

Universität der Bundeswehr München

Institut für **Werkstoffe**
des Bauwesens

Bauchemie und Werkstoffe des Bau-
wesens

Chemie und Eigenschaften
mineralischer
Baustoffe und Bindemittel

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

Frühjahrstrimester 2024

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--------------------------------------------|----|
| | 1 |
| 1 Gesteine und Verwitterungsprodukte | 4 |
| 1.1 Urgestein | 4 |
| 1.2 Verwitterung | 5 |
| 2 Silikate und Aluminate | 7 |
| 2.1 Kieselsäure und Silikate | 7 |
| 2.2 Aluminiumsalze und Aluminate | 9 |
| 2.3 Technische Silikate | 9 |
| 2.3.1 Alkalisilikate | 9 |
| 2.3.2 Gläser | 10 |
| 2.4 Ton | 10 |
| 2.4.1 Kristallstruktur der Tone | 10 |
| 3 Keramische Baustoffe | 13 |
| 3.1 Ziegel | 13 |
| 3.2 Blähton und Blähschiefer | 14 |
| 4 Anorganische Bindemittel | 16 |
| 4.1 Lehm | 16 |
| 4.2 Gips und Anhydrit | 17 |
| 4.2.1 Rohstoffe | 17 |
| 4.2.2 Herstellung | 18 |
| 4.2.3 Erhärtung | 20 |
| 4.3 Magnesiabinder | 20 |
| 4.4 Kalk | 21 |
| 4.4.1 Rohstoffe | 21 |
| 4.4.2 Luftkalk | 21 |
| 4.4.3 Kalk mit hydraulischen Eigenschaften | 23 |

| | | |
|--------|----------------------------------------------------|----|
| 4.4.4 | Bezeichnung der Kalke und praktische Anwendung [1] | 24 |
| 4.5 | Latent hydraulische Stoffe und Puzzolane | 26 |
| 4.6 | Zement | 28 |
| 4.6.1 | Geschichtliche Entwicklung [10] | 28 |
| 4.6.2 | Zementherstellung | 28 |
| 4.6.3 | Chemische Zusammensetzung | 33 |
| 4.6.4 | Mineralische Zusammensetzung | 35 |
| 4.6.5 | Eigenschaften der Klinkermineralien | 36 |
| 4.6.6 | Nebenbestandteile | 37 |
| 4.6.7 | Erhärtung | 37 |
| 4.6.8 | Einflüsse auf die Festigkeitsentwicklung | 46 |
| 4.6.9 | Einfluss der Mahlfeinheit | 46 |
| 4.6.10 | Einflüsse von Zumahlstoffen | 47 |
| 4.6.11 | Genormte und bauaufsichtlich zugelassene Zemente | 51 |
| 5 | Literatur | 57 |

Das vorliegende Skript basiert in weiten Teilen auf dem Skriptum „Bindemittel“ zur Grundvorlesung in Baustoffkunde von Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E.h. P. Schießl vom Lehrstuhl für Baustoffkunde und Werkstoffkunde der Technischen Universität München [1]. Für dessen freundliche Genehmigung möchte ich mich ausdrücklich bedanken.

In der vorliegenden Fassung wurde bei vielen Abbildungen die Originalquelle ergänzt. Diese Arbeit ist noch nicht vollständig abgeschlossen. Hinweise auf noch fehlende oder ggf. unzutreffende Quellenangaben werden gerne in der nächsten Version aufgenommen.

1 Gesteine und Verwitterungsprodukte

1.1 Urgestein

Die wichtigsten Grundstoffe anorganischer Baustoffe sind Quarz, Kalkstein, Ton und Gipsstein. Sie entstammen als Verwitterungsprodukte dem Urgestein. Das Urgestein ist ein Erstarrungsgestein, das an der Erdoberfläche durch das Auskristallisieren sich abkühlender Schmelzflüsse entstand. Diese Schicht aus Urgestein (Lithosphäre) bildet mit einer Dicke von etwa 16 km die äußere Schale der Erde (Bild 1).

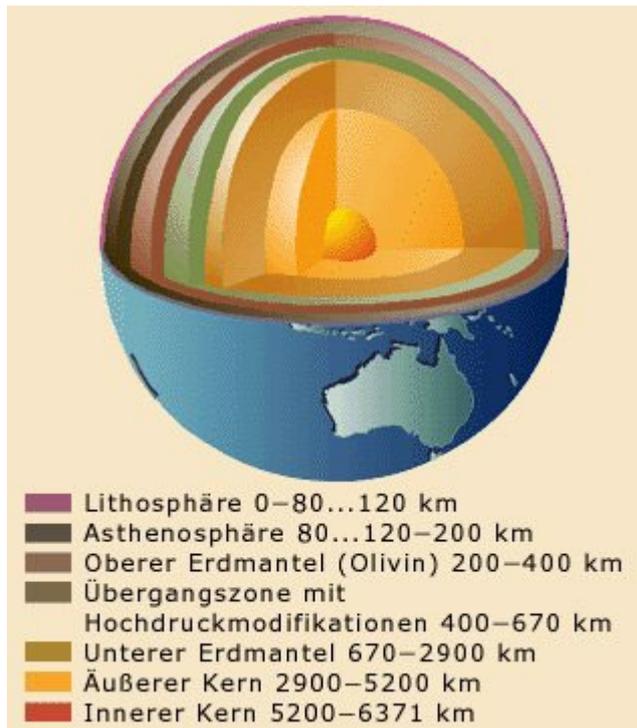


Bild 1: Aufbau des Erdinneren [2]

Das Urgestein bildet 95 % der Gesteine. Seine Bestandteile sind im Wesentlichen Siliziumoxid und Aluminiumoxid, sowie Eisenoxid, Magnesiumoxid, Natriumoxid und Kaliumoxid in unterschiedlichen Anteilen (siehe Bild 2). Der Sauerstoffgehalt des Urgesteins liegt bei etwa 50 %, da seine Bestandteile Oxide sind. Die durch Verwitterung und Lösungsvorgänge aus dem Urgestein entstandenen Sedimentgesteine bilden die restlichen 5 % der Lithosphäre.

Nach ihrer Entstehungsgeschichte (Genese) unterscheidet man zwischen:

- Magmatiten
z. B.: Granit, Syenit, Diorit, Gabbro, Basalt, Porphy, Diabas
- Sedimentiten
z. B.: Sandstein, Kalkstein
- Metamorphiten
z. B.: Gneis, Quarzit

Magmatite entstehen beim Erstarren silikatischer Schmelzen (Magmen) in der äußeren Erdkruste (Tiefengestein) oder an der Erdoberfläche (Ergussgestein). Beim Abkühlen erfolgt die Kristallisation in bestimmten Ausscheidungsreihenfolgen, die in Phasendiagrammen nachvollzogen werden können. Je nach Gehalt an SiO_2 wird chemisch unterschieden zwischen basischen ($52 \% < \text{SiO}_2$) und sauren ($65 \% > \text{SiO}_2$) Magmatiten.

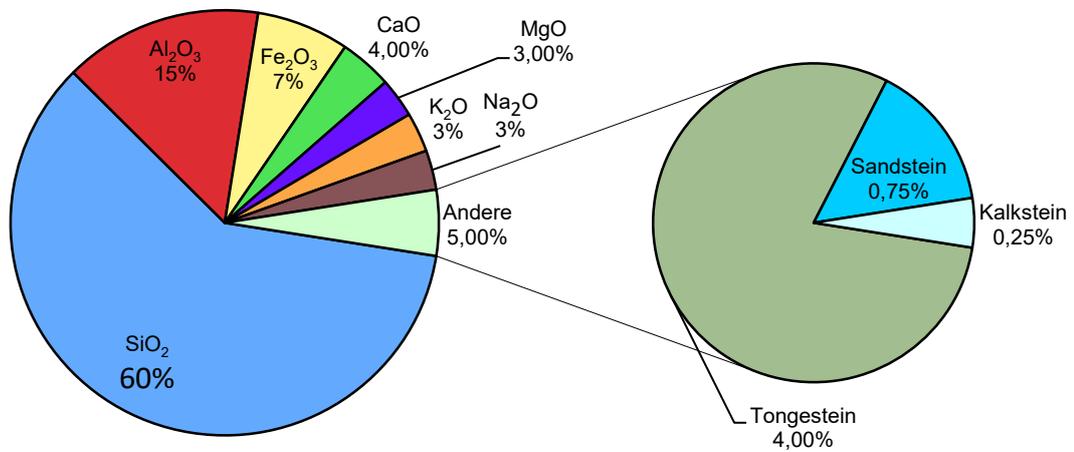


Bild 2: Zusammensetzung der Erdrinde

Sedimentgesteine entstehen durch chemisch physikalische oder biologische Verwitterung (vgl. Kapitel 1.2). **Metamorphite** sind das Resultat einer Umkristallisation vorhandener Gesteine durch teilweises Aufschmelzen in größeren Erdtiefen (Druck- und Temperaturerhöhung) im Zuge von Gebirgsneubildungen (Metamorphose).

Ein typischer Vertreter der Tiefengesteine ist Granit. Er besteht aus Quarzkristallen, die durch Feldspat verkittet sind. Feldspate sind alkali- bzw. erdalkalihaltige Aluminiumsilikate. Sie werden nach ihren Alkalikomponenten in Kalifeldspat (Orthoklas), Natronfeldspat (Albit) und Kalkfeldspat (Anorit) unterschieden.

1.2 Verwitterung

Das Urgestein besteht aus dem Anhydrid der Kieselsäure (SiO₂, Quarz), dessen Verbindungen mit Aluminiumoxid (Aluminiumsilikat) und dessen Verbindung mit Erdalkali und Aluminiumoxiden. Diese Bestandteile des Urgesteins unterscheiden sich in ihren Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich ihrer Löslichkeit erheblich. Der Grad der Löslichkeit der Salze kann anhand der Stellung im Periodensystem der Elemente festgestellt werden. Je weiter links die Kationen im Periodensystem stehen, desto leichter sind sie löslich. SiO₃²⁻-Anionen bilden nahezu unlösliche Verbindungen. Dies gilt auch für die kieselsauren Salze des Aluminiums (Aluminiumsilikate). Calciumsilikate sind bereits in geringem Umfang löslich und Alkalisilikate relativ leicht löslich (Wasserglas).

Nachdem das Urgestein durch Temperaturwechsel in seinem Gefüge mechanisch aufgelockert wurde, konnten die in der Uratmosphäre vorhandenen Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Kohlensäure) mit den Alkaliverbindungen wasserlösliche Salze bilden (Steinsalz, Kalisalz), die dann ausgewaschen wurden und in Meeren oder Binnenwässern nach dem Eintrocknen die heutigen Salzlagerstätten formten. Die schwerer löslichen Kalk- und Magnesiumverbindungen wurden durch das kohlensaure Wasser in die entsprechenden Carbonate umgesetzt und als Kalkstein (CaCO₃), Magnesit (MgCO₃) und Dolomit (CaCO₃ + MgCO₃) abgelagert. Die Schwefelsäure der Uratmosphäre wandelte Kalk- und Magnesiumverbindungen der Feldspate

in Gips (CaSO_4) und Magnesiumsulfat (MgSO_4) um. Die durch die chemischen Reaktionen entstandenen unlöslichen bzw. schwer löslichen Gesteine werden als chemische Sedimentgesteine bezeichnet.

Die Verwitterung löst die Alkali- und Erdalkaliverbindungen aus den Feldspaten und lässt diese zu einer fein pulvrigen Masse zerfallen, die vorwiegend aus Ton (Aluminiumsilikate) besteht. Eine Systematik, der durch die verschiedenen Schritte der Verwitterung entstehenden Baustoffe, zeigt Bild 3.

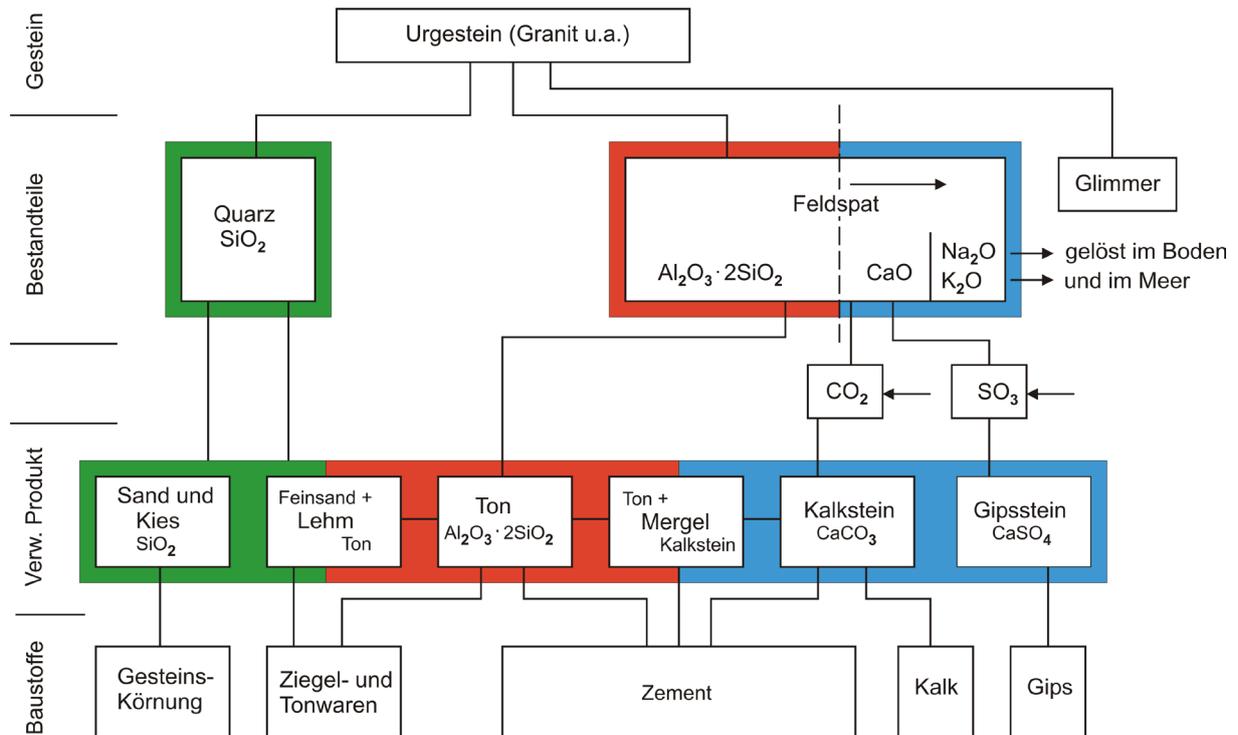


Bild 3: Gesteinsverwitterung [3]

2 Silikate und Aluminate

Silizium und Aluminium sind nach Sauerstoff die am häufigsten vorkommenden Elemente der Erdkruste. Ihre Verbindungen bilden mehr als 90 % der festen Erdkruste. Sie sind die Grundlage für Zement, Keramik und Glas.

2.1 Kieselsäure und Silikate

Als Kieselsäuren werden die Sauerstoffsäuren des Siliziums ($\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) bezeichnet. Orthokieselsäure (Monokieselsäure) $\text{H}_4\text{SiO}_4 = (\text{Si}(\text{OH})_4) = 2 (\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ ist eine sehr schwache Säure. Sie entsteht durch Zersetzung von Siliziumtetrahalogeniden (SiF_4 , SiCl_4 , SiBr_4 , SiI_4) mit Wasser. Zwischen den Si-Atomen besteht bei der Orthokieselsäure keine Bindung. An die vier Sauerstoffatome sind Wasserstoffionen angelagert. Die Orthokieselsäure ist sehr unbeständig und wird unter Wasserabspaltung über die Zwischenstufe Orthodikieselsäure $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$:



zur Metakieselsäure $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_n$ überführt. Bei dieser Reaktion werden Si – O – Si-Bindungen ausgebildet:

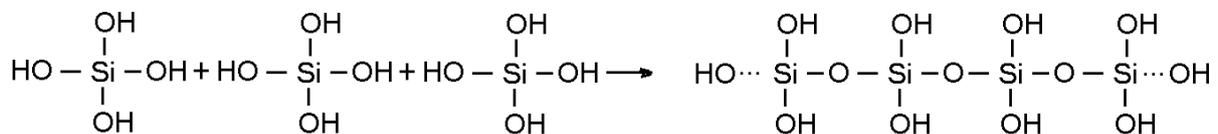


Bild 4: Übergang von der Orthokieselsäure zur Metakieselsäure

Wird auch das letzte Wasser entfernt, entsteht das Kieselsäureanhydrid SiO_2 (Quarz). Hier ist die Verknüpfung so vollständig, dass jedes Sauerstoffatom gleichzeitig zwei Tetraedern angehört. Es resultiert daraus eine räumliche Struktur (Gerüst- oder Tektosilikate), wie sie auch bei Feldspaten, Zeolithen und weitgehend in Gläsern vorliegt.

Silikate sind Salze der Kieselsäure (vgl. Skript Bauchemie). Sie entstehen durch den Austausch der Wasserstoffionen gegen Metallionen. Allen Silikatmineralen ist ein gemeinsames Bauprinzip eigen, deshalb lassen sie sich relativ einfach in eine systematische Ordnung bringen. Die Grundbausteine aller Silikate sind SiO_4 -Tetraeder (Bild 5). Ein Siliziumatom ist dabei von vier Sauerstoffatomen umgeben. Die Sauerstoffatome berühren sich wegen ihrer Größe ($r_{\text{Ion}} = 1,45 \text{ \AA}$) [4] und dazwischen bleibt Platz für das deutlich kleinere Siliziumatom ($r_{\text{Ion}} = 0,39 \text{ \AA}$) [4] (der freie Raum heißt Tetraederlücke).

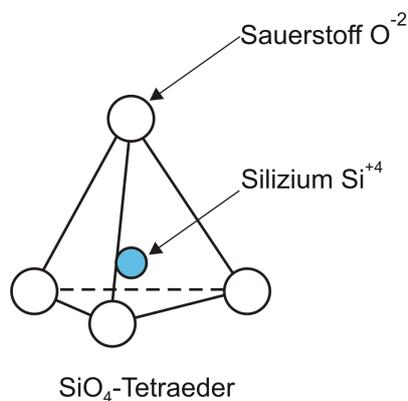


Bild 5: SiO_4^{4-} -Tetraeder

Eine weitere Eigenschaft der Silikate besteht in der Fähigkeit der Sauerstoffatome, gleichzeitig an verschiedenen SiO_4 -Komplexen teilzuhaben. Daraus ergeben sich neben isolierten SiO_4 -Tetraedern weitere zusammengesetzte Bauelemente:

- isolierte Tetraeder,
- Doppeltetraeder,
- Ringstrukturen,
- Einfach- und Doppelketten,
- Schichtstrukturen und
- Gerüststrukturen.

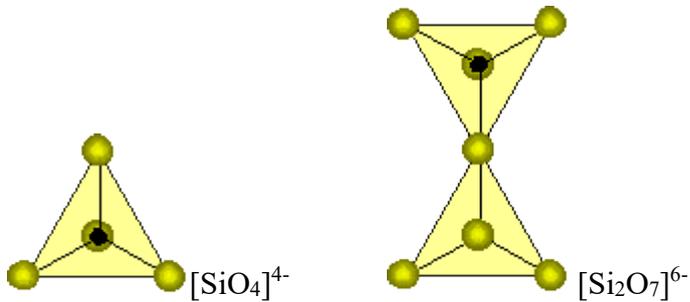


Bild 6: Einzel-, Doppel- oder Gruppensilikate (z. B.: Akermanit ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)) [5]

Silikate mit Ketten- oder Bandstruktur sind in der Regel parallel zu den Ketten bzw. Bändern leicht zu spalten, da die Verbindungen innerhalb der Ketten bzw. Bänder wesentlich fester ist als die Ionenbindung (vgl. Skript Bauchemie), die sie zu größeren Gebilden zusammenhalten. Die resultierende Faserstruktur tritt besonders markant beim Asbest auf.

Die Silikate mit einer Schichtstruktur sind ebenfalls sehr leicht parallel zur Schichtebene zu spalten. Besonders typisch dafür ist der Glimmer. Die weiche Beschaffenheit von Talk beruht auf den sehr gut gegeneinander verschieblichen Schichten.

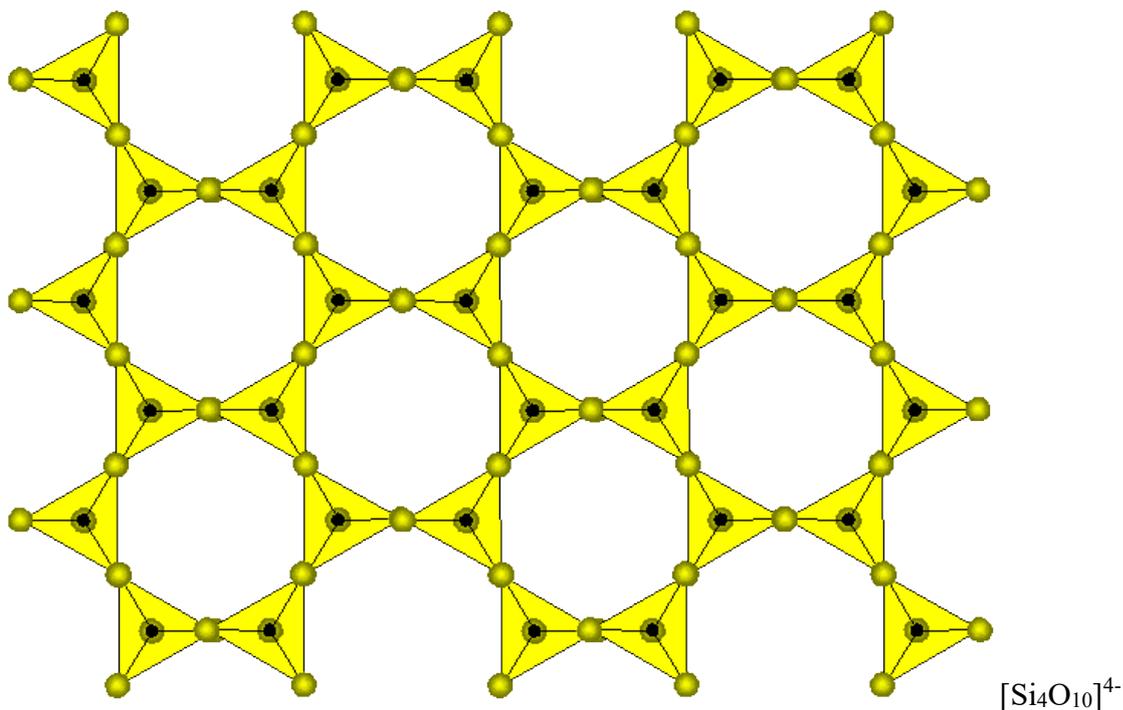


Bild 7: Schichtstruktur (z. B. im Kaolinit ($\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$) (vgl. auch Bild 10)) [5]

2.2 Aluminiumsalze und Aluminate

Aluminium kann aufgrund seines amphoteren Verhaltens sowohl als Anion als auch als Kation von Salzen auftreten. Die wässrige Lösung von Aluminiumsalzen reagiert durch die eintretende Hydrolyse sauer.

Die Aluminiumionen sind klein ($r_{\text{Ion}} = 0,50 \text{ \AA}$) [4]. Im Vergleich zu den Sauerstoffionen ($r_{\text{Ion}} = 1,45 \text{ \AA}$) [4] und können daher sowohl tetraedrisch als auch oktaedrisch von Sauerstoffionen umgeben sein. Die tetraedrische Anordnung stellt sich ein, wenn SiO_4 -Tetraeder durch AlO_4 -Tetraeder ersetzt sind. Dies ist der Fall bei Aluminosilikaten. Beispiele für die Gruppe der **Aluminosilikate** sind einige wichtige Feldspate wie:

- Albit $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$,
- Orthoklas $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ und
- Anorit $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$.

Da das AlO_4 -Tetraeder verglichen mit dem SiO_4 -Tetraeder eine zusätzliche negative Ladung aufweist, muss ein Ladungsausgleich durch Kationen erfolgen.

Aluminiumoktaeder AlO_6 liegt bei den **Aluminiumsilikaten** vor. Sie ist in vielen Tonmineralien anzutreffen (siehe 2.4).

Neben den reinen Formen gibt es Verbindungen, in denen sowohl AlO_4 -Tetraeder und AlO_6 -Oktaeder nebeneinander auftreten. Typische Vertreter sind:

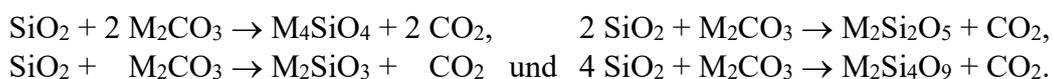
- Mullit $\text{Al}_3^{[6]}[\text{Al}_3^{[4]}\text{Si}_2\text{O}_{13}] = 3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$ und
- Sillimanit $\text{Al}^{[6]}[\text{Al}^{[4]}\text{SiO}_5] = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

2.3 Technische Silikate

Als technische Silikate können die Alkalisilikate, Gläser und die Tonwaren bezeichnet werden.

2.3.1 Alkalisilikate

Alkalisilikate werden durch das Verschmelzen von reinem Quarzsand (SiO_2) mit Alkalicarbonaten (Soda (Na_2CO_3) bzw. Pottasche (K_2CO_3)) bei etwa $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ mit unterschiedlichen Molverhältnissen hergestellt.

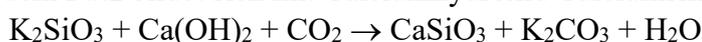


Mit

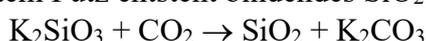
M: Natrium bzw. Kalium

Es entstehen stückige, glasige Brocken. Wegen ihrer Wasserlöslichkeit werden sie als „Wassergläser“ bezeichnet. Flüssiges **Wasserglas** wird durch das Auslösen von stückigem Glas in heißem Wasser in Druckkesseln ($150 \text{ }^\circ\text{C}$ bei 5 bar) hergestellt.

