

5 Bautechnische Eigenschaften des Zements

Für den Anwender sind in erster Linie die bautechnischen Eigenschaften des Zements von Bedeutung, die stoffliche Zusammensetzung und Zementart hingegen nur insoweit, wie sie hierauf einen größeren Einfluss ausüben. Für die Beurteilung der wichtigsten Eigenschaften, wie z. B. die *Festigkeit*, das *Erstarren* oder die *Raumbeständigkeit*, legt die Zementnorm Prüfverfahren und zugehörige Grenzwerte fest (DIN EN 197-1).

Zement ist ein Massenbaustoff der Steine- und Erden-Industrie. Er wird hergestellt aus den in der Natur vorliegenden Rohstoffen, u. U. mit zusätzlicher Verwendung geeigneter Nebenprodukte anderer Industrien. Eigenheiten des jeweiligen Rohstoffvorkommens oder der Nebenprodukte beeinflussen dabei sowohl die Herstellung als auch die bautechnischen Eigenschaften des Zements. Zwar können fehlende Komponenten dem Ausgangsstoff zugesetzt werden, es ist jedoch im Allgemeinen sowohl aus technischen als auch aus wirtschaftlichen Gründen nicht möglich, unerwünschte Bestandteile, die nur in geringen Mengen und fein verteilt vorhanden sind, den Roh- und Ausgangsstoffen vor der Verarbeitung zu entziehen.

Mit Hilfe der heutigen ausgereiften Zementtechnik können die wichtigen bautechnischen Eigenschaften des Zements – wie z. B. Festigkeit, Erstarren und Raumbeständigkeit – zielsicher und zuverlässig eingestellt werden. Daneben gibt es andere bautechnische Eigenschaften, die sich nur graduell beeinflussen lassen. Dazu zählt z. B. die Festigkeitsentwicklung bei vorgegebener 28-Tage-Druckfestigkeit. Zemente gleicher Art und

Festigkeitsklasse können sich in ihren Eigenschaften wegen der standortbezogenen Gegebenheiten (Rohstoffvorkommen, Herstellverfahren) unterscheiden. Bautechnisch sind diese Nuancen in den Zementeigenschaften im Allgemeinen nicht relevant. In der Praxis werden solche Unterschiede durch Erstprüfung bei der Beton- bzw. Mörtelherstellung erfasst. Zur Erfüllung von Anforderungen an die Baustoffqualität ist außer der Einstellung von Stoffeigenschaften auch ein sachgerechter Umgang mit den Baustoffen erforderlich.

Die Zementnorm DIN EN 197-1 unterscheidet 27 *Zementarten*, deren Zusammensetzung aus Tafel I.2.1-1 hervorgeht (s. auch Abschnitt I.2).

Im Vergleich zum Zementklinker beteiligen sich Hüttensand, Flugasche und Puzzolane im Allgemeinen langsamer an den Hydratationsreaktionen und damit an der Festigkeitsentwicklung. Folglich wird die bei der Erhärtung entstehende Hydratationswärme ebenfalls langsamer freigesetzt. Bautechnisch kann sowohl eine schnelle Erhärtung als auch eine langsame Entwicklung der Hydratationswärme vorteilhaft sein.

Die Zementnorm räumt die Möglichkeit ein, dem Zement bei der Herstellung bis zu 5 M.-% an speziell ausgewählten anorganischen, mineralischen *Nebenbestandteilen* zuzusetzen. Als solche Nebenbestandteile dürfen *Hüttensand, Puzzolane, Flugasche, gebrannter Schiefer* und/oder aus dem Werkbetrieb stammende, ungebrannte oder teilweise gebrannte Grundstoffe der Klinkerproduktion, z. B. *Rohmehl*, verwendet werden. Durch ihren Einsatz lassen sich einige physikalische Eigenschaften des Zements verbessern. Dazu zählen insbesondere die Vergleichmäßigung der rheologischen Eigenschaften von Zementleim aus Zementen, die zur Einhaltung einer gleich bleibenden 28-Tage-Druckfestigkeit unterschiedlich fein gemahlen werden

müssen sowie eine Verbesserung des Wasserrückhaltevermögens von Zement im Beton.

5.1 Mahlfeinheit und Korngrößenverteilung

Die wichtigsten Eigenschaften des Zements – Wasseranspruch, Erstarren und die Festigkeitsentwicklung – werden bei gegebener chemischer und mineralogischer Zusammensetzung der Hauptbestandteile und optimaler Abstimmung des eingesetzten Sulfatträgers maßgebend von der *Mahlfeinheit* und der *Korngrößenverteilung* der Hauptbestandteile des Zements beeinflusst. Die Mahlfeinheit kann gemäß DIN EN 196-6 durch die massebezogene *Oberfläche nach Blaine* anhand von Luftdurchlässigkeitsmessungen in cm^2/g beschrieben werden. Die Messung ist einfach und schnell durchzuführen und wird deshalb vor allem zur Überwachung des Mahlbetriebs eingesetzt.

Zemente mit einer Mahlfeinheit unter $2\,800\text{ cm}^2/\text{g}$ gelten als grob, solche mit mehr als $4\,000\text{ cm}^2/\text{g}$ als fein. Als mittlere Mahlfeinheit kann ein Bereich von etwa $2\,800$ bis $4\,000\text{ cm}^2/\text{g}$ angesehen werden. Sehr feine Zemente haben eine Mahlfeinheit zwischen $5\,000$ und $7\,000\text{ cm}^2/\text{g}$.

Die massebezogene Oberfläche ist aber kein eindeutiges Feinheitsmerkmal. So können Mahlgüter auch bei gleicher massebezogener Oberfläche eine deutlich unterschiedliche Kornverteilung haben. Über die Kornverteilung lassen sich die Produkteigenschaften gezielt beeinflussen.

Im Feinheitsbereich über $125\ \mu\text{m}$ wird die Partikelgrößenverteilung pulverförmiger Stoffe meist durch *Siebanalyse* ermittelt. Für die Analyse des Feinbereichs unterhalb $125\ \mu\text{m}$ wird derzeit fast ausschließlich das automatisch arbeitende *Laser-Granulometer* verwendet. Für die Beschreibung von Partikel-

größenverteilungen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Massenverteilung in den einzelnen Korngrößenklassen als *Massenverteilungssumme* in M.-% in Abhängigkeit von der Korngröße in μm darzustellen. In einem ausgewählten *Körnungsnetz* nach DIN 66145 (RRSB-Körnungsnetz) ergibt die Massensummenverteilung von Zementen einen nahezu linearen Verlauf. Diese Gerade kann durch zwei Parameter, den *Lageparameter* x' und das *Steigungsmaß* n , eindeutig gekennzeichnet werden.

Der Lageparameter x' bezeichnet z. B. die Korngröße bei einer Massenverteilungssumme von 63,2 M.-%, die ein Maß für den *Feinkornanteil* ist. Der Lageparameter von Zementen liegt meist zwischen etwa 10 und 40 μm und ist umso kleiner, je feiner der Zement ausgemahlen wurde. Das Steigungsmaß n ist der Anstieg der *Verteilungsausgleichsgeraden* im Körnungsnetz und damit ein Maß für die Breite der Verteilung. Es liegt meist zwischen etwa 0,8 und 1,1 und ist umso größer, je enger die *Verteilung* ist. **Tafel I.5.1-1** enthält die Mittelwerte von Mes-

Tafel I.5.1-1: Parameter der Korngrößenverteilungen und massebezogene Oberfläche von Portlandzementen

Zementfestigkeitsklasse			CEM I 32,5	CEM I 42,5	CEM I 52,5	
Lageparameter der Kornverteilung im RRSB-Netz	H	x'	μm	31,3	21,0	13,0
	M			24,8	16,0	10,8
	N			19,6	11,3	8,6
Steigungsmaß der Kornverteilung im RRSB-Netz	H	n	–	0,99	1,11	1,14
	M			0,90	0,99	1,02
	N			0,80	0,84	0,92
massebezogene Oberfläche nach Blaine	H	0_m	cm^2/g	3850	4730	6400
	M			3040	3920	5290
	N			2540	3200	4570

Stand: 1985 (H = Höchstwert, M = Mittelwert, N = Niedrigstwert)

sungen der Mahlfineinheit und Korngrößenverteilung an einer größeren Zahl der in der Bundesrepublik Deutschland hergestellten Portlandzemente.

Danach haben zum Beispiel Portlandzemente der Festigkeitsklasse 32,5 im Mittel eine massebezogene Oberfläche von $\sim 3\,000\text{ cm}^2/\text{g}$ und einen Lageparameter x' von $\sim 25\text{ }\mu\text{m}$, d. h. etwa $2/3$ der Zementpartikel sind kleiner als $25\text{ }\mu\text{m}$. Das mittlere Steigungsmaß n beträgt 0,90. Die Korngrößenverteilung ist also verhältnismäßig breit. Die Parameter der Korngrößenverteilungen wurden aufgrund der Ergebnisse von Messungen mit dem Laser-Granulometer errechnet. Im **Bild I.5.1-1** sind die Schwankungsbereiche der Korngrößenverteilungen am Beispiel verschiedener Portlandzemente dargestellt.

