



Master's Thesis

# **Calcined clay as a hydraulically effective clinker replacement in cement blends**

submitted in satisfaction of the requirements for the degree of  
Diplom-Ingenieur  
of the TU Wien, Faculty of Civil Engineering

---

DIPLOMARBEIT

## **Kalziniertes Ton als hydraulisch wirksames Klinkersubstitut in Zementmischungen**

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines  
Diplom-Ingenieurs  
eingereicht an der Technischen Universität Wien, Fakultät für Bauingenieurwesen

von

**Philipp Boisits, BSc**  
Matr.Nr.: 01227568

unter der Anleitung von

**Univ.Prof. PhD Robisson**  
**Dipl.-Ing. Dr.techn. Deix**

Institut für Werkstofftechnologie, Bauphysik und Bauökologie  
Forschungsbereich Baustofflehre und Werkstofftechnologie  
Technische Universität Wien,  
Karlsplatz 13/207-01, A-1040 Wien

Wien, im November 2022

# Eidesstaatliche Erklärung

Ich erkläre eidesstattlich, dass ich die Arbeit selbständig angefertigt habe. Es wurden keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Formulierungen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Diese schriftliche Arbeit wurde noch an keiner Stelle vorgelegt.

Wien, November 2022

---

# Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei all denjenigen bedanken, die mich während meines akademischen Werdeganges begleitet haben. Der Weg bis zu meinem Abschluss hier an der TU Wien war kein leichter, doch mit deren Hilfe konnte ich ihn bestens meistern.

Diese Arbeit gäbe es ohne meines mehrmonatigen Praktikums an der EPFL in Lausanne nicht in dieser Form. Mein großer Dank gilt deswegen Frau Prof. Scrivener, die dieses ermöglicht hat und mich auch für das Thema meiner Diplomarbeit begeistert hat. Ich möchte mich nun auf Englisch bei dem dortigen Laborteam bedanken. Thank you guys for this wonderful and interesting time at the LMC lab and of course my special gratitude to Prof. Scrivener and you Franco for the opportunity to work on the LC<sup>3</sup> project.

Zurück in Wien richtet sich mein Dank an Herrn Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Deix, der bereit war, als Betreuer mich beim Verfassen dieser Arbeit zu unterstützen. Auch möchte ich mich bei Frau Univ.Prof. PhD Robisson für die Möglichkeit bedanken, meine Diplomarbeit am Institut für Werkstofftechnologie, Bauphysik und Bauökologie im Forschungsbereich Baustofflehre und Werkstofftechnologie abzufassen.

Zuletzt, aber nicht minder wichtig, gebührt mein größter Dank meinen Freunden, meiner Familie, meinen Eltern Olimpia und Siegfried, Ambra meiner Schwester und meiner Freundin Alfonsina. Ihr habt mich während meiner Studienzeit begleitet und immerwährend unterstützt, ich danke euch dafür.



# Kurzfassung

In Hinblick auf die geforderten Maßnahmen zur CO<sub>2</sub>-Emissionsreduktion spielt die Erforschung von klinkerarmen Zementen eine wichtige Rolle. In dieser Arbeit soll eine Zementmischung auf Basis von kalzinierten Tonen und Kalkstein vorgestellt werden, die eine Klinkerreduzierung auf bis zu 50 % ermöglicht. Dieser sogenannte Limestone Calcined Clay Cement – kurz LC<sup>3</sup> – wurde an der EPFL in Lausanne entwickelt und dessen Einsatz wird anhand eines Projektes in dieser Diplomarbeit veranschaulicht.

Zunächst muss die Frage geklärt werden, welche Rohstoffe sich als hydraulisch wirksames Klinkersubstitut eignen. Dazu werden Tone vorgestellt, die nach einer thermischen Behandlung – der so genannten Kalzinierung oder Temperung – puzzolane Eigenschaften aufweisen und somit hydraulisch wirksam sind. Weiters wird der Frage nachgegangen, welche Mischungsverhältnisse mit anderen Zuschlagstoffen sich als optimal erweisen und welche Eigenschaften, die daraus entstehenden Frisch- und Festbetone beziehungsweise Mörtel aufweisen im Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften wie auch die Dauerhaftigkeit.

Anhand eines Projektes, einer Simulation des Produktionsprozesses von Dachziegeln, soll in dieser Arbeit gezeigt werden, dass diese neuartige Zementmischung LC<sup>3</sup> eine ähnliche Performance aufweist, wie konventionelle Zementmischungen. Damit soll die Anwendbarkeit von LC<sup>3</sup> in der Industrie veranschaulicht werden.



# Abstract

Regarding the required measures for the CO<sub>2</sub> emissions reduction, research into low clinker cements plays an important role. In this work, a cement mixture based on calcined clays and limestone will be presented, which enables clinker reduction up to 50 %. This so-called Limestone Calcined Clay Cement – in short LC<sup>3</sup> – was developed at the EPFL in Lausanne and its use is illustrated in this thesis by a project.

First, the question which raw materials are suitable as a hydraulically effective clinker substitute must be clarified. For this purpose, clays are presented which after thermal treatment – the so-called calcination – gain pozzolan properties and are therefore hydraulically effective. The questions which mixing ratios with other additives are optimal and which properties the resulting fresh and hardened concrete or mortar will have – in terms of mechanical properties and durability – are also examined.

With the help of a project, a simulation of the production process of roof tiles, this work aims to demonstrate, that this new cement mix LC<sup>3</sup> shows a similar performance as conventional cement mixes. By this, the feasibility of using LC<sup>3</sup> in the industry is meant to be illustrated.





# Nomenklatur

## Abkürzungen

M.-%	Massenprozent
V.-%	Volumsprozent
°C	Grad Celsius
Al	Aluminium
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminiumoxid, Tonerde
CaO	Calciumoxid, gebrannter Kalk
Ca(OH) <sub>2</sub>	Calciumhydroxid, gelöschter Kalk
CaCO <sub>3</sub>	Calciumcarbonat, kohlensaurer Kalk, „Kalkstein“
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eisenoxid
H <sub>2</sub> O	Wasser
MgO	Magnesiumoxid, Periklas
Na <sub>2</sub> O	Natriumoxid
Si	Silicium
KS/LS	Kalkstein, engl. limestone
KT	kalzinierter (kaolinitischer) Ton
MK	Metakaolin
PZ/PC	Portlandzement, engl. Portland cement
SCMs	Zementersatzstoffe, engl. supplementary cementitious materials
SSA	spezifische Oberfläche, engl. specific surface area

## Untersuchungsmethoden

DTA	Differenz-Thermoanalyse
DTG	Differenzierte Thermogravimetrie
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope
NMR	Magnetischen Kernresonanz, engl. Nuclear Magnetic Resonance
REM	Rasterelektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrische Analyse
XRD	Röntgendiffraktometrie, engl. X-Ray Diffraction

## Kurzformeln und Schreibweisen in der Bauchemie

A	$\text{Al}_2\text{O}_3$
$\bar{\text{C}}$	$\text{CO}_2$
C	CaO
F	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
H	$\text{H}_2\text{O}$
K	$\text{K}_2\text{O}$
M	MgO
N	$\text{Na}_2\text{O}$
S	$\text{SiO}_2$
\$	$\text{SO}_4$

## Zementchemische Notation wichtiger Verbindungen und Klinkerphasen

Abkürzung	Chemische Formel	Bezeichnung
C <sub>3</sub> S	3 CaO · SiO <sub>2</sub>	Tricalciumsilicat, Alit
C <sub>2</sub> S	2 CaO · SiO <sub>2</sub>	Dicalciumsilicat, Belit
C <sub>3</sub> A	3 CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tricalciumaluminat, Aluminat-Phase
C <sub>4</sub> AF	4 CaO · (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Tetracalciumaluminatferrit, Ferrit-Phase
AS <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Metakaolin
C $\bar{C}$	CaCO <sub>3</sub>	Calciumcarbonat
CH	Ca(OH) <sub>2</sub>	Calciumhydroxid, Portlandit
C\$ · H <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	Calciumsulfatdihydrat, Gips
C-S-H	x CaO · y SiO <sub>2</sub> · z H <sub>2</sub> O	Calciumsilicathydrat
C-A-S-H	u CaO · v Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · y SiO <sub>2</sub> · z H <sub>2</sub> O	Calciumaluminatsilicathydrat
AFt	[Ca <sub>3</sub> (Al,Fe)(OH) <sub>6</sub> · 12 H <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> · X <sub>3</sub> · n H <sub>2</sub> O	Tri-Aluminat-Ferrit-Phase
C <sub>3</sub> A · 3C\$ · H <sub>32</sub>	[Ca <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 26 H <sub>2</sub> O	Trisulfo-Aluminat-Hydrat, Ettringit, AFt-Phase
AFm	[Ca <sub>2</sub> (Al,Fe)(OH) <sub>6</sub> ] · X · n H <sub>2</sub> O	Mono-Aluminat-Ferrit-Phase
C <sub>3</sub> A · C\$ · H <sub>12</sub>	[Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> ](SO <sub>4</sub> ) · 6 H <sub>2</sub> O	Monosulfo-Aluminat-Hydrat, Monosulfoaluminat, Ms
C <sub>4</sub> A $\bar{C}$ H <sub>11</sub>	3 CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · CaCO <sub>3</sub> · 11 H <sub>2</sub> O	Monocarboaluminat, Mc
C <sub>4</sub> A $\bar{C}$ <sub>0,5</sub> H <sub>11,5</sub>	Ca <sub>8</sub> Al <sub>4</sub> CO <sub>16</sub> · 22 H <sub>2</sub> O	Hemicarboaluminat, Hc
C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub>	2 CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · SiO <sub>2</sub> · 8 H <sub>2</sub> O	Strätlingit

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Motivation.....	1
1.2	Zielsetzung und Aufbau der Arbeit .....	2
2	Stand der Technik .....	4
2.1	Zementklinker und Zementersatzstoffe (SCMs).....	4
2.1.1	Zementarten und Herstellung.....	4
2.1.2	Chemische Zusammensetzung des Zementklinkers.....	6
2.1.3	Hydratation des Zements und Hydratphasen .....	8
2.1.4	Umweltproblematik der Klinkerproduktion und Zementersatzstoffe (SCMs) .....	14
2.2	Tone und Tonminerale .....	17
2.2.1	Tone .....	17
2.2.2	Tonminerale .....	18
2.3	Thermische Aktivierung von Tongemischen .....	23
2.3.1	Reaktionen während der thermischen Aktivierung.....	24
2.3.2	Wahl der Kalzinierungstemperatur .....	26
2.4	Wirkungsweise kalzinierter Tone .....	28
2.4.1	Physikalische Wirkungsmechanismen.....	29
2.4.2	Chemische Wirkungsmechanismen .....	31
2.5	Limestone Calcined Clay Cement LC <sup>3</sup> .....	33
2.5.1	Wahl eines geeigneten kaolinitreichen Tones für die Zementmischung LC <sup>3</sup> .....	36
2.5.2	Einfluss des Metakaolingehalts .....	37
2.5.3	Eigenschaften von mit LC <sup>3</sup> hergestellten Betonen und Mörteln .....	39

3	Projekt zur Herstellung von Dachziegeln mit LC <sup>3</sup> .....	45
3.1	Voruntersuchungen .....	45
3.1.1	Charakterisierung der Rohstoffe .....	45
3.1.2	Mischungsverhältnis.....	46
3.1.3	Druckfestigkeitsversuche .....	47
3.1.4	Zusammenfassung und weitere Vorgehensweise .....	49
3.2	Simulation der Dachziegelproduktion .....	50
3.2.1	Rohstoffe.....	50
3.2.2	Mischungsverhältnis der Rohstoffe für die Dachziegelherstellung .....	51
3.2.3	Herstellung der Schalung.....	52
3.2.4	Herstellung des Mörtels .....	54
3.2.5	Pressen und Nachbehandeln der Dachziegel .....	55
3.2.6	Ausschalen und Biegezugversuch .....	56
3.3	Ergebnisse .....	57
3.3.1	Auswertung der Ergebnisse .....	58
3.3.2	Zusammenfassung der Ergebnisse .....	60
4	Anwendbarkeit von LC <sup>3</sup> und dessen Vor- und Nachteile.....	62
5	Resümee.....	63
6	Literaturverzeichnis.....	64
7	Abbildungsverzeichnis.....	67
8	Tabellenverzeichnis .....	69
	Anhang.....	I



# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Beton, als das Gemisch aus Zement, Gesteinskörnung und Wasser, ist der meistgenutzte Baustoff weltweit und wird als *Baustoff des 21. Jahrhunderts* bezeichnet. Seine hohe Festigkeit, die Möglichkeit der individuellen Formgebung und – im Gegensatz zu anderen Baustoffen – seine niedrigen Kosten führen dazu, dass sich seine Produktion weltweit auf über 4200 Mt beläuft, mit steigender Tendenz. Aufgrund dieser hohen Produktionsmengen und den geforderten Maßnahmen zur CO<sub>2</sub>-Reduktion gibt es das Bestreben, dessen Nachhaltigkeit zu verbessern. Dabei zeigt sich, dass die Umwelteinwirkungen des Betons zum Großteil auf Emissionen bei der Herstellung des Zements zurückgeführt werden können, also jener reaktiven Komponente, die für die Erhärtung des Betons verantwortlich ist. [1–6]

Zement ist aufgrund seiner hohen Produktionsmengen für 5–8 % der vom Menschen verursachten CO<sub>2</sub>-Emissionen und für ungefähr 35 % der Emissionen in der Industrie verantwortlich. Der Hauptgrund dafür ist die sehr energieintensive Zementklinkerproduktion, die dazu führt, dass die Energiebilanz und CO<sub>2</sub>-Emissionen von Betonen maßgeblich durch den Klinkeranteil des verwendeten Zements bestimmt sind. Deshalb wird darauf gezielt, den Klinkeranteil in Zementen zu senken, was durch Zementersatzstoffe – sogenannte SCMs (supplementary cementitious materials) – erreicht werden kann. Jedoch muss beachtet werden, dass es beim Einsatz dieser umweltfreundlicheren Ersatzstoffe zu einem verdünnenden und deshalb festigkeitsmindernden Effekt in Bezug auf die Zementeigenschaften kommt, weswegen nach Materialien geforscht wird, die selbst einen Anteil zur Zementhydratation liefern. Je reaktiver diese Materialien selbst sind, desto größer ist das CO<sub>2</sub>-Einsparpotenzial, da mehr Klinker substituiert werden kann. [1], [2], [7]

Bisher wurden Stoffe wie Silica-Staub, Flugasche und Hochofenschlacke als Zementersatzstoffe erfolgreich verwendet, jedoch werden diese Stoffe den Bedarf für die Produktion von klinkerarmen Bindemitteln in Zukunft nicht abdecken können. Dies ist bereits an dem stagnierenden Klinkersubstitutionsanteil in Zementmischungen in den letzten Jahren zu sehen. [8]



Als Alternative aus ökologischer und ökonomischer Sicht bieten sich kalzinierte (getemperte) Tone an. Sie sind weltweit verfügbar und haben den Vorteil, dass der CO<sub>2</sub>-Ausstoß der thermischen Aktivierung – also der Kalzinierung oder Temperung – niedrig ist. Das lässt sich durch die niedrigen Brenntemperaturen und den niedrigen Kalkgehalt erklären. Tone beziehungsweise die in der Natur vorkommenden Tongemische, die aufgrund ihrer Qualität (z.B. Reinheitsgrad) für andere Industrien unattraktiv sind, können somit als SCMs verwendet werden und sind außerdem für die Baustoffindustrie auch wirtschaftlich günstig. Diese Tongemische bestehen aus einem Gemisch an thermisch aktivierbaren Schichtsilicaten, wie z.B. Kaolinit, Illit oder Smektit, und haben das Potenzial, als reaktive Bindemittelkomponente eine wichtige Rolle als SCMs einzunehmen. [1], [2]

An kalzinierten Tonen als hydraulisch wirksames Klinkersubstitut in Zementmischungen wird seit einigen Jahren geforscht. Hierbei muss die Forschungsarbeit an der École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) erwähnt werden. Die dort entwickelte neuartige Zementmischung LC<sup>3</sup> - Limestone Calcined Clay Cement nutzt die Synergien der Verwendung von kalzinierten Tonen (calcined clay) und Kalksteinmehl (limestone), um den Klinkeranteil in Zementmischungen auf bis zu 50 % zu reduzieren und das mit keinem Verlust der Festigkeit.

### 1.2 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit

Anhand dieser Arbeit soll die Anwendbarkeit der neuen Zementmischung LC<sup>3</sup> in der Bauindustrie gezeigt werden. Die bisherigen an der EPFL in Lausanne durchgeführten Untersuchungen lieferten vielversprechende Ergebnisse. Diese fanden jedoch unter Laborbedingungen statt und hatten wenig Bezug zu den in der Praxis hergestellten Bauprodukten. Der Beweis für die Anwendbarkeit von LC<sup>3</sup> in der Industrie sollte deshalb mithilfe eines Projekts – einer Simulation des Produktionsprozesses von Dachziegeln – erfolgen. Dieses Projekt wurde am LMC (Laboratory of Construction Materials) an der EPFL in Lausanne durchgeführt. Eine der zentralen Fragestellungen dabei war, wie sich der Einfluss des Herstellungsprozesses – der ja von der genormten Herstellung von Probekörpern stark abweicht – und die veränderte Geometrie auf die mechanischen Eigenschaften auswirken. Die mechanischen Eigenschaften wurden dabei mittels Biegezugversuchen untersucht. Die Beschreibung des Projektes und die dafür benötigten Voruntersuchungen sind in Kapitel 3 zu finden.

Die für das Verständnis der Wirkungsweise der neuen Zementmischung LC<sup>3</sup> benötigten theoretischen Grundlagen werden in dieser Arbeit ebenfalls ausführlich erläutert.

Nach der Einleitung in *Kapitel 1* gibt *Kapitel 2* einen Überblick über den Stand der Technik von Zementklinker, Zementersatzstoffen (SCMs), Tonen, deren thermische Aktivierbarkeit und der Zementmischung LC<sup>3</sup> auf Basis von kalzinierten Tonen und Kalksteinmehl. Weiters wird darin beschrieben, welche Wirkungsweise (Puzzolanität) kalzinierte Tone haben und welche Betoneigenschaften aus deren Verwendung resultieren, besonders im Hinblick auf die Dauerhaftigkeit.

*Kapitel 3* beginnt mit den Voruntersuchungen, die notwendig für das eigentliche Projekt waren und der Beschreibung der dafür verwendeten Rohstoffe. Im weiteren Verlauf wird das Projekt zur Simulation des Produktionsprozesses von Dachziegeln vorgestellt. Auch hier werden die dabei verwendeten Rohstoffe und deren Mischungsverhältnisse besprochen.

Das *Kapitel 4* bietet eine Analyse der im Laufe dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse zur Zementmischung LC<sup>3</sup>.

Schließlich formiert *Kapitel 5* den Abschluss dieser Arbeit mit einer Rekapitulation des behandelten Themas, einer Zusammenfassung der Versuchsergebnisse und einem Ausblick über weitere mögliche Forschungsfragen.

## 2 Stand der Technik

Dieses Kapitel liefert die theoretischen Grundlagen, die für das Verständnis der Wirkungsweise von Zement benötigt werden. Ausgehend von den Zementarten und der Herstellung von Zement werden die Hydratation und die daraus folgenden Hydratphasen beschrieben. Darauf aufbauend wird erklärt, mit welchen Stoffen Zement – genauer gesagt der Zementklinker, also der reaktive Teil einer Zementmischung – ersetzt werden kann (SCMs) und welche normativen Vorgaben dazu existieren.

Im weiteren Verlauf wird die Kalzinierung von Tonen erläutert und erklärt, welche Tone sich als Klinkersubstitut besonders gut eignen. Dazu muss davor der strukturelle Aufbau von Tonen und Tonmineralen charakterisiert werden.

Schließlich wird die neuartige Zementmischung LC<sup>3</sup> – Limestone Calcined Clay Cement vorgestellt und deren Wirkungsweise beschrieben sowie deren Vor- und Nachteile diskutiert.

### 2.1 Zementklinker und Zementersatzstoffe (SCMs)

#### 2.1.1 Zementarten und Herstellung

Laut der Definition der für Zement geltenden ÖNORM EN 197-1 ist Zement „[...] ein hydraulisches Bindemittel, d. h. ein fein gemahlener anorganischer Stoff, der, mit Wasser gemischt, Zementleim ergibt, welcher durch Hydratation erstarrt und erhärtet und nach dem Erhärten auch unter Wasser fest und raumbeständig bleibt.“ [9]

Neben dem Zement existieren auch weitere hydraulische Bindemittel wie hydraulischer Kalk, Mischbinder, Putz- und Mauerbinder. Jedoch unterscheidet sich Zement von ihnen durch seine höhere Festigkeit, diese beträgt mindestens 32,5 MPa nach 28 Tagen. Bei hochhydraulischen Kalken sind es hingegen nur 5 MPa. [9], [10]

Zemente unterscheiden sich grundsätzlich durch den Anteil des reaktiven Bestandteiles – also des Portlandzementklinkers – und anderen Hauptbestandteilen wie Hüttensand, Flugaschen oder Puzzolanen. Weiters werden Zementen bis zu 5 M.-% Nebenbestandteile zugemahlen, die die physikalischen Eigenschaften des Zements aufgrund ihrer Korngrößenverteilung verbessern sollen. Es handelt sich dabei um ausgewählte anorganische mineralische Stoffe. Zu den Nebenbestandteilen zählen zum Beispiel Calciumsulfate (CaSO<sub>4</sub>). Diese dienen zur Regelung des Erstarrens und der Festigkeitsentwicklung. Diese Sulfatträger kommen in Form von Gipsstein, Halbhydrat oder Anhydrit zum Einsatz. [9]

Zuletzt können der Zementmischung noch Zusatzstoffe beigemischt werden, wie z.B. Mahlhilfsmittel; diese Zusatzstoffe sind auf 1 M.-% begrenzt. [10], [11]

Man unterscheidet laut ÖNORM EN 197-1 zwischen folgenden Hauptzementarten:

- Portlandzement (CEM I)
- Portlandkompositzement (CEM II)
- Hochofenzement (CEM III)
- Puzzolanzement (CEM IV)
- Hüttensand-Puzzolan-Zement (CEM V)
- Kompositzement (CEM VI)

**Portlandzement** (CEM I) enthält als Hauptbestandteil Portlandzementklinker (95 M.-%) und darf höchstens 5 M.-% Nebenbestandteile enthalten. Es handelt sich dabei meist um einen Sulfatträger zur Steuerung der Hydratation [9].

**Portlandkompositzemente** (CEM II) bestehen aus mindestens 50 M.-% Portlandzementklinker und unterschiedlichen Anteilen an anderen Hauptbestandteilen (Hüttensand, Silicastaub, Puzzolan, Flugasche, gebrannter Schiefer, Kalkstein) [9].

**Hochofenzement** (CEM III) besteht aus variablen Anteilen an Klinker und Hüttensand [9].

**Puzzolanzement** (CEM IV) ist eine Zementart bei der bis zu 55 M.-% des Klinkers durch Puzzolane ersetzt werden kann [9].

**Hüttensand-Puzzolan-Zement** (CEM V), bei diesem kann bis zu 80 M.-% des Klinkers durch Hüttensand, Puzzolan und Flugasche ersetzt werden [9].

**Kompositzement** (CEM VI) besteht aus 35-49 M.-% Klinker und anderen Hauptbestandteilen [9].

Der Portlandzementklinker stellt als die am höchsten reaktive Komponente in diesen Zementmischungen jeweils den wichtigsten Bestandteil dar. Zu dessen Herstellung werden folgende Rohstoffe benötigt:

- kalkhaltige Gesteine ( $\text{CaCO}_3$ , Calciumcarbonat)
- Sande ( $\text{SiO}_2$ , Kieselsäure)
- Tone, Mergel ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Tonerde)
- eisenoxidische Minerale ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Eisenoxid)

Die Rohmaterialien werden gebrochen und getrocknet; anschließend in einem bestimmten Verhältnis miteinander gemischt und fein gemahlen. Das nun entstandene Rohmehl wird auf dessen Zusammensetzung überprüft und in den Drehrohfen befördert, wo es bei ca. 1450 °C

(Sintern) zu Zementklinker – dunklen, kleinen, sehr harten Kugeln – gebrannt wird. Anschließend wird der Klinker rasch abgekühlt und am Ende mit Gips und anderen Zuschlagstoffen vermahlen. Der Gips oder ein Gips-Anhydrit-Gemisch dient zur Regelung des Erstarrens des Zements (Erstarrungsregler). [10], [11]

Während des Brennvorgangs laufen verschiedene chemische Reaktionen ab. Zunächst entweicht in einem Temperaturspektrum von 100-600 °C das freie wie auch chemisch gebundene Wasser. Ab einer Temperatur von 600 °C beginnt die Entsäuerung des Kalksteins, also die Zersetzung des Calciumcarbonats in CaO und CO<sub>2</sub>. Oberhalb von 900 °C entsteht aus Calciumoxid und Siliciumdioxid Dicalciumsilicat (C<sub>2</sub>S) und weitere Zwischenverbindungen mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die aber oberhalb von 1280 °C – bei dieser Temperatur kommt es zum Schmelzen des Klinkers – wieder zerfallen. Bei etwa 1450 °C ist das vorhandene Aluminium- und Eisenoxid vollständig in der Schmelze gelöst und ein noch vorhandener Überschuss an Calciumoxid reagiert mit dem Dicalciumsilicat zu Tricalciumsilicat (C<sub>3</sub>S). An den Brennvorgang anschließend findet der Kühlungsprozess des Klinkers statt, dabei entstehen durch Kristallisation der Schmelze Tricalciumaluminat (C<sub>3</sub>A) und Tetracalciumaluminatferrit (C<sub>4</sub>AF). [10], [11]

### 2.1.2 Chemische Zusammensetzung des Zementklinkers

Für die Herstellung von Portlandzementklinker wird ein Rohstoffgemisch verwendet, das hauptsächlich aus CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besteht (siehe Tabelle 1).

**Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung von Portlandzement, adaptiert aus [10]**

Verbindung	M.-%
CaO	64
SiO <sub>2</sub>	20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5
MnO <sub>3</sub>	0,1
MgO	1,5
SO <sub>3</sub>	2,5

Wie im vorigen Kapitel erläutert, bilden sich im Zuge des Brennens und Sinterns der Rohstoffe neue Verbindungen – die Klinkerphasen. Diese geben dem Zement seine charakteristischen Eigenschaften während der Hydratation. Denn jede einzelne liefert jeweils unterschiedliche Beiträge zur Zementerhärtung. Im Allgemeinen unterscheidet man vier grundsätzliche kristalline Klinkerphasen: Alit (C<sub>3</sub>S), Belit (C<sub>2</sub>S), Tricalciumaluminat (C<sub>3</sub>A, Aluminatphase) und Tetracalciumaluminatferrit (C<sub>4</sub>AF, Ferritphase). Weiters enthält Portlandzementklinker freies CaO und freies MgO, sowie Alkalien wie Natriumoxid und Kaliumoxid in kleinen Mengen. [10]

Die Phasenzusammensetzung von Portlandzement (PZ) ist in Tabelle 2 ersichtlich. Aufgrund unterschiedlicher Rohstoffe sind die Mengenanteile gegebenenfalls verschieden.  $C_3S$  und  $C_2S$  (Calciumsilicate) sind als Hauptträger der Hydratation in jedem PZ-Klinker mit mindestens 75 M.-% vorhanden; das Massenverhältnis  $CaO/SiO_2$  muss außerdem mindestens 2,0 betragen. Weiters befinden sich im PZ-Klinker unerwünschte Begleitelemente wie CaO (ungelöschter Kalk) und MgO (Periklas), die jedoch in Summe mit 5 M.-% begrenzt sind. [9], [10]

**Tabelle 2: Portlandzement-Klinkerphasen, adaptiert aus [10]**

Klinkerphase	M.-%	Eigenschaften
$C_3S$	45 - 80	schnelle Erhärtung, hohe Hydratationswärme, hohe Festigkeit
$C_2S$	0,1 - 32	langsame, stetige Erhärtung; niedrige Hydratationswärme, hohe Festigkeit
$C_3A$	7 - 15	schnelle Reaktion mit $H_2O$ , hohe Hydratationswärme, geringe Festigkeit, anfällig gegen Sulfatwasser
$C_4AF$	4 - 14	langsame und geringe Erhärtung, widerstandsfähig gegen Sulfatwasser
CaO	0,1 - 3	in geringen Mengen unschädlich, sonst Kalktreiben
MgO	0,5 - 4,5	in größeren Mengen Treiben

Als wichtigste Zementphase kann *Alit* ( $C_3S$ ) gesehen werden, da es dem Zement seine wesentlichen Eigenschaften verleiht. Es besteht zum Großteil aus Tricalciumsilicat und kleinen Mengen an Fremdoxiden wie z.B. MgO oder  $Al_2O_3$ . Alit ist die erste silicatische Phase, die während der Hydratation unter Freisetzung einer großer Hydratationswärme reagiert und sehr hohe Festigkeiten erreicht, besonders in den ersten Tagen. [10]

Das kalkärmere *Belit* ( $C_2S$ ) erhärtet hingegen langsamer und ist größtenteils für die Festigkeitssteigerung nach 28 Tagen verantwortlich. Es erreicht dann die gleichen Festigkeiten wie Alit. Aufgrund der langsameren Reaktion ist die Freisetzung der Hydratationswärme ebenfalls geringer. [10]

*Tricalciumaluminat* ( $C_3A$ ) reagiert sehr schnell mit Wasser und erhärtet rasch. Dieses sofortige Abbinden wird durch Zugabe von Gips (bis max. 5 M.-%) verhindert, um eine entsprechende Verarbeitbarkeit des Mörtels oder Betons zu gewährleisten.  $C_3A$  erhöht in Verbindung mit den Silicaten die Anfangsfestigkeit des Zements. [10]

*Tetracalciumaluminatferrit* ( $C_4AF$ ) bindet den Großteil des im Klinker enthaltenen Eisenoxids und einen Teil des Aluminiumoxids. Es besitzt keine definierte stöchiometrische Zusammensetzung, sondern ist als Mischkristall aus den beiden Oxiden anzusehen.  $C_4AF$  ist wesentlich reaktionsträger als  $C_3A$ , somit trägt es zu hydraulischen Erhärtung nur wenig bei. [10]

Weitere Klinkerphasen des Portlandzements sind das *freie CaO* und das *freie MgO*. Bei der Hydratation bilden sich daraus die Hydroxide  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , die mehr Raum einnehmen als die ursprünglichen Verbindungen, was zu unerwünschten Kalk- und Magnesiatreiben führt. Aus diesem Grund wird der Gehalt an MgO im Klinker auf 5 M.-% begrenzt. [10]

Zum Schluss muss noch das *Alkalisulfat* als Nebenbestandteil des PZ-Klinkers erwähnt werden. Art und Menge des Alkalisulfats sind dabei je nach Klinkerart unterschiedlich. Bei zu hohen Gehalten reagiert der überschüssige Schwefel, der nicht mehr an die Alkalien gebunden werden kann, mit den Calciumverbindungen zu Calciumsulfat. [10–12]

### 2.1.3 Hydratation des Zements und Hydratphasen

Die Hydratation des Zements – also die Anlagerung von Wasser an eine chemische Bindung unter Bildung eines Hydrats – beruht auf der Reaktion der Klinkerphasen mit Wasser unter Ausbildung wasserunlöslicher *Hydratphasen*. Der wichtigste hydraulisch reagierende Hauptbestandteil ist dabei der Portlandzementklinker, der aus den zuvor beschriebenen Klinkerphasen besteht. Diese PZ-Klinkerphasen unterscheiden sich dabei in ihrer Hydratationsgeschwindigkeit und somit auch im Beitrag zur Festigkeitsentwicklung des Zementsteins. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 1 ersichtlich und lässt sich damit erklären, dass die für die Festigkeit maßgebende neue Verbindung – das Calciumsilicathydrat (C-S-H) – aus der Reaktion von Wasser mit  $\text{C}_3\text{S}$  und  $\text{C}_2\text{S}$  entsteht. Die beiden Phasen  $\text{C}_3\text{A}$  und  $\text{C}_4\text{AF}$  liefern hingegen nur einen geringen Beitrag zur Festigkeitsentwicklung des Zementsteins. [10]

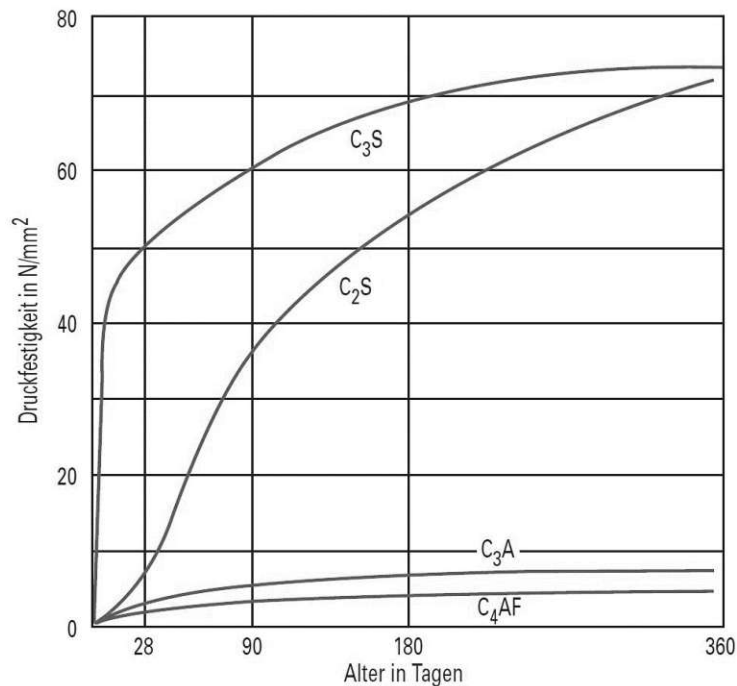
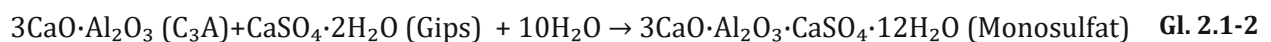
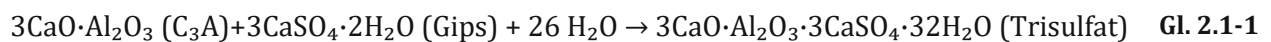


Abbildung 1: Druckfestigkeitsentwicklung der Klinkerphasen [11]

Reaktion des Tricalciumaluminats (C<sub>3</sub>A)

Durch das Anmachen – also dem Hinzugeben von Wasser zu Zement – entsteht der Zementleim, der anfangs eine sehr plastische Konsistenz besitzt. Durch die dadurch initiierte Hydratation und somit Bildung der ersten Hydratphasen, kommt es zum Ansteifen. Dabei reagiert *Tricalciumaluminat* am schnellsten. C<sub>3</sub>A bildet aus der Reaktion mit den Calcium- und Sulfationen Calciumaluminatsulfathydrate; in sulfatreichen Lösungen (siehe Gl. 2.1-1) sind das *Ettringitkristalle* (Trisulfat), die auf den Klinkerpartikeln zu wachsen beginnen, jedoch noch zu klein sind, um den Raum zwischen den Partikeln zu überbrücken. Somit bleiben die Zementpartikel noch gegeneinander beweglich – der Mörtel oder der Beton ist plastisch. In sulfatärmeren und kalkreicheren Lösungen bilden sich hingegen Monosulfate, siehe Gl. 2.1-2. [10–13]

Hydratation mit Sulfatträger:



Diese beiden Reaktionen laufen ab, wenn der Zementmischung ein Sulfatträger (Erstarrungsregler) beigemischt wurde, also in etwa 3 bis 5 M.-% Gips bei Portlandzement, da es sonst zu einer sofortigen Erstarrung des Zementleims kommt. [10–13]

Ohne einem entsprechenden Sulfatträger würden sich aus dem C<sub>3</sub>A sofort große, plättchenförmige *Tetracalciumaluminathydratkristalle* (siehe Abbildung 2) bilden, die den wassergefüllten Porenraum mit einem kartenhausähnlichen Gefüge verbrücken und somit zu einem vorzeitigen Erstarren führen würden. [10–13]

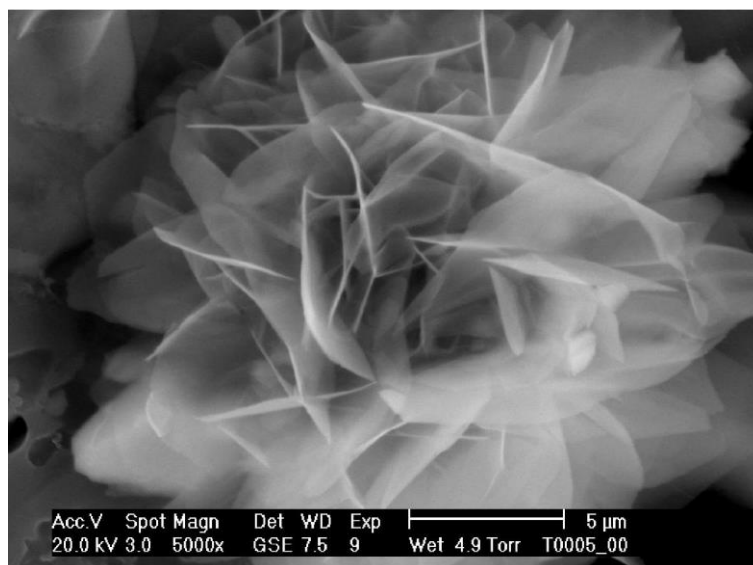


Abbildung 2: ESEM-Aufnahme der Tetracalciumaluminathydratkristalle [11]



Einen Überblick über die Zusammenhänge und den Verlauf der Hydratation von  $C_3A$  und den daraus entstehenden Hydraten gibt Abbildung 3. Darauf ist sehr gut die Bildung von Monosulfat (Monosulfo) durch den Abfall des Gehalts an Sulfaten (Gips, engl. gypsum) ersichtlich.

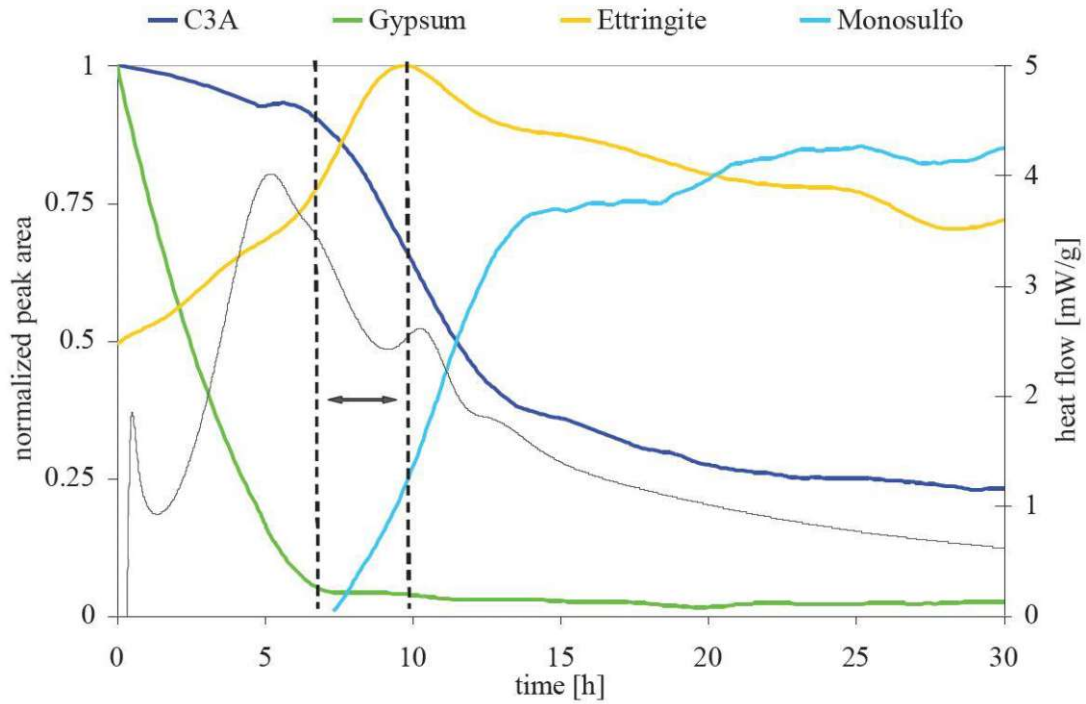
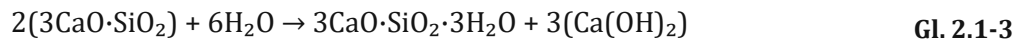


Abbildung 3: Verlauf der Hydratation von  $C_3A$  [14]

Reaktion des Alits (C<sub>3</sub>S)

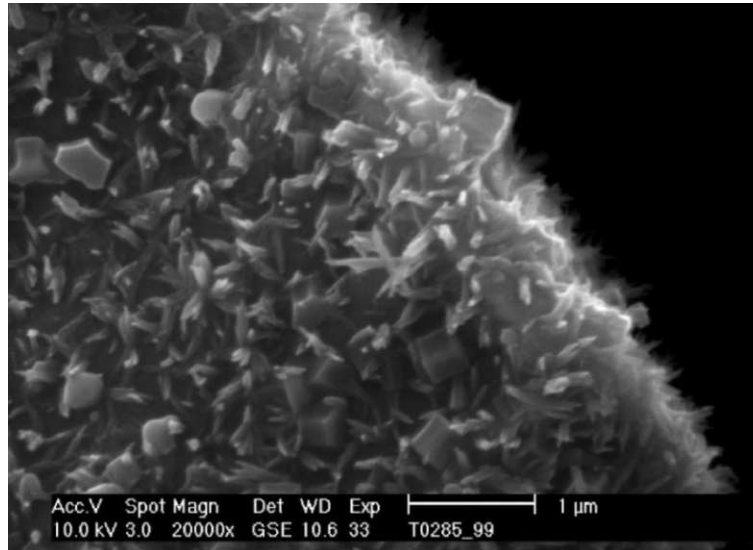
Gleichzeitig mit der Reaktion des C<sub>3</sub>A kommt es ausgehend vom C<sub>3</sub>S zur Bildung von Calciumsilicathydraten (C-S-H); die einen faserförmigen C-S-H-Belag auf den Klinkerpartikeln bilden (siehe Abbildung 4). Diese Abbildung zeigt ein Zementkorn nach drei Stunden Hydratation. Die C-S-H-Kristalle sind als feine, fasrige Schicht sichtbar, währenddessen die prismatischen Gebilde den Ettringit darstellen. [10–13]

Hydratation des Tricalciumsilicats:



Es ist ersichtlich, dass bei der Hydratation von C<sub>3</sub>S neben C-S-H auch CH (Portlandit) freigesetzt wird, siehe Gl. 2.1-3. Auf Abbildung 5 ist das CH in Form größerer hexagonaler Kristalle, umgeben von einem faserförmigen C-S-H-Belag, zu sehen. [10–13]

Zu beachten ist weiters, dass die neu gebildete C-S-H-Phase keine klar definierte chemische Verbindung ist, sondern es sich dabei um eine Phase mit schwankender chemischen Zusammensetzung handelt. [10–13]



**Abbildung 4: ESEM-Aufnahme von einem Zementpartikel nach drei Stunden Hydratation [11]**

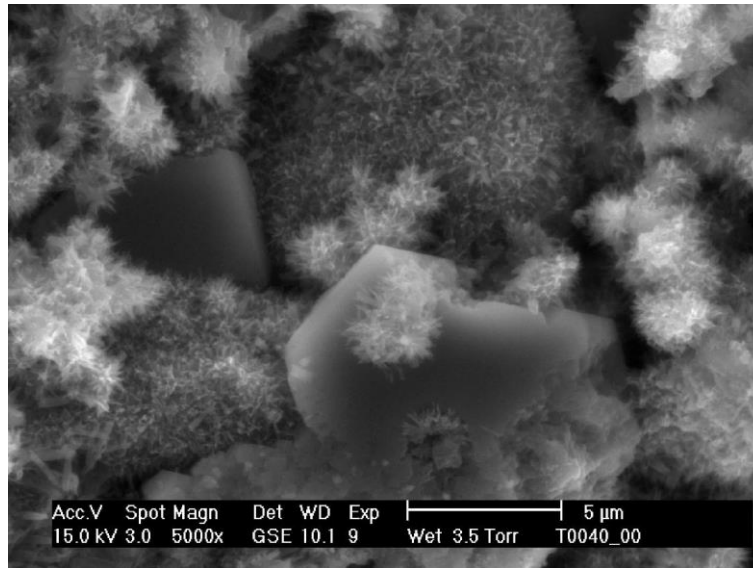
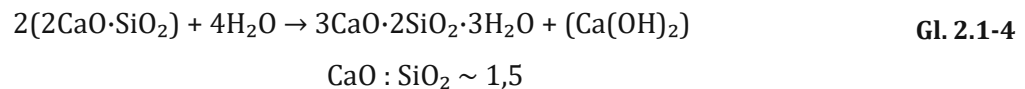


Abbildung 5: ESEM Aufnahme nach 24 Stunden Hydratation [11]

### Reaktion des Belits ( $C_2S$ )

Die Hydratation des  $C_2S$  läuft ähnlich zu der Reaktion des  $C_3S$  ab, jedoch deutlich langsamer. Es bilden sich ebenfalls C-S-H-Phasen aus – die ident zu den aus  $C_2S$  gebildeten Phasen sind – und das Portlandit, das aber keinen Beitrag zur Festigkeitsentwicklung leistet, siehe Gl. 2.1-4. [10–13]

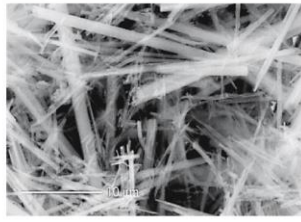
Hydratation des Dicalciumsilicats:



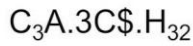
### Reaktion des Tetracalciumaluminatferrits ( $C_4AF$ )

$C_4AF$  hat einen ähnlichen Aufbau wie  $C_3A$ , somit verläuft dessen Reaktion sehr ähnlich, jedoch wesentlich langsamer. Der genaue Vorgang der Hydratation des  $C_4AF$  ist bislang noch nicht vollständig geklärt. Durch die Ähnlichkeit zu  $C_3A$  – ein Teil des  $Al_2O_3$  ist in  $C_4AF$  durch  $Fe_2O_3$  ersetzt – lassen sich dennoch folgende Hydratationsprodukte charakterisieren. [10–13]

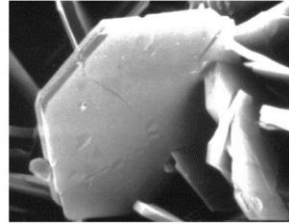
Bei der Hydratation mit einem Sulfatträger kommt es zur Bildung von *Aluminatferrit-Trisulfat (Aft)* Eisenettringit genannt und *Aluminatferrit-Monosulfat (AFm)*. Dieses Monosulfat kann sich unter Einfluss des Kohlendioxids aus der Luft in *Monocarbonat* umwandeln. Weiters wird ein Teil des  $C_4AF$  im Zuge der Hydratation in eine hydrogranatförmige Phase (engl. hydrogarnet) umgewandelt. Abbildung 6 zeigt Aufnahmen dieser verschiedenen Hydratphasen. [10–13]



ettringite

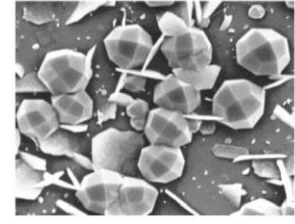


AFt – *aluminum ferrite tri*



AFm

*aluminum ferrite mono*



hydrogarnet

Abbildung 6: Hydratphasen des Tetracalciumaluminatferrits [15]

Zusammenfassung

Im Zuge der Hydratation des Zements laufen die zuvor beschriebenen Vorgänge teils zeitgleich, teils zeitversetzt ab. Der Gehalt an den Klinkerphasen im Reaktionsgemisch nimmt dabei stetig ab, und es bilden sich teilweise metastabile Hydratphasen aus, die sich im weiteren Verlauf zu thermodynamisch stabileren Phasen umwandeln. Weiters kommt es zu Umkristallisationen, bei denen sich die Morphologie der Hydratphasen ändert. Einen Überblick über die sich während der Hydratation bildenden Hydratphasen, bei gleichzeitiger Abnahme der Klinkerphasen, zeigt Abbildung 7. Man erkennt, dass die Hydrate der Silicatphasen  $C_3S$  und  $C_2S$  ca. 65 % und die Hydrate der Aluminatphasen  $C_3A$  und  $C_4AF$  ca. 25 % des Volumens des Zementsteingefüges einnehmen. [12]

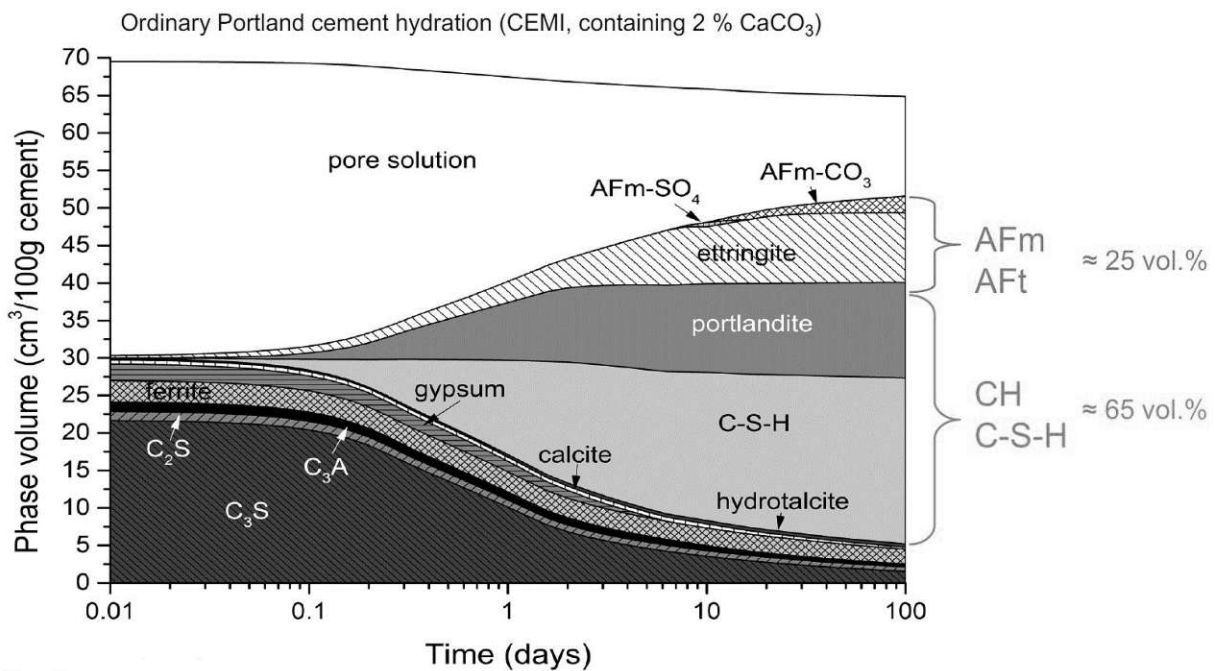


Abbildung 7: Verlauf der Hydratation von Portlandzement [16]

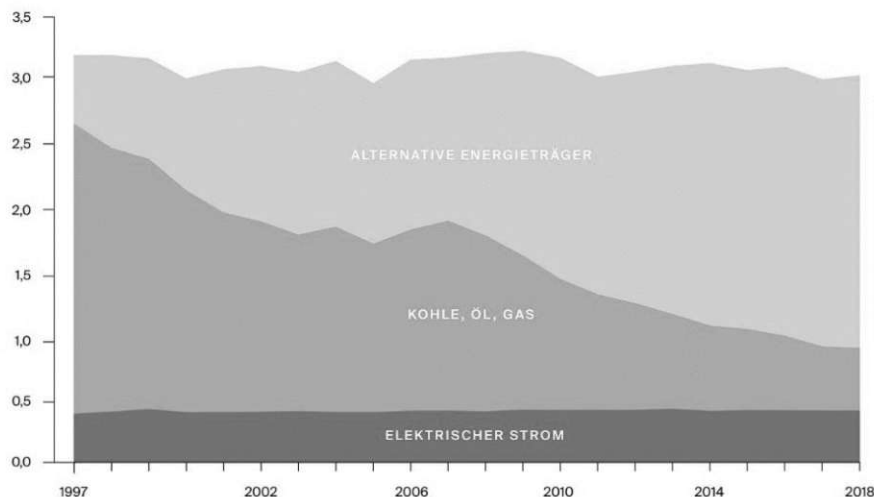
### 2.1.4 Umweltproblematik der Klinkerproduktion und Zementersatzstoffe (SCMs)

Die Zementherstellung ist ein sehr ressourcen-, energie- und emissionsintensiver Prozess. Dieser Umstand lässt sich aus der sehr energieintensiven Klinkerherstellung erklären, die bei sehr hohen Temperaturen abläuft. Aufgrund der geforderten Maßnahmen zur CO<sub>2</sub>-Reduktion spielt deshalb die Herstellung von klinkerarmen Zementen eine wichtige Rolle.

Allein in den Jahren 2017 und 2018 erhöhten sich die CO<sub>2</sub>-Emissionen aus der gestiegenen Zementproduktion in Österreich um 6,6 %. Weltweit ist die Zementindustrie für 5–8 % der Kohlendioxidemissionen verantwortlich, in Österreich sind es rund 3,2 %. Etwa zwei Drittel davon werden bei der Entsäuerung des Kalksteins ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ , Kalkbrennen) freigesetzt, das restliche Drittel ist dem Brennstoffeinsatz zuzuschreiben. Festzuhalten ist aber die Tatsache, dass Österreich mit 523 kg/t Spitzenreiter bei den niedrigsten CO<sub>2</sub>-Emissionen pro Tonne Zement ist. Die für die Klinkererzeugung benötigte thermische Energie wird in Österreich mittlerweile zu über 81 % aus alternativen Brennstoffen (Altreifen, Kunststoffabfällen etc.) gewonnen. Auch wenn – wie in Abbildung 8 ersichtlich – der Anteil an alternativen Energieträgern in der Zementindustrie stetig zunimmt, werden dennoch Fossile Brennstoffe wie Kohle, Öl und Gas weiterhin verwendet. Deren Einsatz hat sich in Österreich, aufgrund einer um mehr als 7 % gestiegenen Zementproduktion in den Jahren 2017/2018, ebenfalls erhöht. [17]

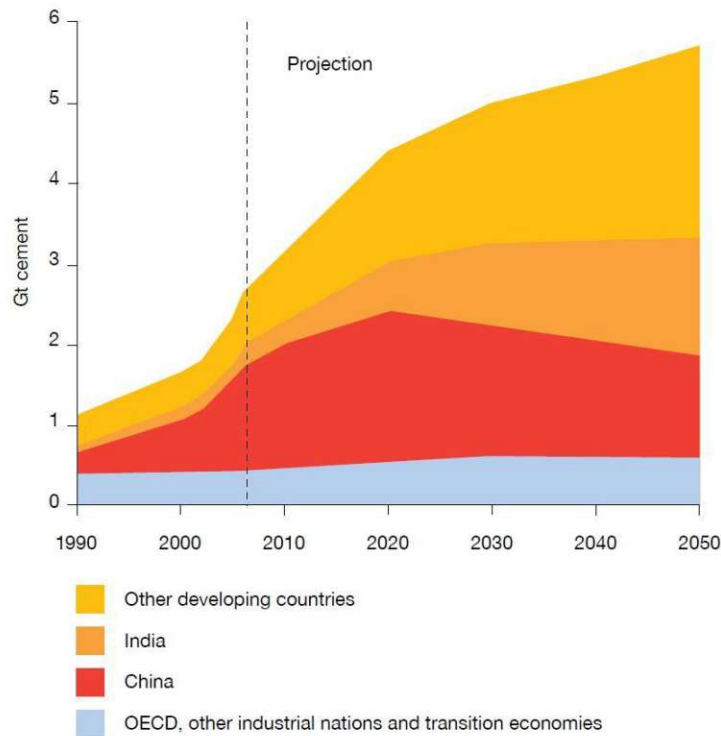
**Energiebedarf der österreichischen Zementindustrie**

spezifischer Energiebedarf (GJ/t Zement)



**Abbildung 8: Energieträger für die Zementproduktion in Österreich [17]**

In Abbildung 9 ist die Entwicklung der weltweiten Zementproduktion seit den 1990ern zu sehen; man erkennt auf ihr den starken Zuwachs der Produktion in China und Indien in den letzten Jahren. Derzeit entfällt die Hälfte der Masse aller weltweit produzierten Güter auf zementgebundene Rohstoffe (!). Auch in Zukunft wird der Bedarf an Zement weiter steigen und somit die Notwendigkeit an klimafreundlichen und emissionsarmen Baustoffen. [17]

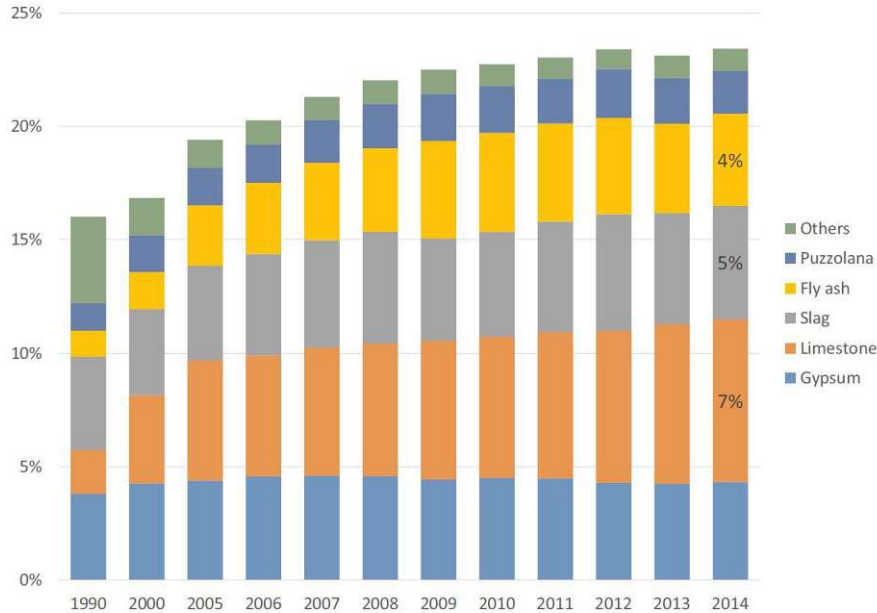


**Abbildung 9: Weltweite Entwicklung der Zementproduktion [4]**

Aus diesen Gründen gibt es das Bestreben die Nachhaltigkeit von Beton, der das meisthergestellte Material (ca. 4200 Mt pro Jahr, Tendenz steigend) ist, aus ökologischen wie auch ökonomischen Gründen zu verbessern. Da die Energiebilanz sowie die CO<sub>2</sub>-Emissionen des Betons maßgeblich durch den Klinkeranteil bestimmt werden, ist man bemüht diesen in den Zementmischungen zu reduzieren. In Europa lag der Klinkeranteil 2017 im Durchschnitt bei 76,4 %; in Österreich war dieser im Jahr 2018 mit 69,6 % einer der niedrigsten in Europa. [1], [17]