Kaliwasserglas wird als Bindemittel für Fassadenfarben (Silikatfarben, Mineralfarben) genutzt. Auf neuem Putz bildet sich mit Calciumhydroxid Calciumsilikat:



Auf altem Putz entsteht bindendes SiO_2 -Gel:

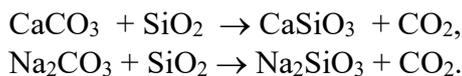


Wasserglas ist ein wetterfestes Bindemittel für Farbpigmente. Da das aus Natriumwasserglas entstehende Soda Kristalle bildet, die als Ausblühungen stören, wird für diese Zwecke Kaliumwasserglas genutzt. Natriumwasserglas wird unter anderem als Flammschutzmittel für Holz eingesetzt. Weitere Einsatzgebiete im Bauwesen sind z. B. Säurekitte.

2.3.2 Gläser

Unter einem Glas im weiteren Sinne versteht man eine amorphe, d.h. ohne Kristallisation erstarrte (metastabile), beim Erwärmen nur allmählich erweichende unterkühlte Schmelze, deren Atome eine Nahordnung, aber keine gerichtete Fernordnung besitzen (s. Skript Glas).

Normales Glas ist ein Gemenge aus Natrium- und Calciumsilikat. Rohstoffe sind Quarzsand, Kalkstein und Soda, die vereinfacht wie folgt reagieren:



Im Normalglas liegt ein unregelmäßiges Netz von SiO_4 -Tetraedern vor, die durch mehrwertige Metalle zusammengehalten werden und zwischen denen die einwertigen Alkaliionen willkürlich eingelagert sind (siehe Skript Bauchemie). Die übliche Zusammensetzung von Glas ist ca. 73 % SiO_2 , 15 % Na_2O und 12 % CaO . Die Zusammensetzung wird verändert, um bestimmte Eigenschaften zu erreichen. Für schwer schmelzbare Gläser (Thüringer Glas) wird Pottasche (K_2CO_3) anstelle von Soda eingesetzt, für stark lichtbrechende Gläser (Flintglas) ersetzt Blei ganz oder teilweise das Calcium (Bleiglas).

2.4 Ton

Tone sind Verwitterungsprodukte der Feldspate. Sie bestehen nach dem Herauslösen der Alkali- und Erdalkalienteile aus dem verbliebenen Aluminiumsilikat. Dieses kommt in verschiedenen Formen mit unterschiedlichen SiO_2 -Gehalten vor. Die wichtigsten Verbindungen sind:

Kaolinit: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und
Montmorillonit: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + n \text{H}_2\text{O}$.

Tone können in ihrer Kristallstruktur in unterschiedlichem Maße Wasser aufnehmen. Kaolinit hat die geringste Wasseraffinität, Montmorillonit kann hingegen bis maximal die 7-fache Wassermenge binden. Die meisten in der Natur vorkommenden Tone bestehen aus unterschiedlichen Anteilen von Kaolinit und Montmorillonit, was zu unterschiedlichen Wasseraufnahmen führt.

2.4.1 Kristallstruktur der Tone

Tonminerale sind zumeist kristallin und bestehen aus dünnen, sechseckigen Blättchen (\varnothing : 0,2 – 1 μm , d: 0,001 μm). In der Idealvorstellung liegen Schichten aus AlO_6 -Oktaedern vor, die im Fall des Montmorillonit beiderseits in Schichten aus SiO_4 eingelagert sind. In den kaolinitischen Tönen wechseln sich Tetraederschichten (SiO_4 -Tetraeder) (Bild 8) mit Oktaederschichten (Al- und Mg-Hydroxid) ab (Bild 9). Die Verknüpfung beider Schichten erfolgt über den Einbau von Sauerstoffatomen der Tetraederschichten an Hydroxidpositionen der Oktaederschichten. Die verschiedenen Tone unterscheiden sich in der Schichtenfolge. Kaolinit ist ein Vertreter der Zweischichtminerale, in denen je eine Tetraederschicht mit einer Oktaederschicht verbunden ist (Bild 10 links). Montmorillonit ist ein Vertreter der Dreischichtminerale, in denen eine Oktaederschicht mit jeweils zwei Tetraederschichten verbunden ist (Bild 10 rechts).

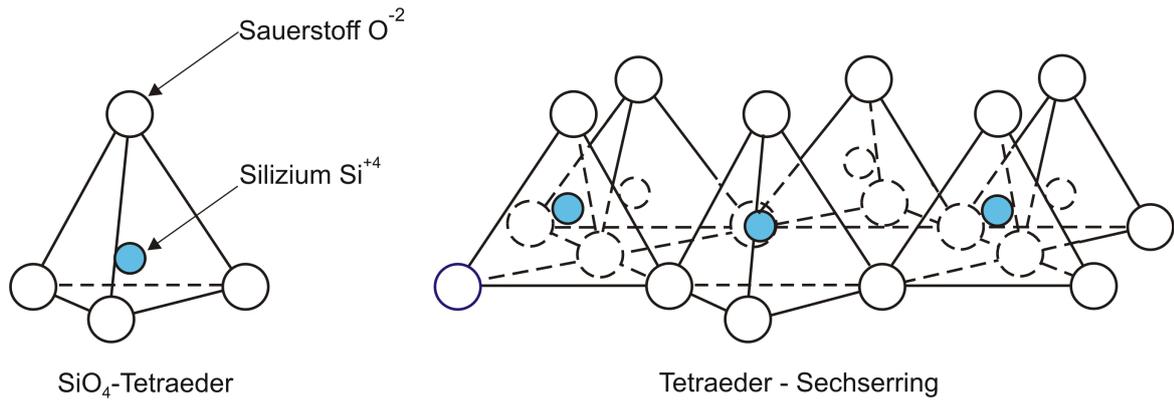


Bild 8: SiO_4 -Tetraeder als Schichtsilikatstruktur

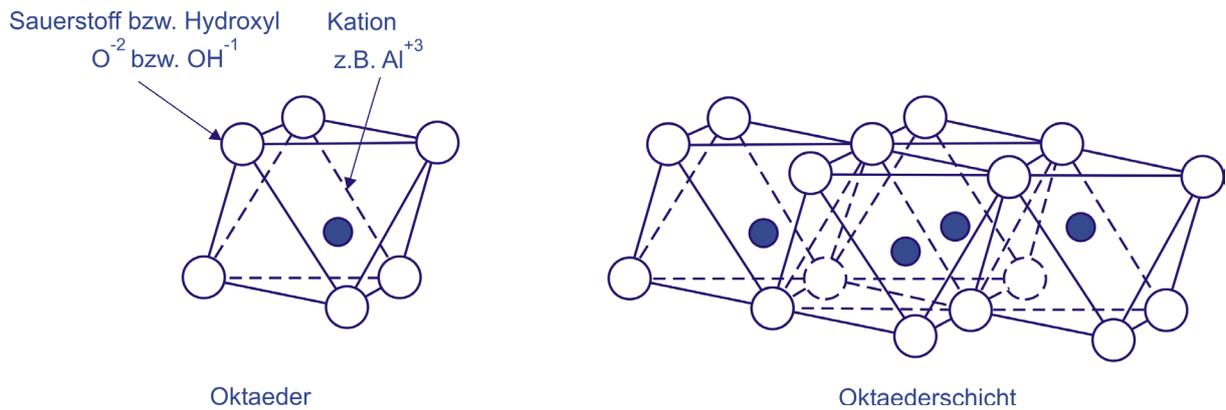


Bild 9: AlO_6 -Oktaeder als Schichtsilikatstruktur

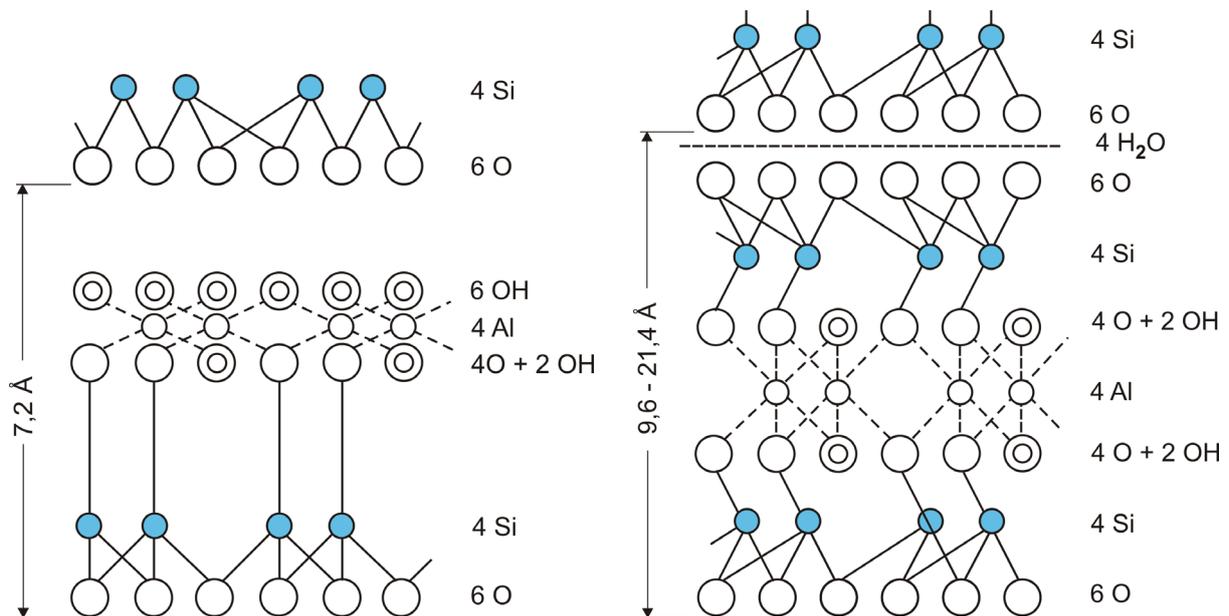


Bild 10: Schematische Darstellung der Schichtstruktur von Kaolinit (links) und Montmorillonit (rechts)

Da die Silikatschichten beim Montmorillonit nicht fest miteinander verbunden sind, können sie durch das Einlagern von Wasser ihren Abstand untereinander vergrößern (Quellen) oder bei Wasserabgabe verringern (Schwinden). Das eingelagerte Zwischenschichtwasser ist an den festen Oberflächen recht stark gebunden. Die Bindung wird mit zunehmender Dicke des Wasserfilms geringer. Dies ist die Ursache für die sehr unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften von trockenem und feuchtem Ton.

Das Einbauen von Wasser in die Zwischenschichten und das damit verbundene Quellen sorgt dafür, dass Ton bei Wasserzufuhr die vorhandenen Hohlräume in der Haufwerksstruktur schließt. Diese abdichtende Eigenschaft ist in der Natur bei den Quellhorizonten zu finden. Technisch wird die abdichtende Fähigkeit beim Einsatz als Dichtungsstoff (Deponieabdichtung, Bentonit-Abdichtungen von Schlitzwänden) genutzt.

Beim Schwinden wird ein Teil des verdunstenden Wasservolumens als äußere Schwindverformung sichtbar. Ein anderer Teil verursacht ein inneres Schwinden und lässt zwischen den Tonmineralien Hohlräume entstehen.

3 Keramische Baustoffe

Grundlage für die Herstellung keramischer Baustoffe sind tonhaltige Massen, die neben dem Hauptbestandteil Ton noch Feldspat- und Quarzanteile enthalten. Durch den Brennvorgang wird die Struktur des Tons verändert. Dies wird hier am Beispiel des Kaolinitis erläutert. Nach einer ersten Entwässerungsphase werden bei ca. 400 °C die zwischen den Si- und Al-Atomen sitzenden Hydroxylgruppen abgespalten. Da das Wasser über die Hydroxylgruppen aufgenommen wurde, führt dieser Vorgang zu einer geringeren Wasseraufnahme. Oberhalb von etwa 500 °C wird der Ton zersetzt und bildet das so genannte Metakaolinit. Diese behält andeutungsweise die ursprüngliche Kristallstruktur, setzt sich jedoch aus amorphem SiO₂ und Al₂O₃ zusammen. Das Metakaolinit wird oberhalb von 800 °C wieder zersetzt. Die entstehende Oxidmischung ist sehr reaktiv und bildet poröse Strukturen. Bei etwa 1200 °C beginnen die Kristalle zu verschmelzen und sintern schließlich zusammen. Das entstehende Mullit nimmt kein Wasser auf. Tabelle 1 gibt am Beispiel von Kaolinit einen Überblick über die chemischen Reaktionen bei der thermischen Behandlung.

Tabelle 1: Chemische Umsetzung von Kaolinit bei der thermischen Behandlung

| Temperatur [°C] | Vorgang | Chemische Umsetzung |
|-----------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 20 - 200 | Abgabe von freiem Wasser (Trocknen des Tons) | |
| 200 – 450 | Abgabe von adsorbiertem Wasser | |
| 450 – 600 | Abgabe von Kristallwasser, Bildung von Metakaolinit | $\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10} \rightarrow 2 (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2) + 4 \text{H}_2\text{O}$ |
| 600 – 950 | Bildung eines reaktiven Oxidgemisches | $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{SiO}_2$ |
| 950 - 1500 | Bildung von Mullit | $3 \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{SiO}_2 \rightarrow 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ (3/2-Mullit) |

3.1 Ziegel

Ziegeleiprodukte entstehen durch das Brennen tonhaltiger Massen. Da reiner Ton beim Brennen zu sehr schwindet, wird er entweder durch die Zugabe anderer Mineralien wie z. B. Quarzsand gemagert oder gleich Lehm eingesetzt. Der Tongehalt der Rohmassen liegt je nach Anforderung zwischen 20 und 60 %. Ziegeltonne können in feiner Verteilung (< 1 mm) bis zu 25 % Kalkstein (CaCO₃) enthalten. Größere Kalkteile führen bei späterem Ablöschen des entstandenen Brandkalks zu Schäden. Die mitunter braune Farbe von Ton rührt her aus den unterschiedlichen Gehalten an Eisenhydroxid (Fe(OH)₃). Beim Brennen wandelt es sich in rotes Eisenoxid (Fe₃O₃) und sorgt für die charakteristische rote Farbe vieler Ziegeleierzeugnisse. Daneben wirken Eisenverbindungen als Flussmittel und erniedrigen den Schmelzpunkt des Tons.

Über die Zusammensetzung und die Temperaturkurve (Temperatur über Zeit) können Eigenschaften der fertigen Ziegeleiprodukte gezielt eingestellt werden (Bild 11 und Bild 12).

| Tonsubstanz in Prozent | | Bezeichnung | geeignet für | | | | | | |
|------------------------|----|-------------|---------------|----|-----|-----------------|-----------------|-----------------|-------|
| 20 | 40 | | 60 | 80 | 100 | Voll- ziegel | Loch- ziegel | Dach- ziegel | Rohre |
| Magerungsmittel | | 0 bis 12 | Sand | | | | | | |
| | | 12 bis 22 | lehmiger Sand | | | | | | |
| | | 22 bis 32 | sandiger Lehm | | | | | | |
| | | 32 bis 42 | Lehm | | | | | | |
| | | 42 bis 50 | toniger Lehm | | | | | | |
| Ton | | 50 bis 60 | lehmiger Ton | | | | | | |

Bild 11: Geeignete Tongehalte für verschiedene Ziegeleiprodukte [3]

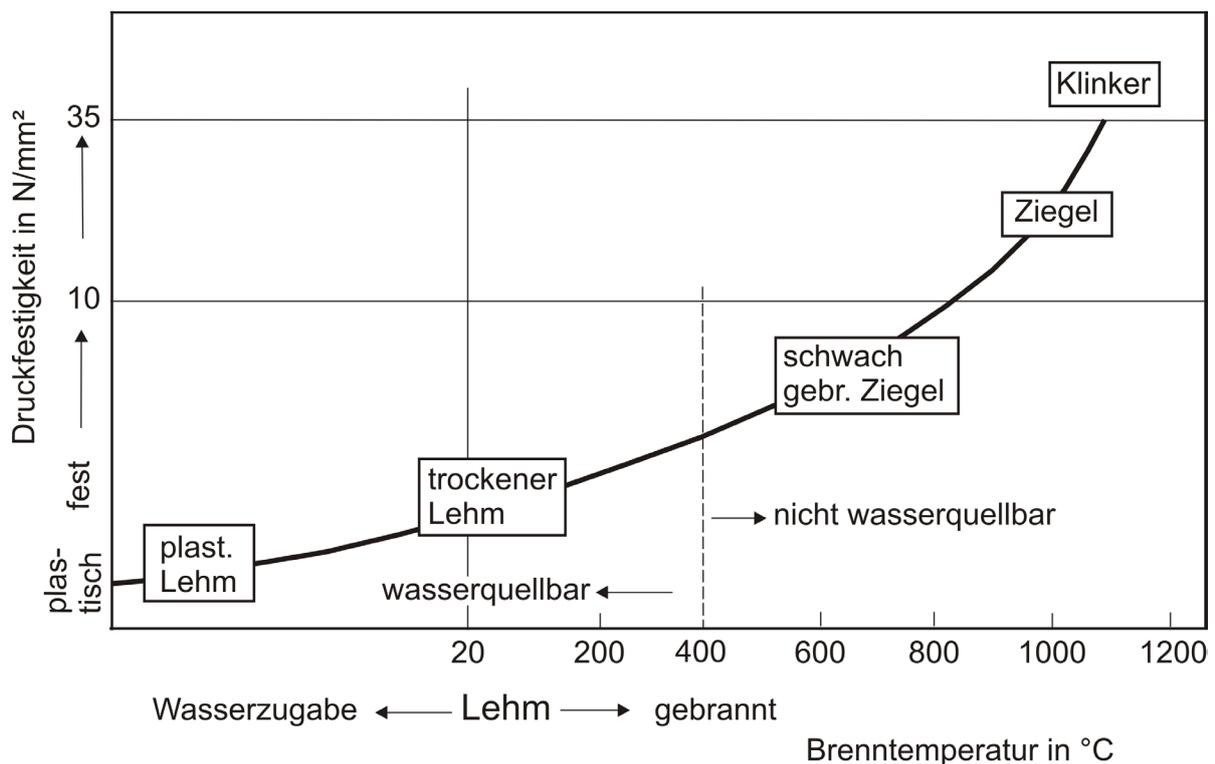


Bild 12: Einfluss der Brenntemperatur auf die erzeugten Produkte und deren Festigkeit [5]

3.2 Blähton und Blähschiefer

Blähton und Blähschiefer können nur aus ausgewählten Tonen hergestellt werden. Im Gegensatz zu den zuvor aufgeführten Ziegeleiprodukten müssen diese Tone Stoffe enthalten, die beim Brennen Gase freisetzen. Damit diese Gase eine möglichst poröse Struktur erzeugen, muss sich

beim Brennen eine äußere Sinterschicht bilden. Die Gase können aus unterschiedlichen anorganischen Quellen stammen:

- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO} + \text{O}_2$,
- $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$,
- $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$,
- $\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaO} + \text{SO}_3$ und
- $4 \text{FeS}_2 + 7 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4 \text{SO}_2$.

Ebenso ist das thermische Zersetzen organischer Bestandteile (z. B.: Zugabe von Kohlenstaub, Sulfitablauge oder Schweröl) eine mögliche Gasquelle.

Zum Ausbilden der äußeren Sinterschicht muss der Ton in ausreichendem Maße basische Stoffe (Na_2O , K_2O , CaO , MgO) und Eisenoxid enthalten. Sie bilden mit der Kieselsäure (H_2SiO_3) des Tons niedrig schmelzende Silikate. Der Quarzgehalt des Tons sollte möglichst niedrig sein, da er nicht an der Expansion beteiligt ist.

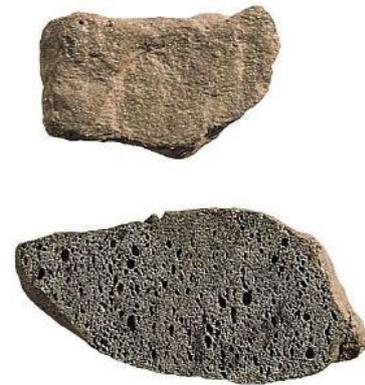


Bild 13: Blähton (links) und Blähschiefer (rechts)

4.2 Gips und Anhydrit

4.2.1 Rohstoffe

4.2.1.1 Natürliche Gipssteinvorkommen

Gips ist Calciumsulfat, das in verschiedenen Hydratstufen in Bindung mit oder auch ohne Kristallwasser vorliegen kann. Das in der Natur vorkommende Gipsgestein ist **Calciumsulfat-Dihydrat** ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$); die in der Natur anstehende kristallwasserfreie Form des Calciumsulfats wird als **Anhydrit** (CaSO_4) bezeichnet. Natürliche Gipssteinvorkommen ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) finden sich oft in den Sedimenten ausgetrockneter Meere in der Nähe von Salzlagerstätten. Ursache ist ein Gipsgehalt des Meerwassersalzes von etwa 4,6 %. Beim Austrocknen werden zunächst die schwer löslichen Carbonate, danach die besser löslichen Sulfate und schließlich die Chloride ausgeschieden. Wo geologische Veränderungen für diese Bedingungen gesorgt haben, entstand kristallwasserfreier Gips, so genannter Anhydrit. [6]

Gips und Anhydrit sind in den geologischen Formationen des Perm – wozu der Zechstein gehört – ferner des Trias – im Muschelkalk und im Keuper – sowie des Tertiärs anzutreffen. Die ältesten Vorkommen sind die des Zechsteins mit einem Alter von rund 255 Millionen Jahren. Die Gipse des Muschelkalkes sind durchschnittlich 239 Millionen Jahre alt, während die Keupergipse etwa weitere 7 Millionen Jahre jünger sind. In Deutschland finden sich Gipsgesteine des Zechsteins vor allem im Norden, während Muschelkalk- und Keupergipse weitgehend auf Süddeutschland beschränkt sind. [6]

Der auskristallisierte Gips enthält zunächst 21 % Kristallwasser. Dieses Kristallwasser kann bei hohem Druck und höheren Temperaturen entweichen.

4.2.1.2 Gips aus technischen Prozessen

In zahlreichen technischen Prozessen entsteht Calciumsulfat als Nebenprodukt. Es bildet sich meist durch Umsetzung von Calciumverbindungen – im allgemeinen Calciumcarbonat oder Calciumhydroxid – mit Schwefelsäure oder – wie bei der Rauchgasentschwefelung – mit dem Schwefeldioxid der Rauchgase. [6]

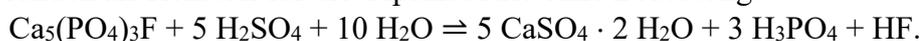
Rauchgas-Entschwefelungs-Anlagen-Gips (REA-Gips)

REA-Gips entsteht bei der Entschwefelung der Rauchgase von Kraftwerken, die mit fossilen Brennstoffen befeuert werden (vgl. Skript Bauchemie). Er wird bei der nassen Rauchgasentschwefelung mit Kalk(stein)waschverfahren nach Oxidation mit Luft, Abtrennung der Gipskristalle, Waschen und Filtrieren gezielt gewonnen. Gips aus Rauchgasentschwefelungsanlagen (REA-Gips) ist das feuchte, feinteilige kristalline Calciumsulfat-Dihydrat – $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ – mit hoher Reinheit. Dieser REA-Gips ist ein direkt verwertbarer Rohstoff. [6]

In Folge der politischen Entscheidung, die Kohleverstromung in Deutschland zu beenden, wird diese Quelle in den nächsten Jahren versiegen [7, 8]. Dies wird sich massiv auf den vermehrten Abbau natürlicher Gipsvorkommen nach sich ziehen.

Phosphogips

Phosphogips entsteht bei der Phosphorsäure-Herstellung im Nassverfahren durch Reaktion der Phosphaterze (Calciumphosphat) mit Schwefelsäure. Er ist aus technischen und wirtschaftlichen Gründen als Rohstoff für die Gipsindustrie ohne Bedeutung:



Fluoroanhydrit

Fluoroanhydrit entsteht bei der Flusssäure-Herstellung durch Reaktion von Flussspat mit konzentrierter Schwefelsäure. Fluoroanhydrit wird auch synthetischer Anhydrit genannt [6]:



Sonstige technisch entstandene Gipse

Bei einer Reihe weiterer chemischer Prozesse, wie z. B. bei der Herstellung von Caprolactam (Vorprodukt für hoch polymeres Gusspolyamid), Weinsäure, Zitronensäure und Oxalsäure oder bei der Aufbereitung von Dünnsäure aus der Titandioxid-Herstellung, fallen gewisse Mengen von Gips an.

4.2.2 Herstellung

Gips und Anhydrit für den technischen Einsatz werden durch Brennen aus den oben genannten Rohstoffen hergestellt. Das Ausgangsmaterial durchläuft dabei verschiedene temperaturabhängige Veränderungen, die sich auf die Eigenschaften der hergestellten Produkte auswirken. In Tabelle 2 sind die Phasen des Systems $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ und deren Eigenschaften aufgeführt. Außer dem Calciumsulfat-Dihydrat, dem Calciumsulfat-Halbhydrat, dem Anhydrit III und dem Anhydrit II gibt es als fünfte Phase noch den Anhydrit I, der jedoch nur bei Temperaturen über etwa 1180 °C existiert.

Tabelle 2: Phasen im System $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ und ihre Eigenschaften [6]

| Chemische Formel der Phase | $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ | $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ | CaSO_4 III | CaSO_4 II |
|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| Bezeichnung | Calciumsulfat-Dihydrat | Calciumsulfat-Halbhydrat | Anhydrit III | Anhydrit II |
| Weitere Bezeichnung | Naturgips, Rohgips, Gipsstein | β -Halbhydrat, β -Gips, Stuckgips, α -Halbhydrat, α -Gips, Autoklavgips | löslicher Anhydrit | Naturanhydrit, Rohanhydrit, Anhydritstein, synthetischer Anhydrit, erbrannter Anhydrit |
| Formen | | α -Form β -Form | α -A III β -A III | A II-s (schwer löslich) A II-u (unlöslich) A II -E (Estrichgips) |
| Kristallwasser [M.-%] | 20,92 | 6,21 | 0 | 0 |
| Löslichkeit in Wasser bei 20 °C [g (CaSO_4)/l] | 2,06 | 8,8 β 6,7 α | 8,8 β 6,7 α | 2,7 |
| Stabilität | < 40 °C | metastabil | metastabil | 40 – 1180 °C |
| Bildungstemperatur im Labor | | β : 45 – 200 °C in trockener Luft α : > 45 °C in Wasser | 50 °C im Vakuum, 100 °C an Luft | 200 – 1180 °C |
| Bildungstemperatur im technischen Prozess | | β : 120 – 180 °C trocken α : 80 – 180 °C nass | β : 290 °C trocken α : 110 °C nass | 300 – 900 °C A II-s: 300 – 500 °C A II-u: 500 – 700 °C AI I-E: > 700 °C |

Vom **Calciumsulfat-Halbhydrat** sind zwei verschiedene Formen bekannt, die man als α -Halbhydrat und als β -Halbhydrat bezeichnet. Sie entstehen bei unterschiedlichen Brennbedingungen und unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften.