Bei gegebener Zusammensetzung des Klinkers und Optimierung des Sulfatträgergemisches werden die Verarbeitbarkeit und die Festigkeitsentwicklung des Zements maßgeblich von der Partikelgrößenverteilung beeinflusst [Kuh2, Spr3]. Aus der betrieblichen Praxis ist bekannt, dass die Normdruckfestigkeit von Portlandzement unter bestimmten Voraussetzungen mit zunehmender massebezogener Oberfläche ansteigt. Darüber hinaus weisen Zemente mit gleicher massebezogener Oberfläche und engerer Partikelgrößenverteilung eine größere Normdruckfestigkeit auf als Zemente mit breiter Partikelgrößenverteilung. Schließlich ändert sich die 28-Tage-Normfestigkeit nicht, wenn der Lageparameter x' konstant bleibt.

Bei Zementen mit *mehreren Hauptbestandteilen*, z. B. Hüttenzementen und Portlandkalksteinzementen, können sich neben den Mahlfineinheiten und Partikelgrößenverteilungen insbesondere die Anteile und Reaktionsfähigkeiten aller Zementkomponenten in starkem Maß auf die Normdruckfestigkeit auswirken [EII3, MüI1].

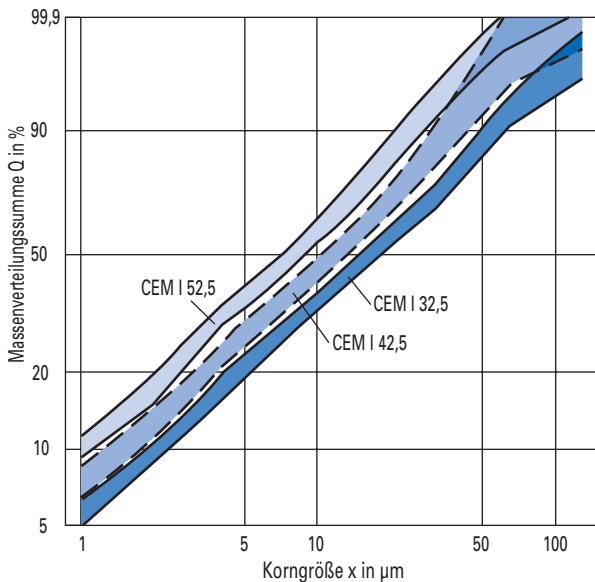


Bild I.5.1-1: Schwankungsbreite der Korngrößenverteilungen verschiedener Zementsorten

5.2 Ansteifen und Erstarren

Durch Mischen von Zement und Wasser entsteht der *Zementleim*, der im Beton die einzelnen Körner der Gesteinskörnung umhüllt und durch sein *Erhärten* fest miteinander verbindet. Dabei geht der nach der Wasserzugabe flüssige Zementleim in den festen *Zementstein* über. Diese Zustandsänderung von flüssig nach fest ist erwünscht und eine kennzeichnende Eigenschaft des Zements. Sie geschieht nicht schlagartig, vielmehr wird der

zunächst dünnflüssige Leim nach einer gewissen Zeit dickflüssiger und steifer, erstarrt dann und wird schließlich fest. *Ansteifen*, Erstarren und Erhärten des Zementleims und Betons treten in dieser Reihenfolge bei jeder Betonherstellung in einem technologisch beeinflussbaren zeitlichen Ablauf auf.

Der zeitliche Ablauf des Ansteifens, Erstarrens und Erhärtens lässt sich beschreiben, indem die rheologischen Veränderungen des Zementleims oder Betons – seine „*Viskosität*“ – mit der Zeit registriert oder über der Zeit aufgetragen werden. Da die Ausgangsviskosität das Ergebnis stark beeinflussen kann, wird für vergleichende Untersuchungen zweckmäßig eine bestimmte, definierte Ausgangsviskosität V_O eingestellt.

Bild I.5.2-1 gibt schematisch die Definition von Ansteifen, Erstarren und Erhärten von Zement wieder, wie sie der Prüfung des Erstarrens nach DIN EN 196-3 zugrunde liegt. Zunächst wird dabei aus Zement und Wasser ein steifer Zementleim mit einer definierten Ausgangsviskosität V_O („*Normsteife*“) hergestellt. Es wird also kein festgelegter Wasserzementwert bei dieser Prüfung verwendet, vielmehr muss die für die Normsteife erforderliche Wassermenge durch Vorversuche ermittelt werden. Er liegt im Regelfall zwischen 23 und 34 M.-%. Dabei haben sehr feine Zemente meistens einen höheren *Wasseranspruch* als Zemente mit grober und mittlerer Mahlfeinheit. Geprüft wird sowohl die Normsteife V_O als auch die als Erstarrensbeginn festgelegte Viskosität V_A und die als Erstarrungsende festgelegte Viskosität V_E mit dem Nadelgerät nach L. J. Vicat.

Die Zeit von der Wasserzugabe bis zum Erreichen der Viskosität V_A wird als *Erstarrungsbeginn* und die Zeit von der Wasserzugabe bis zum Erreichen der Viskosität V_E als *Erstarrungsende* bezeichnet. Die Viskositätsänderung von V_O bis V_A , die zeitlich vor dem Erstarrungsbeginn liegt, wird als Ansteifen und die

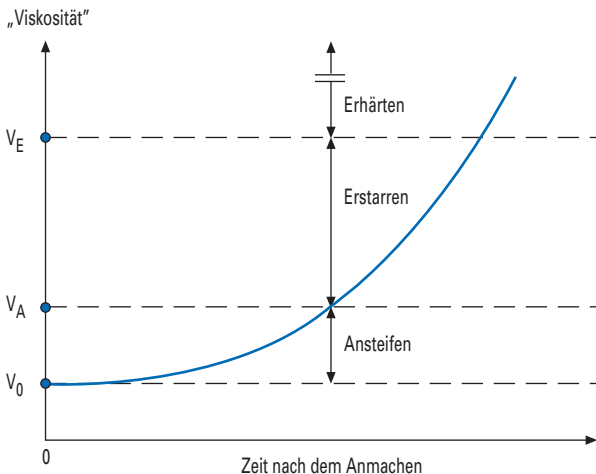


Bild I.5.2-1: Definition von Ansteifen, Erstarren und Erhärten von Zement bei einer Prüfung der Erstarrungszeiten

nach dem Erstarrungsende über V_E hinausgehende Viskositätsänderung als Erhärten bezeichnet.

Die bei der Prüfung nach DIN EN 196-3 ermittelten Werte sind nur ein Vergleichsmaßstab und können nicht ohne weiteres auf die Praxis übertragen werden, weil das Erstarren des Betons von zahlreichen weiteren Einflüssen bestimmt wird, wie z. B. vom *Wassermenge-Wert* und der Frischbetontemperatur.

Nach DIN EN 197-1 darf der Erstarrungsbeginn je nach Festigkeitsklasse zwischen 45 und 75 Minuten eintreten, was im Allgemeinen eine für die Praxis ausreichende *Verarbeitungszeit*

bedeutet. Für Betonwaren ist im Hinblick auf eine frühe Entformung des jungen Betons i. d. R. ein Erstarrungsbeginn nahe am geforderten Mindestwert erwünscht. Umgekehrt wird für Transportbeton häufig ein später einsetzender Erstarrungsbeginn gewünscht, um bei sehr langen Anfahrtswegen die Verarbeitbarkeit des Betons zu erhalten.

Zwischen dem Erstarrungsbeginn und der Geschwindigkeit des sich daran anschließenden Erhärtens besteht zwar kein direkter Zusammenhang, jedoch kann im Allgemeinen unterstellt werden, dass sehr schnell erhärtende Zemente einen deutlich früheren Erstarrungsbeginn (unter zwei Stunden) aufweisen als langsam erhärtende Zemente (zwischen zwei und vier Stunden).

Zement, der unterhalb der für die entsprechende Festigkeitsklasse festgelegten Verarbeitungszeit erstarrt, ist nicht normgerecht, obwohl sich dies auf alle anderen Eigenschaften nicht nachteilig auswirkt, wenn der Beton trotzdem ausreichend verarbeitet und vollständig verdichtet werden kann. Dagegen entwickelt Zement, der schon nach wenigen Minuten unter Wärmeentwicklung erstarrt (früher bei der manuellen Verarbeitung mit einem Löffel als „*Löffelbinder*“ bezeichnet), häufig nur unzureichende Eigenschaften. Demgegenüber ist das kurz nach Wasserzugabe beobachtete „*falsche Erstarren*“, das ohne Wärmeentwicklung verläuft und auf spontaner Bildung von Gips (*sekundärer Gips*) beruht, häufig durch kurzes Nachmischen zu überwinden, ohne dass Nachteile damit verbunden sind (s. Abschnitt I.4.1.2).

Auch mit Zementen, die bei der Herstellung hinsichtlich des Sulfats optimal eingestellt worden sind, kann bei der Betonherstellung ein frühzeitiges Ansteifen auftreten. So bewirken höhere *Frischbetontemperaturen* nicht nur allgemein einen

schnelleren Ablauf von chemischen Reaktionen, sondern sie verschieben auch das Optimum des Sulfatzusatzes. Höhere Frischbetontemperaturen bewirken bei allen Zementen eine Zunahme des Ansteifens und eine Abnahme des Erstarrungsbeginns, weshalb in DIN 1045-2 für diesen Fall gesonderte Maßnahmen gefordert werden.

