

## **1      Forschungsthema**

Eignung verschiedener anorganischer Stoffe zur Verwendung als Nebenbestandteil in Zementen nach DIN EN 197-1

## **2      Zusammenfassung der Ergebnisse**

In dem Forschungsvorhaben wurde untersucht, ob sich ausgesuchte anorganische Stoffe, deren Einsatz in Zementen nach DIN EN 197-1 derzeit nicht genormt ist, dennoch als Nebenbestandteil mit dem Maximalgehalt von jeweils 5 M. % eignen. Von den ausgewählten Stoffen war auf Basis der vorliegenden Literatur zu erwarten, dass sie die (Früh-)Festigkeit insbesondere von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen steigern können.

Als potentielle Nebenbestandteile wurden auch an Hand wirtschaftlicher Gesichtspunkte folgende Stoffe ausgewählt: gemahlener Calciumsulfoaluminatklinker (CSA), Calciumaluminatzement (CA), Branntkalk (C), Löschkalk (CH), Calciumsilicathydrat-Phasen (CSH), Calciumaluminathydrat-Phasen (CAH), gefälltes SiO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub>). Für die Untersuchungen wurden die Nebenbestandteile in Laborzementen mit CEM I-, CEM II/A LL-, CEM II/B V- und CEM III/A-Zusammensetzung eingesetzt. Zur Bewertung ihrer Auswirkungen auf die Zementeigenschaften wurden jeweils Referenzzemente mit Kalksteinmehl (LL) als Nebenbestandteil (CEM I, CEM II/B V, CEM III/A) bzw. ohne Nebenbestandteile (CEM II/A LL) hergestellt.

Bei der Untersuchung der Laborzemente wurden vier wesentliche Aspekte betrachtet, die sich aus den Normanforderungen an Nebenbestandteile ergeben. Zum Ersten wurde untersucht, ob der Einsatz der anorganischen Stoffe als Nebenbestandteil die (Früh-)Festigkeiten verschiedener Zementarten verbessert. Zum Zweiten wurden die Auswirkungen der verschiedenen Materialien auf bestimmte Normeigenschaften der Zemente (Wasseranspruch, Erstarrungsverhalten, Raumbeständigkeit) untersucht, um auszuschließen, dass hier eine Beeinträchtigung stattfindet. Zum Dritten wurde untersucht, wie die verwendeten anorganischen Stoffe die Hydratation der Zemente und das Gefüge des Zementsteins beeinflussen. Zum Vierten wurde an Betonen überprüft, ob eventuelle Veränderungen der Zementeigenschaften die Dauerhaftigkeit von Betonen beeinträchtigen.

### **2.1    Einfluss potentieller Nebenbestandteile in Laborzementen auf Zementeigenschaften und Hydratation**

Systematische Verbesserungen der Frühfestigkeiten von Laborzementen verschiedener Zementarten (CEM I, CEM II/A LL, CEM II/B V, CEM III/A) durch den Einsatz der potentiellen Nebenbestandteile wurden nicht beobachtet. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass es sich in keinem Fall um optimierte Systeme handelte, d. h. die Zemente wurden hinsichtlich ihrer Zusammensetzung (Anteil an Nebenbestandteilen), der Granulometrie der Bestandteile ebenso wie hinsichtlich der Sulfatträgergehalte nicht gezielt optimiert.

Daher ist es durchaus möglich, dass im Einzelfall eine gezielte Abstimmung der Zementbestandteile zu Festigkeitssteigerungen führen kann.

Beim Einsatz von Löschkalk und CSH-Phasen wurden keine systematischen negativen Einflüsse auf die Zementeigenschaften und die Hydratationsreaktionen beobachtet.

Die Verwendung von 5 M. % Branntkalk führte zu einer Verkürzung der Erstarrungszeiten und zu einer geringfügigen Erhöhung der Hydratationswärme innerhalb der ersten 48 h Hydratation. Die isotherme Wärmeflusskalorimetrie zeigte, dass die Reaktion der Calciumsilikate in der Portlandzementklinkerkomponente der Laborzemente durch den Branntkalk beschleunigt wurde, was sich in den Druckfestigkeiten jedoch nicht widerspiegelte.

