

GEOFOKUS



Angewandte Mineralogie in der modernen Baustoff- und Bindemittelforschung

Herbert Pöllmann*

Einführung

Bindemittel und Baustoffe sind nach dem Wasser mengenmäßig die am meisten gewonnenen, hergestellten und eingesetzten Substanzen. Die Mineralogie spielt als Material- und Geowissenschaft bei Bindemitteln und Baustoffen eine sehr bedeutende Rolle und umfasst Untersuchungen zu ihren natürlichen Vorkommen, zur Prozessierung der Rohstoffe, zur technischen Anwendung, zu den verbleibenden Reststoffen und zur möglichen Wiederverwendung von Baustoffen. Somit sind die vielfältigen Möglichkeiten der Mineralogie, ihre Methodik und Wissensbasis im Forschungsbereich der Bindemittel und Baustoffe von den Rohstoffvorkommen bis hin zur Anwendung und Weiterentwicklung der Produkte vertreten. Die Mineralogie als moderne Wissenschaft ist daher im gesamten Bereich der Bindemittel und Baustoffe nicht mehr wegzudenken. Die Wichtigkeit der Bindemittel und Baustoffe zeigt sich in den ansteigenden Produktionsmengen für Portlandzement (Abb. 1). Für die nächsten 40 Jahre wird eine weitere Verdoppelung der weltweiten Zementproduktion prognostiziert. Aus dieser dramatischen Zunahme resultieren vielfältige Aspekte und Konsequenzen wie z.B. ein stark ansteigender CO₂-Ausstoß. Parallel zur Produktionszunahme fand aber auch eine stetige Produktentwicklung statt. So wurde unter anderem durch eine zunehmende Mahlfeinheit der Zementklinker eine größere Festigkeit der Betone erreicht.

Baustoffen wird oft nachgesagt, dass es sich um einfache und unkomplizierte Stoffe handeln würde. Ein Satz des Zementspezialisten Prof. Hans Kühl zeigt dies sehr deutlich: „Jedermann weiß, was Zement ist, aber selbst in Kreisen, die täglich mit ihm zu tun haben, hat man oft keine Vorstellung davon, wie dieses merkwürdige graue Pulver entsteht, das mit Wasser ange-

macht sich in steinhartes Gebilde verwandelt, das die Härte und die Festigkeit von Feuerstein erreichen kann.“

Geschichtliche Entwicklung der Baustoffe

Schon im Paläolithikum wurden Bausteine und Baumaterialien von Menschen verwendet. Erste Bauten wurden unter Verwendung von einfachen Naturprodukten wie Lehm, Gips, Puzzolanen und organischen Bindern erstellt. Eindrucksvoll stellen sich frühere Epochen dar mit Bauwerken wie den ägyptischen Pyramiden oder den griechischen Tempeln. Welche Bedeutung die Menschen einer guten Bauausführung zumaßen, macht ein Zitat von König Hammurabi (1728–1686 v. Chr.) klar: „Wenn der Baumeister für den Mann ein Haus baut, und sein Werk nicht stark gemacht hat, so dass das Haus ... einstürzt und den Herrn des Hauses tötet, soll dieser Baumeister sterben. Wenn der Einsturz den Tod des Sohnes des Bauherrn verursacht, so sollen sie einen Sohn des Baumeisters töten.“ Offensichtliche Probleme mit untauglichen Baustoffen gab es auch im Mittelalter: „Der mit nichtbaubaren Baustoffen baut, zunächst geteert und gefedert, an den Pranger gestellt und dann aus der Stadt verwiesen wird“ (München um 1300). Aus beiden Zitaten wird klar, dass durch die Verwendung von falschem Baumaterial, durch nicht ausreichende Materialmengen oder falsche Anwendung es oft zu Bauschäden kam, aber auch, dass die Menschen sich seit Jahrtausenden intensiv mit Baustoffen beschäftigten. So versuchte man schon in römischer Zeit, gutes Bauen weniger durch Strafandrohung, sondern mehr durch bewusste Optimierung der verwendeten Bindemittel hinsichtlich der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung und bei der Verarbeitung zu erreichen.

War man in den früheren Jahren immer davon ausgegangen, dass für Bindemittel besonders reine Kalke zu verwenden seien, wurde 1756 durch John Smeaton (1724–1792) erstmals

erkannt, dass der Tongehalt in einem kalkigen Rohstoff sehr wichtig für dessen Hydraulizität ist. 1824 wurde für Joseph Aspdin (1778–1855) das Patent für den Portlandzement erteilt. In den folgenden Jahren wurden vor allem die Zusammensetzung optimiert, die Mahlfeinheit des Zementes und somit auch die Festigkeit der Zementsteine erhöht. Natürlich wurde auch die gesamte Prozesstechnologie verbessert.