Betonzusätze, die sich auf die chemisch-mineralogischen Reaktionen des Zements in den ersten Stunden nach dem Anmachen stärker auswirken, können das Ansteifen und Erstarren des Betons gezielt beeinflussen (s. Abschnitt II.2). *Verunreinigungen*, auch in kleinen, unwesentlich erscheinenden Mengen, können das Erstarren deutlich verkürzen oder verlängern. Z. B. können geringe Mengen *Zucker* oder zuckerähnlicher, organischer Stoffe das Erstarren und Erhärten vollständig oder für sehr lange Zeit verhindern.

Auch durch eine nicht sachgerechte *Lagerung* im Silo oder beim Transport kann sich das Erstarren verändern, insbesondere durch Reaktionen mit Wasserdampf sowie *Kohlendioxid* der Luft. Es empfiehlt sich daher, länger gelagerten Zement vor dem Verarbeiten auf sein Erstarren – insbesondere auf eine Verkürzung des Erstarrungsbeginns – zu überprüfen. Hierzu reicht gewöhnlich eine vereinfachte Prüfung, die auch beispielsweise im Transportbetonwerk ohne großen Aufwand durchzuführen ist. Dabei wird eine Zementprobe von Hand mit knapp 30 M.-% Wasser angemacht, sodass ein steifer Brei entsteht, den man anschließend vor Austrocknen geschützt (Gefäß mit Deckel) lagert. Der Zementleim muss nach einer Stunde noch leicht verformbar und nach zwölf Stunden fest sein.

5.3 Wasseranspruch

Der *Wasseranspruch* des Zements zur Herstellung von Zementleim mit festgelegter Konsistenz (z. B. Normsteife) ergibt sich im Wesentlichen aus zwei Anteilen. Der überwiegende Anteil des Zugabewassers dient dazu, die Hohlräume zwischen den Partikeln einer Zementschüttung zu füllen und die Partikel mit einem Wasserfilm zu überziehen, bis sie sich gegeneinander frei verschieben können. Dieser physikalisch bedingte Wasseranspruch liegt in der Größenordnung von 25 bis 30 M.-% und steigt mit zunehmender massebezogener Oberfläche, insbesondere mit enger werdender *Korngrößenverteilung*. Bei konstanter massebezogener Oberfläche bewirkt ein Anstieg des Steigungsmaßes der Korngrößenverteilung des Zements von $n = 0,9$ auf $n = 1,1$ eine Zunahme des physikalischen Wasserbedarfs um etwa 5 bis 6 M.-%. Dieser Anstieg ist auf ein zunehmendes Hohlraumvolumen zwischen den Zementpartikeln zurückzuführen [Res1]. Dieser Effekt kann sich z. B. beim gemeinsamen Mahlen von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen unterschiedlicher Mahlbarkeit (z. B. Zementklinker und Hüttensand) bemerkbar machen. So nimmt beispielsweise in hüttensandhaltigen Zementen der Wasseranspruch insbesondere bei größeren Hüttensandanteilen zu. In diesen Fällen kann durch verfahrenstechnische Maßnahmen, z. B. durch getrenntes Mahlen und Mischen (s. Abschnitt I.3.2.3) oder durch Zumischen kleiner Anteile von sehr feindispersen Stoffen mit geringer Reaktivität und breiter Partikelgrößenverteilung, der Wasseranspruch für die Normkonsistenz vermindert werden. Außerdem wird die Partikelgrößenverteilung des Zements durch das verwendete *Mahlsystem* und die Betriebsweise der Mahlanlage beeinflusst [Mül1].

Ein geringerer Teil des Zugabewassers wird für die Anfangshydratation der Zementbestandteile verbraucht. Auch dieser

Teil des Wasseranspruchs steigt mit zunehmender Mahlfeinheit des Zements leicht an. Eine Steigerung der Oberfläche um $1\,000\text{ cm}^2/\text{g}$ führt bei sulfatoptimierten Zementen zu einer Erhöhung des chemisch bedingten Wasserbedarfs um maximal 1 M.-% [Sch5]. Darüber hinaus werden geringe Wassermengen zur Benetzung der im Frühstadium der Hydratation entstandenen Hydratationsprodukte benötigt.

5.4 Verarbeitbarkeit

Die *Verarbeitbarkeit* des Betons wird überwiegend von der Kornzusammensetzung der Gesteinskörnung sowie von der Menge und der Konsistenz des Zementleims bestimmt. Bei durchschnittlicher Betonzusammensetzung ist der Einfluss eines sulfatoptimierten Zements auf die Verarbeitbarkeit gering; im Wesentlichen macht sich nur eine stark von den durchschnittlichen Verhältnissen abweichende Mahlfeinheit des Zements auf die Verarbeitbarkeit von zementarmen oder zementreichen Betonmischungen etwas stärker bemerkbar. Veränderungen der Mahlfeinheit innerhalb des mittleren Bereichs wirken sich auf die Verarbeitbarkeit von Mörtel und Beton praktisch nicht aus, werden daher in der Praxis im Allgemeinen nicht wahrgenommen [Ren1].

Grobe Zemente haben ein geringeres Wasserrückhaltevermögen und neigen daher zum Absondern von Wasser (*Bluten*). Bei zementarmen Betonmischungen aus Gesteinskörnung mit geringem Feinstsandgehalt liefern sie daher einen „kurzen“ Mörtel oder Beton, der etwas Wasser absondert, sich leichter entmischt und weniger gut verarbeiten lässt. Vorteilhaft wirkt sich insbesondere bei grob gemahlten Zementen eine Zumahlung von bis zu 5 M.-% Rohmehl oder Puzzolan aus, die aufgrund ihrer leichteren Mahlbarkeit sehr fein aufgeteilt werden und daher

die Neigung zum *Wasserabsondern* stark herabsetzen. Dies wirkt sich beispielsweise auf die Verarbeitbarkeit von Pumpbeton oder bei der Herstellung von Sichtbeton günstig aus. Eine ähnliche Wirkung lässt sich auch durch die Verwendung von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen (z. B. CEM II) oder durch die Zugabe fein gemahlener Gesteinsmehle oder anderer *Zusatzstoffe*, wie z. B. Puzzolanen oder Flugaschen, sowie durch Zugabe luftporenbildender oder stabilisierender Zusatzmittel zum Beton erreichen. Solche Zusätze werden nicht verwendet, wenn ein Wasserabsondern gewünscht wird, wie z. B. bei der Herstellung von Schleuderbeton oder von Faserbeton.

Zemente mit einem erhöhten Wasseranspruch liefern bei niedrigen Wasserzementwerten einen zähklebrigen Zementleim. Für die Verarbeitung und Verdichtung von solchen und zugleich zementreichen Mischungen ist daher ein höherer Aufwand erforderlich. In der Praxis wird jedoch häufig ein höherer Wasserzusatz gewählt, der Festigkeitseinbußen zur Folge hat.

5.5 Erhärten und Festigkeit

Der Festigkeitsbeitrag, den ein Zement im Beton liefert, wird durch seine Normdruckfestigkeit beurteilt. Unter sonst gleichen Bedingungen steigt die Betonfestigkeit praktisch linear mit der *Normdruckfestigkeit* des Zements an (s. Abschnitt II.2.1).

Bei der Bestimmung der Zement-Normdruckfestigkeit nach DIN EN 196-1 wird die Festigkeit eines definierten Normmörtels nach 2- bzw. 7- und 28-tägigem Erhärten unter Wasser von 20 ± 1 °C bestimmt. Das Mischungsverhältnis der Massen an Zement und Normsand im *Normmörtel* beträgt 1 : 3, der Wasserzementwert 0,50. Um nicht in jedem Einzelfall vor der Anwendung die Festigkeit prüfen zu müssen, wird genormter

Zement in verschiedenen *Festigkeitsklassen* hergestellt und geliefert. **Tafel I.5.5-1** enthält die Grenzwerte der Festigkeitsklassen nach DIN EN 197-1, bei der sowohl die Anfangsfestigkeit als auch die *28-Tage-Festigkeit* (Normfestigkeit) berücksichtigt werden. Kennzeichnend für die Einteilung der Zemente in Festigkeitsklassen sind gleiche 28-Tage-Zielfestigkeiten innerhalb einer Festigkeitsklasse, die durch eine Mindestfestigkeit und bei den Klassen 32,5 und 42,5 zusätzlich durch einen oberen Grenzwert der Normfestigkeit festgelegt sind.

Neben der 28-Tage-Normfestigkeit hat die *Festigkeitsentwicklung*, insbesondere die *Anfangsfestigkeit*, nach einigen Tagen, baupraktische Bedeutung, z. B. für das Ausschalen, Vorspannen oder Betonieren bei niedriger Temperatur. Aus Vergleichsgründen wurde für die normal und schnell erhärtenden Zemente zur Kennzeichnung der Anfangsfestigkeit ein Prüftermin nach 2 Tagen festgelegt. Für den langsamer erhärtenden Zement der

Tafel I.5.5-1: Zementfestigkeitsklassen nach DIN EN 197-1

Festigkeits- klasse	Druckfestigkeit in N/mm ²			
	Anfangsfestigkeit		Normfestigkeit	
	2 Tage	7 Tage	28 Tage	
32,5 N	–	≥16,0	≥32,5	≤52,5
32,5 R	≥10,0	–		
42,5 N	≥10,0	–	≥42,5	≤62,5
42,5 R	≥20,0	–		
52,5 N	≥20,0	–	≥52,5	–
52,5 R	≥30,0	–		

Klasse 32,5 erwies sich ein Prüftermin nach 7 Tagen als ausagekräftiger.

