

IGF-Vorhaben-Nr.: 16726 N  
Bewilligungszeitraum: 01.08.2012 – 31.07.2014

Forschungsthema:

**Wechselwirkungen zwischen Steinkohlenflugasche bzw. getempertem Ton als Zementhauptbestandteil und Fließmitteln auf der Basis von Polycarboxylatether sowie deren Einflüsse auf rheologische Eigenschaften von Zementleim und Beton**

## **1 Ausgangssituation und Problemstellung**

Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen und dadurch verringertem Anteil an Portlandzementklinker bieten viele technische, ökonomische und ökologische Vorteile. Als weitere Hauptbestandteile neben Klinker im Zement werden in Deutschland traditionell Hüttensand und/oder Kalkstein eingesetzt. Zur weiteren und langfristig sicheren Verringerung des Anteils an Klinker im Zement ist die deutsche Zementindustrie seit jeher bestrebt, auch Zemente mit anderen Hauptbestandteilen herzustellen. Dazu infrage kommen auch kieselsäurereiche Flugaschen (Steinkohlenflugaschen) und getempertem Tone. Damit flugaschehaltige Zemente bzw. Zemente mit getempertem Ton vom deutschen Markt angenommen bzw. in diesen eingeführt werden können, müssen auch deren Einflüsse auf Eigenschaften von Beton bekannt sein. Beton wird, insbesondere bei der Verwendung von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen, zur Steigerung dessen Festigkeit und Dauerhaftigkeit zunehmend mit niedrigeren Wasserzementwerten und, aus Gründen der Verarbeitbarkeit, unter Zugabe von Fließmitteln hergestellt. Fließmittel werden i. Allg. auf die Zementmasse bezogen zugegeben. Ein und dieselbe Fließmittelart und -menge kann somit bei Zementen mit unterschiedlichen Hauptbestandteilen zu einer planmäßigen Verflüssigung oder zu unerwünschten Reaktionen, wie z. B. zu schnellem Konsistenzverlust, Entmischung, intensivem Bluten oder Verzögerung der Hydratation des Zements bzw. der Festigkeitsentwicklung des Betons, führen. Wirkungsmechanismen von Fließmitteln in Kombination mit Zementen mit Kalkstein bzw. Hüttensand wurden u. a. im [IGF-Vorhaben 15876 N](#) ermittelt. Kenntnisse zur Wirkung von Fließmitteln in Kombination mit Zementen mit Flugasche bzw. getempertem Ton lagen bislang nur in geringem Maße bzw. gar nicht vor. Insbesondere mangelte es auch an Erkenntnissen zu Einflüssen von Zementen mit getempertem Ton auf rheologische Eigenschaften von Beton.

## 2 Ziel und Umfang der Untersuchungen

Ziel war es, Wechselwirkungen zwischen Zementen mit Steinkohlenflugasche bzw. getempertem Ton als weiterem Hauptbestandteil neben Klinker und Fließmitteln, vorrangig auf der Basis von Polycarboxylatether (PCE) unterschiedlicher Molekülstruktur, zu bestimmen sowie deren Einflüsse auf rheologische Eigenschaften von Zementleim und Beton zu ermitteln.

Die Untersuchungen wurden unter Verwendung von Zementen mit gleicher chemisch-mineralogischer und physikalischer Basis sowie mit systematisch variierten Anteilen an unterschiedlichen Flugaschen bzw. getemperten Tonen durchgeführt. Somit konnten gezielt Einflüsse der Art und des Anteils an Flugasche bzw. getempertem Ton im Zement auf rheologische Eigenschaften von Zementleim bzw. Beton sowie auf die Wirkung von Fließmitteln bestimmt werden.

