindezeiten verkürzt. Eine Forschung von Ana Fernández-Jiménez [88] zeigte, dass auch Bindemittel mit hohem Zumahlstoffgehalt ($70 - 80\%$) durchaus mit Portlandzement vergleichbare Festigkeiten erreichen können.

Werden Al-Si-haltige Materialien wie Metakaolin oder kieselensäurereiche Flugasche alkalisch behandelt, entstehen je nach Wassergehalt amorphe bis teilkristalline oder vollständig kristalline Strukturen, die auch als Bindemittel eingesetzt werden können. Bei der Entstehung von amorphen bis teilkristallinen alumosilicatischen Polymer-Reaktionsprodukten spricht man von sogenannten Geopolymeren (siehe Kapitel 3.1.7.1) [86]. Die Eigenschaften der Geopolymere hängen stark von deren Entstehungsgeschichte ab. Anja Buchwald [87] beschreibt in einem Artikel über Geopolymere als Bindemittel deren gute Säurebeständigkeit, hohe Dichte, schnelle Erhärtung, hohe Endfestigkeit und gute

Temperaturbeständigkeit. Die Anwendung in der Praxis ist in Österreich bislang auf einige Einzelbeispiele beschränkt [87], wohingegen in anderen Ländern wie der Ukraine Geopolymere schon seit vielen Jahren eingesetzt werden [85].

Wenn bei der alkalischen Aktivierung von Alumosilikaten durch einen Wasserüberschuss kristalline Netzwerke entstehen, werden diese als **Zeolithe** bezeichnet [61] (siehe Kapitel 3.1.4). Die Zeolithe werden schon lange in Kühlschränken, in Isolierglasscheiben, in synthetischen Waschmitteln oder als Katalysatoren verwendet [60]. Die Zahl an Forschungsarbeiten über die Verwendung der Zeolithe als Portlandzementersatz ist noch überschaubar. Forschungsarbeiten wie jene an der Universität Ehime in Japan [74] zeigen, dass künstlich hergestellten Zeolithen hohes Potential zur Substitution von Portlandzement zukommt. Auch natürlich vorkommenden Zeolithen wurde in einigen Publikationen hohes Potential als alternatives Bindemittel bescheinigt [62], [69], [71], [70]. Im Kapitel 3.1.5 wurden Forschungsergebnisse über Bindemittel präsentiert, welche aus einer Mischung aus Portland- bzw. Portlandflugaschezement und natürlichem Zeolith bestehen. Im Kapitel 3.1.6 wurde gezeigt, wie Zeolithe sogar die Eigenschaften von Tonerdezement positiv beeinflussen können und den aluminiumoxidhaltigen Zement zu einer guten Alternative zu unbewehrtem Beton werden lassen.

Eine weitere Alternative zum CO₂-intensiven Portlandzement wurde in Kapitel 3.1.8 näher besprochen. Es handelt sich dabei um **Zemente auf der Basis bisher unbekannter Calciumhydrosilicate** [97]. Diese Zemente befinden sich derzeit noch in der Erforschung, stellen jedoch potentiell vielversprechende Bindemittel dar. Die mit dem Markennamen „Celitement®“ benannten Bindemittel werden aus calcium- und siliciumhaltigen Rohstoffen hergestellt und sind dadurch charakterisiert, dass bei ihrer Hydratation ausschließlich C-S-H-Phasen entstehen. Andere Hydratationsprodukte entstehen nicht bzw. nur in unwesentlichen Mengen. Der Celitement wird durch eine Aufeinanderfolge von Mahlvorgängen und einer Hydrothermalsynthese erzeugt. Bei Laboruntersuchungen wurden mit dem Bindemittel 28-Tage-Druckfestigkeiten bis zu 80 N/mm² erreicht. Große Vorteile gegenüber Portlandzement sind die geringere Hydratationswärme und das Entfallen der hohen Brenntemperaturen von Portlandzementklinker im Herstellungsprozess. Durch die niedrigeren Temperaturen können im Vergleich zu Portlandzement bis zu 50 % CO₂ eingespart werden. [97]

Das Kapitel 3.1.9 beschäftigt sich mit einem Bindemittel, bei dem durch einen **hohen Zumahlstoffgehalt von Glasstaub** der Klinkeranteil im Zement reduziert wird. Eine Forschungsarbeit von Konstantin Sobolev et al. [102] zeigte, dass mit einem Zement, der zu 50 % aus verschiedenen gemahlenden Glasarten bestand, dennoch sehr gute Druckfestigkeitsergebnisse erzielt werden konnten. Glas kann im Zement bekanntlich zur problematischen Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) führen, jedoch trifft dies nicht auf

jedes Glas zu. Das Risiko einer AKR hängt vom Glastype, von der Glaspartikelgröße und dem Alkaligehalt im Zement ab.

