

Forschungsthema: “Identifizierung der Zementart in hydratisierten Betonen und Mörteln“

Einleitung

Das Forschungsthema, dessen erste Ergebnisse hier vorgestellt werden sollen, heißt „Identifizierung der Zementart in hydratisierten Mörteln und Betonen“. Es wird von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziert.

Einleitend einige Anmerkungen dazu, wie die Idee zu dieser Forschungsarbeit zustande gekommen ist. Es gab zwei Ansätze, die als ursprünglicher Auslöser für dieses Thema angesehen werden können:

- ◆ Der erste Ansatz leitet sich aus rechtlichen Belangen ab. Häufig treten Schäden an Betonbauwerken auf, die auf den Einsatz einer ungeeigneten Zementart zurückzuführen sind. Dabei handelt es sich in den meisten Fällen um Probleme mit der Dauerhaftigkeit, sprich der Fähigkeit des Betons, bestimmten Einflüssen aus der Umwelt zu widerstehen. Ein typisches Beispiel dafür ist der Widerstand gegen Sulfatangriffe, die durch den Einsatz eines geeigneten Zementes bei der Betonherstellung beeinflusst werden kann.
- ◆ Der Zweite Ansatz ergibt sich aus einer Fragestellung, die durch die geforderte Kreislaufführung für Bauabfälle angeregt wurde. Die Identifizierungsmethode für die Zementart im Beton beruht auf einer Temperaturbehandlung, durch die der Zementstein in einen Zement zurückverwandelt werden soll. Im Idealfall wäre der so hergestellte Zement mit dem Ausgangszement vor der Betonherstellung identisch. Der Grund dafür, daß sich das nicht realisieren läßt, besteht in der Tatsache, daß im Beton oder auch im Mörtel noch eine dritte Hauptkomponente existiert, der Zuschlag. Ungünstigerweise macht diese Komponente den größten Teil eines Betons oder Mörtels aus. Aus diesem Grund wurden im Vorfeld der eigentlichen Untersuchungen der Zementsteine und Mörtel Aufbereitungsversuche unternommen, um Möglichkeiten zu erkunden, Zementstein und Zuschläge von Mörteln und Betonen möglichst vollständig zu trennen. Im weiteren Verlauf wird darauf eingegangen.

Versuchsprogramm

Einen Überblick über das gesamte Versuchsprogramm gibt Bild 1.

Es wurden folgende Arbeitsschritte geplant und zum Teil bereits bearbeitet:

- ◆ Auswahl und Charakterisierung der zu untersuchenden Zementklinkerphasen und Zemente
- ◆ Herstellung von Pasten, Mörteln und Betonen
- ◆ Hydratation der Proben durch ausreichend lange Unterwasserlagerung
- ◆ Dehydratation der Proben durch Temperaturbehandlung bei verschiedenen Temperaturen
- ◆ Analyse der Proben in allen Zuständen (Ausgangszustand, hydratisierter Zustand, dehydratisierter Zustand) mittels verschiedener Methoden

- ◆ Vergleich der Ergebnisse und Ermittlung aussagekräftiger Untersuchungsmethoden

Aufbereitungsversuche

Auswahl der Proben und Hydratation der Klinkerphasen, Zemente, Mörtel und Betone

Dehydratation und Analyse der Klinkerphasen- und Zementsteinproben

Aufbereitung der Mörtel- und Betonproben mit dem Ziel der Zementsteinanreicherung

Dehydratation und Analyse der angereicherten Zementsteine

Auswertung und Dokumentation

Bild 1: Versuchsprogramm

Die Untersuchungen erstrecken sich über folgende Abstraktionsebenen:

Klinkerphasen → Zementsteine → Labormörtel und -betone

Da über das Hydratationsverhalten in der Vergangenheit sehr vielfältige Untersuchungen durchgeführt wurden, mußte für diesen Abschnitt nicht mehr viel Zeit investiert werden. Der Schwerpunkt der Versuche lag deshalb eindeutig auf der Erforschung des Dehydratationsverhaltens.