- **α -Halbhydrat** entsteht im geschlossenen Autoklaven. Das ausgetriebene Wasser wird dabei teilweise zurückgehalten und kann die zunächst porige Kristallstruktur in eine kristalline Struktur umwandeln. Unter dem Mikroskop sind bei α -Halbhydrat gut ausgebildete Kristalle zu erkennen. Das entstandene fein kristalline Gefüge ist dicht und glänzt seidig (Bild 15 links).
- **β -Halbhydrat** wird durch rasches Erhitzen in offenen Anlagen erzeugt. Das Wasser entweicht schlagartig und lässt ein poröses äußeres Kristallgerüst entstehen. Unter dem Mikroskop zeigt β -Halbhydrat z. B. zerklüftete Teilchen der ehemaligen Dihydrat-Körner oder -Kristalle. Die poröse Struktur verleiht dem β -Halbhydrat ein stumpfes, krei-diges Aussehen (Bild 15 rechts).

Die unterschiedlichen Strukturen von α - und β -Halbhydrat kommt in den unterschiedlichen Materialeigenschaften zum Ausdruck. α -Halbhydrat braucht wegen seines dichteren Gefüges (größere Dichte und höheres Schüttgewicht) weniger Wasser und liefert dadurch etwa die dreifache Festigkeit wie β -Halbhydrat, seine baupraktische Bedeutung ist allerdings gering.

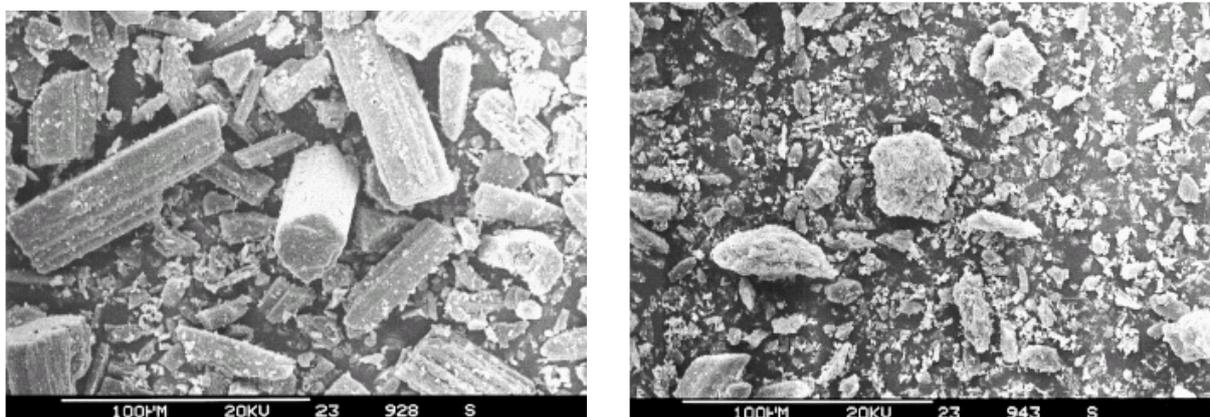


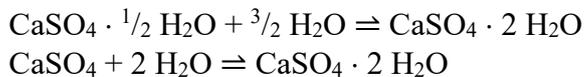
Bild 15: α -Halbhydrat (links) und β -Halbhydrat (rechts)

Anhydrit III, auch löslicher Anhydrit genannt, existiert ebenfalls in zwei Formen, die als β - und als α -Anhydrit III bezeichnet werden. **Anhydrit II** entspricht in seiner chemischen Zusammensetzung dem natürlich vorkommenden Anhydrit; er entsteht bei der vollständigen Entwässerung von natürlichem oder technisch entstandenem Dihydrat, Halbhydrat oder Anhydrit III.

Die Entwässerung (Calcinierung oder Calcination) des Gipses erfolgt im technischen Betrieb bei höheren Temperaturen als im Laboratorium, damit die Verweilzeit in den Brennaggregaten möglichst kurz sein kann. Dabei muss man jedoch in Kauf nehmen, dass technisch erzeugte Gipse aufgrund der kurzen Zeit zum Einstellen der chemischen Gleichgewichte keine reinen Phasen, sondern Mischungen verschiedener Phasen sind. Beim erbrannten Anhydrit II – dem so genannten Hochbrandgips – unterscheidet man drei Varianten. Die Unterschiede dieser drei Varianten liegen in der verschiedenen Reaktionsfreudigkeit mit Wasser. Der Anhydrit II-u reagiert verhältnismäßig träge, während der Anhydrit II-s und der Anhydrit II-E etwas schneller hydratisieren. Für die Entstehung von Anhydrit II-s (schwer löslicher Anhydrit) gilt als Faustregel ein Entstehungsbereich unter 500 °C, während der Anhydrit II-u (unlöslicher Anhydrit) zwischen 500 °C und 700 °C entsteht. Der Anhydrit II-E (Estrichgips) bildet sich oberhalb 700 °C. [6]

4.2.3 Erhärtung

Die Erhärtungsreaktion ist grundsätzlich lediglich eine Umkehrung des Herstellprozesses. Bei Wasserzugabe reagieren die Halbhydrate und die Anhydrite II und III zu Calciumsulfatdihydrat:



Im Zuge dieser Hydratation entstehen zunächst die nadelförmigen Kristalle des $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, die sich gegenseitig verfilzen und verwachsen. Danach bildet $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ zunächst eine gesättigte Lösung von 8 g/l, die aber in Bezug auf $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ übersättigt ist (Löslichkeit 2,06 g/l, vgl. Tabelle 2). Aus der übersättigten Lösung scheiden sich $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Kristalle aus. Bild 16 zeigt den geschlossenen Gipskreislauf.

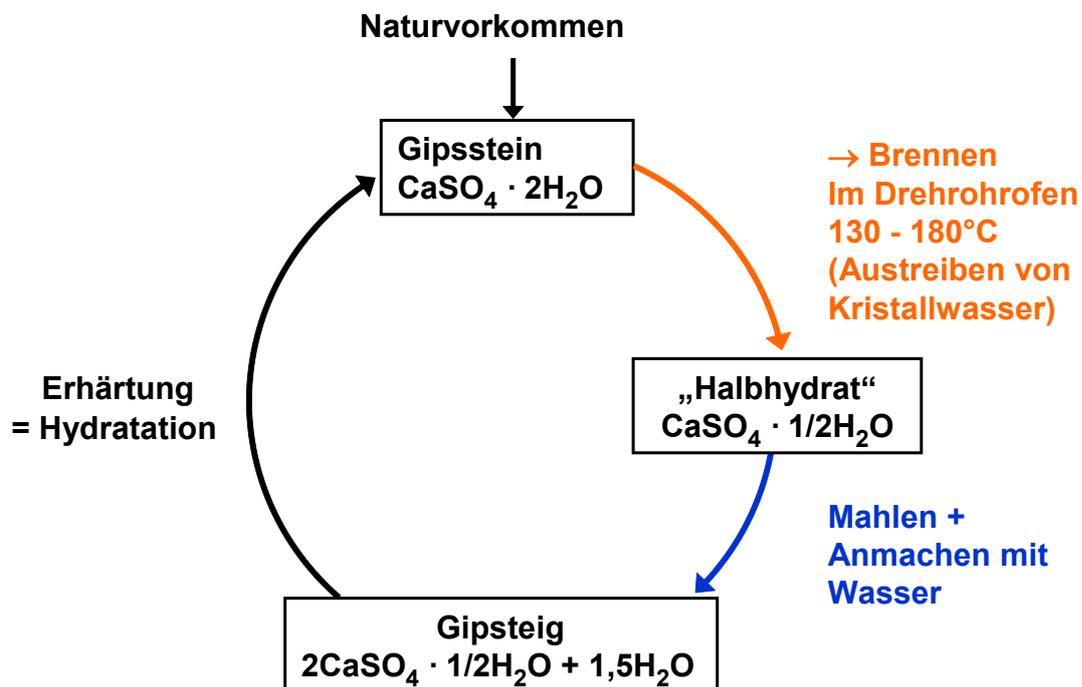


Bild 16: Gipskreislauf [1]

Das gemeinsame Volumen der Mischungsbestandteile Halbhydrat und Wasser ist größer als das Volumen des entstehenden Gipses. Die dadurch verursachte anfängliche Volumenkontraktion von 7 – 9 % im noch nicht festen Zustand wird durch eine bleibende Expansion von etwa 0,7 % überlagert, die die nach allen Seiten wachsenden Kristallnadeln verursachen.

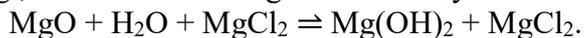
Die Kristallisationsvorgänge können durch Kristallisationskeime (z. B. Spachtel mit Gipsresten) oder geeignete Zusätze beschleunigt werden. Beschleuniger sind z. B. Glaubersalz (Na_2SO_4), Schwefelsäure und Sulfate.

Eine Verzögerung der Kristallisation kann durch Leim, Dextrin, Zucker, Alaun, Wasserglas und Kalkmilch erreicht werden.

4.3 Magnesiabinder

Magnesiabinder ist ein nichthydraulisches Bindemittel und wird nach seinem Erfinder auch in irreführender Weise „Sorelzement“ genannt. Magnesiabinder wird durch das Mischen von kaustisch (ätzend) gebranntem Magnesit (Magnesia, MgO) mit in Wasser gelöstem

Magnesiumchlorid (MgCl_2) hergestellt. Das Magnesiumchlorid ist dabei nicht an der Reaktion beteiligt, sondern dient lediglich als Katalysator:



Die Erhärtung erfolgt durch die sich gegenseitig durchdringenden und verfilzenden feinen Kristallnadeln des entstehenden Magnesiumhydroxids. Die Erhärtung ist in wenigen Stunden abgeschlossen.

Der Vorteil des Magnesiabinders liegt in seiner Fähigkeit, große Mengen Füller, insbesondere Holzmehl, Sägemehl und –späne zu so genanntem Steinholz zu binden, das z. B. für Estriche eingesetzt werden kann. Nachteilig ist, dass das MgCl_2 nicht chemisch eingebunden ist und das Chlorid beim Eindringen in Betonkonstruktionen zur Korrosion des Bewehrungsstahls und anderer Baumetalle (Blei, Kupfer, Zink und Aluminium) führen kann. Ein weiterer Nachteil ist die fehlende Wasserbeständigkeit. Magnesiabinder haben heute keine baupraktische Bedeutung mehr.

4.4 Kalk

Der Einsatz von Kalk als Bindemittel reicht bis in die Jungsteinzeit zurück. Bekannte Bauwerke, für die Kalkmörtel verwendet wurde, sind u. a. die Pyramiden von Gizeh, der Palast von Pergamon und die minoischen Paläste.

4.4.1 Rohstoffe

Als Rohstoffe für die Herstellung aller Baukalk kommen Kalkstein (CaCO_3), mit Ton verunreinigter Kalkstein als Kalkmergel und Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) zur Anwendung. Sie sind als Sedimentgesteine vor allem durch Ausfällen von CaCO_3 zu feinem Kalkschlamm (chemische Sedimente) oder aus den kalkhaltigen Schalen und Skeletten abgestorbener Meerestiere (Muschelkalk) entstanden.

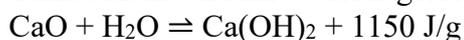
4.4.2 Luftkalk

4.4.2.1 Herstellung

Luftkalk (Weißkalk) wird aus möglichst reinem Kalkstein mit einem CaCO_3 -Gehalt von mindestens 95 % (besser 97 %) genutzt. Beim Kalkbrennen spaltet sich bei 900 °C aus Kalkstein (CaCO_3) Kohlenstoffdioxid ab und es entsteht Calciumoxid:



Der gebrannte Kalk wird mit Wasser gelöscht.



Es wird zwischen Trocken- und Nasslöschen unterschieden. Beim **Nasslöschen** wird ein Kalkbrei hergestellt. Beim heute industriell üblichen **Trockenlöschen** wird nur so viel Wasser zugegeben, dass als Endprodukt ein trockenes Pulver mit geringer Restfeuchte entsteht. Dieses Kalkhydrat kommt als Weißkalkhydrat in den Handel. In beiden Fällen muss der Löschvorgang vor der weiteren Verarbeitung abgeschlossen sein. Anderenfalls kann es beim Erhärten zu Treiberscheinungen kommen, da Calciumhydroxid unter einer Volumenvergrößerung von ca. 70 % entsteht.

4.4.2.2 Erhärtung

Die Erhärtung von Luftkalk erfolgt im Allgemeinen durch die Aufnahme von Kohlenstoffdioxid aus der Luft:



Die Reaktion verläuft recht langsam (über Monate, in dünnen Fugen über Jahre), da Luft nur 0,03 % CO₂ enthält, die erst über die Poren in den Mörtel eindringen muss, und sich um die einzelnen Körner eine dünne Calciumcarbonatschicht bildet. Gleichzeitig muss eine gewisse Mindestfeuchtigkeit im Mörtel vorhanden sein, damit die Erhärtung ablaufen kann. Das frei werdende Wasser macht einen Teil der so genannten **Baufeuchte** aus. Bild 17 zeigt den Kalkkreislauf für Luftkalk.

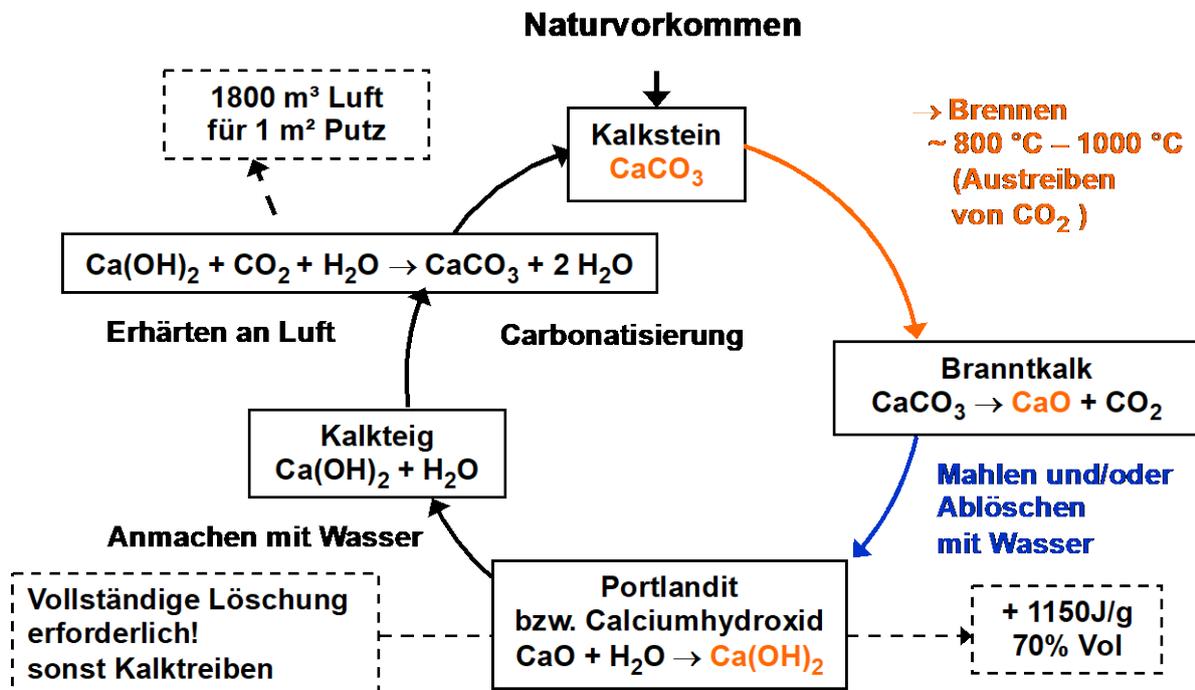


Bild 17: Kalkkreislauf – Luftkalk (Weißkalk) [1]

Die Erhärtung kann durch Zufuhr von Wärme und CO₂ und gleichzeitiges Entfernen des überschüssigen Anmachwassers beschleunigt werden.

Die Carbonatisierung wird durch ein vorzeitiges Austrocknen oder ein zu frühes Anstreichen behindert oder gar unterbrochen. Daher dürfen Luftkalkputze nicht zu früh gegen Luft abgesperrt werden (z. B. durch dichte Oberputze, Tapeten, Spachtelmassen u. ä.). Ebenso schädlich ist Zugluft.

4.4.2.3 Eigenschaften

Luftkalke zeichnen sich durch sehr große Feinheit, niedrige Schüttdichte, hohe Ergiebigkeit, große Wirtschaftlichkeit und gute Verarbeitbarkeit (Geschmeidigkeit und Wasserrückhaltevermögen) aus. Sie sind im erhärteten Zustand nicht wasserbeständig und haben keine hydraulischen Eigenschaften (vgl. Kap. 4.4.3). Sie werden als Kalkhydrat in Mauermörtel für niedrige Beanspruchung und in Putzmörtel ohne längere Feuchtigkeitseinwirkung eingesetzt. Ferner werden ungelöschte Luftkalke bei der Herstellung von Kalksandsteinen und Porenbeton verwendet.

Es werden zwei Untergruppen unterschieden: **Weißkalk (CL)** und **Dolomitkalk (DL)** [9].

4.4.3 Kalk mit hydraulischen Eigenschaften

4.4.3.1 Natürlicher Hydraulischer Kalk

Natürlicher Hydraulischer Kalk (NHL) wird aus einem Gemisch aus Kalk mit mehr oder weniger tonhaltigen oder kieselsäurehaltigen Kalksteinen hergestellt, das bei Temperaturen von 1000 °C bis 1200 °C, also noch unterhalb der Sintergrenze von 1400 °C gebrannt wird. Das Kalk-Ton-Gemisch muss nicht gesondert produziert werden, sondern kommt in der Natur in großer Menge in Form von **Mergel** vor und enthält keine weiteren Zusätze. Beim Brennen finden Oberflächenreaktionen (Festkörperreaktionen) zwischen den Reaktionspartnern (CaCO_3 bzw. CaO , SiO_2 und Al_2O_3) statt, weshalb die Rohmischung fein gemahlen sein muss:



Calciumsilikat und –aluminat sind kalkübersättigte Mineralien, die bei Zugabe von Wasser in andere Verbindungen unter Einbau von Kristallwasser (**Hydrate**) übergehen. Diese Hydrate erhärten ohne Luft mit und in Wasser und werden deshalb „hydraulische Komponenten“ genannt. Der bei den Festkörperreaktionen nicht gebundene CaO -Anteil reagiert wie Luftkalk durch die Aufnahme von Kohlendioxid.

Die Eigenschaften **Natürlicher Hydraulischer Kalke** werden durch den Anteil an hydraulischen Komponenten (Tonanteil) bestimmt. Natürlicher Hydraulischer Kalk wird mit einem Gehalt an Ton oder reaktionsfähigen kieselsauren Bestandteilen von etwa 10 % bis 30 % hergestellt. Beim Brennen stellen sich die in Tabelle 3 aufgeführten Verhältnisse zwischen den Tonanteilen und dem Calciumoxid ein. Das Reaktionsverhältnis zwischen Kalk und Ton liegt bei den ungesinterten hydraulischen Bindemitteln bei Kalk : Ton = 60 : 40. Die daraus resultierenden hydraulischen Anteile sind ebenfalls in Tabelle 3 enthalten.

Bei einem Tongehalt von etwa 10 % besitzt **NHL** ein begrenztes hydraulisches Erhärtungsvermögen. Es überwiegen jedoch die charakteristischen Kalkeigenschaften. Dieser **NHL** löscht aufgrund seines hohen CaO -Gehalts mit Wasser. Die Reaktion ist weniger intensiv als bei Luftkalk. Bei einem Tongehalt von etwa 20 % löscht **NHL** nur sehr träge. Bis zu einem Gehalt an Ton oder reaktionsfähigen kieselsauren Bestandteilen von etwa 20 % dient **NHL** als Mauer- und Putzmörtel, bei denen höhere, aber begrenzte Festigkeit sowie eine gewisse Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeitseinwirkung gefordert werden.

Durch einen höheren Gehalt an reaktionsfähigen kieselsauren Bestandteilen von etwa 30 % (vgl. Tabelle 3) erhält der **Natürliche Hydraulische Kalk** neben der Carbonaterhärtung ein ausgeprägtes hydraulisches Erhärtungsvermögen. Er ist nach Luftlagerung von bis zu 3 Tagen auch unter Wasser beständig. Es findet keine Löschreaktion mehr statt, weil der Kalkanteil an die Hydraulefaktoren gebunden ist. Die Verarbeitungseigenschaften liegen zwischen denen der Luftkalke und der Zemente. **Trasskalk** hat durch die Feinheit des verwendeten Trasses (Trass siehe Tabelle 6) und den LP-Zusatz (LP = Luftporenbildner) ein hohes Wasserrückhaltevermögen, ein großes Verformungsvermögen und damit eine geringe Rissempfindlichkeit sowie eine erhöhte Widerstandsfähigkeit gegen das Auslaugen von CaO und gegen Frost-Tauwechsel. Diese **Natürlichen Hydraulischen Kalk** werden als Mauer- und Putzmörtel eingesetzt, bei denen die Festigkeit der Luftkalke und der anderen hydraulisch erhärtenden Kalke nicht ausreicht oder eine schnellere Erhärtung gefordert wird. Sie sind in gleicher Weise wie Kalkzementmörtel zu verarbeiten. Sie dienen als Mauermörtel für den Schornsteinbau und als Bindemittel für Außenputze bei ungünstigen Witterungsverhältnissen. Trasskalk wird u. a. für Mauer- und Fugenmörtel bei schlagregenbeanspruchtem Mauerwerk, in der Denkmalpflege,

für Bodenverfestigungen und im Fahrbahnunterbau verwendet.

Tabelle 3: Anhaltswerte für die Zusammensetzung Natürlicher Hydraulischer Kalke

| | Zusammensetzung in Massenanteilen | | |
|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|----|----|
| | | | |
| Tonbestandteil | 13 | 20 | 28 |
| Calciumoxid | 87 | 80 | 72 |
| Hydraulischer Anteil ($\approx 2,5 \cdot \text{Ton}$) | 33 | 50 | 70 |
| Freies Calciumoxid | 67 | 50 | 30 |

4.4.3.2 Formulierter Kalk (FL)

Formulierter Kalk besteht hauptsächlich aus Luftkalk (CL) und/oder Natürlichem Hydraulischem Kalk (NHL) mit Zusätzen aus anderem hydraulischem und/oder puzzolanem Material. Er erstarrt und erhärtet nach dem Mischen mit Wasser (hydraulisch). Die Erhärtung erfolgt zusätzlich durch die Reaktion mit atmosphärischen Kohlenstoffdioxid (Carbonatisierung). Als Zusätze kommen Zement (vgl. Kap. 4.6), Puzzolane (vgl. Kap. 4.5), Kalksteinmehl und Hüttensand (vgl. Kap. 4.5) in Frage.

4.4.3.3 Hydraulischer Kalk (HL) Chemische Anforderungen an Weißkalk und Dolomitmalk

Hydraulischer Kalk ist ein Bindemittel, das aus Kalk und anderen Materialien wie Zement (vgl. Kap. 4.6), Hüttensand, Flugasche (vgl. Kap. 4.5), Kalksteinmehl und anderen Materialien besteht. Er erstarrt und erhärtet unter Wasser (hydraulisch). Atmosphärisches Kohlenstoffdioxid trägt zum Erhärtungsprozess bei.

4.4.4 Bezeichnung der Kalke und praktische Anwendung [1]

Die Bezeichnung der Luftkalke richtet sich nach ihrem (CaO + MgO)-Gehalten (Tabelle 4).

Tabelle 4: Anforderungen an die chemische Zusammensetzung von Weißkalk und Dolomitmalk [9]

| Art | Bezeichnung | Chemische Zusammensetzung als Massenanteil in Prozent | | | | |
|-------------|-------------|-------------------------------------------------------|-----------|-----------------|-----------------|------------------|
| | | CaO + MgO | MgO | CO ₂ | SO ₃ | Verfügbarer Kalk |
| Weißkalk | CL 90 | ≥ 90 | ≤ 5 | ≤ 4 | ≤ 2 | ≥ 80 |
| | CL 80 | ≥ 80 | ≤ 5 | ≤ 7 | ≤ 2 | ≥ 65 |
| | CL 70 | ≥ 70 | ≤ 5 | 12 | ≤ 2 | ≥ 55 |
| Dolomitmalk | DL 90-30 | ≥ 90 | ≥ 30 | ≤ 6 | ≤ 2 | k. A. |
| | DL 90-5 | ≥ 90 | > 5 | ≤ 6 | ≤ 2 | k. A. |
| | DL 85-30 | ≥ 85 | ≥ 30 | ≤ 9 | ≤ 2 | k. A. |
| | DL 85-5 | ≥ 85 | > 5 | ≤ 9 | ≤ 2 | k. A. |

Die Bezeichnung der Kalke mit hydraulischen Eigenschaften richtet sich nach ihrer Mindestdruckfestigkeit nach 28 Tagen und ihrem Ca(OH)₂ - Gehalt (Tabelle 5).

Um die negativen Folgen einer spät und langsam ablaufenden Löschreaktion zu vermeiden, werden hydraulische Kalke in der Regel bei der Herstellung im Werk trocken gelöscht. Kalke mit hydraulischen Eigenschaften stellen den Übergang zwischen Luft erhärtenden und Wasser erhärtenden Bindemitteln dar.