Alternative Bindemittel mit mittlerem Potential zur Substitution von Portlandzement stellen beispielsweise **Puzzolane** dar (siehe Kapitel 3.2.1). Die Reaktionsfähigkeit der Puzzolane ist sehr unterschiedlich. Die Vorteile puzzolanhaltiger Zemente sind zum Beispiel die bei der Hydratation geringere und langsamere Wärmeentwicklung und das verminderte Risiko eines Sulfatangriffs [69], [103]. Der Nachteil sind bekanntlich die geringen Frühfestigkeiten. Forschungen an **Flugasche als eigenes Bindemittel** (siehe Kapitel 3.1.3.3) von Michael Berry et al. [112] und Colter Roskos et al. [113] ergaben, dass Bindemittel aus manchen kalkreichen Flugaschen Druckfestigkeiten erreichten, die den Anforderungen eines CEM 42R nach der ÖNORM EN 197-1 [15] entsprechen würden.

Das Kapitel 3.2.3 befasst sich mit **Calciumsulfoaluminatzementen (CSA-Zemente)**, bei denen durch niedrige Brenntemperaturen die CO₂-Emissionen gegenüber Portlandzement deutlich reduziert werden können. Dieser Zement hat jedoch den Nachteil, dass er sehr sensibel auf hohe Temperaturen reagiert und bereits bei Sommertemperaturen nach wenigen Minuten abbindet. Diese Tatsache schränkt den Anwendungsbereich für CSA-Zemente stark ein. [94]

Wie aufgezeigt werden konnte, gibt es viele Alternativen zum CO₂-intensiven Portlandzementklinker. Der Einsatz dieser Alternativen ist nur eine Frage der Zeit, denn wie eingangs in der Arbeit bereits erwähnt, führt kein Weg daran vorbei, Verantwortung für die menschlich herbeigeführte Klimaveränderung [5] zu übernehmen und den Ausstoß an Treibhausgasen drastisch zu verringern. Dies wird nicht die alleinige Aufgabe der Zementindustrie sein, jedoch ist ihr Anteil von ca. 5 % des weltweiten CO₂-Ausstoßes [9] beträchtlich. Das Ziel soll es jedoch nicht nur sein, ein umweltverträglicheres Bindemittel zu verwenden, sondern den Verbrauch von Zementklinker und auch von Zement selbst weltweit zu verringern. Diese Reduktion soll jedoch nicht nur, wie es derzeit zu verzeichnen ist, durch wirtschaftliche Probleme begründet sein, sondern auf einem bewussteren Umgang mit den vorhandenen Ressourcen basieren.

