Weißzement in Mörteln - neue Erkenntnisse und Anwendungen

Dr. Klaus Droll, Dyckerhoff AG - Wilhelm Dyckerhoff Institut, zum Thema Wechselwirkungen mit Weisszement

1. Einleitung

Rezepturen aus der Bauchemie und der Mörtelindustrie sind im Vergleich zu Beton wesentlich komplexer aufgebaut. Putzmörtel, Fugenmörtel oder Mörtelkleber bestehen aus einer Vielzahl verschiedener, aufeinander abgestimmter Einzelkomponenten. Schwankungen jeder einzelnen dieser Komponenten entscheiden über ein Funktionieren der Produkte. Neben den Festprodukteigenschaften wie Festigkeit, Struktur, Farbe usw. spielen vor allem die Verarbeitungseigenschaften eine wichtige Rolle – Eigenschaften, die nur schwer durch mechanische Kenngrößen zu beschreiben und noch schwerer instrumentell zu messen sind.

Hier kommt dem Bindemittel und Wechselwirkungen mit Zusätzen eine entscheidende Rolle zu. Im vorliegenden Beitrag sollen einige Fragen dazu beantwortet werden.

- Das Erstarren von Zement erfolgt durch chemische Reaktionen der hydraulischen Zementphasen mit Wasser. Die Umsetzung muss vom Zementhersteller sorgfältig beeinflusst werden. Es sollen einige Aspekte zum Ablauf, Störungen und eine gezielte Beeinflussung vorgestellt werden.

- Verarbeitung und Verarbeitungszeit werden von den in der Anfangsphase reaktiven Bindemittelkomponenten und der Wechselwirkung miteinander bestimmt. Das Bindemittel von Putzen und Mörteln besteht aus Zement + Kalkhydrat. Über die Wechselwirkung dieser beiden gibt es bisher nur wenige Untersuchungen. Man nahm bisher an, dass beide Reaktionspartner praktisch ohne gegenseitige Beeinflussung nebeneinander reagieren. Dazu sollen einige Untersuchungen über die Alterung und deren Auswirkung auf die Verarbeitungseigenschaften vorgestellt werden.

- Neben den chemischen Reaktionen kommt auch dem granulometrischen Aufbau der Werkmörtel, v.a. im Feinbereich, eine wichtige Rolle zu. Dazu später einige Überlegungen und Untersuchungen über die Korngrößenverteilung und Packungsdichte.

2. Anforderungen an die Ausgangsstoffe

Nach einer Befragung von Kunden aus dem Bereich der Bauchemie, Mörtel- und Putzindustrie war die wichtigste Eigenschaft des Wunschzements die "Gleichmäßigkeit" . Das ist um so wichtiger, je komplexer die Kundenprodukte und je höher die Performance-Eigenschaften sind – v.a. auch bei beschleunigten Produkten. Die Normprüfungen nach der DIN EN 196 (Wasseranspruch, Druckfestigkeiten unter Standardbedingungen, ...) beschreiben nur zum Teil die geforderten Eigenschaften, die in Ihren Produkten benötigt werden.

Spezielle Performance-Qualitätsprüfungen, auf die Verarbeitungseigenschaften von Putzen und Mörteln ausgerichtet, können zusätzliche Aussagen über die Gleichmäßigkeit in den Kundenprodukten ermöglichen. Doch die unterschiedlichen Putz-, Mörtel- und Bauchemiehersteller wenden – jeder für sich – bei der Entwicklung und zur Optimierung der Produkte eigene auf der Erfahrung resultierende Regeln an. Man variiert die Bindemittelverhältnisse, hat unterschiedliche Füller und Körnungen, setzt unterschiedliche Zusätze in unterschiedlichen Anteilen ein. Zudem gibt es auch regionale Besonderheiten der Verarbeiter, die sich in den Rezepturen niederschlagen müssen. Daraus resultiert, dass viele Putz- und Mörtelhersteller ihre eigene Zementeingangsprüfung entwickelt haben. Hier könnte in Zusammenarbeit zwischen Mörtelverband und Zementlieferant eine Vereinheitlichung von derartigen Performance-Prüfungen erreicht werden.