In der Zementnorm werden für die Anfangsfestigkeit nur Mindestwerte gefordert. Aus rohstoffbedingten Gründen ist es nicht möglich, einen Zielwert sowohl für die 28-Tage-Normfestigkeit als auch für die Anfangsfestigkeit vorzugeben. Die Zemente der Festigkeitsklassen 32,5 und 42,5, die derzeit mehr als 90 % der Erzeugung ausmachen, weisen bei jeweils gleicher 28-Tage-Festigkeit je nach ihrer Zusammensetzung unterschiedliche Anfangsfestigkeiten auf. Diese Festigkeitsklassen sind daher in Zemente mit normaler *Anfangserhärtung* (Kennzeichen *N*) und solche mit höherer Anfangserhärtung (Kennzeichen *R*) unterteilt worden.

Die Festigkeitsentwicklung des aus Wasser und Zement gebildeten Zementsteins ist auch nach 28 Tagen nicht abgeschlossen. Das gilt insbesondere für Zemente, die grob gemahlen sind oder aufgrund ihrer chemisch-mineralogischen Zusammensetzung langsam erhärten. Die *Endfestigkeit* wird bei normalen Erhärtungstemperaturen um 20 °C erst nach Monaten erreicht, vorausgesetzt, dass der Zementstein im Beton nicht vorher austrocknet. Bezogen auf die 28-Tage-Festigkeit ist bei sehr schnell erhärtenden Zementen mit einem Festigkeitszuwachs von bis zu 10 %, bei normal erhärtenden Zementen von 10 bis 25 % und bei langsam erhärtenden Zementen von 25 bis 40 %, in Einzelfällen sogar bis 50 % zu rechnen. Für die Festigkeitsentwicklung des Zementsteins ist es wichtig, dass der Beton oder Mörtel nicht austrocknet. Die mitunter auf Baustellen anzutreffende Auffassung, dass Beton schnell „austrocknen“ muss, ist für das Bauwerk *schädlich*. Die *Nachbehandlungsempfindlichkeit* von Beton nimmt bei Verwendung von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen oder bei Einsatz von *Betonzusatzstoffen* zu.

5.6 Raumbeständigkeit

Nach der Zementnorm dürfen nur Zemente ausgeliefert werden, die raumbeständig sind; alle Zemente werden hierauf im Rahmen der Eigen- und Fremdüberwachung laufend überprüft. Die *Raumbeständigkeit* kann z. B. durch einen unzulässig hohen Gehalt an *freiem Kalk (Calciumoxid)*, *Magnesia (Magnesiumoxid)* oder an Sulfat beeinträchtigt werden. Durch die Bestimmung des Dehnungsmaßes mit dem *Le Chatelier-Ring* nach DIN EN 196-3 im Rahmen der Eigen- und Fremdüberwachung wird ein zu hoher Gehalt an freiem Kalk erfasst. Der Gehalt an Magnesia im *Zementklinker* ist auf das unschädliche Maß von 5,0 M.-% und der Gehalt an Sulfat als SO_3 je nach *Zusammensetzung* und *Festigkeitsklasse* des Zements auf 3,5 bis 4,5 M.-%, entsprechend den Festlegungen der DIN EN 197-1, begrenzt. Durch chemische Analysen nach DIN EN 196-2 werden diese Grenzgehalte vom Hersteller überprüft. Darüber hinaus müssen Verunreinigungen beim Transport (z. B. Silofahrzeuge, Schiff) und bei der Zwischenlagerung in Silos durch entsprechende Kontrollmaßnahmen überwacht und ausgeschlossen werden.

5.7 Transportvorgänge im Zementstein

Zementstein besitzt aufgrund des Aufbaus der Hydratationsprodukte kein absolut dichtes Gefüge. So ist das Zementgel immer von Gelporen durchsetzt, die etwa 25 bis 30 % des Gelvolumens einnehmen. Oberhalb eines Wasserzementwerts von ca. 0,40 kommen Kapillarporen hinzu, deren Anteil und Größe mit zunehmendem Wasserzementwert stark ansteigen (s. Abschnitt I.4.2.2). In Mörtel und Beton können außerdem Luftporen und Verdichtungs-poren auftreten. **Bild I.5.7-1** gibt einen Überblick von Größen der verschiedenen Porenarten und über mögliche Unter-

suchungsmethoden. Im Porensystem des Zementsteins können in Abhängigkeit von der Porengröße und dem Feuchtegehalt in den Poren (luft- oder wassergefüllt) Transportvorgänge durch *Diffusion*, *kapillares Saugen* oder *laminare Strömung* bzw. durch Kombination dieser Mechanismen erfolgen.

Im **Bild I.5.7-2** sind diese Transportmechanismen schematisch dargestellt und die treibenden Kräfte für den Transport angegeben. Diffusionsvorgänge von Atomen, Molekülen oder in Wasser gelösten Ionen aufgrund von Konzentrationsunterschieden und der Molekularbewegung sind in allen Porenarten möglich. In den sehr kleinen, stets wassergefüllten Gelporen sind die Transportgeschwindigkeiten jedoch äußerst gering.

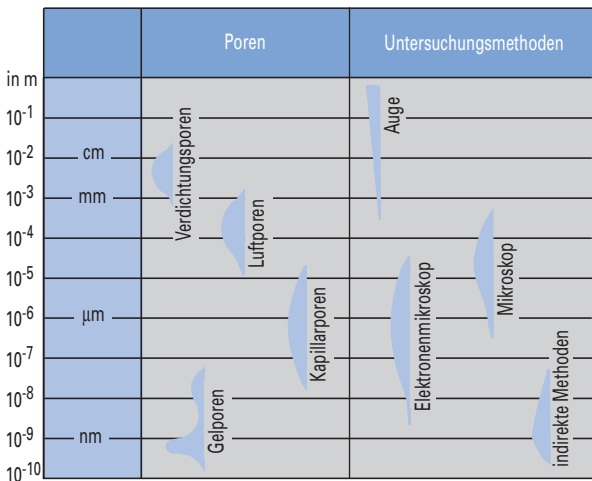


Bild I.5.7-1: Größe der Zementsteinporen und geeignete Untersuchungsmethoden

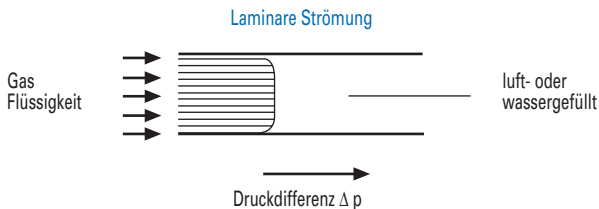
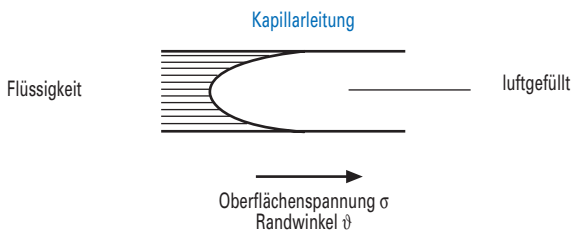
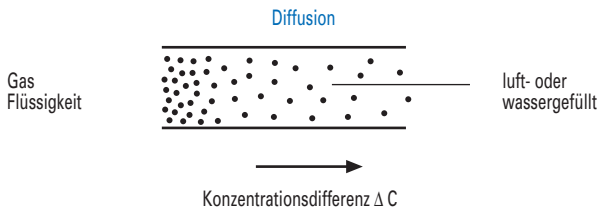


Bild I.5.7-2: Transportmechanismen für Gase und Flüssigkeiten im Zementstein

Da das Zementgel für Gase und Flüssigkeiten praktisch undurchlässig ist, hängt die Dichtheit des Zementsteins weitestgehend vom *Kapillarporengehalt* und von der Kapillarporengröße ab. Dabei ist neben der *Gesamtporosität* und der *Porengrößenverteilung* des Zementsteins die Verbindung der Kapillarporen untereinander von besonderer Bedeutung für die transportierten Stoffmengen. Die durch kapillares Saugen oder durch laminare Strömung unter hohem Druck transportierten Flüssigkeitsmengen sind gering.

Im **Bild I.5.7-3** ist im oberen Teil die *Wasserdurchlässigkeit* von Zementstein in Abhängigkeit vom Kapillarporenanteil aufgetragen [Pow1]. Im unteren Teil ist der Zusammenhang zwischen dem Kapillarporenanteil, dem Wasserzementwert und dem Hydratationsgrad dargestellt [Loc6]. Aus dem Bild geht hervor, dass bis zu einem Kapillarporenanteil von etwa 20 Vol.-% (entsprechend einem w/z-Wert von etwas über 0,50 bei vollständiger Hydratation, bzw. von 0,40 bei einem Hydratationsgrad von 70 % oder von 0,30 bei einem Hydratationsgrad von etwa 50 %) die Wasserdurchlässigkeit des Zementsteins sehr klein, praktisch gleich Null ist. Das bedeutet, dass die vorhandenen Kapillarporen untereinander nicht verbunden sind und dass der Stofftransport durch dichte Zementgelstrukturen unterbrochen wird.