5. Quellenverzeichnis

- [1] Intergovernmental Panel on Climate Change: Climate Change 2007, Synthesis Report, Contribution of Working Groups I, II, and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press. (2007).
- [2] F. Friembichler, A. Bartinger, S. Spaun, F. Huber, J. Daul, A. Strigl, H. Reisinger, A. Scharf: Zement - Die Zementerzeugung in Österreich. Wien: Vereinigung der Österreichischen Zementindustrie. (2007).
- [3] K. Grosfeld: Klima gestern, heute und morgen - Fakten und Projektionen. Magdeburg: RLS Forum Nachhaltigkeit: Klimawandel – Science Fiction oder Realität (2009) Online unter: http://www.rosa-luxemburg-stiftung-sachsen-anhalt.de/Archiv/Rosaumwelt/Grosfeld_genehmigt.pdf [Stand 2011/09/25].
- [4] Intergovernmental Panel on Climate Change: Climate Change 2001, Synthesis Report, Contribution of Working Groups I, II, and III to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press. (2001).
- [5] Intergovernmental Panel on Climate Change, Working Group II: Climate Change 2001, impacts, adaptation, and vulnerability, Contribution of Working Group II to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press. (2001).
- [6] Intergovernmental Panel on Climate Change, Working Group I: Climate Change 2001, the scientific basis, Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press. (2001).
- [7] R. Henson: The rough guide to climate change. London: Rough Guides. (2006). 341 Seiten.
- [8] Umweltbundesamt Österreich: Treibhausgasemissionen 1990-2009, Datenstand 2011. Wien (2011) Online unter: http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/presse/news_2011/THG_emissionen2009.pdf [Stand 2011/06/25].
- [9] F. Friembichler, S. Spaun, F. Huber, U. Juz, H. Reisinger, M. Maureder, J. Schmidthaler: Zement im Dialog, Nachhaltigkeitsbericht 2010 der österreichischen Zementindustrie. Wien: Vereinigung der Österreichischen Zementindustrie. (2011).
- [10] F. Friembichler, F. Huber, L. Rothenthal, S. Spaun, J. Steigenberger, E. Weingarten-Clerckx: Nachhaltigkeitsbericht 2004. Wien: Vereinigung der Österreichischen Zementindustrie. (2004).
- [11] H. Melzer: Zement für Umwelt optimiert. Österreichische Bauzeitung. Wien: Österreichischer Wirtschaftsverlag GmbH. (2010) S.14-16.
- [12] G. Mauschitz: Emissionen aus Anlagen der österreichischen Zementindustrie. Bericht des Instituts für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften an der TU Wien. Wien (2007).
- [13] G. Mauschitz: Emissionen aus Anlagen der österreichischen Zementindustrie. Wien: Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften an der Technischen Universität Wien. (2011) Online unter: http://www.zementindustrie.at/file_upl/emissionen_2010.pdf [Stand 2011/06/22].
- [14] H. Ludwig: Herstellung und Anwendung von CO₂-armen Zementen. 17. Internationale Baustofftagung, Tagungsbericht. Weimar: F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde. Bd.1. (2009) S.57-68.
- [15] ÖNORM EN 197-1, Zement, Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement. Wien: ON Österreichisches Normungsinstitut. (2008).
- [16] C. Müller, K. Severins, B. Hauer: Neue Erkenntnisse zur Leistungsfähigkeit von Zementen mit den Hauptbestandteilen Kalkstein, Hüttensand und Flugasche; Teil 2. beton - Die Fachzeitschrift für Bau+Technik. Erkrath: Bau+Technik GmbH. (2009) S.531-537.
- [17] Leistungsfähigkeit von CEM II- und CEM III/A-Zementen. Heidelberg: Heidelberg Cement. Online unter: http://www.heidelbergcement.com/NR/rdonlyres/72752CCD-0D1E-4E00-8B19-5C237B57E DA1/0/HC_CemII_Leistungsfaeigkeit.pdf [Stand 2011/06/30].
- [18] International Energy Agency IEA: Cement roadmap targets. Online unter: http://www.iea.org/papers/2009/Cement_Roadmap_targets_viewing.pdf [Stand 2011/06/13].