Baustoffe bestehen aber nicht nur aus Zement. Die Zusammensetzung vieler verschiedener Bindemittel kann gut im Diagramm $(CaO+MgO)-(SiO_2)-(Al_2O_3+Fe_2O_3)$ verdeutlicht werden (Abb. 2). Für besondere Anwendungen kommen auch komplexe mineralogisch und chemisch variable Systeme wie Mischungen mit Puzzolanen, Flugaschen oder latent hydraulischen Schlacken als Baustoffe zum Einsatz. Auch der sinnvolle Einsatz von Reststoffen z.B. aus der Rauchgasreinigung ist hierzu zu zählen. Der Einsatz des Armierungseisens und der gute Verband von Stahl und Zement wurde durch Joseph Monier (1823-1906) eingeführt, der diese Technik erstmals an Blumenpflanzkübeln erprobte. Stahlbeton war der erste Verbundwerkstoff, der die positiven Eigenschaften beider Ausgangsmaterialien miteinander verbindet: die hohe Druckfestigkeit des Zements wurde kombiniert mit der hohen Zugfestigkeit des Stahls. Damit war die Grundlage eines Jahrhundertbaustoffs gelegt.

Baustoffe heute

Dass heute über 2 Mrd. Tonnen Zement bei weiter stark steigendem Bedarf weltweit erzeugt werden, macht überdeutlich, dass es sich um ein Material handelt, das auch in der Zukunft nicht nur mehr Ressourcen beansprucht, sondern auch in Qualität und Eigenschaften verbessert werden muss. Aber nicht nur komplexere Zemente müssen heute entwickelt werden, sondern es steht die Herstellung CO_2 -armer Zemente – insbesondere aus Gründen des Klimaschutzes – an erster Stelle. Über die Verwendung von Kalkstein wird pro Tonne CaO 0,785 t CO_2 freigesetzt. Die Zementindustrie partizipiert deshalb mit ca. 5 % an der weltweiten CO_2 -Produktion.

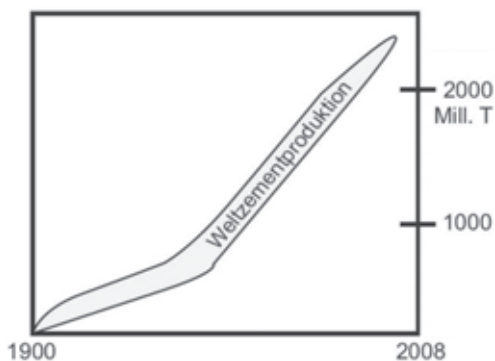


Abb. 1: Die Weltzementproduktion von 1900 bis 2008

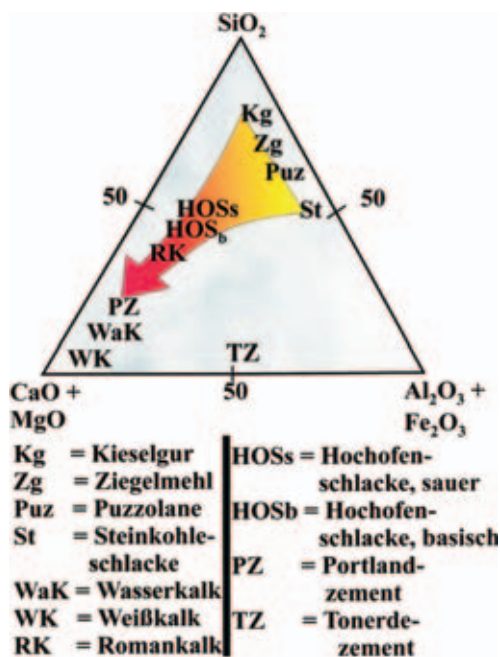


Abb. 2: Bindemittel im pseudo-ternären System $(CaOMgO)-SiO_2-(Al_2O_3Fe_2O_3)$

Neben der CO_2 -Entfernung aus dem Rauchgas und Speicherung in geologischen Medien ist vor allem die Verwendung von Kompositzementen ein wichtiger Schritt zur Reduzierung der CO_2 -