Parallel zu diesen im wesentlichen zementchemischen Untersuchungen wurden Aufbereitungsversuche mit dem Ziel durchgeführt, selektive Zerkleinerungsmethoden zu finden, die eine Trennung des Zementsteines von der Zuschlagoberfläche bewirken, so daß eine Anreicherung des Zementsteines in den feinen Kornfraktionen erreicht wird.

Auswahl der Proben

Klinkerphasen

Die Untersuchungen der reinen Klinkerphasen bzw. der Klinkerphasengemische hatten das Ziel, die Kenntnisse über deren Dehydratationsverhalten zu vertiefen. Wei-

terhin sollten eventuelle gegenseitige Beeinflussungen der einzelnen Klinkerphasen erkannt werden.

Als Probenmaterialien für die erste Abstraktionsebene wurden die in Tabelle 1 angegebenen Substanzen gewählt:

Tabelle 1: Übersicht über die verwendeten Probenmaterialien

Reine Klinkerphasen	Klinkerphasengemische	Zumahlstoffe
◆ Tricalciumsilicat C_3S ¹⁾	◆ 80% C_3S + 20% C_2S	◆ Hüttensand
◆ Dicalciumsilicat C_2S	◆ 60% C_3A + 40% C_4AF	
◆ Tricalciumaluminat C_3A	◆ 20% C_3A + 80% C_4AF	
◆ Tetracalciumaluminat- ferrit C_4AF	◆ 60% C_3A + 40% C_4AF + Dihydrat	
	◆ 20% C_3A + 80% C_4AF + Dihydrat	

Die Hydratation erfolgte über einen längeren Zeitraum mit Wasserüberschuß und unter Luftabschluß, lediglich der Hüttensand wurde mit gesättigter Calciumhydroxidlösung hydratisiert.

Zementsteine

Für die Zementuntersuchungen wurden Zementpasten aus den folgenden Zementen hergestellt und über einen längeren Zeitraum mit Wasserüberschuß und unter Laufabschluß hydratisiert:

- ◆ CEM I 32,5 R Werk A
- ◆ CEM I 32,5 R –sd– Werk A
- ◆ CEM I 42,5 R Werk A
- ◆ CEM I 42,5 R – HS Werk A
- ◆ CEM I 42,5 R Werk B
- ◆ CEM II/A–S 42,5 R Werk A
- ◆ CEM II/A–S 52,5 R Werk A
- ◆ CEM II/A–L 32,5 R Werk A
- ◆ CEM II/B–T 32,5 R Werk B
- ◆ CEM III/A 32,5 – NW/NA Werk A
- ◆ CEM III/A 32,5 – NW/NA/HS Werk A

Wie man leicht erkennen kann, ist die Gruppe der Portlandzemente zahlenmäßig am größten, was auch durchaus der Einsatzhäufigkeit in der Praxis entspricht. Dazu kommen zwei Portlandhüttenzemente, ein Portlandkalksteinzement, ein Portlandölschieferzement und zwei Hochofenzemente.

¹⁾ Notation der Zementchemie: C = CaO, S = SiO₂, A = Al₂O₃, F = Fe₂O₃. Im Zementklinker treten anstelle von reinem C₃S und C₂S die technischen Klinkerphasen Alit und Belit auf.

Labormörtel und -betone

In der dritten Abstraktionsebene, welche den Bezug zur Praxis herstellen soll, wurden aus den genannten Zementen Labormörtel und -betone hergestellt und ebenso über einen langen Zeitraum bei Unterwasserlagerung hydratisiert.