Der Zementhersteller wendet heute bereits regelmäßig eine besondere Performance-Prüfung an, die grundsätzliche Aussagen über die Gleichmäßigkeit des Zementes hergibt, die Untersuchung des "falschen" Erstarrens nach Tusshenbroeck, mit der über eine Tauchstabuntersuchung und nachträgliches Mischen ein instabiles Erstarren des Zementes überrührt wird.

3. Untersuchungen und Erkenntnisse

Mörtelsysteme mit häufig mehr als 10 reaktiven und nicht reaktiven Einzelkomponenten stellen – verglichen mit anderen zementgebundenen Baustoffen – ein komplexes chemisch-mineralogisches System dar, bei dem es allzu häufig gerade durch die Wechselwirkung zwischen einzeln Komponenten zu überraschenden Phänomenen kommt. Grundsätzlich lassen sich diese einordnen in:

a. Chemisch-mineralogische Effekte, die sich vor allem in Veränderungen des Erstarrens- und Erhärtungsverlaufes äußern

b. Physikalische Effekte bei der Zusammenlagerung der Partikel, z.B. Verdichtung, Packungsdichten oder physikalischen Oberflächeneffekten, z.B. Adsorptionen.

Zunächst einige Grundsätzlichkeiten, die bei der Hydratation von Zement eine Rolle spielen.

Ursprünglich wurden Portlandzemente nur durch Brennen von Kalkstein-Ton-Eisenkomponente und grobem Vermahlen des Klinkers hergestellt. Es entstanden Zemente, die in trockenen Stampfbetonen und steifen Mörteln eingesetzt wurden. Erst Michaelis fand kurz vor der Jahrhundertwende heraus, dass sich durch die Zugabe von "Gips" der Zement zeitweise passivieren ließ und dadurch lange Zeit verarbeitbar blieb.

Wenn man feingemahlenen Portlandzementklinker mit Wasser anmacht, erstarrt das Gemisch nach spätestens 10 Minuten durch eine schnell ablaufende Reaktion von C_3A und Wasser. In der Zementsuspension entsteht ein kartenhausähnliches Tetracalciumaluminathydrat-Gerüst, das die Beweglichkeit der Partikel in der Suspension einschränkt. Erst die Zugabe von Calciumsulfat bewirkt eine Verzögerung dieses Erstarrens. Es bilden sich statt der Calciumaluminathydrate dünne Schichten von Calciumaluminat-trisulfat-hydraten ("Ettringit"), die eine weitere Hydratation der Zementklinkerphasen zeitweise unterbinden.

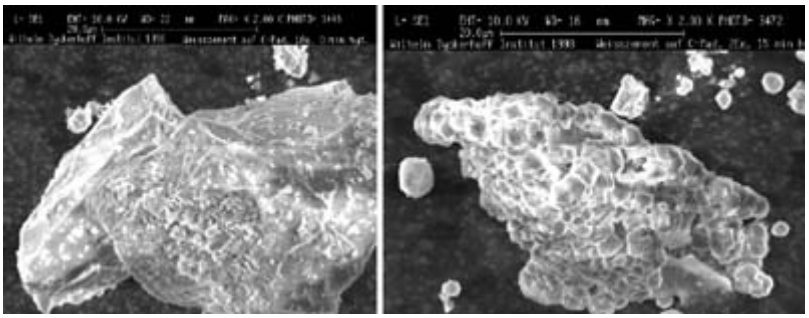

Abb.1: Hydration eines Weißzementklinkerkornes in einer Zementsuspension
links: Klinkerkorn unbehandelt - rechts: Klinkerkorn nach 15 minütiger Hydration

Diese Calciumsulfatzugabe hängt ab vom C_3A -Gehalt des Klinkers, vom eingesetzten Calciumsulfat und muss für jeden Klinker optimiert werden.

Technischer "Gips" bei der Zementherstellung ist i.d.R. eine Mischung aus Anhydrit und Dihydrat (= Gips im mineralogischen Sinne). Bei der gemeinsamen Vermahlung von Portlandzementklinkern und "Gips" kommt es in der Kugelmühle durch die hohe Mahlenergie zu einer Erwärmung auf Temperaturen von 100 bis 130°C, sodass das Dihydrat ganz oder teilweise zu Halbhydrat entwässert. Dieses Halbhydrat, als bei Normaltemperaturen löslichste Calciumsulfat-Phase, spielt bei der Bereitstellung von Sulfat-Ionen für den oberflächigen

Absättigungsprozess der Zementkörner eine wichtige Rolle.