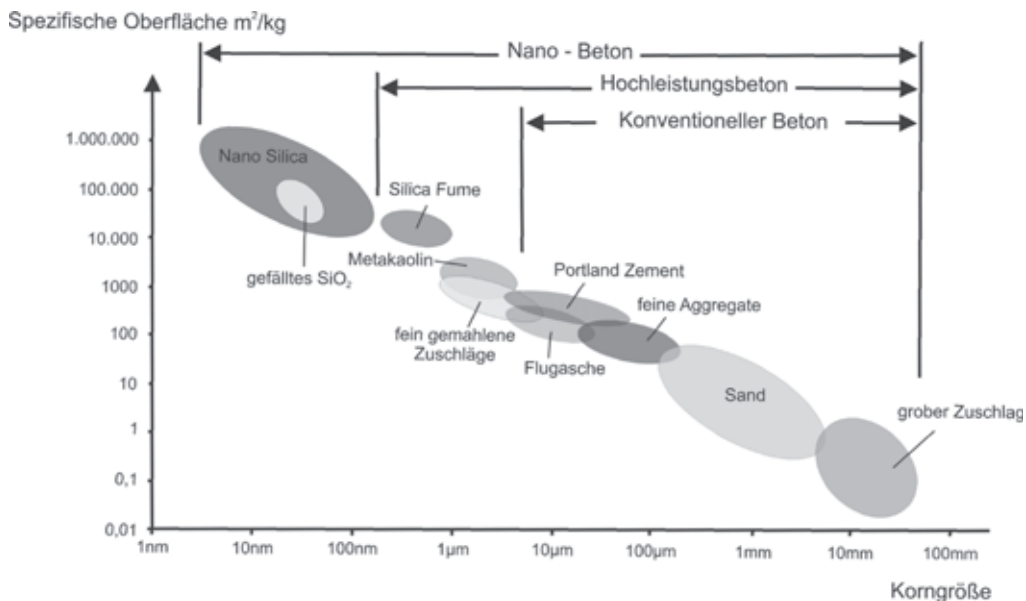


Abb. 3: Korngröße verwendeter Materialien im Beton mit abnehmender Feinheit (umgezeichnet nach K. Sobolev and M. Ferrada-Gutiérrez: Nanotechnology of concrete)

Emissionen. Bereits heute kommt es verstärkt zum Einsatz von Kompositzementen wie z.B. Portlandhüttenzemente und anderen Abmischungen, bei denen Portlandzementklinker mit latent hydraulischen Zusätzen versetzt werden. Als Zusatzstoffe kommen viele natürliche und künstliche Aschen, Schlacken und Tuffe in Frage und erniedrigen den Gesamt-CO₂-Ausstoß bei der Herstellung von Zement.

Diese Weiterentwicklungen spielen jedoch nicht nur unter umweltpolitischen Aspekten eine Rolle, sondern auch unter der Zielsetzung, die Eigenschaften kontinuierlich zu verbessern. In der Praxis setzen sich aber Neuentwicklungen nur dann durch, wenn sowohl die Herstellung, Verarbeitung und die Eigenschaften optimiert werden, als auch die Langzeitstabilität und Dauerhaftigkeit der Baustoffe abgeschätzt werden können. Dabei führt auch der Einsatz von immer feineren Pulvern zu optimierten Eigenschaften und drastischen Verbesserungen (Abb. 3).

Untersuchungen und Adaptionen im Bereich der makro- bis nanoskaligen Anwendungen schaffen völlig neue Möglichkeiten bei den Eigenschaften moderner Baustoffe. In Abb. 4 sind unterschiedliche Skalen der Charakterisierung von Betonprodukten und deren Bedeutung zusammengestellt. Mit der Einführung und Anwendung dieser weiterentwickelten Betone kam es nicht nur zu einer allgemeinen Eigenschaftsverbesserung, sondern es gelang auch, eine deutliche Reduzierung der Abmessungen tragender Teile und damit des Gewichts zu erzielen. Diese Verbesserungen gelangen durch verschiedene, teilweise komplex-organische Zusätze, die intensiv in die Reaktionsmechanismen eingreifen. Die Entwicklung des RPC (Reactive Powder Concrete) ist ein eindrucksvolles Beispiel für diese Verbesserungsmöglichkeiten (Abb. 5).

Die heute wesentlichen Anwendungsbereiche der Forschungen und die vielfältigen Optionen sind schematisch in Abb. 6 aufgeführt. Bei den mineralogischen Anwendungen spielen natür-