Kalke sind mit anderen Bindemitteln und untereinander mischbar, jedoch nicht mit Tonerdezement oder Sulfathüttenzement. Hydraulisch erhärtende Kalke dürfen nicht mit Gips vermischt werden, da es hier zum Gipstreiben kommt.

Tabelle 5: Arten und charakteristische Festigkeitswerte der Kalke mit hydraulischen Eigenschaften [9]

| Art | Bezeichnung | Verfügbarer Kalk als Ca(OH)_2 [M.-%] | Druckfestigkeit [MPa] | |
|--------------------------------|-------------|-----------------------------------------------|-----------------------|--------------------------|
| | | | 7 Tage | 28 Tage |
| Natürlicher Hydraulischer Kalk | NHL 2 | ≥ 35 | - | ≥ 2 bis ≤ 7 |
| | NHL 3,5 | ≥ 25 | - | $\geq 3,5$ bis ≤ 10 |
| | NHL 5 | ≥ 15 | ≥ 2 | ≥ 5 bis ≤ 15 |
| Fomulierter Kalk | FL A 2 | ≥ 40 bis ≤ 80 | - | ≥ 2 bis ≤ 7 |
| | FL A 3,5 | | - | $\geq 3,5$ bis ≤ 10 |
| | FL A 5 | | ≥ 2 | ≥ 5 bis ≤ 15 |
| | FL B 2 | ≥ 25 bis ≤ 80 | - | ≥ 2 bis ≤ 7 |
| | FL B 3,5 | | - | $\geq 3,5$ bis ≤ 10 |
| | FL B 5 | | ≥ 2 | ≥ 5 bis ≤ 15 |
| | FL C 2 | ≥ 15 bis ≤ 80 | - | ≥ 2 bis ≤ 7 |
| | FL C 3,5 | | - | $\geq 3,5$ bis ≤ 10 |
| | FL C 5 | | ≥ 2 | ≥ 5 bis ≤ 15 |
| Hydraulischer Kalk | HL 2 | ≥ 10 | - | ≥ 2 bis ≤ 7 |
| | HL 3,5 | ≥ 8 | - | $\geq 3,5$ bis ≤ 10 |
| | HL 5 | ≥ 4 | ≥ 2 | ≥ 5 bis ≤ 15 |

Baukalke sind Bindemittel, die DIN EN 459-1 entsprechen [9]. Baukalk wird vorwiegend als Kalkhydrat oder als Feinkalk geliefert. Kalkteig und Stückkalk besitzen nur noch untergeordnete Bedeutung. Bild 18 zeigt eine schematische Zuordnung der Kalkarten und der Anwendungsgebiete.

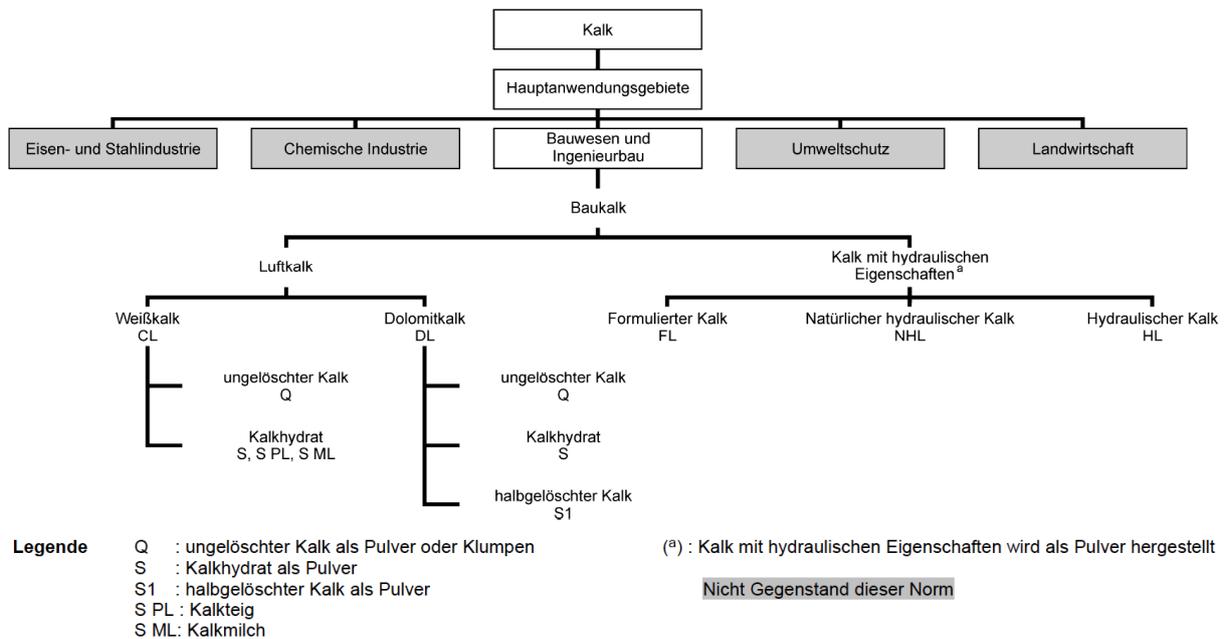


Bild 18: Schema für Kalkarten und Anwendungsbereiche [9]

4.5 Latent hydraulische Stoffe und Puzzolane

Latent hydraulische Stoffe besitzen die Fähigkeit, bei einer entsprechenden Anregung hydraulisch erhärten zu können. Durch die Anregung kann sich die latente (im Sinne von verborgene oder ruhende) hydraulische Eigenschaft entfalten. Dies geschieht jedoch in einem weitaus geringeren Maßstab, als bei einem hydraulischen Bindemittel sodass keine technisch nutzbaren Festigkeiten erreicht werden. Die Hydraulizität eines latent hydraulischen Stoffes wird bestimmt durch seine physikalisch-mineralogischen Eigenschaften. Die wichtigsten Kennwerte sind Glasgehalt und Mahlfineinheit. Als Anreger dienen Calciumhydroxid, Luftkalke und Portlandzement, in einigen Fällen genügt auch Gips.

Das meistverwendete latent hydraulische Material ist Hüttensand. Er wird durch Granulieren (Mahlfineinheit!) von Hochofenschlacken hergestellt, wie sie bei der Stahlherstellung als Nebenprodukte anfallen.

Puzzolane Stoffe reagieren in Verbindung mit Ca(OH)_2 (aus Portlandzement oder Kalk) in wässriger Lösung unter Bildung von CSH-Phasen. Puzzolane Stoffe erhärten nicht selbst. Entscheidend ist das Vorhandensein reaktionsfähiger Kieselsäure.

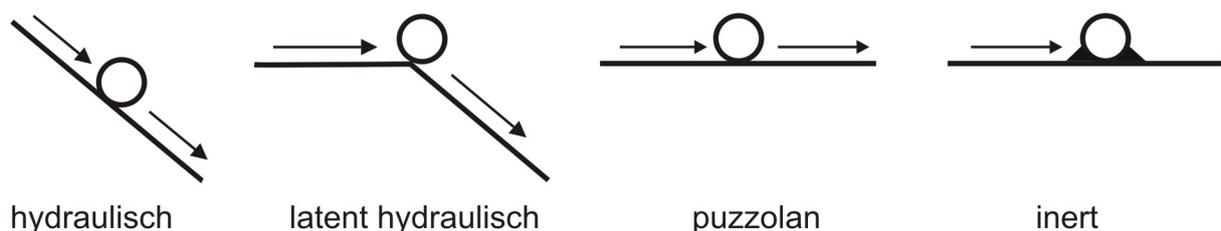


Bild 19: Beteiligung an der hydraulischen Erhärtung

Der wesentliche Unterschied zwischen latent hydraulischen und puzzolanen Stoffen liegt in dem jeweils enthaltenen Kalkanteil. Er liegt bei latent hydraulischen Stoffen zwischen 30 % und etwa 55 %, bei Puzzolanen im Allgemeinen unter 10 %. Puzzolane können auf natürlichem oder künstlichem Wege entstehen. Ein gängiger Weg zum Erhalt eines Stoffes mit einem hohen Gehalt reaktionsfähiger Kieselsäure ist das plötzliche Abkühlen von SiO_2 -reichen Schmelzen

von hohen Temperaturen (hoher Glasgehalt).

Der Begriff Puzzolane geht auf den Namen des Ortes Putuoli (Pozzuoli) am Vesuv zurück, in dessen Nähe eine Erde gefunden wurde, die schon von den Römern in Verbindung mit Kalk als hydraulisches Bindemittel genutzt wurde. Ähnliche Vorkommen wurden in der Nähe anderer aktiver oder erloschener Vulkane gefunden (Santorinerde, Trass und andere). Tabelle 6 gibt einen Überblick über natürliche Puzzolane, Tabelle 7 enthält industriell erzeugte latent hydraulische Stoffe und Puzzolane. Die Puzzolane haben je nach ihrer Entstehung unterschiedliche Zusammensetzungen. Allen gemeinsam ist ein hoher Gehalt an Kieselsäure (SiO₂), der im Allgemeinen zwischen 50 und 80 % liegt. Im Gegensatz zum unter normalen Bedingungen inerten Quarzmehl mit einem SiO₂-Gehalt von über 95 % liegt bei den Puzzolanen das SiO₂ in einer anderen Struktur vor, die sie zur Reaktion mit Kalk befähigt.

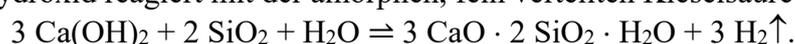
Tabelle 6: Puzzolane natürlichen Ursprungs

| Name | Vorkommen | Eigenschaft/Herkunft |
|--------------------------|---------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Puzzolanerde | Nahe Neapel, Italien | Umwandlungsprodukte vulkanischer Auswurfmassen bzw. Lavaströme |
| Santorinerde | Santorin, Griechenland | |
| Trass | Eifel, Bayern, Steiermark | |
| Diatomeenerde, Kieselgur | Lüneburger Heide | Meeressediment, Panzer der Kieselalge |
| Molererde | Dänemark | |
| Gaize | Frankreich | Verwitterungsprodukt kieseliger Gesteine |
| Tripel | Ukraine | |

Tabelle 7: Industriell erzeugte latent hydraulische Stoffe und Puzzolane

| Name | Eigenschaft | Herstellung/Gewinnung |
|-------------------------------------|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Hüttensand | Latent hydraulisch | abgeschreckte Hochofenschlacke aus dem Hochofenprozess |
| Ziegelmehl | Puzzolan | aufgemahlener Bruch von schwach gebrannten Ziegeln |
| Ölschieferrückstände | Puzzolan | Nicht brennbarere Rückstände aus der Ölschieferverbrennung |
| Calciniertes Ton (z. B. Metakaolin) | Puzzolan | Gezielt thermisch aktivierter (gebrannter) Ton |
| Flugasche | Puzzolan | Asche aus den Elektrofiltern von Kraftwerken und Müllverbrennungsanlagen |
| Silikastaub | Puzzolan | Filterasche aus der Bauxitverhüttung und der Silizium- sowie Ferrosiliziumgewinnung |

Die in den Puzzolanen enthaltene Kieselsäure ist amorph und dem Glaszustand ähnlich. Die einzelnen SiO₂-Moleküle sind dadurch in der Lage, mit Säuren und Laugen zu reagieren. Calciumhydroxid reagiert mit der amorphen, fein verteilten Kieselsäure wie folgt:



Das Reaktionsprodukt **Calciumsilikathydrat** ist dieselbe Verbindung, die bei der Hydratation von Zement entsteht. Die Mischungen von Puzzolanen mit dem CaO-Spender Kalk nennt man Puzzolankalke, solche mit Zement Puzzolanemente.

4.6 Zement

4.6.1 Geschichtliche Entwicklung [10]

Der Begriff Zement tauchte, wenn auch mit völlig anderer Bedeutung, erstmals bei den alten Römern auf. Sie bezeichneten ein betonartiges Mauerwerk aus Bruchsteinen mit gebranntem Kalk als Bindemittel und Puzzolanen als Gesteinskörnung als Opus Caementitum. Der entscheidende Schritt hin zum heutigen Zement ist wohl dem Engländer J. SMEATON 1756 gelungen. Er fand heraus, dass der Tongehalt im Bindemittel ausschlaggebend für die Hydraulizität des „Zements“ ist. 1796 stellt J. PARKER erstmals industriell hydraulische Kalke her (Romancement).

Das für die Zementherstellung optimale Verhältnis von 3 Teilen Kalkstein zu einem Teil Ton (d. h. 25 – 30 % Ton) wurde bereits 1820 von VICAT und J. F. JOHN gefunden.

Als Geburtsjahr des Portlandzements gilt 1824. Maurermeister Joseph ASPDIN meldete ein Patent zur Herstellung eines Zements an, den er aus einer Schlämme aus Kalk und Ton brannte. Das gebrannte Gemisch wurde nachfolgend zu einem feinen Pulver zermahlen und als Portlandcement verkauft. Der Name geht auf die Farbe der mit Portlandcement hergestellten Bauwerke zurück, die dem Naturstein auf der Insel Portland ähnelt. Bei diesem „Portlandcement“ handelte es sich noch nicht um Zement im heutigen Sinne, weil das Produkt nicht bis zu Sinterung gebrannt war. Dieser Schritt erfolgte erst 1843 mit der Weiterentwicklung des Verfahrens durch den Sohn William ASPDIN.

4.6.2 Zementherstellung

Zement wird aus Kalkstein, Ton und insbesondere ihrem natürlichen Gemisch Mergel hergestellt. Aus wirtschaftlichen Gründen (Transportkosten) erfolgt die Produktion in der Regel in der unmittelbaren Nähe der Rohstoffvorkommen (Bild 20).

Die Rohstoffe werden im Steinbruch abgebaut und in Hammer- bzw. Walzenbrechern grob zerkleinert. In dieser Form werden einzelnen Rohstoffkomponenten im Mischbett vorhomogenisiert, um größerer Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung der Lagerstätten auszugleichen, und anschließend zwischengelagert. Die nach Kalk- und Tongehalt getrennten Rohstoffkomponenten werden über geregelte Dosiereinrichtungen in genau vorgegebenen Verhältnissen in die mit Windsichtern kombinierten Rohmühlen (Walzen- bzw. Kugelmühlen) aufgegeben und fein gemahlen. Gegebenenfalls werden zum Einstellen der gewünschten Rohmehlzusammensetzung Korrekturstoffe wie Bauxit, Quarzsand und/oder Eisenoxid zugesetzt. Der Spielraum für die optimale Zusammensetzung des Rohmehls ist klein, wie aus dem Dreistoff-Diagramm $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (Rankin-Diagramm (Bild 21)) abzulesen ist. [10-12]

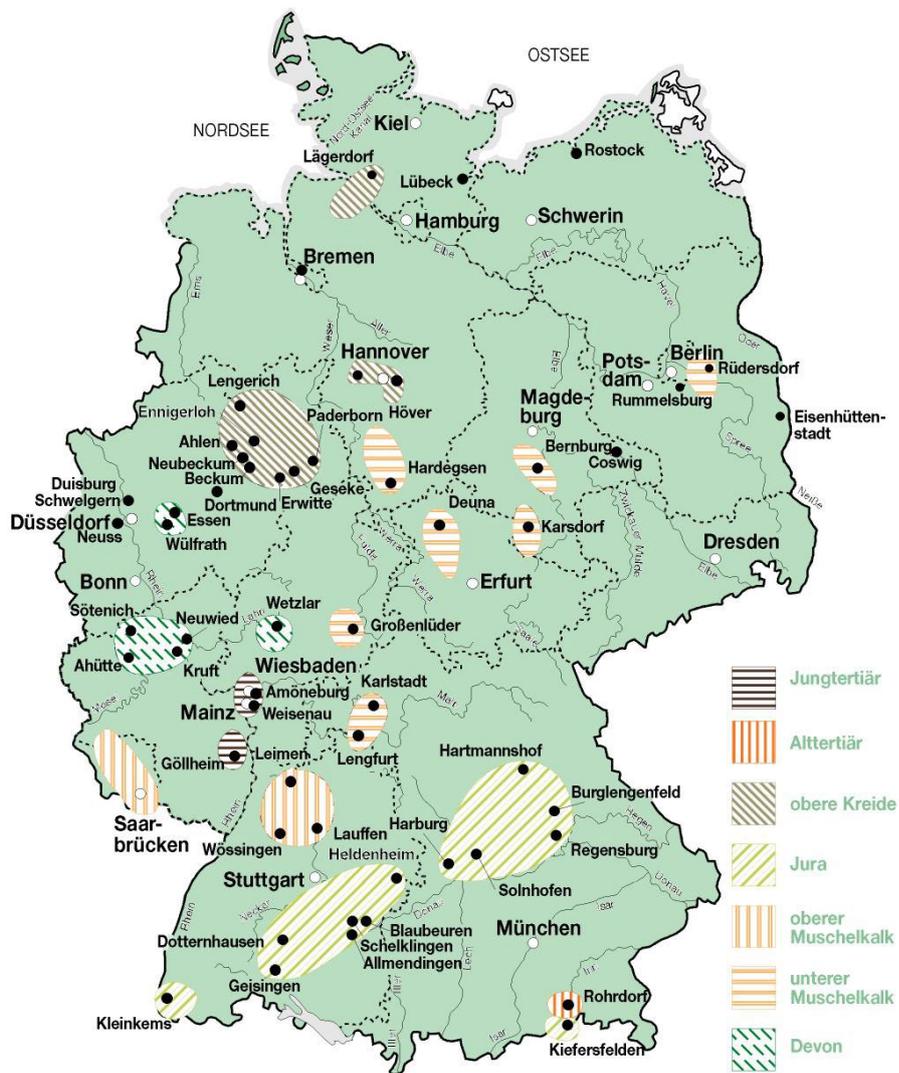


Bild 20: Zementwerke in Deutschland – Geologische Verbreitung der Rohstoffe [11]

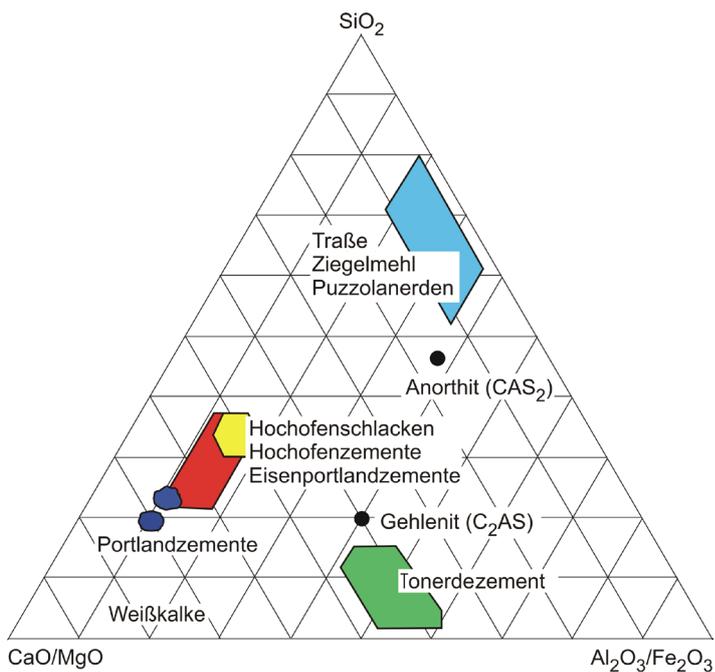


Bild 21: Rankin-Diagramm [12, 13]

Während des Mahlens wird das Mahlgut mit heißem Ofenabgas getrocknet, das durch die Mahlanlage gesaugt wird. Die Trocknung sehr feuchter Rohstoffe erfolgt wegen der benötigten erheblich größeren Heißgasvolumenströme nicht in der Rohmühle selbst, sondern in speziell dafür installierten Trommeltrocknern. Durch eine Verstellung der Austrageeinrichtungen an den Vorratsbehältern der einzelnen Rohmehlkomponenten ist eine Änderung der Rohmehlrezeptur möglich. Verbleibende Inhomogenitäten werden in eigenen Siloanlagen mittels Fluidisierung oder mechanischer Umwälzvorrichtungen vereinheitlicht. Bild 22 zeigt das Ablaufschema der Zementherstellung vom Abbau der Rohstoffe bis zum Verladen des fertigen Zements. [1, 11, 12]

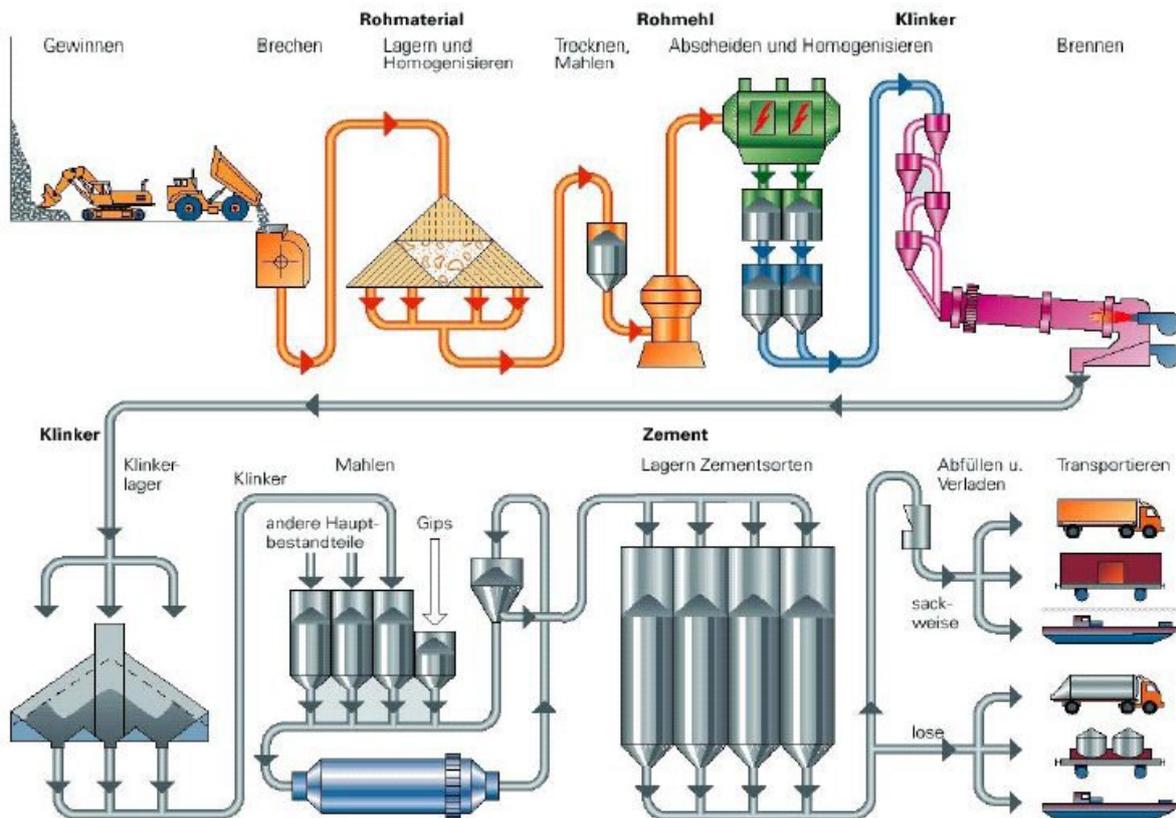


Bild 22: Ablaufschema der Zementherstellung

4.6.2.1 Vorwärmer

Beim heute üblichen Trockenverfahren durchläuft das fertige Rohmehl anschließend den Vorwärmer. Er besteht aus einem System von 4 bis 6 Zyklonen (Bild 23), durch die das Rohmehl im Gegenstrom zu den Ofengasen geführt wird.

Das Rohmehl entzieht in den einzelnen Zyklonen dem aufsteigenden Ofengas Wärme. Beim Eintritt in den Ofen hat das Rohmehl eine Temperatur von etwa $750\text{ °C} - 850\text{ °C}$. In den Zyklonstufen beginnt bereits die stoffliche Umwandlung. Tonminerale zersetzen sich ab etwa $400\text{ °C} - 500\text{ °C}$ und geben dabei ihr Kristallwasser ab, während die Entsäuerung (Calcinierung) der Carbonate bei ca. $800\text{ °C} - 1000\text{ °C}$ von statten geht. In der untersten Zyklonstufe kommt es nur zu einer partiellen Calcinierung, bei der etwa $20 - 40\%$ der Carbonate entsäuert werden.

Eine weitere Verbesserung für Zementofenanlagen bedeutet der Einsatz von Vorcalcinatoren. Dabei wird die gesamte Brennstoffenergie, die zum Brennen des Zementklinkers erforderlich ist, zwischen der Hauptfeuerung im Drehrohr und der Zweitfeuerung am Vorcalcinator aufgeteilt. Mit dieser Zweitfeuerung zwischen Drehrohr und Wärmetauscher wird so viel Energie

dem System zugeführt, dass der im Brenngut enthaltene Carbonatanteil bei Verlassen des Vorcalcinator fast vollständig dissoziiert ist. Der wesentliche Vorteil des Vorcalcinator besteht darin, dass die für die Decarbonisierung des Rohmehls erforderliche Energie durch die Zweitfeuerung schon bei 900 °C - meist durch flammenlose Verbrennung - freigesetzt werden kann und unmittelbar für die Dissoziation zur Verfügung steht. Somit ist auch der Einsatz von minderwertigen Brennstoffen möglich. Daneben entlastet der Vorcalcinator die Sinterzone des Drehrohrofens bei gleichzeitiger Erhöhung der Klinkerkapazität bei unveränderten Ofenabmessungen.