Anreicherungsversuche

Wie bereits erwähnt, wirkt sich das Vorhandensein von Zuschlägen eher negativ auf die durchzuführenden Versuche zur Rückführung des Zementsteins in den unhydratisierten Ausgangszustand aus. Dabei werden in erster Linie folgende Nachteile deutlich:

- ◆ Die Untersuchungsmethode stützt sich vor allem auf röntgenografische Analysen. Dabei werden die in der Analysenprobe vorhandenen kristallinen Stoffe über den Nachweis typischer Peaks identifiziert. Es können Überlagerungen auftreten, die den Nachweis bestimmter Inhaltsstoffe erschweren oder sogar unmöglich machen können. Der Quarz aus den übliche Kieszuschlägen von Betonen und Mörteln wirkt in dieser Hinsicht durch sehr viele Peaks besonders dominant. Außerdem bewirken die Zuschläge einen gewissen Verdünnungseffekt, der den Nachweis von Stoffen, die in der Probe nur in geringen Mengen präsent sind, behindert.
- ◆ Der zweite negative Effekt des Zuschlages ist, daß es im Gemisch Zementstein – Zuschlag durch die Bildung von Eutektika zu einer Schmelzpunktniedrigung kommt, was die Möglichkeiten der beabsichtigten Temperaturbehandlung einschränkt. Außerdem können durch Reaktionen während der Temperaturbehandlung Mineralphasen entstehen, die das Wiedererkennen des ursprünglichen Zementes an den rückgebildeten Phasen erschweren.

Um diese Störeffekte der Zuschläge zu reduzieren, wurde eine erste Serie von Aufbereitungsversuchen durchgeführt, mit dem Ziel, einen Teil der Zuschläge aus der zu behandelnden Probe zu entfernen, und so den Zementstein anzureichern.

Dazu wurde sich zunächst der Methoden der klassischen Aufbereitung bedient. Eine Betonprobe bekannter Zusammensetzung wurde nach entsprechender Vorbehandlung mit verschiedenen Aufbereitungsmaschinen zerkleinert und danach eine Siebtrennung mittels Naß- und Trockensiebung bei 63µm und bei 200 µm vorgenommen.

Zur Zerkleinerung wurden folgende Brecher und Mühlen verwendet:

- ◆ Laborbackenbrecher
- ◆ Mörsermühle (trocken und naß)
- ◆ Laborwalzenbrecher
- ◆ Hammermühle
- ◆ Schlagstiftmühle
- ◆ Schlagnasenmühle
- ◆ Autogenmahlung

Außerdem wurden einige Proben mittels Schallimpulsen zerkleinert.

Wegen der unterschiedlichen Festigkeiten von Zementstein und Quarzzuschlag kann eine Anreicherung des Zementsteins in der feinen Kornfraktion ($< 63 \mu\text{m}$) erwartet werden. Die Bestimmung des Anreicherungseffektes erfolgte durch Auflösen der jeweiligen Probe in verdünnter Salzsäure, wobei der unlösliche Zuschlag zurückbleibt. Zusätzlich wurde der Glühverlust bestimmt, der das im Zementstein des Betons chemisch gebundene Wasser repräsentiert.

Die Ergebnisse der Aufbereitungsversuche bei denen die zerkleinerten Proben mittels Trockensiebung in die Fraktionen $0/63 \mu\text{m}$ und $> 63 \mu\text{m}$ zerlegt wurden sind in Bild 2 dargestellt.

Siehe Anlage:

Bild 2: Zementstein- und Zuschlaggehalte bei verschiedenen Aufbereitungsmethoden

Es zeigt sich, daß es mittels Aufbereitung gelingt, den Gehalt der Proben $0/63 \mu\text{m}$ an Quarzzuschlag von etwa 66 % im Ausgangszustand auf etwa 35 % zu senken. Die Hammermühle erzeugte im konkreten Fall die besten Ergebnisse.