Eine vielversprechende Möglichkeit den Klinkeranteil zu reduzieren, ist die Verwendung von Zementersatzstoffen, den sogenannten SCMs (engl.: supplementary cementitious materials) als Bindemittelkomponente im Zement. Zu den SCMs zählen industrielle Nebenprodukte wie Flugaschen und Hüttensand, welche bereits in der Zementindustrie verwendet werden. Deren verfügbare Mengen sind jedoch limitiert und abhängig von anderen Industriezweigen, so dass für Flugaschen, aufgrund der Reduktion der Stromerzeugung aus Kohle, sogar mit einer Verringerung des Angebots gerechnet wird. Das gleiche gilt für Hüttensand, hervorgerufen

durch die Verlagerung der Stahlproduktion nach Asien. Aufgrund des Fehlens an hochwertigen SCMs stagniert deren Anteil in den Zementmischungen in den letzten Jahren, was in Abbildung 10 zu sehen ist. [2]



**Abbildung 10: Entwicklung des Anteils an Klinkerersatzstoffen in Zementmischungen in den letzten Jahren [18]**

Ein bisher ungenutztes Potenzial in dieser Hinsicht bieten natürliche *kalzinierte Tone*, die aus natürlich anstehenden, oberflächennahen Tongemischen gewonnen werden können. Diese gebrannten Tone werden nur sehr selten für die Zementproduktion verwendet, obwohl deren Verfügbarkeit ausreichend wäre. Ein Grund dafür ist die fehlende Forschung zu diesem Thema. Als Vorteil kann der Umstand gesehen werden, dass die Verwendung von kalzinierten Tonen als natürlich getempertes Puzzolan nicht mit anderen Verwertungsinteressen kollidiert, da die Qualität der Tone, die als SCMs genutzt werden können, unter der liegt, die für die keramischen Industrie benötigt wird. [2]

Ein *natürlich getempertes Puzzolan* ist dabei ein thermisch aktivierter Stoff vulkanischen Ursprungs, Ton, Schiefer oder Sedimentgestein. Er wird in der Norm EN 197-1 als Hauptbestandteil Q des Zements bezeichnet. Allgemein sind Puzzolane „[...] natürliche Stoffe mit kieselsäurehaltiger oder alumino-silicatischer Zusammensetzung oder eine Kombination davon“ und „[...] erhärten nach dem Anmachen mit Wasser nicht selbständig, sondern reagieren, fein gemahlen und in Gegenwart von Wasser, bei normaler Umgebungstemperatur mit gelöstem Calciumhydroxid ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) unter Entstehung von festigkeitsbildenden Calciumsilicat- und Calciumaluminatverbindungen.“[9] Die wichtigsten Verbindungen puzzolanischer Stoffe sind die reaktionsfähigen Siliciumdioxide ( $\text{SiO}_2$ ) und Aluminiumoxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Weiters enthalten sie

Eisenoxide und andere Oxide. Der Anteil an reaktionsfähigen  $\text{SiO}_2$  muss dabei mindestens 25 M.-% betragen. [9]

Tongemische, die als SCMs verwendet werden, müssen zuvor kalziniert werden – dieser Vorgang wird auch Temperung genannt – um ihnen eine puzzolanische Reaktivität zu verleihen. Die Brenntemperaturen reichen dabei von 550–900 °C; dies liegt weit unter jenen Temperaturen, die für die Klinkerherstellung benötigt werden – also rund 1450 °C. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass bei der Kalzinierung der Tongemische weniger  $\text{CO}_2$  als bei der Klinkerherstellung, aufgrund des niedrigeren Carbonatgehaltes, freigesetzt wird, nämlich 22 kg  $\text{CO}_2$ /t kalzinierten Ton; während aufgrund der Entsäuerungsprozesse des Kalksteins in der Klinkerproduktion 780 kg  $\text{CO}_2$ /t Klinker emittiert werden. [2]

Durch die Verwendung von kalzinierten Tongemischen als SCMs lässt sich somit der ökologische Fußabdruck – also die  $\text{CO}_2$ -Bilanz – von Betonen, die aus Zementmischungen mit eben solchen puzzolanen Stoffen hergestellt wurden, gezielt verbessern.

## 2.2 Tone und Tonminerale

### 2.2.1 Tone

Tone, die in diesem Zusammenhang als Bodenart gesehen werden, sind unverfestigte Sedimentgesteine, die nach geologischer Nomenklatur aus Mineralpartikeln kleiner 20  $\mu\text{m}$  bestehen. Mengenmäßig den größten Anteil bilden dabei die silicatischen Tonminerale mit Partikelgrößen kleiner 2  $\mu\text{m}$ . Mit ihrer blättchenförmigen Struktur rufen die Schichtsilicate die für Tone typischen Eigenschaften wie Quellfähigkeit und Plastizität hervor. [19]

Tone sind erdgeschichtlich junge Formationen und entstehen durch Verwitterung von Silicatgesteinen an der Erdoberfläche. Je nach prägender Tonmineralart werden sie als kaolinitische, smektitische, illitische usw. Tone bezeichnet. Sie kommen praktisch nie in reiner Form vor, sondern setzen sich aus verschiedenen Tonmineralen zusammen und enthalten Verunreinigungen wie Feldspat, Quarz und Glimmer. [19]

Die Gewinnung und Aufbereitung von reinphasigen Tönen ist schwierig und kostenintensiv, deshalb ist ihre Verwendung baupraktisch uninteressant. Es werden somit für den Einsatz als Klinkersubstitut Tongemische verwendet, also ein Gemisch aus unterschiedlichen Schichtsilicaten wie Kaolinit oder Illit. Diese Gemische müssen für die Verwendung als SCMs zunächst thermisch aktiviert werden, denn roh sind sie als inerte Füller aufgrund ihrer negativen Auswirkungen auf den Beton weitgehend ungeeignet. [19]



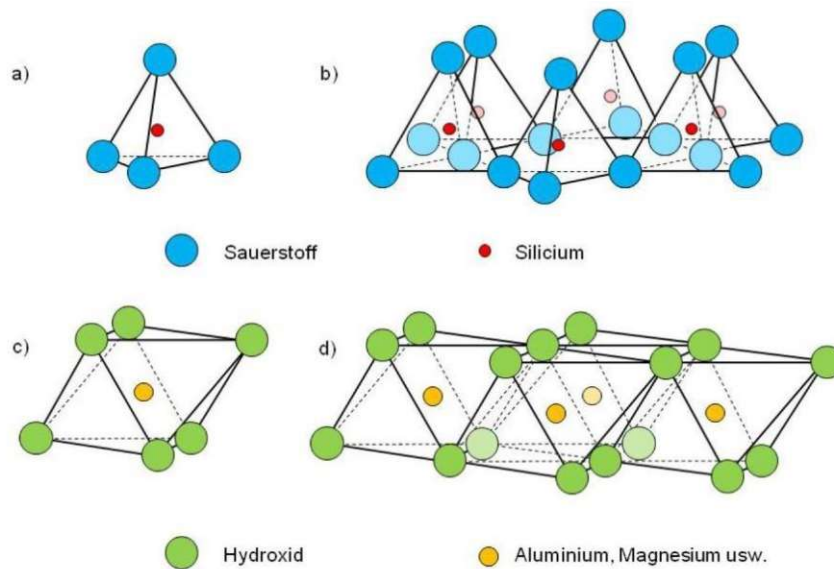
## 2.2.2 Tonminerale

### Aufbau

Tonige Gesteine – im Allgemeinen Tone genannt – verdanken ihre Eigenschaften den Tonmineralen aus denen sie bestehen. Die Minerale Kaolinit, Illit und Montmorillonit sind dabei die am häufigsten vorkommenden Tonminerale und unterscheiden sich jeweils durch ihre Struktur. Diese entspricht einer Schichtstruktur, weswegen Tonminerale mineralogisch zu den Schichtsilicaten gehören. Die periodisch wiederkehrenden Grundbausteine dieser Strukturen sind Siliciumtetraeder ( $\text{SiO}_4$ -Tetraeder) und Aluminium- bzw. Magnesium-Oktaeder ( $\text{Al,Mg(OH)}_6$ -Oktaeder). Die Stapelfolge dieser Schichten sowie der Ersatz der Si- und Al-Ionen durch andere Elemente bestimmen den Tonmineraltyp und dessen Eigenschaften. [2], [19], [20]

Die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder sind bei den Schichtsilicaten über drei negativ geladene Sauerstoffionen in einer Ebene miteinander verknüpft und bilden somit ein hexagonales Netz. Das vierte negativ geladene Sauerstoffion an der Spitze ist an kein weiteres Element gebunden, was dazu führt, dass so eine unendlich ausgedehnte Tetraederschicht für sich allein nicht möglich ist. Das Siliciumtetraeder sowie die Tetraederschicht sind in Abbildung 11 (a+b) ersichtlich. [2], [19]

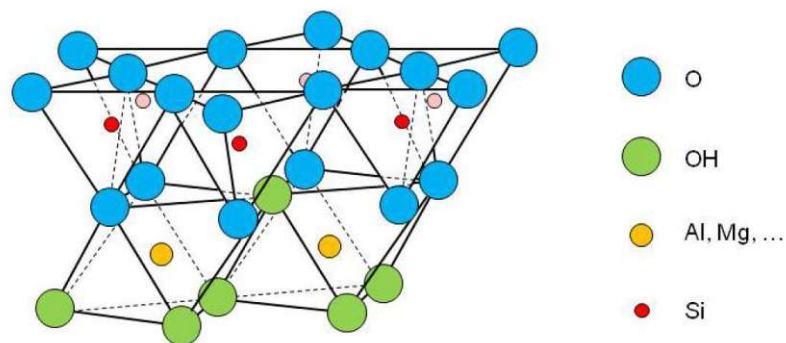
Die *Oktaederschicht* als zweites Bauelement der Schichtsilicate besteht aus zwei Schichten von  $(\text{OH})^-$ -Ionen (Hydroxidionen), die von passenden positiven Kationen zusammengehalten werden. Diese wiederum befinden sich in den oktaedrischen Lücken zwischen den Schichten. Je nach der Wertigkeit der Kationen werden die Oktaederschichten unterschieden in dioktaedrische (zwei Lücken sind mit dreiwertigen Kationen besetzt) und trioktaedrische (drei Lücken sind mit zweiwertigen Kationen besetzt). Aluminium- und Magnesiumionen sind zur Füllung dieser Lücken aufgrund ihrer Ionenradien besonders gut geeignet und kommen deshalb in vielen Tonmineralen vor. Der schematische Aufbau eines einzelnen Oktaeders (bestehend aus vier Hydroxiden, die ein Kation umschließen) und der daraus entstehenden Oktaederschicht ist in Abbildung 11 (c+d) ersichtlich. [2], [19]



**Abbildung 11: Räumliche Darstellung eines Siliciumtetraeders (a), einer Tetraederschicht (b), eines Aluminiumoktaeders (c) und einer Oktaederschicht (d), adaptiert aus [21]**

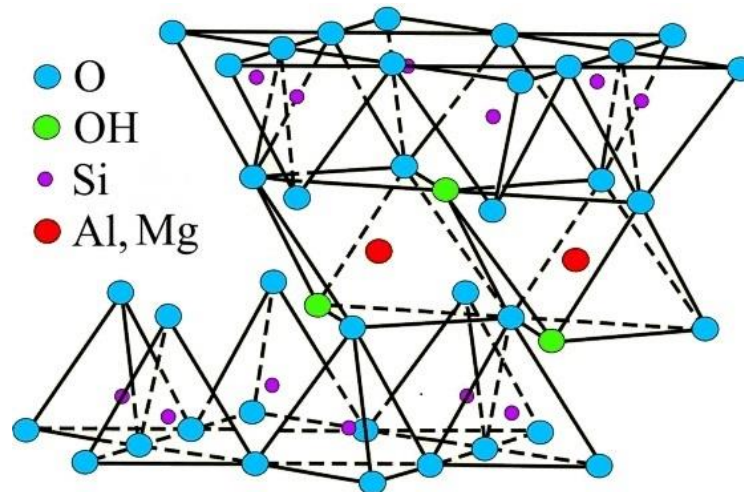
Die beiden Strukturen der Tetraeder- und Oktaederschicht lassen sich aufgrund ähnlicher struktureller Eigenschaften miteinander verknüpfen. Dabei entstehen zwei Typen an Tonmineralen, jene mit einer Zweischichtstruktur (1:1 Elementarschicht) und jene mit einer Dreischichtstruktur (2:1 Elementarschicht). [2], [19], [20]

Die *Zweischichtstruktur* entsteht durch das Verknüpfen einer Tetraeder- mit einer Oktaederschicht. Dabei ersetzen die freien Sauerstoffionen der Tetraederschicht (also die Spitzen der Pyramiden)  $2/3$  der (OH)<sup>-</sup>-Ionen der Oktaederschicht an einer Seite dieser Schicht. Der Aufbau einer solchen 1:1 Elementarschicht ist in Abbildung 12 ersichtlich. [2], [19], [20]



**Abbildung 12: Räumliche Darstellung der Struktur einer 1:1 Elementarschicht, adaptiert aus [21]**

Ähnlich zur Bildung der 1:1 Schichten werden die Dreischichtstrukturen gebildet. Sie entstehen durch die Verknüpfung von zwei Tetraederschichten mit einer Oktaederschicht. So wie bei der Zweischichtstruktur werden die  $(\text{OH})^-$ -Ionen durch Sauerstoffionen ersetzt, diesmal jedoch auf beiden Seiten. Dadurch entsteht eine 2:1 Elementarschicht (siehe Abbildung 13). [2], [19], [20]



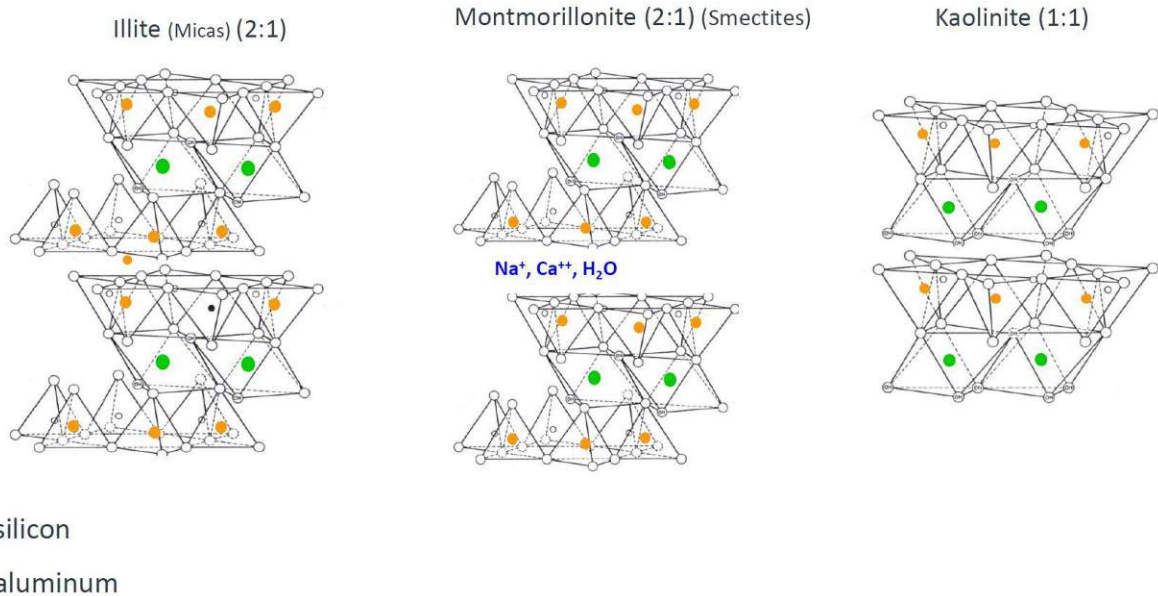
**Abbildung 13: Räumliche Darstellung der Struktur einer 2:1 Elementarschicht, adaptiert aus [22]**

Der Aufbau der Tonminerale beruht auf einer bestimmten Abfolge dieser Elementarschichten, mit dazwischen liegenden Zwischenschichten. Diese einzelnen Elementarschichten werden bei den Zweischichtsilicaten durch Wasserstoffbrücken und bei den Dreischichtsilicaten durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Bei den dreischichtigen Tonmineralen können sich zusätzlich noch Kationen in der Zwischenschicht befinden. Weiters kann in beiden Strukturtypen eine Schicht aus Wasser eingebaut sein. [2], [19], [20]

Dieser Schichtaufbau, mit seinen starken Bindungskräften innerhalb der Elementarschichten und den sehr viel schwächeren Kräften zwischen den Schichten, hat die für Tonminerale sehr typische Spaltbarkeit parallel zur Basis zur Folge. [19]

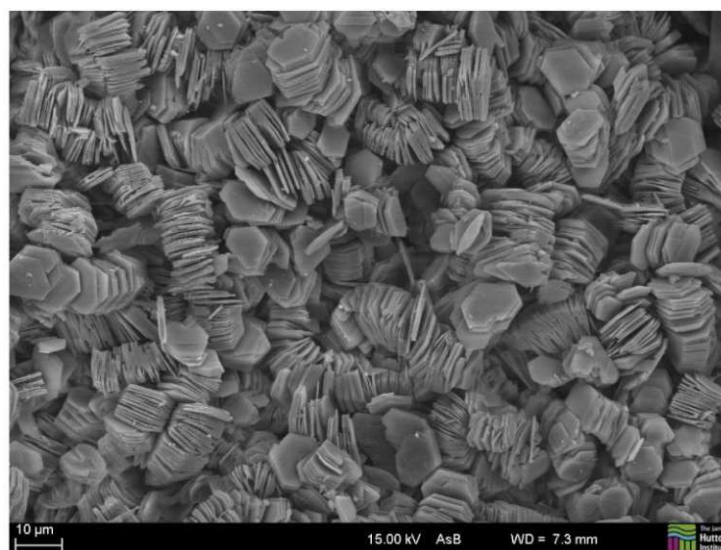
#### Die wichtigsten Vertreter der Tonminerale

Aus einer Vielzahl an Tonmineralen sind nur wenige in abbauwürdigen Mengen vorhanden und deshalb für die Zementindustrie von Interesse, nämlich Kaolinit, Illit und Montmorillonit. Von diesen dreien bieten dabei kaolinitreiche Tone nach ihrer Kalzinierung die höchsten puzzolanischen Eigenschaften und sind deshalb als Klinkerersatzstoff von großem Interesse. Somit wird im Zuge dieser Arbeit Augenmerk auf Kaolinit und kaolinitreiche Tone gelegt. Der Aufbau der drei wichtigsten Tonminerale ist in Abbildung 14 ersichtlich. [19]



**Abbildung 14: Aufbau der drei wichtigsten Tonminerale, adaptiert aus [21]**

*Kaolinit* ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) besitzt eine Zweischichtstruktur aus 1:1 Elementarschichten, die durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden. Diese Kräfte zwischen den Schichten sind so stark, dass sie das Eindringen von Wasser verhindern und somit ein Aufquellen von Kaolinit in Gegenwart von Wasser unterdrücken. Kaolinit wird somit als nichtquellendes Tonmineral klassifiziert. Der relativ hohe kristalline Aufbau von Kaolinit lässt eine einfache Identifizierung im Röntgendiagramm zu, was bei der Unterscheidung zu anderen Tonmineralen sehr hilfreich ist. Im Gegensatz zu Illit oder Montmorillonit ist Kaolinit ein sehr reines Aluminiumsilicat mit sehr geringen Gehalten an anderen chemischen Elementen. Wie in Abbildung 15 erkennbar, bildet Kaolinit pseudo-hexagonale blättchenförmige Kristalle aus mit Partikeldurchmessern von 0,1 bis 4  $\mu\text{m}$  und einer Dicke von bis zu 2  $\mu\text{m}$ , die sich geldrollenartig zusammenlagern. [1], [19], [20]



**Abbildung 15: REM-Aufnahme von Kaolinit [23]**

Kaolinitreiche Tone sind hauptsächlich in tropischen und subtropischen Breitengraden zu finden und entstehen durch Zersetzungsprozesse bei der Verwitterung von feldspatführenden Silicatgesteinen. Das Vorkommen in diesen Gebieten deckt sich hervorragend mit jenen, in denen eine Steigerung der Nachfrage nach Zement in den nächsten Jahrzehnten erwartet wird, was getemperte kaolinitreiche Tone als Klinkerersatzstoffe zusätzlich attraktiv macht. [1]

Kaolin, auch Porzellanerde genannt, enthält als Hauptbestandteil Kaolinit und wird zum Bleichen von Papier und zur Herstellung von Porzellan verwendet. Weiters wird Metakaolin, also die kalzinierte Form des Kaolinit, als Rohstoff für Geopolymere verwendet. Es handelt sich bei diesen um anorganische Polymere, die aus einem reaktiven Feststoff (meist Flugasche oder Hochofenschlacke), der  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthält, und einer alkalischen Aktivatorlösung (Wasserglas) bestehen. Durch eine chemische Reaktion entstehen aus diesen beiden Rohstoffen wasser- und säurebeständige Alumosilicatnetzwerke, die weiters durch die geringe Einlagerung von Wasser während der chemischen Reaktion hitze- und brandbeständig sind. Auch wenn die Verarbeitbarkeit und Aussehen dieses Bindemittelsystems ähnlich zu herkömmlichen Zement sind, ist der chemische Aufbau aus  $\text{SiO}_4^-$ - und  $\text{AlO}_4^-$ -Tetraedern gänzlich anders. [19], [24]

*Illit* besitzt eine Dreischichtstruktur aus zwei  $\text{SiO}_4^-$ -Tetraederschichten, die über und unter einer Al-Oktaederschicht liegen (siehe Abbildung 14). Im Gegensatz zu Kaolinit sind in der Zwischenschicht zwischen den 2:1 Elementarschichten Kaliumionen eingebaut. Genau genommen handelt es sich bei Illit um eine Serie von nicht quellfähigen Tonmineralen, die den Glimmern sehr ähnlich sind und die röntgenografisch auch schwer von ihnen zu unterscheiden sind. Die Teilchendurchmesser von Illit sind denen von Kaolinit ähnlich, jedoch ist die Dicke mit 30 Å viel geringer, wie in Abbildung 16 ersichtlich ist. [2], [19], [25]

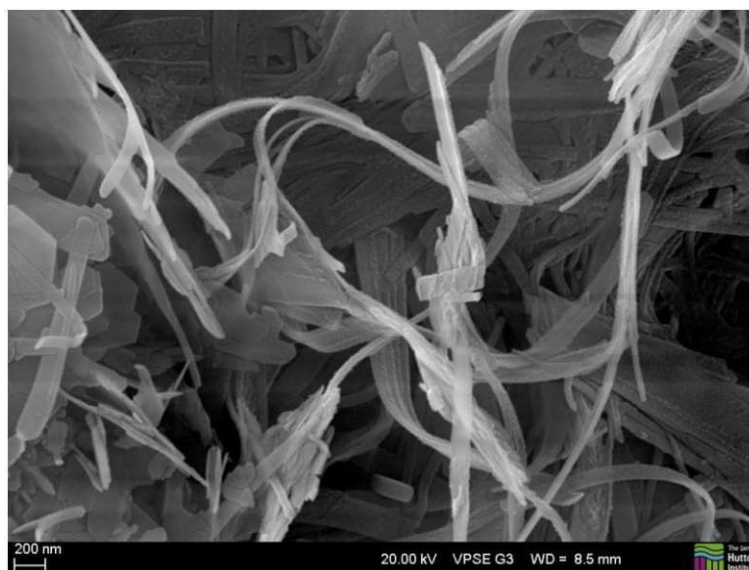
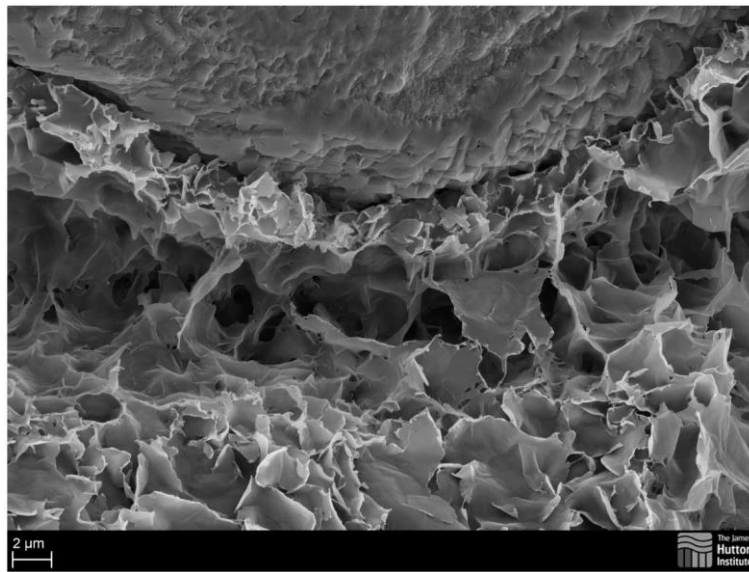


Abbildung 16: REM-Aufnahme von Illit [23]

*Montmorillonit* hat mit seiner 2:1 Dreischichtstruktur einen ähnlichen Aufbau zu Illit, jedoch ist die Bindung zwischen diesen Schichten schwächer. In der Zwischenschicht befinden sich neben Wassermolekülen Natrium-, Calcium- oder andere Ionen, die in der Lage sind zu hydratisieren und somit zu einer hohen innerkristallinen Quellfähigkeit von Montmorillonit führen. Montmorillonit kristallisiert in der Form von dünnen, folienähnlichen Schichten aus, die unregelmäßig und ausgefranst begrenzt sind (siehe Abbildung 17). In der Bauindustrie findet beispielsweise Montmorillonit – als Hauptbestandteil der Bentonite – Verwendung als Stützflüssigkeit beim Bau von Schlitzwänden oder als Gleitmittel beim Rohrvortrieb. [19], [25]



**Abbildung 17: REM-Aufnahme von Montmorillonit [23]**

### 2.3 Thermische Aktivierung von Tongemischen

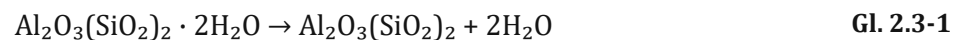
Tongemische, also Gemische aus unterschiedlichen Schichtsilicaten, sind als inerte Füller aufgrund ihrer negativen Auswirkungen auf den Beton weitgehend ungeeignet. Für ihre Nutzung als Klinkersubstitut müssen diese erst thermisch aktiviert werden. Diese thermische Behandlung verleiht den Tongemischen puzzolanische Eigenschaften und ist von der Art des Schichtsilicats, dessen Struktur und Fehlernungen im Kristallgitter abhängig. Die Brenntemperaturen für den Kalzinierungsprozess liegen dabei zwischen 550 und 950 °C und sind für die einzelnen Tonminerale sehr unterschiedlich. Kaolinitreiche Tone zeigen nach so einer Kalzinierung die höchsten puzzolanischen Eigenschaften und benötigen außerdem für die thermische Aktivierung die niedrigsten Brenntemperaturen. Im Gegensatz dazu benötigen Illit und Montmorillonit höhere Temperaturen und sind außerdem nach der Temperaturbehandlung weniger reaktiv. Fernandez Lopez [25] konnte dies nach einer Auswertung von unterschiedlichen Forschungsergebnissen bestätigen, wie im Anhang in Abbildung A. 1 zu sehen

ist. Im Zuge dieser Arbeit wird deshalb die thermische Aktivierung anhand von Kaolinit bzw. kaolinitreicher Tone näher erläutert. [2], [19], [20]

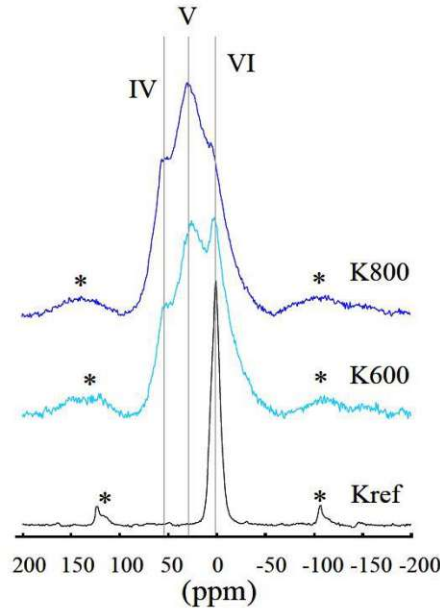
Kaolinit zeigt an sich keine Reaktivität im Zement, es muss deshalb aktiviert werden, um die gewünschte Reaktivität als SCM zu erreichen. Diese Aktivierung von tonigem Material hat die Aufgabe die kristalline Struktur der Stoffe zu ändern, um diese chemisch reaktiver gegenüber Umwelteinflüssen zu machen. Dies kann mechanisch, chemisch oder unter Einfluss von Temperatur stattfinden. Ein Beispiel für eine chemische Aktivierung ist dabei die alkalische Aktivierung von Flugaschen. [25]