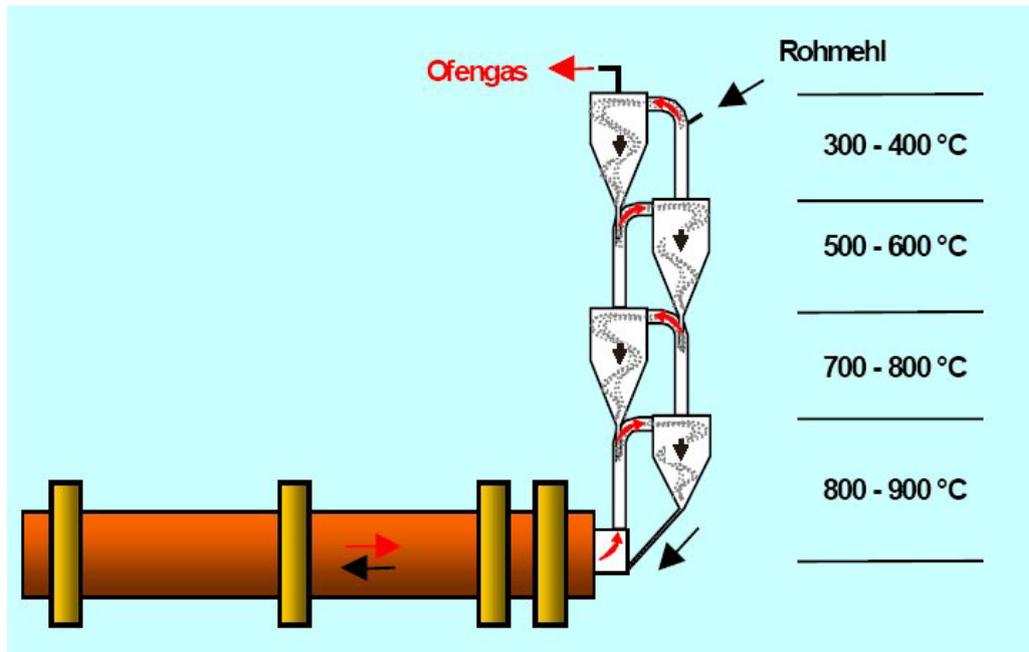


Bild 23: Schema eines 4-stufigen Zyklonvorwärmers mit Rohmehl- und Gasführung [14]

4.6.2.2 Brennen des Rohmehls zu Zementklinker [10, 15-17]

Das Brennen des Brenngutes zu Zementklinker erfolgt bei Temperaturen bis 1450 °C im Drehrohrföfen. Drehrohrföfen sind unter 3 ° bis 4 ° geneigt liegende, feuerfest ausgekleidete Rohre mit einem Durchmesser von ca. 3,5 m bis 5,0 m und einer durchschnittlichen Länge von 40 m bis 70 m (Trocken- bzw. Halbtrockenverfahren). Infolge der Neigung und Drehung (0,5 bis 4,5 Umdrehungen pro Minute) des Ofens läuft das am oberen Ofenende zugeführte Brenngut einer Kohlenstaub-, Öl- oder Gasflamme entgegen, die als Primärfeuerung bezeichnet wird. Daneben können Ersatzbrennstoffe wie Altreifen über die Sekundärfeuerung am oberen Ofenende direkt dem Drehrohr aufgegeben werden.

Das Rohmehl durchläuft im Ofen mehrere Temperaturzonen: Nach dem Eintritt in den Ofen gelangt es zuerst in die Calciniierungszone. Hier wird das Calciumcarbonat im Rohmehl mit steigender Temperatur zunehmend entsäuert. Während der Verweildauer von etwa 20 – 30 Minuten heizt sich das Brenngut auf etwa 1000 °C auf.

In der anschließenden Übergangszone reagieren die vorliegenden Bestandteile (gebrannter Kalk und entwässertes Ton) bei steigender Temperatur miteinander (Leichtbrand). Bei ca. 1250 °C erweicht das Rohmehl, wobei aus dem Calciumoxid und den Bestandteilen des Tons **Calciumsilikate**, **Calciumaluminat** und **Calciumaluminatferrite** entstehen. Das Reaktionsprodukt entspricht bei dieser Temperatur im Wesentlichen einem hydraulischen Kalk, bei dem das Calciumoxid hauptsächlich als **Dicalciumsilikat** ($2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$) vorliegt.

Während des ab 1200 °C beginnenden und bis auf eine Temperatur von rund 1450 °C ansteigenden Garbrands wird weiteres Calciumoxid gebunden. Das Material durchläuft diese Zone in etwa 10 Minuten. Aus dem Dicalciumsilikat bildet sich das für Zement charakteristische **Tricalciumsilikat**:



Die Reaktion erfolgt unterhalb des Schmelzpunktes durch Diffusion der Teilchen und wird als Sintern bezeichnet. Die kurze Durchlaufzeit durch diese heiße Zone reicht nicht aus, um alle chemischen Umwandlungen vollständig ablaufen zu lassen. Das chemische Gleichgewicht wird unter technischen Brennbedingungen nicht erreicht. Aus dem Rohmehl entsteht eine harte Masse, meist in Form von Kugeln. Der Name „Zementklinker“ entstammt der Ähnlichkeit mit dem ebenfalls bis zum Sintern gebrannten keramischen Klinker. Am Ende des Drehrohrofens sinkt die Temperatur wieder auf 1350 °C – 1200 °C. In dieser Kühlzone kristallisieren Aluminat- und Ferritphasen. Bild 24 zeigt den Zusammenhang zwischen den sich bildenden Phasen und den Temperaturen im Drehrohrofen.

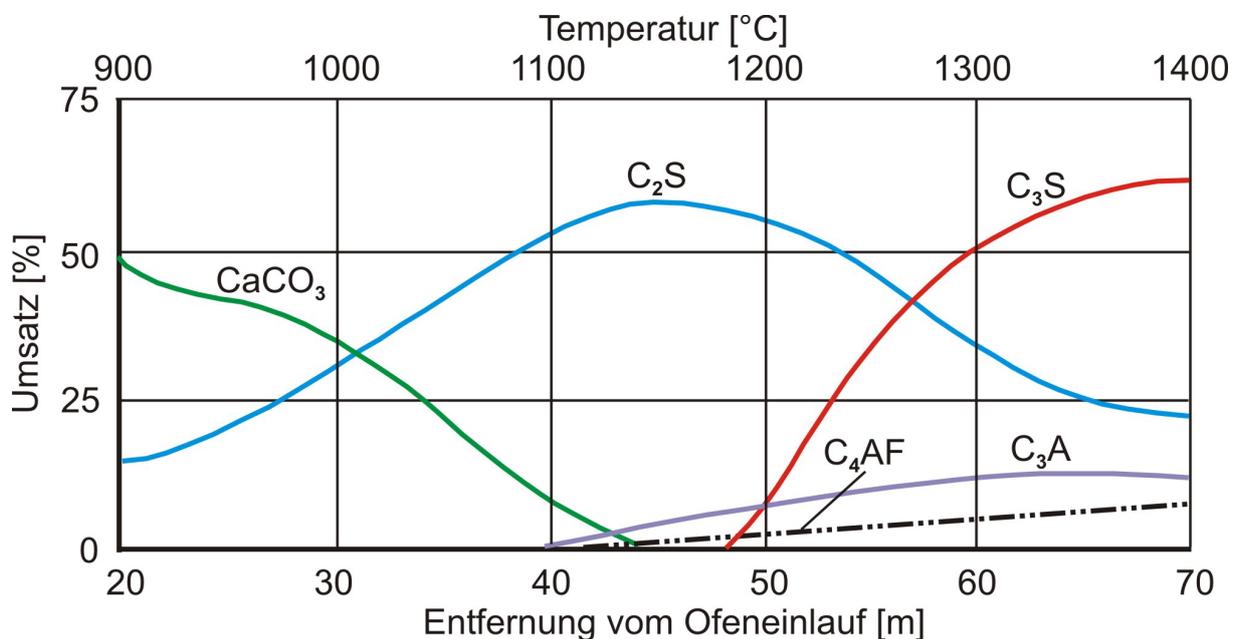


Bild 24: Phasenbildung des Zementklinkers im Drehrohrofen

Der Zementklinker wird nach Verlassen des Drehrohrofens möglichst rasch in Rost-, Trommel- oder Satellitenkühlern abgekühlt, um zu verhindern, dass das Tricalciumsilikat wieder zerfällt. Die beim Kühlen des Klinkers auf 800 °C bis 900 °C erhitzte Luft strömt als Sekundärluft in das Drehrohr und dient dort als Verbrennungsluft. Das Einblasen des Brennstoffes erfolgt mittels Primärluft. Die zur Klinkerkühlung bevorzugt eingesetzten Rostkühler benötigen mehr Luft zu Kühlzwecken, als für das Brennen des Klinkers erforderlich ist. Die überschüssige Luftmenge kann gegebenenfalls als Wärmebilanz verbessernde Tertiärluft dem Vorcalcinator zugeführt werden, oder wird nach der Nutzung der Abwärme und entsprechender Entstaubung in die Atmosphäre freigesetzt.

Die Tabelle 8 fasst die bei der Zementherstellung in den verschiedenen Temperaturbereichen ablaufenden Vorgänge und die zugehörigen Wesentlichen chemischen Umsetzungsreaktionen nochmals zusammen.

Tabelle 8: Chemische Umsetzungen bei der Zementherstellung (vereinfacht)

| Temperatur in °C | Vorgang | Chemische Umsetzung |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 20 – 200 | Abgabe von freiem Wasser (Trocknung) | |
| 200 - 400 | Abgabe von adsorbiertem Wasser | |
| 450 - 600 | Tonzersetzung, Bildung von Metakaolinit | $Al_4(OH)_8Si_4O_{10} \rightleftharpoons 2 (Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2) + 4 H_2O$ |
| 600 - 950 | Zersetzung der Metakaolinit, Ausbilden reaktiver Oxidmischungen, Beginn der Kalksteinentsäuerung in Gegenwart von $Al_2O_3 + SiO_2$ | $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \rightleftharpoons Al_2O_3 + 2 SiO_2$ $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$ |
| 800 - 1000 | Kalksteinzersetzung, gleichzeitiges Bilden von Calciumsilikat und Calciumaluminat | $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$ $3 CaO + Al_2O_3 + 2 SiO_2 \rightleftharpoons 2 (CaO \cdot 2 SiO_2) + CaO \cdot Al_2O_3$ |
| 1000 - 1300 | Schmelzen des Rohmehls, Kalkaufnahme durch Dicalciumsilikat , Tricalciumaluminat , Bilden von Tetracalciumaluminatferrit | $CaO + SiO_2 \rightleftharpoons CaO \cdot 2 SiO_2$ $2 CaO + SiO_2 \rightleftharpoons 2 CaO \cdot SiO_2$ $2 CaO + CaO \cdot Al_2O_3 \rightleftharpoons 3 CaO \cdot Al_2O_3$ $3 CaO + CaO \cdot Al_2O_3 + Fe_2O_3 \rightleftharpoons 4 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ |
| 1200 - 1450 | Weitere Kalkaufnahme durch Tricalciumsilikat | $CaO + 2 CaO \cdot SiO_2 \rightleftharpoons 3 CaO \cdot SiO_2$ |

4.6.2.3 Vermahlen des Klinkers mit diversen Zumahlstoffen zu Zement

Der abgekühlte Klinker wird noch im Kühler durch einen Brecher grob zerkleinert und ebenso wie die zementeigenen Zumahlstoffe in Großraumsilos oder geschlossenen Hallen zwischengelagert. Anschließend werden je nach Zementrezeptur Klinker sowie diverse Zumahlstoffe (Natur-, REA-Gips, Hochofenschlacke, ...) miteinander gemischt und in den Zementmühlen gemahlen. Für das Feinmahlen des Zements (Mahlfeinheit mindestens 85 % < 70 µm) werden überwiegend Kugelmühlen - in selteneren Fällen Wälzmühlen - verwendet. Die meisten Zementmühlen arbeiten in Kombination mit einstellbaren Windsichtern, die den Zement mit der geforderten Feinheit aus dem Mahlgut aussondern.

4.6.3 Chemische Zusammensetzung

Ausgangsbasis für die Herstellung des Zements ist ein ungefähres Mischungsverhältnis Kalkstein : Ton = 3 : 1. Durch den Verlust des Kristallwassers verringert sich der Anteil des Tons auf etwa 22 % der ursprünglichen Einwaage. Nach der Entsäuerung des Kalksteins verbleiben 43 % CaO, sodass sich für die Zement bildenden Reaktionen Calcium und Ton im Verhältnis 2 : 1 gegenüberstehen.

Die Eigenschaften des Zements werden sehr stark von seiner Zusammensetzung beeinflusst. Um diese Feinheiten erfassen zu können, wurden verschiedene Kennziffern eingeführt, die als Moduln bezeichnet werden. Die verschiedenen Kennwerte sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Kennwerte zur chemischen Beurteilung des PZ-Klinkers [17]

| Bezeichnung | Abkürzung | Formel | Üblicher Bereich für Portlandzement |
|---------------------------------------|-----------|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| Kalkstandard I | KSt I | $\frac{100 CaO}{2,8 SiO_2 + 1,1 Al_2O_3 + 0,7 Fe_2O_3}$ | 92 – 102 |
| Kalkstandard III (für MgO ≤ 2,0 %) | KSt III | $\frac{100(CaO + 0,75 MgO)}{2,8 SiO_2 + 1,18 Al_2O_3 + 0,65 Fe_2O_3}$ | 90 – 102 |
| Kalkstandard III (für MgO ≥ 2,0 %) | KSt III | $\frac{100(CaO + 1,50 MgO)}{2,8 SiO_2 + 1,18 Al_2O_3 + 0,65 Fe_2O_3}$ | 90 – 102 |
| Hydraulemodul | HM | $\frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$ | 2,0 – 2,4 |
| Silikatmodul | SM | $\frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$ | 1,8 – 3,0 |
| Tonerdemodul | TM | $\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$ | 1,5 – 2,5 |

Für die chemische Zusammensetzung des Portlandzementklinkers lassen sich auf Basis dieser Formeln folgende Richtwerte berechnen [17]:

- KSt 90 - 97 → Klinker für normalen Portlandzement
- KSt 97 - 102 → Klinker für schnell erhärtenden, hochfesten Portlandzement
- SM < 1,8 → Klinker für SiO₂ reichen Portlandzement
- SM = 2 → Klinker für normalen Portlandzement
- SM > 3 → Klinker für SiO₂ armen Portlandzement
- TM < 1,5 → Klinker für sulfatbeständigen Portlandzement
- TM = 2 → Klinker für normalen Portlandzement
- TM > 4 → Klinker für Aluminatzement

Für die Berechnung der Zusammensetzung ist es wichtig, dass der Zement

1. nicht mehr Kalk enthält, als durch die Hydraulefaktoren gebunden werden kann, weil ansonsten die Gefahr des Kalktreibens besteht.
2. nicht wesentlich weniger Kalk enthalten ist, weil sonst die (Früh-) Festigkeit zu gering ausfällt.

Die durchschnittliche Zusammensetzung eines Zementklinkers gibt Bild 25 wider. Nicht dargestellt sind die Nebenbestandteile (Gips, Alkalien, Feuchtigkeit ...), die mit etwa 6 bis 8 % an der Zusammensetzung beteiligt sind.

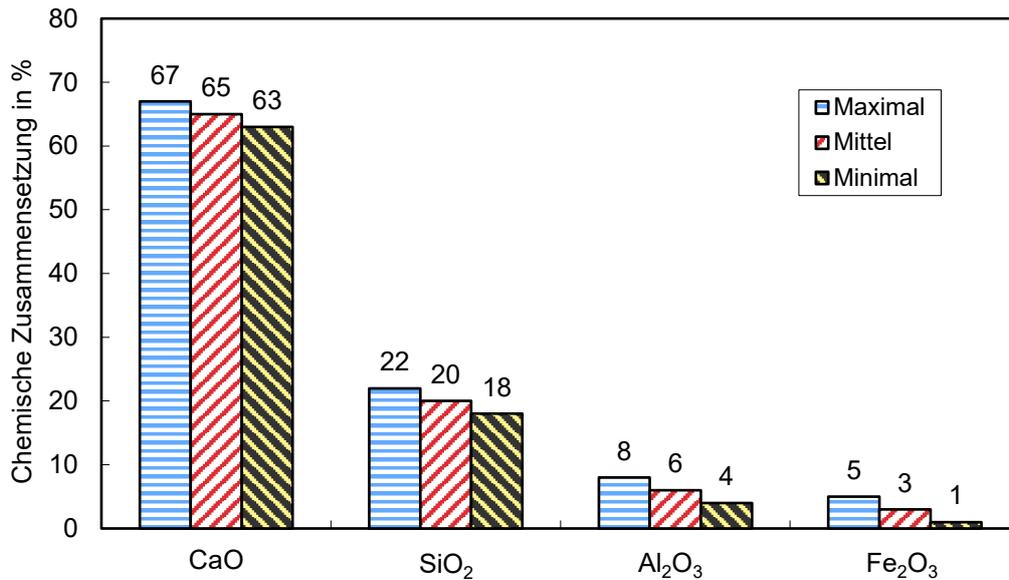


Bild 25: Durchschnittliche Zusammensetzung eines Zementklinkers

4.6.4 Mineralische Zusammensetzung

In der Zementchemie ist es wegen der geringen Anzahl der maßgeblichen Ausgangsbestandteile üblich, den einzelnen Oxide Kurzbezeichnungen zu geben. Es bedeuten:

| | |
|------------------------------------|-----------------------------|
| C = CaO | CH = Ca(OH) ₂ |
| S = SiO ₂ | H = H ₂ O |
| A = Al ₂ O ₃ | \bar{S} = SO ₃ |
| F = Fe ₂ O ₃ | M = MgO |

Aus den oxidischen Hauptbestandteilen setzen sich die in Tabelle 10 aufgeführten Hauptklinkerphasen zusammen. Für die ersten drei Klinkerphasen kann die Zusammensetzung eindeutig angegeben werden. Beim Tetracalciumaluminatferrit ist dies nicht in jedem Fall möglich, da die Verbindung aus unterschiedlichen Mischkristallen besteht und die sich in Abhängigkeit vom Verhältnis Al₂O₃ : Fe₂O₃ im Rohmehl bilden. C₄AF ist die mittlere Zusammensetzung, die im technischen Klinker vorgefunden wird.

Tabelle 10: Hauptbestandteile des Zementklinkers, chemische Formel und Kurzbezeichnung [17]

| Bezeichnung | Formel | Kurzbezeichnung | Durchschnittlicher Gehalt im PZ [%] |
|------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------------------------|
| Tricalciumsilicat oder Alit | 3 CaO·SiO ₂ | C ₃ S | 40 - 80 |
| Dicalciumsilicat oder Belit | 2 CaO·SiO ₂ | C ₂ S | 2 - 30 |
| Tricalciumaluminat | 3 CaO·Al ₂ O ₃ | C ₃ A | 3 - 15 |
| Tetracalciumaluminatferrit | 4 CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃ | C ₄ AF | 4 - 15 |

4.6.5 Eigenschaften der Klinkermineralien

In praktisch jedem PZ-Klinker sind die vier Klinkerphasen enthalten. Ihr jeweiliger Anteil richtet sich nach der Zusammensetzung des Rohmehls. Geringfügige Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung können dabei deutliche Verschiebungen in der mineralischen Zusammensetzung bewirken Tabelle 11.

Tabelle 11: Auswirkung von Variationen der chemischen Zusammensetzung des Rohmehls auf die potenzielle Bildung der Klinkermineralien in M.-%

| Oxide | 1 | 2 | 3 |
|--------------------------------|------|------|------|
| CaO | 66,0 | 63,0 | 66,0 |
| SiO ₂ | 20,0 | 22,0 | 20,0 |
| Al ₂ O ₃ | 7,0 | 7,7 | 5,5 |
| Fe ₂ O ₃ | 3,0 | 3,3 | 4,5 |
| Rest | 4,0 | 4,0 | 4,0 |
| Mineralien | | | |
| C ₃ S | 60 | 27 | 68 |
| C ₂ S | 13 | 43 | 7 |
| C ₃ A | 14 | 15 | 7 |
| C ₄ AF | 9 | 10 | 14 |
| C \bar{S} | 3 | 3 | 3 |

Tricalciumsilicat (C₃S) Alit

Mit einem Anteil von etwa $\frac{2}{3}$ ist C₃S der Hauptbestandteil des Portlandzementklinkers. Auf seinen Eigenschaften beruht der Unterschied zu hydraulischem Kalk. Eine schnelle Erhärtung und hohe Hydratationswärme gehen auf das C₃S zurück. Es ist unempfindlich gegen das Einwirken von Sulfaten und weist bei der Hydratation eine mittlere Schwindneigung auf.

Dicalciumsilicat (C₂S) Belit

Das C₂S zeichnet sich im Gegensatz zum C₃S durch eine langsamere, jedoch stetige Erhärtung aus, die mit einer niedrigeren Hydratationswärme einhergeht. C₂S hat die gleiche Schwindneigung und ist gegen Sulfateinwirkung beständig. Vom C₂S existieren zwischen 20 °C und 1500 °C fünf Modifikationen. Im Klinker liegt es zumeist als β -C₂S vor.

Tricalciumaluminat (C₃A)

C₃A erstarrt sehr schnell in Kontakt mit Wasser und entwickelt dabei eine sehr große Hydratationswärme. C₃A begünstigt das Schwinden und ist gegen Sulfateinwirkungen empfindlich. Das mit den Sulfaten gebildete voluminöse Salz ist die Ursache für das so genannte Sulfattreiben.

Tetracalciumaluminatferrit (C₄AF) oder C₂(A,F)

C₄AF erhärtet langsam und erreicht keine hohe Festigkeit. Die entstehende Hydratationswärme ist entsprechend gering, ebenso die Schwindneigung. Gegen Sulfateinwirkung ist C₄AF unempfindlich.

4.6.6 Nebenbestandteile

Neben den vier Hauptbestandteilen können im Klinker noch

- Freikalk (CaO),
- Periklas (MgO) und
- Alkalien

als Nebenbestandteile enthalten sein.

4.6.6.1 Freikalk

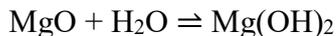
Der Freikalkgehalt liegt in der Regel bei etwa 1 %. Er wird verursacht durch

- einen zu hohen Kalkgehalt im Rohmehl,
- zu grobes Rohmehl,
- ungenügend homogenisiertes Rohmehl,
- zu niedrige Brenntemperatur,
- zu langsame Abkühlung (Zerfall des C₃S),
- ungleichmäßige Aufnahme der Brennstoffasche und
- zu hohen MgO-Gehalt.

Im Klinker ist der Freikalkgehalt auf < 2 % zu begrenzen, damit der daraus hergestellte Zement raumbeständig ist und um das schädliche Kalktreiben (1,9-fache Volumenvergrößerung) zu verhindern.

4.6.6.2 Periklas

Periklas kann ebenso wie Freikalk zu Treiberscheinungen führen. Bei der Hydratation



nimmt das entstehende Mg(OH)₂ (Brucit) das 2,2-fache des Ausgangsvolumens ein. Diese Reaktion läuft sehr langsam und kann sich über Jahre bis Jahrzehnte hinziehen. Der MgO-Gehalt im Klinker ist auf ≤ 5 % zu begrenzen.

4.6.6.3 Alkalien

Im Klinker kommen Alkalien in folgenden Anteilen vor:

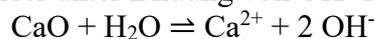
- K₂O 0,1 bis 0,5 % und
- Na₂O 0,1 bis 0,8 %.

Die Alkalien entstammen den Rohstoffen und zum Teil den Brennstoffen und liegen primär als Alkalisulfate vor.

4.6.7 Erhärtung

Infolge der chemischen Reaktion zwischen Zementkorn und Wasser erstarrt und erhärtet der Zement. Die Reaktion von Zement mit Wasser setzt sich aus zwei unterschiedlichen chemischen Reaktionen zusammen:

Die **Hydrolyse** setzt unmittelbar nach dem Kontakt des Zements mit dem Anmachwasser ein. Dabei wird Kalk aus den Klinkerphasen in geringem Umfang freigesetzt und reagiert mit dem Wasser unter Bildung von OH⁻-Ionen:



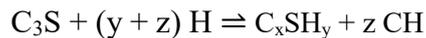
Der pH-Wert steigt umgehend auf pH = 12,5 und sorgt in der Folge für den Korrosionsschutz des im Beton eingebetteten Bewehrungsstahls. Der Festigkeitsbeitrag des Calciumhydroxids ist belanglos.

Die eigentliche Erhärungsreaktion ist die **Hydratation**. Sie verläuft wesentlich langsamer als die Hydrolyse und beginnt in der Regel nicht vor einer Stunde nach dem Anmachen. Bei der Hydratation werden die Klinkerphasen in wasserhaltige Hydratphasen umgewandelt.