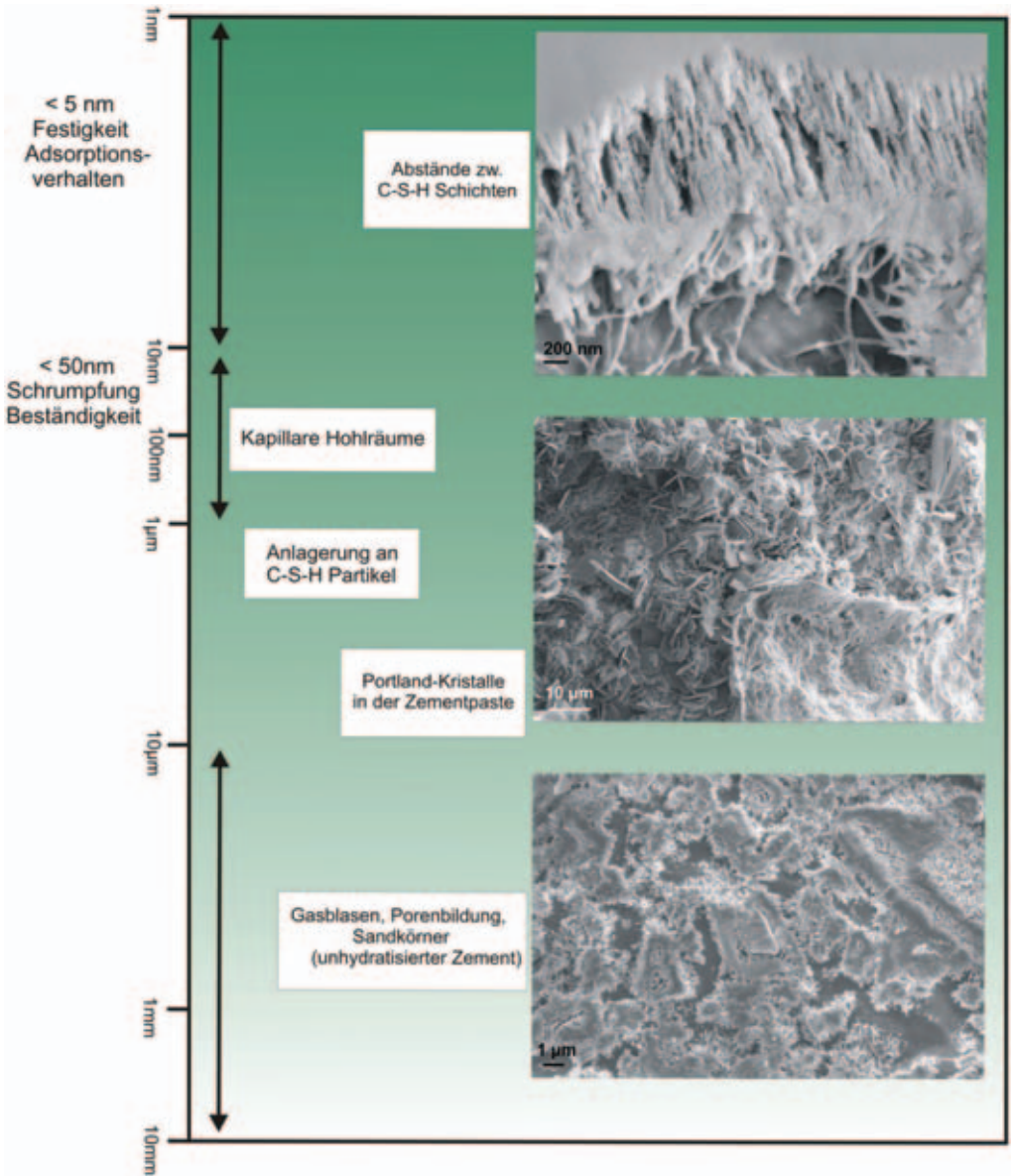


Abb. 4: Untersuchungsdetails von zementären Produkten auf unterschiedlichen Skalen

lich die stofflichen Variationen eine wesentliche Rolle, die als Basis für die spätere Anwendung eingesetzt werden. Darüber hinaus werden aber

auch in Zukunft die Energieeffizienz in der Klinkerherstellung und Mahlung, der Einsatz von neuen Prozesstechnologien und alternativen

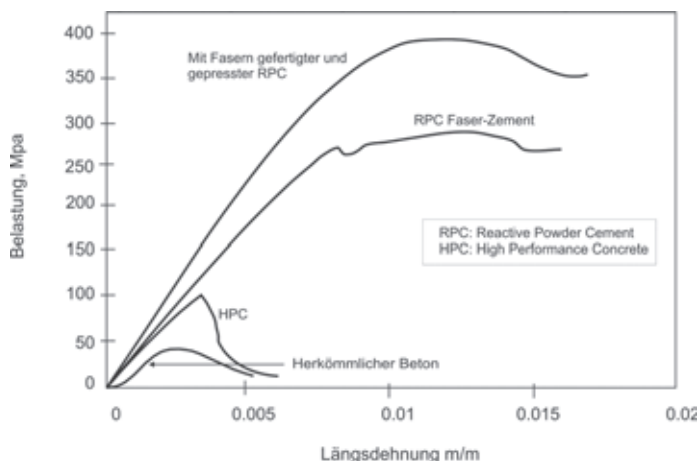


Abb. 5: Verbesserung spezieller Eigenschaften von Beton bei optimierten und adaptierten Bedingungen der Zusammensetzung



