

IGF-Vorhaben: 17226 N
Bewilligungszeitraum: 01.07.2011 - 30.06.2014

Forschungsthema:

Einfluss der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung von Kalkstein als Zementhauptbestandteil auf die Eigenschaften von Zementen und die Dauerhaftigkeit damit hergestellter Betone

1 Ausgangssituation und Problemstellung

Die Anforderungen an die Schonung der Ressourcen, an die Verringerung des Energieeinsatzes und an den globalen Klimaschutz sowie steigende Energiepreise stellen alle Industrien vor erhebliche Herausforderungen. Die Zementhersteller stellen sich dieser Herausforderung, indem sie ihre Herstellprozesse im Hinblick auf Rohstoff- und Energieeinsatz in den vergangenen Jahren fortlaufend optimiert haben. In der Konsequenz stellen sie effiziente und leistungsfähige Zemente her, die es ihren Kunden ermöglicht, leistungsfähige und dauerhafte Betone sowie Betonprodukte mit entsprechenden spezifischen Stoffeinsätzen zu produzieren.

Neben verfahrenstechnischen Optimierungen und dem Einsatz alternativer Roh- und Brennstoffe besteht insbesondere in der Herstellung und Vermarktung von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen (CEM II/III) ein erhebliches Potential zur Minderung des produktspezifischen Ausstoßes an CO₂. In diesem Zusammenhang hat Kalkstein eine bedeutende Rolle. Gemäß DIN EN 197-1 können CEM II-Zemente (Portlandkalksteinzemente und Portlandkompositzemente) bis zu 35 M.-% an Kalkstein enthalten. Unter anderem trug der verstärkte Einsatz von Kalkstein als Haupt- und Nebenbestandteil in den letzten Jahren wesentlich dazu bei, den Klinkerfaktor zu senken.

Die Verwendung von Kalkstein als zweiten Zementhauptbestandteil hat stetig zugenommen. Für die Herstellung von kalksteinhaltigen Zementen sprechen neben den ökologischen auch technische und wirtschaftliche Gründe. Bei der Herstellung eines Portlandkalksteinzements (PKZ), in dem 20 M.-% Klinker durch Kalkstein ersetzt werden, wird rd. 15 bis 17 % weniger Energie gegenüber einem vergleichbaren Portlandzement (PZ) benötigt. Entsprechend verringern sich auch die CO₂-, NO_x- und SO₂-Emissionen. Zu den technischen Vorteilen von Portlandkalksteinzementen zählen in erster Linie die Verminderung des Wasseranspruchs von Zement, die Verbesserung des Wasserrückhaltevermögens und der Verarbeitbarkeit von Frischbeton sowie ggf. die Erhöhung der Gefügedichte von Festbeton.

Portlandkalksteinzemente mit bis zu 20 M.-% Kalkstein (CEM II/A-LL) eignen sich uneingeschränkt zur Herstellung von Betonen aller Expositionsklassen nach DIN 1045-2. Zemente, die mit Kalksteinen mit höheren organischen Anteilen (CEM II/A-L) hergestellt wurden, sind gemäß DIN 1045-2 nicht für die Herstellung von Betonen für die Expositionsklassen XF geeignet. Zemente mit höheren Anteilen an Kalkstein, bis 35 M.-% (CEM II/B-L, LL), sind derzeit nur für die Herstellung von Betonen in den Expositionsklassen XC1 und XC2 zugelassen.

Kalksteinart und -qualität beeinflussen die Zementeigenschaften und die Dauerhaftigkeit von mit Portlandkalksteinzement hergestelltem Beton. Nach DIN EN 197-1 dürfen zur Herstellung von Portlandkalksteinzementen nur Kalksteine verwendet werden, die folgende Anforderungen erfüllen: CaCO_3 -Gehalt ≥ 75 M.-%, Methylenblau-Absorption $\leq 1,2$ M.-%, TOC-Gehalt $\leq 0,2$ M.-% (LL) oder $\leq 0,5$ M.-% (L). Diese Grenzen dürfen derzeit aus Sicherheitsgründen, z. B. im Hinblick auf eine mögliche Frostschädigung, nicht überschritten werden. Betone mit PKZ, dessen Kalksteine die genannten Kriterien erfüllen, weisen in etwa den gleichen Frostwiderstand auf wie Betone mit Portlandzement, sofern sich die Normfestigkeiten der Zemente nicht wesentlich voneinander unterscheiden.