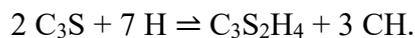
4.6.7.1 Hydratation der Hauptklinkerphasen [18, 19]

4.6.7.1.1 Hydratation des C_3S

Bei der Hydratation des C_3S werden Calciumsilicathydrate (C-S-H-Phasen) variabler chemischer Zusammensetzung sowie Portlandit (CH) gebildet. Daher kann nur eine allgemeine Formel angegeben werden



wie in folgendem Beispiel:



oder in Oxidschreibweise:



Bei den C-S-H-Phasen unterscheidet man je nach Zahlenwert von x und y in C-S-H(I) und C-S-H(II). $C_3S_2H_4$ gilt als durchschnittliche Zusammensetzung der C-S-H-Phasen bei normaler Erhärtung. Anhand der Wärmeentwicklung (Bild 26) wird die Hydratation in 5 Stadien eingeteilt (Tabelle 12)

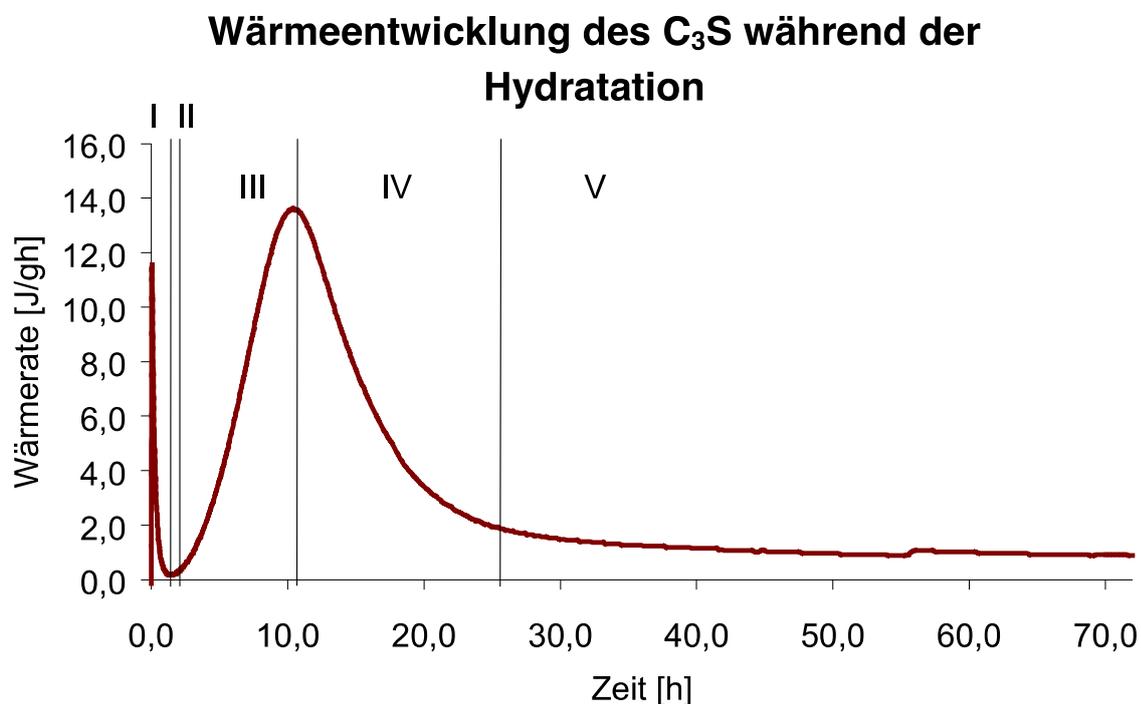


Bild 26: Hydratationswärmeentwicklung von C_3S [18, 19]

Tabelle 12: Stadien der C₃S-Hydratation [18, 19]

| | Stadium | Zeit | Reaktionskinetik | Chemische Prozesse | Phasenbeschreibung |
|---|-----------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | Anfangshydrolyse (Bild 27) | erste Minuten nach dem Anmachen | chemisch kontrollierte, schnelle Reaktion | Beginn der Hydrolyse, in Lösung gehen von Ionen | Ausbildung einer eng anliegenden Reaktionsschicht von ca. 20 – 30 nm |
| 2 | Ruheperiode | ca. 20 min – 2 h | kernkontrollierte, langsame Reaktion | kontinuierliche Lösung von Ionen | erste heterogene Keimbildung |
| 3 | Beschleunigungsperiode (Bild 28) | 2 h - 11 h | chemisch kontrollierte, schnelle Reaktion | Beginn der Bildung von Hydratationsprodukten | große, dünnplattige Portlanditkristalle (CH), kurze, stumpfnadelige C-S-H-Faserbündel |
| 4 | Verzögerungsperiode | 11 h - 26 h | chemisch und diffusionskontrollierte Reaktion | kontinuierliche Bildung von Hydratationsprodukten | eindimensionales Wachstum der C-S-H-Fasern, Zusammenlagerung dieser Fasern, stärkere Verzahnung der Partikel, Verwachsungen der plattigen CH-Kristalle |
| 5 | Stetige Periode (auch Finalperiode) (Bild 29) | ab ca. 26 h | Diffusionskontrollierte Reaktion | langsame Bildung von Hydratationsprodukten | weiteres Längenwachstum der C-S-H-Fasern, Verzahnung |

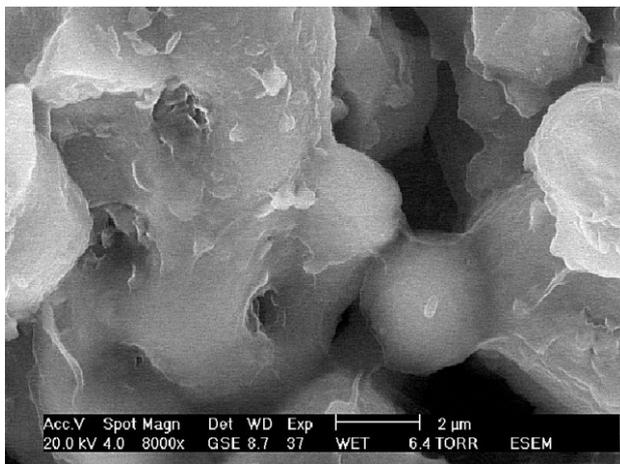


Bild 27: 5 min hydratisiertes C₃S, gelförmige Hüllen um die C₃S-Körner [18, 19]

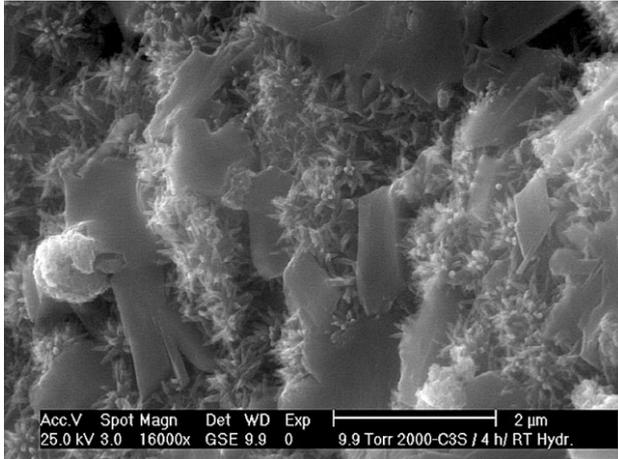


Bild 28: 4h hydratisiertes C₃S, erste stumpfnadelige C-S-H-Bündel (Länge bis 300 nm) und Portlandit [18, 19]

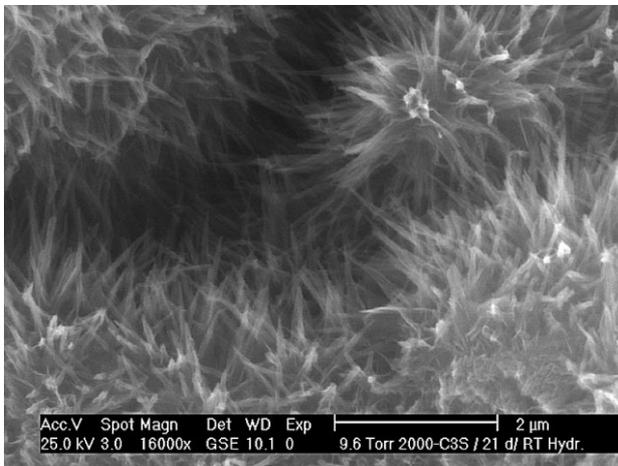
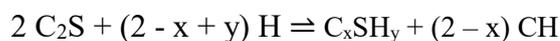


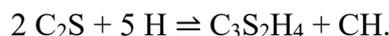
Bild 29: 21 d hydratisiertes C₃S, spitznadelige C-S-H-Phasen (Länge bis 900 nm) [18, 19]

4.6.7.1.2 Hydratation des β -C₂S

Während der Hydratation des β -C₂S bildeten sich die gleichen faserförmigen Hydratationsprodukte wie während der C₃S-Hydratation. Allerdings verläuft diese Hydratation wie oft beschrieben deutlich langsamer als die des C₃S. Die Reaktionsprodukte unterscheiden sich nur im Hinblick auf die geringere Menge an abgespaltenem Portlandit. Sie können ebenfalls mit der allgemeinen Formel



wie in folgendem Beispiel gebildet werden:



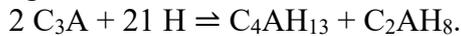
oder in Oxidschreibweise:



Der Festigkeitsbeitrag der im Vergleich zu den C-S-H-Phasen riesengroßen Portlanditkristalle dürfte gering sein. Die großen tafelförmigen Kristalle könnten im Gegenteil sogar als Gleitflächen bei Belastung wirken.

4.6.7.1.3 Hydratation des C_3A

C_3A ist im Vergleich zu den anderen Phasen sehr reaktiv und reagiert deshalb am schnellsten mit dem Anmachwasser. Bei Abwesenheit eines Sulfatträgers bilden sich sofort große hexagonale, dünne Calciumaluminat-Hydrat-Kristalle (C-A-H), die leicht die Porenräume überbrücken können und daher für eine schnelle Verfestigung des Frischbetons verantwortlich sind (Bild 30). Ausgenutzt wird dieser Effekt zum Beispiel bei der Hydratation von Schnellzement.



C_4AH_{13} und C_2AH_8 sind instabil und wandelt sich in stabiles C_3AH_6 um:

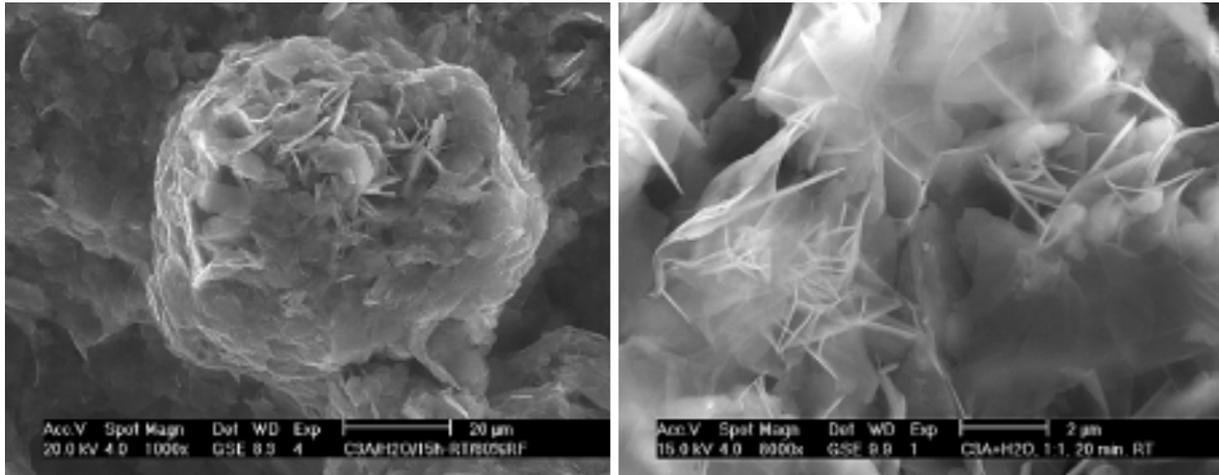
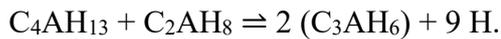


Bild 30: C_3A ohne Sulfatzusatz: auf ein C_3A -Korn aufgewachsene dünntafelige Calciumaluminatkristalle ($d \approx 50$ nm) nach 20 min Hydratation (rechts Detail) [18, 19]

Da ein schnelles Ansteifen in den meisten Fällen unerwünscht ist, wird dem aufgemahlene Klinker ca. 5% Gips bzw. Anhydrit zugegeben. Es entstehen dabei in den ersten Minuten nach Wasserzugabe kleine hexagonale Ettringitkristalle (Tricalciumaluminatsulfathydrat) von 100 nm bis 400 nm Größe, die auf den Klinkeroberflächen aufwachsen, siehe Bild 31. Die Bildung von C-A-H wird dabei zugunsten des frühen Ettringitwachstums unterdrückt.

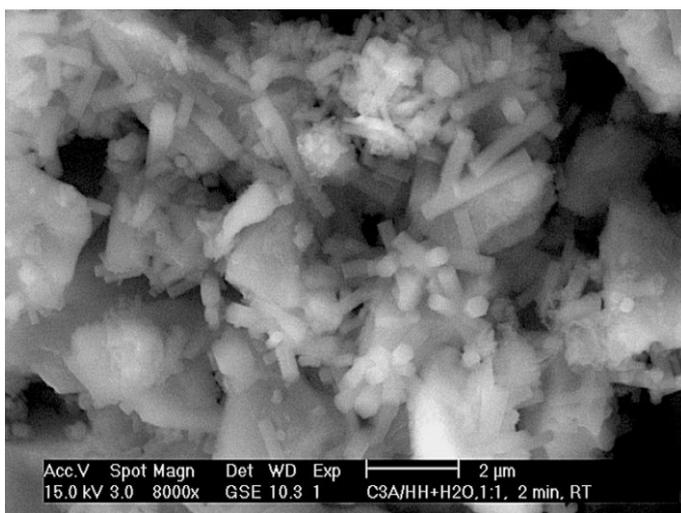


Bild 31: Sofortige Bildung von Ettringit in einer C_3A - Halbhydrat-Mischung nach 2 min Hydratation [18, 19]

Ettringit ist als primäres Hydratationsprodukt nur so lange stabil, wie ausreichend Sulfat zur Verfügung steht. Da das Sulfatangebot im Zement für eine vollständige Trisulfatbildung niemals ausreicht (bei 10 % C₃A wären dafür 9 % SO₃, bzw. 19 % Gips erforderlich), werden in Abhängigkeit von internen (gelöstes Sulfat, pH-Wert, Feuchtigkeitsangebot, Carbonatgehalt) und externen Bedingungen (Temperatur) Monosulfat und sulfatfreie Calciumaluminat gebildet. Während dieser Sekundärreaktion werden die primär gebildeten Ettringithüllen aufgebrochen, sodass das C₃A mit einer verminderten Sulfatmenge zu Monosulfat weiterreagieren kann (Bild 32).

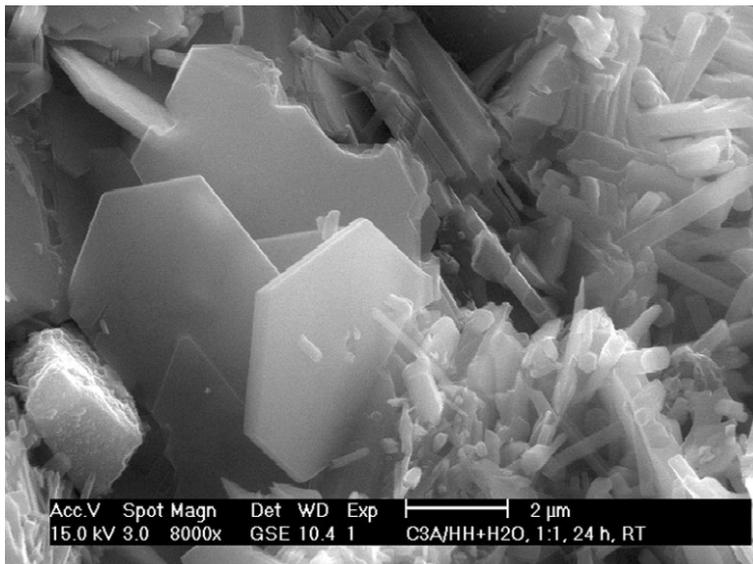
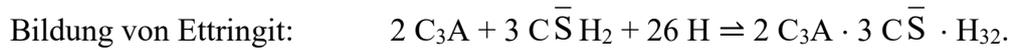


Bild 32: Deutlich ausgebildete hexagonale Monosulfatkristalle in einer C₃A- Halbhydrat-Mischung nach 24 h Hydratation [18, 19]

Die Hydratation von C₃A verläuft in Abhängigkeit vom Sulfatgehalt sehr unterschiedlich. Allgemein können in Abhängigkeit vom Gips/C₃A-Verhältnis die folgenden Hydratationsprodukte erwartet werden:

| $\overline{CS}H_2 / C_3A$ | stabile Hydratationsprodukte |
|---------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| > 3,0 | Trisulfat und Gips (führt zu Sulfattreiben) |
| 3,0 | Trisulfat |
| 1,0 ... 3,0 | Trisulfat und Monosulfat |
| 1,0 | Monosulfat |
| < 1,0 | Monosulfat und C ₄ AH ₁₃ , C ₂ AH ₈ bzw. C ₃ A(C \overline{CS} , CH)H ₁₂ |
| 0 | C ₃ AH ₆ |

4.6.7.1.4 Hydratation des C₄AF

Die Hydratation des C₄AF verläuft in Abhängigkeit vom Eisengehalt ähnlich aber deutlich träger als die des C₃A. In der Literatur werden als Hydratationsprodukte meist in Abhängigkeit vom Sulfatgehalt adäquat zum C₃A Calciumaluminatferritmonosulfat (kurz AFm) und Calciumaluminatferrittrisulfat (kurz AFt) angegeben. Neuere Untersuchungen deuten darauf hin, dass sich das Hydratationsprodukt dieser Phase als reiner Aluminatettringit darstellt. Die Körner des Ausgangsmaterials zeigten sich als eisenangereicherte und aluminiumarme (ausgelaugte) Reste im Gefüge.

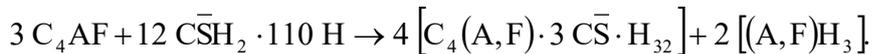
Ohne Sulfatträger kommt es zu folgenden Reaktionen:



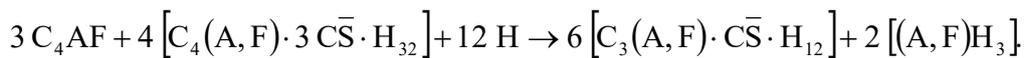
C₄(A,F)H₁₃ und C₂(A,F)H₈ sind instabil und wandelt sich in stabiles C₃(A,F)H₆ um:



In Gegenwart eines Sulfatträgers bilden sich bei der Hydratation die AFt- (Calciumaluminatferrittrisulfat) und die AFm-Phase (Calciumaluminatferritmonosulfat) aus. AFt wird zuerst gebildet und wandelt sich später zumindest teilweise in AFm um oder bleibt bei hohen Sulfatgehalten bestehen:



AFt-Phase



AFm-Phase



Bild 33: "Ausgelaugtes" C₄AF-Korn in einer C₂(A,F)-Gips-CH-Mischung [18, 19]

4.6.7.2 Hydratation des Portlandzements [10, 16, 18, 19]

Das bei der Hydratation entstehende Zementgel besteht aus feinsten, submikroskopischen, kolloidalen Reaktionsprodukten. Der anfangs plastische Zementleim geht mit fortschreitender Zeit in den erhärteten Zementstein über. Zunächst wird Calciumhydroxid Ca(OH)₂ in Form hexagonaler Kristalle gebildet, die praktisch keine Verfestigung verursachen. Nach ein bis mehreren Stunden kristallisieren infolge der schnellen Hydratation von Tricalciumsilikat (C₃S) und der

langsamere Reaktion des Dicalciumsilikats (C_2S) Calciumsilikathydrate (CSH) in Form von Nadeln oder Leisten. Die sehr feinen Kristalle verwachsen miteinander und bilden ein Netzwerk. Hierauf beruht die Festigkeitsentwicklung des Zements.

Der Zement bindet etwa 25 M.-% Wasser chemisch, d. h., es wird in das Kristallgitter der Minerale fest eingebaut. Außer diesem chemisch gebundenen Wasser bindet der Zement noch etwa 10 bis 15 M.-% Wasser durch Adsorption. Dieses physikalisch gebundene Wasser reagiert nicht mit unhydratisierten Zementteilchen, sondern bleibt physikalisch an die Oberfläche der feinen Kristalle gebunden (spezifische Oberfläche etwa 1000mal so groß wie die des Zements!). Das Wasser in den so genannten **Gelporen** wird "**Gelwasser**" genannt. Unter dem Begriff **Zementgel** werden die feinen Kristalle und das Gelwasser zusammengefasst. Sie bilden eine Einheit, weil ein Austreiben des Gelwassers nur durch eine erhöhte Temperatur erfolgen kann und dies eine irreversible Zerstörung des Zementsteingefüges bedeutet. Die Summe aus chemisch gebundenem Wasser und Gelwasser, die dem Zement zur vollständigen Hydratation zur Verfügung stehen muss, beträgt also etwa 35 bis 40 M.-% (entspricht einem **Wasserzement-Wert** von 0,35 bis 0,40).

Die Hydratation des Zements ist, wie alle chemischen Reaktionen, von der Temperatur abhängig. Sie verläuft i. A. in der Wärme schneller und in der Kälte langsamer. Tiefe Temperaturen können die Reaktion völlig unterbrechen. Wasserentzug (Austrocknung) unterbricht die Hydratation ebenfalls. Die Hydratation des Zements verläuft exotherm, d. h. beim Erstarren und Erhärten wird entsprechend dem Reaktionsfortschritt Wärme frei, die so genannte „**Hydrationswärme**“.

Wenn fein gemahlener reiner Portlandzementklinker mit Wasser gemischt wird, reagiert das Tricalciumaluminat unverzüglich mit Wasser und bewirkt dabei ein unerwünschtes zu frühes Erstarren des Zementleims ("Löffelbinder"). Aus diesem Grund wird vor oder während dem Mahlen des Zementklinkers Gips oder Anhydrit als Abbinderegler zugesetzt. Wenn Wasser zugegeben wird, reagieren diese Sulfatträger mit dem Tricalciumaluminat unter Bildung von Ettringit (= Trisulfat). Mit dieser Reaktion wird das Erstarren des Zementleims verhindert. Später wandelt sich Ettringit ohne schädliche Nebenwirkungen in Monosulfat um (vgl. Kapitel 4.6.7.1.3).

Bezogen auf die Gefügeentwicklung während des Verfestigungsprozesses unterscheidet man drei Hydratationsstufen (Bild 34). Nach dem Mischen mit Wasser tritt mit der Bildung von CSH-Phasen eine erste merkliche Verfestigung auf, die Erstarrungsbeginn genannt wird. Mit dem Erstarrungsbeginn endet die erste Hydratationsstufe. Während der weiteren Reaktion bilden sich die Calciumsilikathydrate zunächst langfaserig (2. Hydratationsstufe) und dann kurzfaserig (3. Hydratationsstufe) aus.

Am Erstarrungsende sind bereits 15 % der Klinkerminerale hydratisiert. Das Erstarren geht in das Erhärten über, wenn die faserförmigen Kristalle (langfaserige CSH-Phasen) die wassergefüllten Zwischenräume der Zementkörner überbrücken und sich somit ein stabiles Grundgefüge ausbildet. Später wachsen die kurzfaserigen CSH-Phasen in die noch vorhandenen Poren hinein und verdichten so das Grundgefüge.

Die verschiedenen Klinkerminerale reagieren unterschiedlich schnell mit Wasser und bilden darüber hinaus unterschiedliche Hydratationsprodukte (vgl. Kapitel 4.6.7.1). Daraus folgen gravierende Unterschiede in der zeitlichen Entwicklung der Druckfestigkeit (Bild 35).

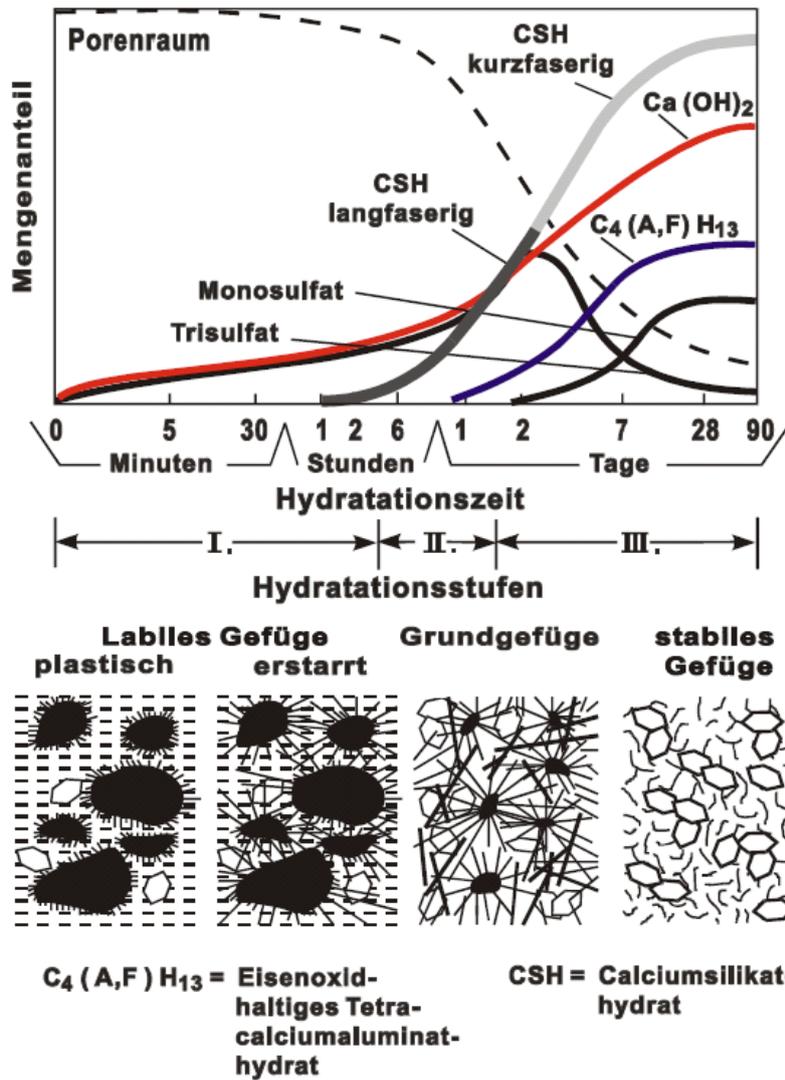


Bild 34: Schematische Darstellung der Bildung der Hydratphasen ([1] nach [20-22])

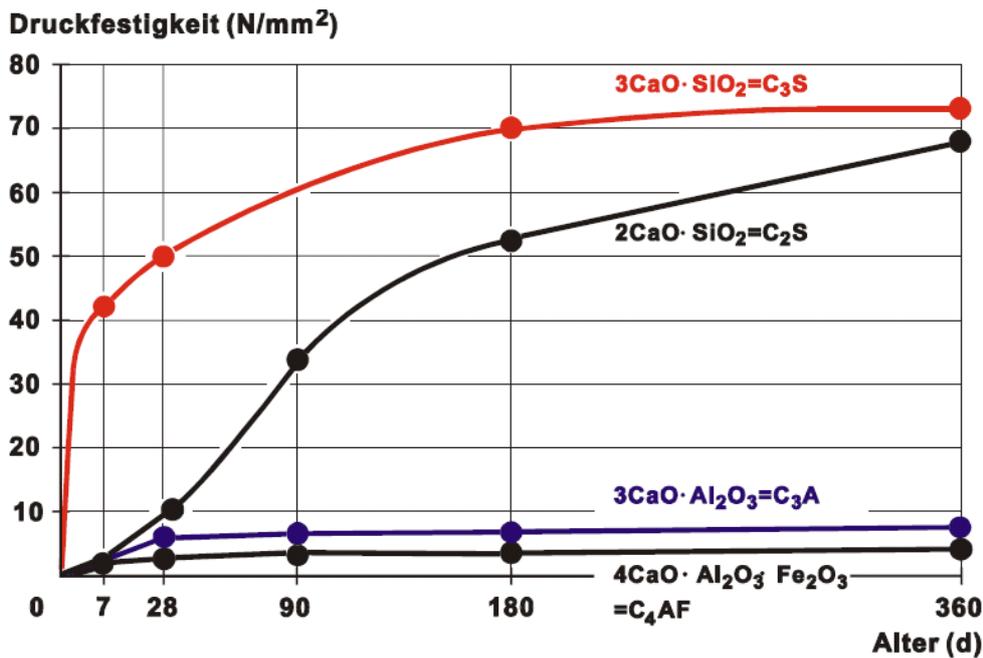


Bild 35: Druckfestigkeitsentwicklung der Klinkerminerale [23]

4.6.7.3 Messung der Zementerhärtung

Die fortschreitende Verfestigung des Zements nach dem Anmachen mit Wasser geht über ein anfängliches Ansteifen und das Erstarren bis zum Erhärten. Aus betontechnologischen Gründen ist es sehr wichtig, den Verlauf der Verfestigung definiert erfassen zu können. Ein Zement muss ausreichend lange verarbeitbar sein, muss sich aber auch ausreichend schnell verfestigen (Entschalen, Belastbarkeit).