Abb. 6: Moderne Untersuchungsgebiete der Zementforschung

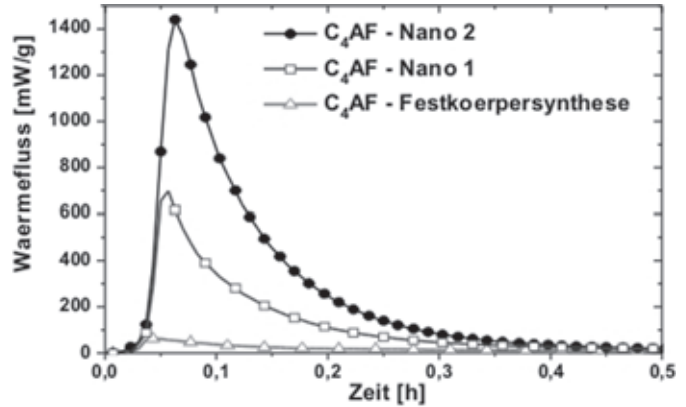
Brennstoffen, die Weiterentwicklung von Kompositzementen und (auf lange Frist) die Entwicklung alternativer Zemente weiterhin wichtige Forschungsthemen sein.

Sonder- und Spezialzemente

Bei den Bindemitteln spielt nicht nur Zement für den Betonbau eine wichtige Rolle. Oft sind es die Spezialprodukte, die als hoch innovative Materialien aus dem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken sind.

a) *Dentalzement*: Im Bereich der Zahnmedizin sind möglichst funktionelle und haltbare Materialien höchst wünschenswert. Dabei sind mineralogisch gesehen nicht nur die Zahnkeramiken ein wichtiger Forschungspunkt, sondern auch die Zemente zu deren Befestigung. Die Härtung von Zinkphosphat-Dentalzementen, die beispielsweise auf Mischungen von Zinkoxid/Magnesiumoxid mit Phosphorsäure und weiteren Zusätzen beruhen, kann schematisch durch die Bildung des Minerals Hopeit erklärt werden:

Abb. 7: Wärmeflussdiagramme verschieden hergestellter Calciumaluminatferrite (Brownmillerite) zur Verdeutlichung der Zunahme der Hydratationsreaktion



$\text{ZnO} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$. Andere Zemente (z.B. Glastonozemente) erhärten durch die Reaktion eines Calcium-Aluminium-Fluoro-Silicatglases mit Acrylsäure und weiteren Additiven und erreichen dabei bessere Eigenschaften.

b) *Knochenzement*: Calciumphosphatzemente, die bei Raumtemperatur abbinden, sind oft Mischungen verschiedener Calciumphosphate mit weiteren Zusätzen. Diese werden als Knochenersatzmaterialien eingesetzt. Besonders bekannt sind biokompatible Knochenzemente auf der Basis Tricalciumphosphat und Hydroxylapatit. Nanozusätze können hier auch als antibakterielle Reaktanten Verwendung finden.

c) *Nanozement*: Die Entwicklung von Nanozementen und die Synthese der diesen Zement aufbauenden Phasen stellt im Hinblick auf optimierte Eigenschaften ein primäres Ziel von Untersuchungen dar. Die mechanische Festigkeit und die Stabilität von Beton werden durch die Mikrostruktur beeinflusst. Deshalb können sehr feine Partikel als Reaktanten nicht nur die Hydratationsgeschwindigkeit beeinflussen, sondern auch die Langzeitstabilität erhöhen. In Abb. 7 ist der drastisch erhöhte Wärmefluss bei Nanozementphasen am Beispiel des Calciumaluminatferrits (Brownmillerit) gezeigt.

d) *Photokatalytische Zemente und oberflächenmodifizierte Baustoffe*: Photokatalytisches TiO_2 in Betonpflaster eingemischt als Zusatz zur

Gesamtmasse des Baustoffs oder als Oberflächenbeschichtung ist eine Anwendung, um organische Luftschadstoffe durch aktive Oberflächen unter dem Einfluss von Licht abzubauen. Die Oberfläche der Baustoffe wird dabei durch den Einsatz von photokatalytischen Metalloxiden oder -sulfiden modifiziert. Allgemein spielen bei oberflächenmodifizierten Baustoffen auch verschiedene nicht-photokatalytische Oberflächeneffekte wie die Oberflächenstruktur eine besondere Rolle, um zum Beispiel Wassertropfen abperlen zu lassen und damit selbstreinigende Oberflächen oder Antibeschlagssysteme zu entwickeln (Abb. 8). Verschiedene Möglichkeiten der Anwendung von Sol-Gel-Synthesen bis hin zu Nanopartikeln sind in diesem Bereich von großer Bedeutung.