Mit zunehmendem Kapillarporenanteil – etwa ab 25 Vol.-% – sind die Poren mehr und mehr untereinander verbunden, und die Wasserdurchlässigkeit steigt stark an. Zementstein mit einem w/z-Wert von 0,70 hat auch bei vollständiger Hydratation einen so hohen Kapillarporenanteil, dass er wasserdurchlässig bleibt. Eine ähnliche Wasserdurchlässigkeit weist Zementstein mit einem w/z-Wert von 0,50 auf, wenn der Zement nur zu 60 % hydratisiert ist, z. B. aufgrund einer ungenügenden Nachbehandlung. Bei erneutem Wasserkontakt kann dieser Zementstein

jedoch nachhydratisieren, wodurch die Wasserdurchlässigkeit stark abnimmt. Wird dabei eine fast vollständige Hydratation erreicht, so wird dieser Zementstein durch Nachhydratation praktisch wasserundurchlässig [Grä1].

Der Kapillarporenraum des Zementsteins stellt demnach den Eindringweg für z. B. Gase oder Flüssigkeiten in Mörtel und Betone dar. Der Einfluss des Kapillarporenanteils bzw. des Wasserzementwerts sowie des Kapillardurchmessers auf die Transportmechanismen Diffusion, kapillares Saugen und laminare Strömung geht aus folgenden Beispielen hervor.

In **Tafel I.5.7-1** sind Diffusionskoeffizienten für die Gasdiffusion von Sauerstoff in trockenen Kapillarporen von Betonen mit unterschiedlichen Wasserzementwerten sowie für die Diffusion von Chloridionen in mit Wasser gesättigten Kapillarporen aufgeführt [Thi1]. Anschaulicher als die Diffusionskoeffizienten sind die Zeiträume, die die diffundierenden Substanzen benötigen, um z. B. eine Wegstrecke von 1 cm zurückzulegen [Klo1]. Diese für stationäre Diffusionsbedingungen berechneten Zeiten sind ebenfalls in **Tafel I.5.7-1** aufgeführt.

Tafel I.5.7-1: Diffusion von Sauerstoff in lufttrockenem Beton sowie von Chloridionen in wassergesättigtem Beton

Substanz	Wasserzementwert	Diffusionskoeffizient in $10^{-12}\text{m}^2/\text{s}$	Diffusionszeit für einen Weg von 1 cm
Sauerstoff (Gas/Gas)	0,70	~30 000 bis 300 000	~3 Minuten bis 0,5 Stunden
	0,60	~8 000 bis 30 000	~0,5 Stunden bis 2 Stunden
	0,50	~1 500 bis 8 000	~2 Stunden bis 10 Stunden
Chloridionen (fest/flüssig)	0,60 bis 0,40	~15 bis 0,1	~40 Tage bis 15 Jahre

Tafel I.5.7-2: Kapillare Steighöhen für Wasser beim Eindringen in gut benetzbare Materialien unter idealen Bedingungen

Kapillarradius	maximale Steighöhe in m
1 mm	0,015
100 μm	0,15
10 μm	1,5
1 μm	15

Daraus geht hervor, dass die Diffusion von Gasen i. d. R. schnell verläuft, sodass selbst dichte, aber trockene Betone üblicher Konstruktionsdicke innerhalb von Tagen von Sauerstoffgas durchdrungen werden können. Bei Kohlenstoffdioxid (CO_2) gelten jedoch andere Regeln (s. Abschnitt II.7.2). Für das Eindringen von Chlorid in die wassergefüllten Kapillarporen dichter Betone werden hingegen Monate oder mehrere Jahre benötigt.

In Kapillaren mit geringem Durchmesser führen kapillare Wechselwirkungen zu sehr großen Steighöhen. In **Tafel I.5.7-2** sind die für Wasser berechneten, theoretischen maximalen Steighöhen für gut benetzbare Materialien unter idealen Bedingungen in Abhängigkeit vom Kapillarradius aufgelistet. Die in den sehr kleinen Kapillaren transportablen, sehr geringen Stoffmengen besitzen baupraktisch keine Bedeutung. Auch steigt der Strömungswiderstand in engen Kapillaren sehr stark an, sodass die maximalen Steighöhen erst nach sehr langen Zeiten erreicht werden [Klo1]. Für die Aufnahme von Wasser und darin gelösten Stoffen in Zementstein oder Beton mit Kapillarporen im

Tafel I.5.7-3: Durch kapillaren Wassertransport nach einem Tag vom Beton aufgenommene Wassermengen sowie die dazugehörigen Eindringtiefen [Lun1]

Wasserzementwert	aufgenommene Wassermenge in kg/m ²	mittlere Eindringtiefe in cm
0,60	~4,0	~4,5
0,50	~2,5	~2,0
0,40	~1,5	~1,5

Mikrometerbereich ist das kapillare Saugen jedoch der maßgebliche von den in Bild I.5.7-2 gezeigten Transportvorgängen.

In **Tafel I.5.7-3** sind für Betone mit unterschiedlichen Wasserzementwerten die durch kapillares Saugen nach einem Tag aufgenommenen Wassermengen in kg je m² Betonoberfläche sowie die dazugehörigen Eindringtiefen aufgeführt [Lun1].

Diese Beispiele unterstreichen noch einmal, welche Bedeutung der Kapillarporenanteil bzw. der Wasserzementwert für die Dichtheit von Zementstein und Beton, z. B. gegenüber Gasen und Flüssigkeiten, hat. Um Betone mit hoher Dauerhaftigkeit herzustellen, ist deshalb ein niedriger Wasserzementwert des Betons von besonderer Bedeutung. Der Einsatz von Betonzusatzmitteln ermöglicht es heute, Betone mit niedrigen Wasserzementwerten und gut verarbeitungsfähiger Konsistenz herzustellen (s. Abschnitt II.2.4).

5.8 Chemische Widerstandsfähigkeit

Bei einem *chemischen Angriff* auf erhärteten Beton wird zwischen einem *lösenden* und einem *treibenden Angriff* unterschieden. Ein lösender chemischer Angriff wird durch Säuren und bestimmte austauschfähige Salze hervorgerufen. Er löst den Zementstein aus dem Beton heraus. Dieser Vorgang schreitet von außen nach innen fort und ist mit einem Absanden der Betonoberflächen verbunden. Das Treiben wird meist durch Ionen hervorgerufen, die in den erhärteten Beton eindringen, mit bestimmten Hydratphasen des Zementsteins reagieren und dadurch neue Phasen bilden können. Wenn diese *Phasenneubildungen* einen größeren Raum einnehmen als die Ausgangsbestandteile, wird ein *Kristallisationsdruck* im Innern des Betons hervorgerufen, der zu Spannungen führt. Diese Form des chemischen Angriffs ist zunächst nicht äußerlich erkennbar. Der Beton weist unter diesen Voraussetzungen häufig eine höhere Festigkeit auf. Werden die Spannungen so groß, dass die *Zugfestigkeit* des Betons überschritten wird, zerreißt das Gefüge. Es kommt zu *Treiberscheinungen* und *Rissbildung*.

Aggressive Gase, wie *Schwefelwasserstoff* oder *Schwefeldioxid*, können ebenfalls in den Beton eindringen und bei Feuchtigkeit mit Bestandteilen des Zementsteins reagieren. Gasförmiges *Kohlendioxid* reagiert zusammen mit Wasser zunächst mit dem Calciumhydroxid des Zementsteins und bildet *Calcit* (*Calciumcarbonat* CaCO_3).

5.8.1 Lösender Angriff

Beton ist gegenüber einem sehr starken lösenden Angriff, wie z. B. durch starke Säuren, nicht widerstandsfähig. Zweckmäßig zusammengesetzter Beton kann jedoch gegen schwachen und starken Angriff einen hohen *Angriffswiderstand* entwickeln.

Hüttensandreiche Hochofenzemente weisen gegenüber den meisten lösenden Angriffen eine graduell höhere Widerstandsfähigkeit auf als andere Normzemente, jedoch ist der Unterschied der verschiedenen Zementarten im Vergleich zur Bedeutung der Gefügedichtigkeit gering. Dementsprechend können alle Zemente als praktisch gleich widerstandsfähig gegen lösenden Angriff bezeichnet werden [Wis1] (s. Abschnitt II.7.3.1).