Aus früheren und auch neuen Forschungsarbeiten geht allerdings hervor, dass die Dauerhaftigkeit von Betonen, bei Verwendung von Portlandkalksteinzementen mit einem nicht normgerechten Kalkstein, nicht zwangsläufig beeinträchtigt sein muss. Offensichtlich existieren neben den Anforderungen der DIN EN 197-1 weitere Parameter für Kalksteine, die die Dauerhaftigkeit von Betonen maßgeblich beeinflussen können. Eine bedeutsame Rolle spielen hierbei u. a. vermutlich die Nebenbestandteile des Kalksteins, wie z. B. der Gehalt und die Struktur der eingebundenen Tonminerale. In der Literatur sind die Auswirkungen dieser mineralogischen Kennwerte auf die Dauerhaftigkeit von Betonen bislang nur ansatzweise in wenigen Veröffentlichungen beschrieben.

2 Ziel und Umfang der Untersuchungen

Ziel des Vorhabens war es, den Einfluss kalksteinspezifischer Parameter, wie der geologische Herkunft, der Gefügebeschaffenheit, der mineralogischen Zusammensetzung, insbesondere der enthaltenen Nebenbestandteile, sowie der mikrostrukturellen Merkmale von Kalksteinen auf die Eigenschaften von Portlandkalksteinzementen und auf die Dauerhaftigkeit damit hergestellter Betone systematisch zu untersuchen.

Die neuen Erkenntnisse aus der systematischen Ermittlung dieser Einflussgrößen sollten dazu beitragen, die Palette der bislang zur Herstellung von Portlandkalksteinzementen und Portlandkompositzementen geeigneten Kalksteine zu erweitern.

Gleichzeitig sollte dem Zementhersteller die Möglichkeit eröffnet werden, die Auswirkungen der verschiedenen Kalksteinparameter auf die Zement- und Betoneigenschaften besser abschätzen zu können, wodurch sich potenzielle Risiken, wie z. B. nicht ausreichender Frostwiderstand von Betonen, minimieren lassen. Im Hinblick auf eine noch intensivere Nutzung von Kalkstein als Hauptkomponente in Zementen (CEM II/B-L, -LL), durch die Entwicklung leistungsfähiger Zemente mit niedrigen spezifischen CO_2 -Emissionen, sollte das erweiterte Wissen zu den Einflüssen der verschiedenen Kalksteinparameter ebenfalls beitragen.

Im Rahmen des Untersuchungsprogramms wurden insgesamt 40 Kalksteinproben aus den in Deutschland vorkommenden unterschiedlichen geologischen Formationen entnommen. Die Kalksteine wurden aufbereitet und chemisch, mineralogisch sowie mikroskopisch charakterisiert. Anschließend wurden anhand der Calciumcarbonatgehalte, der TOC-Gehalte und der Methylenblau-Adsorptionswerte 23 Kalksteine so ausgewählt, dass diese möglichst umfassend die gesamte Kalksteinvielfalt abdeckten. Diese Kalksteine wurden auf zwei verschiedene Feinheiten gemahlen und gemeinsam mit zwei Portlandzementen, die sich in ihrer Feinheit unterschieden (Z1 mit einer Feinheit von $5200 \text{ cm}^2/\text{g}$ und Z2 mit einer Feinheit von $2650 \text{ cm}^2/\text{g}$, Blaine), zur Herstellung von Portlandkalksteinzementen eingesetzt. Eine rein