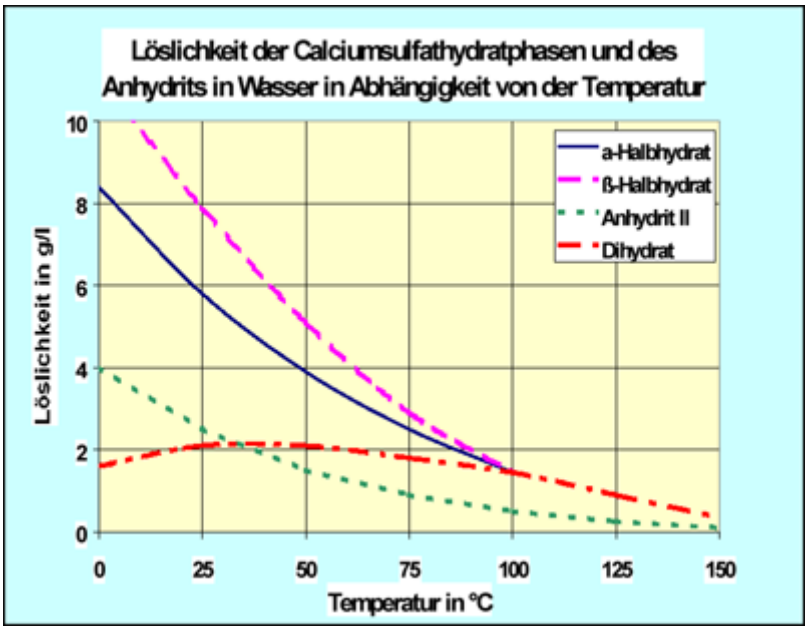

Abb.2: Löslichkeit der Calciumsulfatphasen

Es reagiert mit der reaktivsten Zementklinkerphase C_3A und umhüllt diese zeitweise. Ohne die Zugabe von "Gips" würde der Zement sofort hydratisieren und erstarren (Löffelbinder). Durch die werksmäßige eingestellte optimale Erstarrungsreglung wird je nach Art und Menge an Calciumsulfat eine hinreichende Menge an Sulfat-Ionen zur Verfügung gestellt, um das in den ersten Minuten in Lösung gehende C_3A vollständig als Calciumaluminathydrattrisulfat zu binden. Erstarrensstörungen treten immer dann auf, wenn unter den bei der Verarbeitung herrschenden Umständen (Temperatur, Zusätzen) die Sulfatträgeroptimierung nicht exakt auf den Zement und da vor allem nicht auf das C_3A abgestimmt ist. Grundsätzlich sind dabei zwei Mechanismen möglich (s. Abb.3):

1. Frühes Erstarren

Der Sulfatgehalt in der Suspension ist zu niedrig; es kann sich nicht genug Calciumaluminattrisulfathydrat (Ettringit) bilden, sondern es entsteht die untersulfatisierte Monosulfat-Phase oder Calciumaluminathydrat, die keine Passivierung der Zementklinkeroberflächen ermöglichen. Dadurch bildet sich schnell ein starres Gefüge aus sperrigen Kristallen aus, das ein frühes Erstarren und damit eine Versteifung des Zementleims verursacht. Dieses Erstarren ist irreversibel und führt zu Verarbeitungsstörungen in allen zementgebundenen Produkten.

2. "Falsches Erstarren"

Dabei tritt der alternative Fall eines Überangebots von Sulfat-Ionen im Zementleim auf. Neben hinreichend Calciumaluminattrisulfathydrat, das die gewünschte Erstarrensverzögerung bewirkt, entstehen zusätzlich Calciumsulfatnadeln (Sekundärgips) von erheblicher Länge, die ein temporäres Gefüge ausbilden und den Zementleim erstarren lassen. Durch ein nachträgliches Mischen oder Rütteln kann dieses temporäre Gefüge zerstört werden und der Leim wird wieder flüssig, ohne dass die späteren Eigenschaften des Zementsteins beeinflusst werden.