- [19] Duden - Die deutsche Rechtschreibung, Das umfassende Standardwerk auf der Grundlage der neuen amtlichen Regeln. Mannheim: Dudenverlag. Bd.1, 25.Auflage. (2009).
- [20] A.M. Abel, S. Hoepner-Fillies, Y. Kavermann: Opus Caementitium. Homepage der BauNetz Media GmbH. Online unter: http://www.baunetzwissen.de/glossarbegriffe/Beton_Opus-Caementitium_46723.html?index=O [Stand 2011/05/24]
- [21] G. Graßhoff: The Pantheon in Rome. Contributions to the Conference Bern, 9-12.11.2006, Bern: Bern Studies. (2009). 268 Seiten.
- [22] F.G. Neubert, S. Bauer: Homepage der RENEUM Unternehmungsgesellschaft. Online unter: <http://www.reneum.de/klassizismus.php> [Stand 2011/05/24]
- [23] C. Gehlen: Opus caementitium und das Monier-Eisen. Vortragsunterlagen der Vortragsreihen „Geschichte(n) des Zivilingenieurwesens“ an der Universität München, WS 2009. Online unter: http://www.bv.tum.de/files/qual/ws0910/gdz_Gehlen_Opus_Caementitium.pdf [Stand 2011/05/24]
- [24] History & Manufacture of Portland Cement. Homepage der Portland Cement Association. Online unter: http://www.cement.org/basics/concretebasics_history.asp. [Stand 2011/10/10]
- [25] S. Härig, K. Günther, D. Klausen: Technologie der Baustoffe Handbuch für Studium und Praxis. Heidelberg: C. F. Müller. 13.Auflage (1996). 600 Seiten.
- [26] K. Winnacker, R. Dittmeyer, L. Küchler: Chemische Technik, Prozesse und Produkte. Weinheim: Wiley-VCH. Bd.7, 5.Auflage. (2006). 9000 Seiten.
- [27] R. Wendehorst: Baustoffkunde. Hannover: Curt R. Vincentz. 26.Auflage (2004).
- [28] F. Friembichler, F. Huber, P. Nischer, S. Spaun, J. Steigenberger: Zement – Die Zementerzeugung in Österreich. Linz-Wien: Zement+Beton Handels- und Werbeges.m.b.H. im Auftrag der Vereinigung der Österreichischen Zementindustrie. 2.Auflage (2007).
- [29] T. Lukasser: Ökologische Kennwerte von Zement. Graz: Diplomarbeit an der Technischen Universität Graz, Institut für Materialprüfung und Baustofftechnologie mit angeschlossener TVFA. (2007).
- [30] R. Benedix: Bauchemie Einführung in die Chemie für Bauingenieure. Stuttgart: Teubner. 2.überarb.Auflage (2003).
- [31] H. Schäffler, E. Bruy, G. Schelling: Baustoffkunde. Würzburg: Vogel Verlag. 8.Auflage (2000).
- [32] R. Benedix: Bauchemie Einführung in die Chemie für Bauingenieure. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, Springer Fachmedien GmbH. (2011).
- [33] J. Stark, B. Möser, F. Bellmann: Hydratation von Portlandzement. Lehrbrief des F. A. Finger Instituts für Baustoffkunde am Bauhaus der Universität Weimar. (2004) Online unter: <http://www.uni-weimar.de/Bauing/fib/lehre/sammlung/Lehrbrief%20PZ-Hydratation.pdf> [Stand 2011/05/25].
- [34] J. Stark, B. Wicht: Aus der Geschichte des Zementes. Zum 100jährigen Jubiläum der Benennung der Klinkerphasen durch E.A. Törnebohm. Wissenschaftliche Zeitschrift der Bauhaus-Universität Weimar 44 Nr.1/2. (1998) Online unter: <http://www.baufachinformation.de/artikel.jsp?v=908> [Stand 2011/09/08].
- [35] S.A. Stöber: Einfluß von Sulfonsäuren und deren Natriumverbindungen auf die Hydratation eines Portlandzementes (CEM I 32,5 R) unter Berücksichtigung der Kristallisation lamellarer Calciumaluminhydrat. Halle (Saale): Dissertation an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät. (1999) Online unter: <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/99/00H043/prom.pdf> [Stand 2011/09/08].
- [36] H.F.W. Taylor: Cement chemistry. London: Telford. 2.Auflage (1997). 459 Seiten.
- [37] Kompendium Zement und Beton, Kapitel 4, Hydratation des Zements und Gefüge des Zementsteins. Düsseldorf: Verein Deutscher Zementwerke. (2005) Online unter: http://www.vdz-online.de/fileadmin/gruppen/vdz/3LiteraturRecherche/KompendiumZementBeton/1-4_Hydratation.pdf [Stand 2011/06/25].