calcitische Kalksteinprobe kam dabei als Referenzprobe zum Einsatz. Der Kalksteingehalt in den Portlandkalksteinzementen betrug 15 M.-% bzw. 30 M.-%, was CEM II/A- bzw. CEM II/B-Zementen entspricht. Zur Charakterisierung der Zementeigenschaften wurden Erstarrungsverhalten, Normdruckfestigkeit, Gefügebeschaffenheit und Porosität der hergestellten Zemente untersucht. Unter Berücksichtigung der erhaltenen Ergebnisse wurden verschiedene Portlandkalksteinzemente ausgesucht, mit denen anschließend Betone hergestellt und geprüft wurden. Hierbei standen Frisch- und Festbetoneigenschaften sowie Dauerhaftigkeitsaspekte im Vordergrund. Danach wurden den ermittelten makro- und mikroskopischen Zement-, Mörtel- und Betoneigenschaften die charakteristischen Kalksteinparameter gegenübergestellt.

3 Zusammenfassung der Ergebnisse

3.1 Charakterisierung der Kalksteine

Der röntgendiffraktometrisch ermittelte Calcitgehalt der untersuchten Kalksteine variierte zwischen 41 M.-% und 97 M.-%. Als Nebenbestandteile traten im Wesentlichen Dolomit, Quarz, Tonminerale und Glimmer auf. Von den Tonmineralen war wiederum Illit mit bis zu 21 M.-% die häufigste Phase. Die Kaolinitgehalte waren generell eher geringer (< 4 M.-%), und quellfähiges Montmorillonit wurde außer in Spuren nicht nachgewiesen. Mit Ausnahme einiger Dolomitproben lagen die Dolomitanteile der Kalksteine unter 11 M.-%. Die Untersuchungen zeigten, dass Unterschiede in der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung sich sowohl bei den Kalksteinen unterschiedlicher geologischer Formation als auch bei gleicher Herkunft fanden. Die devonischen Kalksteine wiesen durchweg geringe Anteile an Nebenphasen auf. Hohe Quarzgehalte (> 10 M.-%) wurden vorwiegend in den Kreiden nachgewiesen. In Bezug auf den TOC-Gehalt waren alle 40 Kalksteinproben gemäß DIN EN 197-1 normkonform und entsprachen bis auf zwei Ausnahmen dem Kalksteintyp LL. Die in der DIN EN 197-1 festgelegte Grenze für die Methylenblau-Adsorption von max. 1,2 M.-% wurde ebenfalls von keinem Kalkstein überschritten.

Die im Forschungsprojekt als Zementhauptbestandteil ausgewählten Kalksteine unterschieden sich vor allem aufgrund ihrer geologischen Herkunft (Devon, Muschelkalk, Jura, Kreide und Tertiär). Eine große mikrostrukturelle Gefügevielfalt sowie unterschiedliche Gehalte an mineralogischen Nebenbestandteilen (Tonminerale, überwiegend Illit, Dolomit und Quarz) waren für die Kalksteine prägend. Sie konnten bezüglich ihrer Phasenzusammensetzung in folgende Typen unterteilt werden:

- Kalkstein mit hohem Calcitgehalt und nur wenig Nebenbestandteilen (Referenz)
- Kalkstein mit hohem Dolomitgehalt
- Kalkstein mit hohem Quarz- und hohem Tongehalt
- Kalkstein mit niedrigem Quarz- und Tongehalt
- Kalkstein mit hohem Tongehalt und niedrigem Quarzgehalt
- Kalkstein mit hohem Quarzgehalt und niedrigem Tongehalt

Erwartungsgemäß zeigten die Kalksteine eine gute Korrelation zwischen dem Methylenblau-Adsorptionsverhalten und dem vorhandenen Tongehalt sowie zwischen dem Wasseranspruch und der steigenden spezifischen Oberfläche der Kalksteine (nach BET). Diese Parameterzusammenhänge waren in der Tendenz für alle Kalksteine ähnlich, also unabhängig von der geologischen Herkunft der Kalksteine. Aus den mikroskopischen Untersuchungen

wurde deutlich, dass es sowohl bei den aus unterschiedlichen geologischen Formationen stammenden Kalksteinen als auch bei den Kalksteinen gleicher Herkunft große Unterschiede in der Gefügeausbildung gab.