e) *Organisch modifizierte Bindemittel*: Seit den 50er Jahren wurden verstärkt viele verschiedene organische Zusätze, Hilfsstoffe, Additive, Farbstoffe, um nur einige zu nennen, im Bereich der Bauchemie eingesetzt. Die Kombination von anorganischen Mineralstoffen mit organischen Polymeren führt häufig zu einer erheblichen Verbesserung der Flexibilität der entsprechenden Bindemittel und kann deshalb auch bei sehr variablen Bedingungen eine Rissbildung in den Baustoffen verhindern. Die vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten von organischen Stoffen mit anorganischen Mineralstoffen eröffnen dabei ein breites Anwendungsspektrum. Die

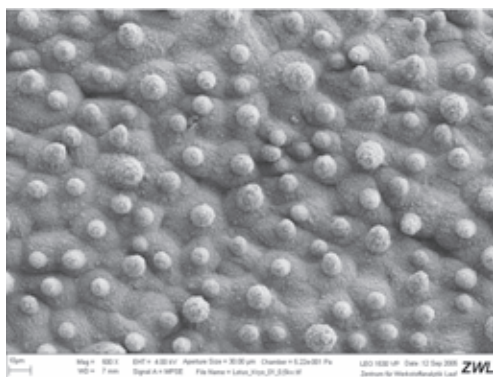
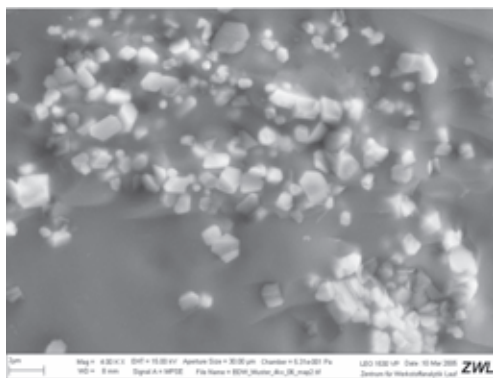


Abb. 8: Vergleich verschiedener Oberflächenstrukturen: Spinell-Partikel auf einer Baustoffoberfläche (oben), Oberfläche eines Lotusblatts (unten)

Abb. 9 zeigt zum Beispiel einen Fliesenkleber, der aus einem organisch-anorganischen Verbund besteht.

Bauschäden

Bauschäden sind mineralogisch interessant und in der Anwendungstechnik von großer Wichtigkeit. Spielen in Bauschadensgutachten die Fragen nach dem Verursacher eine wesentliche Rolle, so basiert die Entscheidung, was zu tun ist, doch in der Regel auf mineralogischen Basisdaten und Analysen. Dauerhaftigkeitsuntersuchungen und Anwendungsoptimierungen sowie

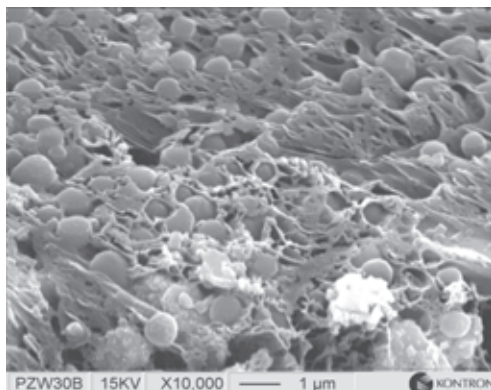


Abb. 9: Verbund eines anorganischen Mineralzements mit organischen Dispersionspartikeln unter Ausbildung verbindender Brücken. Das Beispiel zeigt einen sogenannten Flexkleber (= Dispersions-Fliesenkleber)

Neuentwicklungen sind notwendige Schritte zur Schadensverminderung. In Abb. 10 sind einige exemplarische Schäden makro- und mikroskopisch dargestellt.

Schäden an Bauwerken können häufig eindeutig auf Mineralbildungen, Mineralneubildungen oder Mineralumbildungen zurückgeführt werden, die unterschiedlichste Ursachen haben können. Die Untersuchung der beteiligten Stoffe, der Reaktionsmechanismen und der Korrosionsprodukte in Verbindung mit detaillierten mineralogischen Kenntnissen kann wesentlich zur Vermeidung künftiger Schäden beitragen. Als Beispiel einer solchen Mineralreaktion soll im Folgenden das Mineral Ettringit dargestellt werden. Das Mineral kam als „Zementbazillus“ oder „Cancer of concrete“ in Misskredit. Dabei wird auf eine späte Ettringitbildung Bezug genommen, die durch eine Volumenzunahme zu einer Sprengwirkung und damit zu einer Schädigung führt. Generell bedeutet dies aber nur, dass die Bildung des Minerals Ettringit zum falschen Zeitpunkt am falschen Ort stattfindet und daher unerwünscht ist. Wird Ettringit jedoch bewusst und kontrolliert in Baustoffen erzeugt, so stellt dieses Mineral geradezu ein Paradebei-