Beachtung verdient auch eine neue Zerkleinerungsmethode, die Schallimpulszerkleinerung. Diese Methode wurde an der Universität Magdeburg entwickelt, befindet sich aber für den speziellen Fall der Zerkleinerung zur Anreicherung des Zementsteines noch in der Erprobungsphase, so daß hierfür noch keine endgültigen Ergebnisse vorliegen. Allerdings konnte bei den bisher mit dem Verfahren untersuchten Betonproben der Zuschlaggehalt auf bis zu 20 % reduziert werden. Hier zeichnet sich also eine Möglichkeit ab, im Vergleich zu den mechanischen Verfahren einen höheren Trenngrad zwischen Zementstein und Zuschlag zu erreichen.

Dehydratation und Analyse der Klinkerphasen und Zementsteinproben

Folgende Behandlungen und Analysen wurden mit den 1 Jahr hydratisierten Klinkerphasen und Zementen durchgeführt:

- ◆ Dehydratation bei 600 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C und 1400 °C
- ◆ Röntgenografische Analyse im wasserfreien Ausgangszustand, im hydratisierten Zustand und nach der Dehydratation durch Temperung
- ◆ Freikalkbestimmung nach FRANKE, Extraktion der Calciumsilicate mit Salicylsäure

Röntgenografische Analyse

Bild 3 zeigt eine Gegenüberstellung der Röntgendiagramme des Zementes CEM I 32,5 R von Werk A für die verschiedenen Zustände.

Siehe Anlage:

Bild 3: Röntgendiagramme für den Zement CEM I 32,5 R (Werk A) in allen Behandlungszuständen

Die untere peakarme Kurve wurde an dem hydratisierten Zement gemessen. Das Fehlen von ausgeprägten Peaks ist typisch, da die Hydratationsprodukte des Zements schlecht kristallin sind. Die Temperatur bei 600 °C bewirkte kaum eine Veränderung. Erst bei 900 °C können wieder kristalline Phasen nachgewiesen werden, insbesondere tritt das Klinkermineral Dicalciumsilicat auf.

Es zeigt sich sehr deutlich, daß bei einer Dehydratationstemperatur von 1400 °C die Kurve nahezu identisch zu der des Ausgangszementes ist. Das unterhalb von 1400 °C vorliegende Dicalciumsilicat und das Calciumoxid reagieren also bei weiterer Temperatursteigerung zu Tricalciumsilicat. Es läßt sich also schlußfolgern, daß die Hydratation der reinen Portlandzemente vollständig reversibel ist.

Anders ist das Verhalten in Gegenwart bestimmter Zusatzstoffe. Hier kam es bei 1400 °C bereits zur Bildung einer Schmelze, was die Wieder-Entstehung von C_3S zumindest während einer Festkörper- oder Sinterreaktion verhindert und die röntgenografische Analyse erheblich erschwert. Besonders deutlich ließ sich dieser Effekt bei Zementen mit hohen Hüttensandgehalten (CEM III 32,5 R – NW/NA/HS (Werk A)) und beim Portlandölschieferzement beobachten.

Salicylsäureextraktion

Calciumsilicate sind in Salicylsäure löslich. Dies ist sehr nützlich, weil die Röntgenpeaks der Silicate, die die viel kleineren Peaks der anderen Klinkerphasen verdecken, so durch eine Vorbehandlung der Proben eliminiert werden können. Bild 4 macht den Unterschied deutlich.

Siehe Anlage:

Bild 4: Röntgendiagramme des Zementes CEM I 32,5 R (Werk A) vor und nach der Salicylsäureextraktion

Besonders nützlich ist das für die Bestimmung des Verhältnisses der Klinkerphasen Aluminat und Aluminatferrit, welches bei Portlandzementen von entscheidender Bedeutung für die Sulfatresistenz ist.