Um diesen Effekt zu überprüfen, wendet der Zementhersteller die Methode nach Tusshenbroeck an: Mit dem Vicat-Gerät wird die Eindringtiefe eines Metallzylinders in einen Zementleim (w/z-Wert 0,35) nach unterschiedlichen Zeiten geprüft. – Die maximale Eindringtiefe beträgt 40 mm. Reduziert sich die Eindringtiefe nach 10 Minuten auf weniger als 20 mm, wird der Leim wieder aufgerührt und erneut geprüft. Ist der gemessene Ansteifeffekt nach dem Aufrühren nicht mehr

vorhanden, ist "falsches Erstarren" nachgewiesen.
Ein derartiges Erstarren ist gerade bei der Maschinenverarbeitung von zementgebundenen Produkten für die Weiterverarbeitung ein Problem, denn Putze und Mörtel lassen sich nach dem maschinellen Auftrag nicht oder nur unter erhöhtem Kraftaufwand weiterbearbeiten.

Die Sulfatträgeroptimierung ist also eine komplexe Aufgabe für den Zementproduzenten, die einerseits durch die Auswahl und Dosierung der verschiedenen Roh-"Gipse", andererseits aber auch durch die Mahlbedingungen (Temperatur, Verweilzeiten in der Mühle) gesteuert werden muss. Sie bedarf großer Erfahrung durch das Produktions- und Qualitätspersonal und ist grundsätzlich auf die Hydratation von Zement bei "normalen" Verhältnissen ohne die Wechselwirkung mit Zusätzen abgestimmt.

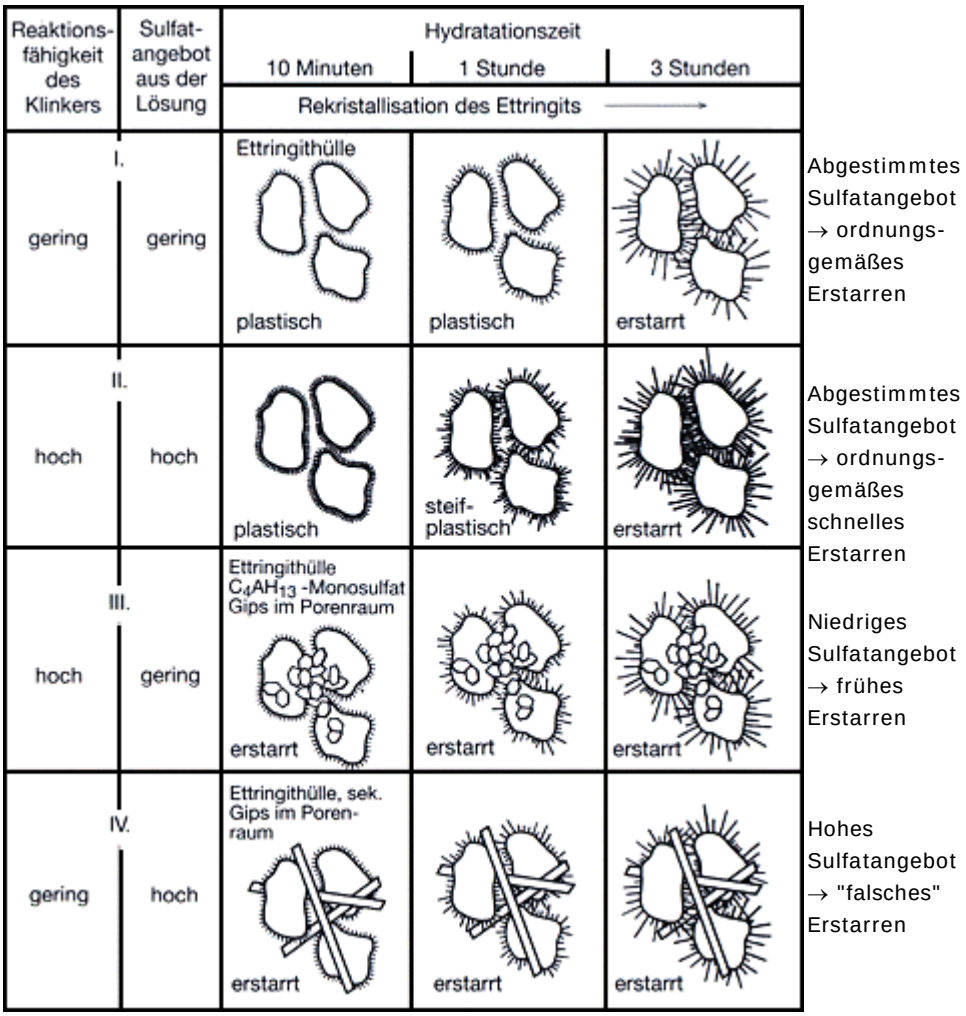

Abb.3: Schematische Darstellung der Gefügeentwicklung (aus Locher 2000)