Mit Erstarren wird der Übergang des Zementleims vom plastischen in den festen Zustand bezeichnet. Die Erstarrungszeiten (Beginn und Ende) werden nach DIN EN 196-3 mit dem Eindringversuch (Vicat-Nadel) bestimmt (Bild 36).

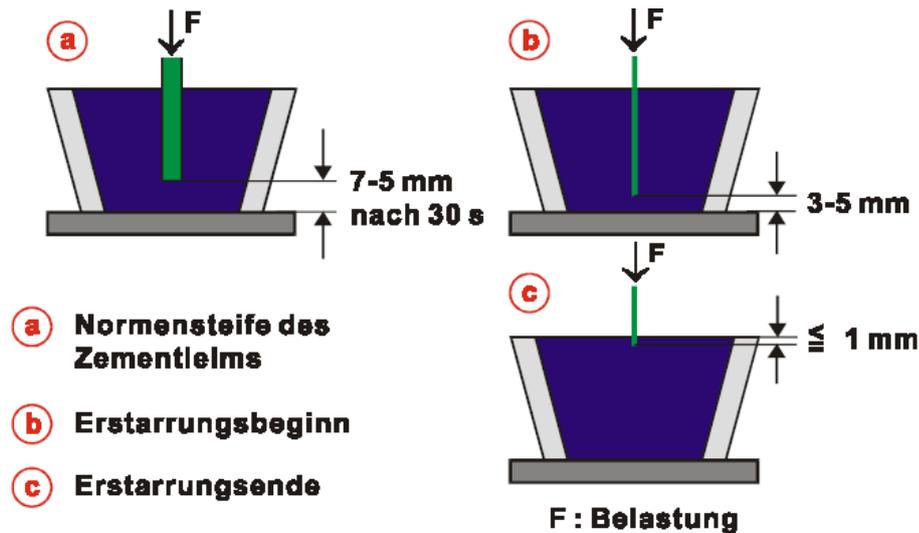


Bild 36: Bestimmung der Erstarrungszeiten mit dem Nadelgerät nach DIN EN 196-3 [24]

4.6.8 Einflüsse auf die Festigkeitsentwicklung

Durch die chemische Zusammensetzung des Zements (die bis auf Zumahlstoffe, der des Rohmehls entspricht) ist näherungsweise auch die mineralogische Zusammensetzung definiert (vgl. Kapitel 4.6.4). Dabei wird hier stillschweigend unterstellt, dass der Brennprozess optimal eingestellt ist und alle Phasen bis zum Gleichgewichtszustand reagieren. Die mineralogische Zusammensetzung wiederum bestimmt die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Zements. Dazu gehören zum Beispiel die Geschwindigkeit der Reaktion mit Wasser und die Wärme, die dabei freigesetzt wird. Hinzu kommt, dass durch die Hydratation verschiedener Minerale natürlich unterschiedliche Reaktionsprodukte und damit auch unterschiedliche Gefüge entstehen. Die Folgen sind gut zu erkennen, wenn die Festigkeitsentwicklung durch Hydratation der reinen Klinkerminerale verglichen wird (vgl. Bild 35). Ausschließlich die Calciumsilikate liefern hohe Druckfestigkeiten. Der entscheidende Unterschied zwischen C_3S und C_2S liegt in der Geschwindigkeit der Hydratation und Gefügeentwicklung.

4.6.9 Einfluss der Mahlfeinheit

Je feiner ein Zement gemahlen ist, desto größer ist seine Oberfläche und desto schneller ist seine Reaktion mit dem Anmachwasser, was sich wiederum in der Festigkeitsentwicklung ausdrückt.

Die Mahlfeinheit kann sich nachteilig auswirken. Ist sie zu klein, so ist keine völlige Hydratation möglich. Das an den Außenflächen des Zementkorns gebildete Gel verhindert nämlich den Zutritt des Wassers zu dem noch nicht hydratisierten Kern des Zementkorns. Deshalb kann bei

größeren Zementkörnern durch den Mangel an Wasser im Korninneren die Hydratation zum Erliegen kommen. Dagegen können sehr feine Zementkörner nahezu vollständig hydratisieren. Wenn allerdings die Mahlfeinheit zu groß ist, so hat der Zement einen größeren Bedarf an Anmachwasser, was die Festigkeit vermindert. Außerdem ist unter diesen Umständen mit schnellerem und stärkerem Schwinden zu rechnen.

Folgende Anforderungen müssen erfüllt werden:

- Die spezifische Oberfläche nach Blaine muss mindestens 2200 cm²/g betragen (in Sonderfällen 2000 cm²/g).

Erklärung: Spezifische Oberfläche ist die auf die Masse bezogene Oberfläche einer verdichteten Zementprobe. Sie wird ermittelt mit dem Luftdurchlässigkeitsverfahren nach Blaine.

- Der Rückstand auf dem Prüfsiebgewebe 0,2 (Maschenweite 0,2 mm) darf höchstens 3 M.-% betragen.

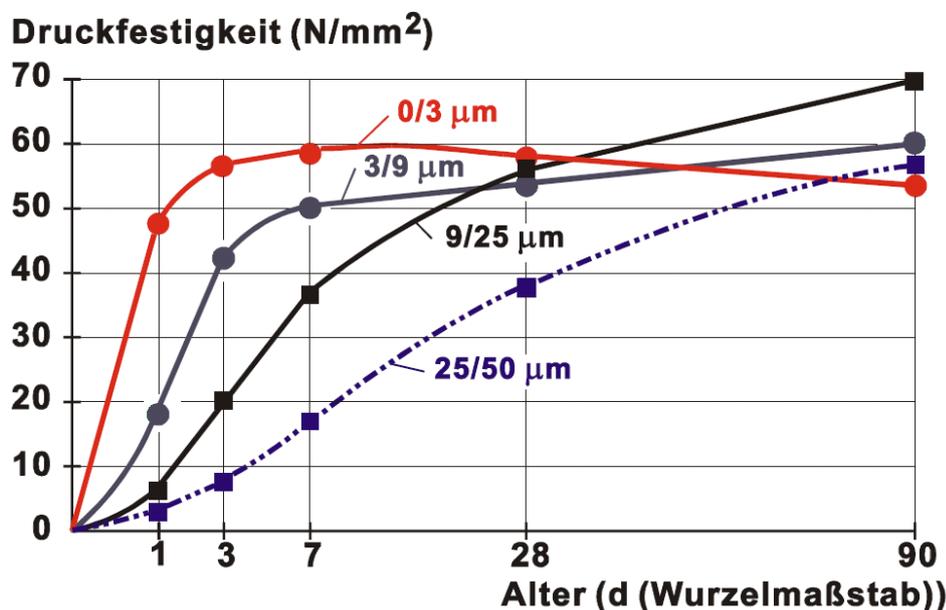


Bild 37: Einfluss der Mahlfeinheit auf die Festigkeitsentwicklung von Zementklinker [25]

4.6.10 Einflüsse von Zumahlstoffen

Latent hydraulische und puzzolanische Stoffe werden häufig als Zumahlstoffe verwendet. Hierfür gibt es verschiedene Gründe wirtschaftlicher, technologischer und ökologischer Natur:

- Energieeinsparung (Zementklinkerproduktion erfordert hohe Brenntemperatur),
- weniger Schadgasemission (da weniger Zementklinker produziert werden muss),
- Rohstoffeinsparung (viele Zumahlstoffe sind industrielle Nebenprodukte),
- Deponieeinsparung (Verwertung industrieller Nebenprodukte) und
- mit Zumahlstoffen können bestimmte Zementeigenschaften für bestimmte Anwendungsfälle gezielt verbessert werden.

Portlandhüttenzement (CEM II/A-S, CEM II/B-S) und **Hochofenzement** (CEM III) werden zusammenfassend auch als Hüttenzemente bezeichnet. Sie sind ein Gemisch aus Portlandzementklinker und granulierter Hochofenschlacke, miteinander vermahlen unter Zusatz von wenigen Prozenten Gips oder Anhydrit zur Regelung der Erstarrungszeiten. Portlandhüttenzement enthält 6 bis 35 M.-% Hütten sand, Hochofenzement 36 bis 80 M.-%. Der Rest zu 100 M.-% ist Portlandzementklinker.

Der Hüttensand wird durch das bei der Hydratation der Calciumsilikate frei werdende Calciumhydroxid angeregt. Die Erhärtung der Hüttenzemente erfolgt mit wachsendem Hüttensandgehalt zunehmend träger als die von Portlandzement wegen der vergleichsweise langsameren Reaktion des Hüttensandes. Daher enthalten Hüttenzemente nach 28 Tagen in der Regel weniger gebundenes Wasser als Portlandzement, haben allerdings meist einen höheren Anteil gebundenes Wasser im Endzustand. Ihre Endfestigkeit ist in der Regel höher als bei einem Portlandzement unter vergleichbaren Bedingungen (Bild 38). Um die langsamere Anfangserhärtung (Bild 39) zu beschleunigen, werden insbesondere Hochofenzemente im Allgemeinen feiner gemahlen.

Da mit zunehmendem Hüttensandgehalt eine langsamere Erhärtung einhergeht, ist besondere Sorgfalt bezüglich der Nachbehandlung geboten. Ein frühzeitiges Austrocknen bedeutet das Ende der Nacherhärtungsphase und sollte verhindert werden. Die so genannte Nachbehandlungsempfindlichkeit wächst mit dem Hüttensandgehalt.

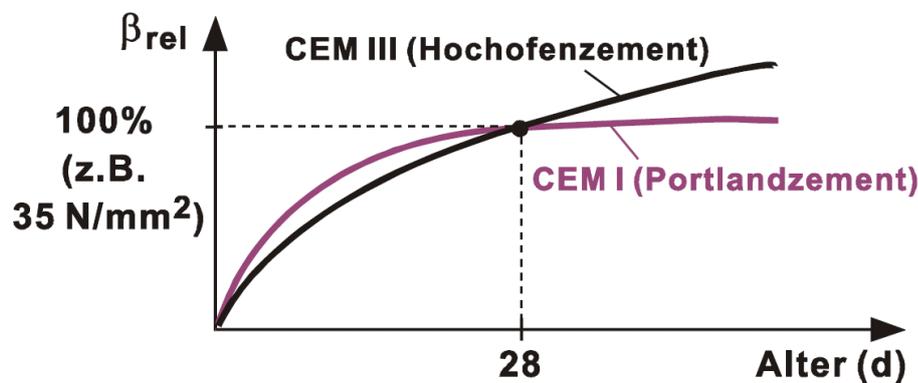


Bild 38: Vergleich der Festigkeitsentwicklung von Portland- und Hochofenzement [1]

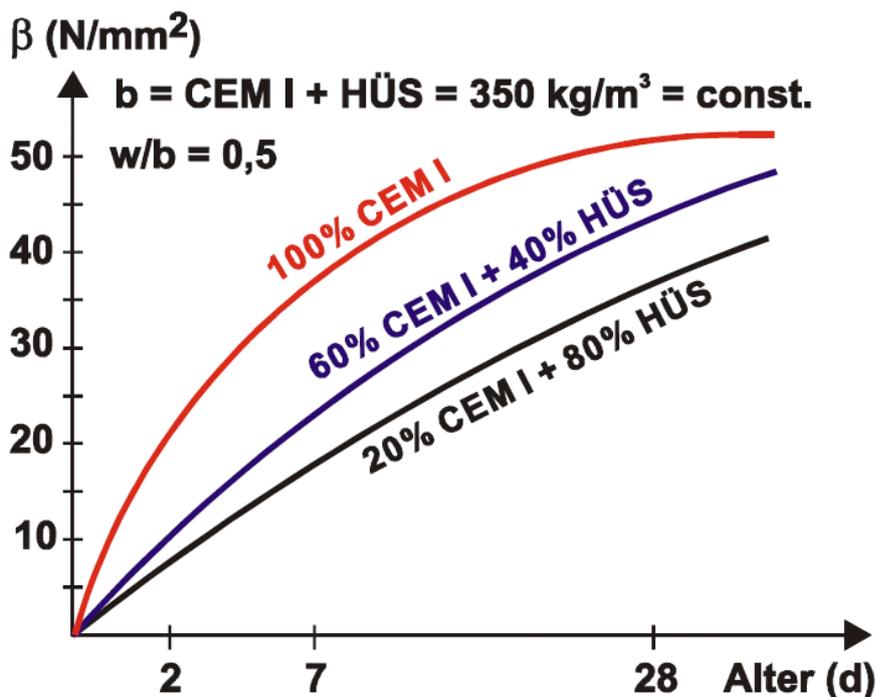


Bild 39: Einfluss von Hüttensand auf die Festigkeitsentwicklung [16]

Wie beim Portlandzement wirkt sich die chemische Zusammensetzung des Klinkers (ausgedrückt z. B. über den Kalkstandard (vgl. Kapitel 4.6.3)) und der Gehalt an amorpher Kieselsäure (Glasgehalt) im Hüttensand auf die Festigkeit aus (Bild 40).

Die Hydratationsprodukte sind denen des Portlandzements ähnlich, weisen allerdings eine feinere Porenstruktur auf. Bei der Hydratation entwickeln insbesondere hüttensandreiche Hüttenzemente eine geringere **Hydratationswärme** als Portlandzemente. Sie sind deshalb besonders geeignet bei massigen Bauteilen (dicke Fundamente, Talsperrenbau), bei denen die Gefahr besteht, dass durch zu hohe Temperaturdifferenzen zwischen dem Inneren und dem Äußeren des Bauteils Temperaturspannungen entstehen, die zu Rissen führen können.

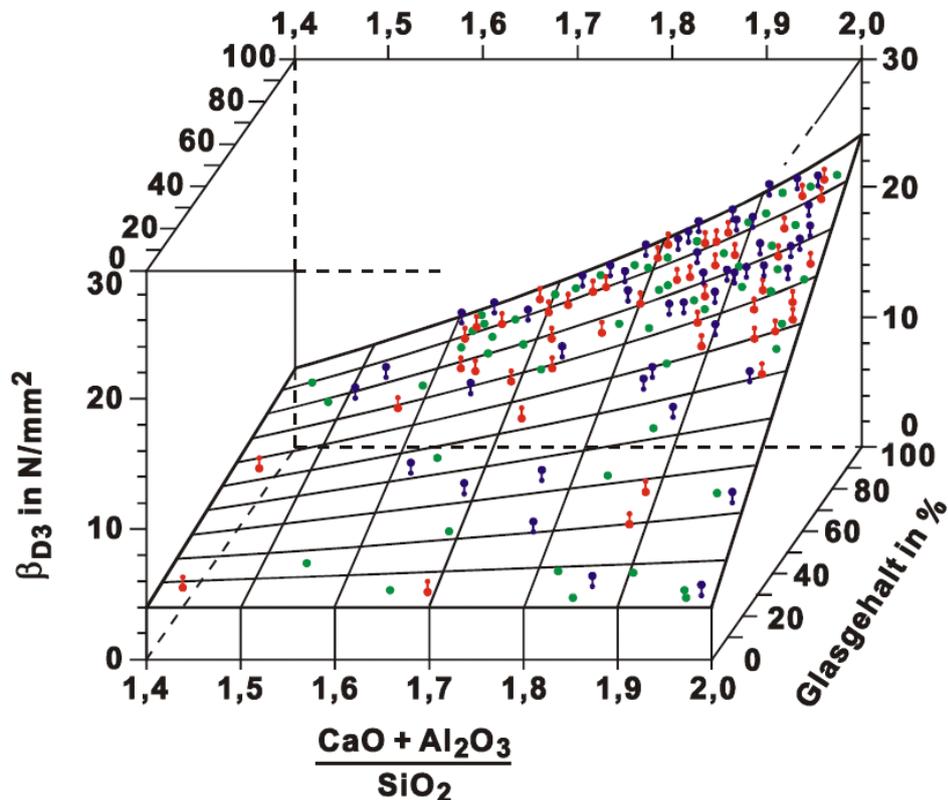


Bild 40: Einfluss von Kalkstandard und Glasgehalt auf die Druckfestigkeit von Hochofenzement [23]

Auch **Puzzolanzemente** werden durch gemeinsames, werkmäßiges Vermahlen von Portlandzement und Puzzolan hergestellt. So enthalten Portlandpuzzolanzemente (CEM II/A-P, CEM II/B-P) z. B. für CEM II/A-P 6 bis 20 M.-% und für CEM II/B-P 21 bis 35 M.-% natürliches Puzzolan wie z.B. Trass (Tuff z. B. aus der Eifel) neben dem entsprechenden Anteil an Portlandzementklinker und dem Zusatz von Sulfatträger als Abbinderegler. Ein weiteres Beispiel ist **Portlandflugaschezement** (CEM II/A-V), der unter Zumahlen von 6 bis 20 M.-% kiesel-säurereiche Flugasche (reaktionsfähige Kieselsäure ≥ 25 M.-%) erzeugt wird.

Die reaktionsfähige Kieselsäure der Puzzolane bildet mit dem leicht löslichen Calciumhydroxid aus der Portlandzementhydratation beständige CSH-Phasen. Dies führt wie bei den Hüttenzementen zu einer ausgeprägten Nacherhärtung (Bild 41). Die Erhärtung der Puzzolanzemente ist je nach Reaktionsfähigkeit des Puzzolans meist noch langsamer als bei Hochofenzement.

Wie zuvor für Hüttensand beschrieben, hängt die Reaktivität von Puzzolanen direkt mit ihrer Korngröße und ihrem Glasgehalt zusammen. Prinzipiell weist die Beeinflussung der Festigkeitsentwicklung durch das Zumahlen von Puzzolanen in die gleiche Richtung wie bei den Hüttenzementen (langsamere Erhärtung, längere Nacherhärtungsphase und damit höhere Nachbehandlungsempfindlichkeit, niedrigere Hydratationswärmeentwicklung, Verfeinerung der Porenstruktur). Die Effekte sind allerdings noch intensiver, da Puzzolane reaktionsträger sind als

latent hydraulische Stoffe. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Puzzolane aufgrund ihres geringen CaO-Gehaltes keine eigene Hydraulizität besitzen (Bild 42).

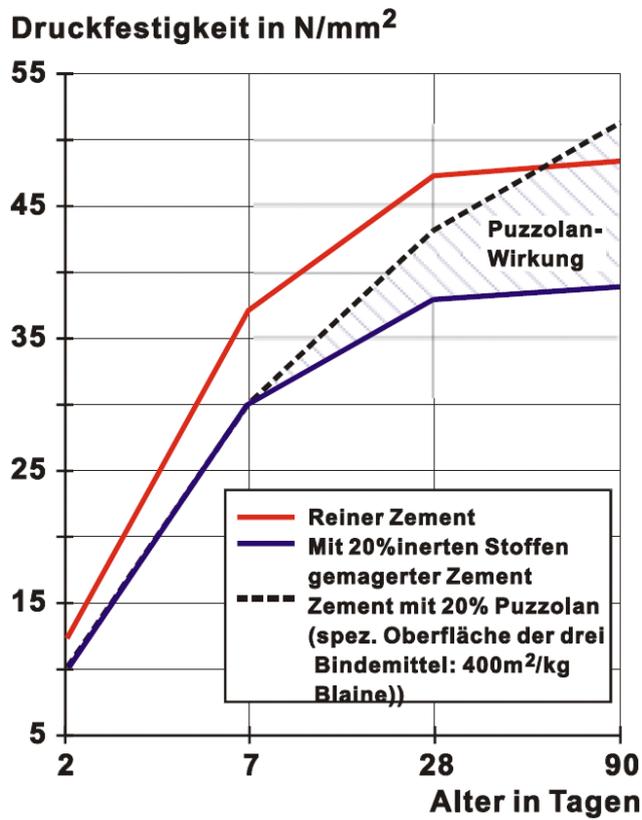


Bild 41: Festigkeitsbeitrag von Flugasche [26]

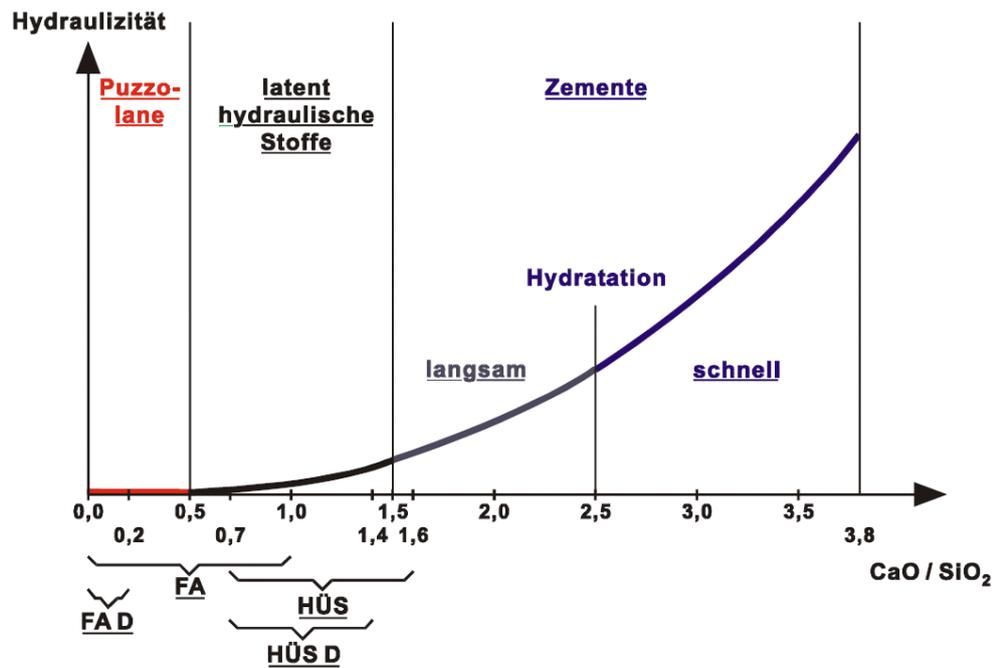


Bild 42: Hydraulizität (D: Zumahlstoffe auf dem deutschen Markt) [27]

4.6.11 Genormte und bauaufsichtlich zugelassene Zemente

Die meisten Zemente sind in den Normen DIN 1164-10 bis -12 [28-30] und DIN EN 197-1 [31] genormt. Hinzu kommen Sonderzement mit sehr niedriger Hydratationswärme in DIN EN 14216 [32] und bauaufsichtlich zugelassene Zemente. Die Zemente werden unterschieden nach

- Art,
- Festigkeitsklasse und
- durch Angabe besonderer Eigenschaften.

Die Unterscheidung der **Zementart** erfolgt anhand der **Hauptbestandteile**. Als Hauptbestandteil werden Anteile mit mehr als 5 % der Gesamtsumme aller Haupt- und Nebenbestandteile verstanden. **Nebenbestandteile** des Zements sind anorganische mineralische Stoffe, die bei der Klinkerherstellung entstehen, oder hierfür als Ausgangsstoff eingesetzt werden und nicht als Hauptbestandteil im Zement enthalten sind. Der Anteil aller Nebenbestandteile darf nicht mehr als 5 % der Gesamtsumme aller Haupt- und Nebenbestandteile betragen. Die genormten Zemente enthalten die folgenden Hauptbestandteile:

- **Portlandzementklinker (K)**,
- **Hüttensand** (granulierte Hochofenschlacke (granulated blast furnace slag)) (**S**),
- **Natürliches Puzzolan (P)** wie z. B. Trass,
- **Natürliches getempertes Puzzolan (Q)**: Dies sind thermisch aktivierte Gesteine vulkanischen Ursprungs, Tone, Schiefer oder andere Sedimentgesteine.
- **Kieselsäurereiche Flugasche (cendre volante) (V)**: Sie besteht im Wesentlichen aus reaktionsfähigem Siliciumdioxid (SiO_2) und Aluminiumoxid (Al_2O_3) und hat puzzolanische Eigenschaften.
- **Kalkreiche Flugasche (W)**: Sie besteht im Wesentlichen aus reaktionsfähigem Calciumoxid (CaO), reaktionsfähigem Siliciumdioxid (SiO_2) und Aluminiumoxid (Al_2O_3) und hat latent hydraulische und/oder puzzolanische Eigenschaften.
- **Gebrannter Schiefer (burnt shale) (T)**: Bei ca. 800 °C gebrannter Schiefer, insbesondere gebrannter Ölschiefer, weist in fein gemahlenem Zustand ausgeprägte hydraulische Eigenschaften wie Portlandzement und daneben puzzolanische Eigenschaften auf.
- **Kalkstein (limestone) (L, LL)**: Kalksteinmehl, das als Hauptbestandteil für Zement eingesetzt wird, muss folgende Anforderungen erfüllen:
 - CaCO_3 -Gehalt ≥ 75 M.-%
 - Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC):
 - LL: $\text{TOC} \leq 0,20$ M.-%,
 - L: $\text{TOC} \leq 0,50$ M.-%.
- **Silicastaub (D)** entsteht bei der Reduktion von hoch reinem 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 %.