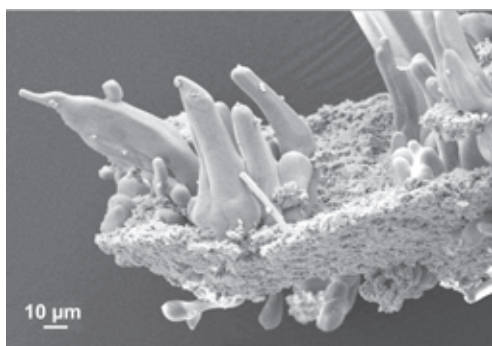
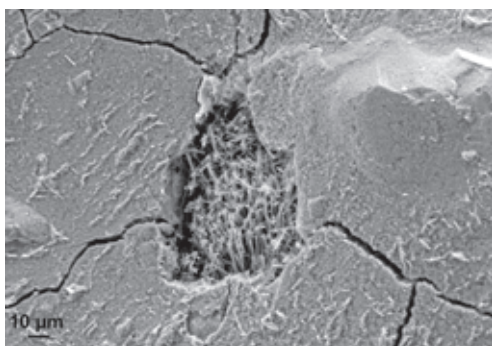


Abb. 10: Schadensbilder an Betonkonstruktionen: Rostender Stahl im Beton eines Brückenträgers vorbereitet für eine Aubesserung, Rumänien (oben links); deutlich gerostete Spannstähle im Beton eines Pfeilers, daraus resultieren aufwendige und teure Reparaturen, Toronto (oben rechts) Neubildung von Sekundärmineralen im Beton – hier Ettringit-Thaumasitkristallisation mit Sprengwirkung auf die umgebende Mineralmatrix (unten links); Ausblühung von Nitrokalit auf einer Mörteloberfläche (unten rechts)

spiel dafür dar, wie mineralogisches Detailwissen in der Praxis beitragen kann, positive Eigenschaften für eine optimierte Anwendung auszunutzen.

Sieht man sich das Mineral Ettringit genauer an, so wird sehr schnell klar, dass Ettringit an der richtigen Stelle eingesetzt hervorragende Eigenschaften mit sich bringt. Bei fast jeder Hydratation eines Zementsystems wird Ettringit in der Anfangsphase der Hydratation gebildet, um ein kontrolliertes Abbindeverhalten einzustellen und eine gute Verarbeitung zu ermöglichen. Im hydratisierenden Zementleim bilden sich dann viele wasserhaltige Minerale (Calciumsilikathydrate) neu und schließen die primär gebildeten hexagonalen Ettringitkristalle ein (Abb. 11). Die chemische Zusammensetzung von Ettringit ist $\text{Ca}_6[\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \times 24\text{H}_2\text{O}][(\text{SO}_4)_3 \times n\text{H}_2\text{O}]$. Nahe verwandt mit Ettringit ist der Thaumasit, der eine ähnliche chemische Zusammensetzung wie der Ettringit hat. Die Zusammensetzung des Thaumasits ist $\text{Ca}_6[\text{Si}_2(\text{OH})_{12} \times 24\text{H}_2\text{O}][(\text{SO}_4)_2(\text{CO}_3)_2 \times n\text{H}_2\text{O}]$. Thaumasit bildet mit Ettringit partielle Mischkristalle und kann gemeinsam mit Ettringit bei Schadreaktionen auftreten. Die Mischkristallbildung von Thaumasit und Ettringit durch den Ersatz von Al^{3+} im Ettringit durch Si^{4+} im Thaumasit ist jedoch kristallchemisch höchst interessant, denn ein teilweiser Einbau von Si^{4+} in Ettringit kann die Stabilität des Ettringitmischkristalls auch erhöhen. Diese Stabilitätserhöhung resultiert aus der bei Normaldruck und Normaltemperatur ungewöhnlichen 6-fach-Koordination des Si^{4+} im Thaumasit. Die

Bildung des Thaumasits kann durch Reaktion der C-S-H-Phasen mit Sulfationen in Anwesenheit einer Carbonatquelle erklärt werden. Der weit verbreitete Irrtum, dass Minerale der Ettringit-Thaumasitfamilie nur in Gegenwart von aluminiumhaltigen Mineralen gebildet werden können, trifft für den Thaumasit daher nicht zu. Durch die variable Zusammensetzung des Ettringits und seine besondere Kristallstruktur (Abb. 12) können viele positive Eigenschaften abgeleitet werden (Tab. 1), die in verschiedenen technischen Bereichen Anwendung finden und den Verruf des Minerals Ettringits bei den Bindemitteln ad Absurdum führen. Schließlich muss auch noch auf die Möglichkeit der Schadstoffbindung im Speichermineral Ettringit hingewiesen werden.