3.2 Untersuchungen an Portlandkalksteinzementen

Aus den Zementuntersuchungen ging hervor, dass für die meisten Kalksteine (Devon, Muschelkalk, Jura) ein durch Ton ausgelöster zunehmender Methylenblau-Adsorptionswert sowie eine zunehmende spezifische BET-Oberfläche, bei gleicher geologischer Herkunft der Kalksteine, eine Erhöhung des Wasserbedarfs in den zugehörigen Portlandkalksteinzementen bedingte. Der Wasserbedarf der „feineren“ Portlandkalksteinzemente (auf Basis des feineren Portlandzements Z1) war dabei erwartungsgemäß höher als bei den „gröberen“ Zementen (auf Basis des gröberen Portlandzements Z2).

Die Untersuchungen an den Mörteln mit CEM II/B-Zementen mit verschiedenen Kalksteinen ergaben trotz aller Unterschiede in der mineralogischen Zusammensetzung der verschiedenen Kalksteine keine relevanten Unterschiede in der Porositäts-, Gefüge- und Druckfestigkeitsentwicklung der Mörtelprüfkörper. Durch eine Veränderung des Kalksteingehalts, der Kalksteinfeinheit oder Zementfeinheit wurden hingegen die Zementeigenschaften erwartungsgemäß signifikant beeinflusst. Die Granulometrie der Zementkomponenten war somit für die Zementeigenschaften maßgeblicher als die petrographischen Eigenschaften der Kalksteine. Mit nicht normgerechten Kalksteinen konnten vergleichbare Festigkeiten erreicht werden, wie mit normgerechten Kalksteinen oder sogar dem besonders reinen Referenzkalkstein.

Kleinere Unterschiede in der Porosität und der Mikrogefügeausbildung ergaben sich lediglich bei Mörteln auf Basis von Zementen mit dolomit- bzw. quarzreichen Kalksteinen. Dolomitreiche Kalksteine bewirkten ein etwas dichteres und quarzreiche Kalksteine ein etwas lockeres Zementmikrogefüge, wenngleich auch dies keine relevante Auswirkung auf die Zementdruckfestigkeiten hatte. Die mikroskopischen Gefügemerkmale dieser Zemente korrelierten dennoch mit bestimmten Eigenschaften der Kalksteine. So wiesen die quarzreichen Kalksteinmehle ein recht homogenes Gefüge auf, welches aber zahlreiche größere und kleinere Quarzkörner enthielt. Auch aus den granulometrischen Untersuchungen ging hervor, dass die Quarzpartikel in den Kalksteinmehlen mit hohen Quarzgehalten vorwiegend in der gröberen Fraktion ($> 32 \mu\text{m}$) angereichert waren. Möglicherweise bewirkten diese gröberen Quarzpartikel im Zement eine zusätzliche „Auflockerung“ des Gefüges. Das Mikrogefüge der dolomitreichen Kalksteine zeichnete sich hingegen durch eine sehr homogene Verteilung der Calcit- und Dolomitbereiche mit überwiegend kleinen bis mittelgroßen Partikelgrößen aus, was sich positiv auf die Gefügedichtigkeit des Zementsteins auswirkte.

3.3 Untersuchungen an Betonen

Die Druckfestigkeitsuntersuchungen an Betonen zeigten, dass kein signifikanter Zusammenhang zwischen der Betondruckfestigkeit und der Kalksteinzusammensetzung im Zement bestanden.

Bei den Dauerhaftigkeitsprüfungen kam es in Abhängigkeit von den in den Zementen eingesetzten Kalksteinen zu deutlichen Unterschieden. Die drei Prüfungen zum Frost- und Frost-

Tausalz-Widerstand lieferten allerdings nicht für alle Betone einheitliche Aussagen. Für die meisten Betone auf Basis der feineren CEM II/B-Zemente fiel die äußere Schädigung eher gering aus und wurden die Abnahmekriterien nicht überschritten. Die innere Schädigung, erkennbar in Form eines Abfalls des dynamischen E-Moduls, war hingegen bei vielen Betonen relativ hoch, so dass die Abnahmekriterien nicht eingehalten werden konnten.