Die **Zementfestigkeit** wird durch die Klassen **(22,5)**, **32,5**, **42,5** oder **52,5** gekennzeichnet. Sie bezeichnet die Mindestdruckfestigkeit nach 28 Tagen. Als Hinweis auf die Anfangsfestigkeit ist der Buchstabe **N** (normale Anfangsfestigkeit), der Buchstabe **R** (hohe Anfangsfestigkeit) oder der Buchstabe **L** (langsame Anfangsfestigkeit) hinzuzufügen.

Die Bezeichnung von Normalzementen mit **niedriger Hydratationswärme** erfolgt durch Anhängen von **-LH**. Die Hydratationswärme von Normalzementen LH mit niedriger Hydratationswärme nach DIN EN 197-1 darf 270 J/g Zement nicht überschreiten. Die Prüfung erfolgt entweder nach DIN EN 196-8 über 7 Tage oder nach DIN EN 196-9 über 41 h.

Durch Kombination der Hauptbestandteile entstehen die Produkte der Familie der Normalzemente nach EN 197-1. Sie sind mit ihren Bezeichnungen in Tabelle 13 angegeben. Es werden folgende fünf Hauptzementarten unterteilt:

- CEM I Portlandzement,
- CEM II Portlandkompositzement,
- CEM III Hochofenzement,
- CEM IV Puzzolanzenement sowie
- CEM V Kompositzement.

Tabelle 13: Zusammensetzung der 27 Normalzemente nach DIN EN 197-1 [31]

| Hauptzementarten | Bezeichnung der 27 Normalzemente | | Hauptbestandteile [M.-%]¹) | | | | | | | | | | Nebenbestandteile [M.-%] ¹) | | |
|---------------------------|----------------------------------|------------|----------------------------|-------------|---------------------|---------------------|-------------------------------|-----------|-------|---------------------|-----------|---|-----------------------------|-----|-----|
| | | | Portlandzementklinker | Hütten-sand | Silica-staub | Puzzolane natürlich | Puzzolane natürlich getempert | Flugasche | | gebrannter Schiefer | Kalkstein | | | | |
| | | | | | | | | Q | V | | W | T | | L | LL |
| K | S | D²) | P | Q | V | W | T | L | LL | | | | | | |
| CEM I | Portlandzement | CEM I | 95-100 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0-5 | |
| | Portlandhüttenzement | CEM II/A-S | 80-94 | 6-20 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0-5 |
| | | CEM II/B-S | 65-79 | 21-35 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0-5 |
| | Portlandsilica-staubzement | CEM II/A-D | 90-94 | - | 6-10 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0-5 |
| | Portlandpuzzolanzenement | CEM II/A-P | 80-94 | - | - | 6-20 | - | - | - | - | - | - | - | - | 0-5 |
| | | CEM II/B-P | 65-79 | - | - | 21-35 | - | - | - | - | - | - | - | - | 0-5 |
| | | CEM II/A-Q | 80-94 | - | - | - | 6-20 | - | - | - | - | - | - | - | 0-5 |
| | | CEM II/B-Q | 65-79 | - | - | - | 21-35 | - | - | - | - | - | - | - | 0-5 |
| | Portlandflugaschezement | CEM II/A-V | 80-94 | - | - | - | - | 6-20 | - | - | - | - | - | - | 0-5 |
| | | CEM II/B-V | 65-79 | - | - | - | - | 21-35 | - | - | - | - | - | - | 0-5 |
| | | CEM II/A-W | 80-94 | - | - | - | - | - | 6-20 | - | - | - | - | - | 0-5 |
| | | CEM II/B-W | 65-79 | - | - | - | - | - | 21-35 | - | - | - | - | - | 0-5 |
| Portland-schieferzement | | CEM II/A-T | 80-94 | - | - | - | - | - | - | 6-20 | - | - | - | - | 0-5 |
| | | CEM II/B-T | 65-79 | - | - | - | - | - | - | 21-35 | - | - | - | - | 0-5 |
| Portlandkalksteinzement | CEM II/A-L | 80-94 | - | - | - | - | - | - | - | 6-20 | - | - | - | 0-5 | |
| | CEM II/B-L | 65-79 | - | - | - | - | - | - | - | 21-35 | - | - | - | 0-5 | |
| | CEM II/A-LL | 80-94 | - | - | - | - | - | - | - | - | 6-20 | - | - | 0-5 | |
| | CEM II/B-LL | 65-79 | - | - | - | - | - | - | - | - | 21-35 | - | - | 0-5 | |
| Portlandkompositzement ³) | CEM II/A-M | 80-94 | ←----- 6-20 -----> | | | | | | - | - | - | - | - | 0-5 | |
| | CEM II/B-M | 65-79 | ←----- 21-35 -----> | | | | | | - | - | - | - | - | 0-5 | |
| CEM III | Hochofenzement | CEM III/A | 35-64 | 36-65 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0-5 |
| | | CEM III/B | 20-34 | 66-80 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0-5 |
| | | CEM III/C | 5-19 | 81-95 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0-5 |
| CEM IV | Puzzolanzenement ²) | CEM IV/A | 65-89 | - | ←----- 11-35 -----> | | | | - | - | - | - | - | 0-5 | |
| | | CEM IV/B | 45-64 | - | ←----- 36-55 -----> | | | | - | - | - | - | - | 0-5 | |
| CEM V | Kompositzement ³) | CEM V/A | 40-64 | 18-30 | - | ←----- 18-30 -----> | | - | - | - | - | - | - | - | 0-5 |
| | | CEM V/B | 20-38 | 31-50 | - | ←----- 31-50 -----> | | - | - | - | - | - | - | - | 0-5 |

Diese Zemente werden aus ökologischen Gründen ergänzt durch Zemente nach DIN EN 197-5 [33], die einen weiter reduzierten Klinkergehalt aufweisen: Portlandkompositzement CEM II/C-M und Kompositzement CEM VI (Tabelle 14).

Tabelle 14: Zusammensetzung der Portlandkompositzement CEM II/C-M und Kompositzement CEM VI nach DIN EN 197-5 [33]

| Hauptarten | Bezeichnung der Produkte (Zementarten) | | Zusammensetzung (Massenanteil in Prozent)ª | | | | | | | | | | Nebenbestandteile |
|--------------|----------------------------------------|-------------------|--------------------------------------------|-------------------------|--------------|------------|----------------|-----------------|---|---------------------|-----------------|----------|-------------------|
| | | | Hauptbestandteile | | | | | | | | | | |
| | | | Klinker | Hütten-sand | Silica-staub | Puzzolan | | Flugasche | | Gebrannter Schiefer | Kalkstein | | |
| natürlich | natürlich getempert | kieselsäure-reich | | | | kalk-reich | L ^c | LL ^c | | | | | |
| Produkt-name | Produkt-bezeichnung | K | S | D ^b | P | Q | V | W | T | L ^c | LL ^c | | |
| CEM II | Portlandkompositzement ^d | CEM II/C-M | 50 bis 64 | ←----- 36 bis 50 -----> | | | | | | | | | 0 bis 5 |
| CEM VI | Kompositzement | CEM VI (S-P) | 35 bis 49 | 31 bis 59 | — | 6 bis 20 | — | — | — | — | — | — | 0 bis 5 |
| | | CEM VI (S-V) | 35 bis 49 | 31 bis 59 | — | — | — | 6 bis 20 | — | — | — | — | 0 bis 5 |
| | | CEM VI (S-L) | 35 bis 49 | 31 bis 59 | — | — | — | — | — | — | 6 bis 20 | — | 0 bis 5 |
| | | CEM VI (S-LL) | 35 bis 49 | 31 bis 59 | — | — | — | — | — | — | — | 6 bis 20 | 0 bis 5 |

Zukünftig ist nach EDIN EN 197-6 [34] auch die Verwendung von **Recyclingmehl (F)** als Zementhauptbestandteil für CEM II-Zemente vorgesehen. Hierbei handelt es sich um ein speziell ausgewähltes und aufbereitetes mineralisches Material aus Anlagen, die rezyklierte Gesteinskörnungen und/oder Sand für Beton herstellen.

Tabelle 15: Zusammensetzung der Portlandrecyclingzement CEM II/A-F und Portlandkompositzement CEM II/C-M mit Recyclingmehl als Hauptbestandteil nach EDIN EN 197-6 [34]

| Hauptarten | Bezeichnung der Produkte (Zementarten) | | Zusammensetzung (Massenanteil in Prozent) ^a | | | | | | | | | | | | |
|----------------|-----------------------------------------|---------------|--------------------------------------------------------|--------------|----------------|----------------------|-------------------|------------|----------------------|----------------|-----------------|-----------------|-------------------|-----|-----|
| | | | Hauptbestandteile | | | | | | | | | | Nebenbestandteile | | |
| | Klinker | Recyclingmehl | Hütten-sand | Silica-staub | Puzzolan | | Flugasche | | Ge-brannter Schiefer | Kalkstein | | | | | |
| | | | | | Natür-lich | Natürlich getemp-ert | kieselsäure-reich | kalk-reich | | L ^c | LL ^c | | | | |
| Pro-duk-t-name | Produkt-bezeichnung | K | F | S | D ^b | P | Q | V | W | T | L ^c | LL ^c | | | |
| CEM II | Port-land-Re-cycling-mehl-zement | CEM II/A-F | 80-94 | 6-20 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0-5 | |
| | Port-land-kom-posit-zement ^d | CEM II/A-M | 80-88 | 6-14 | 6-14 | | | | | | | | | | 0-5 |
| | | CEM II/B-M | 65-79 | 6-20 | 6-29 | | | | | | | | | | 0-5 |
| | | CEM II/C-M | 50-64 | 6-20 | 16-44 | | | | | | | | | | 0-5 |

Für die Stoffraumrechnung ist die unterschiedliche Dichte der Zemente zu beachten (Tabelle 16).

Tabelle 16: Richtwerte für Dichte und Schüttdichte der Normalzemente [35]

| Zementart | Dichte [kg/dm ³] | Schüttdichte [kg/dm ³] | |
|--------------------------------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|---------------------|
| | | lose eingefüllt | ingerüttelt |
| Portlandpuzzolan-zement, Portlandflugasche-zement | ~ 2,9 | } 0,9 bis 1,2 | } 1,6 bis 1,9 |
| Hochofen-, Portlandhütten-, Portland-schiefer-, Portlandkalkstein-zement | ~ 3,0 | | |
| Portlandzement | ~ 3,1 | | |
| Portlandzement-SR | ~ 3,2 | | |

Zemente mit hohem Sulfatwiderstand (SR-Zemente) müssen zusätzliche chemische Anforderungen erfüllen (Tabelle 17):

Tabelle 17: Zusätzliche Anforderungen an Normalzementen mit hohem Sulfatwiderstand [31]

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------------------------|
| Eigenschaft | Prüfung nach | Zementart | Festigkeitsklasse | Anforderungen ^a |
| Sulfatgehalt (als SO ₃) | EN 196-2 | CEM I-SR 0 CEM I-SR 3 | 32,5 N 32,5 R 42,5 N | ≤ 3,0 % |
| | | CEM I-SR 5 ^b CEM IV/A-SR CEM IV/B-SR | 42,5 R 52,5 N 52,5 R | ≤ 3,5 % |
| C ₃ A im Klinker ^c | EN 196-2 ^d | CEM I-SR 0 | alle | = 0 % |
| | | CEM I-SR 3 | | ≤ 3 % |
| | | CEM I-SR 5 | | ≤ 5 % |
| | - e | CEM IV/A-SR CEM IV/B-SR | | ≤ 9 % |
| EN 196-5 | | CEM IV/A-SR CEM IV/B-SR | alle | muss die Prüfung nach 8 Tagen bestehen |

Neben den Normalzementen nach DIN EN 197-1 gibt es Zemente mit besonderen Eigenschaften nach DIN 1164. Für sie gelten von den Anforderungen in DIN EN 197 abweichende oder zusätzliche Eigenschaften, die in der Bezeichnung des Zements angegeben werden müssen. Zu diesen Zementen zählen:

- Zement mit niedrigem wirksamen Alkaligehalt – NA nach DIN 1164-10 [28],
- Zement mit verkürztem Erstarren – FE und – SE nach DIN 1164-11 [29] und
- Zement mit einem erhöhten Anteil an organischen Bestandteilen – HO nach DIN 1164-12 [30].

Zum Vermeiden einer betonschädlichen Alkalireaktion kann es aufgrund der Eigenschaften bestimmter Gesteinskörnungen in einigen Bundesländern erforderlich sein, in bestimmten Anwendungsfällen für die Betonherstellung Zemente mit einem **niedrigen wirksamen Alkaligehalt (NA-Zemente)** zu verwenden. Der Gesamtalkaligehalt wird als Na₂O-Äquivalent nach folgender Formel berechnet (Angaben [M.-%]):

$$\text{Na}_2\text{O-Äquivalent} = \text{Na}_2\text{O} + 0,658 \cdot \text{K}_2\text{O}$$

Tabelle 18: Zusätzliche Anforderungen an NA-Zemente [35]

| Zementart | Anforderungen an das Na ₂ O Äquivalent [M.-%] |
|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| CEM I bis CEM V | ≤ 0,60 |
| Darüber hinaus gilt für folgende Zemente die Anforderung: | |
| CEM II/B-S | ≤ 0,70 |
| CEM III/A ¹⁾ | ≤ 0,95 |
| CEM III/A ²⁾ | ≤ 1,10 |
| CEM III/B | ≤ 2,00 |
| CEM III/C | |

¹⁾ Gilt bei Hüttensandgehalt ≤ 49 M.-%.

²⁾ Gilt bei Hüttensandgehalt ≥ 50 M.-%.

Zemente mit frühem Erstarren (**FE-Zemente**) sind durch einen frühen Erstarrungsbeginn gekennzeichnet. Sie ermöglichen bei entsprechend kurzen Misch-, Transport- und

Verarbeitungszeiten die Herstellung von Beton nach DIN EN 206-1 [36] in Verbindung mit DIN 1045-2 [37] z. B. für Betonfertigteile [35].

Bei Zementen mit schnellem Erstarren (**SE-Zemente**) wird der Erstarrungsbeginn nach weniger als 45 Minuten erreicht. Sie sind für die normale Betonherstellung nicht geeignet. Ihre Anwendung beschränkt sich auf spezielle Herstellverfahren wie z. B. Trockenspritzbeton. Sie sind zurzeit nur als Portlandzement (CEM I) zugelassen [35].

Zement mit erhöhtem Anteil organischer Bestandteile (**HO-Zemente**) dürfen abweichend von der DIN EN 197-1 maximal 1 M.-% organische Bestandteile enthalten. Sie enthalten stark verflüssigend wirkende Zusätze, die die Konsistenz des dazu hergestellten Zementleims verändern [35].

Neben diesen Normalzementen gibt es **Sonderzemente**. So ist Zement mit sehr niedriger Hydratationswärme (very low heat) nach DIN EN 14216 [32] in der Festigkeitsklasse 22,5 (Tabelle 19) genormt. Die Hydratationswärme dieser Zemente darf 220 J/g nicht überschreiten. Die Prüfung erfolgt entweder nach DIN EN 196-8 über 7 Tage oder nach DIN EN 196-9 über 41 h.

Die Bezeichnung eines solchen Sonderzements zeigt das nachfolgende Beispiel:

Sonder-Puzzolanzement mit sehr niedriger Hydratationswärme
EN 14216 - VLH IV/B (P) 22,5

Tabelle 19: Sonderzemente mit sehr niedriger Hydratationswärme nach DIN EN 14216 [32]

| Hauptzementart | Bezeichnung der 6 Produkte (Sonderzemente mit sehr niedriger Hydratationswärme) | Zusammensetzung (Massenanteile in Prozent) ^a | | | | | | | | Nebenbestandteile |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------|-------------|-------------------|---------------------|------------------|-----------|-----|-------------------|
| | | Hauptbestandteile | | | | | | | | |
| | | Klinker | Hüttensand | Silicastaub | Puzzolane | | Flugasche | | | |
| | | | | | natürlich | natürlich getempert | kieselsäurereich | kalkreich | | |
| K | S | D ^b | P | Q | V | W | | | | |
| VLH III | Hochofenzement | VLH III/B | 20–34 | 66–80 | – | – | – | – | – | 0–5 |
| | | VLH III/C | 5–19 | 81–95 | – | – | – | – | – | 0–5 |
| VLH IV | Puzzolanzement ^c | VLH IV/A | 65–89 | – | ←-----11–35-----→ | | | | 0–5 | |
| | | VLH IV/B | 45–64 | – | ←-----36–55-----→ | | | | 0–5 | |
| VLH V | Kompositzement ^c | VLH V/A | 40–64 | 18–30 | – | ←-----18–30-----→ | | – | 0–5 | |
| | | VLH V/B | 20–38 | 31–50 | – | ←-----31–50-----→ | | – | 0–5 | |

^a Die Werte in der Tabelle beziehen sich auf die Summe der Haupt- und Nebenbestandteile.
^b Der Massenanteil an Silicastaub ist auf 10 % begrenzt.
^c In den Puzzolanzementen VLH IV/A und VLH IV/B und den Kompositzementen VLH V/A und VLH V/B müssen die Hauptbestandteile neben Klinker durch die Bezeichnung des Zementes angegeben werden (Beispiel: siehe Abschnitt 8).

Sulfathüttenzement ist ein hüttensandhaltiger Zement, dessen Reaktion auf einer sulfatischen Anregung beruht. Früher waren solche Zemente in Deutschland genormt, zwischenzeitlich aber seit den 70er Jahren für Konstruktionsbeton nicht mehr zugelassen. Für Sulfathüttenzement gilt DIN EN 15743 [38].

Straßenbauzement wird zum Herstellen von Fahrbahndecken nach ZTV Beton StB verwendet. Dieser Zement erfüllt die entsprechenden Anforderungen an Feinheit, Wasseranspruch Erstarren, Frühfestigkeit und Alkaligehalt [35].

Weißzement ist ein Zement nach DIN EN 197-1 [31] der für helle bis weiße Betone eingesetzt wird.

Hydrophobierter (wasserabstoßender) **Zement** ist genormt nach DIN EN 197-1 [31].

5 Literatur

- [1] Schießl, P., *Bindemittel. Skriptum zur Grundvorlesung*, Lehrstuhl für Baustoffkunde und Werkstoffprüfung, Editor. 2003: München. p. 54.
- [2] Bibliographisches Institut & F.A. Brockhaus AG, *PC-Bibliothek - Der Brockhaus in Text und Bild Version 3.0*, in *Brockhaus* 2002.
- [3] Krenkler, K., *Chemie des Bauwesens - Band 1: Anorganische Chemie*. 1980, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag XX, 494 p.
- [4] *Wikibooks: Tabellensammlung Chemie/ Atom- und Ionenradien*. 2020 28. März 2020 [cited 2020 2020/04/03]; Available from: [http://de.wikibooks.org/wiki/Tabellensammlung_Chemie/ Atom- und Ionenradien](http://de.wikibooks.org/wiki/Tabellensammlung_Chemie/_Atom-_und_Ionenradien).
- [5] Reininger, G.; Schubert, V., *Allgemeine und Anorganische Chemie - Vorlesungsskript Universität Paderborn*. 2006: Paderborn.
- [6] *GIPS-Datenbuch*, ed. Bundesverband der Gipsindustrie e. V. 2013, Berlin: Bundesverband der Gipsindustrie e. V., 108 p.
- [7] BMUB, *Klimaschutzplan 2050 – Klimaschutzpolitische Grundsätze und Ziele der Bundesregierung*, ed. Bundesministerium für Umwelt Naturschutz und nukleare Sicherheit. 2016. 92 p.
- [8] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi), Kommission „Wachstum, Strukturwandel und Beschäftigung“ - Abschlussbericht. 2019, Berlin: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi). 278 p.
- [9] DIN EN 459-1. *Baukalk – Teil 1: Begriffe, Anforderungen und Konformitätskriterien (Building lime – Part 1: Definitions, specifications and conformity criteria)*. 2015, p. 51.
- [10] Locher, F.W., *Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung*. 2000, Düsseldorf: Verlag Bau und Technik. 522 p.
- [11] Basten, M.; Bröker, H.; Eber, B.; Hilger, J.; Lütkehaus, M.; Reimer, T.; Rosemann, H.; Schauer, M.; Sprung, S. and Wertel, C., *Zementrohstoffe in Deutschland - Geologie, Massenbilanz, Fallbeispiele*, ed. Bundesverband der Deutschen Zementindustrie e. V. 2002, Düsseldorf: Verlag Bau + Technik GmbH. 64 p.
- [12] VDZ, *Zement Taschenbuch*. 50 ed. 2002, Düsseldorf: Verlag Bau+Technik. 792 p.
- [13] Keil, F., *Zement*. 1971: Springer Berlin Heidelberg p.
- [14] Achternbosch, M.; Bräutigam, K.-R., *Herstellung von Zementklinker Verfahrensbeschreibung und Analysen zum Einsatz von Sekundärbrennstoffen*. Technik und Umwelt, ed. Karlsruhe, F., 2000, Karlsruhe, Germany: Institut für Technikfolgenabschätzung und Systemanalyse p.
- [15] Wolter, A., *Einfluss des Ofensystems auf die Klinkereigenschaften*. ZKG International, 1985. 38(10): pp. 612-614.
- [16] Taylor, H.F.W., *Cement Chemistry*. 2. ed. 1997, London: Thomas Telford Ltd. 459 p.
- [17] Stark, J.; Wicht, B., *Zement und Kalk: Der Baustoff als Werkstoff*. BauPraxis. 2000, Weimar: Birkhäuser Verlag. XI, 376 p.
- [18] Stark, J.; Wicht, B. and Eckart, A., *Neue Ansätze zur Zementhydratation (1/2)*. ZKG international, 2001(1): pp. 52-60.
- [19] Stark, J.; Wicht, B. and Eckart, A., *Neue Ansätze zur Zementhydratation (2/2)*. ZKG international, 2001(2): pp. 114-119.
- [20] Richartz, W., *Über die Gefüge- und Festigkeitsentwicklung des Zementsteins (1/2)*. Beton, 1969. 19(5): pp. 203-206.
- [21] Richartz, W., *Über die Gefüge- und Festigkeitsentwicklung des Zementsteins (2/2)*. Beton, 1969. 19(6): pp. 245-248.
- [22] Locher, F.W.; Richartz, W. and Sprung, S., *Erstarren von Zement; Teil 1: Reaktion und Gefügeentwicklung*. ZKG International, 1976. 29(10): pp. 435-442.

- [23] Lerch, W.; Bogue, R.H., *Heat of hydration of portland cement pastes*. Bureau of Standards Journal of Research, 1934. 12: pp. 645-654.
- [24] DIN EN 196-3. *Prüfverfahren für Zement - Teil 3: Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit (Methods of testing cement - Part 3: Determination of setting times and soundness)*. 2017, p. 17.
- [25] Locher, F.W.; Wuhler, J. and Schweden, K., *Einfluß der Mahlfeinheit und der Kornverteilung auf die Eigenschaften von Portland- und Hüttenzementen sowie von hydraulischen Kalken*. Tonindustrie-Zeitung, 1966. 90(12): pp. 547-554.
- [26] Schießl, P., *Wirkung von Steinkohlenflugaschen im Beton*. Beton, 1990. 40(12): pp. 519-523.
- [27] Wesche, K., *Baustoffe für tragende Bauteile - Band 2: Beton, Mauerwerk (Nichtmetallisch-anorganische Stoffe): Herstellung, Eigenschaften, Verwendung, Dauerhaftigkeit*. 3. ed. Vol. 2. 1993, Wiesbaden: Bauverlag. XXII, 502 p.
- [28] DIN 1164-10. *Zement mit besonderen Eigenschaften – Teil 10: Zusammensetzung, Anforderungen und Übereinstimmungsnachweis von Zement mit niedrigem wirksamen Alkaligehalt (Special cement – Part 10: Composition, requirements and conformity evaluation for cement with low effective alkali content)*. 2013, p. 10.
- [29] DIN 1164-11. *Zement mit besonderen Eigenschaften - Teil 11: Zusammensetzung, Anforderungen und übereinstimmungsnachweis von Zement mit verkürztem Erstarren (Special cement - Part 11: Composition, Specification and conformity evaluation for cement with short setting time)*. 2003, p. 16.
- [30] DIN 1164-12. *Zement mit besonderen Eigenschaften – Teil 12: Zusammensetzung, Anforderungen und Übereinstimmungsnachweis von Zement mit einem erhöhten Anteil an organischen Bestandteilen (Special cement – Part 12: Composition, specification and conformity evaluation for cement with higher quantity of organic constituents)*. 2005, p. 7.
- [31] DIN EN 197-1. *Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement (Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements)*. 2011, p. 8.
- [32] DIN EN 14216. *Zement – Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Sonderzement mit sehr niedriger Hydratationswärme (Cement – Composition, specifications and conformity criteria for very low heat special cements)*. 2019, p. 24.
- [33] DIN EN 197-5. *Zement - Teil 5: Portlandkompositzement CEM II/C-M und Kompositzement CEM VI (Cement - Part 5: Portland-composite cement CEM II/C-M and Composite cement CEM VI)*. 2021, p. 12.
- [34] DIN EN 197-6. *Zement - Teil 6: Zement mit rezyklierten Baustoffen (Cement - Part 6: Cement with recycled building materials)*. 2023, p. 25.
- [35] Bosold, D.; Pickhardt, R. *Zemente und ihre Herstellung*. 2017, p. 9.
- [36] DIN EN 206-1. *Beton - Teil 1: Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität*. 2001.
- [37] DIN 1045-2. *Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton – Teil 2: Beton – Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität – Anwendungsregeln zu DIN EN 206-1 (Concrete, reinforced and prestressed concrete structures – Part 2: Concrete – Specification, properties, production and conformity – Application rules for DIN EN 206-1)*. 2008, p. 62.
- [38] DIN EN 15743. *Sulfathüttenzement – Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien (Supersulfated cement – Composition, specifications and conformity criteria)*. 2015, p. 27.