Die Verwendung von gefällttem  $\text{SiO}_2$  hatte durch die extrem hohe Feinheit des Materials eine starke Erhöhung der Blaine-Werte der Laborzemente und dadurch eine starke Erhöhung des Wasseranspruchs zur Folge. Dies hatte eine starke Beeinträchtigung des Erstarrungsverhaltens und der Konsistenz zur Folge. Darüber hinaus hatte die gefällte Kieselsäure eine in der Wärmeflusskalorimetrie sichtbare verzögernde Wirkung auf die Reaktion der Calciumsilikate im Portlandzementklinker, die wahrscheinlich auf die Bindung von Wasser zurückgeht, das vorübergehend nicht der Hydratation der Zementhauptbestandteile zur Verfügung steht. Schließlich zeigen rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen, dass es trotz intensiver Homogenisierung bei der Herstellung der Laborzemente nicht gelungen war, das gefällte  $\text{SiO}_2$  homogen im Zement zu verteilen. Es hatten sich bis zu 200  $\mu\text{m}$  große Agglomerate gebildet. Die beschriebenen negativen Effekte des gefällten  $\text{SiO}_2$  lassen das Material als nicht geeignet erscheinen, um als Nebenbestandteil in Zementen gemäß DIN EN 197 1 verwendet zu werden.

Auch bei Laborzementen mit CAH-Phasen wurde der Wasseranspruch im Vergleich zum Referenzzement deutlich erhöht. Dies geht auch hier wahrscheinlich auf die große spezifische Oberfläche des Materials zurück.

Die potentiell Aluminium freisetzenden Stoffe CAH-Phasen, CSA-Klinkermehl und CA-Zement hatten als Nebenbestandteile in den untersuchten Laborzementen verschiedene Auswirkungen auf Zementeigenschaften und Hydratation. Teilweise trat eine deutliche Verschlechterung der Verarbeitbarkeit in Form von kürzeren Erstarrungszeiten (gemäß DIN EN 196-3; E4-Zeiten in Penetrometerversuchen) und einer veränderten Konsistenz (Verringerung des Setzfließmaßes) auf. Vor allem rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen, dass die Ursache wahrscheinlich in einer deutlichen Untersulfatisierung der Laborzemente lag. Dadurch bilden sich AFm-Phasen aus, die durch ihr schnelles Wachstum und ihre Kristallformen das Gefüge erstarren lassen (schnelles Erstarren). Dieser Effekt kann ggf. durch höhere Gehalte an Sulfatträgern im Zement verhindert werden. Es ist jedoch unklar, ob dies in allen Fällen unter Einhaltung der Grenze für Gesamtsulfatgehalte im Zement möglich wäre.

Neben den beschriebenen negativen Auswirkungen auf die Verarbeitbarkeit traten bei Verwendung von CAH-Phasen, CSA-Klinkermehl und CA-Zement als Nebenbestandteile teilweise auch erkennbar geringere Frühfestigkeiten auf als bei den jeweiligen Referenzementen. Nach 28 d und 91 d war dieser Effekt bei CEM I- und CEM II/A LL-Zementen nicht mehr

zu erkennen. Bei CEM II/B V- und besonders bei CEM III/A-Zementen wurden jedoch teilweise auch nach langen Hydratationsdauern Festigkeitseinbußen beobachtet. Die Phasenanalyse von Zementsteinen und die Wärmeflusskalorimetrie zeigte, dass dies durch eine teilweise stark verzögernde Wirkung der Stoffe auf die Reaktion der Calciumsilikate im Portlandzementklinker verursacht wurde.

Die Wirkung der potentiell Aluminium freisetzenden auf die Festigkeitsentwicklung vor allem flugasche- und hüttensandhaltiger Zemente war somit nicht wie erwartet positiv. Dies könnte darauf hindeuten, dass die in anderen Untersuchungen beobachtete festigkeitssteigernde Wirkung andere Ursachen als die Freisetzung von Aluminium hatte. Die im vorliegenden Bericht beschriebene festigkeitsmindernde Wirkung geht möglicherweise auf die Verminderung der Löslichkeit silikatischer Phasen (Calciumsilikate im Klinker, Glasanteile in Hüttensand und Flugasche) durch Al-Einbau in den obersten Atomlagen zurück [Chappex2013, Hunger2007]. Die stark verzögerte Reaktion von Alit stimmt jedenfalls mit Untersuchungen von Portlandzement-Calciumsulfoaluminatzement-Anhydrit-Gemischen überein. Bei deutlich niedrigeren Portlandzement-Calciumsulfoaluminatzement-Verhältnissen (5:3 bis 10:3) begann die Hydratation von Alit in diesen Untersuchungen erst nach 7 d Hydratation [Pelletier2010].

Die beschriebenen negativen Effekte von CAH-Phasen, CSA-Klinkermehl und CA-Zement zeigen, dass der Einsatz von 5 M. % dieser Stoffe die Zementeigenschaften teilweise deutlich beeinträchtigt.

## **2.2 Einfluss potentieller Nebenbestandteile in Laborzementen auf die Dauerhaftigkeit damit hergestellter Betone**

Für die Betonuntersuchungen wurden gezielt Laborzemente mit Branntkalk und CSH-Phasen ausgewählt, da die vorhergehenden Untersuchungen gezeigt haben, dass sich diese Stoffe als Nebenbestandteile in Zementen DIN EN 197 1 eignen könnten. Auf die Untersuchung von Zementen mit Löschkalk als Nebenbestandteil wurde verzichtet. Dieser Stoff würde sich wahrscheinlich ebenfalls eignen, aber es ist zu erwarten, dass sich seine Auswirkungen in den Betonversuchen nicht erheblich von denen des Branntkalks unterscheiden.

Es wurde in keinem Fall ein negativer Einfluss von Branntkalk und CSH-Phasen als Nebenbestandteil auf die Dauerhaftigkeit von Betonen beobachtet. Branntkalk wirkte sich positiv auf den Carbonatisierungswiderstand der untersuchten Betone aus.

Somit zeigen die Untersuchungen, dass auch im Hinblick auf die Dauerhaftigkeit von Betonen nichts dagegen spricht, Branntkalk, Löschkalk oder CSH-Phasen als Nebenbestandteile in Zementen gemäß DIN EN 197 1 einzusetzen.

### 2.3 Ausblick

Die Ergebnisse zeigen, dass gefällte Kieselsäure, CAH-Phasen, CSA-Zemente bzw. Klinkermehle sowie CA-Zemente in der hier gewählten Dosierung von 5 M. % nicht ohne weitere Optimierung als Nebenbestandteil empfohlen werden können, da sie die Zementeigenschaften deutlich beeinträchtigen können.

CSH-Phasen, Branntkalk und Löschkalk verschlechterten in den Untersuchungen dagegen nicht die Eigenschaften von Zementen oder die Dauerhaftigkeit damit hergestellter Betone. Teilweise wurden Eigenschaften der entsprechenden Zemente im Vergleich zu Zementen mit Kalksteinmehl als Nebenbestandteil verbessert. Es ist zu erwarten, dass eine Optimierung bei der Aufbereitung der Stoffe und eine genauere Abstimmung der Zementzusammensetzung zu Verbesserungen von Zementeigenschaften, insbesondere der Frühfestigkeiten, führen können, auch wenn dies im Rahmen der grundlegenden Untersuchungen dieses Forschungsprojektes nicht erreicht wurde. CSH-Phasen und Löschkalk können somit als potentielle Zementnebenbestandteile dienen. Bei Branntkalk sollten noch Untersuchungen zur Raumbeständigkeit in Abhängigkeit der Feinheit durchgeführt werden.

Der Begriff „CSH-Phasen“ sollte auf Basis weiterer Untersuchungen näher definiert werden. Ggf. können auch allgemein Stoffe, die reich an Hydratationsprodukten von Zement sind, darunter zusammengefasst werden. Dazu zählen etwa bestimmte Fraktionen aus rezyklierten Betonen, die so einer nachhaltigen Nutzung zugeführt werden könnten.