Eine klare Tendenz war jedoch erkennbar. Die Betone auf Basis der dolomitreichen Kalksteine als Zementhauptbestandteil zeigten durchweg einen hohen inneren und äußeren Frostwiderstand sowie einen Carbonatisierungs- und Chlorideindringwiderstand, der sogar höher war als beim Beton auf Basis des Referenzzements mit calcitreichen Kalkstein. Aus den mikroskopischen Untersuchungen an dolomitreichen Kalksteinmehlen ergab sich, dass das Mikrogefüge sich durch eine sehr homogene Verteilung der Calcit- und Dolomitbereiche mit kleinen bis mittelgroßen Partikeln auszeichnete, was sich offensichtlich positiv auf die Gefügedichtigkeit des Zementsteins bzw. Betons auswirkte.

Des Weiteren wurde festgestellt, dass das Abwitterungsverhalten der Betone mit quarz- und tonhaltigen Zementen im Würfelverfahren mit dem Massenverhältnis Quarz/Ton der Kalksteine korrelierte. Mit steigendem Quarzgehalt nahm die Abwitterung zu. Enthielt der Kalkstein zusätzlich zum Quarz einen hohen Anteil an Ton, wiesen die Betone nur eine relativ geringe Abwitterung auf. Die Anwesenheit eines gewissen Anteils an feinen, oft homogen verteilten Tonpartikeln bedingte offenbar eine Verfeinerung bzw. Verdichtung der Betonstruktur, was sich auch in einem erhöhten Carbonatisierungs- und Chlorideindringwiderstand bestätigte.

Bei Einsatz von Zementen mit Kalksteinen mit hohen Quarz- und/oder Tonanteilen erwies sich allerdings die innere Schädigung (Prüfung mittels CIF-Verfahren) bei den Betonen als Schwachstelle bei den Dauerhaftigkeitseigenschaften. Möglicherweise könnte ein stärkeres Wasseraugvermögen der tonigen Komponenten eine Ursache gewesen sein. Mit steigendem Tongehalt und einer dementsprechend höheren spezifischer BET-Oberfläche war dieser Effekt stärker ausgeprägt. Wie aus den mikroskopischen Untersuchungen an Kalksteinmehlen hervorging, konnte bei höheren Quarzgehalten ein etwas lockereres Zementstein- bzw. Betongefüge entstehen.

Bei der Beurteilung des Abwitterungsverhaltens im Würfelverfahren von Betonen mit größeren CEM II/B-Zementen wurde, trotz der nicht bestandenen Prüfung, eine ähnliche Tendenz in Abhängigkeit von der Kalksteinmineralogie beobachtet wie bei den Zementen auf Basis des feineren Portlandzements.

Darüber hinaus geht aus den Untersuchungsergebnissen hervor, dass bei Betonen auf Basis von CEM II/A-Zementen, mit 15 M.-% nicht normgerechten Kalkstein, durchweg gute Dauerhaftigkeitsergebnisse erzielt werden konnten.

Bei Betonen auf Basis von CEM II/B-Zementen konnten in vielen Fällen ebenfalls gute Dauerhaftigkeitsergebnisse erzielt werden, auch wenn die für den Portlandkalksteinzement verwendeten Kalksteine keine normgerechte Zusammensetzung aufwiesen. Durchweg sehr gute Ergebnisse wurden mit dolomitreichen Kalksteinen erzielt. Ebenfalls positive Ergebnisse konnten mit Zementen auf Basis von Kalksteinen erzielt werden, die ein hohes Ton/Quarz-Verhältnis aufwiesen. Als ungünstigste Kalksteinvarianten erwiesen sich Kalksteine mit hohem Quarz/Ton-Verhältnis.

4 Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben 17226 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