### 2.3.1 Reaktionen während der thermischen Aktivierung

Die thermische Aktivierung von kaolinitreichen Tonen durch Tempern in einem bestimmten Temperaturbereich hat zum Ziel, das Kristallwasser aus dem Tonmineral Kaolinit zu entfernen. Dieser Vorgang, der ab einer Temperatur von etwa 450 °C zu einer endothermen Reaktion führt, wird *Dehydroxylierung* genannt und hat zu Folge, dass Hydroxydionen (OH<sup>-</sup>-Ionen) aus der Oktaederschicht abgespalten werden und die kristalline Struktur des Kaolinites in eine ungeordnete (amorphe) metastabile Struktur – nämlich Metakaolin – umgewandelt wird (siehe Gl. 2.3-1). Wie Untersuchungen an verschiedenen kaolinitreichen Tonen gezeigt haben, liegt die Aktivierungstemperatur für kaolinitreiche Tone zwischen 650 bis 850 °C und ist von der Reinheit des Tones und den Begleitmineralen abhängig. [2], [25]



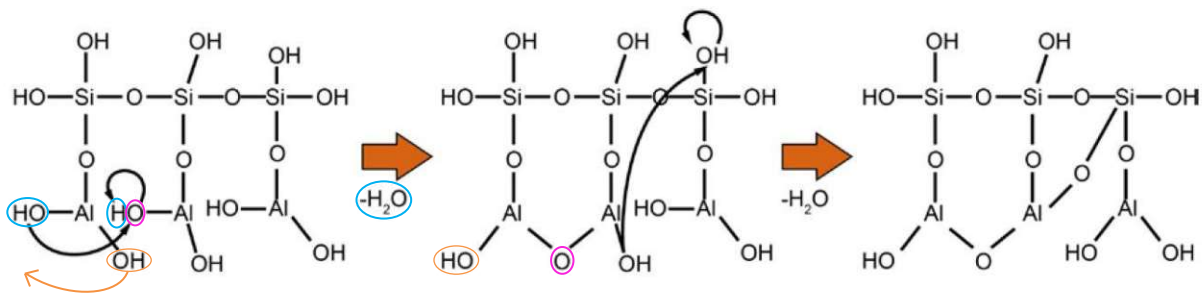
Für das Verständnis der strukturellen Veränderung von kaolinitreichen Tonen wurden in bisherigen Untersuchungen die Methoden der Röntgenstrukturanalyse (XRD) und der magnetischen Kernresonanz (NMR) verwendet. So konnte Fernandez Lopez [25] mittels NMR die Strukturänderung von reinem Kaolinit aufzeigen. Diese Technik erlaubt es, die Anzahl der nächsten Nachbarn (Koordinationszahl, KZ) zu bestimmen; in diesem Fall die der Aluminiumatome in der Oktaederschicht. Während der Dehydroxylierung kommt es nämlich zu einer Änderung derer Koordinationszahl, das heißt von einer KZ von sechs des oktaedrischen Al<sup>VI</sup>, zu vier- und fünffach koordinierten Al<sup>IV</sup> und Al<sup>V</sup>. Diese Veränderung, aufgrund der Kalzinierung bei Temperaturen von 600 und 800 °C, ist in Abbildung 18 ersichtlich. [1], [25]



**Abbildung 18: NMR Spektrum von rohem Kaolinit (Kref) und Kaolinit das bei 600 °C (K600) und 800 °C (K800) kalziniert wurde [25]**

Diese strukturelle Unordnung ist für den Anstieg der Reaktivität verantwortlich. Dieser Zustand ist besonders bei Kaolinit zu beobachten, da – im Vergleich zu Illit und Montmorillonit – sich die Hydroxide und Aluminiumverbindungen an der Oberfläche der Kaolinitstruktur befinden. Somit sind die Al<sup>IV</sup>-Gruppen direkt ihrer Umgebung ausgesetzt, was ihre Reaktivität steigert. Damit lässt sich die hohe Puzzolanität von Kaolinit, im Vergleich zu Illit oder Montmorillonit, erklären. [19], [25]

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es in Folge einer thermischen Behandlung zu einer Entwässerung des wasserhaltigen Kaolinites kommt, was mit einer Umstrukturierung von einer ursprünglich kristallinen Struktur in eine amorphe verbunden ist. Diese Umordnung betrifft jedoch nur die Al-Ionen aus der Oktaederschicht, die SiO<sub>4</sub>-Tetraederschicht bleibt hingegen erhalten. Dieser Verlust der ursprünglichen Nahordnung ist in Abbildung 19 ersichtlich. [2]



**Abbildung 19: Darstellung der Dehydroxylierung von Kaolinit, adaptiert aus [26]**



### 2.3.2 Wahl der Kalzinierungstemperatur

Nach einer Untersuchung von unterschiedlichen Forschungsergebnissen konnte Lopez [25] zeigen, dass Kaolinit die höchste puzzolane Reaktivität vorweist, wenn es bei einer Temperatur zwischen 650 und 800 °C kalziniert wird, siehe Anhang Abbildung A. 2. Die Kalzinierungstemperatur hängt dabei hauptsächlich von der Reinheit und den Begleitmineralien der untersuchten Tongemische ab. [25]

Die im Vergleich zu Illit und Montmorillonit niedrigere Kalzinierungstemperatur von kaolinitreichen Tonen lässt sich damit erklären, dass bei Kaolinit die OH-Ionen, die bei der Dehydroxylierung abgespalten werden, frei zugänglich sind. Dies ist bei Dreischichtsilicaten wie Illit und Montmorillonit nicht der Fall, denn bei diesen liegen die OH-Ionen zwischen den beiden  $\text{SiO}_4$ -Tetraederschichten, was zu höheren Aktivierungstemperaturen führt. [2]

Der Temperaturbereich, in dem es zur Dehydroxylierung kommt, kann mit Hilfe der Thermogravimetrische Analyse (TGA) und der daraus abgeleiteten Differenzierten Thermogravimetrie (DTG) veranschaulicht werden. Die DTG-Kurve wird aus der Differenzierung der TGA-Kurve gewonnen und dient dazu, diese verständlicher darzustellen und einfacher auszuwerten. Diese Thermoanalysen messen die Veränderung der Masse einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit, womit das Entwässerungsverhalten von Tonen veranschaulicht werden kann. Das Ergebnis einer DTG für die Tonminerale Kaolinit, Illit und Montmorillonit ist in Abbildung 20 ersichtlich. Diese Auswertung kann neben der Analyse des Dehydroxylierungsbereichs der einzelnen Tonminerale, auch zu derer Unterscheidung und Quantifizierung in einem Tongemisch herangezogen werden. [25]

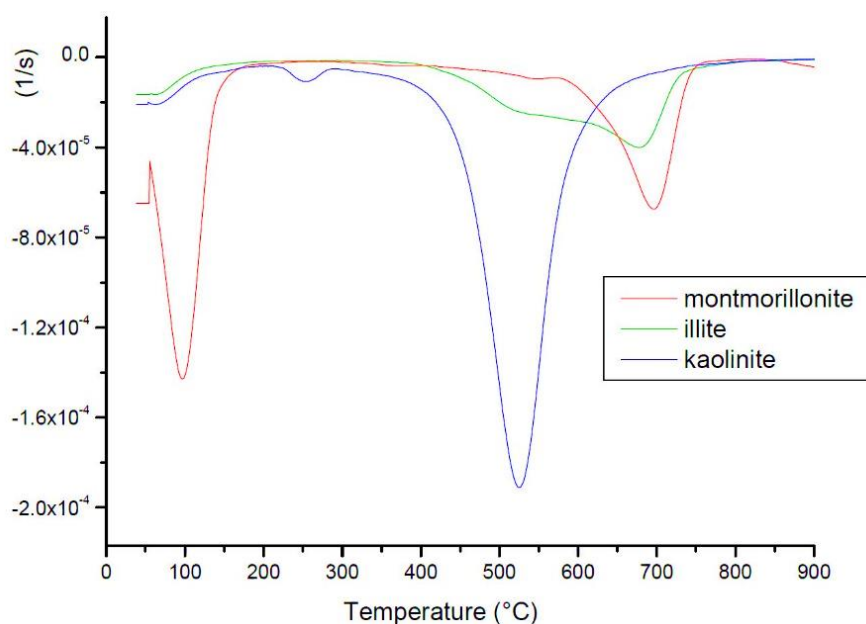
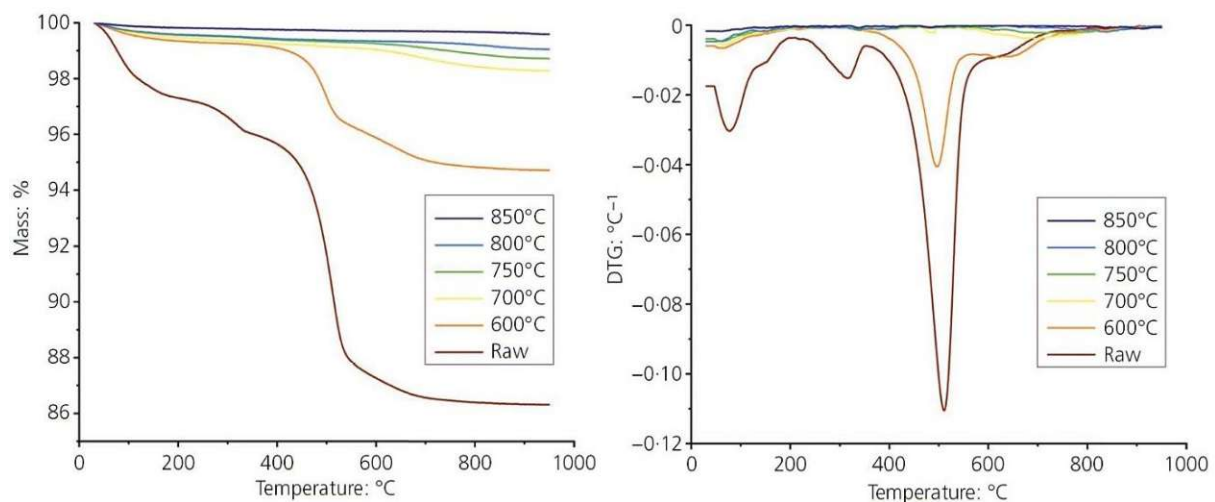


Abbildung 20: DTG-Kurven der Tonminerale Kaolinit, Illit und Montmorillonit [25]

Man erkennt auf Abbildung 20, dass die Dehydroxylierung von Kaolinit zwischen 400 und 800 °C stattfindet. Die geringen Masseverluste, die bis zu einer Temperatur von 250 °C auftreten, sind auf das Verdunsten von absorbierten Wasser zurückzuführen. Der spitze und große Peak von Kaolinit im Bereich von 450 und 600 °C lässt sich mit dessen hoher Kristallinität erklären. [25]

Weiters sind auf dieser Abbildung die höheren Kalzinierungstemperaturen für die thermische Aktivierung von Illit und Montmorillonit zu erkennen, da ihre Dehydroxylierung erst ab ca. 650 °C beginnt.

Mit der gleichen Analyseverfahren kann die optimale Kalzinierungstemperatur ermittelt werden. Dabei werden Proben des zu untersuchenden Materials bei unterschiedlichen Temperaturen getempert. Danach werden sie mit Hilfe der Thermogravimetrischen Analyse untersucht. Je nach Kalzinierungstemperatur findet eine mehr oder weniger starke Dehydroxylierung der Tonminerale statt, was in Abbildung 21 dargestellt ist. Die darauf links ersichtlichen Kurven, geben die prozentuelle Masseänderung der verschiedenen Proben eines kaolinitischen Tones an. Da bei kaolinitreichen Tönen keine nennenswerte Masseänderung – und somit keine weitere Entwässerung – bei Temperaturen von rund 800 °C erkennbar ist, kann davon ausgegangen werden, dass dieser Ton ausreichend dehydroxyliert wurde und somit thermisch aktiviert worden ist. [27]



**Abbildung 21: TGA (links) und DTG (rechts) Kurven eines kalzinierten kaolinitischen Tones [27]**

Bei der Kalzinierung von kaolinitreichen Tönen ist zu beachten, dass es ab Temperaturen von 900 °C zu Sinterungen und zu einer Rekristallisation des amorphen Materials kommt, was mit einem Abfall der spezifischen Oberfläche und auch mit einem Abnehmen der Puzzolanität einhergeht. Somit sollte die Temperung nicht oberhalb von rund 800 °C erfolgen. Der endotherme Effekt der Rekristallisation bei zu hohen Temperaturen während der Kalzinierung

kann mit Hilfe der Differenz-Thermoanalyse (DTA) beobachtet werden. Eine DTA-Kurve von Kaolinit mit gut sichtbaren Rekristallisationspeak ist im Anhang auf Abbildung A. 3 zu sehen.

## 2.4 Wirkungsweise kalzinierter Tone

Die Forschung an der Verwendung von kalzinierten Tonen als Klinkersubstitut hat eine relativ lange Geschichte. Schon in den 1950ern untersuchten Mielenz et al [28] die Kalzinierung von Puzzolanen für eine mögliche Verwendung in Betonen in den Vereinigten Staaten. Die erste Erwähnung von Metakaolin als Zementersatzstoff stammt vom Bau des Jupia Dammes in Brasilien in den 1960ern, bei dessen Bau 30 Vol.-% des Zements mit kalziniertem kaolinitischen Ton ersetzt wurde [29]. Somit besteht aufgrund der langjährigen Erfahrung und der – im Vergleich zu anderen gebrannten Tonen – viel höheren puzzolanischen Eigenschaften ein größerer Kenntnisstand der Wirkungsmechanismen von kalzinierten kaolinitischen Tonen als SCM. Diese gliedern sich grundsätzlich in zwei Bereiche, nämlich die physikalischen und die chemischen Effekte, die jedoch gemeinsam auftreten und nicht immer klar voneinander zu unterscheiden sind. [2], [19], [20]

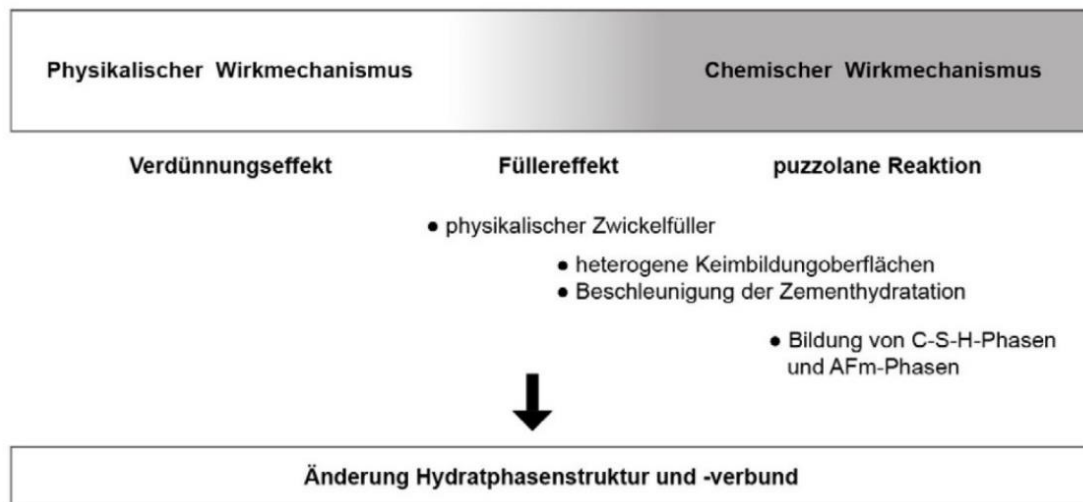


Abbildung 22: Wirkungsmechanismen von kalzinierten Tonen als SCM [2]

Die Abbildung 22 zeigt einen Überblick über die verschiedenen Wirkungsmechanismen, die bei der Verwendung von getemperten Tonen in Zementmischungen auftreten. Diese werden nun in die beiden Bereiche der physikalischen und chemischen Mechanismen eingeteilt und in diesem Kapitel näher beschrieben.

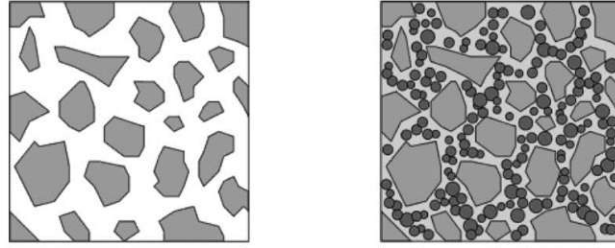
### 2.4.1 Physikalische Wirkungsmechanismen

Zu den physikalischen Wirkungsmechanismen wird der *Verdünnungseffekt* gezählt, der mit steigenden Substitutionsraten immer stärker wird. Er zeigt sich – wie Beuntner [2] in ihren Untersuchungen bewies – in einer Verzögerung des Hydratations-Peaks; je mehr der Zement durch kalzinierten Ton substituiert wurde, umso mehr verschob sich dieser auf einen späteren Zeitpunkt. Die negativen Folgen dieses Effekts, wie beispielsweise die Herabsetzung der Festigkeit, werden beim Einsatz von Metakaolin durch eigenständige Hydratphasenbildung im Zuge der puzzolanen Reaktion kompensiert. Weiter wirkt dem Verdünnungseffekt die hohe spezifische Oberfläche von kalzinierten Tonen – insbesondere von Metakaolin – entgegen. Zu beachten dabei ist der Wasseranspruch, der bei höheren spezifischen Oberflächen ansteigt, was eine Anpassung des Wasserbindemittelwertes erfordert und den Einsatz von Fließmitteln in den meisten Fällen mit sich bringt, um die Verarbeitbarkeit von mit kalzinierten Tonen hergestellten Betonen zu gewährleisten. Als Vorteil kann dabei die beschleunigte Reaktivität der Komponenten mit steigender Feinheit gesehen werden. Einen Überblick über die spezifischen Oberflächen und den Wasseranspruch der Komponenten einer Zementmischung mit SCMs bietet Tabelle 3. [2]

**Tabelle 3: Physikalische Eigenschaften der Komponenten einer Zementmischung mit SCMs, adaptiert aus [30]**

Bindemittel/SCM	Reindichte [g/cm]	spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Wasseranspruch [M.-%]
CEM I 42,5	3,1	1,0	24
Kalksteinmehl	2,7	2,0	21
Metakaolin	2,4	15	70
kalziniertes Tongemisch	2,6	5	39

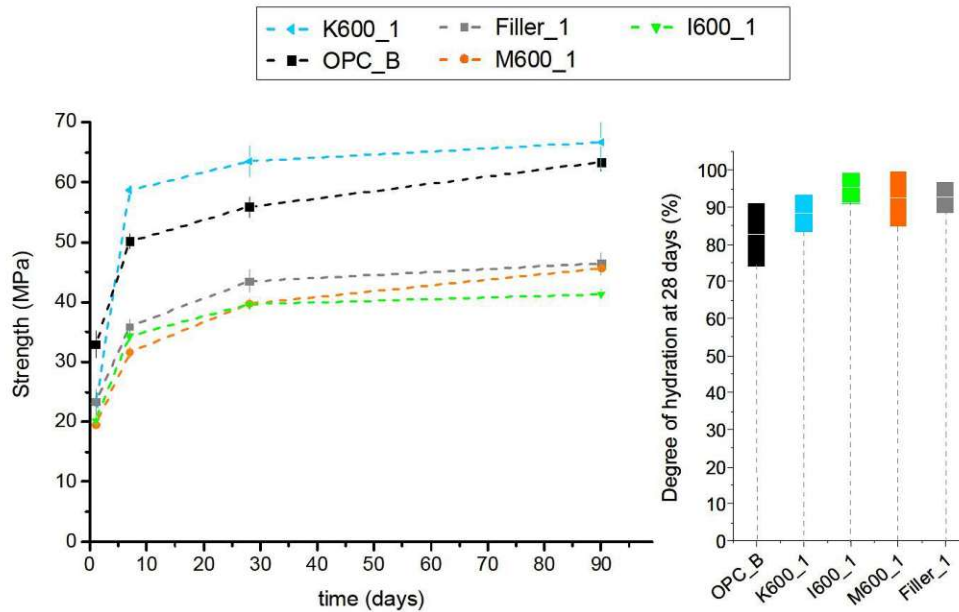
Als einen weiteren physikalischen Effekt beim Einsatz von kalzinierten Tonen in Zementmischungen kann der *Füllereffekt* gesehen werden. Hierbei kommt es zu einer Gefügeverdichtung aufgrund der Zwickelfüllung durch feine Partikel zwischen den Zementkörnern und den Reaktionsprodukten (siehe Abbildung 23). Die kalzinierten Tone – als feinkörnige mineralische Feinstoffe – verbessern dabei die Korngrößenabstufung der Feststoffpartikel, erhöhen somit die Packungsdichte und führen zu einer höheren Anfangsfestigkeit und zu einer verbesserten Mikrostruktur. [2], [19]



**Abbildung 23:** Die grünen Partikel symbolisieren die kalzinierten Tone, die den Füllereffekt hervorrufen [31]

Zusätzlich zur Ausfüllung von Zwischenräumen fungieren die kleinen Tonpartikel als zusätzliche Wachstumsoberflächen für die Reaktionsprodukte aus der Zementhydratation. Das gilt vor allem für die Bildung von Calciumsilicathydrat (C-S-H), denn dieses bildet sich nun vermehrt in den Zwischenräumen der Zementpartikel und nicht nur auf deren Oberflächen. Dies führt dazu, dass sich auf den Zementpartikeln keine dicke C-S-H-Schicht ausbildet, welche eine Diffusionsbarriere für Ca- und Si-Ionen – die aus den Klinkerkörnern in die Lösung diffundieren – darstellt. Es kommt somit zu einer stärkeren Nachlösung dieser Ionen aus den Klinkerkörnern, die Lösungsrate fällt damit weniger stark ab als bei reinem Portlandzement und der Hydratationsgrad der Hauptklinkerphasen  $C_3S$  und  $C_3A$  wird dadurch gesteigert. [2], [19]

Jedoch konnte Lopez [25] nachweisen, dass allein der physikalische Füllereffekt nicht für die Festigkeitssteigerungen bei der Verwendung von kalzinierten kaolinitischen Tonen als SCMs verantwortlich ist. Er konnte zeigen, dass beim Einsatz von einem Füller (graue Linie) niedrigere Festigkeiten zu erwarten sind, als beim Einsatz von einem getemperten kaolinitischen Ton mit 85 % Kaolinitgehalt (blaue Linie) oder der Kontrollreihe mit Portlandzement (schwarze Linie), siehe Abbildung 24. Die grüne Datenreihe auf dieser Abbildung symbolisiert dabei illitische kalzinierte Tone und die orange Datenreihe kalzinierte montmorillonitreiche Tone. In allen Proben (außer der Kontrollreihe mit PZ) wurden 30 % des Portlandzements mit kalzinierten Tonen oder mit inertem Füller substituiert. [25]



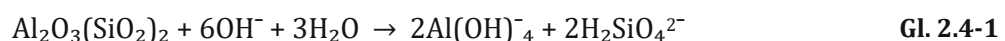
**Abbildung 24: Druckfestigkeit und Hydratationsgrad von Proben mit kalzinierten Tonen, inertem Füller und Portlandzement [25]**

Es konnte damit gezeigt werden, dass ein weiterer Effekt zur Erklärung der Wirkungsweise von kalzinierten kaolinitischen Tonen eine Rolle spielt, nämlich der chemische Wirkungsmechanismus; in diesem Fall die puzzolanische Reaktion der Tone – insbesondere von Metakaolin. Dieser soll nun näher beschrieben werden.

#### 2.4.2 Chemische Wirkungsmechanismen

Der wichtigste chemische Wirkungsmechanismus bei der Verwendung kalzinierter kaolinitischer Tone ist die *puzzolane Reaktion*. Ihren Namen verdankt sie den Puzzolanen – also reaktiven aluminosilicatischen Stoffen künstlicher oder natürlicher Herkunft, die mit Calciumhydroxid in Gegenwart von Wasser reagieren und dabei zementähnliche Stoffe bilden. Puzzolane besitzen jedoch selbst keine hydraulischen Eigenschaften, da sie im Gegensatz zu Portlandzement nicht über ein Mindestmaß an Calciumoxid (CaO) verfügen und somit nicht selbstständig hydraulisch erhärten können. [2], [19], [25]

Werden Puzzolane in Verbindung mit Portlandzement verwendet, kommt es im alkalischen Milieu der Lösung während der Hydratation zum Aufbrechen der Silicium- und Aluminosilicium-Verbindungen. Das geschieht mit Hilfe der OH-Ionen aus dem Calciumhydroxid (Ca(OH)<sub>2</sub>), die sich an die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Struktur der Tone binden und ihre Bestandteile (Anionen) in die Lösung freisetzen, siehe Gl. 2.4-1. [20], [25]



Die Aluminium- und Siliciumanionen können nun in der Lösung mit den  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{OH}^-$  Ionen reagieren und die festigkeitsbildenden Calcium-Silicat-Hydrate (C-S-H) bilden. Bei den aluminium- und siliciumreichen kalzinierten Tönen kommt es zum Einbau von größeren Mengen an Aluminium in die C-S-H-Phasen, was zur Bildung von so genannter C-A-S-H-Phasen führt. Jedoch ist der Einbau von Aluminium in die C-A-S-H-Phasen limitiert, wodurch es bei einem hohen Angebot an Aluminium zur Bildung von Strätlingit ( $\text{C}_2\text{ASH}_8$ ) – einer Sonderform der AFm-Phasen – und anderer AFt- und AFm-Phasen (z.B.  $\text{C}_3\text{AH}_6$ ) kommt, siehe Gl. 2.4-2. Somit können Puzzolane, die selbst aufgrund des fehlenden CaO nicht hydraulisch reagieren können, in Gegenwart von Portlandzement – das als CaO-Quelle fungiert – hydraulisch wirksam sein. [19]



Das bei der Hydratation von Portlandzement entstehende Calciumhydroxid ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , CH, Portlandit) wird bei der puzzolanen Reaktion für die Bildung der C-S-H-Phasen benötigt (Hydraulizität) und im Zuge der Reaktion abgebaut. Dies ist von Vorteil, da die großen plattigen Portlanditkristalle sich negativ auf das Zementsteingefüge auswirken. Für die puzzolanische Wirkung der getemperten Töne als Klinkerersatzstoffe sind die reaktive Kieselsäure  $\text{SiO}_2$  und das Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verantwortlich, womit auch die normative Anforderung – Mindestmaß an reaktionsfreudigen  $\text{SiO}_2$  von 25 M.-% – an natürlich getemperte Puzzolane in Zementmischungen zu erklären ist. [9], [19]

Eine Hilfe zur chemischen Einordnung von kalzinierten Tönen als natürliche Puzzolane im Vergleich zu Portlandzement und anderen SCMs zeigt Abbildung 25.

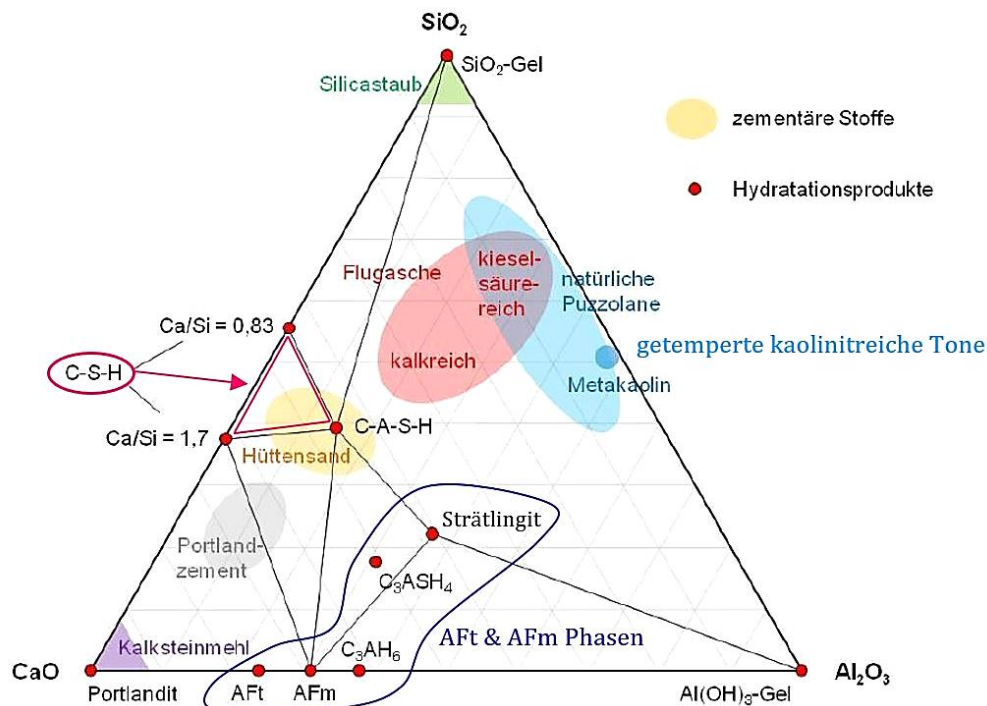


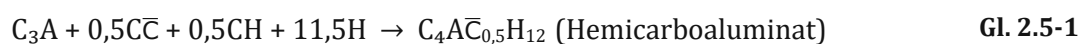
Abbildung 25: Lage verschiedener SCMs und deren Hydratationsprodukte im Dreistoffsystem  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , adaptiert aus [32]

Auf Abbildung 25 ist gut zu sehen, dass es den getemperten Tonen (rechts oben) an Kalk (CaO) für die hydraulische Reaktion mangelt, dieser wird nämlich für die Bildung von C-(A)-S-H-Phasen benötigt. Er wird jedoch vom PZ geliefert. Weiters sind die bei der Reaktion mit PZ gebildeten AFt- und AFm-Phasen ersichtlich, deren Bildung – insbesondere während der frühen Hydratation – durch die Verwendung von kalzinierten Tonen begünstigt wird. Die Bildung dieser Phasen wirkt sich dabei festigkeitssteigernd auf den Zementstein aus.