Siehe Anlage:

Bild 5: Aluminat- und Aluminatferrit-Peaks für einen normalen PZ, einen sulfatresistenten PZ und einen HOZ

Bild 5 zeigt, daß eine eindeutige Unterscheidung zwischen normalen Portlandzementen (u.) und sulfatresistenten Portlandzementen (m.) möglich ist. Bei Zementen mit hohem Zusatzstoffgehalt sind allerdings wegen des Verdünnungseffektes die Aluminat- und Aluminatferrit-Peaks kaum noch wahrnehmbar (o.).

Freikalkgehalte

Wenn die Temperaturbehandlung der hydratisierten Proben bei 1400 °C wegen der Schmelzphasenbildung oder wegen Reaktionen zwischen den Bestandteilen keine

brauchbaren Aussagen zu den wiederentstehenden Phasen ergibt, lassen sich durch die Bestimmung des Freikalkgehaltes der bei 1000 °C oder 1100 °C getemperten Proben Rückschlüsse auf die Zementart ziehen.

Der Grundgedanke dabei ist, daß bei Temperaturen von 1000 °C oder 1100 °C kein Tricalciumsilicat rückgebildet werden kann, sondern nur Dicalciumsilicat. Da zumindest in den Portlandzementen der Gehalt an Tricalciumsilicat mit 60 – 80 % meist recht hoch ist sollte die stöchiometrische Differenz zwischen dem ursprünglich vorhandenen Tricalciumsilicat und dem rückgebildeten Dicalciumsilicat als freies CaO vorliegen. Bild 6 bestätigt diese Vermutung. Mit Ausnahme des Portlandölschieferzementes und der beiden Hochofenzemente liegen alle Freikalkgehalte oberhalb von 5 %. Bei den Portlandzementen ist die Tendenz zu erkennen, daß die höheren Festigkeitsklassen größere Freikalkgehalte zeigen. Allerdings sind auch Ausnahmen möglich, da sich die Festigkeitsklasse nicht nur über die chemische Zusammensetzung des Klinkers sondern auch über die Mahlfineinheit regulieren läßt.

Bei den Zumahlstoffzementen spielt der Anteil an Zumahlstoff eine entscheidende Rolle. Während bei den Portlandhüttenzementen die Freikalkgehalte im Bereich der von Portlandzementen liegen, ist bei den Hochofenzementen praktisch kein freier Kalk nachweisbar. Eine Sonderrolle spielt der Portlandkalksteinzement, da bei diesem der zugemahlene Kalkstein bei der Freikalkbestimmung mit erfaßt wird.

Siehe Anlage:

Bild 6: Freikalkgehalte der bei 1000 °C dehydratisierten Zementsteine

Zusammenfassung

Gegenstand der vorgestellten Untersuchungen war die Dehydratation der Erhärtungsprodukte von Zementen, mit dem Ziel, Aussagen zur Reversibilität des Bindemittels Zement einerseits und zu möglichen Methoden der Bestimmung der Zementart andererseits ableiten zu können.

Die bisherigen Ergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die Untersuchungen der Klinkerphasen und reinen Zementsteine. Dabei konnte nachgewiesen werden, daß die Hydratation von Portlandzementen praktisch reversibel ist. Allerdings sind dazu Dehydratationstemperaturen von mindestens 1400 °C erforderlich.

Bei der auf der Dehydratation beruhenden Nachweismethode des Ausgangszements wird auf eine Temperung bei 1000 °C bis 1100 °C orientiert. Aussagen zum Alitgehalt ergeben sich aus den Freikalkgehalten der getemperten Proben. Desweiteren ist es nach einer Salicylsäureextraktion der getemperten Proben möglich, eindeutig zwischen normalen und sulfatresistenten Portlandzementen zu unterscheiden. Die Identifizierung eines Zumahlstoffzementes ist in den meisten Fällen über typische Merkmale des jeweiligen Zumahlstoffes möglich, allerdings stehen beim Hydratations- und Dehydratationsverhalten von Hütten sand noch einige offene Fragen.

Die Versuche mit Mörteln und Betonen sind noch nicht abgeschlossen, aber einige Ergebnisse der Klinkerphasen- und Zementsteinuntersuchungen sind auch in Ge-

genwart von Quarzzuschlag gültig (Verhältnis C_3A/C_4AF , Freikalk). Neue Wege müssen für Betone und Mörtel mit Kalksteinzuschlägen gesucht werden. Außerdem sind Aufbereitungsmethoden für eine effektivere Zementsteinanreicherung weiter Gegenstand der Untersuchungen.

ANLAGE:

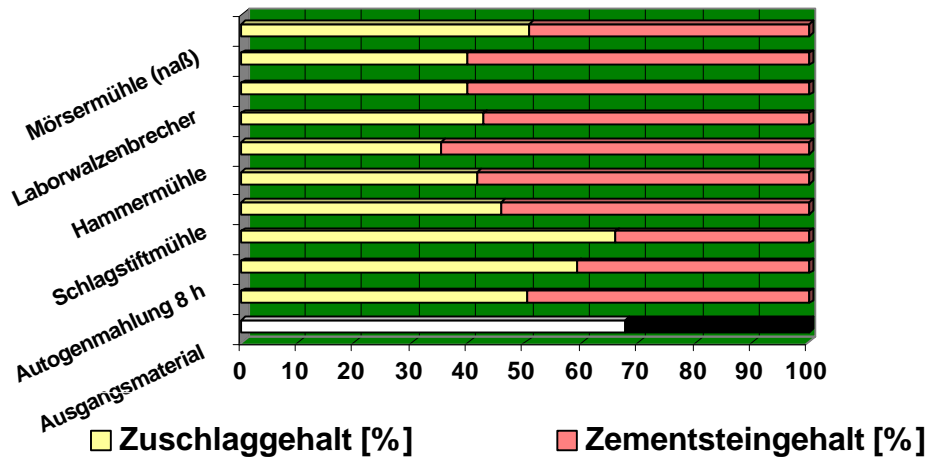


Bild 2: Zementstein- und Zuschlaggehalte bei verschiedenen Aufbereitungsmethoden

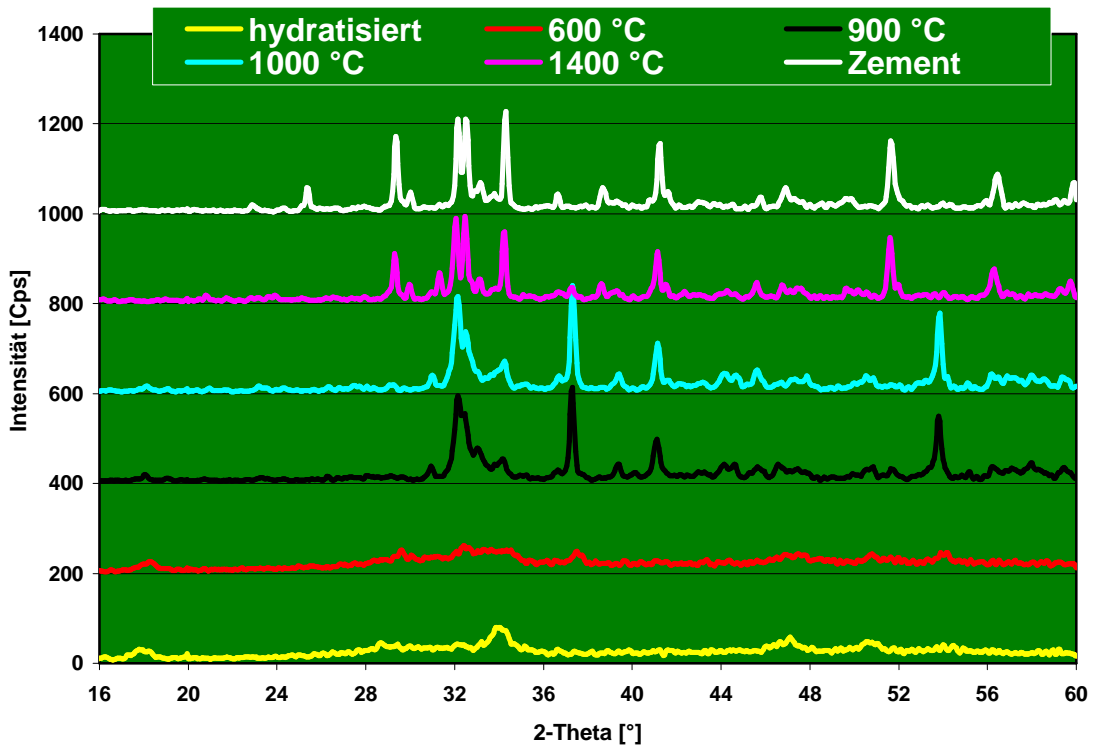


Bild 3: Röntgendiagramme für den Zement CEM I 32,5 R (Werk A) in allen Behandlungszuständen

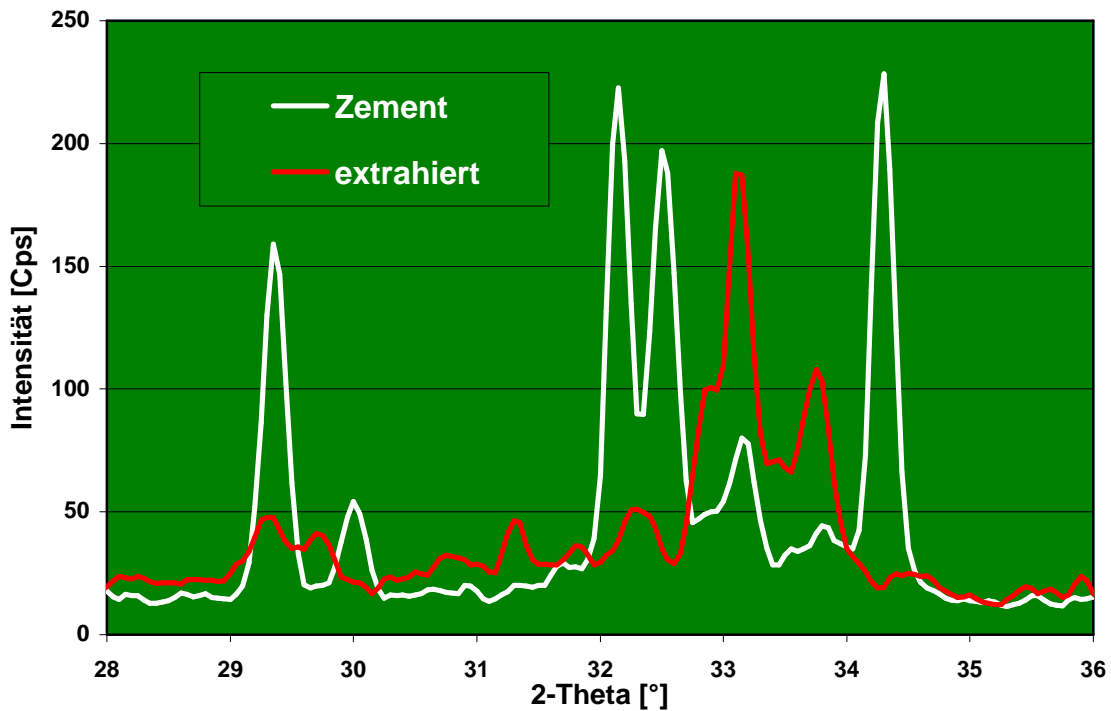


Bild 4: Röntgendiagramme des Zementes CEM I 32,5 R (Werk A) vor und nach der Salicylsäureextraktion