An Zementleimen wurden Einflüsse von Flugasche bzw. getempertem Ton auf rheologische Eigenschaften und das Zetapotenzial sowie die Zusammensetzung und zeitliche Veränderung der Porenlösung ermittelt. Bestimmt wurde auch die in Porenlösung wirksame Ladungsmenge der Fließmittel. Die Sorption und verflüssigende Wirkung der Fließmittel wurde in Abhängigkeit der Zugabemenge, der Wirkstoffart bzw. -struktur und des Zements sowie der Versuchsdauer bestimmt. Auch wurde ermittelt, ob und ggf. wie die Fließmittel die Kinetik der Zementhydratation beeinflussten. Zur Bestätigung der erlangten Erkenntnisse wurden Betonversuche durchgeführt.

## 3 Zusammenfassung der Ergebnisse

### 3.1 Rheologische Eigenschaften und Konsistenz von Zementleim

Rheologische Eigenschaften und die Konsistenz von Zementleim bzw. Beton wurden durch die Partikelgrößenverteilung des Zements und diese vorrangig durch die der zur Substitution des Klinkers verwendeten *Steinkohlenflugasche* bestimmt. Im Vergleich zur Flugasche V21 wies die Flugasche V11 in größerem Maße nicht kugelförmige Agglomerate auf. Demzufolge war V11 gröber und deren Partikelverteilung enger als die von V21. Steigende Anteile an V11 im Zement führten zu einer engeren Partikelverteilung und erhöhten dessen Wasseranspruch. Mit diesen Zementen hergestellte Leime wiesen jeweils einen größeren Scherwiderstand bzw. eine größere Fließgrenze und somit eine steifere Konsistenz als der Referenzleim mit Portlandzement auf. Die V11 wurde unterschiedlich aufbereitet (z. B. Mahlung < 45 µm, Trennung bei rd. 45 µm und Verwendung der Feinfraktion, Verwendung der Feinfraktion zusammen mit der < 45 µm gemahlener Grobfraktion). Die mit den unterschiedlich aufbereiteten Flugaschen hergestellten Zemente führten nicht zu einer weicherer Konsistenz des jeweiligen Zementleims. Die feinere Flugasche V21 wies eine deutlich breitere Partikelgrößenverteilung sowie aufgrund eines deutlich größeren Gehalts an Restkoks eine signifikant größere spezifische Oberfläche auf. Die Partikelverteilung der mit V21 hergestellten Zemente war somit breiter und der jeweilige Wasseranspruch trotz größerer Restkockgehalte geringer. Mit diesen Zementen hergestellte Leime wiesen jeweils einen geringeren Scherwiderstand bzw. eine geringere Fließgrenze und dadurch eine weichere Konsistenz als die Leime mit den Zementen mit V11 sowie der Referenzleim mit Portlandzement auf. Der für eine mit dem Portlandzement vergleichbare Konsistenz des Leims mit Zement mit V21 notwendige Wasserzementwert konnte verringert werden. Ein geringerer Wasserzementwert

erhöht die Dauerhaftigkeit von Beton sowie dessen Stabilität bei der Verwendung von Fließmittel. Die signifikant größere spezifische Oberfläche der V21 wirkte sich nicht messbar auf damit hergestellte Zemente bzw. auf die rheologischen Eigenschaften und die Konsistenz des jeweiligen Zementleims aus. Folglich werden rheologischen Eigenschaften bzw. die Konsistenz von flugaschehaltigen Zementen deutlicher von der Partikelverteilung der Flugasche als von deren Restkoksgehalt beeinflusst.