Auch im weiteren Verlauf der Hydratation fördern die aus den Tonen stammenden reaktiven Aluminiumionen bevorzugt die Bildung von AFm-Phasen gegenüber den C-S-H-Phasen. Die Stabilität dieser Phasen wird durch eine Erhöhung der Gehalte von Carbonaten begünstigt, was durch Zugabe von Kalksteinmehl zur Zementmischung erfolgen kann. Eine solche Zementmischung aus kalzinierten kaolinitreichen Tonen und Kalksteinmehl wird nun im folgenden Kapitel vorgestellt. [2], [19], [25]

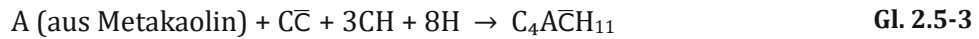
## 2.5 Limestone Calcined Clay Cement LC<sup>3</sup>

Wie schon am Anfang des vorigen Kapitels erwähnt, gibt es einen hohen Kenntnisstand zur Wirkungsweise von kalzinierten Tonen in Zementmischungen; jedoch konnte erst vor einigen Jahren der positive Einfluss von Kalksteinmehl auf die Festigkeitseigenschaften von Mörteln und Betonen, die mit SCMs aus getemperten Tonen hergestellt wurden, wissenschaftlich bewiesen werden. So zeigte Damidot et al. [33] 2011 mithilfe thermodynamischer Berechnungen und Druckfestigkeitsversuche, dass für Mischungen aus 70 % Portlandzement und 30 % kalziniertem Ton und Kalksteinmehl (in einem Verhältnis von 2:1) höhere Festigkeiten zu erwarten sind als bei den Kontrollproben aus reinem Portlandzement, siehe Anhang Abbildung A. 4. Dies kann damit erklärt werden, dass der Kalkstein die Bildung der Aluminatphasen beeinflusst. So reagiert in Zementmischungen ohne Kalkstein ( $C\bar{C}$ ) die Klinkerphase  $C_3A$  mit Gips zu Ettringit (AFt) und beim Verbrauch des Gipses kommt es zur teilweisen Reaktion des Ettringits mit dem  $C_3A$  zu Monosulfoaluminat (Ms). Wenn jedoch der Mischung Kalkstein (KS) beigegeben wird, reagiert das  $C_3A$  mit dem Calciumcarbonat ( $C\bar{C}$ ) aus dem KS zu Carboaluminhydraten, genauer gesagt zu Hemi- und Monocarboaluminaten (Hc und Mc), siehe Gl. 2.5-1 und Gl. 2.5-2. [1], [20]



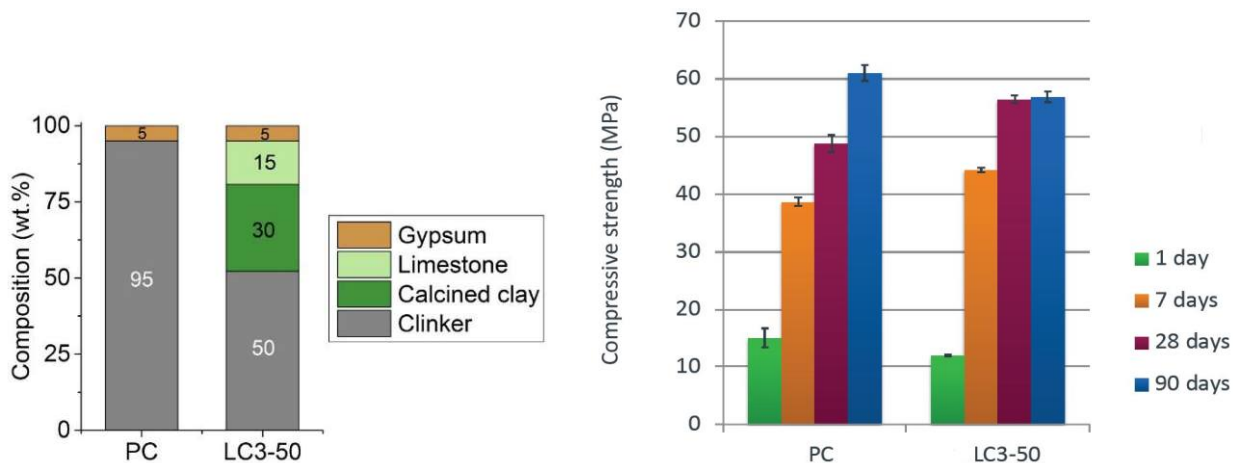


In Portlandzementmischungen reagieren jedoch nur 2-5 % des Kalksteins, da der begrenzende Faktor das Aluminium aus der Klinkerphase  $C_3A$  ist. Somit ist die Menge der Carboaluminathydrate Hc und Mc vom  $C_3A$  Gehalt des Klinkers abhängig. Um dieser Begrenzung entgegenzuwirken konnte Antoni et al. [20] beweisen, dass Metakaolin eine weitere Quelle von Aluminaten darstellt, welche dann mit dem Calciumcarbonat ( $CC$ ) zu Carboaluminathydraten reagiert, siehe Gl. 2.5-3. [1]



Aufgrund der Zugabe von kalzinierten kaolinitreichen Tonen (KT) – somit Metakaolin-, können dadurch mehr Carboaluminathydrate (Hc und Mc) gebildet werden, was zu einer Verdichtung des Zementsteingefüges während der Hydratation führt (siehe Anhang Abbildung A. 5). Antoni [20] konnte diesen positiven Effekt mithilfe von Druckfestigkeitsversuchen an Mörtelproben belegen. Dabei erzielte er mit einem Verhältnis von KT zu KS von 2:1 die besten Ergebnisse. Er substituierte mit so einer Mischung aus den beiden SCMs Portlandzement zu 50 %, was einer Zusammensetzung von 50 % PZ, 30 % KT, 15 % KS und 5 % Gips entspricht, siehe Abbildung 26 (links). Der Gips diente dabei als Erstarrungsregler. In der Abkürzung  $LC^3$ -50 drückt die Zahl 50 den verbleibenden Klinkeranteil in Massenprozent aus. [1]

Mit dieser Zementmischung  $LC^3$  konnten ab einem Probenalter von sieben Tagen höhere Druckfestigkeiten gemessen werden als mit den Vergleichsproben mit PZ (95 % Klinker, 5 % Gips), siehe Abbildung 26 (rechts). Und das obwohl 50 % des Klinkeranteils mit SCMs substituiert wurde (!). [1]

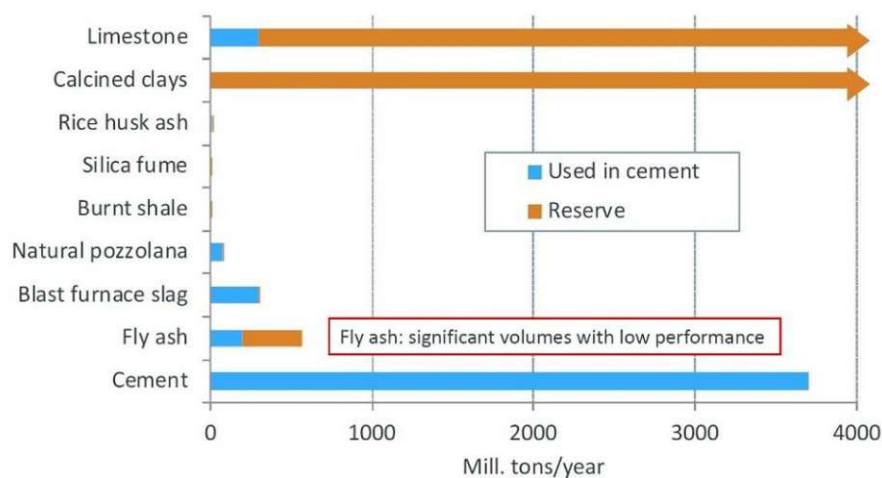


**Abbildung 26: Zusammensetzung der Zementmischung  $LC^3$  mit 50 % PZ-Klinkersubstitution (links) [1], Vergleich der Druckfestigkeiten von Mörtelproben aus PZ und  $LC^3$  (rechts) [20]**

Dieser neuen Zementmischung wurde der Name  $LC^3$  *Limestone Calcined Clay Cement* gegeben. Federführend in diesem Forschungsgebiet war dabei das Forscherteam des LMC (Laboratory of Construction Materials) an der École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) unter der

Leitung von Prof. Karen Scrivener. Dem Team der dortigen Wissenschaftler ist auch der Name LC<sup>3</sup> zu verdanken.

Der Grund für die intensive Forschung der Wissenschaftler an der EPFL an dieser neuen Zementmischung LC<sup>3</sup> ist, dass das Angebot an den meisten der derzeit genutzten Klinkerersatzstoffen stark limitiert ist; und das, obwohl es das Bestreben gibt den Klinkeranteil in Zementmischungen weiter mithilfe von SCMs zu reduzieren (siehe Abbildung 27). Somit fiel der Fokus des Teams an der EPFL weg von den konventionellen Klinkerersatzstoffen hin zu *kaolinitreichen Tonen*, die nicht nur weltweit in ausreichenden Mengen verfügbar sind, sondern auch noch eine hervorragende Reaktivität nach ihrer Kalzinierung zeigen. Die zweite wichtige Komponente von LC<sup>3</sup> ist *Kalksteinmehl*. Dieses wird, aufgrund seines niedrigen Preises, hoher Verfügbarkeit und seines niedrigen Energieverbrauchs während des Mahlens, zur Verbesserung der Partikelgrößenverteilung in Zementmischungen und der Verbesserung der Verarbeitbarkeit verwendet. Weiters fördert es die Hydratation des Klinkers durch Bereitstellung von Wachstumsoberflächen für die Hydratationsprodukte (Füllereffekt) und steigert somit die Frühfestigkeit von Mörteln und Betonen. [1]



**Abbildung 27: Verfügbarkeit und derzeitiger Verbrauch an Zementersatzstoffen weltweit, adaptiert aus [18]**

Aus Abbildung 27 ist ersichtlich, dass die beiden wichtigsten Komponenten der Zementmischung LC<sup>3</sup> – nämlich Kalkstein (limestone) und kalzinierte Tone (calcined clays) – in ausreichenden Mengen verfügbar sind, aber ihre Verwendung als SCMs – besonders im Fall von getemperten Tonen – gering ist.

Im Folgenden soll nun diskutiert werden, welche wichtige Voraussetzung kaolinitreiche Tone erfüllen müssen, um diese in der Mischung LC<sup>3</sup> verwenden zu können.

Abschließend bietet nun die Tabelle 4 einen Überblick über den Reaktionsmechanismus der beiden SCMs Kalksteinmehl und kalzinierter kaolinitischer Ton mit den Klinkerphasen aus dem Portlandzement in der neuen Zementmischung LC<sup>3</sup>.

**Tabelle 4: Überblick über den Reaktionsmechanismus der Zementmischung LC<sup>3</sup>**

	Reaktion	
<b>Kalzinierter kaolinitischer Ton</b>	$AS_2 + 3CH + 6H \rightarrow C-A-S-H + C_2ASH_8$ Metakaolin <span style="float:right">Strätlingit</span>	Metakaolin als <b>Aluminiumquelle</b> für die Bildung zusätzlicher Phasen
<b>+</b>		
<b>Kalksteinmehl</b>	$C_3A + C\bar{C} + 11H \rightarrow C_4A\bar{C}H_{11}$ (Mc) $C_3A + 0,5C\bar{C} + 0,5CH + 11,5H \rightarrow C_4A\bar{C}_{0,5}H_{12}$ (Hc)	<b>Kalkstein</b> reagiert mit dem C <sub>3</sub> A aus dem PZ zu Carboaluminathydraten
<b>⇒</b>		
<b>LC<sup>3</sup> Synergieeffekt</b>	$A$ (aus Metakaolin) + $C\bar{C}$ + 3CH + H → $C_4A\bar{C}_{0,5}H_{12}$	<b>Kalkstein</b> reagiert mit den <b>Aluminaten</b> aus kalzinieren Tonen zu Carboaluminathydraten

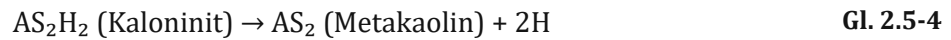
### 2.5.1 Wahl eines geeigneten kaolinitreichen Tones für die Zementmischung LC<sup>3</sup>

Die meisten bisherigen Studien konzentrierten sich auf die Auswirkungen der Verwendung von reinem Metakaolin in Zementmischungen, jedoch ist dies aus wirtschaftlicher Sicht nicht sonderlich interessant, da die Kosten solch eines reinen Metakaolins drei Mal so hoch sind wie die des Portlandzements. Weiters sind Untersuchungen, die mit sehr kaolinitreichen Tonen durchgeführt wurden, ebenfalls nicht baupraktisch relevant, da diese Tone für andere Industriezweige (z.B. Keramik- und Papierindustrie) gebraucht und verwendet werden. Für kalzinierter Tone und Tongemische, die über einen niedrigen Kaolinitgehalt verfügen, gibt es jedoch nur wenig Wissen. Deshalb untersuchte Avet [1] an der École Polytechnique Fédérale de Lausanne den Einfluss des Grades an Metakaolin auf den Verlauf der Hydratation von LC<sup>3</sup>-Zementmischungen (siehe Kapitel 2.5.2). [1]

#### Bestimmung des Kaolinitgehalts

Der Gehalt an Kaolinit ist das wichtigste Kriterium zur Bestimmung eines geeigneten Tones, da – wie im Laufe der Arbeit gezeigt wurde – nur kaolinitreiche Tone über ausreichend puzzolanische Eigenschaften nach ihrer Kalzinierung verfügen. Der Gehalt an Kaolinit kann dabei mittels Thermogravimetrischer Analyse (TGA) ermittelt werden, bei der der Wasserverlust

während der Dehydroxylierung von Kaolinit gemessen wird. Die Dehydroxylierung (siehe Gl. 2.5-4) findet dabei in einem Temperaturspektrum von 400 bis 650 °C statt und führt zur Bildung von reaktiven Metakaolin. Die Proben müssen jedoch davor getrocknet werden. [27]



Die Berechnung des Kaolinitgehalts  $\text{wt}\%_{\text{Kaolinit}}$  kann nun relativ einfach mit Gl. 2.5-5 berechnet werden. Dabei bezeichnet  $\text{wt}\%_{\text{Kaol-OH}}$  den Wasserverlust,  $M_{\text{Kaolinit}}$  und  $M_{\text{Wasser}}$  jeweils das Molekulargewicht von Kaolinit und Wasser. Mit dieser Methode, jedoch mit einer ein wenig veränderten Formel, kann auch eine unvollständige Kalzinierung bestimmt werden, dabei wird ebenfalls der Wasserverlust, nun aber während der zweiten Kalzinierung, gemessen. [27]

$$\text{wt}\%_{\text{Kaolinit}} = \text{wt}\%_{\text{Kaol-OH}} \frac{M_{\text{Kaolinit}}}{2M_{\text{Wasser}}} \quad \text{Gl. 2.5-5}$$

Bezüglich möglicher verfälschter Ergebnisse der Bestimmung des Kaolinitgehalts durch die Präsenz von Sekundärphasen konnten Scrivener, Avet, Maraghechi et al. [27] beweisen, dass diese nicht signifikant die Quantifizierung beeinflussen, da sie nicht die Dehydroxylierung des Kaolinit beeinträchtigen. Auch in Gegenwart von Illit in einer Tonmischung, also jenes Schichtsilicats, welches am meisten mit dem Kaolinit interferiert, konnte der Gehalt an Kaolinit genau bestimmt werden. Somit konnte bewiesen werden, dass sich die TGA sehr gut für die Bestimmung des Gehalts an Kaolinit in Tonproben eignet. [27]

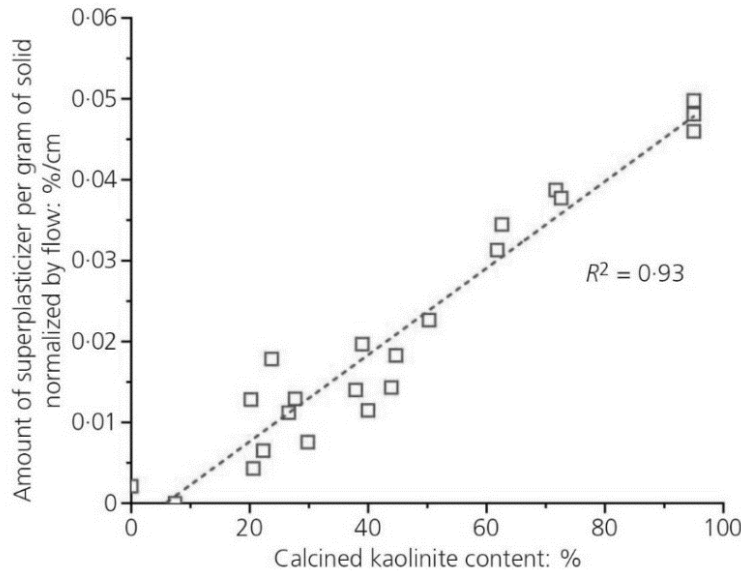
Eine weitere Möglichkeit der Bestimmung des Kaolinitgehalts bietet die Röntgendiffraktometrie. Jedoch ist die Quantifizierung des Kaolinit aufgrund dessen Struktur relativ schwer und die Streuung der Ergebnisse sehr groß. Deshalb ist der TGA bei der Bestimmung des Kaolinitgehalts den Vorzug zu geben. [27]

## 2.5.2 Einfluss des Metakaolingehalts

Der Metakaolingehalt der kalzinierten Tone wirkt sich in vielerlei Hinsicht auf die Hydratation und die Eigenschaften der damit hergestellten Mörteln und Betone aus. Die wichtigsten Effekte, die bei der Verwendung von Tonen mit unterschiedlichem Metakaolingehalt zu beobachten sind, sollen nun kurz erläutert werden.

Beim Einsatz der Zementmischung LC<sup>3</sup> ist zu sehen, dass für eine ausreichende *Verarbeitbarkeit* des Frischbetons oder Mörtels der Einsatz von Fließmitteln notwendig ist. Die Rheologie von Zementpasten – also mit Wasser angemachten Zementmischungen ohne Zusatz von Gesteinskörnung – ist dabei vom W/B-Wert und der spezifische Oberfläche der Komponenten abhängig. Im Falle von kalzinierten Tonen hat die hohe spezifische Oberfläche der Tonminerale einen negativen Einfluss auf die Konsistenz – die Fließfähigkeit der Mischung nimmt ab.

Die Verarbeitbarkeit verschlechtert sich dabei mit zunehmenden Metakaolingehalt, was eine höhere Dosis an Fließmitteln zur Folge hat. Dies ist eindeutig in Abbildung 28 ersichtlich; ein höherer Metakaolingehalt der Tone in den Proben korreliert annähernd linear mit der Steigerung der Menge des benötigten Fließmittels. [27]



**Abbildung 28: Benötigte Menge an Fließmitteln (Ordinate) als eine Funktion des Metakaolingehalts in % (Abszisse) [27]**

Ein weiterer signifikanter Einfluss des Metakaolingehalts kann bei der *Druckfestigkeit* beobachtet werden. Dazu wurden an der EPFL in Lausanne Versuche durchgeführt, die jedoch mit sehr reinem Metakaolin (Reinheitsgrad 95 %) durchgeführt wurden. Der unterschiedliche Metakaolingehalt der verschiedenen Proben wurde dadurch erzielt, dass dieses in unterschiedlichen Verhältnissen mit Kalksteinmehl vermischt wurde. Die Aussagen dieses Versuchs treffen jedoch genauso auf Tone mit unterschiedlichen Kaolinitgehalt zu. Die Abbildung 29 zeigt die Ergebnisse dieser Versuchsreihe, auf der besonders die Druckfestigkeitssteigerung bei höheren Metakaolingehalten (der Gehalt ist dabei durch die Zahl nach der Abkürzung MK ersichtlich) ab einem Probenalter von zwei Tagen zu sehen ist. Die Unabhängigkeit der Druckfestigkeit in den ersten 24 Stunden lässt sich damit erklären, dass in diesem Zeitraum der Einfluss der Hydratation des Zementklinkers dominiert, dessen Anteil bei allen Proben gleich ist. Weiters ist zu beobachten, dass die Festigkeiten der Proben mit einem Metakaolingehalt zwischen 40 und 71 % ab einem Alter von sieben Tagen relativ ähnlich sind; was zur Erkenntnis geführt hat, dass für die Verwendung von kalzinierten Tönen in der Zementmischung LC<sup>3</sup> ein Mindestgehalt an Metakaolin von ca. 40 % vorausgesetzt wird. [34]

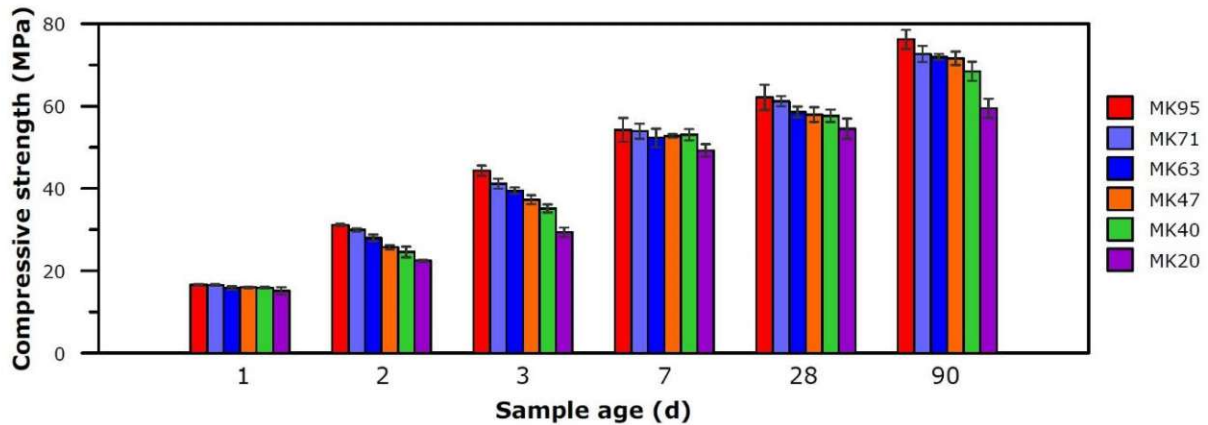


Abbildung 29: Druckfestigkeit von Proben in Abhängigkeit vom Metakaolingehalt [34]

Abschließend soll noch der Einfluss des Metakaolingehalts auf den *Reaktionsgrad des Klinkers* erwähnt werden. Die Hydratation des Zementklinkers wird nämlich bei Metakaolingehalten von über 65 % verlangsamt. Dies liegt höchstwahrscheinlich am Fehlen ausreichend großer Kapillarporen, was die Bildung von Hydratphasen beeinträchtigt. Auch kann ein Einfluss auf die Zusammensetzung der während der Hydratation neu gebildeten Phasen beobachtet werden. So kommt es in LC<sup>3</sup>-Zementmischungen mit Metakaolingehalten von unter 65 % zu einer verstärkten Bildung von Carboaluminathydraten (Hc und Mc) dank des zusätzlichen Aluminiums aus dem Metakaolin (siehe Anhang Abbildung A. 6). Jedoch ist auf dieser Abbildung auch zu erkennen, dass es bei Mischungen mit Metakaolingehalten von über 65 % zu einem Abfall dieser Hydratphasen kommt, was mit dem Fehlen von ausreichend großer Kapillarporen für ihre Hydratation zu erklären ist. Dies führt zu einem Ansteigen der Aluminiumkonzentration in der Porenlösung und zu einem vermehrten Einbau des Aluminiums in die C-A-S-H-Phasen, was ebenfalls in Abbildung A. 6 ersichtlich ist. [27]

### 2.5.3 Eigenschaften von mit LC<sup>3</sup> hergestellten Betonen und Mörteln

In diesem Kapitel soll abschließend ein Überblick über die Eigenschaften von Betonen und Mörteln, die mit der neuen Zementmischung LC<sup>3</sup> hergestellt wurden, gegeben werden. Die hier präsentierten Versuchsergebnisse wurden von dem Forscherteam am LMC in Lausanne veröffentlicht und zeigen Resultate aus Versuchen mit Zementpasten und Mörteln, da diese leichter in Laborbedingungen herzustellen sind als Betone mit derer größerer Gesteinskörnung (Zuschlag). Klarerweise können diese Ergebnisse auf Betone übertragen werden, denn der einzige Unterschied zwischen den drei Materialien besteht lediglich in der Gesteinskörnung, der chemische Aufbau des Zementsteins ist bei allen dreien gleich.

## Druckfestigkeit

Ein sehr wichtiger Aspekt – wenn nicht sogar der wichtigste –, um eine Zementmischung als praxistauglich einzustufen, ist die Druckfestigkeit der aus ihr hergestellten Proben. Denn eine Zementmischung, die nicht die Druckfestigkeit von 32,5 MPa nach 28 Tagen erreicht (diese ist in der EN 197-1 als untere Grenze festgesetzt), würde somit nicht der Norm entsprechen und könnte deshalb nicht in der Praxis verwendet werden. [9]

Die Ergebnisse von Druckfestigkeitsversuchen an Mörteln, die mit LC<sup>3</sup> hergestellt wurden, sind in Abbildung 30 dargestellt. Es wurden dabei mehr als 50 Tone mit einem Metakaolingehalt von 0 bis zu 95 % untersucht bei einem Probenalter von 1, 3, 7, 28 und 90 Tagen. Ab einem Alter von drei Tagen ist sehr gut die fast lineare Abhängigkeit der Druckfestigkeit vom Metakaolingehalt sichtbar. Der geringe Unterschied zwischen den Proben mit einem Alter von einem Tag ist damit zu erklären, dass die puzzolanische Reaktion in diesem Stadium erst beginnt. Eine weitere wichtige Erkenntnis dieses Versuches ist, dass die Festigkeiten unabhängig vom Vorhandensein sekundärer Tonminerale oder anderer Phasen im Tongemisch sind, sondern nur vom Metakaolingehalt abhängig sind. Weiters sind die Druckfestigkeiten der Vergleichsproben aus Portlandzement als rote Linien markiert. Mit deren Hilfe ist ersichtlich, dass Tone mit einem Metakaolingehalt von ca. 40 % nach 28 Tagen die gleiche Druckfestigkeit wie PZ aufweisen. Tone mit Gehalten ab 50 bis 60 % zeigen sogar höhere Festigkeitswerte als PZ, aber deren Festigkeitszuwachs flacht mit höheren Metakaolingehalten ab. Die Kernaussage dieser Versuchsreihe ist, dass für einen Einsatz in der Zementmischung LC<sup>3</sup> Tone einen Mindestgehalt an Metakaolin von ca. 40 % haben müssen. [27], [35]

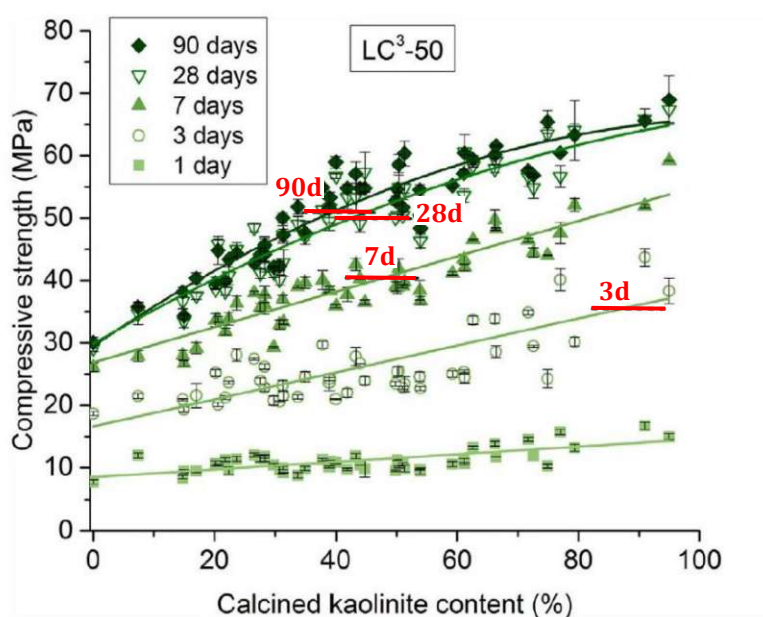


Abbildung 30: Druckfestigkeit von Mörteln aus LC<sup>3</sup> in Abhängigkeit vom Metakaolingehalt. Die roten Linien geben die Vergleichswerte zu PZ-Mischungen an, adaptiert aus [35]

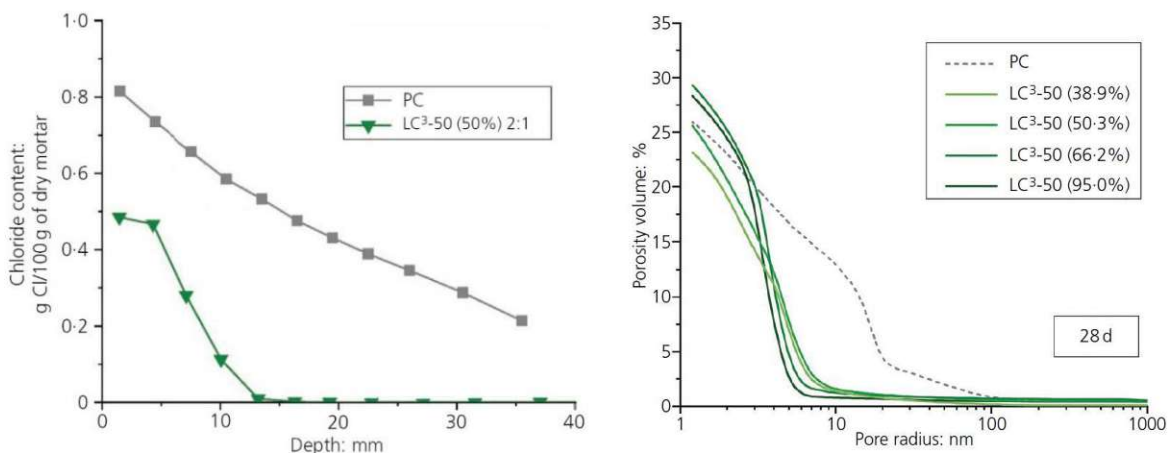
## Dauerhaftigkeit

Eine weitere wichtige Eigenschaft ist die Dauerhaftigkeit von mit LC<sup>3</sup> hergestellten Betonen und Mörteln. Die Dauerhaftigkeit ist ein sehr wichtiger Aspekt bei der Wahl von Zementmischungen für Bauwerke, da äußere Umwelteinflüsse bei Stahlbetonbauwerken große Schäden anrichten können, was zu immensen Kosten führen kann.

Die drei für die meisten Schäden verantwortlichen chemischen Angriffe oder Reaktionen sind:

- Chlorideindringung
- Carbonatisierung
- Alkali-Kieselsäure-Reaktion

Eine große Problematik von Stahlbetonbauwerken stellt die Korrosion der Bewehrung durch das *Eindringen von Chloridionen* aus Meerwasser oder Tausalz dar. Wie in Abbildung 31 links ersichtlich zeigen Mörtel, die mit LC<sup>3</sup> hergestellt wurden, weitaus höhere Chlorideindringwiderstände als die Vergleichsproben aus Portlandzement. Eine erhöhte Dauerhaftigkeit von Stahlbetonkonstruktionen aus LC<sup>3</sup> bei Tausalzangriff wäre somit gegeben. [27]



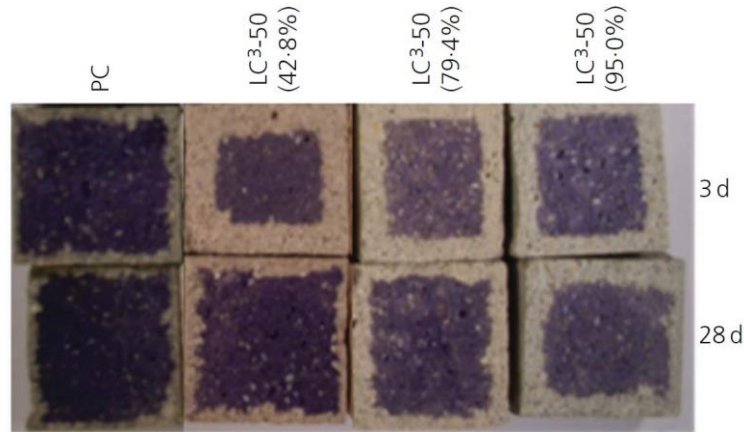
**Abbildung 31: Links: Chloridprofil von mit LC<sup>3</sup> und PZ hergestellten Mörteln nach zwei Jahren Lagerung in einer Chloridlösung. Rechts: Porenverteilung von Zementpasten aus LC<sup>3</sup> und PZ nach 28 Tagen [27]**

Die Chlorideindringung wird dabei maßgeblich von der *Porosität* des Zementsteins gesteuert, aber auch der Aspekt der Phasenzusammensetzung spielt dabei eine Rolle. Der hervorragende Widerstand gegen das Eindringen von Chloridionen bei Mörteln aus LC<sup>3</sup> lässt sich mit einer signifikanten Verfeinerung der Porenstruktur erklären, die auch zu einer erhöhten Gefügedichte führt. Diese Verringerung der Porosität ist sehr gut in Abbildung 31 rechts ersichtlich. Im Gegensatz zu den Proben aus Portlandzement weisen die Proben aus LC<sup>3</sup> viel geringere Porenradien auf. Diese sind abhängig vom Metakaolingehalt und sind kleiner, je höher dieser ist.



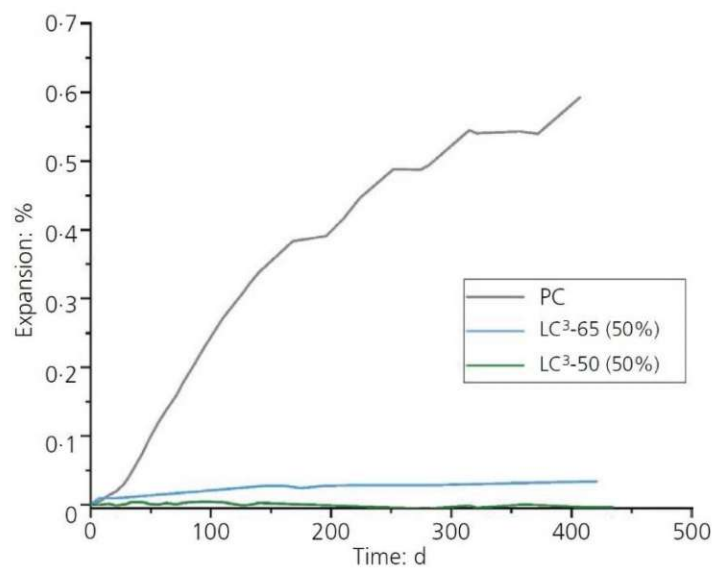
Jedoch sind die Unterschiede nicht besonders stark ausgeprägt. Somit sind auch Betone, die mit einer LC<sup>3</sup>-Zementmischung aus kalzinierten Tonen mit einem niedrigeren Metakaolingehalt (von rund 40 %) hergestellt wurden, besonders widerstandsfähig gegen das Eindringen von Chloridionen. [27], [30]

Die *Carbonatisierung* – also das Eindringen von Kohlendioxid in den Beton oder Mörtel – ist beim Einsatz von kalzinierten Tonen schneller als bei reinem Portlandzement. Jedoch ist eine verstärkte Carbonatisierung bei allen Kompositzementen mit SCMs zu beobachten. Die Carbonatisierungsrate wird dabei größtenteils durch den Anteil an Calciumhydroxid (Ca(OH)<sub>2</sub>) im Beton gesteuert, was daran liegt, dass Calciumhydroxid der wichtigste Bindungspartner für das eindringende CO<sub>2</sub> ist. Für die Festigkeit und Beständigkeit des Betons selbst stellt die Carbonatisierung kein Problem dar. Jedoch führt diese zur Herabsetzung des pH-Wertes des Zementsteins und dadurch zur Aufhebung der Passivierung der Bewehrung, welche im nicht carbonatisiertem Beton durch ein alkalisches Milieu geschützt ist. In Folge des Verlusts der Passivierung kommt es zur Korrosion des Bewehrungsstahls und zu weitreichenden Schäden wie großflächigen Abplatzungen. Kalzinierte Tone mit einem höheren Metakaolingehalt zeigen dabei höhere Carbonatisierungswiderstände als Tone mit niedrigeren MK-Gehalten und weisen dabei ähnliche Ergebnisse auf wie Kompositzemente mit Hüttensand oder Flugasche. Die Carbonatisierung kann dabei mittels eines Phenolphthalein-Tests festgestellt werden. Das Phenolphthalein verfärbt sich nämlich an nicht carbonatisierten Flächen violett und zeigt sehr deutlich, wie weit die Carbonatisierung im Zementstein fortgeschritten ist. Der Carbonatisierungswiderstand von Proben aus PZ und LC<sup>3</sup> ist in Abbildung 32 ersichtlich. Die Proben wurden dabei unterschiedlich lange nachbehandelt (3 und 28 Tage). Gut ersichtlich ist der Umstand, dass eine verlängerte Nachbehandlung zu besseren Ergebnissen führt und dass bei höheren Metakaolingehalten der Widerstand gegen das Eindringen von Kohlendioxid größer ist. Es soll angemerkt werden, dass die Carbonatisierung sehr stark von der relativen Luftfeuchtigkeit des Umfelds abhängig ist. Bei sehr hohen oder sehr niedrigen Luftfeuchten ist die Carbonatisierungsrate sehr gering, also in tropischen oder subtropischen Gebieten in denen die neue Zementmischung LC<sup>3</sup> das höchste Potenzial hat. In diesen Gebieten wird deshalb die Carbonatisierung nur eine untergeordnete Rolle spielen. [27], [30]



**Abbildung 32: Carbonatisierung von Mörtelproben aus PZ und LC<sup>3</sup> mit unterschiedlicher Nachbehandlungsdauer (3 und 28 Tage) [27]**

Im Hinblick auf die *Alkali-Kieselsäure-Reaktion* muss der hervorragende Widerstand gegen diese den Beton sehr schädigende Reaktion bei der Verwendung von LC<sup>3</sup> genannt werden. Bei dieser auch „Betonkrebs“ genannten Reaktion kommt es zu einer gefügezerstörenden Volumsvergrößerung im Beton, was zu schweren Schäden an Betonkonstruktionen führt. Um den Vorteil von LC<sup>3</sup> gegenüber von PZ zu beweisen, wurden Proben im Zuge einer Versuchsreihe am LMC in Lausanne aus LC<sup>3</sup>-50 (50 % Klinkeranteil) und LC<sup>3</sup>-65 (65 % Klinkeranteil) aus kalziniertem Ton mit 50 % Metakaolingehalt hergestellt. Die Ergebnisse dazu sind in Abbildung 32 ersichtlich und zeigen deutlich, dass eine reduzierte Ausdehnung (engl. expansion) für beide Proben aus LC<sup>3</sup> – im Vergleich zu den Proben aus PZ – gegeben ist. Dies kann auf die niedrigere Alkalität und das Vorhandensein von Aluminium in der Porenlösung zurückgeführt werden. [27]



**Abbildung 33: Gemessene Ausdehnung für Proben aus PZ und LC<sup>3</sup> mit 50 % Metakaolingehalt [27]**

Es konnte somit in diesem Kapitel gezeigt werden, dass Laborproben, die mit der Zementmischung LC<sup>3</sup> hergestellt wurden, gegenüber den Referenzproben aus Portlandzement einige Vorteile aufweisen – wie beispielsweise eine verbesserte Dauerhaftigkeit bei Chloridangriff. Nun soll im weiteren Verlauf dieser Arbeit gezeigt werden, dass sich diese neue Zementmischung auch außerhalb der Laborbedingungen in der Industrie anwenden lässt. Dazu wird im nächsten Kapitel ein Projekt vorgestellt. Es handelt sich dabei um eine Simulation einer Dachziegelproduktion, bei der statt der konventionellen Zementmischung mit Portlandzement LC<sup>3</sup> verwendet wurde.

## 3 Projekt zur Herstellung von Dachziegeln mit LC<sup>3</sup>

Das Ziel dieses vom Autor dieser Diplomarbeit durchgeführten Projektes war es, eine umweltfreundliche Dachziegelproduktion zu entwickeln, die anstatt mit einer standardmäßigen Portlandzementmischung mit der neuen Zementmischung LC<sup>3</sup> realisiert werden sollte. Mit dieser, an der EPFL in Lausanne entwickelten Zementmischung, sollte der CO<sub>2</sub>-Fußabdruck der hergestellten Dachziegel verringert werden, da bei dieser – auch LC<sup>3</sup>-50 genannten Zementmischung – 50 % des Klinkeranteils durch die SCMs kalzinierter Ton und Kalksteinmehl ersetzt wird.

Um diese simulierte Dachziegelproduktion durchführen zu können, mussten jedoch zunächst die dafür benötigten Rohstoffe untersucht werden und eine passende Zusammensetzung der Zementmischung entwickelt werden. Diese Voruntersuchungen zum eigentlichen Projekt werden im Kapitel 3.1 vorgestellt. Das Projekt, also die Simulation der Dachziegelproduktion, wird im Kapitel 3.2. beschrieben und die Diskussion der Projektergebnisse befindet sich in Kapitel 3.3.

### 3.1 Voruntersuchungen

#### 3.1.1 Charakterisierung der Rohstoffe

Für die Herstellung der Dachziegel mit der Zementmischung LC<sup>3</sup> wurden folgende Rohstoffe, die nun näher charakterisiert werden, verwendet:

- Portlandzementklinker
- Kalzinierter Ton
- Kalksteinmehl
- Gips als Sulfatträger ( $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )
- Sand
- Wasser

Der *Zement* der gewählt wurde war CEM I 52,5 R des Herstellers Jura-Cement-Fabriken.

Als *kalzinierter Ton* wurde ein Ton aus Asien (Paloh clay) mit einem Metakaolingehalt von 43,6 % verwendet. Dieser wurde vor der Verwendung:

- 24 Stunden lang bei 100 °C getrocknet,
- 60 Sekunden lang in einer Scheibenschwingmühle gemahlen und
- eine Stunde lang bei 800 °C kalziniert.

Zur Auswahl für das *Kalksteinmehl* gab es vier verschiedene Produkte mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen (SSA), siehe Tabelle 5.

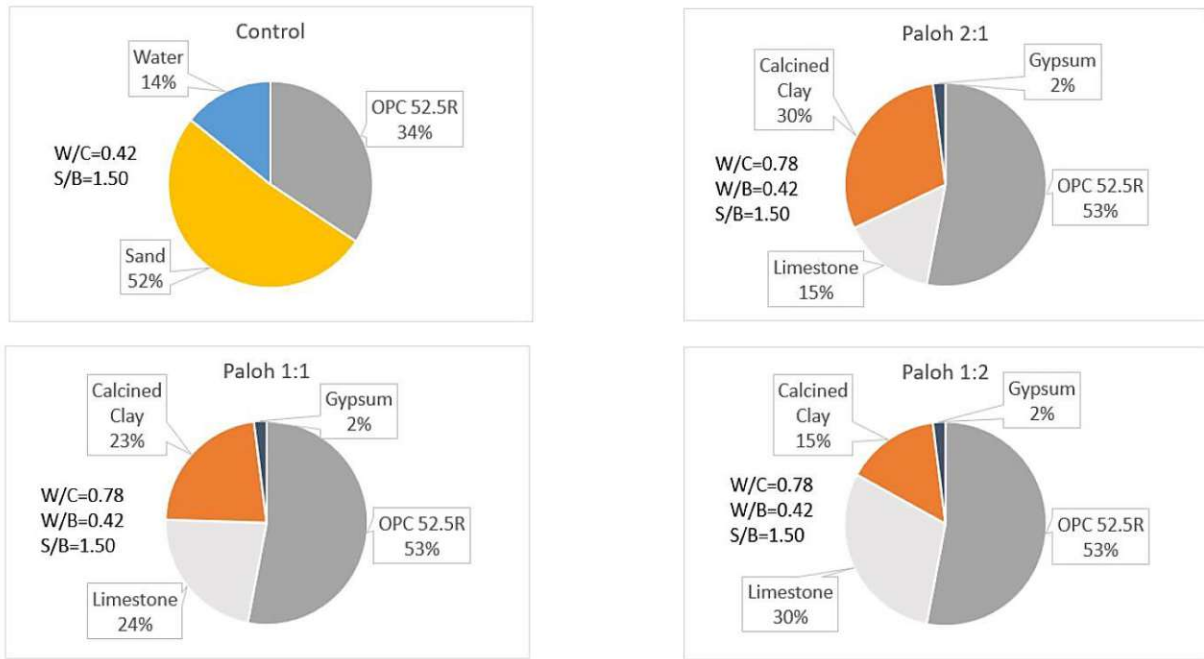
**Tabelle 5: Für die Voruntersuchungen verwendetes Kalksteinmehl**

Name	SSA [m <sup>2</sup> /g]
Betocarb UG (BUG)	8,96
Betoflow D (Beto)	3,60
Durcal 5 (D5)	2,39
Durcal 15 (D15)	1,12

Als *Sandmischung* (für die Gesteinskörnung des Mörtels) sollte zunächst CEN standardisierter Sand dienen. Jedoch war dessen Einsatz bei diesem Projekt nicht möglich, da die Korngrößenverteilung des CEN Sands nicht ähnlich zu einer – als Beispiel für dieses Projekt – herangezogenen Dachziegelproduktion war. Der Siebdurchgang der verwendeten Quarzsandmischung wurde somit anlehnend zu dieser realen Dachziegelproduktion gewählt.

### 3.1.2 Mischungsverhältnis

Für die Herstellung der Proben gemäß EN 196-1:2005 wurden drei Komponenten benötigt: Sand, Bindemittel und Wasser. Für die Vorversuche wurden drei verschiedene Mischungsverhältnisse für das Bindemittel untersucht. Zusätzlich wurden Referenzmischungen (Control) angefertigt. Die genauen Mengenverhältnisse der Komponenten des Bindemittels in den LC<sup>3</sup>-Zementmischungen sind in Abbildung 34 ersichtlich. Diese drei LC<sup>3</sup>-Zementmischungen, die sich jeweils im Verhältnis von Kalksteinmehl und kalziniertem Ton (Paloh) unterscheiden, wurden anstatt des Portlandzements (OPC, engl. ordinary portland cement) der Referenzmischungen verwendet, und das im gleichen Verhältnis und Menge zu den beiden restlichen Komponenten Sand und Wasser. Die in Abbildung 34 ersichtlichen Abkürzungen sind: „W/C“ – Wasserzementwert, „W/B“ – Wasserbindemittelwert und „S/B“ – Sandbindemittelwert. Die Wasserbindemittel- und Sandbindemittelwerte sind dabei in allen Proben einschließlich der Referenzproben gleich. Es wurden weiters keine Fließmittel während dieser Versuchsreihe verwendet.



**Abbildung 34: Zusammensetzung des Bindemittels der LC<sup>3</sup>-Mischungen und der Referenzmischung (Control)**

### 3.1.3 Druckfestigkeitsversuche

In den ersten Druckfestigkeitsversuchen wurde der Einfluss des Kalksteinmehls auf die Festigkeit der Proben untersucht. Die Ergebnisse dazu sind in Abbildung 35 ersichtlich und zeigen, dass die besten Ergebnisse mit dem Kalksteinmehl BUG zu erwarten sind. Dieses hat auch die höchste spezifische Oberfläche. In den nachfolgenden Versuchen wurde somit Augenmerk auf die LC<sup>3</sup>-Zementmischung mit BUG gelegt. Alle Proben, die mit der Zementmischung LC<sup>3</sup> hergestellt wurden, wiesen dabei das standardmäßige Verhältnis von kalziniertem Ton zu Kalksteinmehl von 2:1 auf. Obwohl bei diesen Mischungen der Zementklinkeranteil um ca. 50 % reduziert wurde, konnte bei den Proben, die mit LC<sup>3</sup> hergestellt wurden, bei einem Alter von 28 Tagen nur eine Reduktion ihrer Druckfestigkeit von ca. 10 % festgestellt werden (!). Für Proben mit einem Alter von ein bis drei Tagen war dieser Unterschied jedoch größer.

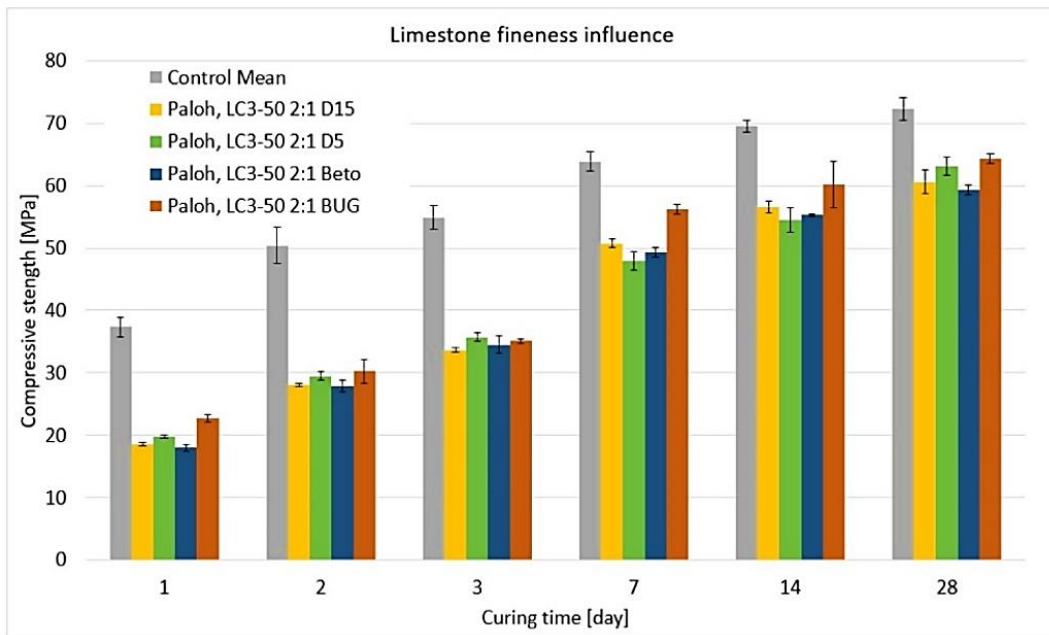


Abbildung 35: Druckfestigkeit von Proben mit unterschiedlichem Kalksteinmehl

An die Versuchsreihe mit unterschiedlichen Arten von Kalksteinmehl anschließend, wurden Proben mit einem unterschiedlichen Verhältnis von Kalksteinmehl und kalziniertem Ton untersucht. Die unterschiedlichen Zusammensetzungen des Bindemittels sind in Abbildung 34 ersichtlich. Als Kalksteinmehl wurde dabei neben dem aussichtsreichsten BUG, auch Beto und D15 verwendet. Für diese Versuchsreihe wurden die Proben bei 30 °C nachbehandelt, dies stellt nämlich die Umweltbedingungen nach, die auf der als Beispiel genommenen Dachziegelfabrik in Asien herrschen. Die Abbildung 36 zeigt die Ergebnisse dieser Versuchsreihe.

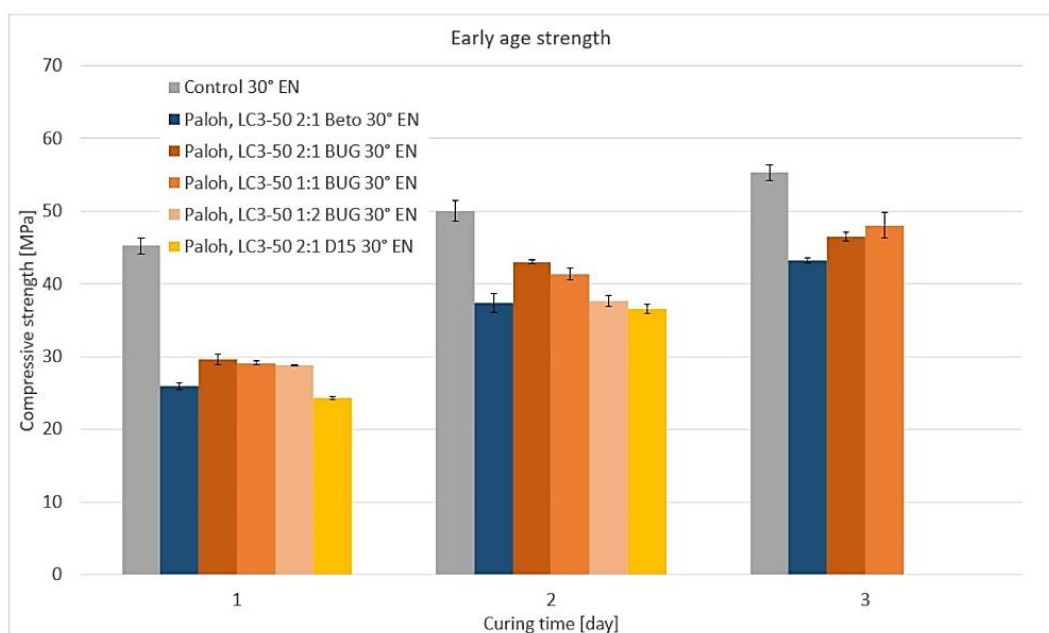


Abbildung 36: Druckfestigkeit von Proben im Alter von 1, 2 und 3 Tagen die bei 30 °C nachbehandelt wurden

Wie in Abbildung 36 ersichtlich, weisen die Proben, die aus dem Kalksteinmehl BUG hergestellt wurden, die höchsten Druckfestigkeiten aller LC<sup>3</sup>-Zementmischungen auf. Sie sind jedoch bei einem Probenalter von einem Tag um 35 % geringer als die Festigkeiten der Referenzproben (Control). Dieser Unterschied verringert sich allerdings bei einem Alter von zwei und drei Tagen auf ca. 15 %. Zu sehen ist weiters, dass bei einem Probenalter von einem Tag das Verhältnis von Kalksteinmehl zu kalziniertem Ton nur eine geringe Rolle spielt. Die Art des verwendeten Kalksteinmehls, mit seiner unterschiedlichen spezifischen Oberfläche, spielt dabei in diesem Alter eine viel wichtigere Rolle in Bezug auf die Druckfestigkeit. Die leicht höhere Druckfestigkeit bei einem Probenalter von drei Tagen der Paloh 1:1 BUG Mischung, im Vergleich zur Paloh 2:1 BUG Mischung, lässt sich höchstwahrscheinlich mit der statistischen Schwankungsbreite – beide Werte liegen nahe aneinander – erklären.

#### 3.1.4 Zusammenfassung und weitere Vorgehensweise

Es konnte mit diesen Voruntersuchungen gezeigt werden, dass es einen Zusammenhang zwischen der Druckfestigkeit – speziell ab einem Probenalter von zwei Tagen – und der Mahlfeinheit – somit der spezifischen Oberfläche des verwendeten Kalksteinmehls – gibt. Ein zweiter die Druckfestigkeit beeinflussender Faktor ist das Verhältnis von Kalksteinmehl zu kalziniertem Ton. Jedoch sind dabei die Unterschiede in der Festigkeit erst ab einem Probenalter von zwei Tagen zu erkennen. Die beiden Kalksteinmehle Betocarb UG (BUG) und Betoflow D (Beto) wurden als aussichtsreich eingestuft und für die weiterführenden Versuche gewählt. Überlegenswert wäre der Einsatz von Fließmitteln zur Senkung des Wasserbindemittelwertes, um die Frühfestigkeit in den ersten drei Tagen zu steigern.

Die weiteren Versuche sollen nun eine Simulation der Dachziegelproduktion darstellen, denn die Ergebnisse der Druckfestigkeitsversuche mit kubischen Probekörpern lassen sich aufgrund der veränderten Spannungszustände bei Probekörpern die Dachziegeln ähneln nicht eins zu eins übertragen. Weiters würde bei solchen Proben ein Biegezugversuch adäquatere Ergebnisse liefern, da bei Dachziegeln speziell in einem jungen Alter Schäden während der Handhabung in einem Industriebetrieb, aufgrund von Biegespannungen zu erwarten sind; während die Druckfestigkeit dabei nur eine untergeordnete Rolle spielt. Ein weiterer Effekt, der durch den Versuchsaufbau der Voruntersuchungen nicht berücksichtigt werden konnte, ist der Wasserverlust während des Pressens der Dachziegel. Die weitere Vorgehensweise war somit eine Simulation der Dachziegelproduktion, die am Labor des LMC an der EPFL in Lausanne durchgeführt wurde. Das wichtigste Ziel war dabei die Untersuchung des Einflusses der veränderten Geometrie der Probekörper und des Einflusses des Pressens der Proben bei deren Herstellung auf deren Biegezugfestigkeit. Diese wiederum sollte ein Antwort auf die Frage geben, ob eine problemlose Handhabung der Dachziegel in den ersten 24 Stunden möglich ist.



## 3.2 Simulation der Dachziegelproduktion

Die in diesem Kapitel beschriebene Versuchsreihe einer simulierten Dachziegelproduktion hatte zum Ziel, einen realen Produktionsprozess nachzustellen, um die Anwendbarkeit der Zementmischung LC<sup>3</sup> in der Bauindustrie zu beweisen. Um das zu bewerkstelligen, wurde eine passende Schalung aus Holz gefertigt, die LC<sup>3</sup>-Mischung wurde hineingegossen, mit einem Deckel verschlossen und in einer Presse gepresst. Danach wurde der Dachziegel 24 Stunden in der Schalung belassen. Anschließend wurde dieser ausgeschalt und mittels eines Biegezugversuchs auf dessen mechanische Eigenschaften untersucht.

### 3.2.1 Rohstoffe

Die für dieses Projekt benötigten Rohstoffe wurden bereits in den Voruntersuchungen (siehe Kap. 3.1.1) charakterisiert und zur Herstellung von Prüfkörpern verwendet. Der sowohl in den Voruntersuchungen wie auch im Projekt verwendete Ton stammte aus Asien. Er wurde 24 Stunden lang bei ca. 100 °C getrocknet, 60 Sekunden lang in einer Scheibenschwingmühle gemahlen und eine Stunde lang bei 800 °C kalziniert.

Folgende Rohstoffe wurden für die Herstellung der Dachziegel verwendet:

- Portlandzement CEM I 52,5 R (**OPC**); Hersteller: Jura-Cement-Fabriken
- kalzinierter Ton (**Paloh**), Metakaolingehalt: 43,6 %
- feines Kalksteinmehl Betocarb UG (**BUG**), SSA: 8,96 m<sup>2</sup>/g
- Kalksteinmehl Betoflow D (**B.Flow**), SSA: 3,60 m<sup>2</sup>/g
- Calciumsulfat-Dihydrat (**Gips**)
- Sand, fünf verschiedene Korngrößen (**Frac1** bis **Frac5**)
- Destilliertes Wasser (**Wasser**)

## 3.2.2 Mischungsverhältnis der Rohstoffe für die Dachziegelherstellung

Tabelle 6: Mischungsverhältnis Dachziegelherstellung

Paloh 1:1 BUG	OPC	BUG	Paloh	Gips	Frac1	Frac2	Frac3	Frac4	Frac5	Wasser
	1431,0	607,5	607,5	54,0	288,1	290,1	292,1	294,1	296,1	1120,50
Paloh 1:2 BUG	OPC	BUG	Paloh	Gips	Frac1	Frac2	Frac3	Frac4	Frac5	Wasser
	1431,0	810,0	405,0	54,0	288,1	290,1	292,1	294,1	296,1	1120,5
Paloh 1:1 B.Flow	OPC	B.Flow	Paloh	Gips	Frac1	Frac2	Frac3	Frac4	Frac5	Wasser
	1431,0	607,5	607,5	54,0	288,1	290,1	292,1	294,1	296,1	1120,5
Control	OPC	B.Flow	Paloh	Gips	Frac1	Frac2	Frac3	Frac4	Frac5	Wasser
	2700,0	0,0	0,0	0,0	288,1	290,1	292,1	294,1	296,1	1120,5
Control (-20 M.-%)	OPC	B.Flow	Paloh	Gips	Frac1	Frac2	Frac3	Frac4	Frac5	Wasser
	2160,0	0,0	0,0	0,0	230,5	232,1	233,7	235,3	236,9	896,4
Paloh 1:1 BUG (-20 M.-%)	OPC	BUG	Paloh	Gips	Frac1	Frac2	Frac3	Frac4	Frac5	Wasser
	1144,8	486,0	486,0	43,2	230,5	232,1	233,7	235,3	236,9	896,40
Paloh 1:1 B.Flow (-20 M.-%)	OPC	B.Flow	Paloh	Gips	Frac1	Frac2	Frac3	Frac4	Frac5	Wasser
	1144,8	486,0	486,0	43,2	230,5	232,1	233,7	235,3	236,9	896,40
Paloh 2:1 BUG (-30 M.-%)	OPC	BUG	Paloh	Gips	Frac1	Frac2	Frac3	Frac4	Frac5	Wasser
	1001,7	283,5	567,0	37,8	201,7	203,1	204,5	205,9	207,3	784,4
Paloh 1:2 BUG (-30 M.-%)	OPC	BUG	Paloh	Gips	Frac1	Frac2	Frac3	Frac4	Frac5	Wasser
	1001,7	567,0	283,5	37,8	201,7	203,1	204,5	205,9	207,3	784,4
Paloh 1:2 B.Flow (-30 M.-%)	OPC	B.Flow	Paloh	Gips	Frac1	Frac2	Frac3	Frac4	Frac5	Wasser
	1001,7	567,0	283,5	37,8	201,7	203,1	204,5	205,9	207,3	784,4

Die Mörtelrezepturen, die für die Herstellung der Dachziegel verwendet wurden, sind in Tabelle 6 ersichtlich. Sie wurden ident zu den Mischungsverhältnissen der Voruntersuchungen gewählt, siehe Abbildung 34 in Kapitel 3.1.2. Bei allen LC<sup>3</sup>-Mischungen mit kalziniertem Ton betrug der Anteil des PZ im Bindemittel 53 M.-% und der des Gipses 2 M.-%.

Grundsätzlich gab es drei unterschiedliche Mischungen: eine Kontrollmischung (Control) ohne kalziniertem Ton, eine Mischung mit kalziniertem Ton (Paloh) und feinem BUG Kalksteinmehl, und eine mit kalziniertem Ton (Paloh) und B.Flow Kalksteinmehl.

Weiters wurde in den Mischungen mit kalziniertem Ton jeweils das Verhältnis von Ton zu Kalksteinmehl variiert, siehe Mischung *Paloh 1:1 BUG*, *Paloh 1:2 BUG* oder *Paloh 2:1 BUG*. Der Anteil an PZ blieb bei allen jedoch gleich und betrug 53 M.-%.

Im Zuge des Projektes wurde festgestellt, dass nach dem Herstellungsprozess Mörtelmasse übrig blieb. So entschied man sich die Menge zunächst um 20 M.-% und später dann um 30 M.-% zu reduzieren.

### 3.2.3 Herstellung der Schalung

Der Herstellungsprozess der Schalung lief in mehreren Schritten ab. Während dieses Prozesses wurden drei Prototypen hergestellt und erst der vierte Versuch brachte ein zufriedenstellendes Ergebnis. Die ersten beiden Prototypen wurden dabei aus Schaltafeln (Gelb), die weiteren dann aus viel steiferen Multiplex-Platten (Dunkelbraun) gefertigt.

Der erste Prototyp (siehe Abbildung 37) hatte keine entnehmbaren Seitenteile, somit hat sich der Ausschalungsvorgang recht kompliziert gestaltet und man entschied sich einen zweiten Schalungsprototyp zu fertigen.



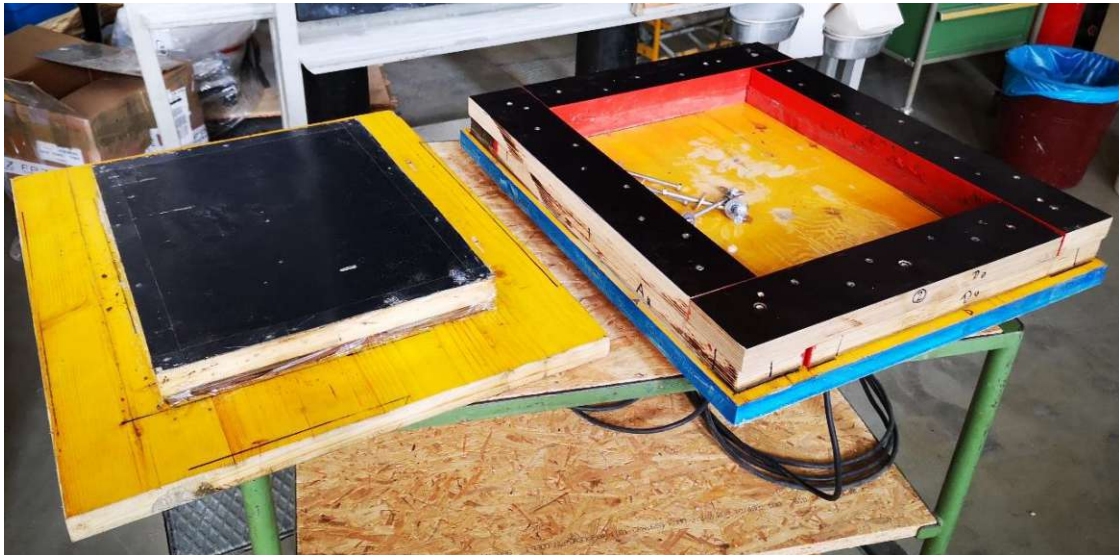
**Abbildung 37: Erster Prototyp der Schalung (Deckel nicht abgebildet)**

Dieser zweite Prototyp (siehe Abbildung 38) hatte nun an einer Seite ein abnehmbares Seitenteil. Jedoch zeigte sich, dass der fertig gepresste Dachziegel weiterhin in der Schalung fest steckte und sich nur schwer ausschalen ließ.



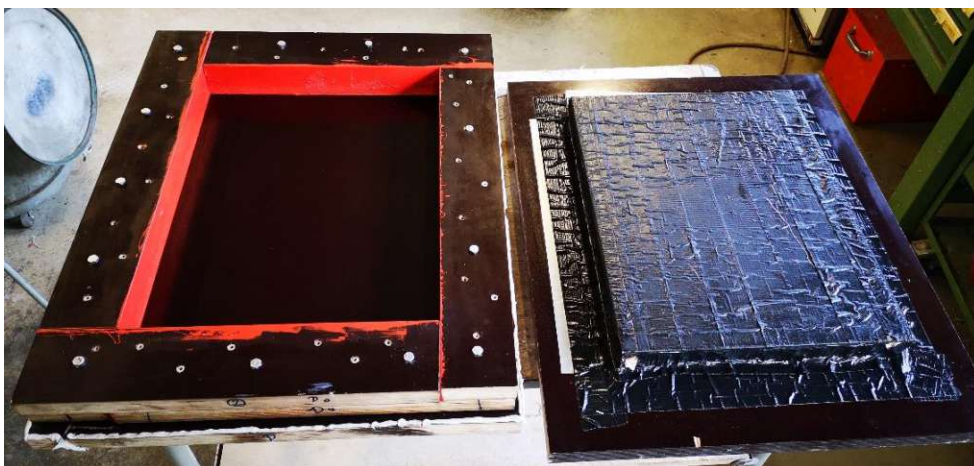
**Abbildung 38: Zweiter Prototyp der Schalung**

So ging man dazu, einen dritten Prototyp zu bauen (siehe Abbildung 39). Dabei wurde ein Teil des Deckels und die Seitenteile aus einer robusteren Multiplex-Platte hergestellt. In diesem Prototyp ließen sich zwei Seitenteile entfernen (eine Ecke). Dadurch konnte der Ausschaltungsvorgang vereinfacht werden, jedoch nicht so wie erhofft. Weiters wurde im Zuge des Pressens eine Verformung der Bodenplatte beobachtet. Aus diesem Grund entschied man sich, einen weiteren vierten Prototyp zu bauen.



**Abbildung 39: Dritter Prototyp der Schalung**

Der vierte Prototyp wurde zur Gänze aus Multiplex-Platten gefertigt und wurde so konstruiert, dass alle Seitenteile beim Ausschalen entfernt werden konnten. Er erfüllte alle Anforderungen und stellte somit die fertige Schalung dar, mit der die weiteren Versuche durchgeführt wurden (siehe Abbildung 40 und Abbildung 41). Die in den beiden Abbildungen ersichtlichen roten Seitenflächen wurden mit einem Lack versiegelt, um ein Anheften des Dachziegels an den Rändern zu verhindern.



**Abbildung 40: Fertige Schalung**



**Abbildung 41: Fertige Schalung mit demontierten Seitenteilen**

### 3.2.4 Herstellung des Mörtels

Der Mörtel wurde gemäß DIN EN 196-1:216-11 mit dem in Abbildung 42 ersichtlichen Mischer hergestellt. Der Herstellungsprozess gliederte sich in folgende Schritte:

- vorbereiten der einzelnen Komponenten
- Wasser und Bindemittel in die Mischschüssel geben und den Mischer starten
- 30 s bei langsamer Geschwindigkeit mischen
- anschließend 30 s lang Sand hinzufügen
- weitere 30 s bei hoher Geschwindigkeit mischen
- Mischer anhalten und den an der Wand klebenden Mörtel mit einem Schaber in die Mitte der Schüssel geben
- das Mischen bei hoher Geschwindigkeit für weitere 60 s fortsetzen

Der fertige Mörtel wurde anschließend in die Schalung gegossen, mit dem Deckel verschlossen und auf einem Vibriertisch verdichtet. Die für den Pressvorgang vorbereitete mit dem Deckel geschlossene Schalung ist in Abbildung 43 ersichtlich.



**Abbildung 42: Mischer zur Herstellung des Mörtels**



**Abbildung 43: Mit Deckel geschlossene Schalung**

### 3.2.5 Pressen und Nachbehandeln der Dachziegel

Nach dem Verdichten des Mörtels wurde die Schalung abgewogen, um nach dem Pressen den Wasserverlust zu berechnen. Anschließend wurde die Schalung zur Presse (Walter+Bai Typ SWP 5000 VEC) gebracht und mit einer Geschwindigkeit von 1 kN/s bis zu einer Maximalbelastung von 700 kN gepresst (siehe Abbildung 44). Diese Belastung wurde für einen Zeitraum von sieben Minuten beibehalten. Nach dem Pressen wurde die Schalung ein zweites Mal gewogen und der Wasserverlust notiert.



**Abbildung 44: Presse Walter+Bai Typ SWP 5000 VEC**

Als Nachbehandlung wurde das Belassen in Schalung für 24 Stunden gewählt. Aufgrund der Tatsache, dass dieses Projekt einen Produktionsprozess in Südostasien simulieren sollte, wurde ein Raum mit einer Temperatur von 38 °C für die Nachbehandlung gewählt.

### 3.2.6 Ausschalen und Biegezugversuch

Nach 24 Stunden wurde der Dachziegel ausgeschalt und ein Biegezugversuch an der Presse Walter+Bai PK-NS 19 (siehe Abbildung 45) wurde durchgeführt.



**Abbildung 45: Biegezugversuch an der Presse Walter+Bai PK-NS 19**

Der ausgeschaltete Dachziegel – mit einer Länge von 42,0 cm und einer Breite von 33,0 cm – ist in Abbildung 46 links zu sehen. Die im Zuge des Biegezugversuchs entstandene Bruchfigur ist in dieser Abbildung auf der rechten Seite dargestellt.

Neben den im Biegezugversuch gelieferten Maximalbelastungen der Dachziegel, wurde auch deren Dicke  $t$  notiert. Die Ergebnisse der Prüfungen werden im nächsten Kapitel präsentiert.



Abbildung 46: Ausgeschalteter Dachziegel (links) und die Bruchfigur nach dem Biegezugversuch

### 3.3 Ergebnisse

Die Ergebnisse des Biegezugversuchs an den hergestellten Dachziegeln mit einem Alter von 24 Stunden sind in Tabelle 7 ersichtlich. Die Werte der Bruchkräfte (in der Einheit Kilonewton) sind in der Spalte *BGZV* zu sehen.

Die Spalte *Mischung* gibt an, aus welchem Mörtel der Dachziegel hergestellt wurde bzw. in welchem Verhältnis die Komponenten kalzinierter Ton und Kalksteinmehl vermengt wurden. Die Werte der Kontrollmischung aus PZ (control) zeigen dabei – wie erwartet – die höchsten Werte des Biegezugversuchs.

In der Spalte *Presse* wurde die Kraft angeführt, die für das Pressen der Dachziegel verwendet wurde. Sie lag während der gesamten Versuchsreihe bei 700 Kilonewton.

Die Nummerierung der Ergebnisse des Biegezugversuchs beginnt ab der Nummer 9, da die Dachziegel 1 bis 8 mit den Schalungsprototypen 1 bis 3 hergestellt wurden und somit ihre Ergebnisse nicht mit denen der Dachziegel 9 bis 21 – die mit der finalen Schalung hergestellt wurden – vergleichbar sind.



Tabelle 7: Ergebnisse des Biegezugversuchs

Nr.	Herstellung	Uhrzeit	Messung	BGZV [kN]	Mischung	Presse [kN]	t [mm]
9	10.10.	16:00	11.10.	<b>1,90</b>	control	700,0	16,0
10	14.10.	16:30	15.10.	<b>1,80</b>	control	700,0	16,5
11	16.10.	12:00	17.10.	<b>1,90</b>	control	700,0	16,0
12	21.10.	10:30	22.10.	<b>1,61</b>	Paloh 1:1 BUG	700,0	18,0
13	24.10.	15:30	25.10.	<b>1,52</b>	Paloh 1:1 BUG	700,0	18,0
14	29.10.	10:45	30.10.	<b>1,47</b>	Paloh 1:1 B.Flow	700,0	15,5
15	5.11.	14:10	6.11.	<b>1,33</b>	Paloh 1:1 B.Flow	700,0	15,0
16	6.11.	16:10	7.11.	<b>1,37</b>	Paloh 2:1 BUG	700,0	16,5
17	12.11.	11:50	13.11.	<b>1,37</b>	Paloh 1:2 BUG	700,0	15,5
18	13.11.	16:00	14.11.	<b>1,23</b>	Paloh 1:2 BUG	700,0	16,5
19	25.11.	14:20	26.11.	<b>1,11</b>	Paloh 1:2 B.Flow	700,0	15,5
20	04.12.	12:00	05.12.	<b>1,21</b>	Paloh 1:2 B.Flow	700,0	15,5
21	11.12.	14:00	12.12.	<b>1,26</b>	Paloh 2:1 BUG	700,0	17,0

### 3.3.1 Auswertung der Ergebnisse

Um die einzelnen Ergebnisse besser untereinander vergleichen zu können, wurde die Biegespannung  $\sigma_B$  berechnet, in welcher die unterschiedliche Dicke  $t$  der Dachziegel berücksichtigt wird.

Die Formel für die Biegespannung  $\sigma_B$  lautet:

$$\sigma_B = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot t^2}$$

- $F$ , Kraft des Biegezugversuchs in Newton
- $L = 224$  mm, Stützweite
- $b = 330$  mm, Breite der Dachziegel
- $t$ , Dicke der Dachziegel in mm

Mit diesen Werten konnten die Biegezugfestigkeiten  $\sigma_{B,R}$  der Dachziegel berechnet werden (siehe Tabelle 8).

**Tabelle 8: Berechnung der Biegezugfestigkeiten  $\sigma_{B,R}$** 

	$\sigma_{B,R}$ [MPa]	Mittelwert [MPa]
control	7,56	<b>7,28</b>
control	6,73	
control	7,56	
Paloh 1:1 BUG	5,06	<b>4,92</b>
Paloh 1:1 BUG	4,78	
Paloh 1:1 B.Flow	6,23	<b>6,12</b>
Paloh 1:1 B.Flow	6,02	
Paloh 2:1 BUG	5,12	<b>4,78</b>
Paloh 1:2 BUG	5,81	<b>5,20</b>
Paloh 1:2 BUG	4,60	
Paloh 1:2 B.Flow	4,70	<b>4,92</b>
Paloh 1:2 B.Flow	5,13	
Paloh 2:1 BUG	4,44	<b>4,78</b>

Für die Auswertung der Ergebnisse ist weiters der Wasserverlust während des Pressens der Dachziegel relevant. Dieser ist in Tabelle 9 ersichtlich.

**Tabelle 9: Berechnung des Wasserverlusts während des Pressens**

	Gewicht vor Pressen [kg]	Gewicht nach Pressen [kg]	Differenz [kg]	Gehalt an Wasser in Mischung [kg]	Wasserverlust [%]
Paloh 1:1 BUG	28,618	28,409	0,209	0,8964	23,3
Paloh 1:1 BUG	28,497	28,28	0,217	0,8964	24,2
Paloh 1:1 B.Flow	28,066	27,839	0,227	0,8964	25,3
Paloh 1:1 B.Flow	-	-	-	0,8964	-
Paloh 2:1 BUG	28,067	27,875	0,192	0,7844	24,5
Paloh 1:2 BUG	28,065	27,874	0,191	0,7844	24,3
Paloh 1:2 BUG	-	-	-	0,7844	-
Paloh 1:2 B.Flow	27,96	27,729	0,231	0,7844	29,4
Paloh 1:2 B.Flow	28,121	27,879	0,242	0,7844	30,9
Paloh 2:1 BUG	28,198	27,995	0,203	0,7844	25,9

Die Werte der Biegezugfestigkeiten in der Tabelle 8 zeigen, dass jene Dachziegel, welche aus der Kontrollmischung *control* mit PZ hergestellt wurden, wie erwartet die höchsten Werte aufwiesen. Bei den Dachziegeln, die mit kalzinierten Tonen hergestellt wurden, konnte die Mischung *Paloh 1:1 B.Flow* mit gleichen Teilen an Ton und Kalksteinmehl die besten Ergebnisse vorweisen, und das obwohl Probekörper, die in den Vorversuchen mit B.Flow Kalksteinmehl hergestellt wurden, im Gegensatz zu Probekörpern mit BUG schlechtere Druckfestigkeiten aufwiesen. Es muss jedoch hingewiesen werden, dass bei den Biegezugversuchen die Biegezugspannungen für das Versagen verantwortlich waren und nicht wie in den Vorversuchen

die Druckkräfte. Somit lassen sich die Ergebnisse der beiden Versuchsreihen nicht direkt miteinander vergleichen, da die Mechanismen, die zum Bruch führten, unterschiedlich sind.

Eine Erklärung, weshalb die Mischung mit B.Flow die besten Ergebnisse lieferte, könnte sein, dass die Menge an Wasser, die während des Pressvorgangs aus der Schalung hinausgedrückt wurde, bei den Mischungen mit B.Flow am höchsten war (siehe Tabelle 9). Das liegt an der – im Gegensatz zu BUG – niedrigeren spezifischen Oberfläche; das Kalksteinmehl B.Flow war somit grober und der Mörtel dadurch flüssiger. Es konnte somit mehr Wasser aus der Mörtelmischung ausgepresst werden, was dazu führte, dass der Wasserbindemittelwert gesenkt wurde; dies wiederum erhöhte die Festigkeit. Weiters ist in Tabelle 8 ersichtlich, dass eine Erhöhung des Gehalts an kalziniertem Ton – wie in der Mischung *Paloh 2:1 BUG* – keinen Festigkeitszuwachs liefert. Dies kann damit erklärt werden, dass der kalzinierte Ton während der Hydratation in der ersten 24 Stunden keinen großen Beitrag zur Festigkeitsentwicklung liefert. Diesen Effekt konnten auch vorherige Versuchsreihen bestätigen. Auch in den Vorversuchen waren nur kleine Unterschiede der Druckfestigkeiten, der mit LC<sup>3</sup> hergestellten Proben, in den ersten 24 Stunden zu messen (siehe Kapitel 3.1.3).

### 3.3.2 Zusammenfassung der Ergebnisse

Eine Übersicht, die einen Vergleich der Biegespannungen der einzelnen Mischungen mit der Kontrollmischung *control* erlaubt, ist in Abbildung 47 ersichtlich. Es handelt sich dabei um die Mörtelmischungen, die für die Herstellung der Dachziegel in dem Projekt zur Simulation einer Dachziegelproduktion hergestellt wurden. Die während dieser Versuchsreihe im Labor hergestellten Dachziegel wurden nach 24 Stunden ausgeschalt und mittels einer Presse auf deren Biegezugfestigkeit überprüft.

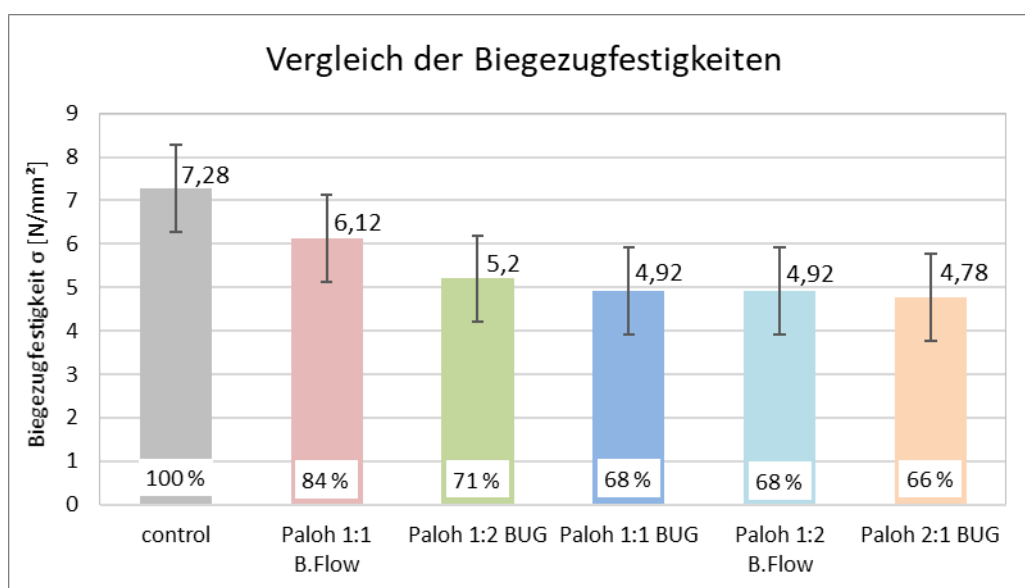


Abbildung 47: Vergleich der Biegezugfestigkeiten nach 24 Stunden

Bemerkenswert bei diesem Vergleich ist, dass die Mörtelmischung *Paloh 1:1 B.Flow* eine um nur 16 % niedrigere Biegezugfestigkeit aufwies als die Kontrollmischung mit PZ; und das obwohl in der LC<sup>3</sup>-Zementmischung mit kalziniertem Ton rund 50 % des Klinkeranteils substituiert wurde. Zusätzlich muss noch erwähnt werden, dass sich die Wirksamkeit von kalziniertem Ton erst in einem Probenalter von mehr als einem Tag zeigt. Die vorliegenden Ergebnisse stammen jedoch von Dachziegeln, die in einem Alter von 24 Stunden untersucht wurden.

Die Mischungen *Paloh 1:2 BUG*, *Paloh 1:1 BUG* und *Paloh 1:2 B.Flow* lieferten sehr ähnliche Ergebnisse. Die Biegezugfestigkeiten waren dabei um 29 bis 32 % niedriger als die der Kontrollmischungen.

Die Werte der Mischung *Paloh 2:1 BUG* waren um ein Drittel niedriger als die der reinen PZ Mischung. Jedoch war der Unterschied zu den anderen Mischungen mit BUG Kalksteinmehl und der *Paloh 1:2 B.Flow* Mischung nicht sonderlich groß.

Aufgrund des nur kleinen Unterschieds von 16 % zwischen den konventionellen PZ Mörtelmischungen und den neuartigen LC<sup>3</sup>-Zementmischungen mit kalziniertem Ton konnte gezeigt werden, dass eine problemlose Handhabung, der mit der Mischung *Paloh 1:1 B.Flow* hergestellten Dachziegel, in einer Dachziegelfabrik möglich wäre.

Zur weiteren Verbesserung der Ergebnisse der LC<sup>3</sup>-Zementmischung könnte eine weitere Versuchsreihe durchgeführt werden, bei der das Kalksteinmehl Durcal 5 und Durcal 15 verwendet werden könnte. Diese beiden Kalksteinmehle besitzen nämlich eine kleinere spezifische Oberfläche SSA (2,39 m<sup>2</sup>/g bei Durcal 5 und 1,12 m<sup>2</sup>/g bei Durcal 15), was dazu führen könnte, dass mehr Wasser während des Herstellungsprozesses ausgepresst werden würde. Dies könnte dann erlauben, noch höhere Biegezugfestigkeiten zu erreichen. Diese Hypothese basiert auf den Ergebnissen, die in Tabelle 9 ersichtlich sind. Demnach konnte aus Mischungen mit dem Kalksteinmehl B.Flow (SSA 3,60 m<sup>2</sup>/g) mehr Wasser aus der Mörtelmischung ausgepresst werden als bei den Mischungen mit dem Kalksteinmehl BUG (SSA 8,96 m<sup>2</sup>/g).

Weiters könnte ein Programm zur Berechnung und Optimierung der Packungsdichte herangezogen werden, um den Einfluss der verschiedenen spezifischen Oberflächen der Kalksteinmehle zu untersuchen.

## 4 Anwendbarkeit von LC<sup>3</sup> und dessen Vor- und Nachteile

Die Anwendbarkeit der neuartigen Zementmischung LC<sup>3</sup>, die an der EPFL in Lausanne entwickelt wurde, konnte im Zuge dieser Diplomarbeit anhand eines Projektes zur Simulation einer Dachziegelproduktion bewiesen werden. Darüber hinaus gibt es Projekte in Kuba und in Indien, deren Ziel es ist, die möglichen Anwendungsgebiete von LC<sup>3</sup> aufzuzeigen. Im Zuge des Projektes in Indien, welches von der *Schweizer Direktion für Entwicklung und Zusammenarbeit* unterstützt wurde, konnten Betonsteine aus LC<sup>3</sup> hergestellt werden, mit denen das neue Bürogebäude der Schweizer Botschaft in Neu-Delhi gebaut wurde. Auch in Kuba arbeiten Forscher an der Weiterentwicklung dieser Zementmischung und eröffneten 2019 die weltweit erste LC<sup>3</sup> Zementfabrik [36]. Der Fokus dieser Projekte lag in Entwicklungsländern, da in diesen in den kommenden Jahren der größte Zuwachs der Nachfrage nach Zement erwartet wird. Weiters decken sich diese Gebiete mit den Lagerstätten von kaolinitreichen Tonen. [37]

Doch nicht nur das Vorhandensein von passenden Rohstoffquellen kann als Vorteil von LC<sup>3</sup> in diesen Ländern – wie auch global – gesehen werden. Vorteilig ist auch die Tatsache, dass der für die Zementmischung LC<sup>3</sup> benötigte Ton für andere Industrien, wie der Papier- und Keramikindustrie, nicht von Interesse ist, da er für eine Verwendung als LC<sup>3</sup> keinen hohen Kaolinitgehalt aufweisen muss.

Neben der durch die Substitution von Klinker hervorgerufenen CO<sub>2</sub>-Einsparung bei der Verwendung von LC<sup>3</sup> ist der positive Dauerhaftigkeitsaspekt der damit hergestellten Betone und Mörtel zu erwähnen. So ist der hervorragende Chlorideindringwiderstand, die Verringerung der Porosität und der – im Vergleich zu konventionellem Portlandzement – stark erhöhte Widerstand gegen die Alkali-Kieselsäure-Reaktion hervorzuheben.