- [38] J. Stark, B. Wicht: Anorganische Bindemittel Zement - Kalk - spezielle Bindemittel. Weimar: Bauhaus-Univ. Bd.109. (1998). 364 Seiten.
- [39] ÖNORM B 3327-1, Zemente gemäß ÖNORM EN 197-1 für besondere Verwendungen, Teil 1: Zusätzliche Anforderungen. Wien: Österreichisches Normungsinstitut. (2005).
- [40] J. Stark, B. Möser: A new model of ordinary portland cement hydration derived by means of ESEM-FEG. Workshop on Cement and Concrete: Trends and Challenges. [7-9 Nov. 2001] (2001). S.89-108.
- [41] J. Bensted: Structure and performance of cements. London: Spon Press. (2002). 565 Seiten.
- [42] M. Schneider: Umweltverträglichkeit von Zement und Beton - VI. VDZ-Tätigkeitsbericht 2007-2009. Düsseldorf: Verein Deutscher Zementwerke e.V. (2009) Online unter: http://www.vdz-online.de/fileadmin/gruppen/vdz/3LiteraturRecherche/TB07_09/VDZ_Kap_VI.pdf [Stand 2011/06/08].
- [43] ÖNORM 3327-2, Zemente gemäß ÖNORM EN 197-1 für besondere Verwendungen, Teil 2: Erhöht sulfatbeständige Zemente. Wien: Österreichisches Normungsinstitut. (2001).
- [44] D. Hornung, B. Gathermann, J. Stark: Leistungsoptimierte integrierte Bindemittel für leicht- und selbstverdichtende Betone mit hoher Dauerhaftigkeit. 15. Internationale Baustofftagung, Tagungsbericht. Weimar: F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde. [24.-27.9.2003] Bd.2. (2003) S.195-218.
- [45] O. Hersel: Zemente und ihre Herstellung. Düsseldorf: Verein Deutscher Zementwerke e.V. Online unter: <http://www.vdz-online.de/fileadmin/gruppen/vdz/3LiteraturRecherche/Zementmerkblaetter/B1.pdf> [Stand 2011/06/16].
- [46] A. Ehrenberg: Hüttensand, Ein aktueller Beitrag zur nachhaltigen Zementherstellung. 17. Internationale Baustofftagung, Tagungsbericht. Weimar: F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde. Bd.1. (2009) S.97-102.
- [47] J. Stark: Sulfathüttenzement. Wiss. Z. Hochsch. Archit. Bauwes. Weimar 41. Weimar: Fakultät Bauingenieurwesen HAB Weimar - Universität. Bd.6/7. (1995) S.7-15.
- [48] D. Stephan, M. Schmidt, R. Tänzer: Alternative Bindemittel als Basis alkalisch angeregter Gemische aus Hüttensandmehl und Flugasche. 17. Internationale Baustofftagung, Tagungsbericht. Weimar: F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde. Bd.1. (2009) S.457-486.
- [49] D. Treiber: Entwicklung von Slagstar®. Homepage der Wopfinger Baustoffindustrie. Online unter: http://www.slagstar.at/front_content.php?idcat=846 [Stand 2011/08/21].
- [50] D. Treiber: Umwelt. Homepage der Wopfinger Baustoffindustrie. Online unter: http://www.slagstar.at/front_content.php?idcat=854 [Stand 2011/08/21].
- [51] R. Novak, W. Schneider, E. Lang: Neue Erkenntnisse zum Sulfathüttenzement Slagstar. Material Science. Gütersloh: ZKG International. Bd.58, (2005). S.70-78.
- [52] ÖNORM EN 15743, Sulfathüttenzement - Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien. Wien: ON Österreichisches Normungsinstitut. (2010).
- [53] P. Wang, L. Hao, R. Trettin: Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten von Hüttensanden und deren Bedeutung für die hydraulische Reaktivität. 17. Internationale Baustofftagung, Tagungsbericht. Weimar: F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde. Bd.1, (2009). S.111-116.
- [54] H. Mötzl: Slagstar 42,5 N C₃A-frei. Produktprüfung des Österreichischen Instituts für Baubiologie und -ökologie (IBO). Wien: Unterlagen der Wopfinger Baustoffindustrie. (2009).
- [55] F. Bellmann, J. Stark: Hydraulisches Bindemittel. Weimar: Patentnr.DE102006057076B4 (2011) [Stand 2011/08/24].
- [56] G. Menéndez, V. Bonavetti, E.F. Irassar: Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag. Cement and Concrete Composites. Bd.25. (2003) S.61-67.
- [57] V.L. Bonavetti, V.F. Rahhal, E.F. Irassar: Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements. Cem. Concr. Res. Bd.31. (2001) S.853-859.
- [58] Stefan Schorn et al.: Mineralienatlas. Online unter: <http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/Mineralienportrait/Zeolithe/Die%20Erforschung%20der%20Zeolithe> [Stand 2011/07].

- [59] P.A. Jacobs: Carboniogenic activity of zeolites. Amsterdam: Elsevier (1977). 253 Seiten.
- [60] L. Puppe: Zeolithe - Eigenschaften und technische Anwendungen. Chemie in unserer Zeit. WILEY-VCH Verlag GmbH. Bd.20. (1986) S.117-127.
- [61] K. Czurda, T. Weiss: Flugasche-Zeolithe als Sorptionsmedium in reaktiven Ton-Barrieren. Jahrestagung der DTTG 1998. Deutsche Ton- und Tonmineralgruppe. (1998) Online unter: http://www.dttg.ethz.ch/cd_dttg1998/czurda&weiss/czurda&weiss.htm [Stand 2011/07/10].
- [62] B. Uzal, T.K. Erdem, M. Şahmaran: The Use of Natural Zeolites in Cementitious Systems. Wien: ProcessEng Engineering GmbH. (2011) S.347-360.
- [63] W. Locke: Structure, V-chemlib, 3-D Virtual Chemistry Library. Online unter: <http://www.ch.ic.ac.uk/vchemlib/course/zeolite/structure.html> [Stand 2011/07/15].
- [64] F. Schwochow, L. Puppe: Zeolithe - Herstellung, Struktur, Anwendung. Angewandte Chemie. WILEY-VCH Verlag GmbH. Bd.87. (1975) S.659-667.
- [65] N. Quanlin, F. Naiqian: Effect of modified zeolite on the expansion of alkaline silica reaction. Cem. Concr. Res. Bd.35. (2005) S.1784-1788.
- [66] B. Držaj, S. Hočevár, M. Slokan, A. Zajc: Kinetics and mechanism of reaction in the zeolitic tuff-CaO-H₂O systems at increased temperature. Cem. Concr. Res. Bd.8. (1978) S.711-720.
- [67] M. Şahmaran, N. Özkan, S.B. Keskin, B. Uzal, İ.Ö. Yaman, T.K. Erdem: Evaluation of natural zeolite as a viscosity-modifying agent for cement-based grouts. Cem. Concr. Res. Bd.38. (2008) S.930-937.
- [68] R. Sersale, G. Prigione: Portland-zeolite-cement for minimizing alkali-aggregate expansion. Cem. Concr. Res. Bd.17. (1987) S.404-410.
- [69] D. Caputo, B. Liguori, C. Colella: Some advances in understanding the pozzolanic activity of zeolites: The effect of zeolite structure. Cement and Concrete Composites. Bd.30. (2008) S.455-462.
- [70] C.S. Poon, L. Lam, S.C. Kou, Z.S. Lin: A study on the hydration rate of natural zeolite blended cement pastes. Constr. Build. Mater. Bd.13, (1999) S.427-432.
- [71] R. Snellings, G. Mertens, Ö. Cizer, J. Elsen: Early age hydration and pozzolanic reaction in natural zeolite blended cements: Reaction kinetics and products by in situ synchrotron X-ray powder diffraction. Cem. Concr. Res. Bd.40. (2010) S.1704-1713.
- [72] V. Valtchev: Fundamentals of Zeolites. Wien: ProcessEng Engineering GmbH. (2011) S.13-36.
- [73] S. Nick, C. Näther, P. Hollmann, L. Büll, A. Lengert, G. Ledwig: Synthese und Analyse von Zeolithen. Kiel: Christian-Albrechts-Universität. Online unter: <http://www.mmch.uni-kiel.de/Zeolithe/Folien/Synthese%20und%20Analyse/Synthese%20und%20Analyse.pdf> [Stand 2011/07/11].
- [74] I. Ujike: Properties of Concrete Containing Artificial Zeolite Made by Chemical Conversion of Fly Ash. London: Thomas Telford. (1999) S.123-132.
- [75] S.P. Zhdanov: Some Problems of Zeolite Crystallization. American Chemistry Society. (1971) S.20-43.
- [76] R. Moriyama, S. Takeda, M. Onozaki, Y. Katayama, K. Shiota, T. Fukuda, H. Sugihara, Y. Tani: Large-scale synthesis of artificial zeolite from coal fly ash with a small charge of alkaline solution. Fuel. Bd.84. (2005) S.1455-1461.
- [77] C.A. Rios, C.D. Williams, M.J. Maple: Synthesis of Zeolites and Zeotypes by Hydrothermal transformation of Kaolinite and Metakaolinite. Pamplona: Revista de la Facultad de Ciencias Básicas de la Universidad de Pamplona. Bd.5/1. (2007) S.15-26. Online unter: http://www.researchgate.net/publication/32117077_Synthesis_of_Zeolites_and_Zeotypes_by_Hydrothermal_transformation_of_Kaolinite_and_Metakaolinite [Stand 2011/07/13].
- [78] T. Ando, Y. Asada, T. Henmi: Manufacturing Method of Zeolite from Waste. Patentnr.US 2003/0049199A1. (2003)
- [79] R.P. Penilla, A.G. Bustos, S.G. Elizalde: Zeolite Synthesized by Alkaline Hydrothermal Treatment of Bottom Ash from Combustion of Municipal Solid Wastes. J Am Ceram Soc. American Ceramics Society. Bd.86. (2003) S.1527-1533.