Diese kurze Zusammenfassung macht deutlich, dass im Bereich der Bindemittel und Baustoffe noch erheblicher Forschungsbedarf besteht und sich auch in der Zukunft vielfältige Entwicklungsmöglichkeiten ergeben. Gerade die multiskalige Untersuchung und Betrachtungsweise dieser Massenprodukte, an die trotzdem Maximalanforderungen geknüpft sind, zeigt deutlich, in welchen Richtungen noch viele Verbesserungen und Neuentwicklungen möglich und oft auch notwendig sind.

Literatur

Göske J., Pöllmann H. & Wenda R.: *Ettringit- und Thaumasitreiben in Betonwerkstoffen*. - *Beton- und Stahlbetonbau* **102**, 321–329.
Pöllmann H., Wenda R. & Fylak M.: *Application*

Tab. 1: Eigenschaften von Ettringit und daraus resultierende Anwendungsbereiche

Eigenschaft	Anwendung
Hohes Wasserbindevermögen	Selbsttrocknende Estrichbindemittel
Hoher Wassergehalt	Brandschutz
Variable Zusammensetzung	Schadstoffspeichermineral
Bildungsbedingung	Steuerung des Abbindeverhaltens von Zement
Kontrollierte Bildung mit großem Volumen	Nicht-explosives Sprengmittel in der Sprengstofftechnik
Zusammensetzung und schnelle Bildung	Abwasserreinigung
Farbe	Streichpigment
Habitus (variabel) – nadelig	gute Vernetzung

Abb. 11: Kryo-REM-Aufnahme eines Portlandzements (CEM I 52.5R nach 24 Stunden Hydratation)

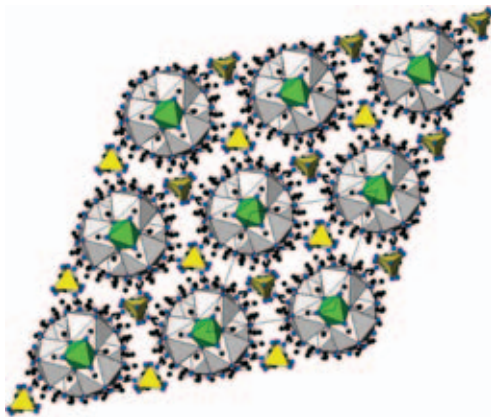
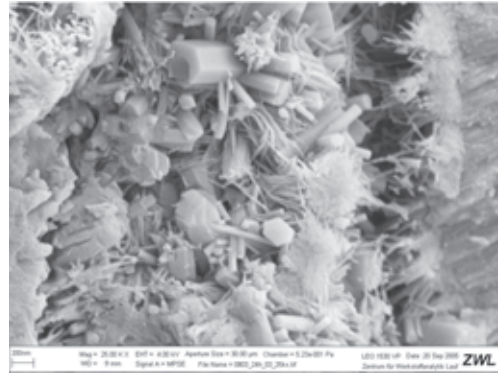


Abb. 12 a: Strukturbild von Ettringit mit Anordnung der gelben Sulfattetraeder zwischen Säulen, die aus kantenverknüpften $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Polyedern (grün) und $[\text{Ca}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Polyedern (grau) aufgebaut sind

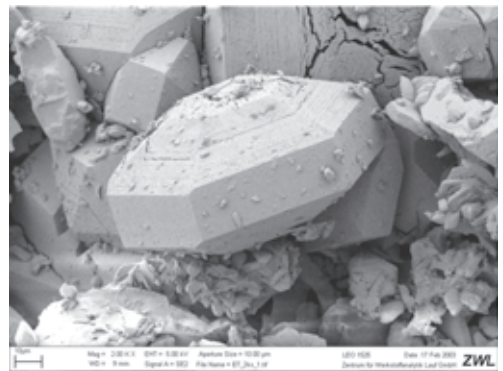


Abb. 12 b: REM-Aufnahme eines flachpyramidalen Ettringits

of Cryo Scanning Electron Microscopy and In Situ X-Ray Diffraction for the Investigation of Early Time Portland Cement Hydration. - 9th Internatl. Cong. Appl. Mineral. (2008). Brisbane, QLD, 239–244.

Raab B., Stöber S. & Pöllmann H.: Investigations of the hydration behaviour of pure cement phases by different synthesis methods Calcium Aluminate Cements. - Proc. Centenary Conf. 2008, Avignon, pp. 7.

Sobolev K. & Gutierrez M.F.: How Nanotechnology can change the concrete world. - Amer. Ceram. Soc. Bull. **84**, 14–18.

Kollegen Wenda (Georg-Simon-Ohm-Fachhochschule Nürnberg) möchte ich an dieser Stelle für die stetige Mithilfe und konstruktive Kritik danken.

***Institut für Geowissenschaften,
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
herbert.poellmann@geo.uni-halle.de**