Im Gegensatz dazu muss die erhöhte Carbonatisierung erwähnt werden, die jedoch nur für Stahlbetonbauwerke problematisch ist, da sie nur auf die Stahlbewehrung einen negativen Einfluss hat; sie führt nämlich zur Korrosion des Stahls. Für Betone oder Mörtel ohne Bewehrung spielt die Carbonatisierung keine Rolle. Somit kann LC<sup>3</sup> problemlos zu Dachziegeln, Betonpflastersteinen oder Hohlblocksteinen für den Hausbau verarbeitet werden, wie dies schon in Kuba und Indien im Laufe verschiedener Projekte gemacht wurde.

## 5 Resümee

Das Ziel dieser Arbeit war es, eine Möglichkeit zur Reduktion des Klinkeranteils in Zementmischungen mithilfe von kalzinierten kaolinitreichen Tonen vorzustellen. Der Grund, weshalb eine solche Reduktion angestrebt wird, ist der, dass die Zementindustrie – aufgrund des sehr energieintensiven Klinkerherstellungsprozesses – global gesehen für einen relativ großen Teil der CO<sub>2</sub>-Emissionen verantwortlich ist. Eine Reduktion des Klinkeranteils in Zementmischungen ist somit, aufgrund der Bestrebungen den weltweiten CO<sub>2</sub>-Ausstoß zu senken, ein vorrangiges Ziel der Zementindustrie und auch Thema vieler Forschungsarbeiten.

Eine sehr aussichtsreiche Möglichkeit, solch eine Klinkerreduktion zu erzielen, wurde an der EPFL in Lausanne mithilfe von kalzinierten kaolinitreichen Tonen entwickelt. Kalzinierte Tone weisen von sich aus puzzolanische Eigenschaften auf, doch in Gegenwart von Portlandzementklinker können diese hydraulisch wirken, da der Zementklinker das für die hydraulische Reaktion notwendige Calciumhydroxid liefert. Dieser und noch weitere Effekte werden in der neuartigen, an der EPFL entwickelten Zementmischung LC<sup>3</sup> - Limestone Calcined Clay Cement ausgenutzt, in der bis zu 50 % des Portlandzementklinkers ohne große Einbußen in der Festigkeit mit kalzinierten Tonen substituiert werden. Am reaktivsten präsentierten sich – wie auch im Zuge dieser Arbeit beschrieben – die kaolinitreichen Tone. Weiters wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass schon ab Kaolinitgehalten von 40 % Druckfestigkeiten von herkömmlichen Portlandzementmischungen erreicht werden können. Die mit dieser Zementmischung hergestellten Betone oder Mörtel wiesen ebenso verbesserte Dauerhaftigkeitseigenschaften auf und hatten durch die Reduktion ihres Klinkeranteils einen niedrigeren CO<sub>2</sub>-Fußabdruck als Betone oder Mörtel aus konventionellen Portlandzementmischungen. Die Möglichkeit, diese neuartige Zementmischung auch außerhalb des Labors in der Industrie zu verwenden, wurde anhand eines Projekts – einer Simulation einer Dachziegelproduktion – gezeigt. Das Projekt, das an der EPFL in Lausanne durchgeführt wurde, konnte zufriedenstellende Ergebnisse liefern und beweisen, dass auch mit einem reduzierten Klinkergehalt annähernd gleiche Eigenschaften, wie bei den bisher in der Industrie verwendeten Portlandzementmischungen, zu erwarten sind.

Als ein problematischer Aspekt an der Zementmischung LC<sup>3</sup> kann die reduzierte Festigkeit in den ersten sieben Tagen gesehen werden. Das Lösen dieses Problems bedarf weiterer Forschungsarbeit, die derzeit an der EPFL in Lausanne von dem dortigen Forscherteam durchgeführt wird. Mögliche Lösungen sind beispielsweise eine Verbesserung der Packungsdichte und der Korngrößenverteilung in LC<sup>3</sup>-Zementmischungen oder eine Optimierung der Mahlfeinheit der Mischung zur Steigerung der Anfangsfestigkeit der mit LC<sup>3</sup> hergestellten Betone oder Mörtel mithilfe von Mahlhilfsmitteln.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] AVET, FRANÇOIS: *Investigation of the grade of calcined clays used as clinker substitute in Limestone Calcined Clay Cement (LC3)*, 2017
- [2] BEUNTNER, NANCY: *Zur Eignung und Wirkungsweise calcinierter Tone als reaktive Bindemittelkomponente im Zement*, 2017
- [3] CEMBUREAU: *World Statistical Review 2004 - 2014*. In: *Cembureau*, 2017
- [4] MÜLLER, NICOLAS ; HARNISCH, JOCHEN: *A blueprint for a climate friendly cement industry*. In: *Report for the WWF–Lafarge Conservation Partnership*, 2008
- [5] HAMMOND, GEOFFREY P. ; JONES, CRAIG I.: *Embodied energy and carbon in construction materials*. In: *Proceedings of Institution of Civil Engineers: Energy*, 2008
- [6] NATIONAL READY MIXED CONCRETE ASSOCIATION: *Concrete CO2 Fact Sheet*. In: *NRMCA Publication Number 2PCO2*, 2012
- [7] IEA: *Energy Technology Perspectives 2015: Mobilising Innovation to Accelerate Climate Action*, 2014
- [8] WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT ; IEA, INTERNATIONAL ENERGY AGENCY: *Cement roadmap*. In: *IEA*, 2010
- [9] ÖNORM EN 197-1: *Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement*, 2018
- [10] BÖLCSKEY, ELEMÉR ; BRUCKNER, HEINRICH: *Bindemittel*. 21. Aufl. Wien : TU Wien, Institut 206-1, 2012
- [11] VEREIN DEUTSCHER ZEMENTWERKE: *Zement-Taschenbuch*. Bd. 50. Düsseldorf: Verein Deutscher Zementwerke, 2002
- [12] HIRSCH, CHRISTIAN MANFRED: *Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen polymeren Fließmitteln und Zementen bzw. Mineralphasen der frühen Zementhydratation*, 2005
- [13] RÖSER, FRANK: *Über die Reaktivität von Betonzusatzstoffen*, Technische Universität Darmstadt, 2018
- [14] SCRIVENER, KAREN L.: *The development of microstructure during the hydration of Portland cement*, Imperial College of Science and Technology London, 1984
- [15] SCRIVENER, KAREN: *Lecture 2, SCMs : Introduction and composition Cement Chemistry and Sustainable Cementitious Materials*, EPFL, 2019
- [16] LOTHENBACH, BARBARA ; MATSCHI, THOMAS ; MÖSCHNER, GÖRIL ; GLASSER, FRED P.: *Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement*. In: *Cement and Concrete Research*, 2008
- [17] VEREINIGUNG DER ÖSTERREICHISCHEN ZEMENTINDUSTRIE (VÖZ): *Jahresbericht 2018/2019*, 2019

- [18] SCRIVENER, KAREN L. ; JOHN, VANDERLEY M. ; GARTNER, ELLIS M.: Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub> cement-based materials industry. In: *Cement and Concrete Research* Bd. 114, Elsevier, 2018
- [19] TRÜMER, ANDRÉ: *Calcinierte Tone als Puzzolane der Zukunft – Von den Rohstoffen bis zur Wirkung im Beton*, 2020
- [20] ANTONI, M: *Investigation of cement substitution by combined addition of calcined clays and limestone*, 2013
- [21] GRIM, R. E.: Clay Mineralogy: The clay mineral composition of soils and clays is providing an understanding of their properties. In: *Science*, 1962
- [22] MURRAY, HAYDN H: *Applied Clays Mineralogy*, 2006
- [23] *Mineralogical Society of Great Britain & Ireland and The Clay Minerals Society*. URL <https://www.minersoc.org/images-of-clay.html>. - abgerufen am 2020-07-21
- [24] VOGT, OLIVER ; UKRAINCZYK, NEVEN ; KOENDERS, EDDIE: Geopolymere als Spezialbaustoff. In: *Nachrichten aus der Chemie* Bd. 65, Nr. 12, S. 1198–1202, 2017
- [25] FERNANDEZ LOPEZ, RODRIGO: *Calcined clayey soils as a potential replacement for cement in developing countries*, 2009
- [26] SAN NICOLAS, RACKEL: *Approche performantielle des bétons avec métakaolins obtenus par calcination flash*, 2011
- [27] SCRIVENER, KAREN ; AVET, FRANÇOIS ; MARAGHECHI, HAMED ; ZUNINO, FRANCO ; STON, JULIEN ; HANPONGPUN, WILASINEE ; FAVIER, AURÉLIE: Impacting factors and properties of limestone calcined clay cements (LC 3). In: *Green Materials* Bd. 7, 2019
- [28] MIELENZ, RC ; WITTE, LP ; GLANTZ, OJ: Effect of Calcination on Natural Pozzolans. In: *Symposium on Use of Pozzolanic Materials in Mortars and Concretes*, 1950
- [29] SAAD, MIGUEL N A ; ANDRADE, WALTON PACELLI DE ; PAULON, VLADIMIR A: Properties of Mass Concrete Containing an Active Pozzolan Made from Clay. In: *Concrete International*, 1982
- [30] THIENEL, KARL-CHRISTIAN; NANCY BEUNTNER: Calcinierte Tone und ihr Potenzial für die moderne Betontechnologie, 2018
- [31] THIENEL, KARL-CHRISTIAN ; BEUNTNER, NANCY: *Supplementary cementitious materials (SCM)*. URL <https://www.unibw.de/werkstoffe/lehre/masterstudium/skripte-anorganische-bindemittel/vorlesung-scm.pdf/download>. - abgerufen am 2020-08-10
- [32] LOTHENBACH, BARBARA ; SCRIVENER, KAREN ; HOOTON, R. D.: Supplementary cementitious materials. In: *Cement and Concrete Research* Bd. 41, Elsevier Ltd, 2011
- [33] DAMIDOT, D. ; LOTHENBACH, B. ; HERFORT, D. ; GLASSER, F. P.: Thermodynamics and cement science. In: *Cement and Concrete Research*, 2011
- [34] ZUNINO, FRANCO ; SCRIVENER, KAREN: LIMESTONE CALCINED CLAY CEMENTS (LC3): EFFECT OF RAW MATERIAL PROPERTIES ON HYDRATION AND STRENGTH, Bd. 3, 2019
- [35] AVET, FRANÇOIS ; SCRIVENER, KAREN: Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC3). In: *Cement and Concrete Research*, Bd. 107, Elsevier, 2018



- [36] REDACCIÓN DIGITAL 2: Cuba abrirá primera fábrica de cemento lc3 del mundo. In: *granma*. Havana, 2019
- [37] DIREKTION FÜR ENTWICKLUNG UND ZUSAMMENARBEIT: *Umweltverträglicher Zement*. URL [https://www.eda.admin.ch/deza/de/home/resultate\\_und\\_wirkung/berichte/jahresberic-hte-iza/archiv/deza-jahresbericht-2016/nachhaltiges-wirtschaftswachstum/lagebericht-ghana.html](https://www.eda.admin.ch/deza/de/home/resultate_und_wirkung/berichte/jahresberic-hte-iza/archiv/deza-jahresbericht-2016/nachhaltiges-wirtschaftswachstum/lagebericht-ghana.html). - abgerufen am 2020-09-15
- [38] SCRIVENER, KAREN: LC3: A breakthrough technology to reduce CO2 emissions from cementitious materials, 2018

## 7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Druckfestigkeitsentwicklung der Klinkerphasen [11].....	8
Abbildung 2: ESEM-Aufnahme der Tetracalciumaluminathydratkristalle [11] .....	9
Abbildung 3: Verlauf der Hydratation von C <sub>3</sub> A [14].....	10
Abbildung 4: ESEM-Aufnahme von einem Zementpartikeln nach drei Stunden Hydratation [11].....	11
Abbildung 5: ESEM Aufnahme nach 24 Stunden Hydratation [11].....	12
Abbildung 6: Hydratphasen des Tetracalciumaluminatferrits [15] .....	13
Abbildung 7: Verlauf der Hydratation des Zements [16] .....	13
Abbildung 8: Energieträger für die Zementproduktion in Österreich [17] .....	14
Abbildung 9: Weltweite Entwicklung der Zementproduktion [4].....	15
Abbildung 10: Entwicklung des Anteils an Klinkerersatzstoffen in Zementmischungen in den letzten Jahren [18] .....	16
Abbildung 11: Räumliche Darstellung eines Siliciumtetraeders (a), einer Tetraederschicht (b), eines Aluminiumoktaeders (c) und einer Oktaederschicht (d), adaptiert aus [21] .....	19
Abbildung 12: Räumliche Darstellung der Struktur einer 1:1 Elementarschicht, adaptiert aus [21].....	19
Abbildung 13: Räumliche Darstellung der Struktur einer 2:1 Elementarschicht, adaptiert aus [22].....	20
Abbildung 14: Aufbau der drei wichtigsten Tonminerale, adaptiert aus [21] .....	21
Abbildung 15: REM-Aufnahme von Kaolinit [23].....	21
Abbildung 16: REM-Aufnahme von Illit [23] .....	22
Abbildung 17: REM-Aufnahme von Montmorillonit [23].....	23
Abbildung 18: NMR Spektrum von rohem Kaolinit (Kref) und Kaolinit das bei 600 °C (K600) und 800 °C (K800) kalziniert wurde [25].....	25
Abbildung 19: Darstellung der Dehydroxylierung von Kaolinit, adaptiert aus [26] .....	25
Abbildung 20: DTG-Kurven der Tonminerale Kaolinit, Illit und Montmorillonit [25] .....	26
Abbildung 21: TGA (links) und DTG (rechts) Kurven eines kalzinierten kaolinitischen Tones [27] .....	27
Abbildung 22: Wirkungsmechanismen von kalzinierten Tonen als SCM [2].....	28
Abbildung 23: Die grünen Partikel symbolisieren die kalzinierten Tone, welche den Füllereffekt hervorrufen [31].....	30
Abbildung 24: Druckfestigkeit und Hydratationsgrad von Proben mit kalzinierten Tonen, inertem Füller und Portlandzement [25].....	31

Abbildung 25: Lage verschiedener SCMs und deren Hydratationsprodukte im Dreistoffsystem $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ adaptiert aus [32] .....	32
Abbildung 26: Zusammensetzung der Zementmischung $\text{LC}^3$ mit 50 % PZ-Klinker Substitution (links) [1], Vergleich der Druckfestigkeiten von Mörtelproben aus PZ und $\text{LC}^3$ (rechts) [20].....	34
Abbildung 27: Verfügbarkeit und derzeitiger Verbrauch an Zementersatzstoffen weltweit, adaptiert aus [18] .....	35
Abbildung 28: Benötigte Menge an Fließmitteln (Ordinate) als eine Funktion des Metakaolingehalts in % (Abszisse) [27] .....	38
Abbildung 29: Druckfestigkeit von Proben in Abhängigkeit vom Metakaolingehalt [34].....	39
Abbildung 30: Druckfestigkeit von Mörteln aus $\text{LC}^3$ in Abhängigkeit vom Metakaolingehalt. Die roten Linien geben die Vergleichswerte zu PZ-Mischungen an. Adaptiert aus [35] .....	40
Abbildung 31: Links: Chloridprofil von mit $\text{LC}^3$ und PZ hergestellten Mörteln nach zwei Jahren Lagerung in einer Chloridlösung. Rechts: Porenverteilung von Zementpasten aus $\text{LC}^3$ und PZ nach 28 Tagen [27] .....	41
Abbildung 32: Carbonatisierung von Mörtelproben aus PZ und $\text{LC}^3$ mit unterschiedlicher Nachbehandlungsdauer (3 und 28 Tage) [27] .....	43
Abbildung 33: Gemessene Ausdehnung für Proben aus PZ und $\text{LC}^3$ mit 50 % Metakaolingehalt [26] .....	43
Abbildung 34: Zusammensetzung des Bindemittels der $\text{LC}^3$ -Mischungen und der Referenzmischung .....	47
Abbildung 35: Druckfestigkeit von Proben mit unterschiedlichem Kalksteinmehl.....	48
Abbildung 36: Druckfestigkeit von Proben im Alter von 1, 2 und 3 Tagen, die bei 30 °C nachbehandelt wurden .....	48
Abbildung 37: Erster Prototyp der Schalung (ohne Deckel).....	52
Abbildung 38: Zweiter Prototyp der Schalung .....	52
Abbildung 39: Dritter Prototyp der Schalung .....	53
Abbildung 40: Fertige Schalung.....	53
Abbildung 41: Fertige Schalung mit demontierten Seitenteilen .....	54
Abbildung 42: Mischer zur Herstellung des Mörtels.....	55
Abbildung 43: Mit Deckel geschlossene Schalung.....	55
Abbildung 44: Presse Walter+Bai Typ SWP 5000 VEC .....	56
Abbildung 45: Biegezugversuch an der Presse Walter+Bai PK-NS 19.....	56
Abbildung 46: Ausgeschalter Dachziegel (links) und Bruchfigur nach Biegezugversuch .....	57
Abbildung 47: Vergleich der Biegezugfestigkeiten nach 24 Stunden .....	60

Abbildung A. 1: Aktivierungstemperaturen und Temperzeiten für unterschiedliche Tonarten [25].....I

Abbildung A. 2: Untersuchungen zur Kalzinierungstemperatur von unterschiedlichen kaolinitreichen Tonen [25] ..... II

Abbildung A. 3: DTA- und DTG-Kurve von Kaolin mit sichtbaren Rekrystallisationspeak [25] .....III

Abbildung A. 4: Druckfestigkeiten nach 28 Tagen von Mischungen aus 70 % PZ und 30 % kalziniertem Ton und Kalkstein [33] .....IV

Abbildung A. 5: Bildung zusätzlicher Phasen durch Zugabe von Kalkstein und kalziniertem Ton [36] ..... V

Abbildung A. 6: Menge an Carboaluminathydraten (Hc+Mc), Aluminiumgehalt der Porenlösung (Al conc.) und Aluminiumeinbau in C-A-S-H-Phasen (Al/Ca) in Abhängigkeit vom Metakaolingehalt..... VI

## 8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung von Portlandzement, adaptiert aus [10] .....6

Tabelle 2: Portlandzement-Klinkerphasen, adaptiert aus [10] .....7

Tabelle 3: Physikalische Eigenschaften der Komponenten einer Zementmischung mit SCMs, adaptiert aus [30] ..... 29

Tabelle 4: Überblick über den Reaktionsmechanismus der Zementmischung LC<sup>3</sup> ..... 36

Tabelle 5: Für die Voruntersuchungen verwendetes Kalksteinmehl ..... 46

Tabelle 6: Mischungsverhältnis Dachziegelherstellung..... 51

Tabelle 7: Ergebnisse des Biegezugversuchs ..... 58

Tabelle 8: Berechnung der Biegezugfestigkeiten  $\sigma_{B,R}$  ..... 59

Tabelle 9: Berechnung des Wasserverlusts während des Pressens ..... 59



## Anhang

### A.1 Aktivierungstemperaturen und Temperzeiten für unterschiedliche Tonarten

Authors	Year	Type of studied clay / soil	Treatment Temperatures (°C)	Calcination times	Optimum activation Temperature (and time)	Pozzolanic activity
Ambroise	1984	Kaolinite	750	5h	750°C	high
		Montmorillonite				low
		Illite				low
		Lateritic soils				medium
Martin-Calle	1989	Kaolinites	600, 650, 700, 750, 800, 850	2h, 5h, 24h	700°C, 24h	high
		Brick clays (Illite/Kaolinite)	700, 750, 800	2h, 5h, 24h	700°C, 24h	medium
C.He	1995	Kaolinite	550, 650, 800, 950	100 min	650°C	high
		Na-Montmorillonite	740, 830, 920		830°C	low
		Ca-Montmorillonite	730, 830, 920		830°C	medium
		Illite	650, 790, 930		930°C	low
		Sepiolite	370, 570, 830		830°C	low
		Mixed layer Mica-Smectite	560, 760, 960		960°C	low
Chakchouk	2006	Kaolinite	500, 600, 700	5h	700°C-800°C	high
		Illite/Montmorillonite clays	500, 700, 800	5h	-	low

Abbildung A. 1: Aktivierungstemperaturen und Temperzeiten für unterschiedliche Tonarten [25]

## A.2 Untersuchungen zur Kalzinierungstemperatur an unterschiedlichen kaolinit-reichen Tonen

Authors	Year	Type of studied clay / soil	Treatment Temperatures (°C)	Calcination times	Optimum activation Temperature (and time)	optimization
Brindley	1959	Kaolinite	490 – 1400	48h	-	Proposed metakaolin structure
Murat	1983	French Kaolinites	600°C-850	t<3h, t<6h	750°C	Fixed bed vs rotary kiln
Salvador	1995	French Kaolinites	550-950	0,54s, 2s, 6s, 12s, 5h		Fixed Bed vs Flash calcination
Shvarzman	2003	Israeli kaolinite	400, 450, 500, 570, 700	5h	700°C	Quenching, amorphous phase content
Badogiannis	2005	Kaolinites	550, 650, 750, 850, 950	1h, 2h, 3h, 4h, 6h, 8h	650°C-750°C, 3h	
Cara	2006	Sardinian Kaolinites	530, 630, 800	100 min	630	Temperature

**Abbildung A. 2: Untersuchungen zur Kalzinierungstemperatur von unterschiedlichen kaolinit-reichen Tonen [25]**

## A.3 DTA- und DTG-Kurve von Kaolinit mit sichtbaren Rekristallisationspeak

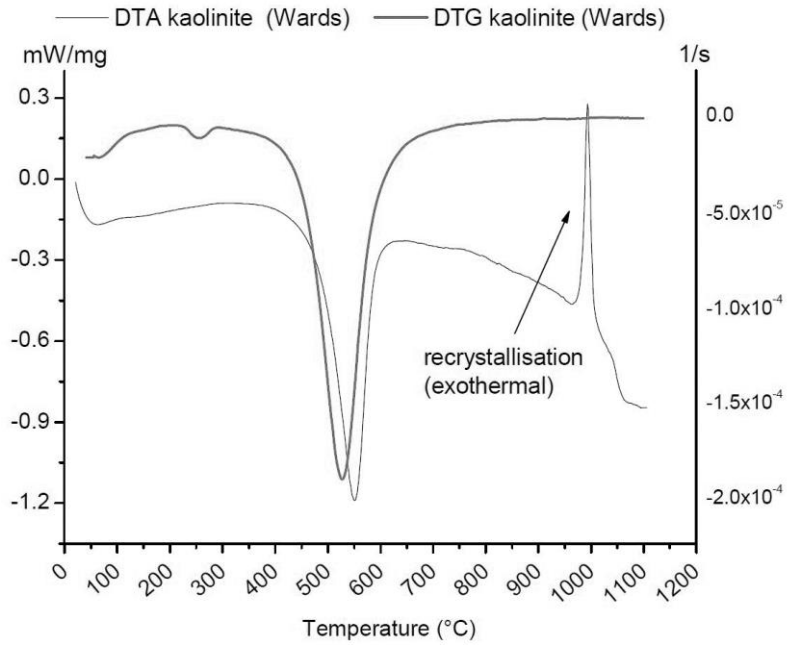


Abbildung A. 3: DTA- und DTG-Kurve von Kaolinit mit sichtbaren Rekristallisationspeak [25]



#### A.4 Druckfestigkeiten von Mörteln nach 28 Tagen aus 70 % PZ und 30 % kalziniertem Ton und Kalkstein

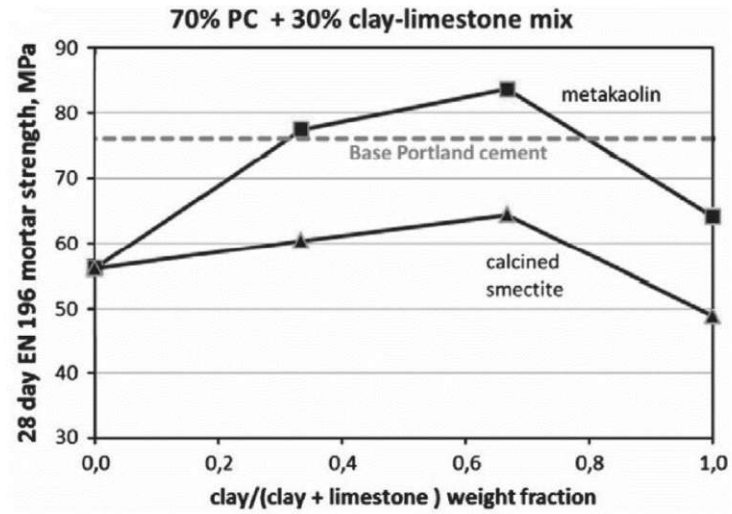


Abbildung A. 4: Druckfestigkeiten von Mörteln nach 28 Tagen aus 70 % PZ und 30 % kalziniertem Ton und Kalkstein [33]

## A.5 Bildung zusätzlicher Phasen durch Zugabe von Kalkstein und kalziniertem Ton

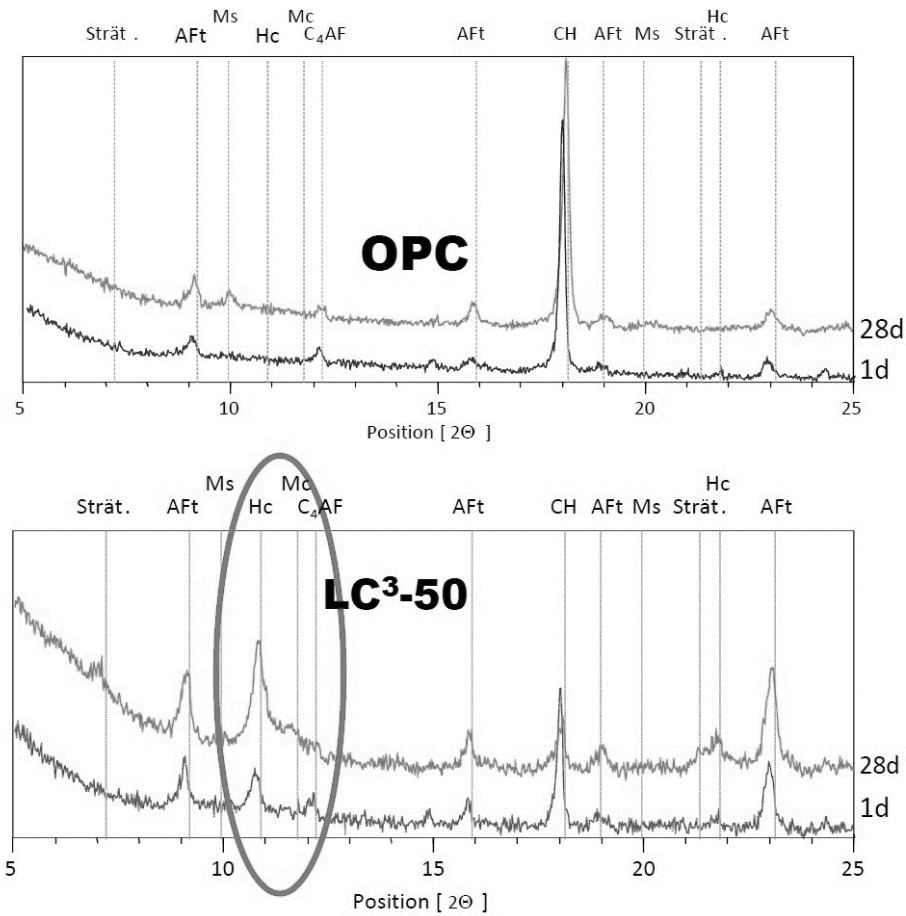
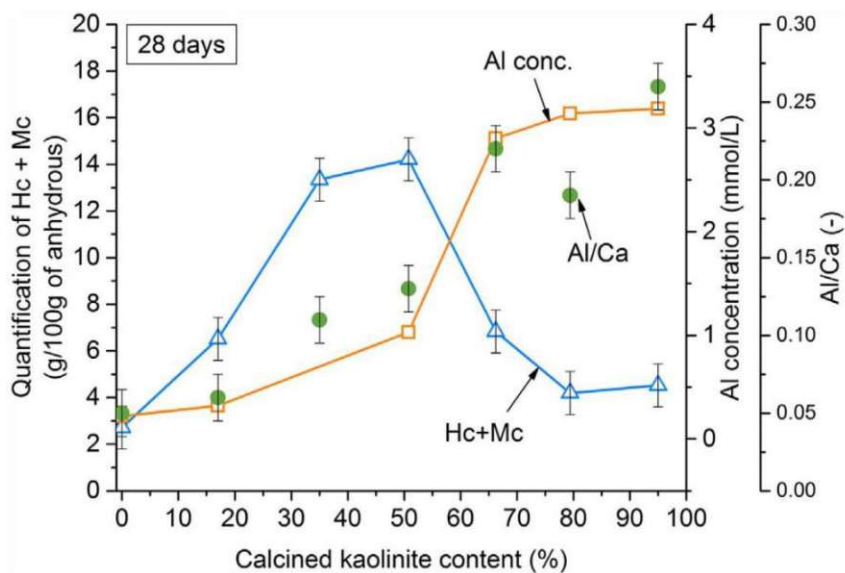


Abbildung A. 5: Bildung zusätzlicher Phasen durch Zugabe von Kalkstein und kalziniertem Ton [38]

**A.5 Menge an Carboaluminathydraten (Hc+Mc), Aluminiumgehalt der Porenlösung (Al conc.) und Aluminiumeinbau in C-A-S-H-Phasen (Al/Ca) in Abhängigkeit vom Metakaolingehalt**



**Abbildung A. 6: Menge an Carboaluminathydraten (Hc+Mc), Aluminiumgehalt der Porenlösung (Al conc.) und Aluminiumeinbau in C-A-S-H-Phasen (Al/Ca) in Abhängigkeit vom Metakaolingehalt**