3.1 Beeinflussungsmöglichkeiten der Hydratation von Zement

Veränderte Verhältnisse bei der Zementanwendung können dieses Optimum bei der Sulfatträgeroptimierung verschieben.

a. Temperatur

Wie aus der Abb.2 ersichtlich, reduzieren sich die Löslichkeiten von Halbhydrat und Anhydrit bei einer Temperaturerhöhung. – Bei der Erhöhung der Temperatur von 20°C auf 40°C reduziert sich die ß-Halbhydratlöslichkeit um fast 30%. – Die Sulfat-Ionenkonzentration nimmt ab und gleichzeitig die Umsetzungsgeschwindigkeit des C_3A zu. Die vollständige Passivierung des

Zement irreversibel schnell erstarrt. – In der Betonnorm DIN 1045 ist dem Rechnung getragen, indem die Anwendung von Beton auf maximal 30°C Frischbetontemperatur beschränkt wird.

Durch Zugabe von Verzögerern auf Basis Zitronensäure und Weinsäure kann die Verarbeitungszeit auch bei Anmischtemperaturen >40°C verlängert werden durch:

- Erhöhung des C_3A -Umsatzes in den ersten 5 Minuten,
- Erhöhung der Anhydrit-Löslichkeit und
- Veränderung der Morphologie der Hydratationsprodukte.

Dadurch verlängert sich die "Dormante" Periode des Zementes (= Zeitraum zwischen anfänglicher C_3A -Sulfat-Reaktion und Erstarrensbeginn durch Aufbrechen der "Ettringitschicht") und damit die Verarbeitungszeit.

b. Störende Komponenten

Bauchemische Produkte und Mörtel enthalten häufig eine Vielzahl von Komponenten, die das Sulfat-Lösungsgleichgewicht im Anmachwasser stören.

So konkurrieren z.B. Sulfonat-Ionen, wie sie z.B. in Ligninsulfonaten (Verflüssiger) vorkommen, mit den Sulfat-Ionen des Zement-Erstarrungsverzögerers. Es kann zu einem "falschen" Erstarren kommen.

Andererseits können auch lösliche Alkalisalze in Putz- und Mörtelrezepturen (z.B. Natriumoleat) das Sulfatgleichgewicht im frischen Mörtel verändern. Die Löslichkeiten der Calciumsulfate können sich verändern; je nach Richtung der Veränderung tritt frühes Erstarren (Sulfat-Ionenunterschuss) oder "falsches Erstarren" (Sulfat-Ionenüberschuss) auf. Rezepturen, die ohne Zugabe dieser Additive noch gut verarbeitbar waren, lassen sich nach Zusatz nicht mehr verarbeiten.

Beide hier beschriebenen Möglichkeiten einer Beeinflussung des Erstarrungsverhaltens von Weißzementen in komplexen Putzrezepturen lassen sich sicherlich nicht durch "Zemente von der Stange" lösen. Hier bietet Dyckerhoff an, durch speziell für bestimmte Anwendungsbereiche konzipierten Normzement CEM I 42,5 R – dw mit Ihnen zusammen eine Problemlösung zu erreichen.

3.2 Vorzeitiges Ansteifen von Edelputzrezepturen mit Kalkhydrat – Zement – Bindemitteln

Die Wechselwirkung von Zement und Weißkalkhydrat wird normalerweise als unproblematisch angesehen. Vereinzelt wird jedoch im Markt über ein vorzeitiges Ansteifen von Edelputzen, die neben Zement v.a. Kalkhydrat als Bindemittel enthalten, berichtet. Das hat zu Grundlagenuntersuchungen im System Kalkhydrat – Weißzement geführt, bei denen sich ergab, dass eine Verlagerung beider Bindemittel, d.h. eine Reaktion bzw. Absorption von CO^2 aus der Luft an Zement- oder Kalkhydratpulver, zum Phänomen "falsches" Erstarren führen kann. Erklärung für die Verlagerung ist die oberflächige Abstumpfung von C_3A durch CO^2 (Hydratisierung und Karbonatisierung), die zu einem Überangebot von Sulfat-Ionen in der Suspension führt und damit die Voraussetzung für "falsches" Erstarren bildet.

3.3 Mahlfeinheit / Granulometrische Optimierung

Frisch- und Festmörteleigenschaften von Baustoffen, auch von Mörteln und Putzen, werden jedoch nicht allein durch die chemischen Reaktionen bestimmt, sondern auch durch physikalische Wechselwirkungen. Dabei spielt die Granulometrie gerade im Bindemittelbereich eine wichtige Rolle.

Bei der Konzeption von Hochleistungsbaustoffen wird versucht, die Packungsdichten zu optimieren. Das gilt nicht nur für Hochleistungsbetone, sondern auch für Mörtel und Putze, wenn

auch dort nicht unbedingt über den gesamten Kongrößenbereich, sondern im Bindemittelbereich. Mit einer derartigen optimierten Sieblinie im Bindemittelbereich lassen sich verschiedene Effekte realisieren:

- Die Feinstoffe rücken enger zusammen, der Wasseranspruch des Bindemittels nimmt ab. Das äußert sich nicht in den Normfestigkeiten, die mit konstanten w/z-Werten erzeugt werden.

Zudem können Zusätze stärker und intensiver zur Wirkung kommen.

- Der reduzierte Wasseranspruch verursacht eine stärkere Ausbildung der rheologischen Eigenschaften des Bindemittels, ein verstärktes strukturviskoses Verhalten (-> verbesserte Standfestigkeit der Produkte), die sich bei Putzen und Mörteln positiv auf die Verarbeitungseigenschaften auswirken können.

Dyckerhoff hat vor einigen Jahren bei der Modernisierung ihrer Mahlanlage bewusst auf den Einsatz einer Hochleistungsdurchlaufmühle gesetzt, um den Vorteil von flachen Kornbändern (= bessere Packungsdichte) zu erhalten.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Dyckerhoff trägt den unterschiedlichen Anforderungen seiner Kunden Rechnung, indem sie unterschiedliche Weißzementvarianten anbietet, die sich normmäßig nicht voneinander unterscheiden, die sich aber im Produkteinsatz bewähren. Für diese Variationsmöglichkeiten sprechen die unterschiedlichen Einsatzbereiche der Weißzemente in den Bereichen:

- Betonindustrie (Transportbeton, Fertigteile, Betonwaren, Betonwerkstein)
- Putz- und Mörtelindustrie
- Bauchemie (auch in Kombination mit anderen Zementen, z.B. Tonerdezementen)

Weisszementangebote von Dyckerhoff:

CEM I 42,5 R –
dw für die Transportbeton- und Fertigteilindustrie

CEM I 42,5 R –
dw für zementgebundene, zusatzmittelreiche Rezepturen der Bauchemie

CEM I 42.5 R –
dw für den Einsatz in Kombination mit Kalkhydrat und üblichen Putzadditiven

CEM I 42,5 R –
dw für Kombination mit beschleunigenden Tonerdezementen

CEM I 52,5 N –
sw für die Betonwarenindustrie

Trotz all unserer bisherigen Erkenntnisse und Maßnahmen ist Forschung und Weiterentwicklung von und an Zementen für Mörtel und bauchemische Produkte noch lange nicht abgeschlossen. Gerade die Wechselwirkung mit alten und neuen Mörteladditiven überrascht immer wieder. Hier gilt es auch, dass die Mörtelzulieferanten aufeinander zugehen und – im Sinne ihrer Kunden – das immer komplexer werdende chemisch-mineralogische Mörtelsystem weiter untersuchen und optimieren.

Literatur

Locher F.W. (2000), Zement –
Grundlagen der Herstellung und Verwendung, Verlag Bau + Technik GmbH

Stark (2000), Zement und Kalk –
Der Baustoff als Werkstoff, Birkhäuser-Verlag

Reul H. (1991), Handbuch Bauchemie –
Einführung in die Grundlagen, Rohstoffe, Rezepturen, Verlag für chem.Industrie, H.Ziolkowsky KG

Verein Deutscher Zementwerke e.V. (2002),
Zement-Taschenbuch, 49. Ausgabe, Verlag Bau + Technik GmbH

© 2008 Dyckerhoff Weiss Marketing und Vertriebs-Gesellschaft mbH, Wiesbaden