5.8.2 Treibender Angriff

Erhärteter Zementstein muss raumbeständig sein, d. h. es dürfen keine Treiberscheinungen auftreten, die das Betongefüge zerstören können. Bei den chemischen Vorgängen im Beton, die dennoch Treiben hervorrufen, wird zwischen *Kalk-*, *Magnesia-*, *Sulfat-* und *Alkalitreiben* unterschieden. Beim Einsatz normgerecht zusammengesetzter Zemente (s. Abschnitt I.5.6) tritt Kalk- und Magnesiatreiben nicht auf. Ein Alkalitreiben ist dann zu erwarten, wenn neben Gesteinskörnung, die alkaliempfindliche Kieselsäure enthält, auch ein erhöhter wirksamer *Alkaligehalt* in der Porenlösung und vor allem Feuchtigkeit vorhanden sind (s. Abschnitt II.7). Eine Schädigung unterbleibt, wenn Zemente mit niedrigem wirksamen Alkaligehalt (*NA-Zemente*, s. Tafel I.2.2-3) eingesetzt werden. Beim Sulfatreiben wird zwischen *Gips-* und *Ettringitreiben* unterschieden. Eine besondere Art des *Sulfatangriffs* ist die Bildung von *Thaumasit*, die über eine Auflösung des Zementsteingefüges zu einer Entfestigung führt. (Im englischen Sprachgebrauch wird diese Art der Schädigung als TSA = Thaumasite Form of Sulphate Attack bezeichnet.)

Gipstreiben

Bei der Hydratation des Klinkeranteils im Zement entstehen aus den Calciumsilicaten Alit und Belit Calciumsilicathydrate und

Calciumhydroxid. Das bei der Zementhydratation gleichzeitig in Lösung gehende Aluminat und der Sulfatträger reagieren normalerweise zu Ettringit, sodass in der Porenlösung die Konzentration an Sulfationen verarmt. Erst wenn *Sulfationen* z. B. aus der Gesteinskörnung oder von außen in den erhärteten Beton gelangen, kommt es zur Reaktion zwischen Calciumhydroxid und Sulfat unter Bildung von Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, der durch den *Kristallwachstumsdruck* Treibschäden verursachen kann. Die Höhe der Schädigung hängt dabei von der Menge des zugeführten Sulfats sowie des vorhandenen Calciumhydroxids im Zementstein ab.

Ettringittreiben

Bei der Hydratation des Aluminats C_3A entsteht in Gegenwart von Calciumsulfat spontan Ettringit (*primärer Ettringit*) $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaSO}_4 \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$, der sich mit steigender Hydratationsdauer aufgrund eines Überangebots an Aluminathydrat in *Monosulfat* umwandelt [Kal1, Ait1]. Das ist dann der Fall, wenn die Sulfatkonzentration von 8,6 mg SO_3/l in der Porenlösung unterschritten wird [D'An1]. In älteren Betonen wird jedoch häufig kein Monosulfat, sondern wiederum Ettringit nachgewiesen [Lud2, Gho1, Mor1, Pun1, Hei1, Yan1, Joh1]. Diese Rückbildung aus Monosulfat in Ettringit wird damit erklärt, dass Ettringit gegenüber Monosulfat bei Raumtemperatur die stabilere Phase ist [D'An1, Jon1, Mce1].

Bei der *Wärmebehandlung* von Beton wird nach dem derzeitigen Erkenntnisstand bei nicht ausreichender Vorlagerung der größte Teil des in Lösung gegangenen Sulfats des Zements nicht chemisch in Ettringit, sondern adsorptiv an Calciumsilicate gebunden. Dieses physikalisch gebundene Sulfat ist jederzeit mobilisierbar und kann unter geeigneten Bedingungen

und zu einem späteren Zeitpunkt Ettringit bilden [Odl2, Syl1]. Deshalb sollte die Temperatur bei der Wärmebehandlung des Betons 60 °C nicht überschreiten [Law1, Ri17] und eine ausreichende *Vorlagerung* eingehalten werden, um die primäre Ettringitbildung nicht zu behindern [Kel1]. Tritt eine Betonzerstörung durch Neubildung von Ettringit im Zementstein auf, wird von einer Schädigung durch *sekundäre Ettringitbildung* gesprochen (SEB, im englischen Sprachgebrauch DEF = Delayed Ettringite Formation). Die Ursache für die schädigende verzögerte Ettringitbildung ist bisher noch nicht vollständig geklärt. Sie wird offensichtlich von der Zusammensetzung des Zements, von den Konzentrationsverhältnissen und dem pH-Wert in der *Porenlösung* des Betons beeinflusst [Her1, Cha1]. Zemente mit geringeren C₃A- und Sulfatgehalten vermindern dabei das Risiko einer schädigenden sekundären Ettringitbildung. Nach [Met1] wird Ettringit, der in Poren und Gefügestörungen in größeren Kristallen (10 bis 100 µm) vorhanden ist, als festigkeitssteigernd und nicht treibend angesehen. Dieser Typ entsteht bei niedrigen Hydroxidionenkonzentrationen (OH⁻) im Beton. Bei sehr hohen OH-Ionenkonzentrationen, wie sie während der Hydratation von Portlandzement vorliegen, werden zunehmend kleine, 1 bis 2 µm lange stäbchenförmige Kristalle gebildet, die bei pH-Werten über 13,5 durch *Wasseradsorption* Treiberscheinungen verursachen können [Met2].

Schädigung durch Thaumasit

Thaumasit ist ein Calciumsilicatcarbonatsulfathydrat $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ und wie Ettringit seit langem als Mineral in der Natur bekannt. In zementgebundenen Baustoffen ist es erst in den 60er-Jahren entdeckt worden. Für seine Bildung müssen Kieselsäure, Carbonat, Sulfat und Wasser sowie Calcium vorhanden sein.

Calcium liegt im erhärteten Zementstein als Calciumhydroxid und in der Porenlösung als Calciumion vor. Sulfat ist über den Erstarrungsregler Bestandteil des Zements und im Zementstein normalerweise an Aluminat fest gebunden. Maßgebend ist deshalb die Sulfatzufuhr von außen durch Einwirkung sulfathaltiger Wässer und Böden auf den Zementstein. Kieselsäure ist in den hydratisierten und nicht hydratisierten Calciumsilicatverbindungen im Zementstein gebunden. Carbonat kann z. B. aus der Gesteinskörnung stammen oder durch *Carbonatisierung* des Zementsteins gebildet werden. Zwischen Ettringit und Thaumasit gibt es eine lückenlose *Mischkristallreihe* [Kol1].

Umfangreiche Untersuchungen des Forschungsinstituts der Zementindustrie haben gezeigt, dass durch Carbonatisierung unter bestimmten Bedingungen Calciumaluminatsulfat- und Calciumsilicathydrate zerstört werden können. Hierdurch geht einerseits Sulfat in Lösung, und es entsteht andererseits reaktionsfähige Kieselsäure. Diese Produkte der Carbonatisierung können jedoch nur bei Temperaturen $< 10^{\circ}\text{C}$ bei gleichzeitiger Anwesenheit von CO_2 , Calcium und Wasser zu Thaumasit reagieren und eine Betonschädigung durch Verlust der *Gefügesteifigkeit* verursachen [Syl1].

In England wurden in letzter Zeit Schäden an Fundamentbetonen bekannt, die Kalkstein mit hohen Feinstanteilen als Gesteinskörnung enthielten. Die Schädigung machte sich nicht in Form von Rissen bemerkbar, vielmehr löste sich das Zementsteingefüge von der Oberfläche her fortlaufend bereits nach wenigen Jahren auf. Als schädigende Ursache wurde die Bildung von Thaumasit in Folge eines Angriffs schwefelsäurehaltiger Wässer von außen nachgewiesen [Rep1]. Derartige Schädigungen wurden in Deutschland bisher nicht beobachtet.

5.8.3 Carbonatisierung

Bei der Zugabe von Wasser zum Zement nimmt die entstehende Lösung sehr schnell einen *pH-Wert* von über 12,5 an, weil *Alkalien* und *Calciumhydroxid* $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Lösung gehen. Das Calciumhydroxid entsteht überwiegend bei der Hydratation des Tricalciumsilicats. Die *Löslichkeit* von Calciumhydroxid ist abhängig von der Temperatur und von den in der Lösung vorhandenen Bestandteilen. Bei 20 °C lösen sich 0,165 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in 100 ml Wasser. Mit steigender Temperatur und mit zunehmender Alkalikonzentration nimmt die Löslichkeit ab. Wird bei fortschreitender Zementhydratation die Sättigungsgrenze (Löslichkeitsprodukt) überschritten, fällt Calciumhydroxid als Feststoff aus, das im Zementstein in Form von Calciumhydroxidkristallen (Portlandit) eingebettet ist.

Der *Korrosionsschutz* des Bewehrungsstahls wird vom pH-Wert des ihn umgebenden Mediums bestimmt. Bei einem pH-Wert über 10 bildet sich auf der Stahloberfläche eine *Passivschicht* aus, die den Stahl auch bei Feuchtigkeit und in Gegenwart von Sauerstoff vor Korrosion schützt. *Chloridionen* können auch bei hohen pH-Werten die Passivschicht an der Stahloberfläche durchbrechen und lokale Korrosion (Lochfraß) hervorrufen. Sinkt der pH-Wert infolge *Carbonatisierung* unter 9, wird die Passivschicht angegriffen, und der Stahl beginnt bei Feuchtigkeits- und Sauerstoffzufuhr auf der gesamten Fläche zu rosten.

Es kommt zur Carbonatisierung, wenn der Zementstein langsam austrocknet und dabei CO_2 , das in der Luft mit einem Volumenanteil von etwa 0,03 % vorhanden ist, in die feinen Kapillarporen eindringen kann. Es löst sich in den dünnen Wasserfilmen, die die Poren auskleiden. Dabei kann der pH-Wert in der Porenlösung auf etwas unter 9 fallen. Bei höheren CO_2 -Gehalten, z. B. in Schornsteinen, kann der pH-Wert unter den Neutralwert von 7 auch in den sauren Bereich absinken. Die gebildete *Koh-*

lensäure reagiert dann mit dem Calciumhydroxid unter Bildung von Calciumcarbonat. Hauptsächlich wird dabei Calcit als Calciumcarbonatmodifikation gebildet, gelegentlich treten auch *Vaterit* und *Aragonit* auf, die insbesondere in Verbindung mit hüttensandreichen Zementen festgestellt wurden. Vaterit und Aragonit sind instabil und wandeln sich mit der Zeit in Calcit um. Außerdem sind sie gegenüber Chloridlösung weniger beständig als Calcit und können sich unter Tausalzbeanspruchung auflösen und somit die *Kapillarporosität* erhöhen. Da der Calcit etwa 10 % mehr Raum beansprucht als das Calciumhydroxid, aus dem er entstanden ist, wird die Festigkeit des Zementsteins durch die Carbonatisierung nicht vermindert, sondern erhöht.

Die Carbonatisierung im Zementstein schreitet von außen nach innen fort. Die *Carbonatisierungstiefe* kann am einfachsten und mit hinreichender Genauigkeit mit dem *Phenolphthalein-Indikator* bestimmt werden. Dazu wird eine frische Bruchfläche des Zementsteins mit einer 1%igen alkoholischen Phenolphthaleinlösung besprüht. Dabei bleibt der Bereich unterhalb eines pH-Werts von 9 farblos. Bei höheren pH-Werten wird der Zementstein rot angefärbt. Die carbonatisierte Schicht lässt sich noch genauer mikroskopisch im *Dünnschliff* anhand der hohen *Doppelbrechung* des Calcits bestimmen. Im Laufe der Zeit wird nicht nur das bei der Hydratation der Calciumsilicate abgespaltene Calciumhydroxid carbonatisiert, sondern auch die übrigen Hydratphasen. *Calciumsilicathydrate* wandeln sich im Carbonatisierungsbereich in Calciumcarbonat und *Kieselgel* um. Aus *Ettringit* entstehen Calciumcarbonat, *Aluminiumhydroxid* und *Gips* sowie aus *Monosulfat* und Tetracalciumaluminathydrat *Monocarbonat*. Als Folge des Carbonatisierens schwindet der Zementstein. Dieser Vorgang wird als *Carbonatisierungsschwinden* bezeichnet. Die Menge des gebildeten Calciumcarbonats

und die Carbonatisierungstiefe werden insbesondere durch die Porosität und Durchlässigkeit des Zementsteins bestimmt. Ein ausreichend hoch bemessener Mindestzementgehalt, ein ausreichend geringer w/z-Wert, ein genügend hoher Alkalipuffer sowie eine sorgfältige Nachbehandlung verringern die Carbonatisierungsgeschwindigkeit auf ein technisch tolerierbares Maß [VDZ1, Wall]. Bei Bauwerksuntersuchungen wurde beobachtet, dass bei den in Deutschland vorherrschenden Feuchtebedingungen kein signifikanter Unterschied in der Carbonatisierungstiefe von Betonen mit Portlandzementen oder Hochofenzementen vorliegt [Nei1].

Die Aufnahme von Kohlensäure ist stark vom *Feuchtigkeitszustand* des Zementsteins abhängig. Zementstein, dessen Poren mit Wasser gefüllt sind, carbonatisiert nicht oder nur sehr langsam, weil das Wasser die Diffusion von Kohlendioxid in den Zementstein verhindert. Beim Austrocknen des Zementsteins vermindert sich der Wassergehalt im Porensystem. Relative Luftfeuchtigkeiten der Umgebung zwischen 50 und 70 % fördern die Carbonatisierung am stärksten und verhindern diese unter 30 % vollständig. In Mitteleuropa treten derart trockene Umweltbedingungen nicht oder nur sehr kurzzeitig auf.

Bauteile, die im Freien dem Niederschlag ausgesetzt sind, carbonatisieren wesentlich langsamer als gleiche Bauteile, die vor Niederschlag geschützt sind. Um carbonatisieren zu können, muss erst das bei Niederschlag aufgenommene Wasser verdunsten. In Bereichen mit konstanter Temperatur und mittlerer Luftfeuchtigkeit ist der Carbonatisierungsfortschritt in erster Näherung proportional der Quadratwurzel aus der Zeit, d. h. die Carbonatisierungsgeschwindigkeit wird mit zunehmender Zeitdauer geringer (s. Abschnitt II.7).

5.8.4 Sulfatwiderstand

Für den *Sulfatwiderstand* von Zementstein im Beton sind die chemische Sulfatempfindlichkeit der hydratisierten und noch nicht hydratisierten Bestandteile des Zements sowie die Fähigkeit des Zementsteins, die Diffusion der Sulfationen zu behindern, verantwortlich. Sulfathaltige Wässer, Böden und Gase greifen üblich zusammengesetzten Beton mehr oder weniger stark an. Übersteigt die Sulfatkonzentration eine bestimmte Schwelle, so ist ein Beton mit hohem Sulfatwiderstand erforderlich. Solche Betone müssen eine hohe *Dichtigkeit* und *Festigkeit* aufweisen. Wenn die Sulfatkonzentration der angreifenden Lösung $600 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{l}$ übersteigt, müssen Zemente mit hohem Sulfatwiderstand, d. h. mit *HS-Eigenschaft* (s. Abschnitt I.2, Tafel I.2.2-3) eingesetzt werden. Bis zu einer Sulfatkonzentration von $1500 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{l}$ im angreifenden Wasser können ersatzweise auch Gemische aus Normzementen und 20 bis 40 M.-% Steinkohleflugasche nach DIN EN 450 verwendet werden. Bei Portlandschieferzement und Hochofenzement (CEM III/A) genügen 10 M.-% Steinkohleflugasche (s. Abschnitt II.7) [DAf1].

Durch den Einsatz von HS-Portlandzementen wird das Reaktionspotential an neu gebildeten dehnungsfördernden Phasen aufgrund des geringen C_3A - und Al_2O_3 -Gehalts eingeschränkt. Mit diesen Zementen bildet sich nur in geringem Umfang Ettringit, der zudem aufgrund eines höheren Eisengehalts im Ettringitgitter und einer damit verbundenen anderen Morphologie eine geringere Treibwirkung hervorruft. Der hohe Sulfatwiderstand der hüttensandhaltigen Zemente beruht in erster Linie auf der Verminderung der Sulfatdiffusion durch die besondere Gefügedichtigkeit des Zementsteins, darüber hinaus auf dem Verdünnungseffekt des C_3A -Gehalts im Zementklinkeranteil durch Hüttensand und dem geringeren Anteil des bei der Hydratation des

Zements gebildeten $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Puzzolanisch reaktionsfähiges Al_2O_3 kann das chemische Reaktionspotential von Zementstein gegenüber Sulfat steigern.

Um Zemente unabhängig von ihrer Zusammensetzung nach ihrer chemischen Sulfatwiderstandsfähigkeit einzuordnen, werden Prüfverfahren, die als *Schnellprüfverfahren* ausgelegt sind, eingesetzt. Dabei werden z. B. in ihrer Konzentration stark überhöhte Salzlösungen verwendet, die nicht den natürlichen Gegebenheiten entsprechen. Außerdem wird bewusst eine Schwächung des Zementstein- und Betongefüges z. B. durch eine erhöhte Gefügeporosität oder durch Wahl von Prüfkörpern mit höheren Oberflächen/Volumen-Verhältnissen herbeigeführt [Koc1, Wit1, Loc6]. Aus zahlreichen Vergleichungsuntersuchungen ging bisher hervor, dass sowohl die Reproduzierbarkeit wie auch die Vergleichbarkeit der Prüfergebnisse unbefriedigend sind und daher noch Forschungsbedarf für eine Normung eines dieser Prüfverfahren besteht.

Sulfate dringen von außen als wasserlösliche Sulfate, wie z. B. *Natriumsulfat* Na_2SO_4 , *Magnesiumsulfat* MgSO_4 oder *Calciumsulfat* CaSO_4 , in den Beton ein und reagieren chemisch unter *Volumenvergrößerung* mit den Bestandteilen des Zementsteins. Einige der möglichen Reaktionen sind in **Tafel I.5.8-1** zusammengestellt. Als Reaktionspartner von Calciumsulfat kommen nur Aluminathydrate (z. B. C_4AH_{19}) oder Monosulfat ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) in Frage. Dabei entsteht Ettringit. Für eine Reaktion mit Na_2SO_4 stehen im Zementstein Calciumhydroxid, Aluminathydrat und Monosulfathydrat zur Verfügung, die zu Gips, Monosulfat und Ettringit reagieren können. Magnesiumhaltige Lösungen verhalten sich sehr ähnlich. Magnesiumsulfat kann darüber hinaus auch mit dem Calciumanteil aus den Silicathydraten unter Bildung von Gips reagieren. Dadurch wird eine Gefügeschwächung beschleunigt, die mit Festigkeitsein-

Tafel I.5.8-1: Reaktionen von angreifenden Sulfaten mit Bestandteilen des Zements und die dabei vorwiegend entstehenden Reaktionsprodukte

angreifendes Medium	Reaktionspartner im Zementstein	Reaktionsprodukt
CaSO ₄	4 CaO · Al ₂ O ₃ · 19 H ₂ O 3 CaO · Al ₂ O ₃ · CaSO ₄ · 12 H ₂ O	3 CaO · Al ₂ O ₃ · CaSO ₄ · 12 H ₂ O 3 CaO · Al ₂ O ₃ · 3 CaSO ₄ · 32 H ₂ O
Na ₂ SO ₄	Ca(OH) ₂ 4 CaO · Al ₂ O ₃ · 19 H ₂ O 3 CaO · Al ₂ O ₃ · CaSO ₄ · 12 H ₂ O	CaSO ₄ · 2 H ₂ O 3 CaO · Al ₂ O ₃ · CaSO ₄ · 12 H ₂ O 3 CaO · Al ₂ O ₃ · 3 CaSO ₄ · 32 H ₂ O
MgSO ₄	Ca(OH) ₂ 3 CaO · 2 SiO ₂ · n H ₂ O 4 CaO · Al ₂ O ₃ · 19 H ₂ O 3 CaO · Al ₂ O ₃ · CaSO ₄ · 12 H ₂ O	CaSO ₄ · 2 H ₂ O Mg(OH) ₂ 3 CaO · Al ₂ O ₃ · CaSO ₄ · 12 H ₂ O 3 CaO · Al ₂ O ₃ · 3 CaSO ₄ · 32 H ₂ O

bußen, Treiberscheinungen und verstärkter Sulfatdiffusion verbunden ist. Durch Bildung von *Magnesiumhydroxid* Mg(OH)₂ auf der Betonoberfläche kann die Sulfatdiffusion behindert werden. Normalerweise liegen alle drei Salze in gelöster Form im angreifenden Wasser vor, sodass die chemischen Reaktionen außerordentlich komplex verlaufen [Wis1].

5.9 Umweltverträglichkeit

Jeder Zement enthält geringe Mengen an Spurenelementen, die im Wesentlichen durch die natürlichen Einsatzstoffe, wie z. B. Kalkstein und Ton, eingetragen werden. Dabei wird die Spannweite der *Spurenelementgehalte* in den Einsatzstoffen durch die geochemische Verteilung in den Lagerstätten bestimmt. Werden natürliche Einsatzstoffe im heute üblichen Rahmen, der sich aus den Anforderungen an die Produktqualität und an die technische Eignung ergibt, teilweise durch sekundäre Roh- oder Brennstoffe ersetzt, können sowohl geringfügige Erhöhungen als auch Verminderungen der Spurenelementgehalte auftreten. Diese Ver-

änderungen werden in den meisten Fällen durch die natürlichen Konzentrationsschwankungen in den primären Einsatzstoffen überlagert.

In **Tafel I.5.9-1** sind die Spannweiten der Gehalte einiger Spurenelemente in deutschen Normzementen zusammengestellt. Diese Spannweiten entsprechen weitgehend dem Konzentrationsbereich von Spurenelementen in natürlichen Böden. Die Spurenelemente liegen in den Zementen im Allgemeinen als schwer lösliche Verbindungen vor. Eine Ausnahme bildet das Element Chrom. Die geringen Mengen, die in erster Linie aus der Tonkomponente des Rohmaterials herrühren, werden beim Klinkerbrennprozess oxidiert und als Chromat Cr(VI) im Klinker gebunden.

Für die Verarbeitung von Mörteln und Betonen ist entscheidend, dass die meisten Schwermetalle, wie Blei, Cadmium, Zink usw., im Zementleim praktisch nicht in löslicher Form auftreten.

Tafel I.5.9-1: Spannweiten der Schwermetallgehalte in deutschen Normzementen; Angaben in g/t, glühverlustfrei

Element	Spannweite
Blei	2 bis 200
Cadmium	<0,1 bis 8
Chrom	12 bis 105
Kobalt	1 bis 30
Nickel	5,5 bis 80
Quecksilber	<0,02 bis 0,35
Thallium	<0,5 bis 2
Zink	20 bis 450

Alkali- und Chromverbindungen können demgegenüber im Zementleim anfänglich zu einem höheren Anteil gelöst vorliegen. So heben die Alkalien den pH-Wert deutlich über 12,5 an. Bei Chromverbindungen ist davon auszugehen, dass im Zementleim anfänglich 10 bis 20 % des gesamten Chroms als Chromat gelöst werden können (Chromatgehalt und Arbeitsschutzmaßnahmen s. Abschnitt I.3.4.2). Mit fortschreitender Hydratation wird das gelöste Chromat in bzw. an die Hydratphasen gebunden und ist im erhärteten Zementstein in praktisch unlöslicher Form enthalten [Pis1].

Die bei der Hydratation des Zements entstehenden Hydratphasen binden nicht nur Spurenelemente, die aus dem Zement stammen, sondern darüber hinaus auch noch zusätzliche Spurenelementmengen. Wenn Zementsuspensionen Schwermetalle als wasserlösliche Salze gezielt in hohen Konzentrationen zugegeben werden, werden diese in den meisten Fällen in unlösliche Verbindungen überführt bzw. die *Löslichkeit* wird deutlich reduziert. Im **Bild I.5.9-1** sind die in Lösung verbleibenden Anteile der einer Zementsuspension zugegebenen Schwermetalle Blei (Pb), Cadmium (Cd), Chrom (Cr), Quecksilber (Hg), Thallium (Tl) und Zink (Zn) dargestellt. Die Suspension enthielt zu Beginn 2 bis 10 g gelöste Salze der vorgenannten Elemente sowie 70 g Portlandzement je Liter. Der in Lösung verbleibende Anteil wurde nach zweistündiger Kontaktzeit im Filtrat bestimmt. Aus dem Bild geht hervor, dass die Verbindungen der Elemente Blei, Cadmium und Zink in praktisch vollständig unlösliche Formen überführt werden. Beim Thallium liegt der gelöste Anteil bei 0,1 %, beim Quecksilber bei 5 % der zugegebenen Mengen. Lediglich das zugesetzte Chrom bleibt während der kurzen Kontaktzeit vollständig in Lösung. Mit fortschreitender Hydratation nimmt jedoch auch die Konzentration des Chroms rasch ab [Spr4, Spr5].

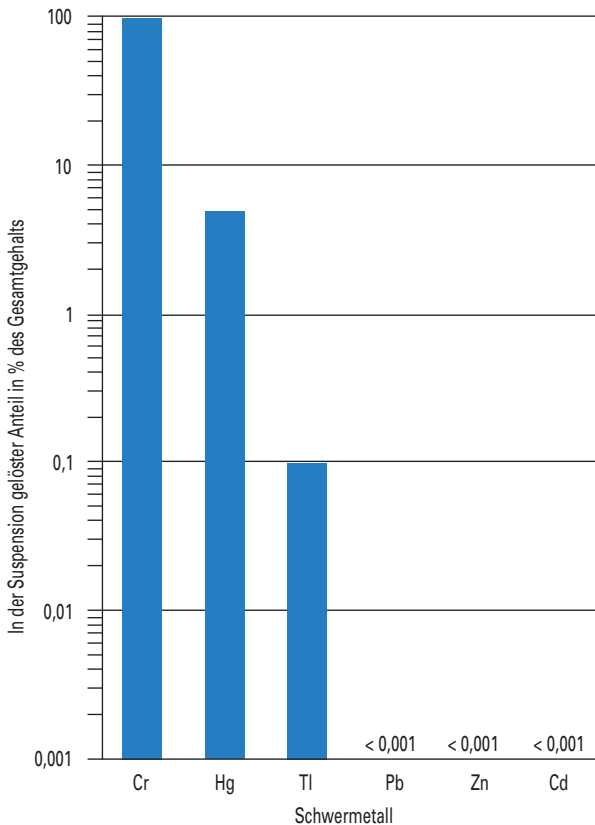


Bild I.5.9-1: In der wässrigen Phase von Zementsuspensionen gelöster Anteil von Schwermetallen, die als wasserlösliche Verbindungen zugegeben wurden. Kontaktzeit: zwei Stunden

Bei der Bewertung der Umweltverträglichkeit von Zementen muss weiterhin berücksichtigt werden, dass sich die Freisetzung von Stoffen mit zunehmender Erhärtung allein durch die Ausbildung des dichten, festen Zementsteingefüges sehr stark vermindert, da im Porenwasser gelöste Substanzen nur durch sehr langsam ablaufende Diffusionsprozesse eluiert werden können. Die treibende Kraft für eine Freisetzung durch Diffusionsvorgänge sind Konzentrationsunterschiede der Stoffe in der *Porenlösung* des Zementsteins und dem auslaugenden Umgebungswasser. Dabei hängt die Konzentration eines Stoffs in der Porenlösung von der Wechselwirkung mit den Hydratationsprodukten ab. *Sorptionseffekte*, *chemische Bindungsvorgänge* an der Oberfläche der Hydratphasen, *Fällungsreaktionen* mit geeigneten Partnern oder der *Einbau* in das Kristallgitter der *Hydratphasen* vermindern die Konzentrationen von im Porenwasser gelösten Stoffen in erheblichem Maße. Dieser Mechanismus ist für Schwermetalle, aber auch für Betonverflüssiger und Fließmittel untersucht worden [Spa1].