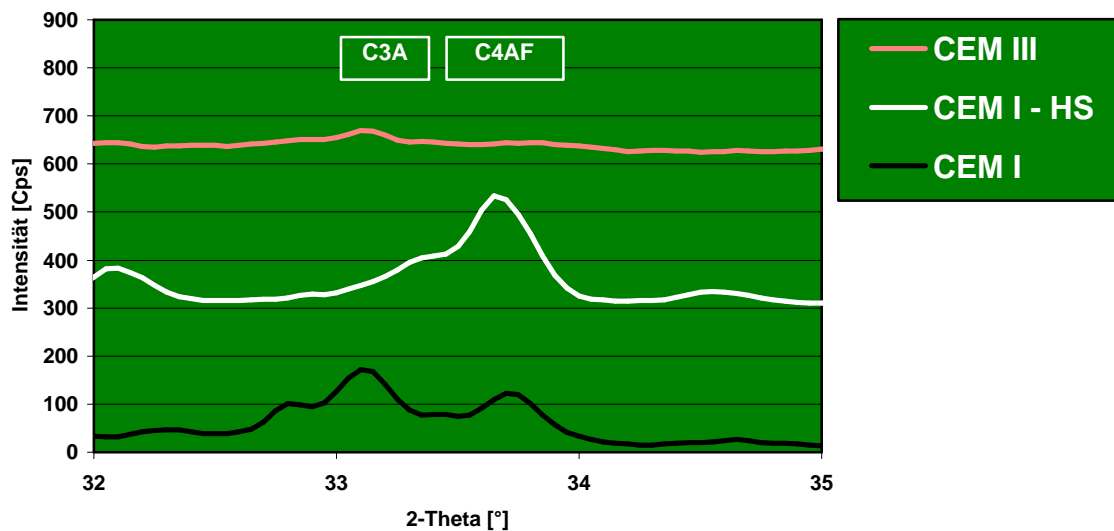


Bild 5: Aluminat- und Aluminatferrit-Peaks für einen normalen PZ, einen sulfatresistenten PZ und einen HOZ

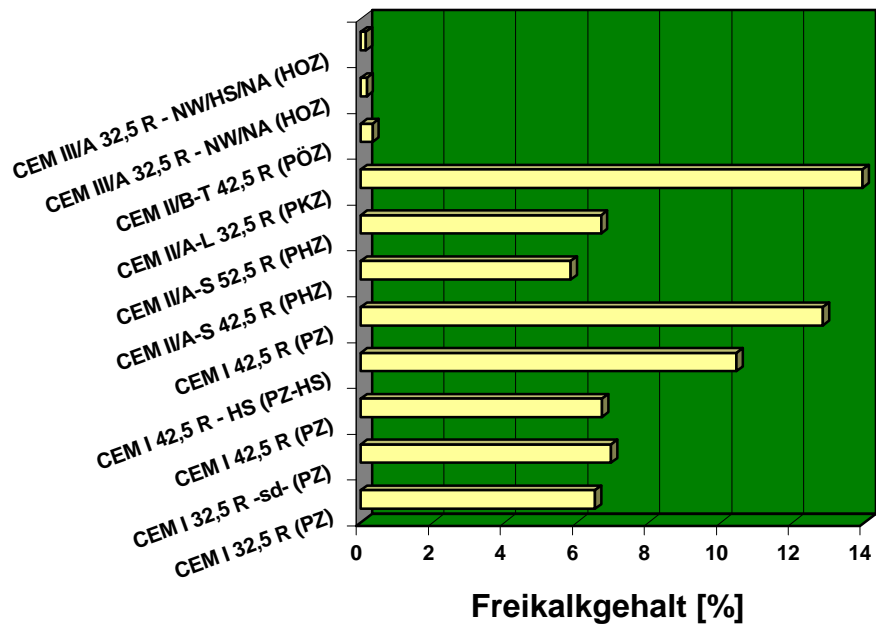


Bild 6: Freikalkgehalte der bei 1000 °C dehydratisierten Zementsteine