- [80] Y. Fu, J. Ding, J.J. Beaudoin: Zeolite-Based Lightweight Concrete Products. Ottawa. Patentnr.US005494513A (1996) [Stand 2011/09/08].
- [81] Ö.Ç. Duvarcı, Y. Akdeniz, F. Özmişçi, S. Ülkü, D. Balköse, M. Çiftçiöğlü: Thermal behaviour of a zeolitic tuff. *Ceram. Int.* Bd.33. (2007) S.795-801.
- [82] Y. Fu, J. Ding, J.J. Beaudoin: Zeolite-based additives for high alumina cement products. *Adv. Cem. Based Mater.* Bd.3. (1996) S.37-42.
- [83] G. Skipkiūnas, V. Sasnauskas, D. Vaičiukynienė, M. Daukšys, E. Ivanauskas: Hydration of cement paste with addition of modified zeolite. 17. Internationale Baustofftagung, Tagungsbericht. Weimar: F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde. Bd.1. (2009) S.631-636.
- [84] F. Canpolat, K. Yılmaz, M.M. Köse, M. Sümer, M.A. Yurdusev: Use of zeolite, coal bottom ash and fly ash as replacement materials in cement production. *Cem. Concr. Res.* Bd.34. (2004) S.731-735.
- [85] C. Shi, P.V. Krivenko, D.M. Roy: Alkali-activated cements and concretes. New York: Taylor and Francis (2006). 376 Seiten.
- [86] J. Davidovits: Geopolymer chemistry and applications. Saint-Quentin: Geopolymer Institut. 2.Auflage. (2008). 592 Seiten.
- [87] A. Buchwald: Was sind Geopolymere? Stand der Forschung und Technik sowie Chancen und Bedeutung für die Fertigteilindustrie. BFT International, Betonwerk + Fertigteil-Technik. Gütersloh: Bauverlag BV GmbH. (2006).
- [88] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, D. Revuelta: Alkali Activation of Industrial By-Products to develop new Earth-Friendly Cements. NOMAT 2009. Bath: BRE Centre for Innovative Construction Materials, University of Bath, Pontificia Universidade Católica, Associação Brasileira de Materiais e Tecnologias Não Convencionais. [6.-9.9.2009] (2009).
- [89] K.G. Süzük: Geopolymere. Handout des Instituts für Gesteinshüttenkunde, Lehrstuhl für Keramik und Feuerfeste Werkstoffe, Arbeitsgruppe Mechanisches Werkstoffverhalten. Aachen: Rheinisch Westfälische Technische Hochschule Aachen. (2011).
- [90] F. Škvára: Alkaliaktivierte Materialien (Geopolymere). Prag: ICT Praha. Online unter: <http://institute.unileoben.ac.at/ghiwww/pdf/skvara.pdf> [Stand 2011/08/25].
- [91] D. Papias, I.P. Giannopoulou, T. Perraki: Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects.* Bd.301. (2007) S.246-254.
- [92] Y. Zhang Jun, Y. Zhao Lin, H. Li, D. Xu Long: Structure characterization of hydration products generated by alkaline activation of granulated blast furnace slag. *J. Mater. Sci.* Dordrecht: Springer Netherlands. Bd.43. (2008) S.7141-7147.
- [93] R. Tänzler, T. Braun: BMBF-Projekt „Kalt härtende Keramik“. Kassel: Homepage der Universität Kassel. S.26.08.2011. Online unter: <http://cms.uni-kassel.de/unicms/index.php?id=khk> [Stand 24.04.2010].
- [94] C. Shi, A.F. Jiménez, A. Palomo: New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. *Cem. Concr. Res.* Bd.41. (2011) S.750-763.
- [95] P. Stemmermann, K. Garbev, U. Schweike, G. Beuchle: Verfahren zur Herstellung von Belit-Bindemittel. Patentnr.DE102005037771B4. Karlsruhe (2007).
- [96] G. Beuchle, K. Garbev, U. Schweike, P. Stemmermann: Verfahren zur Herstellung eines belithaltigen Bindemittels. Patentnr.EP2243754A1. Karlsruhe (2010).
- [97] P. Stemmermann, G. Beuchle, K. Garbev, U. Schweike: Celitement® - A new sustainable hydraulic binder based on calcium hydrosilicates. Proceedings of the 13th International Congress on the Chemistry of Cement. Madrid [3.-8.7.2011] (2011).
- [98] K. Garbev, M. Bornefeld, G. Beuchle, P. Stemmermann: Cell Dimensions and Composition of Nanocrystalline Calcium Silicate Hydrate Solid Solutions. Part 2: X-Ray and Thermogravimetry Study. *J Am Ceram Soc.* Blackwell Publishing Inc. Bd.91. (2008) S.3015-3023.
- [99] K. Garbev, G. Beuchle, U. Schweike, P. Stemmermann: Hydration Behavior of Celitement®: Kinetics, Phase Composition, Microstructure and Mechanical Properties. Proceedings of the 13th International Congress on the Chemistry of Cement. Madrid [3.-8.7.2011] (2011).

- [100] M. Georgescu, G. Voicu, N. Buruiana: Glass Powder as a Pozzolan Material in Blended Cements. 17. Internationale Baustofftagung, Tagungsbericht. Weimar: F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde. Bd.1. (2009) S.591-597.
- [101] A. Shayan, A. Xu: Value-added utilisation of waste glass in concrete. *Cem. Concr. Res.* Bd.34. (2004) S.81-89.
- [102] K. Sobolev, P. Türker, S. Soboleva, G. Iscioglu: Utilization of waste glass in ECO-cement: Strength properties and microstructural observations. *Waste Manage.* Bd.27. (2007) S.971-976.
- [103] H. Khandaker M.Anwar: Blended cement using volcanic ash and pumice. *Cem. Concr. Res.* Bd.33. (2003) S.1601-1605.
- [104] ÖNORM EN 450-1, Flugasche für Beton, Teil 1: Definition, Anforderungen und Konformitätskriterien. Wien: ON Österreichisches Normungsinstitut. (2010).
- [105] ÖNORM EN 450-2, Flugasche für Beton, Teil 2: Konformitätsbewertung. Wien: ON Österreichisches Normungsinstitut. (2010).
- [106] K. Wang, K. Lin, Z. Huang: Hydraulic activity of municipal solid waste incinerator fly-ash-slag-blended eco-cement. *Cem. Concr. Res.* Bd.31. (2001) S.97-103.
- [107] H. Shi, L. Kan: Characteristics of municipal solid wastes incineration (MSWI) fly ash–cement matrices and effect of mineral admixtures on composite system. *Constr. Build. Mater.* Bd.23. (2009) S.2160-2166.
- [108] K. Lin: The influence of municipal solid waste incinerator fly ash slag blended in cement pastes. *Cem. Concr. Res.* Bd.35. (2005) S.979-986.
- [109] R. Siddique: Effect of fine aggregate replacement with Class F fly ash on the mechanical properties of concrete. *Cem. Concr. Res.* Bd.33. (2003) S.539-547.
- [110] P. Wang M., X. Liu, S. Hu, B. Ma: Hydration Process of Portland Cement Blended with Coal Gangue and Fly Ash. 17. Internationale Baustofftagung, Tagungsbericht. Weimar: F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde. Bd.1. (2009) S.235-240.
- [111] M. Berry, D. Cross, J. Stephens: Changing the Environment: An Alternative "Green" Concrete Produced without Portland Cement. World of Coal Ash (WOCA) Conference. Kentucky: American Coal Ash Association, University of Kentucky. [4.-7.5.2009] (2009) Online unter: <http://www.flyash.info/2009/130-berry2009.pdf> [Stand 2011/09/13].
- [112] M. Berry, D. Cross, J. Stephens: Performance of 100% Fly Ash Concrete with 100% Recycled Glass Aggregate Transportation Research Board 88th Annual Meeting Compendium of Papers. Washington DC: Transportation Research Board. [11.-15.1.2009] (2009).
- [113] C. Roskos, D. Cross, M. Berry, J. Stephens: Identification and Verification of Self-Cementing Fly Ash Binders for "Green" Concrete. World of Coal Ash (WOCA) Conference. Kentucky: American Coal Ash Association; University of Kentucky. [9.-12.5.2011] (2011) Online unter: <http://www.flyash.info/2011/132-Berry-2011.pdf> [Stand 2011/09/13].
- [114] T. Sui, L. Fan, J. Li, Z. Wen, J. Wang, C. Zhou: Innovation on Cement Based Materials for Sustainable Development - Chinas Effort. 17. Internationale Baustofftagung, Tagungsbericht. Weimar: F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde. Bd.1. (2009) S.25-34.
- [115] F.P. Glasser, L. Zhang: High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions. *Cem. Concr. Res.* Bd.31. (2001) S.1881-1886.
- [116] C. Paglia: The Influence of Calciumsulfoaluminate as Accelerating Component within Cementitious Systems. Dissertation an der ETH Zürich, Swiss Federal Institute of Technology. Zürich (2000) [Stand 2011/09/03].

Diese Masterarbeit wurde auf Umweltpapier ausgedruckt.