Die zur Erfüllung der Anforderung der Zementnorm von mindestens 25,0 M.-% reaktionsfähigem  $\text{SiO}_2$  gewählten Brennbedingungen zerstörten die Tonmineralstrukturen des *getemperten Tons* Q11 fast vollständig und die des Q21 gänzlich. Im Q21 entstanden durch die gewählten Brennbedingungen geringe Mengen an kristallinen Hochtemperaturphasen. Aufgrund der im Q11 verbliebenen, geringen Mengen an nicht vollständig zerstörten Tonmineralen war bei vergleichbarer Feinheit dessen spezifische Oberfläche rd. doppelt so groß wie die des Q21. Infolge der spezifischen Oberfläche bzw. der noch vorhandenen Tonminerale im Q11 war dessen Wasseranspruch bzw. der damit hergestellter Zemente tendenziell größer als der des Portlandzements bzw. größer als der der mit Q21 hergestellten Zemente. Die rheologischen Eigenschaften Scherwiderstand und Fließgrenze von Zementleim mit Zementen mit Q11 waren geringfügig größer bzw. dessen Konsistenz geringfügig steifer als die des Referenzleims bzw. als die der Zemente mit Q21. Die Druckfestigkeiten der Zemente mit Q11 waren stets größer als die der mit Q21. Trotz Erfüllung der o. g. Normanforderung waren im Q31 noch signifikante Mengen an Tonmineralen enthalten. Aufgrund der Tonminerale war dessen spezifische Oberfläche, bei mit Q11 bzw. Q21 vergleichbarer Feinheit, signifikant größer. Die Druckfestigkeiten der Zemente mit Q31 waren deutlich größer als die der Zemente mit Q11 bzw. Q21. Mit Q31 hergestellte Zemente wiesen einen deutlich größeren Wasseranspruch auf. Mit diesen Zementen hergestellte Leime waren nicht prüffähig. Folglich sind die für den jeweiligen Ton optimalen Brennbedingungen zur Erreichung von mindestens 25,0 M.-% reaktionsfähigem  $\text{SiO}_2$  bzw. der erforderlichen Druckfestigkeiten damit hergestellter Zemente, aber insbesondere für die Verarbeitbarkeit dieser Zemente bedeutsam. Die vollständige Zerstörung der Tonminerale bzw. die Entstehung erster Hochtemperaturphasen in getempertem Ton sind mit Hinblick auf die Verarbeitbarkeit damit hergestellter Zemente wesentlich. Unzureichend getemperte Tone weisen große spezifische Oberflächen sowie hohe Wasseransprüche auf.

### 3.2 Zusammensetzung der Porenlösung und Zetapotenzial von Zementleim

Steigende Anteile an *getempertem Ton* Q11 bzw. Q21 im Zement führten zu einer linearen Verdünnung der Konzentrationen an  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  sowie  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{Cl}^-$  in den jeweiligen Porenlösungen. Innerhalb der Versuchsdauer von rd. 120 min nach Wasserzugabe verringerte sich nur die jeweilige Konzentration an  $\text{SO}_4^{2-}$  geringfügig. Aufgrund der sich verringernenden Alkalität der Porenlösung blieben die Konzentrationen an  $\text{Ca}^{2+}$  konstant. Die *Flugaschen*, im Besonderen die V11, setzten  $\text{Na}^+$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  frei. Die jeweilige Konzentration an  $\text{SO}_4^{2-}$  verringerte sich geringfügig innerhalb der Versuchsdauer. Die Konzentrationen an  $\text{Ca}^{2+}$  in den Porenlösungen der Zemente mit V11 blieben konstant, in den Porenlösungen der Zemente mit V21 erhöhten sich diese aufgrund der sich verringernenden Alkalität und des in Lösung gegangenen Freikalks. Infolge der sich verringernenden Konzentrationen an  $\text{SO}_4^{2-}$  und der weitestgehend gleichbleibenden  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen in den Porenlösungen verschoben

steigende Anteile an Flugasche V21 bzw. an getempertem Ton Q11 oder Q21 im Zement das Zetapotenzial des jeweiligen Zementleims von schwach negativ hin zum Ladungsneutralpunkt. Steigende Anteile an V11 im Zement vergrößerten das negative Potenzial des jeweiligen Zementleims geringfügig. Infolge der sich verändernden Zusammensetzung der Porenlösung und/oder des sich ändernden Zetapotenzials können sich die Sorption und die verflüssigende Wirkung von Fließmittel ändern.

### 3.3 Wirksame Ladungsmenge der Fließmittel

Die in Porenlösung wirksamen Ladungsmengen der Fließmittel waren stets negativ. Die Zusammensetzung der Porenlösungen (Abschnitt 3.2) sowie die Versuchsdauer beeinflussten die stets stark negative Ladungsmenge eines Fließmittels auf der Basis von Naphthalinsulfonat nicht. Im Vergleich mit dem Naphthalinsulfonat waren die wirksamen Ladungsmengen der Fließmittel auf der Basis von PCE stets deutlich schwächer negativ. Auf die eines vom Hersteller zur Verwendung in Beton für Fertigteile empfohlenen PCE (PCE13) wirkte sich die Porenlösungszusammensetzung sowie die Versuchsdauer nur geringfügig aus. Die in Porenlösung wirksame Ladungsmenge eines weiteren PCE für Fertigteilbeton (PCE22) erhöhte sich signifikant mit der Versuchsdauer. Die wirksamen Ladungsmengen eines PCE zur Verwendung in Transportbeton erhöhten sich in Porenlösungen von Zementen mit steigender Substitution des Klinkeranteils.

### 3.4 Fließmittelwirkung

Die Wirkung der Fließmittel war vorrangig von deren *Sorption* und diese i. W. von der Konzentration an Sulfationen in der Porenlösung sowie von der spezifischen Oberfläche der Bestandteile des Zements bzw. der ersten Hydratphasen abhängig. Verringerten sich infolge der Substitution der Portlandzementkomponente durch Flugasche bzw. getempertem Ton die Konzentrationen an  $\text{SO}_4^{2-}$  in den Porenlösungen und erhöhten sich die Anteile an positiv geladenen Oberflächen, verstärkte sich – wie von Zementen mit Kalkstein bzw. Hüttensand bereits bekannt – die Sorption des PCE11 und dadurch dessen *verflüssigende Wirkung*. Die Sättigungsdosierungen sanken, d. h. die zur maximalen Verflüssigung des jeweiligen Zementleims notwendige Menge an Fließmittelwirkstoff. Zugabemengen an Fließmittel über der Sättigungsdosierung führen z. B. zu Entmischung. Infolge einer verstärkten Sorption kann sich die *Verflüssigungsdauer* deutlich verringern. Steigende Anteile an Flugasche bzw. getempertem Ton im Zement beeinflussten die verflüssigende Wirkung des PCE13 und PCE22 sowie die des Naphthalinsulfonats nicht signifikant. Deren Verflüssigungsdauer war stets kurz. Das PCE22 desorbierte teilweise zeitabhängig bzw. verlor Seitenketten infolge Hydrolyse. Dieses verkürzte nochmals die Dauer der verflüssigenden Wirkung. Einflüsse auf die Verflüssigungsdauer der Fließmittel, hervorgerufen durch die unterschiedlichen Restkockgehalte der Flugaschen, wurden nicht festgestellt. Mit steigender Oberfläche der getemperten Tone bzw. mit steigenden Anteilen an unzerstörtem Tonmineralen in diesen erhöhte sich der Bedarf an Fließmittel zur Verflüssigung damit hergestellter Zemente bzw. Zementleime.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an Zementleimen wurden durch die Ergebnisse der Betonversuche bestätigt. Betone, hergestellt mit Zementen mit 55 M.-% Flugasche V21 bzw.

getempertem Ton Q21, konnten wie Zemente mit *Kalkstein* bzw. *Hüttensand* mit deutlich geringeren Mengen an *Polycarboxylatether* wirkungsvoll verflüssigt werden. Die molekulspezifische Wirkung des PCE11 und PCE22 verringerte sich stets mit steigender Substitution der Portlandzementkomponente. Das PCE22 verzögerte die *Hydratation* der Zemente geringfügig, das PCE11 etwas mehr. Eine Beeinträchtigung der *Druckfestigkeitsentwicklung* von Beton konnten in Kombination mit dem PCE11 nicht festgestellt werden, in Kombination mit dem PCE22 waren die Betondruckfestigkeiten sogar geringfügig erhöht.

#### 4 Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben 16726 N der Forschungsvereinigung VDZ gGmbH wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages