

**Messung und Charakterisierung der  
Produktgleichmäßigkeit  
von Portlandzement**

**Dissertation eingereicht an der Montanuniversität Leoben  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der montanistischen Wissenschaften**

Gerold Schnedl

Mannersdorf, im März 2008

*Eidesstattliche Erklärung:*

*Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.*

*Gerold Schnedl*

## **Vorwort und Danksagung**

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 2006-2008 neben meiner Tätigkeit im CTEC-Lab der Lafarge Cement Technical Center Vienna GmbH. Sie stellt ein Kondensat von verschiedenen Untersuchungsprogrammen zur Produktverbesserung dar, die ich in diesen Jahren und zuvor für die in der Arbeit angeführten Werke durchgeführt habe.

Dem Geschäftsführer von Lafarge Cement Technical Center GmbH, Dipl. Ing. Dr. Günther Smetana, sei gedankt für die Anregung diese Arbeit zu verfassen und die Bewilligung die angeführten Daten und Messergebnisse zu verwenden.

Dipl. Ing. Dr. Rupert Friedle, sowie allen Mitarbeitern des CTEC-Labs in Mannersdorf sei gedankt, dass sie als Diskussionspartner zur Verfügung standen und mir Informationen zu Untersuchungsmethoden zur Verfügung stellten. Allen Qualitätsmanagern und Laborleitern der angeführten Werke sei gedankt, dass sie mich mit Details bei der Interpretation der Daten versorgten.

Mein Dank gilt auch meinem Betreuer Prof. Dipl. Ing. Dr. Harald Harmuth, der insbesondere bei der Entwicklung der angewandten statistischen Methoden hilfreich zur Seite stand, sowie mit fachlicher Präzision und sprachlicher Schärfe wesentlich zum Inhalt der Arbeit beitrug.

Ganz besonders bedanke ich mich bei meiner Frau Beate Stoff. Sie hat es mit großer Geduld und großem Verständnis ertragen, dass diese Arbeit vorwiegend an Wochenenden und etlichen Urlaubstagen zuwege kam.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Kurzfassung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>2</b>
2.1	Problemstellung .....	2
2.2	Zielsetzung .....	4
2.3	Vorgehensweise .....	4
<b>3</b>	<b>Stand des Wissens zu Einflüssen auf Wasserbedarf und Frühfestigkeit von Zement</b> .....	<b>6</b>
3.1	Modell der Gefügeentwicklung von Zementleim .....	6
3.2	Zementhdratation .....	6
3.2.1	Hydratation der Calciumsilikate.....	7
3.2.2	Hydratation von C <sub>3</sub> A.....	8
3.2.3	Hydratation von C <sub>2</sub> (A,F) .....	9
3.2.4	Einflüsse der Porenwasserzusammensetzung.....	9
3.3	Klinkerphasen und deren Reaktivität .....	11
3.3.1	C <sub>3</sub> S .....	11
3.3.2	C <sub>2</sub> S .....	12
3.3.3	C <sub>3</sub> A.....	12
3.3.4	C <sub>2</sub> (A,F) .....	13
3.3.5	Freikalk .....	13
3.3.6	Alkalien und Sulfat im Klinker .....	14
3.3.7	Beiträge der Klinkerphasen auf die Festigkeitsentwicklung .....	14
3.3.8	Einflüsse des Klinkerbrennprozesses .....	15
3.4	Zementzusammensetzung .....	16
3.5	Korngrößenverteilung und Mahlfeinheit.....	17
3.5.1	Einfluss auf die Festigkeitsentwicklung.....	17
3.5.2	Einfluss auf den Wasseranspruch.....	18
3.6	Mahl und Lagerungstemperatur .....	19
3.6.1	Entwässerung von Gips bei Mahlung und Lagerung.....	20
3.6.2	Rekombination des Hydratwassers des Gipses mit Zementbestandteilen .....	20
3.7	Zusammenfassung der Einflüsse auf Verarbeitbarkeit und Frühfestigkeit .....	21
<b>4</b>	<b>Untersuchungen und Stand der Technik zu Methoden der Produktions- und Qualitätskontrolle</b> .....	<b>25</b>
4.1	Qualitätskontrolle.....	25
4.2	Statistische Verfahren zur Prozess- und Produktbewertung .....	26
4.2.1	Verfahren der Zerlegung von Merkmalsvarianzen.....	26
4.2.2	Prozesstechnische Interpretation der Varianzen s <sub>C</sub> und s <sub>R</sub> .....	27
4.2.3	Shift away Analyse .....	27
4.3	Messunsicherheiten.....	29
4.3.1	Bestimmung der Messunsicherheit .....	29
4.3.2	Einfluss der Messunsicherheit auf die Prozesskontrolle .....	31
4.4	Chemische und mineralogische Analysen.....	32
4.4.1	Chemische Analyse.....	32
4.4.2	Freikalk .....	33
4.4.3	Phasenberechnung nach Bogue, Berechnung der Klinkermodule und Alkalisulfatisierung .....	33
4.4.4	Röntgendiffraktometrie – Rietveldmethode .....	35
4.4.5	Leicht lösliche Sulfate im Zement – Delta Rio .....	37
4.5	Physikalische und mechanische Prüfungen.....	39
4.5.1	Mahlfeinheit .....	39
4.5.2	Normensteife und Erstarrungsbeginn nach EN 196-3 .....	39
4.5.3	Liftomat.....	40
4.5.4	Festigkeit nach EN 196-1 .....	41
4.5.5	Standardbetonuntersuchungen.....	42
4.5.6	Mörteluntersuchungen.....	44

<b>5</b>	<b>Untersuchungen zur Produktgleichmäßigkeit.....</b>	<b>45</b>
5.1	Beschreibung der Untersuchungen .....	45
5.1.1	Datenursprung .....	45
5.2	Frühfestigkeit.....	46
5.2.1	Frühfestigkeit nach EN 196-1 .....	46
5.2.2	Vergleich von Beton- Mörtel- und EN 196-1 Festigkeiten .....	49
5.3	Verarbeitbarkeit .....	51
5.3.1	Messungen am Beton .....	51
5.3.2	Verarbeitbarkeitsmessungen mit Liftomat .....	53
5.3.3	Fallbeispiel: Vergleich Betonausbreitmaß – Liftomat.....	54
5.3.4	Normensteife nach EN 196-3 .....	56
5.3.5	Erstarrungsbeginn nach EN 196-3 .....	58
5.4	Physikalische, chemische und mineralogische Parameter des Zements.....	60
5.4.1	Mahlfeinheit von Zement .....	60
5.4.2	Sulfatgehalt von Zement .....	62
5.4.3	Sulfatphasengehalt von Zement .....	64
5.5	Phasenbestand des Klinkers .....	69
5.5.1	C <sub>3</sub> S Gehalt (Bogue) und Alitgehalt (Rietveld).....	69
5.5.2	C <sub>3</sub> A Gehalt (Bogue) und Aluminatgehalt (Rietveld) .....	73
5.5.3	Freikalkgehalt Klinker.....	76
5.5.4	Sulfatgehalt und Alkalisulfatisierung des Klinker.....	78
<b>6</b>	<b>Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse.....</b>	<b>82</b>
6.1	Zementeigenschaften und ursächliche Parameter .....	82
6.2	Beurteilung der verwendeten statistischen Verfahren.....	85
6.3	Gedanken zur Ausrichtung einer optimalen Prozesskontrolle .....	86
<b>7</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>89</b>
7.1	Codierung von Werken und Zementen .....	89
7.2	Messunsicherheiten, Mittelwerte und Streuungen von Eigenschaften und Parametern .....	90
7.3	Standardbetonrezepturen.....	91
7.4	Standardbetonprüfungen: Messunsicherheiten .....	91
7.5	Rietveld Methode: Messunsicherheiten .....	92
7.6	Vergleich Frühfestigkeitsverlauf in den Werken A <sub>k</sub> , B <sub>k</sub> , C <sub>k</sub> , D <sub>k</sub> .....	93
7.7	Ausbreitmaße von Beton und Liftomat: Verlauf Werk B <sub>k</sub> und D <sub>k</sub> .....	96
7.8	Vergleich Shift Away Analyse mit simulierter unterschiedlicher Prüffrequenz .....	98
7.9	Vergleich Jahresverlauf Blainewerte zweier Zemente, Werk U .....	99
<b>8</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>100</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Beispiel für eine shift away Analyse: Werteverlaufs der Frühfestigkeit über ein Jahr .....	29
Abbildung 2: Delta Rio Gerät .....	38
Abbildung 3: Delta Rio, Verlauf der Leitfähigkeit .....	38
Abbildung 4: Korrelation von Delta Rio Werten mit DSC und Rietveld Analysen.....	38
Abbildung 5: Liftomatgerät bei der Messung .....	40
Abbildung 6: Liftomat Mixer.....	40
Abbildung 7: Frühfestigkeit nach EN 196-1: Gegenüberstellung Jahresmittelwert und Gesamtstandardabweichung .....	46
Abbildung 8: Frühfestigkeit von Zement (EN 196-1): Gegenüberstellung Standardabweichungen $s_R$ und $s_C$ der jeweils aus den Daten eines Kalenderjahres berechnet .....	47
Abbildung 9: Frühfestigkeit nach EN 196-1: Gegenüberstellung $s_R$ Hauptsorte und Spezialsorte der Werke ....	48
Abbildung 10: Gegenüberstellung der Verläufe der EN 196-1 Frühfestigkeit zweier Zemente über ein Jahr.....	49
Abbildung 11: Gegenüberstellung der Festigkeiten Beton – Mörtel / EN 196-1 zu verschiedenen Prüfterminen	50
Abbildung 12: 1 Tagesfestigkeit von Beton und Mörtel: Gegenüberstellung Jahresmittelwert und Gesamtstandardabweichung.....	51
Abbildung 13: Ausbreitmaß Beton: Gegenüberstellung der Jahresmittelwerte und Gesamtstandardabweichungen .....	52
Abbildung 14: Ausbreitmaß Beton: Gegenüberstellung der Standardabweichungen: $s_R$ und $s_C$ jeweils aus den Daten eines Kalenderjahres berechnet.....	52
Abbildung 15: Liftomat Ausbreitmaß: Gegenüberstellung der Jahresmittelwerte und Gesamtstandardabweichungen .....	54
Abbildung 16: Liftomat Ausbreitmaß: Gegenüberstellung der Standardabweichungen $s_R$ und $s_C$ jeweils aus den Daten eines Kalenderjahres berechnet.....	54
Abbildung 17: Gegenüberstellung des Verlaufs des Ausbreitmaßes von Beton und Liftomat Werk A1, CEM I 42,5 R .....	55
Abbildung 18: Gegenüberstellung des Verlaufs des Ausbreitmaßes von Beton und Liftomat Werk A1, CEM II/B-S 32,5 R .....	55
Abbildung 19: Wasseranspruch für Normensteife EN 196-3: Gegenüberstellung des Jahresmittelwerts und der Gesamtstandardabweichung .....	57
Abbildung 20: Erstarrungsbeginn nach EN 196-3: Gegenüberstellung der Jahresmittelwerte und der Gesamtstandardabweichungen .....	59
Abbildung 21: Erstarrungsbeginn nach EN 196-3:Gegenüberstellung der Gesamtstandardabweichungen von Hauptsorte und Spezialsorten .....	59
Abbildung 22: Erstarrungsbeginn nach EN 196-3: Gegenüberstellung der Standardabweichungen $s_R$ und $s_C$ jeweils aus den Daten eines Kalenderjahres berechnet .....	60
Abbildung 23: Mahlfineinheit nach Blaine: Gegenüberstellung der Jahresmittelwerte und Gesamtstandardabweichungen .....	61
Abbildung 24: Mahlfineinheit nach Blaine: Gegenüberstellung der Standardabweichungen $s_R$ und $s_C$ jeweils aus den Daten eines Kalenderjahres berechnet.....	61
Abbildung 25: Blainewert: Gegenüberstellung von $s_R$ der Hauptsorten und Spezialsorten der Werke .....	62
Abbildung 26: Sulfatgehalt von Zement: Gegenüberstellung der Jahresmittelwerte und Gesamtstandardabweichungen .....	63
Abbildung 27: Sulfatgehalt von Zement: Gegenüberstellung der Standardabweichungen: $s_R$ und $s_C$ jeweils aus den Daten eines Kalenderjahres berechnet.....	63
Abbildung 28: Sulfatgehalt Zement: Gegenüberstellung von $s_R$ der Hauptsorten und Spezialsorten der Werke .	64
Abbildung 29: Delta Rio: Gegenüberstellung der Jahresmittelwerte und Gesamtstandardabweichungen.....	65
Abbildung 30: Delta Rio: Gegenüberstellung der Standardabweichungen $s_R$ und $s_C$ jeweils aus den Daten eines Kalenderjahres berechnet .....	65
Abbildung 31: Gegenüberstellung des Verlauf der Delta Rio und Liftomat Werte, Werk A <sub>k</sub> , CEM I 42,5 R.....	67
Abbildung 32: Gegenüberstellung des Verlaufs der Delta Rio und Liftomat Werte, Werk A <sub>k</sub> , CEM II/B-S 32,5 R .....	67
Abbildung 33: Zement Sulfatphasengehalt (Rietveld): Gegenüberstellung von Jahresmittelwerten und Gesamtstandardabweichungen .....	68
Abbildung 34: Klinker C <sub>3</sub> S (Bogue): Gegenüberstellung von Jahresmittelwerten und Gesamtstandardabweichungen .....	70
Abbildung 35: Klinker C <sub>3</sub> S: Gegenüberstellung der Standardabweichungen $s_R$ und $s_C$ jeweils aus den Daten eines Kalenderjahres berechnet .....	70
Abbildung 36: Gegenüberstellung des Verlaufs von C <sub>3</sub> S und Alit im Klinker Werk B, Ofen A.....	72
Abbildung 37: Gegenüberstellung des Verlaufs von C <sub>3</sub> S und Alit im Klinker Werk A .....	72

Abbildung 38: C <sub>3</sub> A (Bogue): Gegenüberstellung der Jahresmittelwerte und Gesamtstandardabweichungen .....	74
Abbildung 39: C <sub>3</sub> A (Bogue): Gegenüberstellung der Standardabweichungen s <sub>R</sub> versus s <sub>C</sub> jeweils aus den Daten eines Kalenderjahres berechnet .....	74
Abbildung 40: Werk B: Alkalisulfatisierung, C <sub>3</sub> A- und Aluminatgehalte von Klinkerproben eines Jahres.....	76
Abbildung 41: Freikalkgehalte der Klinker: Gegenüberstellung der Jahresmittelwerte und Gesamtstandardabweichungen .....	77
Abbildung 42: Freikalkgehalte der Klinker: Gegenüberstellungen der Standardabweichungen s <sub>R</sub> und s <sub>C</sub> jeweils aus den Daten eines Kalenderjahres berechnet.....	77
Abbildung 43: Klinker SO <sub>3</sub> Gehalt: Gegenüberstellung der Jahresmittelwerte und Gesamtstandardabweichungen .....	78
Abbildung 44 Klinker SO <sub>3</sub> Gehalt: Gegenüberstellungen der Standardabweichungen s <sub>R</sub> und s <sub>C</sub> jeweils aus den Daten eines Kalenderjahres berechnet.....	79
Abbildung 45: Alkalisulfatisierung Klinker: Gegenüberstellung der Jahresmittelwerte und Gesamtstandardabweichungen .....	80
Abbildung 46: Alkalisulfatisierung Klinker Gegenüberstellungen der Standardabweichungen s <sub>R</sub> und s <sub>C</sub> jeweils aus den Daten eines Kalenderjahres berechnet.....	80
Abbildung 47: Verlauf der Frühfestigkeit, Werk A Zement 1 .....	93
Abbildung 48: Verlauf der Frühfestigkeit, Werk B Zement 1 .....	93
Abbildung 49: Verlauf der Frühfestigkeit, Werk C Zement 1 .....	94
Abbildung 50: Verlauf der Frühfestigkeit, Werk C Zement 2 .....	94
Abbildung 51: Verlauf der Frühfestigkeit, Werk D Zement 1 .....	95
Abbildung 52: Verlauf der Frühfestigkeit, Werk C Zement 2 .....	95
Abbildung 53: Verlauf der Ausbreitmaße von Beton und Liftomat, Werk B <sub>k</sub> , Zement 1 .....	96
Abbildung 54: Verlauf der Ausbreitmaße von Beton und Liftomat, Werk B <sub>k</sub> , Zement 2 .....	96
Abbildung 55: Verlauf der Ausbreitmaße von Beton und Liftomat, Werk D <sub>k</sub> , Zement 1 .....	97
Abbildung 56: Verlauf der Ausbreitmaße von Beton und Liftomat, Werk D <sub>k</sub> , Zement 2 .....	97
Abbildung 57: Verlauf von Liftomat Werten, Werk A CEM I - Originaldaten .....	98
Abbildung 58: Verlauf Liftomat Werk A CEM I – Simulation: Messung mit halber Frequenz .....	98
Abbildung 59: Gegenüberstellung der Jahresverläufe der Blainewerte der Zemente aus Werk U .....	99

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Stadien der C3S –Hydratation nach J. Stark, B. Möser, A. Eckart <sup>7</sup> .....	7
Tabelle 2: Gefügeentwicklung beim Erstarren von Portlandzement .....	10
Tabelle 3: Zusammenfassung der Einflüsse auf Frühfestigkeit und Verarbeitbarkeit.....	22
Tabelle 4: Standardmessunsicherheiten (Wiederholbarkeit) für die chemische Analyse von Klinker und Zement.....	33
Tabelle 5: Bestimmungsunsicherheiten von Phasenbestand nach Bogue und Klinkermodule .....	35
Tabelle 6: Standardmessunsicherheiten der Phasenanalyse von Klinker und Zement mit der Rietveld Methode .....	36
Tabelle 7: Messunsicherheiten der Festigkeitsprüfung nach EN 196-1 .....	41
Tabelle 8: Messunsicherheiten der Prüfung von Betonfestigkeiten nach EN 1290-5 .....	43
Tabelle 9: Messunsicherheiten der Prüfung des Ausbreitmaßes .....	44
Tabelle 10: Mediane der Varianzen Zerlegung der Frühfestigkeit nach EN 196-1.....	47
Tabelle 11: Vergleich der Fluktuationscharakteristik der 2 Tage Druckfestigkeit zweier Zemente .....	48
Tabelle 12: Vergleich der Festigkeiten Beton – Mörtel – EN 196-1, Korrelationskoeffizienten und Standardschätzfehler .....	50
Tabelle 13: Gegenüberstellung der Fluktuationscharakteristik von Liftomat Werten von CEM I und CEM II Zemente.....	54
Tabelle 14: Vergleich der Kennzahlen der Verarbeitbarkeit zweier Zemente aus Werk A1 .....	56
Tabelle 15: Kennzahlen des Wasseranspruchs nach EN 196-3 aller in Abbildung 19 dargestellten Zementen ...	57
Tabelle 16: Vergleich der Kennzahlen der Blainewert zweier Zemente aus Werk U .....	62
Tabelle 17: Kennzahlen der Delta Rio und Liftomatwerte zweier Zemente aus Werk A <sub>k</sub> .....	66
Tabelle 18: Vergleich von C <sub>3</sub> S- und Alitgehalten, sowie Standardabweichungen Klinker dreier Werke.....	71
Tabelle 19: Gegenüberstellung der Gesamtstandardabweichungen von Alit und C3S in Klinkern und Zemente	73
Tabelle 20: Gegenüberstellung von C <sub>3</sub> A und Aluminat Gehalten und Standardabweichungen in Klinkern dreier Werke .....	75
Tabelle 21: Codierung der in der Arbeit dargestellten Zemente und Werke.....	89
Tabelle 22: Codierung der Werke und Zemente, die im Rahmen einer Studie von Kurzzeitschwankungen untersucht wurden .....	89
Tabelle 23: Übersicht über Messunsicherheiten, Mittelwerte und Streuungen von Eigenschaften und Parametern .....	90
Tabelle 24: Standardbetonrezepturen zur Prüfung der Produktgleichmäßigkeit.....	91
Tabelle 25: Messunsicherheit von Standardbetonuntersuchungen.....	91
Tabelle 26: Rietveld Methode: Gegenüberstellung der Messunsicherheiten und Mittelwerte bei automatischer und manueller Probenpräparation.....	92
Tabelle 27: Gegenüberstellung der Kennzahlen von Liftomat Werten: Tägliche Messung und Messung mit halber Frequenz.....	98



## Abkürzungsverzeichnis

A	$\text{Al}_2\text{O}_3$
AFm	Calciumaluminatsulfatmonohydrat
AFt	Ettringit
AH	Anhydrit, $\text{CaSO}_4$
Alit	Tricalciumsilikat (bei Unterscheidungen mikroskopisch bzw. Rietveld)
Aluminat	Tricalciumaluminat (bei Unterscheidungen mikroskopisch bzw. Rietveld)
ASG	Molare Alkalisulfatisierung – Alkalisulfatisierungsgrad in %
Belit	Dicalciumsilikat (bei Unterscheidungen mikroskopisch bzw. Rietveld)
Blaine	Spezifische Oberfläche in $\text{cm}^2/\text{g}$ nach Blaine, EN 196-6
C	$\text{CaO}$
$\text{C}_2\text{S}$	Dicalciumsilikat (nach Bogue)
$\text{C}_3\text{A}$	Tricalciumaluminat (nach Bogue)
$\text{C}_3\text{A}$	Tricalciumaluminat (nach Bogue)
$\text{C}_3\text{S}$	Tricalciumsilikat (nach Bogue)
$\text{C}_4\text{AF}$	Tetracalciumaluminatferrit (nach Bogue)
$\text{CaO}_f$	Freikalk
CSH	Calcium Silikat Hydrat Phasen
d	Tag(e)
$D_R$	Discrimination Ratio
F	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Ferrit	Tetracalciumaluminatferrit (bei Unterscheidungen mikroskopisch bzw. Rietveld)
KSt	Kalkstandard
mR	„moving Range“ – gleitende Spannweite = $ x_{n+1} - x_n $
R	Range - Spannweite
RD	Röntgendiffraktometrische Analyse
RFA	Röntgenfluoreszenz Analyse
S	$\text{SiO}_2$
$s_C$	Standardabweichung bedingt durch prozesseexterne Ursachen („special causes“)
SM	Silikatmodul
$s_p$	Standardabweichung eines Prozesses ohne Messfehler
$s_R$	Prozessstandardabweichung geschätzt aus der durchschnittlichen Spannweite $\overline{mR}$
$s_f$	Wiederholbarkeit
$s_{\text{tot}}$	Gesamtstandardabweichung
TM	Tonerdemodul
u	Standardmessunsicherheit einer Messmethode
w/z	Wasserzementwert – Massenverhältnis Wasser : Zement
$\rho_i$	Intra Class Correlation Coefficient

# 1 Kurzfassung

Neben den Werten von Produkteigenschaften von Zement ist deren Gleichmäßigkeit ein entscheidendes Qualitätskriterium. Zur Optimierung und Bewertung der Produktgleichmäßigkeit wurden im Rahmen dieser Arbeit Fluktuationen von kundenrelevanten Eigenschaften – Frühfestigkeit und Verarbeitbarkeit, sowie deren physikalisch, chemisch und mineralogisch bestimmenden Parametern charakterisiert. Eigenschaftsfluktuationen im Verlauf eines Jahres wurden dargestellt. Die untersuchten Eigenschaften schwanken im Allgemeinen nicht ausschließlich zufällig, sondern auch in Form von Trends, Sprüngen und temporären Spitzen. Zur Quantifizierung wurde ein statistisches Verfahren entwickelt, das es ermöglicht zwischen Kurz- und Langfristfluktuationen zu unterscheiden. Damit wurden die Daten eines Kalenderjahres der Produktions- und Produktkontrolle von 25 Zementwerken und 5 Mahlwerken ohne eigene Klinkerproduktion, ausgewertet, verglichen und bewertet. Fallbeispiele ergänzen die statistische Auswertung und zeigen werks- und zementspezifische Schwankungen und deren Ursachen.

Eigenschaftsschwankungen werden überlagert von Schwankungen der Messwerte, die aufgrund der Messunsicherheit der Meßmethoden herrühren. Messunsicherheiten der Methoden wurden quantifiziert und werden den Eigenschaftsschwankungen gegenübergestellt. Dabei zeigt sich, dass mache Eigenschaftsschwankungen beträchtlich von den Messunsicherheiten der Methoden beeinflusst werden.

Die Bewertung der Fluktuationen ermöglicht es diese hinsichtlich ihres Ursprungs zu klassifizieren. Ursachen für Schwankungen von Eigenschaften und Parametern wurden in der vorliegenden Arbeit eingeteilt in:

- Unterschiedlicher Stand der Technik der Hauptaggregate, bzw. unterschiedliche Verfahren (Ofen, Mühlentyp, Materialdosierungen)
- Spezielle werkspezifische Ursachen (z.B. Probleme der Wärmeabfuhr bei der Zementmahlung, rohmaterialspezifische Schwankungen und Rohstoffwechsel)
- Zementsorte, Zumahlstoffgehalt, Festigkeitsklasse
- Höhe der Eigenschaft

Die Quantifizierung der Kurzfristschwankungen und Langfristschwankungen zeigt, dass bei den Produktionsprozessen Einflüsse von längerfristigen gewollten oder ungewollten Änderungen der Prozesslagen sowie von „Störungen“ überwiegen. Beispiele sind:

- Wechsel der Brennstoffart (z.B. von Kohle auf Petrolkoks) oder des Brennstoffmixes (Anteil an Alternativbrennstoffen),
- Diskontinuierlicher („Stop-Go“) Betrieb von Öfen und Zementmühlen,
- Produktion einer Zementsorte auf mehreren Mühlen unterschiedlicher Bauart,
- Unterschiedliche Gipsdehydration aufgrund unterschiedlich langer Lagerdauer

Bei den meisten Eigenschaften liegt daher das Verbesserungspotential weniger bei der prüftechnischen Verbesserung der Analyse oder der Optimierung des kontinuierlichen Produktionsprozesses im Normalbetrieb sondern in erster Linie in der Reduzierung von Störungen und gewollten oder ungewollten längerfristigen Änderungen Prozesswertlagen. Anhand von Beispielen wird gezeigt, welche Strategien bei der Beherrschung von längerfristigen Fluktuationen erfolgreich angewendet werden.

Kurzfristschwankungen von Eigenschaften unterscheiden sich stark in ihrem Verhältnis zum Limit des Regelvermögens der Eigenschaften, das aufgrund der Messunsicherheiten vorgegeben ist. Es zeigt sich, dass Eigenschaften umso weniger schwanken, je einfacher der Regelkreis ist und je kürzer die Totzeit ist. Daher schwanken Eigenschaften, wie z.B. die Verarbeitbarkeit von Zement in der Relation mehr als die Frühfestigkeit, da die wesentlichen verarbeitbarkeitsbestimmenden Parameter zahlreicher, schwieriger zu messen und auch hinsichtlich ihres Einflusses nicht vollständig quantifiziert sind.

## 2 Einleitung

### 2.1 Problemstellung

Portlandzement ist ein genormtes Produkt, in dem für die wichtigsten Eigenschaften Grenzwerte durch die Zementnorm vorgegeben werden.

Die europäische Zementnorm EN 197-1<sup>1</sup> gibt für die darin beschriebenen Zementeigenschaften Bandbreiten vor, die in Mittel- und Westeuropa üblicherweise aus Wettbewerbsgründen zu Gunsten des Kundennutzens voll ausgeschöpft werden. Beispielsweise wird üblicherweise die 28 Tage Festigkeit möglichst knapp an der oberen Grenze der vorgegebenen Bandbreite festgelegt. Daher sind diese Normeneigenschaften nur wenig zur Produktdifferenzierung, als individueller Vorteil von Zementen, geltend zu machen.

Die europäische Zementnorm EN 197-1<sup>1</sup> regelt vorwiegend Aspekte der Bauwerkssicherheit, auf die Zement als Bindemittel von Beton in lastaufnehmende Bauteilen Einfluss nehmen kann:

Festigkeitsband für die Druckfestigkeit nach 28 Tagen  
Grundlegende Dauerhaftigkeitsparameter (SO<sub>3</sub>, MgO, Cl Gehalt)

Weiters regelt sie Mindestkriterien von Zementeigenschaften, die die praktische Verwendbarkeit von Zement als Bindemittel für Beton bestimmen, das sind unter anderem Einbringen von Beton in die Schalung und rascher Baufortschritt:

Erstarrungsbeginn nach Vicat  
Festigkeit nach 2 bzw. 7 Tagen

Diese Eigenschaften stellen Mindestmaßstäbe dar, und beschreiben auch nur unzureichend Eigenschaften die für die zeitgemäße, industrielle Betonherstellung und dessen Einbau in ein Bauwerk relevant sind. Sie stellen daher für den Hersteller nur bedingt eine Möglichkeiten zur Produktdifferenzierung dar. Eigenschaften, die die Leistungsfähigkeit von Zement aus Sicht des Betonherstellers beschreiben sind weitestgehend nicht, oder nur in Ansätzen in über die Zementnorm hinausgehende Betonrichtlinien normiert. Diese nicht genormten Eigenschaften sind daher, neben dem Preis / Tonne oder Preis / MPa Druckfestigkeit aus Qualitätssicht das entscheidende Wettbewerbskriterium zwischen den Herstellern.

Aus der Vielzahl an Eigenschaften, die vom Betonhersteller als relevant für die Auswahl des verwendeten Zement sind, haben sich aus heutiger Sicht zwei Eigenschaften herauskristallisiert, die bei der Mehrzahl der Anwendungen von Zement ein Qualitätskriterium darstellen:

**Wasserbedarf** zur Erzielung einer gewünschten Betonkonsistenz

**Frühfestigkeit** die eine Entschalung von Beton bzw. den Transport von Fertigteilen ermöglicht

Wasserbedarf (inkl. Ansteifverhalten) und Frühfestigkeit zählen einerseits zu den im Rahmen von Kundenbefragungen am häufigst genannten Qualitätskriterien, andererseits gehören diese auch zu den am häufigst reklamierten Zementeigenschaften.

Der **Wasserbedarf** ist aus den folgenden Gründen ein Qualitätskriterium:

a) Niveau des Wasserbedarfs

Die Festigkeit von Beton ist im Wesentlichen vom w/z Wert abhängig. Die Konsistenz ist im Wesentlichen vom Wassergehalt des Betons und des Wasserbedarf des Mehrstoffsystems Beton abhängig. Beim Wasserbedarf des Mehrstoffsystems Beton spielen der Wasserbedarf des eingesetzten Zements, sowie die Wechselwirkung Fließmittel-Zement eine bedeutende Rolle. Je geringer der Wasserbedarf des Zementes umso geringer kann der Wassergehalt des Betons gewählt werden. Damit kann bei gleich bleibenden w/z Wert der Zementgehalt gesenkt werden, sofern nicht andere Gründe, wie z.B. die Unterschreitung des normgemäßen Mindestzementgehaltes dies unterbinden. Ein niedrigerer Ze-

mentgehalt bei gleicher Konsistenz stellt für den Betonhersteller einen Wettbewerbsvorteil dar, für den Zementhersteller ein Verkaufsargument und Qualitätskriterium.

#### b) Gleichmäßigkeit des Wasserbedarfs

Für die planmäßig vorgeschriebenen Festbetoneigenschaften von Konstruktionsbetonen ist es notwendig eine quasi vollständige Verdichtung des Frischbetons in der Schalung zu erzielen. Je nach Konstruktion und Dichte der Bewehrung des Bauteils werden dazu Betone mit unterschiedlicher Konsistenz eingesetzt. Je komplizierter und dichter bewehrt ein Bauteil ist desto leichter verarbeitbar, „flüssiger“, muss der verwendete Beton sein. Die gewünschte Konsistenz wird im Rahmen von Eignungsprüfungen ermittelt bzw. als gewünschte Konsistenzklasse bei der Bestellung des Betons angegeben.

Wenn die Ist - Konsistenz des Betons von der bestellten Konsistenz unterschiedlich ist kann es beim Einbau des Betons zu Problemen mit der Qualität des Bauteils bzw. zu Verzögerungen des Baufortschritts kommen. Eine zu steife Konsistenz ist nur mehr unzureichend oder nicht mehr verdichtbar. Ein Nachbessern der Konsistenz des Betons auf der Baustelle durch Einsatz von Fließmitteln ist teuer bzw. oft nicht mehr möglich. Eine zu flüssige Konsistenz führt zu Entmischungen beim Einbau, Segregation der groben Gesteinskörnung und zu übermäßigen Bluten des Betons und wirkt sich negativ auf die Qualität der Festbetoneigenschaften aus.

Da die Gleichmäßigkeit der Konsistenz ein Qualitätskriterium darstellt, das auch Festbetoneigenschaften beeinflusst, werden in der EN 206<sup>2</sup> bzw. der nationalen Umsetzung ÖN B 4710 Konformitätskriterien für einzelne Konsistenzklassen definiert.

Konsistenzänderungen können durch sich ändernden Wasserbedarf der Komponenten bzw. durch sich ändernde Ansteifgeschwindigkeit des Betons hervorgerufen werden. Um beides zu vermeiden ist es notwendig dass der Betonhersteller Betonausgangsstoffe einsetzt, die in den relevanten Eigenschaften möglichst gleichmäßig bleiben. Für den Zement stellt daher sowohl die Höhe, als auch die Gleichmäßigkeit des Wasserbedarfs daher ein entscheidendes Qualitätskriterium dar.

Die **Frühfestigkeit** ist aus folgenden Gründen ein Qualitätskriterium

Auf der Baustelle und im Fertigteilwerk wird ein gleichmäßiger, planbarer Herstellungsrhythmus angestrebt. Dazu ist es notwendig dass der Beton zum geplanten Zeitpunkt des Entfernens der seitlichen Schalung bzw. Entfernens von Fertigteilen aus der Form eine Mindestfestigkeit aufweist. Die Frühfestigkeit des Betons wird von der Frühfestigkeit des Zements sowie dem gewählten w/z Wert bestimmt. Eine hohe, gleich bleibende Frühfestigkeit stellt daher ein Wettbewerbskriterium für den Zementhersteller dar. Diese ist insbesondere bei Fertigteilen von Bedeutung, da hier die Betonrezeptur auf hohe Frühfestigkeiten und somit kurze Ausschalzeiten hin optimiert wird. Als Folge wird im Fertigteilwerk allgemein die statisch erforderliche Mindestfestigkeit des Betons nach 28 Tagen leicht erreicht und stellt somit kein entscheidendes Qualitätskriterium dar. Aufgrund vielfältiger Anwendungen von Transportbeton sind dort die Qualitätskriterien vielfältiger und abhängig vom Bauteil und Bauverfahren. Während z.B. bei Gleitschalbauweisen eine hohe Frühfestigkeit sich unmittelbar auf den Baufortschritt auswirkt, steht bei Betonen für massige Bauteile eine geringe Hydratationswärmeentwicklung im Vordergrund, die die Frühfestigkeit des Zements bzw. des Betons bestimmt.

Da die Festigkeit eines Bauteils vor der Entschalung nur in Ausnahmefällen gemessen wird, ist diese durch die Gleichmäßigkeit des Betons bzw. der Betonausgangsstoffe sicherzustellen.

Aus den genannten Gründen ist daher nicht nur die Höhe von Frühfestigkeit und Verarbeitbarkeit, sondern auch deren zielsicheres Erreichen, ausgedrückt als **Produktgleichmäßigkeit** ein entscheidendes Wettbewerbskriterium

## 2.2 Zielsetzung

**Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist:**

- Zemente hinsichtlich Frühfestigkeits- und Verarbeitbarkeitsschwankungen zu charakterisieren und durch Vergleiche und Ursachenanalysen der bestimmenden Parameter Muster und Gesetzmäßigkeiten werksübergreifend abzuleiten.
- Basisdaten von Eigenschaftsschwankungen zu erarbeiten, die als Basis für weitere werkspezifische Analysen, Benchmarks und Optimierungsmaßnahmen dienen. Zu ermittelnde Kennzahlen sollen einen langfristigen Vergleich unterschiedlicher Produktionsbetriebe hinsichtlich Qualitätsveränderungen ermöglichen und somit ein kennzahlenorientiertes technisches Controlling unterstützen.
- Eine Beurteilung und Klassifizierung von rohstoff- und produktionsspezifischen Ursachen, die die angeführten kundenrelevanten Eigenschaften am meisten beeinflussen.
- Eine Analyse der in der Produktionskontrolle eingesetzten Methoden hinsichtlich Eignung - Relevanz und erzielbare Genauigkeit. Weiters soll die Messungenauigkeiten der Methoden beurteilt werden, mit dem Ziel Benchmarks und Limits für die Qualitätssicherung zu setzen.
- Der Stand der derzeit in der Prozess- und Produktkontrolle verwendeten Methoden soll untersucht und kritisch hinterfragt werden. Dabei sollen die Grenzen der Methoden, bedingt durch Messunsicherheiten, Prüfdauer (Totzeit zwischen Probenahme und Ergebnis), Aussagekraft der Ergebnisse erörtert werden.
- Das derzeit angewandte übliche Qualitätsmanagementkonzept soll überdacht werden und Strategien für eine Optimierung ausgearbeitet werden. Abhängig von der Beantwortung obiger Fragen sollen Kriterien für eine optimale Produktionskontrolle beschrieben werden.

### **Abgrenzung:**

Es werden Einflüsse beschrieben, die im Stoffstrom gesehen, ab offenfallendem Klinker bis zum Versand des Zements bestehen. Auf Faktoren, die die Rohmehlgleichmäßigkeit und dessen Brennbarkeit im Ofen beeinflussen, wird nicht eingegangen.

Der Schwerpunkt soll auf Eigenschaften gelegt werden, die mit bzw. im Zement allein gemessen werden. Auf die Wechselwirkung zwischen Zement, Zusatzmitteln und Gesteinskörnungen, bzw. der Schwankung dieser Wechselwirkung, wird nicht eingegangen. Allerdings werden wesentliche Parameter der Wechselwirkung zwischen Zement und Zusatzmittel (lösll. Sulfate, Alkalien, Freikalk, Aluminat des Klinkers) behandelt.

Auch auf die Verfahren der Optimierung der Eigenschaften, die Ermittlung eines Sollwertes für Parameter (z.B. Klinker  $C_3S$ , Sulfatphasenoptimierung, Zielwert für Mahlfeinheit...) wird nicht eingegangen.

Die Analyse umfasst Zemente aus Werke in Mittel- und Osteuropa.

## 2.3 Vorgehensweise

Grundlage der Arbeit ist das Erfassen der wesentlichen Parameter des Produktionsprozesses von Zement, die Frühfestigkeit und Verarbeitbarkeit beeinflussen. In Kapitel 3 wird dazu der Stand des Wissens dargestellt. Die Literaturstudie geht von den anfänglichen Reaktionen von Zement in Kontakt mit Wasser aus. Sie beschreibt im Anschluss die aus dem Klinker und dessen Brennbedingungen kommenden Einflüsse, sowie Einflüsse die sich aus der Mahlung des Zements, gemeinsam mit Sulfatträger und Zementbestandteilen, sowie Lagerung in Silos bis zum Versand ergeben.

Nachfolgend (Kapitel 4) werden Methoden der Produktions- und Produktkontrolle erörtert. Nach einem Überblick über den derzeitigen Stand der Qualitätskontrolle (Kapitel 4.1), ab offenfallendem Klinker, anhand eines typischen Qualitäts- und Probenahmeplans, werden die in Labors von Zementwerken üblichen Analysemethoden erörtert. Der Schwerpunkt liegt dabei bei der Messunsicherheit der Methoden, wobei Angaben der Messunsicherheit der Literatur und Normen den selbst ermittelten Messunsicherheiten gegenübergestellt werden. Der Abschnitt gliedert sich in die Charakterisierung von chemisch / mineralogischen Methoden (Kapitel 4.4) und in die Charakterisierung von physikalisch / mechanischen Methoden (Kapitel 4.5).

Die Methoden der Bestimmung der Messunsicherheit, sowie der Einfluss der Messunsicherheit auf die Präzision der Produktionskontrolle werden in Kapitel 4.3 dargelegt.

Zur Charakterisierung der Eigenschaftsfluktuationen werden vorwiegend 2 statistische Verfahren herangezogen, die in Kapitel 4.2 beschrieben sind. Davon ist ein Verfahren eine Eigenentwicklung.

Ergebnisse der Untersuchungen und statistischen Analysen der Produktgleichmäßigkeit werden in Kapitel 5 beschrieben. Zur Untersuchung kommen Eigenschaftsverläufe über den Zeitraum von einem Jahr, die im Rahmen der Produktionskontrolle in Zementwerken ermittelt werden. Vertieft werden die Erkenntnisse durch Fallbeispiele und der Zusammenfassung von Studien, die in ausgewählten Werken durchgeführt wurden.

Nach einer Beschreibung der Auswahlkriterien der untersuchten Zemente und Werke werden Untersuchungen der Produkteigenschaften Frühfestigkeit (Kapitel 5.2) und Verarbeitbarkeit (Kapitel 5.3) beschrieben. Es folgt die Beschreibung der wesentlichen, ursächlichen Parameter. Die physikalisch / chemischen / mineralogischen Einflüsse von Mahlfeinheit, Sulfatgehalt und Sulfatphasengehalt des Zements werden in Kapitel 5.4 beschrieben. Die in ihrem Einfluss auf Frühfestigkeit und Verarbeitbarkeit dominierenden Phasen des Klinkers ( $C_3S$  und  $C_3A$ ) werden in Kapitel 5.5 beschrieben.

Eine Zusammenschau der Ergebnisse erfolgt in Kapitel 6, wo die Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert werden (Kapitel 6.1). Kapitel 6.2 fasst die Erkenntnisse und Erfahrungen mit den eingesetzten statistischen Verfahren zusammen. Aus den Schlussfolgerungen werden grundsätzliche Potentiale für eine Optimierung bestehender Qualitätskontrollkonzepte abgeleitet, die in Kapitel 6 dargelegt sind.

Nicht alle Ergebnisse konnten in der Arbeit im Detail dargestellt werden. Der Anhang (Kapitel 7) stellt Details zu Untersuchungen dar, wobei Anhang 7.2 einen Überblick und eine Zusammenfassung über Messunsicherheiten, Wertebereiche, Jahresmittelwerte und Schwankungen der untersuchten Eigenschaften und Parameter gibt.

### **3 Stand des Wissens zu Einflüssen auf Wasserbedarf und Frühfestigkeit von Zement**

#### **3.1 Modell der Gefügeentwicklung von Zementleim**

Beton kann vereinfacht als 2-Stoff System Gesteinskörnung – Zementleim angesehen werden. Zementleim – die Mischung aus Wasser, Zement, Zusatzstoffe und Zusatzmittel füllt Zwischenräume der Gesteinskörnung. Zementleim beeinflusst maßgeblich die Eigenschaften von Beton im jungen und höheren Alter. Dessen Konsistenzänderung bewirkt Ansteifen und Erstarren des Betons. Die Frühfestigkeit des Betons wird durch die Festigkeit des Zementleims bestimmt. Mechanismen, die den Verbund des Zementleims mit der Gesteinskörnung beeinflussen, haben im jungen Alter noch kaum Einfluss auf Festigkeit

Beim Mischen von Beton füllt das Zugabewasser und Oberflächenwasser der Gesteinskörnung Zwischenräume, Risse und Poren des Kornhaufwerks (Zement, Zusatzstoffe, Gesteinskörnung). Alle Partikel werden mit einer dünnen Wasserschicht umgeben. Wie viel Wasser nötig ist, um die Porosität zu füllen und Partikel mit einer Wasserhülle zu umgeben, hängt von der Korngrößenverteilung des Kornhaufwerks ab. Im Porenwasser lösen sich die rasch löslichen Komponenten des Zements, wie Alkalisulfate, Halbhydrat und Freikalk, wobei die Lösungsgeschwindigkeiten nicht nur von deren Löslichkeit, sondern ihrem Einbau in den Klinkerphasen, dem Kristallisationsgrad und der gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeitsprodukte abhängen.

Die Hydratation der Klinkerphasen führt zu einem Verbrauch von Wasser und Bildung von Hydratphasen. Dadurch wird Wasser mehr und mehr durch Hydratationsprodukte ersetzt, die die Hohlräume auffüllen und die Partikel mehr und mehr verbinden. Der Ansteif-, Erstarrungs- und Verfestigungsprozess hängt daher in erster Linie von der Beschaffenheit und dem Mengenverhältnis der Reaktionspartner Porenwasser und Zement ab. Die Festigkeitsentwicklung läuft umso schneller ab, je kleiner der Abstand zwischen den Feststoffpartikeln ist, d.h. je weniger Wasser verwendet wurde und je größer die benetzbare Oberfläche der Zementpartikel ist.<sup>3</sup> Der Übergang vom flüssigen Zementleim zum festen Zementstein erfolgt durch vermehrte Bildung von Feststoffbrücken, überwiegend durch CSH Phasen. Als Erstarrungsbeginn wird angesehen, wenn die Zementpartikel sich beginnen zu berühren – die Hydratationsprodukte bilden Brücken.

Der Wasseranspruch zum Erzielen einer bestimmten Konsistenz des Betons setzt sich daher zusammen aus dem Anteil zum Füllen der Hohlräume zwischen dem Kornhaufwerk des Betons, einem Anteil der den notwendigen Abstand der Teilchen von einander und deren Beweglichkeit gewährleistet sowie dem Anteil der durch die anfängliche Hydratation chemisch gebunden wird<sup>4</sup>.

Physikalische, mineralogische und chemische Parameter des Zements beeinflussen bzw. bestimmen daher Wasserbedarf, Ansteifverhalten (d.h. Konsistenzverlust in Abhängigkeit von der Zeit) und Frühfestigkeit eines Betons. Für eine optimale Verarbeitbarkeit bei niedrigem Wasserbedarf ist es notwendig, dass sich Hydratationsprodukte zu Hydratationsbeginn feinkörnig an der Oberfläche der Zementpartikel bilden und nicht im Porenwasser frei kristallisieren, was zu größeren Kristallen und damit vorzeitig zu Feststoffbrücken zwischen den Zementpartikel führt.<sup>3</sup>

#### **3.2 Zementhydratation**

Im Weiteren soll der Kenntnisstand der Zementhydratation zusammengefasst werden, soweit er für ein weiteres Verständnis der Kontrolle und Charakterisierung von Verarbeitbarkeit und Frühfestigkeit von Zement notwendig ist.

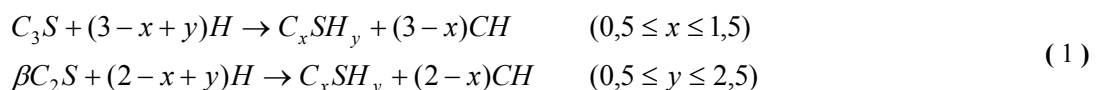
Die Hydratation von Portlandzement ist komplex, da mehrere Reaktionen parallel ablaufen und sich gegenseitig beeinflussen. Die frühe Hydratation, die für die Verarbeitbarkeit und Frühfestigkeit bestimmend ist, setzt sich in erster Linie aus der Hydratation der Klinkerphasen zusammen. Das Modell der Festigkeitsentwicklung von Portlandzement, das Bogue und Lerch<sup>5</sup> 1934 veröffentlichten, ist auch heute noch allgemein anerkannt. Demnach bilden die silikatischen Hydratphasen die höchsten Festig-

keiten aus, wobei die  $C_3S$  Hydratation hauptsächlich für die Frühfestigkeitsentwicklung verantwortlich ist, während das hydratisierte  $\beta$ - $C_2S$  hohe Endfestigkeiten ergibt.  $C_3A$  und  $C_4AF$  liefern im Verlauf der Hydratation kaum Festigkeiten. Die Untersuchungen wurden von Eckart, Ludwig und Stark 1995 in einer Studie zur Hydratation von reinen Klinkerphasen bestätigt<sup>6</sup>. Sie ergänzten, dass die Hydratation von  $C_3A$  zu Ettringit bereits nach kurzer Zeit nennenswerte Festigkeiten liefert, die dann im höheren Alter unverändert bleibt.

Die Hydratationsreaktionen der Klinkerphasen beeinflussen sich gegenseitig und werden durch rasch lösliche Stoffe des Zements kontrolliert und beeinflusst. Die Reaktionen der Klinkerphasen und Einflüsse von Klinkernebenbestandteilen – Alkalisulfate, Freikalk sowie der Einfluss des bei der Zementmahlung zugesetzten Calciumsulfates sollen im Weiteren näher beschrieben werden. Auf die Hydratation von anderen Zementbestandteilen – Hüttensand, Flugasche, Silikastaub, Puzzolane wird nicht eingegangen, da deren Hydratation, mit Ausnahme von Silikastaub, die Früheigenschaften kaum beeinflusst. Sie wirken in dieser Phase als Füller und Kristallisationskeim.

### 3.2.1 Hydratation der Calciumsilikate

Die Hydratation der Calciumsilikate führt zu Calciumsilikathydrat Phasen variabler Zusammensetzung und Morphologie. Die Reaktion kann durch folgende Reaktionsgleichungen beschrieben werden<sup>6</sup>:



Die Reaktion beginnt unmittelbar nach dem Kontakt mit Wasser, wobei sie rasch zum Stillstand kommt, um nach einer Ruhephase erneut heftig einzusetzen. Verschiedentlich wird die Hydratation des  $C_3S$  in 5 Perioden eingeteilt<sup>7, 8, 10</sup>

Stadium	Zeit	Reaktionskinetik	Chemische Prozesse	Phasenbeschreibung	
1	Anfangshydrolyse	Erste Minuten nach dem Anmachen	Chemisch kontrollierte, schnelle Reaktion	Beginn der Hydrolyse In Lösung gehen von Ionen	Ausbildung einer eng-anliegenden Reaktionsschicht von ca. 20-30 nm
2	Ruheperiode	Ca. 20 min – 2 h	Kernkontrollierte langsame Reaktion	Kontinuierliche Lösung von Ionen	Erste heterogene Keimbildung
3	Beschleunigungsperiode	2 h – 11 h	Chemisch kontrollierte, schnelle Reaktion	Beginn der Bildung von Hydratationsprodukten	Große dünnplattige CH Kristalle, kurze stumpfnadelige CSH Faserbündel
4	Verzögerungsperiode	11 h – 26 h	Chemisch und diffusionskontrollierte Reaktion	Kontinuierliche Bildung von Hydratationsprodukten	Eindimensionales Wachstum der CSH Fasern, Zusammenlagerung dieser Fasern, stärkere Verzahnung der Partikel, Verwachsungen der plattigen CH Kristalle
5	Stetige Periode	Ab ca. 26 h	Diffusionskontrollierte Reaktion	Langsame Bildung von Hydratationsprodukten	Weiteres Längenwachstum der CSH Fasern, Verzahnung

Tabelle 1: Stadien der  $C_3S$  –Hydratation nach J. Stark, B. Möser, A. Eckart<sup>7</sup>

Der Grund für die nicht kontinuierliche Hydratation und die Existenz einer Ruheperiode ist noch nicht völlig klar. Dafür existieren mehrere Hypothesen, die mehrheitlich die Ruheperiode durch die Ausbildung einer deckenden Schicht auf der  $C_3S$  Oberfläche begründet. Die Beschleunigungsperiode



wird durch Aufbrechen dieser Deckschicht oder durch Bildung von Kristallisationskeimen für CSH Phasen begründet.<sup>10</sup> Der Übergang von einer topochemischen zu einer allochemischen Hydratationsreaktion ist somit als Beginn der Beschleunigungsphase anzusehen. Während der Hydratation des C<sub>2</sub>S bilden sich die gleichen faserförmigen Hydratationsprodukte wie bei der C<sub>3</sub>S Hydratation. Die Hydratation verläuft jedoch deutlich langsamer.

Die Hydratationskinetik wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst. Bereits eine geringe Änderung der Umgebungsbedingungen, sowohl in physikalischer als auch chemischer Hinsicht, kann auf die Hydratation des C<sub>3</sub>S extreme Auswirkungen haben. So bewirkt z.B. eine Temperaturabsenkung um 5 °C eine Verzögerung der Hydratationsreaktion um mehrere Stunden. Die Konzentration von Calciumhydroxid (CH) im Porenwasser beeinflusst die Hydratationskinetik und die Länge der einzelnen Perioden. Da CH einerseits durch die Hydratation des C<sub>3</sub>S, andererseits auch durch Freikalk gebildet wird, hat der Freikalkgehalt, unabhängig vom dadurch vorhandenen „Defizit“ an C<sub>3</sub>S im Klinker, einen Einfluss auf Erstarren und Festigkeitsentwicklung. Eine hohe Konzentration an CH begünstigt die CSH Bildung und die Ausbildung von festigkeitsfördernden Kristallen.

Ausgefallenes CH und feines CaCO<sub>3</sub>, als Kalksteinfüller in Zement beschleunigen die dormante Periode und der C<sub>3</sub>S Hydratation<sup>8</sup>. Es wurde festgestellt, dass wenn Stoffe mit einer hohen spezifischen Oberfläche vorliegen, der Hydratationsgrad von C<sub>3</sub>S erhöht wird. ESEM (Environmental scanning electron microprobe) Aufnahmen zeigten, dass auf diesen Oberflächen zusätzliche CSH Phasen abgeschieden werden. Offensichtlich haben die Oberflächen von CaCO<sub>3</sub> und CH eine höhere Affinität zu CSH Phasen als C<sub>3</sub>S. Phänomenologisch äußert sich das in der Verkürzung des Erstarrungsbeginns bei hohem Freikalkgehalt des Klinkers. Weiters erklärt sich dadurch die Frühfestigkeit steigernde Wirkung von Kalkfüllern auch bei niedrigen Gehalten.

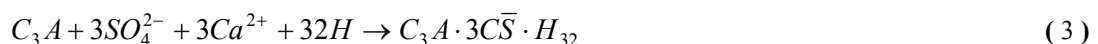
Die Anionen einiger Salze, z.B. Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> erhöhen die Hydratationsrate von C<sub>3</sub>S im frühen Alter ebenso. Der Mechanismus ist noch nicht völlig klar. Alkalisalze, die die Löslichkeit von CH im Porenwasser erniedrigen und zum Ausfällen von CH bzw. von CaCO<sub>3</sub> führen, werden als frühfestigkeitssteigernde Zusätze eingesetzt. Beispiele dafür sind Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, NaF. Für nicht durch Zusätze beschleunigte Zemente ist die beschleunigende Wirkung von Sulfat relevant. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> im Porenwasser begünstigt die Hydratationsrate von C<sub>3</sub>S im frühen Alter. Das erklärt, warum auch C<sub>3</sub>A freie Klinker deutlich höhere Festigkeiten bei Zumahlung von Calciumsulfat ergeben, als ohne Verwendung eines Sulfatträgers. Zusätzlich können CSH Phasen signifikante Mengen an Sulfat einbauen und absorbieren. Diese sind in weiterer Folge nicht mehr für die Bildung von AFt verfügbar. Dadurch wird die Hydratationskinetik von C<sub>3</sub>A beeinflusst<sup>9 10</sup>.

### 3.2.2 Hydratation von C<sub>3</sub>A

C<sub>3</sub>A weist von allen Klinkerphasen die höchste Reaktivität mit Wasser auf. Die Hydratation des C<sub>3</sub>A bzw. dessen Variabilität beeinflusst Verarbeitbarkeit und Frühfestigkeit wesentlich. Daher ist die Steuerung der Hydratation ein Schlüssel für die Herstellung leistungsfähiger Zemente. Die Hydratation der Calciumaluminat in Portlandzement erfolgt in Gegenwart von Sulfat unter Bildung von Calciumaluminatsulfathydraten. Die Mehrzahl der in der Literatur angeführten Reaktionsgleichungen zeigen als anfängliche Reaktion von C<sub>3</sub>A mit Gips zu Ettringit (AFt) als primäre Reaktion<sup>6</sup>.



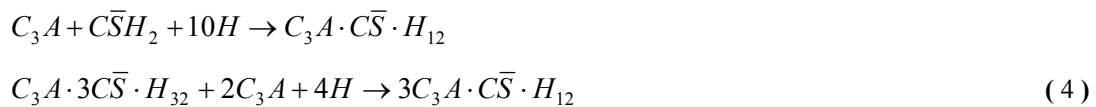
Die Reaktion ist nach Gartner et al<sup>10</sup> jedoch keine Feststoffreaktion zwischen C<sub>3</sub>A und Gips, sondern erfolgt über die Flüssigphase und die gelösten Ca<sup>2+</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> Ionen des Porenwassers.



Für die Kontrolle der Reaktion ist es demnach wesentlich, die entsprechenden Ionenkonzentrationen im Porenwasser sicherzustellen, unabhängig von der Herkunft. Die  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  Konzentrationen können durch verschiedene Mechanismen beeinflusst werden, wie weiter unten beschrieben.

Diese erste Reaktion des  $\text{C}_3\text{A}$  kommt nach etwa 10 bis 15 Minuten zum Stillstand und setzt sich nach einer Ruheperiode von mehreren Stunden fort. Anfänglich gebildetes AFt bildet sich im günstigsten Fall als sehr feinkörniger Kristallsaum oder amorphes Calciumaluminatsulfat Gel an der Oberfläche der Zementpartikel, die den wassergefüllten Zwischenraum nicht überbrücken und daher kein festes Gefüge ausbilden. Dieser Saum nimmt wahrscheinlich signifikante Mengen an Anionen und organische Moleküle aus der Umgebung auf, z.B. Betonzusatzmittel und entzieht sie dadurch dem Porenwasser. In der Ruheperiode ist praktisch keine chemische Reaktion zu beobachten. In die Ruheperiode fällt auch der Erstarrungsbeginn von Zement, der wie verschiedentlich berichtet, durch die Rekristallisation und Vergrößerung der anfänglich fein gebildeten AFt Kristalle hervorgerufen wird.<sup>10 11 12</sup>

Liegt die  $\text{SO}_4^{2-}$  Konzentration unter einem bestimmten Bereich und ist die Stabilitätsgrenze von AFt unterschritten, bildet sich stattdessen Monosulfat (AFm), in größerer kristalliner Ausbildung, bzw. wandelt sich AFt zu AFm um.



Normgemäße Portlandzemente sind bei üblichen Sulfat- und  $\text{C}_3\text{A}$ -Gehalten untersulfatisiert, das heißt, der Sulfatgehalt reicht nicht aus, um das gesamte  $\text{C}_3\text{A}$  /  $\text{C}_4\text{AF}$  als AFt zu binden. Pro Prozent  $\text{C}_3\text{A}$  wären dazu 0,89 %  $\text{SO}_3$  für die Bildung von AFt nötig. Daher stellt sich letztendlich im Alter von einigen Tagen ein Gleichgewicht zwischen AFt und AFm ein.

In Abwesenheit von Sulfat oder bei starkem Sulfatmangel bilden sich die Hydrate  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  und  $\text{C}_2\text{AH}_8$ , die tafel-/blättchenförmig kristallisieren und zu Störungen im Gefügebau und raschen Ansteifen führen.

### 3.2.3 Hydratation von $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$

Die Hydratation von  $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$  verläuft ähnlich wie die von  $\text{C}_3\text{A}$  und ist von untergeordneter Bedeutung für Einflüsse auf Verarbeitbarkeit und Frühfestigkeit von Zement. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist, abhängig vom Eisengehalt, wesentlich geringer<sup>13</sup>. In Gegenwart von Sulfat verläuft die Reaktion über AFt zu AFm, wobei zusätzlich amorphes  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  gebildet wird, welches offensichtlich die Hydratation behindert. Die Hydratation kann durch organische Fe-Komplexbildner beschleunigt werden, die  $\text{Fe}^{3+}$  in Lösung halten.

Zu erwähnen ist, dass  $\text{C}_3\text{A}$  arme bzw. freie Zemente für die optimale Entwicklung der Früh- und 28 d Festigkeit ebenso ein gewisses Sulfatangebot benötigen. Die Anfangsphase der Hydratation setzt jedoch wesentlich weniger Aluminat um, es wird auch wesentlich weniger Sulfat dem Porenwasser entzogen. Daher sind diese Zemente auch empfindlich gegenüber einem Überangebot an rasch löslichem Sulfat, was sich in der erhöhten Neigung zu falschem Erstarren zeigt.

### 3.2.4 Einflüsse der Porenwasserzusammensetzung

Die anfängliche Hydratation wird durch die Zusammensetzung des Porenwassers kontrolliert, wobei in erster Linie die Konzentrationen von  $\text{Ca}^{2+}$ , der Alkalien ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{OH}^-$  bestimmend sind.

Die wichtigsten Quellen der Ionen in den ersten Stunden der Hydratation sind:

Dem Zement zugesetztes Calciumsulfat in Form von Gips / Dihydrat ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) - während der Produktion zugesetzt, Halbhydrat / Bassanit ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) -während der Produktion gebildet oder zugesetzt, Anhydrit III ( $\text{CaSO}_4$ ) - während der Produktion gebildet, Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) während der Produktion zugesetzt oder aus dem Klinker stammend.

Alkalisulfate und Anhydrit aus dem Klinker. Alkalisulfate treten in verschiedenen Formen auf, abhängig vom Alkalisulfatisierungsgrad des Klinkers. Bei niedrigem  $\text{SO}_3/\text{Alkali}$  Verhältnissen tritt

vorwiegend Arcanit ( $K_2SO_4$ ) und Aphthitalit ( $Na_2SO_4 \cdot K_2SO_4$ ) auf, bei höheren Verhältnissen tritt Ca-Langbeinit ( $2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$ ) auf. Syngenit ( $CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$ ) kann sich bei Zementlagerung bilden (siehe Kap. 3.6) oder als Sekundärreaktion bei Kontakt des Zements mit Porenwasser. Anhydrit findet sich in Klinker bei sehr hohen Alkalisulfatisierungsgraden, über  $ASG > 3,6$ .<sup>14, 15, 16</sup>

Freikalk (CaO) aus dem Klinker

Portlandit ( $Ca(OH)_2$ ) als Reaktionsprodukt des  $C_3S$

Die Stoffe weisen sehr unterschiedliche Löslichkeiten und auch Lösungsgeschwindigkeiten auf, die sich zudem noch gegenseitig beeinflussen. Zu den leichtest löslichen Stoffen zählen: Arcanit, Aphthitalit, Anhydrit III, Halbhydrat. Zu den schwerer löslichen Stoffen zählen Anhydrit I, und Syngenit.

Die Lösungsgeschwindigkeit des  $SO_4^{2-}$  muss für eine optimale Verarbeitbarkeit des Zements im Gleichgewicht mit dem Verbrauch durch die Reaktion zu Ettringit stehen. Nicht ausreichende  $SO_4^{2-}$  Verfügbarkeit im Porenwasser führt dazu, dass AFt nicht an der Oberfläche, sondern AFm leistenförmig in den Zwischenräumen zwischen den Zementpartikeln kristallisiert. Dies führt zu ungewünschtem, rascherem Ansteifen und Erstarren („flash set“). Diese Kristalle beeinträchtigen auch das Wachstum der CSH Phasen und führen dadurch auch zu geringeren Festigkeiten im höheren Alter. Ein Überschuss an Halbhydrat und Alkalisulfaten führt zu einer Übersättigung der Porenlösung an  $SO_4^{2-}$ . Dadurch fällt in einer Sekundärreaktion Sekundärgips und Syngenit aus, was zum „falschen Erstarren,“ führt. Die Mechanismen fasst Tabelle 2 zusammen:

$C_3A$ Reaktivität	hoch	Sulfatmenge reicht nicht aus um Ettringit auf $C_3A$ Oberfläche zu bilden. Monosulfat und $C_4AH_x$ bilden sich im Porenwasser. Überbrückung der Zementpartikel. Ein festes Gefüge wird dadurch rasch gebildet. <b>„Flash set“</b>	Größere Mengen an Ettringit werden an der Oberfläche des $C_3A$ gebildet. Keine anfängliche Überbrückung des Porenzwischenraums durch diese. Höhere Menge an Ettringit kristallisiert schneller – schnellerer Erstarrungsbeginn.
	nieder	Mikrokristalliner Ettringit umhüllt in dünner Schicht $C_3A$ . Keine anfängliche Überbrückung des Porenzwischenraums. Späte Erstarrung durch Rekristallisation der geringen Menge gebildeten Ettringit.	Mikrokristalliner Ettringit umhüllt in dünner Schicht $C_3A$ . Überschüssiges Sulfat reagiert zu Sekundärgips und Syngenit im Porenwasser und bildet leistenförmige Kristalle, die zu Feststoffbrücken führen. <b>„Falsches Erstarren“</b>
		nieder	hoch
		Sulfatangebot in Lösung	

Tabelle 2: Gefügeentwicklung beim Erstarren von Portlandzement  
(Quelle: Lafarge Interne Schulungsunterlagen)

Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass mit Dihydrat allein ein ausreichendes Sulfatangebot in der Porenlösung nicht rasch genug aufgebaut werden kann. Für die optimale Verarbeitbarkeit ist die Anwesenheit von rascher löslichen Sulfaten – Alkalisulfaten und Halbhydrat – notwendig. Das für die AFt Bildung notwendige  $Ca^{2+}$  wird durch Halbhydrat oder die Lösung des Freikalks im Porenwasser zur Verfügung gestellt. Die  $Ca^{2+}$  Löslichkeit im Porenwasser wird jedoch stark von der Alkalikonzentration beeinflusst. Eine höhere Alkalikonzentration im Porenwasser führt zu einer geringeren Löslichkeit von  $Ca^{2+}$ , so dass das Angebot an  $Ca^{2+}$  für die Bildung von AFt nicht ausreicht<sup>10 17 18 19</sup>. Zudem erhöht eine höhere Alkalikonzentration die Löslichkeit von  $C_3A$  und den  $C_3A$  Umsatz in den ersten Minuten der Hydratation. Der Effekt tritt ein, wenn Alkalisulfate einen signifikanten Anteil des Sulfatträgers im Zement ausmachen. Daher muss bei hohen Alkalisulfatgehalten für eine optimale Kontrolle der Aluminhydratation mehr rasch lösliches Calcium zur Verfügung gestellt werden. Etwa durch einen höheren Anteil an Freikalk im Klinker oder durch einen höheren Anteil an Halbhydrat, der in dem Fall als Ca-Quelle dient. Für die Optimierung des Sulfatträgers bedeutet dies,

dass höhere Alkaligehalte im Zement einen höheren Halbhydratgehalt, bzw. auch ein höherer Gesamtgehalt an Calciumsulfat im Zement notwendig machen.<sup>18,20</sup>

Der optimale Sulfatgehalt eines Zementes wird üblicherweise im Rahmen von industriellen Tests ermittelt, in dem systematisch der Sulfatgehalt und die Sulfatträgerzusammensetzung variiert werden. Für eine Berechnung (oder Abschätzung) des optimalen Sulfatgehaltes wurden unterschiedliche Formeln entwickelt, die von I. Jawed und I. Skalny<sup>18</sup> zusammengefasst und verglichen werden. Aus dem Vergleich geht hervor, dass der Alkaligehalt vor dem C<sub>3</sub>A Gehalt den optimalen Sulfatgehalt des Zements bestimmt. Daraus kann gefolgert werden, dass Schwankungen des Alkaligehaltes das Erstarren und die Festigkeitsentwicklung mehr beeinflussen als der C<sub>3</sub>A Gehalt.

Es ist seit langem bekannt, dass ein steigender Alkaligehalt die Frühfestigkeit des Zements erhöht, die 28 d und 90 d Festigkeit jedoch senkt<sup>18</sup>. Der Sachverhalt wurde von W. Richartz<sup>21</sup> an Laborzementen aus Laborklinker mit einem C<sub>3</sub>S Gehalt von 63 bis 66 % bei einem C<sub>3</sub>A Gehalt von etwa 12 % und ASG von ca. 0,60 untersucht. Die Laborzemente wurden auf einen Blainewert von 4000 cm<sup>2</sup>/g und einem SO<sub>3</sub> Gehalt von 3,5 % eingestellt. Der Sulfatgehalt wurde mit Anhydrit und Halbhydrat Mischungen so eingestellt, dass sich optimale Erstarrungszeiten ergaben.

Aus den Untersuchungen geht hervor, dass die Druckfestigkeit nach 1 d mit steigendem K<sub>2</sub>O Gehalt stetig ansteigt. Die 2 d Druckfestigkeit steigt bis etwa 1,5 % K<sub>2</sub>O an und fällt dann mit steigendem K<sub>2</sub>O Gehalt ab. Im höheren Alter steigt zunächst bei geringen Gehalten die Festigkeit, sinkt aber dann ab. Damit verschiebt sich das K<sub>2</sub>O Optimum für höheres Alter zu niedrigeren Gehalten. Für die Erhöhung der Frühfestigkeiten ist dabei der Anteil der im Porenwasser gelösten Alkalien relevant, für die Absenkung der 28 d und 90 d Festigkeiten ist es der Gesamtalkaligehalt des Zements.

J. Strunge et al.<sup>22</sup> berichtet, dass ein Einfluss von Alkalien und Sulfat auf den Wasserbedarf für die Normensteife nach Vicat nicht zu beobachten ist. Die Untersuchungen wurden mit Laborklinkern mit einem C<sub>3</sub>A Gehalt von 12 % und Variation von KSt, SM TM sowie Alkali und Sulfatgehalten durchgeführt. Die Erkenntnisse stehen im Widerspruch zu anderen Untersuchungen<sup>18</sup> und zu eigenen Erfahrungen.

### 3.3 Klinkerphasen und deren Reaktivität

#### 3.3.1 C<sub>3</sub>S

C<sub>3</sub>S kommt in Portlandzement Klinkern in rhomboedrischer, monokliner und trikliner Phase vor. Üblicherweise ist die monokline Phase vorherrschend, die durch Einbau von SO<sub>3</sub> und MgO stabilisiert wird. Ein zonarer Aufbau von Alitkristallen, wie er lichtmikroskopisch zu beobachten ist, wird durch die Anwesenheit verschiedener monokliner Modifikationen hervorgerufen. Andere Modifikationen können durch spezielle Zusätze stabilisiert werden. Die Modifikationen haben unterschiedliche hydraulische Reaktivität<sup>23, 24</sup>. Die Unterschiede der hydraulischen Eigenschaften der unterschiedlichen Modifikationen von C<sub>3</sub>S dürften nach Locher<sup>3</sup> für das praktische Verhalten ohne Bedeutung sein, da der Alit in Portlandzementklinkern ohne besondere Zusätze fast ausschließlich in der monoklinen Modifikation vorliegt.

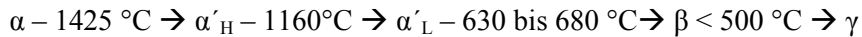
Wichtiger als die Modifikation von C<sub>3</sub>S ist dessen Kristallgröße. Große C<sub>3</sub>S Kristalle sind weniger reaktiv als kleine. Das Wachstum der C<sub>3</sub>S Kristalle wird durch Sinterzonenlänge, Sinterzonentemperatur und Kühlzone im Ofen beeinflusst. Das Temperaturprofil im Ofen beeinflusst somit bei gleichem Gesamtgehalt an C<sub>3</sub>S die Reaktivität des Klinkers. Begünstigend auf die Bildung von großen C<sub>3</sub>S Kristallen, und somit negativ auf die Reaktivität, wirken:

- Lange Sinterzone, z.B. durch lange, weiche Flamme
- Lange Verweildauer, hohe Temperatur in der Sinterzone
- Niedrige Viskosität der Schmelze – dadurch eine geringe Keimbildungsrate und höhere Wachstumsgeschwindigkeit – z.B. hohe Alkaligehalte, und Sulfatgehalte – auch durch höhere Schwefelkreisläufe<sup>25,26,28</sup>.

Da  $C_3S$  bei langsamer Kühlung von der Schmelze resorbiert wird, ist für die Reaktivität des Klinkers eine rasche Kühlung des Klinkers und das Einfrieren des Gleichgewichts notwendig<sup>27</sup>.

### 3.3.2 $C_2S$

$C_2S$  ist polymorph und weist vier temperaturabhängige Modifikationen auf. Die Phasen sind industriell bedeutend, da sie unterschiedlich reaktiv sind. Der temperaturabhängige Übergang der Modifikationen kann beschrieben werden:



Durch Verunreinigungen, wie sie in industriellen Klinker üblich sind, werden die Transformations-temperaturen verändert. Die  $\alpha$  Modifikation ist trigonal, die  $\beta$  Modifikation ist monoklin,  $\alpha'_H$   $\alpha'_L$  und  $\gamma$  Modifikation sind orthorhombisch. Die Reaktivität nimmt von  $\alpha$  zur  $\beta$  Phase ab, die  $\gamma$  Phase ist nicht hydraulisch, entsteht aber durch langsame Phasenumwandlung während längerer Lagerung von Klinker, was als „Zerrieseln“ des Klinkers bekannt ist. In üblichen Portlandzementklinkern ist die  $\beta$  Phase die häufigste. Sie wird durch den Einbau von  $K_2O$  und  $MgO$  stabilisiert. Die unterschiedlichen Modifikationen geben unterschiedliche Morphologie, die unter dem Lichtmikroskop beobachtbar sind. Die unterschiedliche Morphologie des  $C_2S$  gibt hier Hinweise auf Temperatur- und Kühlbedingungen im Ofen<sup>23,24</sup>.

Von den Alkalien wird bevorzugt, bei hohen Gehalten,  $K_2O$  in  $C_2S$  eingebaut, was auch die  $\alpha'$ - $C_2S$  Modifikation stabilisiert. Als Zusammensetzung wird  $KC_{23}S_{12}$  angegeben<sup>26, 28</sup>. Damit erhöht der Einbau von Alkalien die Reaktivität von  $C_2S$ .

Gleich wie bei  $C_3S$  wird die Reaktivität auch von der Kristallgröße und den Bedingungen beim Sintern und Kühlen und bestimmt.<sup>27</sup>

### 3.3.3 $C_3A$

$C_3A$  kristallisiert, abhängig vom Fremdioneneinbau, kubisch, orthorhombisch und monoklin. Reines  $C_3A$  kristallisiert kubisch. Erfolgt die Kristallisation aus der Schmelzphase in Gegenwart von Alkalien, die nicht an Sulfat gebunden sind (Alkalisulfatisierung  $< 100\%$ ), erfolgt ein Einbau von Alkalien in das Kristallgitter nach der Substitutionsformel  $Ca_{9-x/2}Na_x[Al_6O_{18}]$ .  $Na_2O$  substituiert dabei  $CaO$ . Das Kristallgitter wird dadurch verzerrt. Bis  $x < 0,6$  bleibt die kubische Phase erhalten. darüber die orthorhombische Modifikation. Orthorhombisches Aluminat in Portlandzementklinker enthält üblicherweise bis 4 Gew. %  $Na_2O$  und  $K_2O$  ( $x=0,96$ ). Eine monokline Phase ( $1,2 < x < 1,48$ ) wird in Portlandzement üblicherweise nicht angetroffen<sup>29</sup>.

Gleichzeitig mit  $Na_2O$  werden geringe Mengen  $SiO_2$  eingebaut, die  $Al_2O_3$  substituieren. Dadurch steigt im Klinker bei niedriger Alkalisulfatisierung der Gesamtaluminatgehalt<sup>28,30</sup>. In Gegenwart von Natrium und Kalium wird Natrium bevorzugt in  $C_3A$  eingebaut. Dadurch kann Natriumsulfat im Klinker erst bei einer Alkalisulfatisierung  $> 100\%$  nachgewiesen werden. Kaliumsulfat liegt bereits bei einer Alkalisulfatisierung von etwa 60 % vor<sup>29</sup>.

$C_3A$  bildet sich beim Abkühlen und der Kristallisation der Schmelzphase des Klinkers bei etwa 1280 °C. Diese Temperatur stellt bei üblichen Zementklinkern (mit Anwesenheit von  $MgO$  und Alkalien in der Schmelze) den invarianten Punkt des Vielstoffsystems dar.<sup>14</sup> Für die Reaktivität des  $C_3A$  sind die Kühlgeschwindigkeit der Schmelze und die vorherrschende Ofenatmosphäre während der Kristallisation bedeutend. Diese werden in Kapitel 3.3.8 beschrieben.

$C_3A$  hat einen Einfluss auf die Festigkeitsentwicklung. An mit Fremdionen dotierten Laborklinkern sowie an technischen Zementen wurde beobachtet, dass eine Erhöhung des  $C_3A$  Gehaltes insbesondere die Frühfestigkeit steigert. Da üblicherweise ein Anstieg des  $C_3A$  Gehaltes im Klinker auf Kosten des Silikatphasenanteils geht, liegt ein Optimum des  $C_3A$  Gehaltes zwischen 8 und 12 Massen %<sup>3</sup>. Reines, synthetisch hergestelltes  $C_3A$  liefert bei der Hydratation keine nennenswerten Festigkeiten,

was wahrscheinlich die Ursache sein dürfte, dass in älteren Veröffentlichungen<sup>5</sup> C<sub>3</sub>A als kaum festigkeitsbeitragend bezeichnet wurde.

Die kubische und orthorhombische Modifikation des C<sub>3</sub>A weisen unterschiedliche Reaktivitäten gegenüber Wasser auf. Wobei je nach Einbau von Kalium oder Natrium sich die Reaktivität der orthorhombischen Modifikation im Vergleich zu reinem, kubischen C<sub>3</sub>A erhöht oder reduziert. F.W. Locher, W. Richartz, S. Sprung berichten, dass kaliumhaltiges C<sub>3</sub>A in Gegenwart von Gips wesentlich mehr Ettringit bei der anfänglichen Hydratation bildet, als reines C<sub>3</sub>A. Sie führen die höhere Reaktivität auf die stärkere Deformation des Kristallgitters durch Kalium Ionen zurück, das dazu führt, dass die Löslichkeit in Wasser steigt. Natriumhaltiges C<sub>3</sub>A weist nach H. Pöllmann eine geringere Reaktivität gegenüber Wasser auf<sup>23,25</sup>.

In europäischen Zementen setzt sich der Alkalianteil überwiegend aus Kalium zusammen. Die höhere Reaktivität von kaliumhaltigen C<sub>3</sub>A bei Alkalisulfatisierungsgraden deutlich unter 100 % kann empirisch bestätigt werden. Sie zeigt sich in höherem Wasserbedarf, rascherem Ansteifen im Vergleich zu Zementen, die mit gleichen Ausgangsstoffen aber Klinker mit Alkalisulfatisierungsgraden bei ca. 100 % hergestellt wurden. Neben dem Einfluss der unterschiedlichen Reaktivität der C<sub>3</sub>A Modifikationen auf Ansteifen und Wasserbedarf beeinflusst C<sub>3</sub>A indirekt auch die Wirksamkeit von Betonzusatzmittel, da diese von dem anfänglich gebildeten AFt und AFm absorbiert werden<sup>29</sup>.

### 3.3.4 C<sub>2</sub>(A,F)

C<sub>2</sub>(A,F) - ist von den 4 Hauptphasen des Portlandzementklinkers die am wenigst reaktive. C<sub>2</sub>(A,F) beschreibt den Mischkristall C<sub>4</sub>A<sub>x</sub>F<sub>(2-x)</sub>, 0 < x < 1,4 mit den Endgliedern C<sub>2</sub>F und C<sub>6</sub>A<sub>2</sub>F. Das Verhältnis A/F ist von der chemischen Zusammensetzung des Klinkers abhängig. Bei Anwesenheit von freiem (nicht an Sulfat gebundenem) Na<sub>2</sub>O im Klinker sinkt A/F Verhältnis, C<sub>2</sub>(A,F) wird eisenreicher. Das nicht an C<sub>2</sub>(A,F) gebundene Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhöht den C<sub>3</sub>A Gehalt. Somit verschiebt der Na<sub>2</sub>O Gehalt das Verhältnis von C<sub>3</sub>A und C<sub>2</sub>(A,F)<sup>30</sup>.

C<sub>2</sub>(A,F) nimmt als Fremdionen Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MgO, SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> auf. Die Aufnahme von MgO führt zur Dunkelfärbung des C<sub>2</sub>(A,F) und zur charakteristischen Färbung des Klinkers<sup>23</sup>.

Eisen ist in C<sub>2</sub>(A,F) als Fe<sup>3+</sup> gebunden. Fe<sup>2+</sup> kann nur in sehr geringen Mengen aufgenommen werden. Die Konsequenzen einer reduzierenden Umgebung und Anwesenheit von Fe<sup>2+</sup> während der Kristallisation des C<sub>2</sub>(A,F) wird in Kapitel 3.3.8 beschrieben. Die Reaktivität nimmt mit steigendem Eisengehalt ab<sup>13</sup>. Es wird aber auch angenommen, dass der Einbau von Fremdionen die Reaktivität erhöht, so dass in industriellen Klinkern der Unterschied der Reaktivität von C<sub>3</sub>A und C<sub>4</sub>AF geringer ist, als er in Laborstudien mit Reinphasen erscheint.<sup>10</sup>

### 3.3.5 Freikalk

Freikalk – CaO - kristallisiert kubisch und findet sich im Klinker aufgrund der unvollständigen Reaktion von C<sub>2</sub>S + CaO zu C<sub>3</sub>S. Die Bildung durch Zerfall des C<sub>3</sub>S zu C<sub>2</sub>S + CaO nach der Sinterzone in Kühlzone bei langsamer Kühlung wird an Klinkern heute nicht mehr beobachtet (nur im Ofenansatz). Der Freikalkgehalt ist abhängig von der Kalksättigung (Kalkstandard) des Klinkers, der Brennbarkeit des Rohmehls sowie den Brennbedingungen.

Der Freikalkgehalt ist ein wichtiger Parameter für die Kontrolle der Klinkerqualität bzw. des Brennprozesses. Hohe Freikalkgehalte zeigen die unvollständige Versinterung und Reaktionsablauf C<sub>2</sub>S + CaO → C<sub>3</sub>S des Rohmehls. Ein zu niedriger Freikalkgehalt zeigt, bei KSt nahe 100, ein „Überbrennen“ des Klinkers, was einerseits zu höheren Produktionskosten führt, andererseits die Reaktivität des Klinkers vermindert. Daher gibt es, abhängig vom Ofensystem und Rohmehl, einen optimalen Freikalkgehalt, der üblicherweise zwischen 0,5 und 1,0 % liegt. Bei gegebener chemischer Zusammensetzung des Klinkers ergeben relativ geringe Schwankungen des Freikalkgehaltes schon beträchtliche Schwankungen des C<sub>3</sub>S Gehaltes. Bei der Reaktion C<sub>2</sub>S + CaO → C<sub>3</sub>S bildet sich pro Massen Prozent reagiertes CaO 4 Massenprozent an C<sub>3</sub>S.

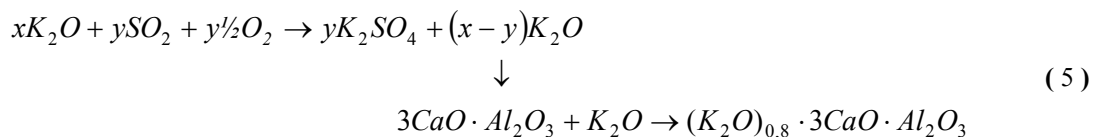
Freikalk im Zement ist sehr reaktiv, er reagiert bei der Lagerung des Zements mit Feuchtigkeit zu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und weiter mit  $\text{CO}_2$  der Luft  $\text{CaCO}_3$ . Bei Kontakt mit Wasser im Beton liefert er rasch  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und ist somit eine wichtige Ca-Quelle bei der anfänglichen Zementhydratation.

### 3.3.6 Alkalien und Sulfat im Klinker

Die Bindung der Alkalien im Klinker hängt vom molaren Mengenverhältnis zwischen Alkalien und Sulfat im Klinker ab, sowie von der Anwesenheit von Sauerstoff während des Erstarrens der Schmelzphase des Klinkers. Sie wird durch die drei folgenden Reaktionsgleichungen beschrieben<sup>21</sup>. Die Reaktionsgleichungen beziehen sich in erster Linie auf  $\text{K}_2\text{O}$ , das den überwiegenden Bestandteil der Alkalien in europäischen Zementen ausmacht.  $\text{Na}_2\text{O}$  verhält sich ähnlich. Unterschiede wurden in Kapitel 3.3.3 beschrieben.

In Anwesenheit von Sulfat werden Alkalien in erster Linie als Alkalisulfat gebunden, das fein verteilt in der Schmelzphase des Klinkers zu beobachten ist. Bei einem Überangebot an Sulfat wird das überschüssige Sulfat als Calciumsulfat gebunden, das sich wiederum mit Alkalisulfat zu Syngenit verbindet bzw. auch als fein verteilter Anhydrit im Klinker zu finden ist. Reicht das Sulfatangebot nicht aus Alkalien zu binden, werden Alkalien in die Klinkerphasen eingebaut und beeinflussen deren Modifikation und Reaktivität<sup>21</sup>.

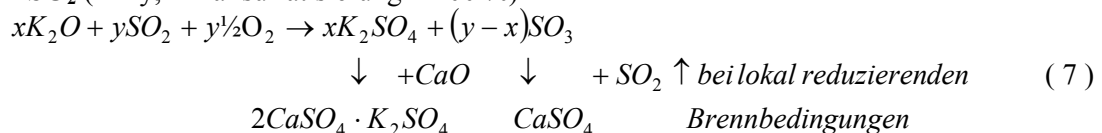
1.  $\text{K}_2\text{O} > \text{SO}_2$  ( $x > y$ , Alkalisulfatisierung  $< 100\%$ )



2.  $\text{K}_2\text{O} = \text{SO}_2$  ( $x = y$ , Alkalisulfatisierung = 100 %)



3.  $\text{K}_2\text{O} < \text{SO}_2$  ( $x < y$ , Alkalisulfatisierung  $< 100\%$ )



Alkalien und Sulfat beeinflussen die Viskosität der Schmelzphase Sulfat verringert die Viskosität, Alkalien verringert in geringen Gehalten die Viskosität, bei höheren Gehalten erhöht es die Viskosität der Schmelze. Damit beeinflussen sie in komplexer Weise das Wachstum der Calciumsilikate und damit deren Reaktivität. Andererseits erhöht der Einbau von Alkalien in die Silikate deren Reaktivität, insbesondere die des  $\text{C}_2\text{S}$ . Welcher der beiden Faktoren überwiegt, hängt wahrscheinlich von der individuellen Ofenführung und Sinterzonenausbildung ab.

Prozessstäube der Klinkerherstellung, Ofenstaub und Bypass Staub, sind eine Alkaliquelle, wenn die Stäube dem Klinker nach Klinkerkühler oder dem Zement zugesetzt werden. In den Stäuben liegen die Alkalien als Sulfat, und Chlorid gebunden vor. I. Jawed, J. Skalny<sup>28</sup>, aber auch eigene Untersuchungen ergeben als Komponenten: Sylvinit ( $\text{KCl}$ ), Arcanit ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), Aphtitalite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ ) und Ca- Langbeinit ( $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ ). Die Verbindungen sind leicht wasserlöslich und wirken daher ähnlich wie eine Erhöhung der Alkalisulfatisierung des Klinkers. Die Gehalte in den Stäuben schwanken stark und sind von der Ofenführung abhängig. Bei unzureichender Kontrolle ihrer Dosierung und Zusammensetzung sind sie eine Quelle von Ungleichmäßigkeiten im Zementherstellungsprozess.

### 3.3.7 Beiträge der Klinkerphasen auf die Festigkeitsentwicklung

Über den Einfluss von Klinkerphasen auf die Festigkeitsentwicklung von Zement gibt es umfangreiche Literatur, wobei der Einfluss durch Variation der Phasen bzw. der Klinkermodule und die Auswirkung auf Normfestigkeit untersucht wurde. Die Untersuchungen wurden entweder an Labor-

klinkern oder an Betriebszementen unterschiedlicher Herkunft durchgeführt, meist in Verbindung mit einer Mehrfachkorrelationsanalyse. Eine Auswertung des Schrifttums durch C.D. Lawrence<sup>31</sup> kommt zum Schluss, dass die relativen Festigkeitsbeiträge der Hauptphasen in verschiedenen Untersuchungen sehr unterschiedlich sind, so dass eine Quantifizierung nicht möglich ist. Die Auswertung bestätigt lediglich die bekannten Tatsachen, dass für die Festigkeit bis zu 28 d  $C_3S$ , darüber  $C_2S$  den Hauptbeitrag liefert. Für den Beitrag von  $C_3A$  und  $C_4AF$  gibt es widersprüchliche Aussagen. Lawrence begründet dies durch den Umstand, dass die Abschätzung des Phasengehalts nach Bogue den realen Phasengehalt nicht genau genug widerspiegelt. Insgesamt liefern jedoch  $C_3A$  und  $C_4AF$  positive Festigkeitsbeiträge.

Mehrfachkorrelationsanalysen geben Hinweise, dass der Einfluss der einzelnen Phasen nicht linear, unabhängig und nicht additiv ist. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die in der Literatur angeführten Kennzahlen, die den Einfluss allgemein quantifizieren, für eine praktische Beurteilung eines gegebenen Werkes oder Ofenlinie wenig relevant sind. Eine Quantifizierung ist demnach nur für einen gegebenen Klinker sinnvoll, was aber bei der praktischen Umsetzung aufgrund des Aufwands auf Schwierigkeiten stößt.

### **3.3.8 Einflüsse des Klinkerbrennprozesses**

#### **3.3.8.1 Ofenatmosphäre**

Aus Sicht der Verfahrenstechnik und der Qualität wird das Brennen des Klinkers in schwach oxidierender Atmosphäre angestrebt. Unter kontrollierten Bedingungen tritt eine reduzierende Ofenatmosphäre kaum auf. Beim Einsatz von festen Brennstoffen mit ungünstigen Ausbrandverhalten können sich jedoch im Ofengas reduzierende Strahlen bilden oder unverbrannte Brennstoffteile in das Klinkerbett fallen, dort weiter ausbrennen und zu lokal reduzierenden Bedingungen führen.

H. M. Sylla<sup>32</sup> berichtet, dass unter reduzierenden Bedingungen  $Fe^{3+}$  in der Schmelzphase der Sinterzone zu  $Fe^{2+}$  reduziert wird.  $Fe^{2+}$  wird nur in geringen Mengen in  $C_4AF$  eingebaut, das dadurch die charakteristische Farbe von dunkelgrau – grün zu braun wechselt. In der Folge wird weniger  $C_4AF$  und mehr  $C_3A$  gebildet.  $Fe^{2+}$  wird in geringen Mengen in  $C_3S$  eingebaut, das in Folge instabil wird und bei langsamen Kühlen vermehrt in  $C_2S$  und Freikalk zerfällt. An Laborklinkern bzw. daraus hergestellten Laborzementen wurde als Folge reduzierenden Brennens eine verminderte Verarbeitbarkeit, kürzere Erstarrungszeiten und verminderte 28 Tage Festigkeit festgestellt. Auf die 2- und 7 Tage Festigkeit hatte eine veränderte Ofenatmosphäre praktisch keinen Einfluss. Der Einfluss der reduzierenden Bedingungen vergrößerte sich mit längerer und langsamerer Kühlung im Ofen unter reduzierenden Bedingungen. Unter reduzierender Atmosphäre gesinterte Klinker, die an Luft abgekühlt wurden, verhielten sich gleich wie unter oxidierenden Bedingungen gebrannte Klinker. Eine reduzierende Atmosphäre wirkt sich daher nicht auf den weniger auf die Bildung der Silikatphasen aus sondern auf die Zusammensetzung und Kristallisation der Schmelze und Eigenschaften der Schmelzphasen aus.

Reduzierende Bedingungen in der Sinterzone wirken sich auf die sich im Ofen bildenden Schwefel- und Alkalikreisläufe aus. Die Stabilität der Sulfate wird bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck in Richtung geringerer Temperaturen verschoben. Sulfat wird unter diesen Bedingungen vermehrt aus dem Klinker ausgetrieben und steht nicht mehr zur Bindung der Alkalien zur Verfügung. Die nicht an Sulfat gebundenen Alkalien werden in Folge in die Klinkerphasen, vorwiegend in  $C_3A$ , eingebaut. Das sich in Kreisläufen akkumulierende Sulfat wird in weiterer Folge ungleichmäßig in Schüben aus dem Ofen abgegeben und führt damit zu erhöhter Ungleichmäßigkeit des Sulfatgehalts des Klinkers.

#### **3.3.8.2 Klinkerkühlung**

Der für die Zementeigenschaften wesentliche Temperaturbereich nach der Sinterzone ist das Kühlen des Klinkers, bis die Schmelzphase vollständig kristallisiert ist, was etwa bei einer Temperatur von etwa 1280 °C erfolgt. In diesem Temperaturbereich wird in der Kühlzone im Ofen und eventuell zu Beginn des Klinkerkühlers gekühlt. Die Kühlung nach der vollständigen Kristallisation des Klinkers ist verfahrenstechnisch wichtig. Sie nimmt lediglich Einfluss auf die Klinkerqualität und über die



Erwärmung der Sekundärluft in weiterer Folge mit welcher Temperatur diese in der Kühlzone im Ofen kühlend auf den Klinker wirkt.

Grundsätzlich wird eine rasche Kühlung nach Sinterzone angestrebt, um den Phasenbestand der Sinterzone einzufrieren und um Resorption von  $C_3S$  sowie die Umwandlung in  $C_2S$  und Freikalk zu vermeiden. Die Kühlgeschwindigkeit der Schmelze wirkt sich auf die Ausbildung der Schmelzphasen  $C_3A$ ,  $C_4AF$  aus. Langsame Kühlung begünstigt das Wachstum und bessere Ausbildung deren Kristalle<sup>27</sup>. H.M. Sylla<sup>32</sup> berichtet, dass langsam gekühlter Klinker mit gut ausdifferenzierter Schmelzphase kürzere Erstarrungszeiten im Zement hat. Demnach hat gröber kristallines  $C_3A$  eine größere Reaktivität. Im Gegenzug wird die Reaktivität des  $C_3S$  durch rasche Abkühlung erhöht, was auf Störungen oder Spannungen im Kristallgitter zurückgeführt wird.

Sehr rasches Kühlen, im Extremfall durch Abschrecken mit Wasser, führt zu einer Verminderung der Klinkerreaktivität.<sup>3, 32</sup> Als Ursache wird angeführt, dass sich die Schmelzphase glasig ausbildet und dadurch wenig reaktiv ist. Die glasig ausgebildete Schmelzphase verhindert offensichtlich den Kontakt von Anmachwasser zum Alit.

### 3.4 Zementzusammensetzung

Zemente, die gemäß EN 197-1 produziert werden, können neben Klinker als Hauptkomponenten Hütensand, Kalkstein, Flugasche sowie natürliche und künstliche Puzzolane enthalten. Die Zusammensetzung der Hauptkomponenten des Zements wird für Gebrauchs- und Dauerhaftigkeitseigenschaften von Beton optimiert. Üblicherweise wird die Zusammensetzung der Hauptkomponenten nach erfolgter Optimierung konstant gehalten. Je nach hydraulischer oder puzzolanischer Reaktivität, Feinheit und Anteil im Zement, liefert der verwendete Hauptbestandteil einen unterschiedlichen Beitrag zur Festigkeitsentwicklung des Zements. Frühfestigkeitsbildend ist jedoch in erster Linie Klinker. Die Frühfestigkeit bis zum Alter von 2 Tagen sinkt im Wesentlichen linear mit zunehmender Verdünnung des Klinkers durch Zumahlstoffe<sup>33</sup>. Schwankungen des Anteils an Zumahlstoffen, die durch Klinkeranteile kompensiert werden, ergeben daher entsprechend prozentuelle Änderungen der Frühfestigkeit. Frühfestigkeitssteigernde Effekte von Zumahlstoffen erklären sich durch die Wirkung von Feinstanteilen als Kristallisationskeime für CSH Phasen und Füllereffekte, die den Porenraum zwischen den Klinkerkörnern verringern.

Der Verdünnungseffekt ist auch bei der Optimierung der Sulfatträger zu beachten, Zumahlstoffreiche Zemente, mit geringerem Klinkeranteil, benötigen zur Kontrolle der  $C_3A$  Hydratation weniger leicht lösliches Sulfat. Das bedeutet, dass für die Optimierung des Ansteifen und Erstarrens ein geringerer Anteil an Halbhydrat notwendig ist<sup>11</sup>.

Die prozentuelle Zusammensetzung der Hauptkomponenten wird bei der Dosierung bei der Mühlenaufgabe geregelt. Stand der Technik ist die Dosierung mittels Bandwaagen, die eine Dosiergenauigkeit von einigen Prozent erreichen. Mit der Dosierung des Sulfatträgers wird der Gesamtsulfatgehalt des Zements geregelt. Notwendige Änderungen der Sulfatträgermenge zur Erzielung eines gleichmäßigen Gesamtsulfatgehaltes werden üblicherweise mit der Aufgabe von Kalkstein gegengeregelt, bei CEM I Zementen, wenn dieser ohne weitere Zumahlstoffe produziert wird, ist nur die Gegenregelung über Klinker möglich. Bei Dosierung am Stand der Technik ist die im Regelbetrieb erreichbare Dosiergenauigkeit der Hauptkomponenten wesentlich besser als die Nachweisgenauigkeit der Zumahlstoffe im Zement<sup>34</sup>. Im Regelbetrieb kann die Schwankung der Komponenten daher als vernachlässigbar angesehen werden. Schwankungen der Zementzusammensetzung können auftreten:

- Bei Ausfall von Dosiereinrichtungen, z.B. durch Zusetzen oder Verstopfen der Aufgabebunker
- In älteren Anlagen bei manueller Regelung der Aufgabe
- In älteren Anlagen bei gemeinsamer Mühlenaufgabe aller Komponenten über eine gemeinsame Dosierung eines, z.B. mittels Kranschäufel dosierten und homogenisierten Vorgemisches von Kalkstein und Sulfat
- Bei volumetrischer Dosierung
- Bei Änderung der Zusammensetzung einer Komponente, z.B. bei Ausfall eines Lieferenten.

### 3.5 Korngrößenverteilung und Mahlfeinheit

Zement ist ein disperser Stoff mit maximaler Partikelgröße von etwa 100 µm. Die Korngrößenverteilung der durch gemeinsame Vermahlung der Zementkomponenten hergestellten Zemente lässt sich gut durch die zwei-parametrische  $x'$ ,  $n$  RRSB Verteilung beschreiben<sup>35,36</sup>. Dabei beschreibt  $x'$  - der Lageparameter - jene Korngröße  $x$ , die einem Siebrückstand von 36,8 M % entspricht. Der Lageparameter charakterisiert damit die Mahlfeinheit. Das Steigungsmaß  $n$  beschreibt die Dispersität. Je größer das Steigungsmaß  $n$  ist, desto enger ist die Massensummenverteilung.

Die RRSB Funktion wird wie folgt beschrieben:

$$R(x) = e^{-\left(\frac{x}{x'}\right)^n}$$

R(x):	Massenanteil > x µm	
x:	Korngröße [µm]	( 8 )
x':	Lageparameter [µm]	
n:	Steigungsmaß	

Zemente nach EN 197-1 haben Korngrößenverteilungen mit  $x'$  von etwa 10-30 µm und  $n$  von etwa 0,80 bis 1,15, abhängig von Mahlfeinheit und Mühlentyp. Bei der Mahlung in Kugelmühlen werden je nach Typ und Sieb Steigungsmaße zwischen 0,80 (Durchlaufmühlen) und 1,05 (Umlaufmahlung mit Hochleistungssichter) erreicht. Mühlen, die als Zerkleinerungsmechanismus vorwiegend Druckbeanspruchung verwenden, wie die Gutbett-Walzenmühle, produzieren Zemente mit einem Steigungsmaß von 1,10 bis 1,30.

Zemente mit Korngrößenverteilungen mit  $n > 1,15$  sind aufgrund des hohen Wasseranspruchs nicht marktgerecht. Eine flachere Korngrößenverteilung erzielt man mit diesen Mühlen nur durch Fraktionieren von Zementen und anschließendem Mischen; was entweder durch die Verwendung von 2 Sichern oder durch Mischen von 2 Produkten unterschiedlicher Feinheit erfolgt. Dabei ist bei diesen Zementen zu beachten, dass sie aufgrund der bi-modalen Korngrößenverteilung nur mehr bedingt durch die RRSB Verteilung beschreibbar sind, und daher die Erkenntnisse zum physikalischen Anteil des Wasserbedarfs nur eingeschränkt gelten werden.<sup>37</sup>

Die Bestimmung der Korngrößenverteilung erfolgt mittels Lasergranulometer. Die Mahlfeinheit wird als spezifische Oberfläche nach Blaine<sup>38</sup> bestimmt. Messung von Korngrößenverteilung und Blainewert werden im Kapitel 4.5.1 charakterisiert.

Die Zementkomponenten sind unterschiedlich leicht mahlbar. Schwer mahlbar sind Hüttensand und Klinker. Leicht mahlbar sind Flugasche, mit wenigen Ausnahmen natürliche und künstliche Puzzolane, sowie Kalkstein und die Sulfatträger. Je leichter mahlbar eine Komponente ist, umso breiter wird die Korngrößenverteilung des Stoffs im Zement. Es reichert sich die leichter mahlbare Komponente im Feinanteil an. Umgekehrt weisen die schwer mahlbaren Komponenten im Zement eine enge Korngrößenverteilung auf und reichern sich im Grobanteil an. Der Effekt ist umso größer, je unterschiedlicher die Mahlbarkeit der Komponenten ist<sup>39</sup>. Die Anreicherung hängt auch vom verwendeten Mahlsystem und Windsichter ab. Je höher die Trennschärfe und umlaufende Last, desto geringer ist der Effekt. Der Effekt ist von Bedeutung, wenn ein gegebener Zement eines Werks auf mehreren Zementmühlen unterschiedlicher Bauart produziert wird. Dadurch können die Zusammensetzung des Feinanteils, sowie die Korngrößenverteilung trotz gleicher Mahlfeinheit nach Blaine schwanken.

#### 3.5.1 Einfluss auf die Festigkeitsentwicklung

Die frühe Hydratation ist in erster Linie eine Oberflächenreaktion. Daher steigen die Hydratationsgeschwindigkeit und die Festigkeitsentwicklung mit der spezifischen Oberfläche. Die weitere Hydratation im höheren Alter hängt zunehmend von der Hydratationstiefe der Zementkörner ab. Der Kern großer Zementkörner wird spät oder gar nicht hydratisiert. Er trägt daher kaum oder gar nicht zur Bildung von Hydratationsprodukten bei. Bei gleicher Mahlfeinheit haben steile Korngrößenverteilungen einen geringeren Anteil an groben Zementpartikeln als flache Korngrößenverteilungen. Das hat zur Folge, dass bei gleicher Mahlfeinheit nach Blaine bei Zementen mit steileren Korngrößenverteilungen höhere 28 d Festigkeiten und tendenziell geringere Frühfestigkeiten erreicht werden<sup>40,41</sup>.

S. Tsivilis et al.<sup>42</sup> untersuchten den Einfluss verschiedener Fraktionen von Portlandzement auf die Festigkeitsentwicklung durch eine mathematische Analyse der Festigkeitsentwicklung von Zementen mit identer Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Mahlfineinheiten und Korngrößenverteilungen. Dabei stellten sie fest, dass Korngrößen  $< 3\mu\text{m}$  nur Frühfestigkeit bildend sind. Für die 28 d Festigkeit sind Fraktionen zwischen 3 - 32  $\mu\text{m}$  maßgebend.

Modellrechnungen und Untersuchungen an Laborzementen von K. Kuhlmann et al.<sup>43</sup> ergeben, dass bei einem Zement mit Blainewert von 3000  $\text{cm}^2/\text{g}$  sich die 2 d Normendruckfestigkeit nach EN 196-1 pro 100  $\text{cm}^2/\text{g}$  um ca. 0,9 MPa ändert, bei 4000  $\text{cm}^2/\text{g}$  um ca. 0,6 MPa / 100  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Nach diesen Modellrechnungen ist die Frühfestigkeit vom Steigungsmaß abhängig. Eine Erhöhung des Steigungsmaß  $n$  bei gleichem Blainewert, von  $n=0,8$  auf  $n=1,1$ , hätte eine Erhöhung der 2 d Normendruckfestigkeit von ca. 11 MPa zur Folge. Untersuchungen an Laborzementen mit unterschiedlichem Steigungsmaß konnten diese Abhängigkeit nicht bestätigen. Unterschiede zwischen Modellrechnung und gemessenen Werten dürften wahrscheinlich dadurch zu erklären sein, dass die Modellrechnung die Hydratation des Feinstanteils von Zement nicht hinreichend beschreibt.

Eigene Untersuchungen haben ergeben, dass sich die 1 und 2 d Normendruckfestigkeit um 0,7 MPa pro 100 Blaine ändert. Die Änderungsrate ist ein Mittelwert der Auswertung von verschiedenen CEM I und CEM II/A Zemente verschiedener Werke unterschiedlicher Festigkeitsklasse und Mahlfineinheit.

### 3.5.2 Einfluss auf den Wasseranspruch

Das Kornhaufwerk Zement weist ein Lückenvolumen auf, es ist daher eine Grundbedingung für die Herstellung einer viskosen Betonkonsistenz, dieses Lückenvolumen mit Wasser zu füllen. Die dazu notwendige Wassermenge beträgt etwa 20 M %<sup>44,45</sup>. Kornhaufwerke mit steiler Korngrößenverteilung weisen ein höheres Lückenvolumen auf, als solche mit flacher Korngrößenverteilung. Damit die Partikel gegeneinander verschiebbar werden und der Beton eine flüssige Konsistenz erhält, muss zusätzliches Wasser vorhanden sein, das bewirkt, dass die Partikel einander nicht berühren und einen Mindestabstand aufweisen. Diese zusätzliche Wassermenge ist umso größer, je kleiner die Partikel sind. Sie hängt daher von der spezifischen Oberfläche des Zements ab.

S. Sprung et al.<sup>44</sup> untersuchten den Wasserbedarf nach EN 196-3 von verschiedenen Betriebszementen und Laborzementen mit unterschiedlicher Mahlfineinheit und Korngrößenverteilung. Eine Korrelation des Wasserbedarfs mit der Mahlfineinheit zeigte zwar individuelle Unterschiede der Betriebszemente, aus der Ausgleichsgerade geht hervor, dass im Mittel der Wasserbedarf nach EN 196-3 um 0,18 % je 100 Blaine steigt.

K. Rendchen<sup>41</sup> kommt bei einer Auswertung des Schrifttums zum Schluss, dass ein Zusammenhang zwischen Blainewert und Wasseranspruch des Zementes nach EN 196-3 gegeben ist, sich aus dem Schrifttum jedoch kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Wasseranspruch des Betons und Blainewert herleiten lässt. Im Rahmen von Untersuchungen von Handelszementen, nachgemahlene Handelszementen und Sondermahlungen kommt Rendchen zum Schluss dass der Wasseranspruch durch einen einzigen granulometrischen Kennwert nicht beschreibbar ist. Für industriell, durch gemeinsame Mahlung hergestellte Zemente, lässt sich der Wasseranspruch nach EN 196-3 durch eine Kombination der Kennwerte Blaine,  $x'$ , sowie dem Anteil Korngruppen 8/16  $\mu\text{m}$ , 16/32 $\mu\text{m}$  oder 4/32 $\mu\text{m}$  abschätzen, wenn nicht andere stoffliche Einflüsse – z.B. Zumahlung von Füllern den Wasseranspruch verändern. Wobei der Anteil der Korngruppen indirekt ein Parameter für das Steigungsmaß ist. Aus den Ergebnissen von Rendchen lässt sich ableiten, dass der Wasseranspruch nach EN 196-3 von CEM I Zementen um ca. 0,2 % pro 100 Blaine steigt. Für das Steigungsmaß kann ein Anstieg von ca. 1 % pro 0,1  $n$  für  $n < 1$  abschätzen. Für  $n > 1$  streut die Abschätzung zu stark um noch eine Aussage liefern zu können. Rendchen begründet das dadurch, dass Zemente mit Steigungsmaß  $n > 1$  nicht mehr durch gemeinsame Mahlung auf der Kugelmühle hergestellt wurden und dass die Korngrößenverteilung im RRSB Netz nicht mehr linear erscheint und daher durch das Steigungsmaß nicht eindeutig beschrieben werden.

Der Frage des Einflusses auf den Wasseranspruch bei hohem Steigungsmaß, wie sie Gutbett-Walzenmühlen liefern, gingen R. Schnatz<sup>37</sup> et al. nach. Dabei wurden Betriebsklinker unterschiedlicher Zusammensetzung und Reaktivität im Labor mittels Gutbett-Walzenmühle und anschließender Desagglomeration, sowie mittels Laborkugelmühle Klinkermehle hergestellt, die mit verschiedenen Sulfatträgern zu Zementen vermischt wurden. Untersucht wurde der Wasseranspruch nach EN 196-3, sowie das durch die anfängliche Hydratation chemisch gebundene Wasser und der C<sub>3</sub>A Umsatz. Die Autoren kommen zum Schluss, dass bei Zementen mit hohem Steigungsmaß der Wasseranspruch nach EN 196-3 überwiegend auf den physikalischen Wasserbedarf zurückzuführen ist. Eine Erhöhung des Steigungsmaßes im Bereich von Blainewerten von etwa 3000 – 4000 cm<sup>2</sup>/g und  $n = 1,0$  führt zu einer Erhöhung des Wasseranspruchs nach EN 196-3 von 0,38 – 0,46 % Punkte pro 0,1 n und einer Erhöhung von 0,08 % Punkte pro 100 Blaine. Unterschiede in der chemischen Reaktivität der Klinker haben einen Einfluss, die individuelle Abweichungen von einem allgemeinen Zusammenhang erklären. Der chemisch bedingte Anteil am Wasserbedarf nimmt mit steigender Mahlfeinheit zu. Das führt dazu dass chemisch reaktive Klinker auch bei sulfatoptimierten Zementen einen um etwa 1,6 % Punkte größeren Wasseranspruch haben als weniger reaktive Klinker. Der optimale Sulfatgehalt unterscheidet sich bei gegebener Mahlfeinheit nicht bei Zementen mit unterschiedlichem Steigungsmaß. Zemente mit hohem C<sub>3</sub>A Gehalt oder hochreaktivem C<sub>3</sub>A haben nicht nur einen höheren Wasserbedarf, sie reagieren auch auf Veränderungen der Korngrößenverteilung empfindlicher.<sup>46</sup>

Untersuchungen zum Einfluss des Wasserbedarfs von Beton führte Rendchen durch<sup>41</sup>. Er kam zum Schluss, dass der Einfluss des Zements bei steifen Konsistenzen (Verdichtungsmaß 1,15) und einem w/z von 0,45 im Wesentlichen von den gleichen Parametern abhängt, wie bei der Bestimmung des Wasseranspruch nach EN 196-3. Bei gegebener Rezeptur und tiefem w/z ergab sich eine gute Korrelation zwischen Wasseranspruch nach EN 196-3 und Wasseranspruch des Betons. Der Zusammenhang zwischen Wasserbedarf von Beton und Steigungsmaß der Korngrößenverteilung des Zementes ist weniger eindeutig, als beim Wasseranspruch nach EN 196-3. Hier findet sich ein Zusammenhang zwischen Steigungsmaß und Wasseranspruch nur bei  $n < 0,95$ .

Untersuchungen mit Betonen mit w/z von 0,60 und flüssiger Konsistenz ergaben, dass sich die Ausbreitmaße der Betone bei höheren Wassergehalten weniger von einander unterscheiden und weitgehend unabhängig von granulometrischen Kennwerten des Zements sind. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt auch Helmut<sup>47</sup> und Kershaw et al<sup>48</sup>. Sie fanden eine gegenläufige Korrelation zwischen Wasseranspruch von Pasten und Betonen und Mörteln. Sie führen das auf Interferenzen der Korngrößenverteilungen zwischen dem Mehlkorn der Gesteinskörnung und Korngrößenverteilung des Zements zurück.

### 3.6 Mahl und Lagerungstemperatur

Bei der Zementmahlung wird die eingesetzte Energie nur zum geringen Teil in die Schaffung neuer, freier Oberflächen eingesetzt. Der größte Teil wird in Wärme umgesetzt. Ein Teil der Wärme kann zum Trocknen der eingesetzten Materialien (vor allem bei Verwendung von ungetrocknetem Hütten sand, aber auch Kalkstein und Gips) eingesetzt werden. Der überwiegende Teil erhöht die Mahlguttemperatur, wobei Temperaturen bis 180°C auftreten können. Die Temperaturentwicklung ist abhängig von der Mahlfeinheit des Zements, von der Energieeffizienz der Mühle, sowie von der Effizienz der Kühlung während des Mahlvorgangs bzw. des Sichtens. Verfahrenstechnisch (Ventilation und Energieeffizienz) bedingt haben tendenziell Durchlaufmühlen die höchste Zementtemperaturentwicklung, während Vertikalmühlen und Rollenpressen die geringsten Zementtemperaturen erzeugen. Beim Transport des Zements von der Mühle zum Zementsilo verringert sich im Allgemeinen die Temperatur nur wenig. Aus Qualitätsgründen, wie nachfolgend beschrieben, aber auch aus Gründen der optimalen Mahlleistung ist daher der Zement zu kühlen. Die Kühlung des Mahlprozesses erfolgt durch vermehrte Mühlenventilation, oder Einsatz von Frischluft beim Sichten des Zements. Weiters kann die Zementkühlung mittels eines der Mühle nachgeschalteten Zementkühlers, oder durch Wassereindüsung in die Mahlkammern von Kugelmühlen erfolgen. Der Einsatz der Wassereindüsung ist aber sorgfältig abzuwägen, um nicht die Zementqualität durch Vorhydratation durch Wassertropfenbildung in der Mühle oder Taupunktunterschreitungen negativ zu beeinflussen. Bei der nachfolgenden Lagerung des Zements im Silo, vermindert sich die Zementtemperatur nur langsam.

Während der Mahlung und Lagerung des Zements wirkt sich die Temperaturerhöhung und Abkühlung aufgrund mehrerer Mechanismen auf die Zementqualität aus:

1. Entwässerung von Gips. Dadurch entstehen leichter lösliche Sulfatphasen, die das Sulfatgleichgewicht des Porenwassers des Zementleims gravierend beeinflussen.
2. Rekombination des Hydratwassers des Gipses mit Zementbestandteilen. Dadurch entstehen Knollen im Zement, der Erstarrungsbeginn kann verzögert, Frühfestigkeiten können vermindert werden.

### **3.6.1 Entwässerung von Gips bei Mahlung und Lagerung**

Gips entwässert zu Halbhydrat, beginnend bei einer Temperatur von etwa 45 °C in trockener Atmosphäre. In der Zementmühle ist ab etwa 80 °C eine rasche Dehydratation zu beobachten<sup>49</sup>. Die Dehydrationsgeschwindigkeit ist stark abhängig vom Wasserdampfpartialdruck der Mühlenatmosphäre. Damit kann z.B. die gemeinsame Vermahlung mit feuchtem Hüttensand die Gipsdehydratation verzögern. Die mechanische Schlag- und Druckbeanspruchung des Gipses bei der Mahlung begünstigt die Dehydratation bei 45 °C. Bei einer Temperatur größer 110°C wird die Dehydratationsgeschwindigkeit unabhängig von der Umgebungsfeuchte. Erreicht die Mahlguttemperatur 130 °C beginnt sich aus Halbhydrat leicht löslicher Anhydrit III zu bilden<sup>50</sup>. Dieser nimmt jedoch bei weiterer Lagerung sehr rasch Umgebungsfeuchte auf und bildet sich zu Halbhydrat zurück, so dass er in Zementproben, die nach dem Zementsilo entnommen wurden, praktisch nicht nachweisbar ist. Schwerer löslicher Anhydrit II wird bei den bei der Zementmahlung realisierten Temperaturen nicht gebildet. Weiters sind verschiedene Gipstypen unterschiedlich leicht dehydrierbar. Synthetischer Gips, z.B. aus Entschwefelungsanlagen stammend, scheint leichter dehydrierbar zu sein als Naturgips.

Findet die Gipsdehydratation in der Zementmühle statt, wird das freiwerdende Wasser durch die Mühlenventilation, beim Sichten, sowie beim Transport vom Zement getrennt. Ist die Gipsentwässerung in der Zementmühle nicht vollständig, und die Zementtemperatur bei Eintrag in das Silo größer etwa 70 °C, so kann eine Gipsdehydratation bei der Lagerung im Silo stattfinden. Eine feuchte Mühlenatmosphäre kann somit die Gipsdehydratation in das Zementsilo verlagern, da sie die Gipsdehydratation in der Zementmühle unterdrückt.

Die im Zementsilo stattfindende langsame Dehydratation ist abhängig von der Lagerdauer des Zements. Begünstigt wird die Dehydratation durch einen hohen Freikalkgehalt des Zements. Der Freikalk reagiert mit Wasserdampf zu  $\text{Ca(OH)}_2$  und vermindert dadurch den Wasserdampfpartialdruck<sup>49</sup>. Da sich Zementsilos üblicherweise nicht nach dem „first in – first out“ Prinzip entleeren, ist die Dehydratationszeit im Silo im Allgemeinen nicht kontrollierbar.

Die Gipsdehydratation ist somit von vielen verschiedenen verfahrenstechnischen und materialspezifischen Faktoren abhängig. Erfolgt sie aufgrund der in der Mühle herrschenden Temperatur und des Wasserdampfpartialdrucks nur teilweise, ist sie, auch wenn das Temperatur- und Feuchtigkeitsregime konstant gehalten wird, schwer kontrollierbar. Damit können der Gehalt an Halbhydrat im Zement, und damit der Gehalt an rasch löslichem Sulfat in Zement stark schwanken.

### **3.6.2 Rekombination des Hydratwassers des Gipses mit Zementbestandteilen**

Findet die Gipsdehydratation im Zementsilo statt, kann das freiwerdende Kristallwasser nicht vom Zement getrennt werden. Es diffundiert daher in Form von Wasserdampf in kältere Bereiche des Silos, z.B. an die Außenwand, und kondensiert dort. Das kondensierte Wasser reagiert mit Zementbestandteilen und kann dort folgende Veränderungen im Zement hervorrufen: Klumpenbildung, verzögern des Erstarrungsverhalten, Verminderung der Frühfestigkeit.

Die Klumpenbildung wird in erster Linie durch die Bildung von nadelförmigen Syngenit ( $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) hervorgerufen. Dabei reagiert  $\text{K}_2\text{SO}_4$  aus dem Klinker mit Gips des Zements. Klumpenbildung kann auch durch die Bildung von Ettringit hervorgerufen werden<sup>49</sup>. Neben der Verfestigung des Zements hat die Syngenitbildung auch einen Einfluss auf den Anteil an rasch löslichem Sulfat in Zement, da es das leicht lösliche  $\text{K}_2\text{SO}_4$  des Klinkers in einer schwerer löslichen Form bindet. Damit ist es dem Porenwasser für anfängliche Reaktionen entzogen.

Die Verzögerung des Erstarrens und die geringere Frühfestigkeit werden durch eine oberflächliche Hydratation des  $C_3A$  hervorgerufen. Dadurch wird die Oberfläche des  $C_3A$  durch Hydratationsprodukte belegt, was dessen anfängliche Reaktivität zu vermindern scheint.

Nicht alle Zemente sind gleich sensibel gegenüber den Auswirkungen der Rekombination des Hydratwassers. Ein hoher Freikalkgehalt scheint die Reaktion aufgrund seiner Rolle als „Trocknungsmittel“ zu vermindern. Begünstigt werden die Reaktionen durch einen hohen Alkalisulfatgehalt, hohen Gipsgehalt und hohen  $C_3A$  Gehalt<sup>51</sup>.

### **3.7 Zusammenfassung der Einflüsse auf Verarbeitbarkeit und Frühfestigkeit**

Aus den zuvor beschriebenen Erkenntnissen zum Einfluss auf Frühfestigkeit und Verarbeitbarkeit lassen sich jene Parameter ableiten, die für eine gleichmäßige Verarbeitbarkeit und Frühfestigkeit relevant sind. Für eine Quantifizierung der Einflüsse, wie sehr eine Variation Verarbeitbarkeit und Frühfestigkeit beeinflusst, konnten nur in wenigen Fällen allgemein gültige Regeln abgeleitet werden.

Eine Zusammenfassung der Einflüsse auf Frühfestigkeit und Verarbeitbarkeit zeigt Tabelle 3. Ausgehend vom Parameter und einer kurzen Zusammenfassung des Einflussmechanismus wird der Zielwert des Parameters beschrieben. Weiters werden materialbedingte und prozessbedingte Schwankungsur-sachen beschrieben.

Tabelle 3: Zusammenfassung der Einflüsse auf Frühfestigkeit und Verarbeitbarkeit

Parameter und Einfluss auf Verarbeitbarkeit und Frühfestigkeit	Zielwert	Materialbedingte Schwankungsursache	Prozessbedingte Schwankungsursache
<b>Klinker</b>			
<b>C<sub>3</sub>S Gehalt</b> Für Frühfestigkeit die maßgebende Komponente im Zement. Für Verarbeitbarkeit: Länge der Ruheperiode der Hydratation.	Optimum zwischen möglichst hohen Gehalten – qualitätsbedingt - und niedrigeren Gehalten aufgrund besserer Brennbarkeit und leichterer, gleichmäßiger Ofenführung, sowie geringerem Brennstoff und Feuerfestverbrauch. Wahrscheinlich annähernd linearer Zusammenhang zwischen C <sub>3</sub> S Gehalt und Frühfestigkeit bei gleicher Mahlfeinheit.	Schwankung der chemischen Zusammensetzung des Ofenmehls, sowie Aschegehalt und chemische Zusammensetzung der Brennstoffasche.	Sintergrad – Freikalkgehalt des Klinkers Bedingt durch Ofenstabilität, Brennbarkeit (mineralogische Zusammensetzung) des Ofenmehls  Einsatz Klinker unterschiedlicher Herkunft (z.B. in Mahlwerken)
<b>C<sub>3</sub>S Reaktivität</b> Wie oben.	Maximal. Technisch erzielt durch kurze Verweildauer in der Sinterzone und rasches Abkühlen der Schmelzphase in der Kühlzone des Ofens.	Brennstoffzusammensetzung und deren Einfluss auf Flammenlänge, Sinterzonlänge Mineralogischen Zusammensetzung des Ofenmehls, Einfluss auf Brennbarkeit, damit auf Sinterzonentemperatur, Anteil und Art an Nebenelementen im Klinker, die in das Kristallgitter des C <sub>3</sub> S eingebaut werden.	Sinterzonentemperaturprofil, damit Ofenführung und Stabilität.  Einsatz Klinker unterschiedlicher Herkunft (z.B. in Mahlwerken)
<b>C<sub>3</sub>A Gehalt</b> Ein hoher C <sub>3</sub> A Gehalt steigert die Frühfestigkeit, die Kontrolle der Hydratation des C <sub>3</sub> A durch Abstimmung der rasch löslichen Sulfate ist aber bei hohen Gehalten schwieriger. Damit ist ein Klinker mit hohen C <sub>3</sub> A Gehalten weniger robust und führt zu tendenziell schlechterer Verarbeitbarkeit.	Nach dem Schrifttum liegt der optimale Wert bei ca. 8 %. Höhere und tiefere Werte werden jedoch rohstoffbedingt in Kauf genommen.  Tiefe Zielwerte (<3 % bzw. 0 % bei Klinkern für sulfatbeständige Zemente).	Schwankung der chemischen Zusammensetzung des Ofenmehls, sowie Aschegehalt und chemische Zusammensetzung der Brennstoffasche.	Bei reduzierenden Bedingungen kann mehr C <sub>3</sub> A auf Kosten von C <sub>4</sub> AF gebildet werden, da Fe <sup>3+</sup> zu Fe <sup>2+</sup> reduziert wird und nicht in C <sub>4</sub> AF eingebaut wird
<b>C<sub>3</sub>A Reaktivität</b> Analog zu C <sub>3</sub> A Gehalt. Zement mit C <sub>3</sub> A hoher Reaktivität neigt zu Abbindestörungen und rasches Ansteifen zu verursachen. Das Sulfatoptimum ist weniger stabil.	Angestrebt wird C <sub>3</sub> A in der kubischen Modifikation.	Alkali, Schwefelgehalt des Ofenmehls und des Brennstoffs -Alkalisulfatisierung	Temperaturprofil Kühlzone im Ofen bedingt durch Sinterzonentemperatur, Flammenlänge, Brennerstellung im Ofen. Ofenatmosphäre, mikroreduzierende Bedingungen im Klinkerbett

<b>Parameter und Einfluss auf Verarbeitbarkeit und Frühfestigkeit</b>	<b>Zielwert</b>	<b>Materialbedingte Schwankungsursache</b>	<b>Prozessbedingte Schwankungsursache</b>
<b>Freikalk</b> Direkter Einfluss: Ca <sup>2+</sup> Quelle im Porenwasser Indirekt: Reaktionspartner C <sub>2</sub> S zum Erzielen von C <sub>3</sub> S	Dem jeweiligen Ofen, Rohmaterial und Prozess angepasst. I.A. zwischen 0,5 und 1,0 % Zu hohe Werte gehen auf Kosten des C <sub>3</sub> S Gehalt. Zu niedere Zielwerte führen zu Überbrennen und Verminderung der Klinkerreaktivität.	Ofenmehlzusammensetzung und Brennbarkeit des Ofenmehls (mineralogische Zusammensetzung) insbesondere Quarz und Calciumkarbonat Gehalt im Grobanteil des Ofenmehls. Bedingt durch Schwankungen / Wechsel der Rohmaterialien des Ofenmehls, insbesondere Schwankung des Sandgehalts (wenn Sand als Rohmehlkomponente gewählt wird).	Temperaturprofil, Stabilität des Ofens, Einsatz Klinker unterschiedlicher Herkunft (z.B. in Mahlwerken)
<b>Klinker Alkalien und Sulfat</b> Für die optimale Verarbeitbarkeit des Zementes sollen die Alkalien des Klinkers an Sulfat gebunden sein. Ansonsten werden Alkalien in C <sub>3</sub> A eingebaut, was die Reaktivität des C <sub>3</sub> A ungünstig beeinflusst. Gehalt an Alkalisulfat = lösliche. Alkalien erhöhen die Frühfestigkeit.	Alkaligehalt: Meist rohmaterialbedingt. Beeinflussung durch Wahl der Rohmaterialien (wenn möglich). Alkalisulfatisierung: Abhängig vom Ofentyp: 70 – 100 % < 100 % verursacht vermehrt orthrhombisches C <sub>3</sub> A, > 100 % kann zu verfahrenstechnischen Problemen führen	Alkali und Gesamtschwefelgehalt Ofenmehl, Brennstoffzusammensetzung Anteil an Prozessstäuben im Zement und Alkali und Sulfatgehalt in Prozessstäuben (Filterstaub, Bypass Staub)	Stabilität des Alkali und Sulfatkreislaufs im Ofen, Schwankungen des Austragsgrads bedingt durch Schwankungen der Sinterzonentemperatur und der Ofenatmosphäre
<b>Zement</b>			
<b>Mahlfeinheit</b> Mit steigender Mahlfeinheit steigt die Frühfestigkeit: ca. 0,6 – 0,9 MPa / 100 cm <sup>2</sup> /g Der Wasserbedarf nimmt geringfügig zu, die Erstarrungszeiten werden kürzer.	Zielwert ist abhängig von der Zielfestigkeit. Üblicherweise wird die 28d Festigkeit durch die Mahlfeinheit gesteuert. Die Frühfestigkeit kann dann nur durch andere, die Festigkeit beeinflussende Parameter gesteuert werden – z.B. Zementrezeptur, Sulfatoptimierung, Klinkerreaktivität.	Kaum verursacht, eventuell kurzfristige Schwankungen der Mahlbarkeit der Zementrohmaterialien	Stabilität des Zementmahlprozesses. Startphase der Zementmühle (Kaltstart), Sortenumstellung. Verwenden mehrerer Zementmühlen für die Erzeugung einer Zementsorte



<b>Parameter und Einfluss auf Verarbeitbarkeit und Frühfestigkeit</b>	<b>Zielwert</b>	<b>Materialbedingte Schwankungsursache</b>	<b>Prozessbedingte Schwankungsursache</b>
<b>Korngrößenverteilung</b> Mit steilerer Korngrößenverteilung nimmt der Wasserbedarf zu, Wenig Einfluss auf die Frühfestigkeit, mehr auf 28d Festigkeit.	Die Korngrößenverteilung ergibt sich durch das verwendete Mahlaggregat, die Mahlfeinheit und Zementzusammensetzung. Ein Optimum zwischen Anforderungen der Energieeffizienz und Qualität wird angestrebt.	Innerhalb der üblichen Schwankungen der Zementausgangsmaterialien ergeben sich keine signifikanten materialbedingten Ursachen. Größere Veränderungen der Zementzusammensetzung – Anteil leicht / schwer mahlbarer Stoffe (z.B. Austausch von Flugasche durch Hüttensand) führen zu Veränderungen der Korngrößenverteilung	Im Regelbetrieb der Zementmühle kaum signifikante Schwankungen Wechsel der Zementmühle bei der Herstellung einer gegebenen Sorte Veränderungen der Zementmühle, z.B. Änderung der Mahlkugelhärtung, Umbau des Sichters etc.
<b>Zusammensetzung (bei Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen)</b> Bei Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen ist der Klinkergehalt des Zements maßgebend für die Frühfestigkeit. Für Verarbeitbarkeit gibt es komplexe Zusammenhänge mit Anteil der verschiedenen Zementkomponenten und dem verwendetem Mahlsystem	Frühfestigkeit: Optimum zwischen Klinkergehalt und Mahlfeinheit.  Verarbeitbarkeit: Gegebenenfalls Optimierung des Einsatzes von Füllern (z.B. Kalksteingehalt)	Kaum. Schwankungen bedingt durch Reinheitsgrad der Komponenten. Z.B. führt unreiner Naturgips Kalkstein in schwankender Menge in den Zement ein. Je unreiner Gips ist, desto höher wird dessen Zugabe. Wird jedoch üblicherweise durch Reduzierung des Füllergehaltes (Gips gegen Kalkstein regeln) ausgeglichen.	In erster Linie bedingt durch Betriebsstörungen der Dosiervorrichtungen an der Zementmühle. Umstellen der Zementsorten bei der Mahlung, wenn Übergangszemente nicht getrennt gelagert und verwendet werden. Ungenauigkeiten der Dosierungen spielen nur in speziellen Fällen eine Rolle. Wechsel der Zusammensetzung, z.B. durch Wechsel / Ausfall von Lieferanten von Zementbestandteilen.
<b>Gehalt an Alkalien und Sulfat</b> Großer Einfluss auf Frühfestigkeit und Verarbeitbarkeit aufgrund der Beeinflussung der Zementhydratation	Anteil rasch löslicher Sulfate und Alkalien, sowie Gesamtsulfatgehalt wird sortenspezifisch optimiert	Schwankender Gehalt in Klinker und Prozessstäuben Reinheit und Zusammensetzung des verwendeten Sulfatträgers	Dosiergenauigkeit der Sulfatträger und Prozessstäube, Mahltemperatur und Mühlenatmosphäre.
<b>Mahl- und Lagerungstemperatur</b> Einfluss auf die Gipsdehydration, damit Halbhydratgehalt, Anteil an rasch löslichem Sulfat Syngenitbildung und C <sub>3</sub> A Vorhydratation im Zementsilo	Zementmühle: Abhängig von gewählter Strategie der Gipsdehydration: Hoch: Bei Anhydrit – Gips Gemischen als Sulfatträger, zur vollständigen Gipsdehydration bereits in der Zementmühle Mittel – Nieder: Wenn 100 % Gipsstein als Sulfatträger verwendet wird. Dann abhängig vom optimalen Halbhydratgehalt des Zements. Zementlagerung: Nieder (< 70 °C)	Abhängig von Klinkertemperatur: Deutliche Unterschiede, ob frischer Klinker ab Kühler oder gelagerter Klinker verwendet wird. Abhängig von der Materialfeuchte, insbesondere von Hüttensand, Puzzolanen, Flugasche – Naßasche, Kalkstein bei Kalksteinzementen.	Zementmühle: Kaltstarts von Zementmühlen, Verwenden verschiedener Zementmühlen mit unterschiedlicher Möglichkeiten der Kühlung.  Zementlagerung: Abhängig von der Lagerungsdauer

## 4 Untersuchungen und Stand der Technik zu Methoden der Produktions- und Qualitätskontrolle

### 4.1 Qualitätskontrolle

Basis der Qualitätskontrolle ist ein Probenahme- und Kontrollplan. Dieser ist, für die im Anhang 7.1, Tabelle 21 angeführten Werke, ab offenfallendem Klinker unten beschrieben. Die Proben werden mit Methoden, wie in Kapitel 4.4 und 4.5 beschrieben, analysiert. Anfallende Ergebnisse werden in Regelkreisen unterschiedlicher Ausführung und Komplexität verarbeitet, deren Beschreibung aber nicht Gegenstand dieser Arbeit sein soll. Für die Qualitätskontrolle werden Proben an folgenden Probenahmestellen gezogen:

#### **Klinker im Klinkerkühler**

Klinker wird aus dem Klinkerkühler bei Rostkühlern in erster Linie für Regelung des Brennprozesses gezogen. Bei Klinkerkühlern anderer Bauart, die eine Probenahme an dieser Stelle nicht zulassen, wird diese Probe nach Verlassen des Klinkerkühlers genommen. Der Probenahmeort wird gewählt, um die Totzeit zwischen dem zu steuernden Prozess, der Sinterung und dem Anfall von Analyseergebnissen zu minimieren. Bei Rostkühlern erfolgt die Probenahme über automatische Probenehmer entweder aus dem offenfallenden Klinker, oder häufiger, über Öffnungen in den Rostplatten, durch die der Klinker fällt. Nachteil der Methoden ist, dass die Probe keinen repräsentativen Querschnitt über alle Korngrößen nimmt und dadurch das Analyseergebnis, insbesondere Freikalk-, Alkali- und Sulfatgehalte bei Klinkern mit großer Korngröße verfälscht. Die Verringerung der Totzeit zwischen dem Zeitpunkt des Sinterns und der Probenahme kompensiert die Nachteile des Probenahmeorts. Die Analyseergebnisse sind für die Prozesskontrolle gut verwendbar, da die Abweichungen systematisch sind und bei Sollvorgaben berücksichtigt werden. Proben werden stündlich bis 4-stündig gezogen. Analytierte Parameter sind: Freikalk, chem. Analyse, in manchen Werken Mineralphasenbestand mittels Rietveld. Die Daten werden vorwiegend für die Ofensteuerung, der Bestätigung der Rohmehlanalysen, sowie allfälligem Sortieren von Klinkerqualitäten (z.B. nach  $C_3S$  Gehalt, Freikalkgehalt) verwendet.

#### **Klinker nach Klinkerkühler**

Die Probenahme erfolgt entweder automatisch aus Übergabeschurren oder händisch vom Plattenband, im Idealfall durch komplettes Abschaufeln eines Querschnittes des Plattenbands. Ziel ist es, möglichst repräsentative Stichproben des Klinkers zu erhalten. Da die Totzeit zwischen Offenfall des Klinkers und Probenahme bis zu 45 min betragen kann, wird die Probe nur, wenn keine andere Möglichkeit besteht, für die Ofensteuerung verwendet. Wird die Probe nicht für die Ofensteuerung gezogen, erfolgt die Probenahme einmal täglich zum festgesetzten Zeitpunkt. Die Analyseergebnisse dienen vorwiegend statistischen Zwecken zur Beurteilung der Produktgleichmäßigkeit und zur längerfristigen Kontrolle des Rohmehls und der Brennbedingungen. Analysiert werden: Chemische Analyse, Freikalk, in manchen Werken die Klinkerreaktivität mittels aus der Probe hergestellten Laborzementen, Phasenanalyse mittels Rietveld bzw. Klinkermikroskopie. Die in Kapitel 5.5 diskutierten Klinkereigenschaften wurden mittels dieser Proben (Probenahmefrequenz täglich) bestimmt.

#### **Zement nach Sichter**

Der erste Zement im Laufe des Produktionsprozesses wird unmittelbar nach Sichter bei Umlaufmühlen, bzw. nach Mühle bei Durchlaufmühlen gezogen und für die Mahlprozessregelung verwendet. Bei automatischer Probenahme werden üblicherweise Stichproben zu Sammelproben vereint und untersucht, bei händischer Probenahme Stichproben gezogen. Die Probenahmefrequenz ist stündlich bis 2-stündig. Nachteil der Probenahmestelle ist, dass die Probe oft nicht repräsentativ für den versandbereiten Zement ist. Dies hat 3 Gründe:

Sichteffekte bei der Probenahme, z.B. aus Luftförderrinnen, reduzieren den Feinanteil in der Probe. In manchen Fällen befindet sich anlagenbedingt die Probenahmestelle vor dem Zugabepunkt des Mühlenfilterstaubs, so dass Mühlenfilterstaub nicht mit erfasst wird.

Zement verändert sich bei der weiteren Lagerung im Silo. Abhängig von der Lagerzeit und Lager-temperatur bildet sich durch den unterschiedlichen Entwässerungsgrad von Gips, Halbhydrat, Synge-nit und Ettringit, die die Früheigenschaften von Zement beeinflussen. Weiters kann eine mögliche Desagglomeration von Teilchen bei der Lagerung die Mahlfeinheit von Zement erhöhen, die bei der Bestimmung nach Mühle nicht erfasst wird.

Aufgrund der oft nicht repräsentativen Proben werden Proben nach Sichter bzw. Mühle in erster Linie für die Steuerung des Mahlprozesses verwendet. In einigen Fällen werden Durchschnitte einer Mahl-kampagne für eine Prognose der zu erwartenden Festigkeiten verwendet, um die Totzeit, bedingt durch die Lagerung im Silo, zu verkürzen. Für eine Kontrolle der Verarbeitbarkeit sind die Proben nur in Ausnahmefällen verwendbar. An Mühlenproben analysiert werden: Mahlfeinheit, (vorzugs-weise Lasergranulometer, aber auch Blainewert), Sulfatgehalt. In manchen Werken werden rasch lösliches Sulfat (siehe Kap. 4.4.5), mineralogischer Phasenbestand mittels Rietveld (mit Schwerpunkt bei Sulfatphasen) sowie fallweise Zementzusammensetzung zur Kontrolle der Materialdosierung ge-prüft.

### **Zement bei Versand**

Die Produktkontrolle wird an Versandstichproben durchgeführt. Die Zementnorm verlangt die Prü-fung von Stichproben. Stichproben ermöglichen es, die Schwankungsbreite von Zementeigenschaften zu quantifizieren, was bei der Analyse von Durchschnittsproben nicht möglich ist. Versandproben geben bestmöglich die Eigenschaften, wie vom Kunden gesehen, wieder. Der Nachteil von Versand-proben ist, dass bedingt durch Totzeiten bei Zementlagerung und Klinkerlagerung, nur längerfristige Prozesswertänderungen oder Trends erkannt werden können. Die Probenahmefrequenz gemäß der EN 197-1 ist 2/Woche. In Ausnahmefällen ist die Probenahmefrequenz höher. Analysiert wird gemäß den Anforderungen der EN 197-1. Darüber hinaus gehende Untersuchungen sind: Mahlfeinheit (La-sergranulometer, Blainewert) und fallweise rasch lösliches Sulfat (Delta Rio), mineralogischer Pha-senbestand (Rietveld), Verarbeitbarkeitsmessungen (Liftomat (siehe Kapitel 4.5.3), Tests am Mörtel (siehe Kapitel 4.5.6)) sowie Standardbetonuntersuchungen mit geringerer Frequenz.

## **4.2 Statistische Verfahren zur Prozess- und Produktbewertung**

Die nachfolgend beschriebenen statistischen Verfahren sind die Basis der Produkt und Eigenschafts-charakterisierung dieser Arbeit.

### **4.2.1 Verfahren der Zerlegung von Merkmalsvarianzen**

Probenahmen zum Zweck der Produktionskontrolle werden mit festgelegter Frequenz durchgeführt. Die gewonnenen Werte beschreiben damit die Eigenschaften eines Produkts, das ein kontinuierlicher Fertigungsprozess zu einem bestimmten Zeitpunkt produziert, mit einer dem Messverfahren inne-wohnenden Unschärfe.

Diese Daten stellen aus statistischer Sicht Zeitreihen und Stichprobenrealisationen eines stochasti-schen Prozesses dar, wo jedem Zeitindex  $t$  eine Zufallsvariable  $Y_t$  - die gemessenen Eigenschaft zum Zeitpunkt  $t$  - zugeordnet wird<sup>52</sup>. Ein Ansatz für die Beschreibung einer Zeitreihe  $Y_T, t = 1, 2, \dots$  ist:

$$Y_t = T_t + S_t + R_t \quad (9)$$

Wobei  $T_t$  eine Trendkomponente,  $S_t$  zyklische bzw. Saisonkomponente und  $R_t$  eine Zufallskomponen-te sind.

Strebt man keine Modellierung der Zeitreihe an, kann die Trend- und Saisonkomponente  $T_t$  und  $S_t$  zusammengefasst werden zu:

$$C_t = T_t + S_t \quad (10)$$

$C_t$  beschreibt damit alle Einflüsse die von aussen auf den Prozess einwirken. Damit wird der Ansatz zur Beschreibung der Zeitreihe zu:

$$Y_t = C_t + R_t \quad (11)$$

Zum oben genannten Zweck der Charakterisierung und zur Quantifizierung der Fluktuation von Eigenschaften ist es ausreichend, die Standardabweichungen  $s_C$  und  $s_R$  der Komponenten zu kennen, die in folgendem Zusammenhang stehen:

$$s_{tot}^2 = s_C^2 + s_R^2 \quad (12)$$

Wobei  $s_{tot}$  die Gesamtstandardabweichung der Zeitreihe  $Y_t$  ist,  $s_C$  die Standardabweichung der Reihe  $C_t$  und  $s_R$  die Standardabweichung der Reihe  $R_t$ .  
 $s_R$  lässt sich durch Anwendung eines Filters auf die Zeitreihe nach Wheeler<sup>53</sup> und Sachs<sup>54</sup> schätzen.

$$s_R = \frac{1}{1,128 \cdot n} \cdot \sum_{i=1}^{n-1} |x_{i+1} - x_i| \quad x_i: \text{Messwerte, } n: \text{Anzahl der Messwerte} \quad (13)$$

Dabei werden alle  $|x_{i+1} - x_i| > 3,686 \cdot s_R$  iterativ eliminiert, da diese signifikante, nicht zufällige Sprünge im Werteverlauf darstellen und daher  $C_T$  zuzuordnen sind.

$s_C$  lässt sich nicht direkt bestimmen, sondern errechnet sich aus  $s_{tot}$  und  $s_R$ :

$$s_C = \sqrt{s_{tot}^2 - s_R^2} \quad (14)$$

#### 4.2.2 Prozesstechnische Interpretation der Varianzen $s_C$ und $s_R$

$s_C$  und  $s_R$  stellen Kennzahlen dar, die die Fluktuation von Eigenschaften eines Produkts charakterisieren.

$s_C$  quantifiziert jenen nicht stochastischen Anteil der Gesamtstandardabweichung, der durch längerfristige Lageänderungen - Trends - und signifikant plötzliche Änderungen – „shifts“ - verursacht wird, deren Gründe gewollt sein können, oder in ungewollten Störungen liegen können. Eine Verringerung von  $s_C$  muss daher bei verfahrensexternen Ursachen der Schwankungen angreifen, wie zum Beispiel Wechsel von Rohstoffen und Brennstoffen, Verwendung unterschiedlicher Ofen- bzw. Mühlsystemen, Änderungen von grundsätzlichen Prozessparametern, wie z.B. Brennereinstellungen, Zielwertvorgaben für Rohmehl, Klinker, Zement, etc.

$s_R$  quantifiziert kurzfristige, zufällige Schwankungen. Da  $s_R$  auch Messunsicherheiten beinhaltet, kann  $s_R$  als Kennzahl aufgefasst werden, die die Güte bzw. Leistungsfähigkeit der Prozesskontrolle hinsichtlich der gemessenen Eigenschaft beschreibt.  $s_R$  beschreibt die Stabilitätsgrenzen, in denen sich der Fertigungsprozess hinsichtlich der gemessenen Eigenschaft bewegt.<sup>53</sup>

Eine Verringerung von  $s_R$  muss daher darauf abzielen, kurzfristige, meist im Herstellungsprozess selbst begründete Schwankungen zu minimieren. Beispiele dafür sind Dosierprobleme, ungleichmäßige Zusammensetzung und Homogenisierung von Rohstoffen, Instabilitäten des Brenn- und Mahlprozesses, Entmischungen bei Lagerung von Rohmaterialien, Änderung der Eigenschaften aufgrund von Hydratation bei der Lagerung, diskontinuierlicher Betrieb von Anlagen und damit gehäufte Produktion von Produkten in der Anfahrphase der Anlage.

Die Zuordnung von Fluktuationsursachen zu  $s_R$  bzw.  $s_C$  hängt von der Frequenz der Probenahme ab. So kann eine niedere Messfrequenz zyklische Schwankungen oder shifts schlechter auflösen und ordnet sie daher vermehrt  $s_R$  zu. Daher ist es neben der Wahl der optimalen Frequenz auch wichtig, nur Datenpopulationen zu vergleichen, die mit gleicher Frequenz gemessen wurden.

#### 4.2.3 Shift away Analyse

Das Verfahren der Zerlegung der Merkmalsvarianzen quantifiziert Komponenten von Eigenschaftsfluktuationen, gibt aber keine Aussagen über Zeitpunkte von Änderungen des Herstellprozesses. Für eine Ursachenanalyse ist es jedoch notwendig, den Zeitpunkt und die Höhe von signifikanten Eigenschaftsänderungen, den „shifts“ zu bestimmen. Es ist dabei notwendig zwischen „Signal“ (Eigenschaftsänderung) und „Rauschen“ (normale Fluktuation,  $s_R$ ) des Prozesses zu unterscheiden. Eine

Möglichkeit der Unterscheidung und zeitlichen Eingrenzung von shifts ist die „shift away“ Analyse, die auf Qualitätsregelkarten Technik basiert. Qualitätsregelkarten visualisieren das Prozessverhalten bezüglich seiner Lage und Streuung und signalisieren den Zeitpunkt, wann sich ein Prozess geändert hat und somit steuernd einzugreifen ist.<sup>55</sup>

Die shift away Analyse nach Haller<sup>56</sup> wendet diese Technik auf Zeitreihen retrospektiv an. Zum Detektieren von shifts werden im Rahmen dieser Arbeit die „Western Electric Rules“ nach Wheeler<sup>53</sup> und NIST<sup>57</sup> verwendet, die für die Analyse von kontinuierlich veränderlichen Merkmalen mit Stichprobengröße  $n=1$  (zum Zeitpunkt  $t$  wird 1 Probe gezogen) geeignet ist.

Nach den „Western Electric Rules“ liegt eine signifikante Prozessänderung, signalisiert durch Messwertänderungen, vor wenn:

Regel 1: Ein Messwert  $> \pm 3s_R$  vom Prozessmittelwert liegt.

Um offensichtliche Messfehler von vornherein auszufiltern wird Regel 1 nur dann angewandt, wenn sich der Wert durch einen zweiten mit der Lage  $> \pm 3s_R$  vom Prozessmittelwert bestätigt.

Regel 2: 2 von 3 folgenden Messwerten  $> \pm 2s_R$  bis  $3s_R$  vom Prozessmittelwert liegen.

Regel 3: 4 von 5 folgenden Messwerten  $> \pm 1s_R$  bis  $2s_R$  vom Prozessmittelwert liegen.

Regel 4: 8 oder mehr folgende Messwerte über oder unter dem Prozessmittelwert liegen.

Die Berechnung von  $s_R$  erfolgt in gleicher Weise wie bei der oben beschriebenen Varianzenzerlegung. Wird eine Änderung der Prozesslage detektiert, wird ein neuer Prozessmittelwert berechnet, auf Basis jener Wertegruppe, die die Prozessänderung signalisiert haben.

Der neue Mittelwert der Eigenschaft, die neue Prozesslage, wird als Mittelwert jener Wertefolge berechnet, die die Änderung des Prozesses detektieren. Der erste Wert der Wertefolge legt den Zeitpunkt fest, wann eine Prozessänderung eintritt.

Abbildung 1 zeigt ein Beispiel der shift away Analyse anhand des zeitlichen Verlaufs der 2d Festigkeit nach EN 196-1 eines CEM I 42,5 R über ein Jahr.

Die Standardabweichungen sind:  $s_{tot} = 1,42$  MPa,  $s_R = 0,61$  MPa,  $s_C = 1,18$  MPa

Der zeitliche Verlauf der Messwerte mit Prozessmittelwert und den oben beschriebenen Schwellwerten wird grafisch dargestellt. Jene Werte, die signifikante Eigenschaftsänderungen detektieren, werden durch Zahlen 1 bis 4, entsprechend den angewandten Regeln, gekennzeichnet. Der Mittelwert dieser Werte stellt den neuen, geänderten Prozessmittelwert dar. Zur besseren Übersicht werden Eingriffsgrenzen, der Mittelwert  $\pm x s_R$ , eingezeichnet. Dadurch werden Prozesswertänderungen leicht erkennbar.

Das Beispiel in Abbildung 1 zeigt, dass im Verlauf eines Jahres etwa 9 Prozessänderungen detektiert werden konnten. Einige dieser shifts sind jedoch Teil eines Trends, wie deutlich an der Folge von Prozesswertänderungen in den Monaten Februar und März ersichtlich ist. Als ein weiterer lokaler Trend kann die Folge von Prozesswertänderungen in den Monaten August und September interpretiert werden.

Das Beispiel zeigt, dass die „Empfindlichkeit“ mit der Prozesswertänderungen detektiert werden etwa bei  $1 s_R$  liegt. Dass Trends nicht spezifisch ausgewiesen werden, sondern als Folge von Lageänderungen dargestellt werden, stellt eine Schwäche der Methode dar, die weitere Entwicklungsarbeit der shift away Analyse erfordert.

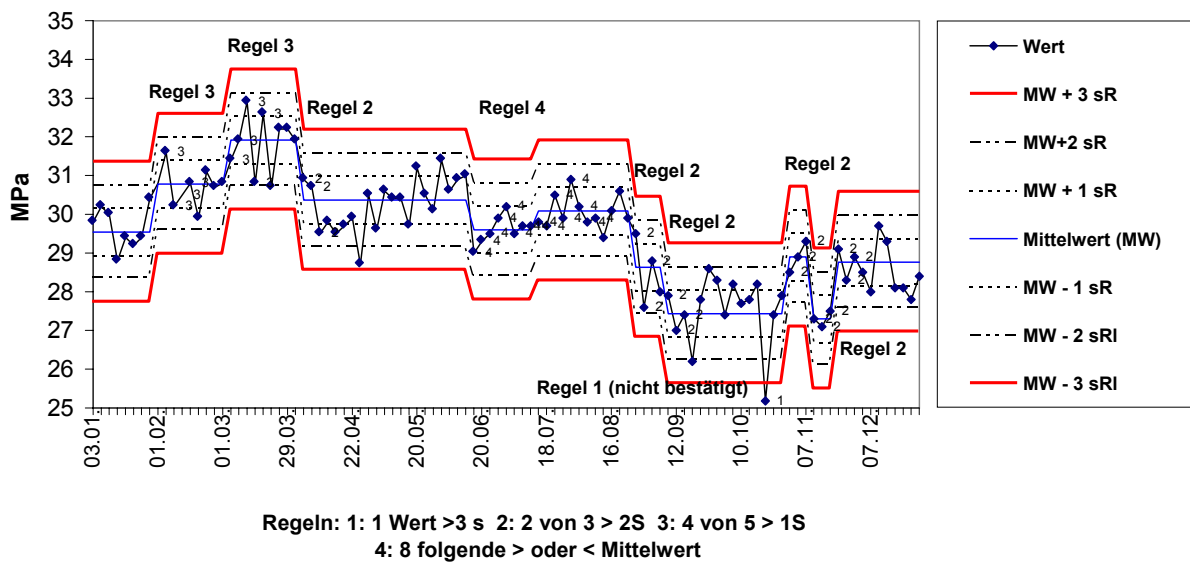


Abbildung 1: Beispiel für eine shift away Analyse: Werteverlaufs der Frühfestigkeit über ein Jahr

### 4.3 Messunsicherheiten

Die Messunsicherheit wird definiert als „Parameter, assoziiert mit dem Ergebnis einer Messung, der die Streuung der Werte charakterisiert, die treffenderweise der Messgröße zugeordnet werden können“<sup>58</sup>. Die Messunsicherheit stellt ein Intervall dar, das durch die Standardabweichung  $u$ , der Standardmessunsicherheit der Messgröße definiert wird.<sup>59</sup> Die Standardmessunsicherheit beschreibt zufällige Abweichungen vom wahren Messwert. Sie ist somit  $s_R$  zuzuordnen und steht in folgendem Zusammenhang:

$$s_R^2 = s_p^2 + u^2 \quad (15)$$

$s_p$  : Standardabweichung des Prozessmerkmals ohne Messfehler

$u$ : Standardmessunsicherheit

Zu unterscheiden von der Prozessfluktuationenkennzahl  $S_R$  ist die Wiederholbarkeit  $s_r$ . Sie zeigt „die Präzision an, die innerhalb eines Labors über einer kurzen Zeit von einem einzelnen Bediener mit derselben Geräteausstattung erreicht wird“.<sup>60</sup> Die Wiederholbarkeit wird oft durch Doppelbestimmungen im Rahmen von Ringversuchen bestimmt und gibt die „bestmögliche“ Präzision eines Verfahrens und Labors an.  $s_r$  überschätzt allgemein die Präzision eines Messverfahrens und die Eignung unter industriellen Bedingungen. Für industrielle Prozesse sind Langzeiteinflüsse auf die Messung zu berücksichtigen, wie z.B. wechselnde Laboranten, unterschiedliche Geräte, wechselnde Umgebungsbedingungen, Gerätedriften etc. Somit ist die Standardmessunsicherheit  $u$  die geeignete Größe zur Charakterisierung von Messmethoden im Rahmen der Produktionskontrolle.

#### 4.3.1 Bestimmung der Messunsicherheit

Zur Bestimmung der Messunsicherheit können 2 Verfahren zum Einsatz kommen:

a) Quantifizierung von Unsicherheitskomponenten und Berechnung der Gesamtunsicherheit<sup>59</sup>

Die Bestimmung der Messunsicherheit basiert auf einer Modellierung des Messprozesses. Zunächst sind alle an der Messung beteiligten Größen zu identifizieren. Hier ist auf Vollständigkeit zu achten, da ansonsten die Gefahr besteht, die Messunsicherheit zu unterschätzen. Für alle Einflussfaktoren sind Unsicherheiten anzugeben, was experimentell oder durch wissenschaftliche Beurteilungen erfolgen kann. Die Einflussfaktoren gehen als Eingangsgrößen in ein mathematisches Modell ein, über das

sich die Unsicherheit der Eingangsgrößen auf die Messgröße fortpflanzen. Die Modellierung der Messung ist spezifisch an die Messaufgabe anzupassen und bestimmt wesentlich das Ergebnis der berechneten Messgröße

Vorgangsweise:

1. Erstellen des Modells und identifizieren der Quellen der Unsicherheit

$$y = f(x_i) \quad x_i : \text{Unabhängige Veränderliche, } y: \text{ Messergebnis} \quad (16)$$

2. Messen oder Schätzen der Unsicherheitskomponenten der  $x_i$ . Angabe als Standardmessunsicherheiten  $u$ ,

3. Berechnung der Gesamtmessunsicherheit auf Basis des Fehlerfortpflanzungsgesetzes nach <sup>59</sup>:

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1,n} \left( \frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot u(x_i) \right)^2 + \sum_{i,k=1,n} \left( \frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial y}{\partial x_k} \cdot s(x_i, x_k) \right)} \quad s(x_i, x_k): \text{Kovarianz} \quad (17)$$

Die Formel besteht aus 2 Termen.  $\frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot u(x_i)$ . Sie beschreibt den Einfluss der Unsicherheitskomponenten,

wobei  $\frac{\partial y}{\partial x_i}$  einen Empfindlichkeitskoeffizient darstellt. Empfindlichkeitskoeffizienten müssen durch Experimente bestimmt werden, wenn keine verlässliche mathematische Beschreibung existiert.

Der Term  $\sum_{i,k=1,n} \left( \frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial y}{\partial x_k} \cdot s(x_i, x_k) \right)$  wird eingeführt, wenn die Unsicherheitskomponenten von einander nicht unabhängig sind.

Für den Fall, dass  $u(x_i)$  klein gegenüber  $x_i$  sind können nach<sup>59</sup> die partiellen Differentiale durch partielle Differenzen angenähert werden. Damit ist eine automatische Berechnung in Tabellenkalkulationsprogrammen nach folgender Formel möglich.

$$\frac{\partial y}{\partial x_i} = \frac{y(x_i + u(x_i)) - y(x_i)}{u(x_i)} \quad (18)$$

Für die Bestimmung der Messunsicherheit im industriellen Einsatz hat das Verfahren den Nachteil, dass nicht nur alle relevanten Eingangsgrößen erfasst werden müssen, sondern auch deren Auswirkungen auf die Messgröße mathematisch auszudrücken sind. Der hierfür notwendige Aufwand ist in der industriellen Praxis nicht immer vertretbar. Da etliche Einflussgrößen (z.B. Hantieren der Laboranten) quantitativ nicht ausgedrückt werden können, erhält man für physikalisch / mechanische Analysen zu niedere Messunsicherheiten. Das Verfahren ist gut geeignet die Messunsicherheit von Module zu bestimmen, wenn die Messunsicherheiten der Eingangsgrößen bekannt sind, z.B. der Berechnung des Mineralphasenbestands aus dem Oxidbestand nach Bogue.

Für die Bestimmung der Messunsicherheit der im Rahmen der Arbeit untersuchten physikalisch / mechanisch, sowie chemisch / mineralogischen Parameter wurde folgendes Verfahren gewählt:

b) Auswertung von Wiederholungsmessungen, die über einen längeren Zeitraum durchgeführt werden, nach Wheeler<sup>61</sup>.

Für die Ermittlung der Messunsicherheit im Produktionslabor bietet sich die Auswertung von Wiederholungsmessungen an, wobei hier zwei unterschiedliche Ansätze möglich sind:

i) Wiederholungsmessung einer nicht veränderlichen Probe ( $n > 15$ ). Die Standardabweichung der Wertepopulation entspricht der Standardmessunsicherheit.

ii) Auswertung von Doppelbestimmungen im Rahmen der Produktionskontrolle ( $n > 15$ ). Die Messung von Proben der Produktion wird zeitverzögert, in angemessenem Abstand, wiederholt. Aus der durchschnittlichen Spannweite zwischen Erst- und Wiederholungsmessung wird die Standardabweichung bzw. Messunsicherheit geschätzt:

$$u = \frac{1}{1,128 \cdot n} \cdot \sum_{i=1}^n |m_{i,1} - m_{i,2}| \quad (19)$$

u: Standardmessunsicherheit

n: Anzahl Proben

$m_{i,j}$ : Messung / Wiederholungsmessung

Bei beiden Varianten ist es wichtig, dass der Zeitpunkt der Wiederholungsmessungen so gewählt wird, dass alle relevanten Unsicherheitskomponenten, wie schwankende Umgebungsbedingungen, wechselnde Laboranten, Verwendung verschiedener Geräte und Materialien mit erfasst werden. Dadurch wird gewährleistet, dass die Messunsicherheit realistische Verhältnisse widerspiegelt.

Welche Variante vorteilhafter ist, hängt vom Messverfahren ab und davon, ob historische Daten – z.B. aus Monitoring der Messung zur Verfügung stehen. Beispielsweise ist bei Messungen, deren Ergebnisse durch manuelle Bedienung beeinflusst werden können, die Methode der zeitverzögernden Doppelmessung günstiger. Dadurch tritt kein „Gewöhnungseffekt“ ein, der dazu führt, dass bereits bekannte Ergebnisse „reproduziert“ werden, wie manchmal an Messungen des Wasseranspruchs von Zement nach EN 196-3 beobachtet werden kann.

### 4.3.2 Einfluss der Messunsicherheit auf die Prozesskontrolle

Zur Kontrolle von Produktionsprozessen ist es notwendig, dass die Messunsicherheit signifikant kleiner als die akzeptable Eigenschaftsschwankung des Produkts ist. Zwischen Signal und Rauschen muss eindeutig unterschieden werden können, um Änderungen der Prozesslage erkennen zu können. Die Beziehung zwischen Signal und Rauschen und damit die Güte der Messung in Bezug auf den zu steuernden Prozess, wird durch den Intraclass Correlation Coefficient  $\rho_I$  beschrieben:

$$\rho_I = \frac{s_p^2}{s_{tot}^2} \quad \rho_I : \text{Intraclass Correlation Coefficient} \quad (20)$$

Der Wertebereich von  $\rho_I$  liegt zwischen 0 und 1 und erweist sich als nicht praktikabel. Daher wird zur Beurteilung der Discrimination Ratio  $D_R$  verwendet.<sup>53, 61</sup>

$$D_R = \sqrt{\frac{2s_{tot}^2}{u^2}} - 1 \quad D_R: \text{Discrimination Ratio} \quad (21)$$

Ein  $D_R$  von 4,0 ist ausreichend zur Kontrolle von Prozessen. Fällt der  $D_R$  unter 2,0, was einem Verhältnis von  $s_{tot}/u$  von 1,6 gleichkommt, ist eine Beurteilung bzw. Steuerung des Prozesses aufgrund von Einzelwerten nicht mehr sinnvoll<sup>53, 61</sup>. In diesem Fall muss die Messunsicherheit verringert werden, und zwar entweder durch Verbesserung der Messung an sich oder durch Mittelwertbildung von Messdaten bzw. durch Anwendung der Methoden der statistischen Prozesskontrolle. Bei den letzten beiden Maßnahmen wird jedoch eine höhere Auflösung durch einen Zeitverlust bis zum Erkennen von Prozessänderungen erkauft.



## 4.4 Chemische und mineralogische Analysen

### 4.4.1 Chemische Analyse

Die Röntgenfluoreszenz Analyse (RFA) ist die bevorzugte Methode für die chemische Analytik im Rahmen der Prozess- und Produktkontrolle, da Analysen rasch, zeitnah und automatisiert durchgeführt werden können. Mit RFA können alle für die Zementproduktion relevante chemische Elemente bestimmt werden. Die Prinzipien für die Kalibrierung, Betrieb und Qualitätskontrolle bzw. die Akzeptanzkriterien werden derzeit europäisch genormt. Der Stand der Normung ist in der prEN 196-2.2<sup>62</sup> zusammengefasst.

Die RFA ist ein spektralanalytisches Verfahren bei der zur Quantifizierung der Elemente Kalibration notwendig ist<sup>63</sup>. Die Kalibration ist komplex. Ein linearer Zusammenhang zwischen Elementkonzentration und Fluoreszenzstrahlenintensität ist in den meisten Fällen nicht gegeben, da es zu gegenseitiger Anregung – Interelementeffekte – kommt. Dabei regt die Fluoreszenzstrahlung der schwereren Elemente die leichteren Elemente an. Die Folge ist eine Verminderung der Intensität der Fluoreszenzstrahlung der schwereren Elemente und Erhöhung der leichteren. Für Materialgruppen mit ähnlicher chemischer Zusammensetzung werden daher spezifische Kalibrationen erstellt, wie zum Beispiel für die Gruppen Rohmehl – Ofenmehl – Klinker – Zement, kalkreiche Rohmaterialien sowie kieselsäurereiche Rohmaterialien. Proben werden in Form von Schmelztabletten oder Presstabletten gemessen. Bei Schmelztabletten wird eine Glastablette durch gemeinsames Schmelzen und Erstarren von Lithiumborat und mehlfeiner Probe im Verhältnis 5:1 bis 10:1 erzeugt. Dadurch wird die Probe verdünnt, es werden Interelementeffekte reduziert. Eine statistische Verteilung der Ionen im Glas verhindert Matrixeffekte. Presstabletten werden aus mehlfeiner Probe durch Verpressen, gegebenenfalls mittels Zusatz einer Presshilfe hergestellt. Sie werden für die Produktionskontrolle bevorzugt. Der Grund liegt in den niedrigeren Kosten pro Messung und in der leichteren Automatisierbarkeit der Herstellung von Presstabletten. Nachteilig ist, dass die Analysengenauigkeit empfindlich auf Änderungen der mineralogischen Zusammensetzung reagiert (Matrixeffekt). Daher umfassen Kalibrationen für Presstabletten weniger weite Materialbereiche als Schmelztabletten.

Einfluss auf die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit anderen Laboratorien hat in erster Linie die Kalibration und die Auswahl der Referenzmaterialien. Die wesentlichen Einflussgrößen auf die Messunsicherheit u sind:

- Gerätedrift, Stabilität von Röntgenröhre und Detektoren
- Probenherstellung
- Bei Presstabletten: Änderung der mineralogischen Zusammensetzung (Matrix)

Die Messunsicherheit von Elementen in für Klinker und Portlandzement typischen Elementkonzentrationen für RFA sowie für die nasschemische Analyse nach EN 196-2 sind in Tabelle 4 angeführt.

Die in den Spalten „RFA Schmelztablette“ und RFA „Presstablette“ angeführten Messunsicherheiten wurden aus den Messungen zwecks Kontrollen der RFA Probenvorbereitung gewonnen (Schmelzaufschluss bzw. Mahlung und Pressen von Tabletten). Dabei wird wöchentlich aus einer Referenzprobe eine neue Schmelztablette bzw. Presstablette hergestellt und als unbekannte Probe gemessen. Werte der prEN 196-2.2 und EN 196-2 geben Wiederholbarkeiten an, die, wie beschrieben niedriger sind, als die angegebenen Standardmessunsicherheiten. Presstabletten weisen tendenziell eine niedrigere Standardmessunsicherheit als die von Schmelztabletten aus. Ursache dafür sind wahrscheinlich höhere Elementkonzentrationen in der Probe und Fluoreszenzstrahlungsausbeute. Allerdings ist bei der Bestimmung der Standardmessunsicherheit durch Messen von Monitorproben der Einfluss eines wechselnden Matrixeffekts bei sich ändernder Rohmaterialzusammensetzung, nicht berücksichtigt. Dieser kann zu längerfristigen Schwankungen des Messergebnisses insbesondere bei der Rohmaterialanalyse, führen. Zur Korrektur dieses Effekts ist in regelmäßigen Abständen ein Abgleich mit Schmelztablettenergebnissen notwendig, der aber bei der Bestimmung der Standardmessunsicherheit nicht berücksichtigt wurde.

Die nasschemische Analyse nach EN 196-2 weist zwar gute Wiederholbarkeiten auf, ist aber erfahrungsgemäß in der RFA Analyse hinsichtlich Standardmessunsicherheit deutlich unterlegen.

Messunsicherheiten (u und s <sub>r</sub> ) [% abs.] der chemische Analyse von Klinker und Portlandzement					
Element	RFA prEN 196-2.2 <sup>1</sup>	RFA Ringversuche <sup>2</sup>	RFA Schmelztablette <sup>3</sup>	RFA Presstablette <sup>3</sup>	Nasschem. Ana- lyse EN196-2 <sup>1</sup>
Glv.	-	0,06	-	-	0,04
SiO <sub>2</sub>	0,13	0,10	0,17	0,17	0,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,05	0,06	0,05	0,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,03	0,03	0,04	0,08
CaO	-	0,16	0,30	0,24	0,18
MgO	-	0,04	0,04	0,03	0,15
SO <sub>3</sub>	0,04	0,04	0,10 <sup>4</sup>	0,03	0,07
Na <sub>2</sub> O	0,02	0,02	0,03	0,01	0,01
K <sub>2</sub> O	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	0,01	-	-
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	-	-	-	0,03
Cl	-	0,01	-	0,005	0,005
CO <sub>2</sub>	-	-	-	-	0,07

<sup>1</sup> Angabe Norm, Wiederholbarkeit s<sub>r</sub>  
<sup>2</sup> Lafarge Ringversuche „Zement“ 1997 bis 2004, ca. 100-150 Werkslabors, s<sub>r</sub>  
<sup>3</sup> Auswertung der Stabilitätskontrollen d. RFA Probenpräparation – Median 18 Werke, siehe Anhang, 2006, s<sub>R</sub>  
<sup>4</sup> Informationswert, SO<sub>3</sub> wird mit Schmelztablette üblicherweise nicht bestimmt

Tabelle 4: Standardmessunsicherheiten (Wiederholbarkeit) für die chemische Analyse von Klinker und Zement

#### 4.4.2 Freikalk

Für die Bestimmung des Freikalkgehalts des Klinkers haben sich in automatisierten Werken die röntgendiffraktometrische Bestimmung durch Auswertung der CaO Peakhöhe bei der Reflexion bei 37,4°2θ CuKα und die automatische konduktivimetrische Freikalkanalyse etabliert. In Werken, in denen die Rietveldmethode eingeführt wurde, ist diese die Methode der Produktionskontrolle. In weniger automatisierten Werken erfolgt die Freikalkbestimmung nasschemisch nach Frank<sup>64</sup>, Schläpfer und Bukowski<sup>65, 66</sup> oder EN 451-1<sup>67</sup>. Alle nasschemischen Verfahren beruhen auf einer selektiven Lösung von Freikalk in Glykol. Die Bestimmung erfolgt durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit, komplexometrische Titration oder acidimetrische Titration der Lösung. Bei den chemischen Verfahren werden auch Nebenstoffe teilweise gelöst und analysiert, z.B. Calciumhydroxid oder Alkalien. Die Bestimmung und Messungsgenauigkeit hängt daher von den Konzentrationen und Schwankungen dieser Stoffe im Klinker ab.

Die EN 451-1 gibt als Wiederholbarkeit s<sub>r</sub> = 0,02 % an. Die Auswertung von Lafarge Ringversuchen der Jahre 1997 bis 2004 ergibt eine Wiederholbarkeit s<sub>r</sub> von 0,05. Messungen unter industriellen Bedingungen in Werkslabors ergeben ein uneinheitliches Bild aus dem sich eine Standardmessunsicherheit von etwa u = 0,1 % abschätzen lässt. Eine Bestimmung der Messunsicherheit analog zur Bestimmung der RFA Messungsgenauigkeit ist schwer durchzuführen, da der Freikalk im Klinker nicht lagerstabil ist.

#### 4.4.3 Phasenberechnung nach Bogue, Berechnung der Klinkermodule und Alkalisulfatisierung

##### Phasenberechnung nach Bogue

Als ein rasches Verfahren zur Abschätzung des potentiellen (möglichen) Phasenbestands des Klinkers hat sich das Rechenverfahren nach Bogue etabliert. Das Verfahren wurde von Bogue 1929 vorgestellt und geht von Reinphasen C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF aus, die über nachfolgende Gleichungen aus der chemischen Analyse berechnet werden:

$$\begin{aligned}
C_4AF &= 3,043 F \\
C_3A &= -1,692 F + 2,650 A \\
C_2S &= 1,078 F + 5,068 A + 8,602 S + -3,071 C \\
C_3S &= -1,430 F - 6,718 A - 7,600 S + 4,071 (C - CaO_f)
\end{aligned}
\tag{22}$$

Das Verfahren ist das Standardverfahren für die Abschätzung der Hauptphasen des Klinkers. Der Vorteil des Verfahrens liegt in der raschen und einfachen Ermittlung der Phasen. Die untenstehenden Nachteile beeinträchtigen die Aussagekraft der Berechnung und führen dazu, dass das Verfahren in der Produktionskontrolle zunehmend durch röntgendiffraktometrische Verfahren ersetzt wird.

- Bogue geht von einem chemischen Gleichgewicht bei Sintertemperatur aus, das während der Klinkerkühlung beibehalten wird. Unterschiedliche Kühlbedingungen und daraus folgender nicht-stöchiometrischer Phasengehalt werden nicht berücksichtigt.
- Bogue nimmt Reinphasen bzw. konstante chemische Zusammensetzung der Einzelphasen an. Der wechselnde Einbau von Fremdionen in die Phasen wird nicht berücksichtigt. Es existieren zwar modifizierte Verfahren, die den Einbau von anderen Elementen berücksichtigen. Diese können aber den schwankenden Einbau aufgrund unterschiedlicher Ofenbedingungen nicht berücksichtigen. H. W. F. Taylor<sup>68</sup> hat eine Modifikation der Bogueschen Berechnung vorgeschlagen. Diese geht von einer mikroanalytisch bestimmten Phasenzusammensetzung aus und berücksichtigt SO<sub>3</sub>, MgO, Alkalien und unter- oder über-stöchiometrischen Gehalt von CaO und SiO<sub>2</sub> in den Phasen. Die Modifikation der Berechnung kann jedoch auch wechselnde Ofenverhältnisse nicht berücksichtigen.
- Fehlerfortpflanzung der Messfehler der RFA und Freikalkanalyse. Bogue rechnet die Phasenzusammensetzung aus der chemischen Analyse. Da diese Werte mit Messunsicherheiten behaftet sind, ergeben sich aufgrund der Fehlerfortpflanzung im Gleichungssystem relativ hohe Bestimmungsunsicherheiten, insbesondere, wenn die RFA Analyse über die Zeit nicht stabil ist und sich Drifts einstellen. Diese kann einen erheblichen Teil der Produktionsschwankung ausmachen. Eine Abschätzung der Bestimmungsunsicherheit auf Basis der Messunsicherheiten aus Tabelle 4 ist in Tabelle 5 angeführt.

Die Berechnung des Phasengehaltes nach Bogue unterschätzt nach M. Paul et. al.<sup>69</sup>, Neubauer<sup>70</sup> und T. Füllmann et. al.<sup>71</sup> und nach eigener Messungen den mikroskopisch und mittels Rietveld bestimmten C<sub>3</sub>S Gehalt und überschätzt den C<sub>2</sub>S Gehalt. Der Grund ist im Wesentlichen die nicht stöchiometrische Zusammensetzung, sowie der Einbau von Fremdionen. C<sub>3</sub>A und C<sub>4</sub>AF wird annähernd in gleicher Größe errechnet, was aber im Einzelfall differieren kann.

### Klinkermodule

Zur Charakterisierung und Steuerung der Klinkerzusammensetzung werden Module verwendet, die die Sinterereigenschaften des Rohmehls bzw. den Sintergrad des Klinkers charakterisieren.

Der Kalkstandard KSt beschreibt das Kalkbindungsvermögen der Klinkerphasen für technische Brenn- und Kühlbedingungen. KSt 100 beschreibt damit die Sättigungsgrenze des Klinkers an CaO. Der Kalkstandard errechnet sich nach Kühl:

$$KSt = \frac{CaO \cdot 100}{CaO_{max}} \quad \text{mit } CaO_{max} = 2,80 \cdot SiO_2 + 1,10 \cdot Al_2O_3 + 0,70 \cdot Fe_2O_3
\tag{23}$$

Verschiedene Varianten des KSt berücksichtigen den Fremdioneneinbau, z.B. MgO in die Silikatphasen.

Der Silikatmodul SM beschreibt den Anteil an silikatischen und aluminatisch / ferritischen Phasen und ist somit ein Indikator für den Anteil an Schmelzphase bzw. der Brennbarkeit des Rohmehls.

Der Tonerdemodul TM beschreibt das Verhältnis von Aluminat und Ferrit im Klinker. Der Alkalisulfatisierungsgrad ASG beschreibt die Bindung der Alkalien an Sulfat (siehe Kapitel 3.3.6). Die Modu-

le bewähren sich im industriellen Umfeld zur Charakterisierung der Rohmehleigenschaften und Klinkereigenschaften und berechnen sich:

$$SM = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad TM = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad ASG [\%] = \frac{SO_3 \cdot 100}{1,29 \cdot Na_2O + 0,65 \cdot K_2O} \quad (24)$$

### Abschätzung der Bestimmungsunsicherheiten

Aufgrund der Fortpflanzung der Messunsicherheiten in den Berechnungen ergeben sich für den Phasenbestand nach Bogue, sowie für die Klinkermodule, Bestimmungsunsicherheiten, wie in Tabelle 5 angeführt. Diese wurden auf Basis der Messunsicherheiten der Oxidanalyse Tabelle 4 abgeschätzt. Die Abschätzung erfolgte nach Kapitel 4.3.1 unter Verwendung der partiellen Differentiale. Die Ergebnisse zeigen überraschend hohe Bestimmungsunsicherheiten der Silikatphasen und des Alkalisulfatisierungsgrads.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO fr.
Gehalt [%]	21,0	5,0	3,0	66,0	0,8	0,2	0,7	1,0
u [%] abs.	0,17	0,06	0,04	0,3	0,05	0,02	0,02	0,1

Phase / Modul	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	KSt	SM	TM	ASG
Gehalt [%]	67,1 %	6,6 %	8,1 %	9,1 %	99,4	2,64	1,67	94 %
u [%] abs.	1,87 %	1,76 %	0,17 %	0,12 %	0,87 %	0,03	0,03 %	7 %

Tabelle 5: Bestimmungsunsicherheiten von Phasenbestand nach Bogue und Klinkermodule

### 4.4.4 Röntgendiffraktometrie – Rietveldmethode

Seit Mitte der 1990er Jahren wird in der Zementindustrie für die Bestimmung des Phasenbestands die röntgendiffraktometrische Rietveld Methode eingesetzt. Das ursprünglich von H.M. Rietveld 1967 entwickelte Rechenverfahren wurde ursprünglich für die mineralogische Strukturverfeinerung eingesetzt. Seit 1983 wird das Verfahren auch zur quantitativen Phasenanalyse eingesetzt. Die Methode setzt qualitativ hochwertige Diffraktogramme voraus und ist rechenintensiv. Die dadurch lange Mess- und Rechenzeit verzögerte den Einsatz in der Zementindustrie. Durch die Entwicklung von neuen Detektoren und Fortschritte in der Rechenleistung von Personalcomputern konnte die Mess- + Rechenzeit von Mitte der 1990 Jahre von 30+20 min auf etwa 5+3 min gesenkt werden<sup>69, 70</sup>. Damit kann das Verfahren zeitnah zur Produktionskontrolle eingesetzt werden.

#### Prinzip:

Aus den Strukturdaten der Elementarzellen aller zu bestimmenden Phasen werden unter Berücksichtigung instrumenteller Parameter Diffraktogramme errechnet. Diese werden überlagert, das resultierende Diffraktogramm mit dem gemessenen Pulver-Diffraktogramm verglichen. Die Anteile der einzelnen Phasen, sowie phasenspezifische Parameter werden rechnerisch so lange variiert, bis eine minimale Abweichung vom gemessenen zum berechneten Diffraktogramm erreicht ist. Die Methode setzt voraus, dass alle in der Probe enthaltenen Phasen mit Strukturdaten bekannt sind. Unbekannte Phasen führen zur Verfälschung des Ergebnisses oder zum Absturz des Programms. Der Anteil amorpher Phasen, z.B. Hüttensand kann bei Verwendung eines internen Standards bestimmt werden. Die Güte der Berechnung hängt stark von den gewählten Strukturdaten ab. Diese und Geräteparameter werden in Steuerdateien eingegeben, auf deren Basis Diffraktogramme errechnet werden.

#### Bestimmbare Phasen und Messunsicherheit

Die in Klinker und Zementen derzeit quantifizierbaren Phasen sind mit Messunsicherheiten in Tabelle 6 angeführt. Zusätzlich zu den angeführten Parametern wird der Gehalt an Hüttensand mittels der Methode des internen Standards bestimmt<sup>72</sup>.

Die Präparation der Pulverpresstabletten ist für die Güte der Analyse kritisch. Die Korngrößenverteilung muss optimiert werden und konstant bleiben. Eine bevorzugte Orientierung der Phasen in der Presstablette soll vermieden werden oder zumindest immer gleich erfolgen. Daher ist Präzision der Probenaufbereitung, Mahlen in der Scheibenschwingmühle – Mahldauer, Temperatur, sowie des Pressvorgangs von großer Bedeutung. Aus dem Grund ist die automatische Probenaufbereitung, wie sie in automatischen Labors von Zementwerken erfolgt, günstig für die Präzision des Verfahrens. Jedoch können bei entsprechend sorgfältiger manueller Präparation und entsprechender Schulung des Laborpersonals auch gute Resultate erzielt werden.

Der Einfluss der Probenpräparation auf die Standardmessunsicherheiten konnten in einem Vergleichsversuch zwischen Werk B und Werk D quantifiziert werden. Dazu wurden 20 Klinkerproben aus der Prozesskontrolle in Werk B automatisch (Polysius APM Automat) präpariert und im Werk gemessen. Die gleichen Proben und auch die identen Presstabletten wurden auch in Werk D gemessen, wobei jedoch andere Software und Steuerdateien verwendet wurden. Die Ergebnisse, Messunsicherheiten und Mittelwerte, sind im Anhang 7.5, Tabelle 26 angeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass die manuelle Präparation insbesondere bei Alit und Belit zu signifikant höheren Messungenauigkeiten (0,7 % versus 0,4 %) führen. Der Unterschiede in den absoluten Gehalten von Alit und Belit zwischen den Laboratorien erklärt sich dadurch, dass in einem Labor die bevorzugte Orientierung nicht berücksichtigt wurde und dass unterschiedliche Strukturdaten verwendet wurden.

Werk A (Tabelle 6), stellte bei der Umstellung von manueller auf automatische Probenpräparation (Polysius APM Automat), wie in der Tabelle angegeben, einer Verminderung der Standardmessunsicherheit um etwa 40 % fest.

Standard-Messunsicherheit [%] abs.	ASTM C 1365-98 <sup>73</sup> Klinker 1998	Neubauer <sup>70</sup> Klinker 1998	Walenta / Füllmann / Gimenez <sup>74</sup> Zement (Mittelwert) 2001	Lafarge Technical Centers Ringversuch 2006 Klinker / Zement	Werk A Klinker / Zement 2006	Werk B Klinker 2006
Alit	0,74	0,51	1,1	0,37 / 0,75	0,60 / 0,61	0,42
Belit	0,64	0,42	0,8	0,33 / 0,70	0,51 / 0,49	0,32
Aluminat tot.	0,47	0,49	0,5	0,20 / 0,15	- / -	0,23
Aluminat kub.	-	-	-	0,33 / 0,30	0,31 / 0,40	0,36
Aluminat ortho.	-	--	-	0,33 / 0,30	0,21 / 0,33	0,24
Ferrit	0,49	0,32	0,7	0,23 / 0,35	0,31 / 0,29	0,28
Periklas	0,23	0,04	0,1	0,11 / 0,10	0,10 / 0,10	0,07
Arkanit	0,22	-	-	- / -	- / -	0,09
Gips	0,21	-	0,2	- / 0,25	- / 0,13	0,05
Bassanit	0,39	-	0,2	- / 0,20	- / 0,22	0,14
Anhydrit	0,27	-	0,2	- / 0,23	- / 0,10	0,07
Calcit	0,99	-	0,4	- / 0,30	- / 0,23	0,14
Freikalk	-	0,29	0,1	0,10 / 0,12	0,07 / -	0,09
Portlandit	-	-	0,2	0,15 / 0,12	0,08 / 0,10	-
Quarz	-	-	0,2	0,11 / 0,10	- / -	0,03

Tabelle 6: Standardmessunsicherheiten der Phasenanalyse von Klinker und Zement mit der Rietveld Methode

### Einsatz im Zementwerk

Zum Einsatz kommt die Rietveld Methode in 3 Gebieten: Für die Phasenanalyse von Zement, Klinker und von „sonstigen“ Stoffen, wie Stäuben und im Einzelfall Rohmaterialien.

Die Phasenanalyse von Zement ermöglicht rasch und zeitnah Aussagen über:

- Sulfatphasengehalt und Klinkerphasengehalt im Zement, was mit anderen Methoden im Rahmen eines Werkslabors sonst nicht möglich ist.
- Zementbestandteile Karbonate, Hüttsand. Der Gehalt an Flugasche und Puzzolane können derzeit nicht mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden. Grund ist der umfangreiche Gehalt verschiedener Phasen.

Die Phasenanalyse von Klinker ermöglicht Aussagen über:

- Genauerer Phasenbestand als mittels Bogue Kalkulation. Dies ist insofern von Bedeutung, als der tatsächliche Phasenbestand oft signifikant von dem von Bogue errechneten abweicht. Grund dafür sind die Resorption von Alit sowie ein wechselnder Fremdioneneinbau, insbesondere bei der Verwendung von Sekundärbrennstoffen<sup>72</sup>.
- Freikalkgehalt: Im Vergleich zum chemischen Verfahren ist die Bestimmung mittels Rietveld Methode schneller, im Vergleich zur röntgendiffraktometrischen Einzelpeakauswertung kommt die Rietveld Methode ohne Kalibration bzw. deren Wartung aus.
- Gehalt an kubischem und orthorhombischem  $C_3A$ . Der Gehalt kann anhand des Alkalisulfatisierungsgrads, insbesondere bei der Verwendung von Sekundärbrennstoffen nur grob abgeschätzt werden, da er nicht nur von den für das  $C_3A$  verfügbaren Alkalien abzuhängen scheint, sondern auch von anderen, nicht genügend bekannten Parametern. Zudem ist der Alkaligehalt mit einer relativ großen Messunsicherheit behaftet. Daher ergibt sich kein strenger Zusammenhang zwischen den chemisch ermittelten Parametern und den Anteil an orthorhombischem  $C_3A$ . Dies zeigt auch Abbildung 40, in der der im Werk A mittels Rietveld Methode gemessene Gehalt an orthorhombischem  $C_3A$  im Klinker dem Alkalisulfatisierungsgrad gegenübergestellt wurde. Der gefundene Zusammenhang steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Paul et.al.<sup>69</sup>.

#### 4.4.5 Leicht lösliche Sulfate im Zement – Delta Rio

Im Gegensatz zum Sulfatgehalt ist die Bestimmung der Sulfatphasen im Zement normativ nicht geregelt. Die Messung im Rahmen der Produktionskontrolle wird in einigen Werken durchgeführt. Bedingt durch zunehmende Anforderungen an die Verarbeitbarkeit von Zement, insbesondere dem Zusammenwirken von Zement mit Betonzusatzmitteln, nimmt die Anzahl der Werke, die Sulfatphasen in Zement messen, laufend zu. Folgende Methoden stehen zur Auswahl:

- Nasschemische, konduktivimetrische Verfahren (z.B. Delta Rio Methode, die unten beschrieben ist)
- Infrarotspektrometrie
- DSC
- Röntgendiffraktometrie (Rietveld)

Die Bestimmung mittels DSC und Infrarotspektrometrie im Rahmen der Produktionskontrolle wird zwar vereinzelt durchgeführt, ist jedoch aufgrund des hohen gerätetechnischen und personellen Aufwands nicht üblich. Für eine Abschätzung und für einen relativen Vergleich im Rahmen der Produktionskontrolle wird in den, in Anhang 7.1, Tabelle 21 angeführten Zementwerken, die „Delta Rio“ Methode eingesetzt, die aber zunehmend durch die Rietveld Methode (siehe Kapitel 4.4.4) verdrängt wird.

##### **Prinzip der Delta Rio Methode:**

Die Delta Rio Methode ist eine Lafarge interne Entwicklung und basiert auf der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit einer Suspension von Zement in einer gesättigten Gipslösung. In dieser Suspension steigt die Leitfähigkeit aufgrund der Lösung der leichtlöslichen Sulfate des Zements. Grund ist eine Übersättigung der Calciumsulfatlösung, abhängig vom Gehalt an leichtlöslichem Sulfat im Zement. Erreicht die Leitfähigkeit ein stabiles Niveau (Abbildung 3), führt man der Lösung feine Gipskristalle in Form einer Suspension zu. Diese Gipskristalle wirken als Kristallisationskeime. Aus der übersättigten Lösung fällt Gips aus, das chemische Gleichgewicht wird erreicht und die elektrische Leitfähigkeit der Suspension nimmt schlagartig ab.

Die Höhe des Abfalls – „das Delta“ - ist ein Maß für die Menge an leichtlöslichem Sulfat im Zement. Ein hoher Delta Rio Wert kennzeichnet einen hohen Gehalt an leicht löslichen Sulfaten – Bassanit und Alkalisulfaten. Ein niedriger Wert kennzeichnet das Überwiegen von Gips und Anhydrit. Grundsätzlich kann der Anteil an leicht löslichem Sulfat über den Delta Rio Wert kalibriert werden. Bei der praktischen Anwendung hat sich jedoch die Angabe der Abnahme der Leitfähigkeit [mS] durchgesetzt. Für eine halbquantitative Kontrolle der Prozesse, die auf rasch lösliche Sulfate im Zement Einfluss nehmen, insbesondere der Gipsdehydrierung, wird die Methode in etlichen Werken mit Erfolg eingesetzt.

Der Delta Rio Wert wird durch die Klinkerreaktivität beeinflusst, da reaktive Klinker (mit hohem Gehalt an reaktivem Aluminat) mehr Sulfat sofort absorbieren und damit der Übersättigung entgegenwirken. Damit ist der Delta Rio Werte von reaktiven Klinkern bei gleicher Sulfatphasenzusammensetzung geringer, als die von weniger reaktiven Klinkern. Daher ist es zweckmäßig, Messwerte bei Einführung in einem Werk mit einem Referenzverfahren abzugleichen. Delta Rio Werte sind immer im Zusammenhang mit der Klinkerzusammensetzung zu beurteilen. Deren Höhe ist nur bedingt zwischen Werken vergleichbar.

Die Prüfung erfolgt halbautomatisch. Die Zementeinwaage und Herstellung der Suspension ist manuell durchzuführen. Die Zugabe von Kristallisationskeimen und die Messung der Leitfähigkeit erfolgt automatisch (Abbildung 2 und Abbildung 3).

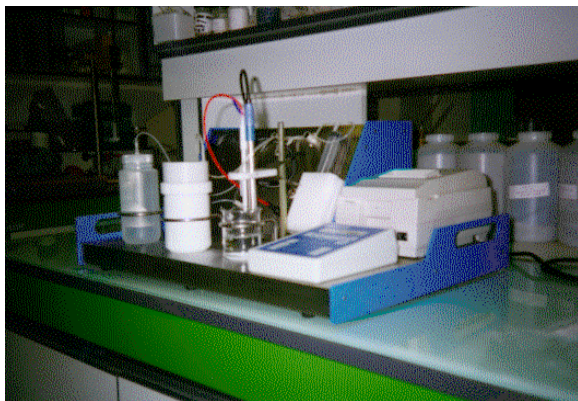


Abbildung 2: Delta Rio Gerät

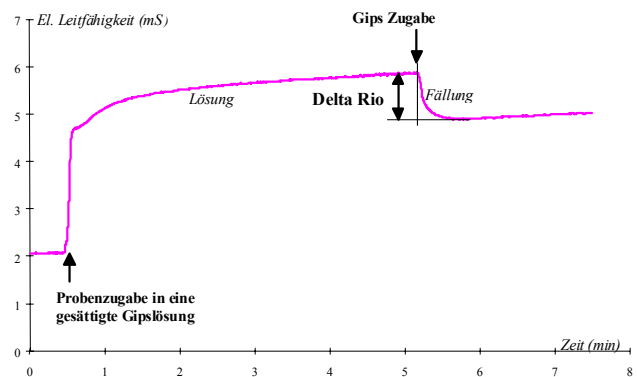


Abbildung 3: Delta Rio, Verlauf der Leitfähigkeit

### Wertebereich und Messunsicherheit

Abbildung 4 zeigt die gute Korrelation von Delta Rio Werten mit dem Halbhydrat und Dihydrat Gehalt, gemessen mit Rietveld und DSC von Versandstichproben eines CEM II/A-S 42,5 R.

Typische Delta Rio Werte liegen bei 0,6 mS, übliche Schwankungsbreiten bei etwa 0,1 mS. Die Präzision des Verfahrens ist gut. Die Standardmessunsicherheit, ermittelt bei der Erstvalidierung bei Einführung in Werken, liegt bei 0,03 mS.

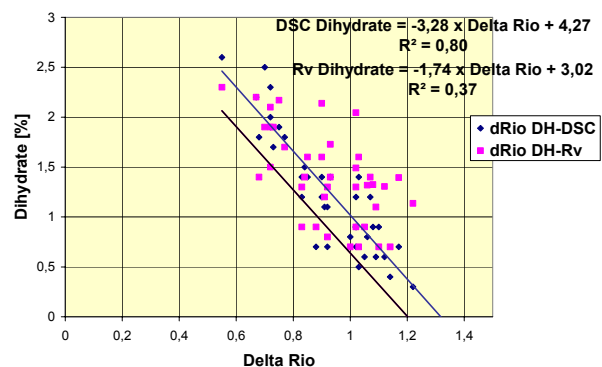
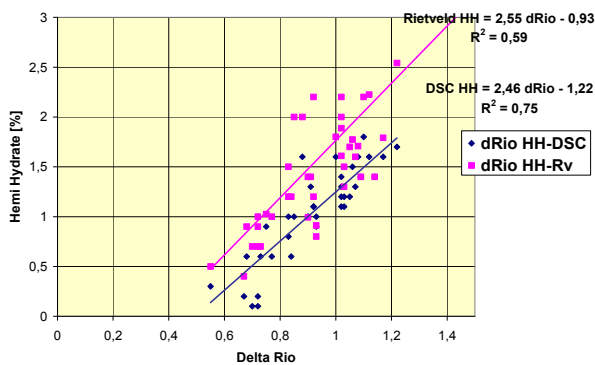


Abbildung 4: Korrelation von Delta Rio Werten mit DSC und Rietveld Analysen

## 4.5 Physikalische und mechanische Prüfungen

### 4.5.1 Mahlfeinheit

Zur Bestimmung der Mahlfeinheit von Zement kommen im Zementwerk 2 Methoden zum Einsatz:  
Mahlfeinheit nach Blaine  
Korngrößenverteilung, vorzugsweise mittels Lasergranulometer

#### **Mahlfeinheit nach Blaine**

Die Bestimmung ist in EN 196-6<sup>38</sup> genormt. Messprinzip ist die Bestimmung des Widerstands einer Pulverbettung gegen das Durchströmen von Luft, als Maß für die spezifische Oberfläche der Pulverbettung. Damit wird in erster Linie der Feinanteil des Zements bewertet. Da der Feinanteil des Zements maßgebend dessen Frühfestigkeit bestimmt, ist die Methode geeignet, diese zu kontrollieren.

Die prEN 196-6 2006 -06 gibt eine Wiederholbarkeit von etwa 50 cm<sup>2</sup>/g an. Eigene Untersuchungen in den Werken A, B, C, D, sowie die Auswertung der Lafarge Ringversuche 1997-2004 erzielten eine Standardmessunsicherheit von etwa 30 cm<sup>2</sup>/g.

#### **Lasergranulometer:**

Das Messprinzip ist Bestimmung der Beugung von Laserstrahlen an dispergierten Partikeln. Im Bereich von etwa > 2 µm wird allgemein das Prinzip der Fraunhoferbeugung angewandt, das unabhängig von der Partikelbeschaffenheit ist. Im Bereich von etwa < 2 µm werden andere Ansätze gewählt, die jedoch zur Berechnung die genauere Beschaffenheit der Partikel (Brechungsindex, Kornform) benötigen. Das Messergebnis ist die Korngrößenverteilung im Bereich von etwa 0,1 µm bis einige mm. Für das Verfahren existieren EN-Normen. Dennoch sind die Ergebnisse der Messungen auf verschiedenen Gerätetypen nicht zufriedenstellend vergleichbar, da verschiedene Berechnungsansätze und Algorithmen verwendet werden. Die Wiederholbarkeit und Standardmessunsicherheit ist jedoch sehr gut.

Im Gegensatz zum Verfahren nach Blaine ist der Lasergranulometer leicht automatisierbar. Daher wird er bevorzugt zur automatischen Prozesskontrolle eingesetzt. Als Prozesssignal werden in verschiedenen Werken vorzugsweise der prozentuelle Rückstand bei einer gegebenen Korngröße (meist im Bereich zwischen 8 und 20 µm) oder der Lageparameter  $x'$  verwendet. Diese Parameter zeigen die beste Korrelation gegenüber der Festigkeit von Zement.

Da Lasergranulometerwerte verschiedener Geräte mit ausreichender Genauigkeit nicht vergleichbar sind und auch verschiedene Rückstandswerte bei der Prozesskontrolle verwendet werden (bzw. dokumentiert sind) wurde ein Vergleich der Charakteristik der Lasergranulometerwerte von Zementen unterschiedlicher Herkunft nicht in diese Arbeit aufgenommen.

### 4.5.2 Normensteife und Erstarrungsbeginn nach EN 196-3

Die Normmethoden, die Zement hinsichtlich Verarbeitbarkeit charakterisieren, sind Wasseranspruch und Erstarrungsbeginn nach EN 196-3<sup>75</sup>. Allerdings zeigte die Erfahrung in etlichen Werken, dass diese Methoden nur extreme Änderungen der Verarbeitbarkeit signalisieren. Eine Korrelation mit Standardbetonausbreitmaß oder Kundenrückmeldungen hinsichtlich Verarbeitbarkeitsänderungen ist oft nicht beobachtbar. Mögliche Gründe dafür sind untenstehend angeführt. Literatur, die sich mit der Problematik direkt beschäftigt, ist kaum vorhanden. Einen Überblick über die Problematik geben J. Benstet und G.C. Bye<sup>76</sup>.

Die Prüfung der Normensteife erfolgt an Zementleim mit einem w/z Wert von ca. 0,25 bis 0,35. Damit ist der auf Zement bezogene Wassergehalt ca. nur halb so groß, wie in den häufigsten eingesetzten Betonsorten. Der geringere Wassergehalt hat zur Folge, dass die Porenwasserkonzentration leicht löslicher Zementbestandteile wesentlich höher ist und wahrscheinlich in einigen Fällen die Sättigungskonzentration überschritten wird. Es ist zu erwarten, dass einige Reaktionen zwischen Zement und Wasser daher bei der Bestimmung der Normensteife und Erstarrungszeiten anders oder mit anderer Geschwindigkeit ablaufen, als die den Wasseranspruch und Erstarrungszeiten bestimmende Reak-



tionen im Beton. Im Vergleich zu Beton ist bei dem angewandten niedrigen w/z Wert weniger Wasser verfügbar um Zementkörner mit Wasserhüllen zu umgeben. Damit ist der prozentuelle Anteil des Zugabewassers kleiner, der zum Füllen der Zwickel zwischen den Zementkörnern zur Verfügung steht. Die Folge ist eine Überbewertung des Einflusses des Lückenvolumens bzw. der Korngrößenverteilung bei Prüfung der Normensteife gegenüber der Messung der Verarbeitbarkeit am Beton. Die Normensteife wird manuell, iterativ, durch Probieren bestimmt. Im Routinebetrieb kann das dazu führen, dass die erforderliche Wassermenge, z. B. aus Zeitgründen, nicht bestimmt wird, sondern mit gleichem w/z Wert fortgesetzt geprüft wird, obwohl sich die Normensteife geändert hat. Die Folge ist, dass Änderungen nicht sofort erkannt werden, bzw. Schwankungen systematisch unterschätzt werden.

Der Erstarrungsbeginn wird mit Normensteife geprüft. Ein hoher Wassergehalt verlängert die Erstarrungszeiten. Damit beeinflussen Effekte, die auf die Normensteife wirken, auch den Erstarrungsbeginn, ohne dass dies im Ansteifverhalten des Betons nachvollziehbar wäre.

### Messunsicherheiten

Aufgrund des oben angeführten „Memory Effekts“ bei Mehrfachbestimmungen ist eine realistische Bestimmung der Standardmessunsicherheit der Normensteife schwierig. Eigene Untersuchungen über die Auswertung von Doppelbestimmungen ergaben eine Standardmessunsicherheit von  $u = 0,07\%$ . Für den Routinebetrieb im Produktionslabor dürfte die Standardmessunsicherheit zwischen  $0,1 - 0,2\%$  Punkte liegen. Die Standardmessunsicherheit des Erstarrungsbeginns wurde in mehreren Werken mittels Doppelbestimmungen und auch im Rahmen von Ringersuchen bestimmt. Die dabei ermittelten Standardmessunsicherheiten liegen zwischen  $u = 6$  min und  $u = 10$  min.

### 4.5.3 Liftomat

Die Liftomatmethode stellt eine Entwicklung unter Mitarbeit des Verfassers dar (Abbildung 5 und Abbildung 6). Die Entwicklung hatte zum Ziel, Zementwerken eine Methode zur Verfügung zu stellen, Verarbeitbarkeit mit besserer Korrelation zu Betonergebnissen zu messen, als dies mit Normmethoden (Normensteife) möglich wäre. Weiters sollte der hohe Aufwand von Betontests vermieden werden.



Abbildung 5: Liftomatgerät bei der Messung



Abbildung 6: Liftomat Mixer

### Prinzip:

Gemessen wird das Fließmaß eines Zementleims mit konstantem w/z Wert von 0,5. Damit kann im Gegensatz zur Prüfung nach EN 196-3 mit ähnlichen w/z Werten wie am Beton geprüft werden. Der Zementleim wird durch hochoberes Mischen (5000 U/min) mit einem Kolloidmixer (siehe Abbildung 6, z. B. von Firma IKA, Ultra Turrax R 50) hergestellt. Dadurch herrschen zwischen den Zementpartikeln hohe Scherkräfte, ähnlich wie sie im Zementleim des Betons zwischen den Grobzuschlägen auftreten. Die optimierte Mischzeit und Mischgeschwindigkeit, ein Charakteristikum der Methode, führt zu guter Korrelation mit der Betonverarbeitbarkeit. Die hohe Rotationsgeschwindigkeit

keit des Mixers erlaubt nur das Mischen von Zementleim. Das Mischen eines Mörtels wäre zwar vorteilhafter, würde aber das Mischwerkzeug rasch zerstören.

Bei der Messung des Fließmaßes wird ein Metallzylinder, der auf eine Glasplatte gepresst ist, mit Zementleim gefüllt und anschließend maschinell mit konstanter Geschwindigkeit gehoben. Das Messergebnis ist der Durchmesser des Zementleims nach Stillstand, analog zum Ausbreitmaß von Beton. Die Methode misst somit ähnliche visco-dynamische Kräfte wie beim Betonausbreitmaß. Da das Fließmaß empfindlich auf Veränderungen des Hebevorgangs reagiert, z.B. durch Verkanten, ist ein maschinelles Heben unter reproduzierbaren Bedingungen notwendig.

### Einsatz im Werklabor

Die Korrelation zu Standardbetonen ist unter Berücksichtigung der Messunsicherheiten beider Verfahren ausreichend für eine Produktionskontrolle der Verarbeitbarkeit. Mit dem Verfahren können auch Betone nachgestellt werden, die Betonverflüssiger enthalten. Bei der Messung mit Fließmitteln oder Luftporenmitteln ist jedoch die Aussagekraft nicht zufriedenstellend. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Methode die Wechselwirkung der Zusatzmittel mit der Gesteinskörnung nicht berücksichtigt

Da die Messung einen erhöhten Aufwand für ein Werklabor darstellt, werden Messungen nur unter folgenden Bedingungen eingeführt:

- 1) Erhöhte Kundenanforderungen an Zementverarbeitbarkeit.
- 2) Höhere Sensibilität des Zements gegenüber Prozessänderungen, dadurch Notwendigkeit einer Kontrolle.
- 3) Möglichkeit, zumindest längerfristig, die bestimmenden chemischen / mineralogischen / physikalischen Parameter der Verarbeitbarkeit zu beeinflussen.

### Messunsicherheit

Bei Einführung der Methode in Werklabors wird üblicherweise eine Erstvalidierung durchgeführt. Die dabei ermittelte charakteristische Standardmessunsicherheit beträgt 0,3 cm bei einem Fließmaß zwischen 15 bis 20 cm.

### 4.5.4 Festigkeit nach EN 196-1

Die Standardmethode zur Bestimmung der Festigkeit ist die nach EN 196-1. Die Korrelation mit Standardbetonen ist gut und wird im Wesentlichen durch die Messunsicherheiten beider Methoden bestimmt (siehe dazu Kapitel 5.2.2). Wird gleicher w/z Wert verwendet (w/z=0,5), sind die Frühfestigkeiten ähnlich. Geringe Abweichungen ergeben sich in manchen Fällen durch eine „autogene Wärmebehandlung“ von Betonproben bei reaktiven Zementen, was bei EN 196-1 aufgrund kleinerer Probengeometrien vernachlässigbar gering ist. Festigkeiten im höheren Prüfalter weisen systematische Differenzen zwischen EN 196-1 und Beton auf. Hier macht sich der Einfluss der Gesteinskörnung bemerkbar, bzw. Effekte durch unterschiedliche Lagerungsbedingungen.

Messunsicherheiten gibt Tabelle 7 an.

Quelle:	Druckfestigkeit / Prüfalter [MPa]	Messunsicherheit [MPa]	Messunsicherheit [%]
EN 196-1 <sup>1</sup>			< 3,5 % <sup>(1)</sup> < 2,5 % <sup>(2)</sup>
Lafarge Ringversuche 1997-2004 <sup>(3)</sup>	20 MPa / 2d 55 MPa / 28d	0,6 MPa 1,0 MPa	3,0 % 1,8 %

<sup>(1)</sup> „Normale Leistung“ (nach EN 196-1), Langzeitwiederholbarkeit. Entspricht der Definition Standardmessunsicherheit  
<sup>(2)</sup> „Bessere Leistung“ (Nach EN 196-1), z.B. bei routinemäßige Prüfung in Werklabors, Langzeitwiederholbarkeit. Entspricht Definition Standardmessunsicherheit  
<sup>(3)</sup> Standardmessunsicherheit Lafarge Ringversuche „Zement“ 1997 bis 2004 (ca. 100-150 Werklabors)

Tabelle 7: Messunsicherheiten der Festigkeitsprüfung nach EN 196-1

#### 4.5.5 Standardbetonuntersuchungen

Die kundennächste Methode, dem zeitlichen Verlauf von Zementeigenschaften zu messen, ist die Standardbetonuntersuchung. Das Prinzip der Standardbetonuntersuchung ist, im Betonlabor, mit einer sich nicht ändernden Betonrezeptur und Gesteinskörnung, in regelmäßigen Abständen, z.B. monatlich oder wöchentlich, Zemente anhand der resultierenden Betoneigenschaften zu testen. Die Betonrezepturen und Gesteinskörnungen entsprechen den jeweiligen Hauptanwendungen der Zemente und lehnen sich an Rezepturen an, wie sie Kunden im Betonwerk verwenden.

Bei Standardbetonuntersuchungen werden die wichtigsten Frisch- und Festbetoneigenschaften gemessen:

- Verarbeitbarkeit (i.A. Ausbreitmaß)
- Ansteifen (Ausbreitmaßverlust in einer definierten Zeitspanne)
- Luftporengehalt Frischbeton
- Festigkeitsentwicklung - Früh-, 28d Festigkeit

Je nach Anforderung und akzeptiertem Aufwand können andere kundenrelevante Eigenschaften gemessen werden, wie z.B.

- Bluten des Frischbeton
- Ansprechen auf Fließmittel (Ausbreitmaßsteigerung)
- Luftporengehalt und Verteilungskennwerte bei Zugabe von Luftporenmitteln

Die Vorteile und Nachteile einer solchen Verfolgung der Eigenschaften am Beton stellen sich wie folgt dar:

- + Eigenschaftsänderungen werden in der gleichen Größe wahrgenommen, wie sie der Kunde erkennt.
- + Die Kommunikation mit Kunden über die Qualität des Zementes wird vereinfacht, da dies in der „Sprache“ des Kunden erfolgt
- + Die Verarbeitbarkeit und Wirkungsweise von Betonzusatzmitteln wird direkt am Beton gemessen, damit ergeben sich keine Probleme der Interpretation und Korrelation von Messwerten.
- + Im Vergleich zu Werten, die aus der Qualitätskontrolle von Betonwerken stammen, können externe Einflussgrößen, z.B. Korngrößenverteilung der Gesteinskörnung, Feuchte der Gesteinskörnung, Temperatur etc. konstant gehalten werden.
- Vergleichsweise sehr hoher Aufwand im Vergleich zu Prüfungen im Mörtellabor. Eine hochfrequente Prüfung analog der Eigenüberwachung nach EN 197-1 übersteigt üblicherweise die Kapazität des Betonlabors. Eine niederfrequente Kontrolle signalisiert nicht unmittelbar Eigenschaftsänderungen, sondern gibt bestenfalls langfristig statistische Kenngrößen.
- Für die Verfolgung über einen längeren Zeitraum ist eine sehr große Menge an Gesteinskörnung zu lagern und deren Korngrößenverteilung konstant zu halten. Das ist insbesondere bei der die Verarbeitbarkeit dominierenden Fraktion < 4 mm schwierig.
- Verwenden von Zusatzmitteln: Am Markt wird eine Vielfalt an Zusatzmitteln verwendet. Der Aufwand alle oder zumindest die wichtigsten zu testen, übersteigt die Kapazität eines Werks-Betonlabors.
- Die gewonnenen Messwerte sind nicht unmittelbar in Regelgrößen für die Zementproduktion zu übersetzen.

Standardbetonrezepturen sind im Anhang Tabelle 24 angeführt. Die Werte werden im Kapitel 5 behandelt.

#### 4.5.5.1 Betondruckfestigkeit

Die Druckfestigkeit von Beton wird nach EN 12390-3<sup>77</sup> an 150-mm Würfeln bestimmt. Messunsicherheiten des Ausbreitmaßes gibt Tabelle 8 an. Daraus geht hervor, dass die Standardmessunsicherheit der Druckfestigkeitsprüfung mit etwa 3,3 % vom Messwert (Median der Einzelwerte) nur geringfügig höher ist als die der Festigkeitsprüfung nach EN 196-1.

Quelle:	Druckfestigkeit / Prüfalter	Messunsicherheit [MPa]	Messunsicherheit [%]
EN 12390-3 <sup>(1)</sup>			3,2 %
Werk B <sup>(2)</sup>	26,9 / 1d	0,9 MPa	3,3 %
	38,0 / 7d	0,89 MPa	2,3 %
	49,0 / 28d	0,98 MPa	2,0 %
Werk D <sup>(2)</sup>	20,2 / 1d	0,87 MPa	4,3 %
	38,2 / 7d	1,39 MPa	3,6 %
	50,0 / 28d	1,80 MPa	3,6 %

<sup>(1)</sup> Wiederholbarkeit  $s_r$   
<sup>(2)</sup> Standardmessunsicherheit. 15 Doppelbestimmungen mit 1-wöchigem Abstand, Standardbetone

Tabelle 8: Messunsicherheiten der Prüfung von Betonfestigkeiten nach EN 1290-5

#### 4.5.5.2 Betonverarbeitbarkeit

Der Begriff Verarbeitbarkeit umschreibt verschiedene rheologische Eigenschaften des Betons. Die Verarbeitbarkeit wird durch die definierbaren Größen Fließgrenze und Viskosität bestimmt, aber auch durch Eigenschaften wie Sedimentationsverhalten, Zusammenhaltvermögen oder Verdichtungswilligkeit<sup>78</sup>. Unter baupraktischen Bedingungen wird die Verarbeitbarkeit mit vier Prüfverfahren beurteilt, die in EN 12350-2 bis -5<sup>79</sup> beschrieben sind: Ausbreitmaß, Setzmaß, Setzzeit und Verdichtungsmaß. Bei keinem der Prüfverfahren wird die Verarbeitbarkeit hinreichend in allen Eigenschaften ermittelt. Je nach Versuch werden bestimmte Eigenschaften mehr oder weniger hervorgehoben. Daher muss das Prüfverfahren gemäß dem geplanten Verwendungszweck des Betons gewählt werden. Ausbreitmaß und Setzmaß werden für weiche Konsistenzen, Setzzeit und Verdichtungsmaß für steife bis erdfeuchte Konsistenzen verwendet. Für übliche Betone, die durch Rütteln mit Flaschenrüttler verdichtet werden, wird das Ausbreitmaß in Mittel- und Osteuropa, das Setzmaß in Westeuropa für die Beschreibung der Konsistenz verwendet.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Betone wurden mittels Ausbreitmaß nach EN 12350 -5 gemessen. Auch wenn das Ausbreitmaß die Einbaufähigkeit und Qualität des Frischbetons nicht hinreichend beschreibt, ist es dennoch als Referenz für die Verarbeitbarkeit anzusehen. Das Ausbreitmaß beschreibt die häufigsten Konsistenzklassen in der Betonnorm, nach denen der Betonverwender den Beton bestellt und deren Einhaltung seitens der Betonhersteller zu garantieren hat.

Alle genannten Prüfverfahren zur Konsistenzprüfung weisen eine relativ hohe Prüfstreuung auf. Eine Gegenüberstellung der Prüfverfahren ergibt keine gute Korrelation, was auf Messunsicherheiten der Verfahren zurückzuführen ist. Aber auch darauf, dass die Verfahren rheologische Eigenschaften des Betons unterschiedlich ansprechen.<sup>80</sup>

#### Wertebereich und Messunsicherheit

Der Wertebereich des Betonausbreitmaßes liegt zwischen etwa 35 cm und 62 cm.

Bei kleineren Ausbreitmaßen ist eine Differenzierung nur mehr bei Betonen mit sehr gutem Zusammenhalt möglich. Höhere Ausbreitmaße als 62 cm führen im Allgemeinen zum Entmischen des Betons während des Versuchs, was eine Beurteilung nicht möglich macht.

Messunsicherheiten des Ausbreitmaßes gibt Tabelle 9 an.

Quelle	Ausbreitmaß [cm]	Wiederholbarkeit Standardabw. [cm]	Vergleichbarkeit Standardabw. [cm]
EN 12350-5	55,5	2,64 <sup>(1)</sup>	3,25 cm <sup>(2)</sup>
Grube und Krell <sup>81</sup>	n.b.	ca. 2	
Bonzel und Krell <sup>80</sup>	34	1,0	
detto	40	1,2	
detto	48	1,4	
Wierig und Nelskamp <sup>82</sup>	35 -53	1,0	ca. 2 cm
Werk B <sup>(3)</sup>	54	1,9	
Werk D <sup>(3)</sup>	49	0,9	

<sup>(1)</sup> gleiche Probe, gleicher Laborant u. Gerät, sofortige Wiederholung  
<sup>(2)</sup> gleiche Probe, unterschiedlicher Laborant und Gerät, gleichzeitige Messung  
<sup>(3)</sup> Standardmessunsicherheit. 15 Doppelbestimmungen mit 1-wöchigem Abstand, Standard betone

Tabelle 9: Messunsicherheiten der Prüfung des Ausbreitmaßes

#### 4.5.6 Mörteluntersuchungen

Betonuntersuchungen haben den Nachteil, dass sie, bedingt durch die Notwendigkeit eines Betonlabors, sowie der größeren Materialmengen und Proben, wesentlich aufwendiger sind als Tests nach EN 196-1. Für Untersuchungen der Wechselwirkung Zement – Gesteinskörnung - Betonzusatzmittel sind sie allerdings notwendig. Um derartige Untersuchungen auch in einem Werkslabor, ohne beton-technische Ausrüstung, durchführen zu können wurde folgendes „Mikrobeton“ Prinzip angewandt, das eine Lafarge interne Entwicklung unter Mitarbeit des Verfassers darstellt:

Als Mörtel wird der Anteil < 4 mm von Frischbeton bezeichnet. Für Mörteluntersuchungen wird dessen Rezeptur auf Basis der Betonrezeptur so ermittelt, dass sie alle Bestandteile des Betons umfasst, die < 4 mm sind. Alle Massen < 4 mm werden auf 100 % normiert. Mikrobeton wird somit aus den bei 4 mm abgeseibten Betonkomponenten zusammengesetzt. Die Mörtelrezeptur umfasst daher den gleichen w/z Wert, aber einen höheren Zementgehalt als der zugrundeliegende Beton.

Die Festigkeitsprüfung des Mörtels erfolgt analog EN 196-1. Für rheologische Untersuchungen stehen an die Betonnorm angelehnte Methoden zur Verfügung, die aber im Rahmen dieser Arbeit nicht diskutiert werden.

Untersuchungen der Standardmessunsicherheit der Mörtelmethode hinsichtlich Druckfestigkeit wurden in 5 Labors durchgeführt. Für die Standardmessunsicherheit der Druckfestigkeit wurden dabei gleiche Werte ermittelt wie für die Druckfestigkeitsprüfung nach EN 196-1.

## **5 Untersuchungen zur Produktgleichmäßigkeit**

### **5.1 Beschreibung der Untersuchungen**

#### **5.1.1 Datenursprung**

##### **5.1.1.1 Daten aus Prozess- und Produktionskontrolle**

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Daten von 26 Zementwerken in Mittel- und Osteuropa sowie des Nahen Ostens analysiert. Die Daten entstammen der Qualitätskontrolle der Labors der Werke aus dem Zeitraum 2005-2006. Rietvelddaten eines Werks stammen aus dem Jahr 2007. Daten dieses Werks, die mit diesen Rietvelddaten verglichen wurden, stammen auch aus demselben Zeitraum.

Zur Untersuchung kommen 2 Zemente pro Werk:

Zement 1 stellt die Hauptsorte des Werks dar, jene Sorte die den größten Anteil am Loseversand hat. Dieser Zement wird üblicherweise für Transportbeton verwendet.

Zement 2 wurde aus den Spezialsorten gewählt, die lose versandt werden. Beispielsweise Zemente für Fertigteile, Betondachsteine, Fahrbahndecken, Beton für massive Konstruktionen, wie Staudämme.

Die Auswahl erfolgte mit dem Ziel, systematische Unterschiede zwischen Hauptsorten und Spezialsorten herauszuarbeiten. Um die Übersichtlichkeit in den Abbildungen zu bewahren, werden Haupt- und Spezialsorte in Abbildungen farblich unterschiedlich gekennzeichnet. Die Daten wurden im Rahmen der Konformitätskontrolle nach EN 197-1 ermittelt. Zementstichproben wurden zum Zeitpunkt des Versands genommen, mit einer Frequenz, wenn nicht anders angegeben, von 2/Woche. Einige Werke produzieren Zemente unter GOST Norm. Diese Zemente wurden ihren Eigenschaften entsprechend nach EN 197-1 klassifiziert und so in Tabelle 21 in Anhang 7.1 angeführt.

Klinkerdaten stammen aus der Analyse von täglich zum festgesetzten Zeitpunkt entnommenen Stichproben nach Klinkerkühler. Zur Auswertung kamen nur Daten von Normklinker. Spezialsorten, z.B. C<sub>3</sub>A arme / freie Klinker wurden in die Auswertungen nicht aufgenommen.

Eine Voraussetzung, dass die Daten für diese Arbeit herangezogen werden dürfen, ist die Gewährleistung der Anonymität. Daher wurden die Werksnamen codiert und das Jahr der jeweiligen Messungen nicht angeführt.

Eine Klassifizierung der Werke und Bezeichnungen deren Zemente ist in Tabelle 21 im Anhang angeführt. Die Werke arbeiten überwiegend im Trockenverfahren, 3 Werke betreiben Öfen im Nassverfahren. 5 Werke betreiben keine eigene Klinkerherstellung (Mahlwerke). Für die Zementmahlung sind verschiedenste Mühlentypen vertreten, von Mühlen mit Durchlaufmahlung bis zur Mahlung im Kreislauf mit Sichter der 3. Generation (Querstromsichter) und Vorzerkleinerung auf Rollenpresse, sowie Horizontalen Rollenmühlen (Horomühlen®).

##### **5.1.1.2 Analyse von Kurzzeitschwankungen**

Teil der vorliegenden Arbeit sind Ergebnisse einer Studie über kurzzeitige Schwankungen. Diese Studie wurde in den Werken A, B, C, D (Werk A bis D) in den Jahren 2002-2003 durchgeführt. Die Werke wurden für diese Studie ausgewählt, da sie einerseits technisch auf hohem Niveau stehen, andererseits im Lauf des Beobachtungszeitraums Änderungen in der Prozessführung zur erwarten waren, die sich auf Niveau und Gleichmäßigkeit von Produkteigenschaften auswirken können. Zur höher frequenten Verfolgung allfälliger Eigenschaftsänderungen wurden über den Zeitraum von 1 Jahr täglich Versandstichproben gezogen und diese mittels Liftomat und Mörtel getestet. Die Tests wurden in den jeweiligen Werkslaboratorien durchgeführt. Wöchentlich wurde eine Probe mittels Betontests untersucht. Abweichend vom oben beschriebenen Auswahlkriterium für Zemente wurde hier CEM I Zemente mit CEM II Zemente verglichen um deren Unterschiede im Schwankungsverhalten zu beurteilen. Die Bezeichnung der Zemente erfolgt mit der Zusatzbezeichnung „k“ für die Kennzeichnung

„Studie Kurzzeitschwankung“ und /1 bzw. /2 für CEM I bzw. CEM II. Die Zemente sind in Tabelle 22 spezifiziert. Betonrezepturen sind im Anhang 7.3, Tabelle 24 beschrieben. Die Rezepturen richten sich nach den jeweiligen Hauptanwendungen der Zemente und lokal eingesetzten Gesteinskörnungen. Mörtelrezepturen wurden entsprechend dem in Kapitel 4.5.6 beschriebenen Prinzip von den Betonrezepturen abgeleitet.

## 5.2 Frühfestigkeit

### 5.2.1 Frühfestigkeit nach EN 196-1

In

Abbildung 7 sind der Jahresmittelwert und die Gesamtstandardabweichung der Zemente dargestellt. Die Frühfestigkeiten decken mit der Spannweite von 11,3 bis 42,9 MPa bei einem Median von 23,9 MPa den Wertebereich von handelsüblichen CEM I und CEM II Zementen ab. Beim überwiegenden Teil der Zemente liegt die Gesamtstandardabweichung in einem Bereich zwischen 1,0 MPa bis 2,0 MPa, bei einem Median von 1,55 MPa. Daraus lässt sich unter Berücksichtigung der ermittelten Messunsicherheiten ein  $D_R$  von 2,1 bis 4,6 abschätzen. Das bedeutet, dass ein beträchtlicher Teil der Zemente an der Grenze der Regelbarkeit der Frühfestigkeit auf Basis von Einzelergebnissen liegt. (Grenzwert von  $D_R = 2$ ). Für eine genauere Analyse müssten die individuellen Messunsicherheiten bekannt sein. Eine Abhängigkeit der Gesamtstandardabweichung vom Festigkeitsniveau ist nicht zu erkennen. Reaktivere Zemente zeigen keine höhere Fluktuation ihrer Frühfestigkeit.

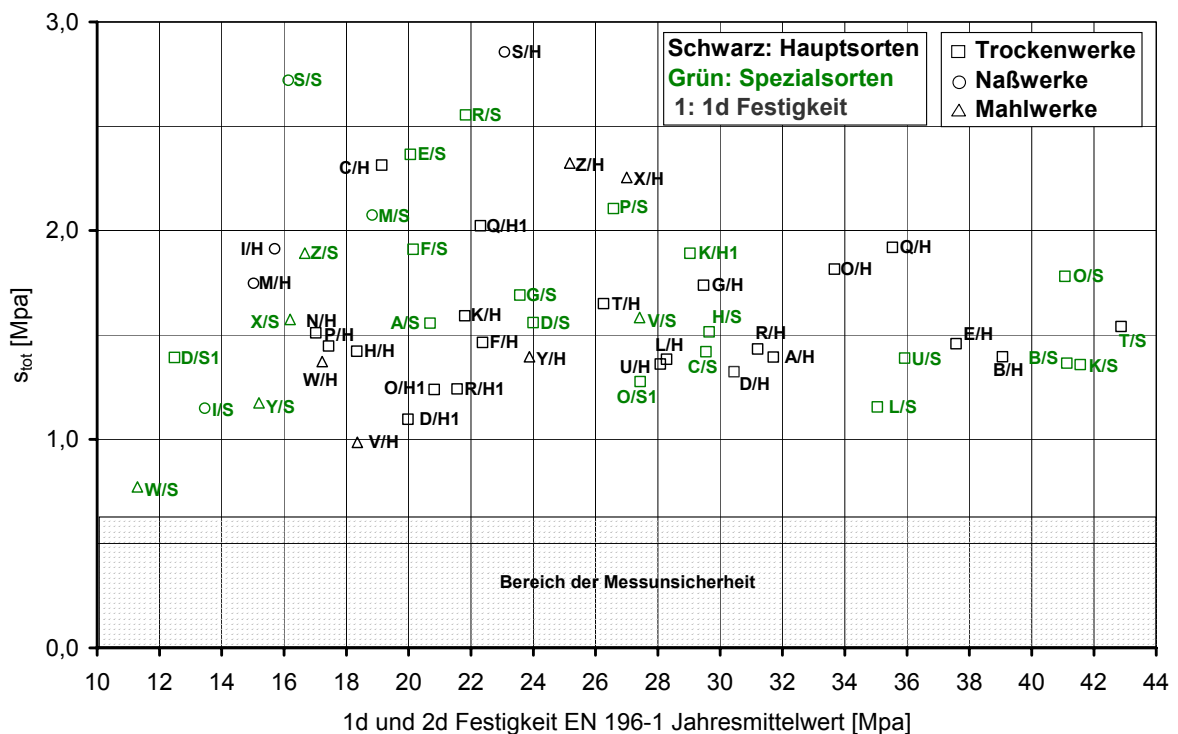


Abbildung 7: Frühfestigkeit nach EN 196-1: Gegenüberstellung Jahresmittelwert und Gesamtstandardabweichung

Die Standardabweichungen  $s_R$  und  $s_C$  sind in Abbildung 8 dargestellt. Die Abbildung zeigt, dass  $s_C$  und  $s_R$ , abhängig vom Werk, stark streuen. Das bedeutet, dass die Ursache für die Fluktuation der Frühfestigkeit individuell vom Werk abhängig ist. Der Vergleich der Mediane der Streuungen zeigt, dass jedoch allgemein Kurzfristschwankungen und Schwankungen aufgrund äußerer Gründe die Gesamtstandardabweichung von Zementen etwa gleich beeinflussen. Der Median über alle Zemente liegt bei  $s_R = 1,04$  MPa, bei  $s_C = 1,11$  MPa. Damit wird die Kurzfristfluktuation  $s_R$  überwiegend von der Standardmessunsicherheit (0,6 MPa) beeinflusst.

Tabelle 10 klassifiziert die Standardabweichungen nach Zementsorte und Werkstyp. Aus der Zusammenstellung geht folgendes hervor: Im Vergleich zu Zementen aus Trockenwerken, haben Zemente aus Werken mit Nassverfahren signifikant höhere Kurzfristschwankungen. Die Ursache liegt in erster Linie darin, dass diese Werke Zementmühlen mit einer wenig entwickelten Prozessführung (Dosierung der Rohmaterialien) betreiben. Mahlwerke weisen geringere Kurzfristschwankungen auf. Der Grund dafür ist weniger eindeutig und wahrscheinlich eine Kombination mehrerer Ursachen. Mahlwerke betreiben im Allgemeinen längere Mahlkampagnen ohne Sortenwechseln. Das hat einen geringeren Produktionsanteil von Zementen in der Startphase zur Folge. Weiters könnte sich eine Vergleichmäßigung des Klinkers durch Transport und Umlagerung günstig auswirken.

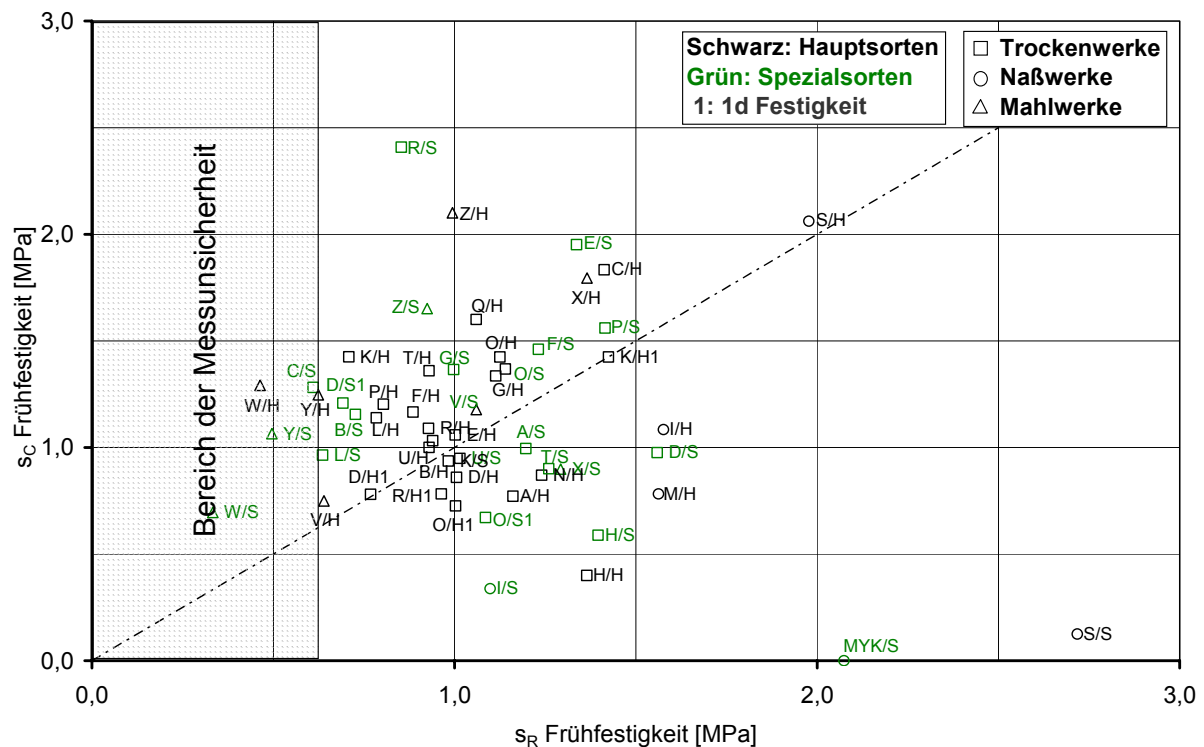


Abbildung 8: Frühfestigkeit von Zement (EN 196-1): Gegenüberstellung Standardabweichungen  $s_R$  und  $s_C$  der jeweils aus den Daten eines Kalenderjahres berechnet

Mediane der Standardabweichungen [MPa]	$s_{tot}$	$s_R$	$s_C$
Alle Sorten	1,55	1,04	1,11
Hauptsorten	1,46	1,00	1,18
Spezialsorten	1,56	1,10	1,00
Werke mit Trockenverfahren	1,51	1,01	1,14
Werke mit Nassverfahren	1,99	1,78	0,56
Mahlwerke	1,48	0,78	1,21

Tabelle 10: Mediane der Varianzen Zerlegung der Frühfestigkeit nach EN 196-1

### 5.2.1.1 Vergleich der Gleichmäßigkeit von Hauptsorten und Spezialsorten

Bemerkenswert ist, dass sich Hauptsorten in der prinzipiellen Charakteristik ihrer Fluktuation nicht signifikant von Spezialsorten unterscheiden. So war zu erwarten, dass Spezialsorten aufgrund engerer Produktionstoleranzen eine höhere Gleichmäßigkeit aufweisen, was sich aber nicht bestätigt. Eine Ursachenanalyse ergab dafür mehrere Gründe. Einer der wesentlichen ist, dass Spezialsorten in kleineren Mengen und mit kürzeren Mahlkampagnen produziert werden. Damit nimmt der Produktionsanteil aus der Startphase der Sorte prozentuell zu. Weiters kommen aufgrund einer tendenziell längeren Silolagerdauer von Spezialzementen Lagerungseffekte zum Tragen. Beide Effekte erhöhen vorwiegend  $s_R$ .



Abbildung 9 verdeutlicht den Zusammenhang. In der Abbildung wurde  $s_R$  der Hauptsorte der Werke  $s_R$  der Spezialsorte gegenübergestellt. Eine lineare Regression der Wertepaare ergibt:

$$s_{R, \text{Spezialsorte}} = s_{R, \text{Hauptsorte}} \cdot 1,02 + 0,06$$

$$\text{Korrelationskoeff. } R^2 = 0,50$$

Die Steigung der Ausgleichsgerade von etwa 1,0 zeigt, dass kein signifikanter Unterschied hinsichtlich Kurzfristschwankungen zwischen den Sorten existiert.

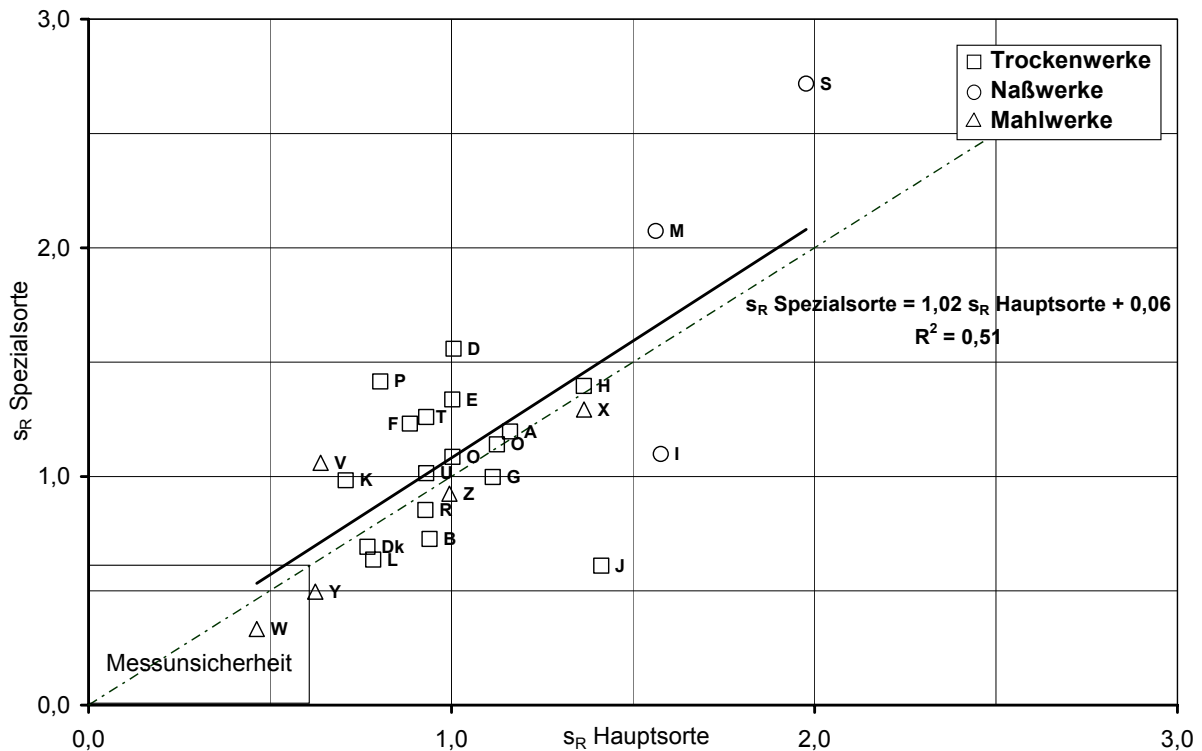


Abbildung 9: Frühfestigkeit nach EN 196-1: Gegenüberstellung  $s_R$  Hauptsorte und Spezialsorte der Werke

Damit steht die Kurzfristfluktuation von Haupt- und Spezialsorte eines Werks in einem Zusammenhang. Die „Prozessfähigkeit“, d.h. das Vermögen des Produktionsprozesses zur gleichmäßigen Produktion, ist demnach anlagenspezifisch und unabhängig von der Zementsorte. Für  $s_C$  ist ein Zusammenhang zwischen Haupt- und Spezialsorten nicht erkennbar. Offensichtlich sind externe Einflüsse auf die Gleichmäßigkeit der Frühfestigkeit bei Zementsorten eines Werkes unterschiedlich.

### 5.2.1.2 Fallbeispiel: Zementen mit unterschiedlicher Gesamtstandardabweichung

Tabelle 11 zeigt die Kennzahlen zweier CEM II/B 32,5 R Zemente aus Werk E und Werk G mit ähnlicher Kurzzeitschwankung  $s_R$  aber unterschiedlicher Gesamtstandardabweichung  $s_{\text{tot}}$ .

	Werk A	Werk G
Zement	CEM II/B-M	CEM II/A-M
	32,5 R	32,5 R
Jahresmittelwert	20,06	18,33
$s_{\text{tot}}$ [MPa]	2,37	1,42
<b><math>s_R</math> [MPa]</b>	<b>1,34</b>	<b>1,36</b>
$s_C$ [MPa]	1,95	0,40
Werteanzahl	81	108

Tabelle 11: Vergleich der Fluktuationscharakteristik der 2 Tage Druckfestigkeit zweier Zemente

Abbildung 10 veranschaulicht die Unterschiede der Festigkeitsverläufe der Zemente über den Zeitraum von einem Jahr. Die Abbildung zeigt Regelkarten mit Intervallen der Standardabweichungen und Änderungen der Prozesslagen. Während die Gesamtstandardabweichung des Zementes G durch die Kurzfristschwankung dominiert ist und nur 3 geringere Änderungen der Prozesslage aufweist, wird die höhere Gesamtstandardabweichung von Zement E in erster Line aufgrund von Schwankungen über einen Zeitraum von 3 Monaten (September – November) verursacht. Als Ursache dafür konnte die Schwankung der Klinkerreaktivität aufgrund prozesstechnischer Probleme in diesem Zeitraum gefunden werden. Wie in Kapitel 5.5.1.1 angeführt, hatte der Klinker des Werks in diesem Zeitraum eine überdurchschnittliche  $C_3S$  Fluktuation, die im Mahlprozess durch Änderungen des Blaine-werts nicht kompensiert werden konnten.

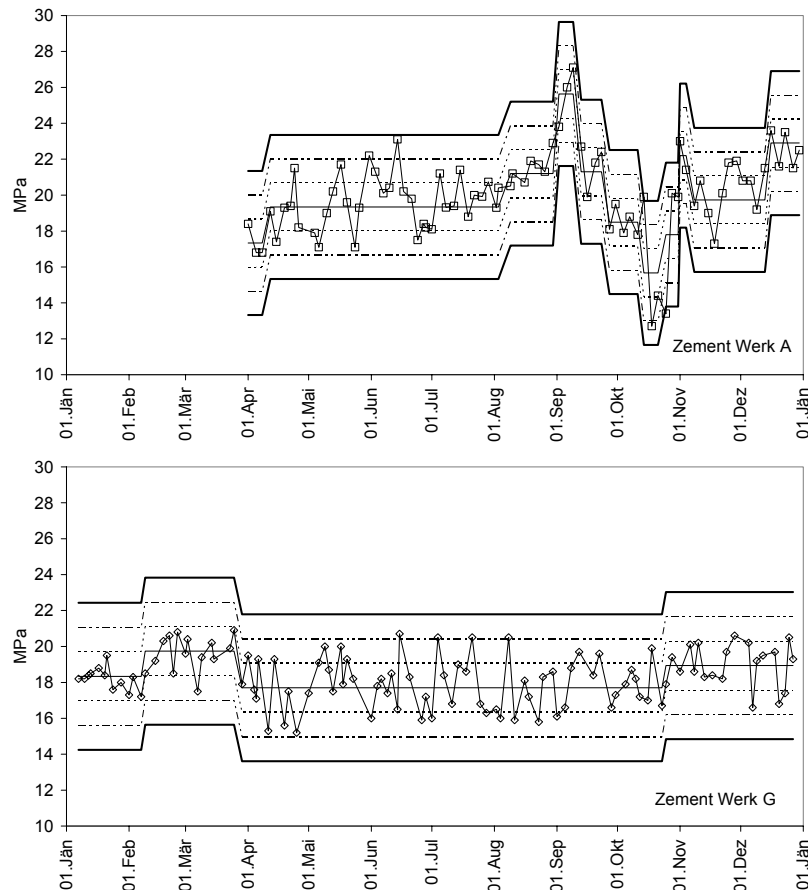


Abbildung 10: Gegenüberstellung der Verläufe der EN 196-1 Frühfestigkeit zweier Zemente über ein Jahr

Daher ist der Ansatz zur weiteren Qualitätsoptimierung bei diesen Zementen unterschiedlich. Bei Werk E ist der Schwerpunkt auf die Gleichmäßigkeit des eingesetzten Klinkers zu legen, d.h. Optimierung des Brennprozesses und Rohmehlgleichmäßigkeit. Erst nach Optimierung dieser externen Ursachen macht, wie im Werk G, eine weitere Optimierung der Stabilität des Mahlprozesses unter Berücksichtigung der Verbesserung der Messunsicherheit Sinn.

## 5.2.2 Vergleich von Beton- Mörtel- und EN 196-1 Festigkeiten

Ziel des Vergleichs ist festzustellen, wie weit EN 196-1 sowie Mörteluntersuchungen geeignet sind, Betonfestigkeiten zu prognostizieren. Dazu wurden die Ergebnisse von Parallelbestimmungen an Zementen mittels EN 196-1, Mörtelfestigkeit, sowie Betonfestigkeit ausgewertet.

Abbildung 11 stellt beispielhaft die Festigkeitswerte von zwei Zementen aus Werk  $D_K$  im Jahresverlauf dar, die mit unterschiedlichen Methoden ermittelt wurden. Im gegebenen Fall verwenden die verglichenen Methoden den gleichem w/z Wert von 0,5, daher ist ein Vergleich der Festigkeiten ohne „Verzerrung“ durch den w/z-Einfluss auf die Festigkeit möglich.

Die Korrelationskoeffizienten (Spearman Rang Korrelation – aufgrund nicht normalverteilter Population<sup>83</sup>) und die Standardschätzfehler<sup>84</sup> als Maß für die Schätzung der Unsicherheit sind in Tabelle 12 gegenübergestellt.

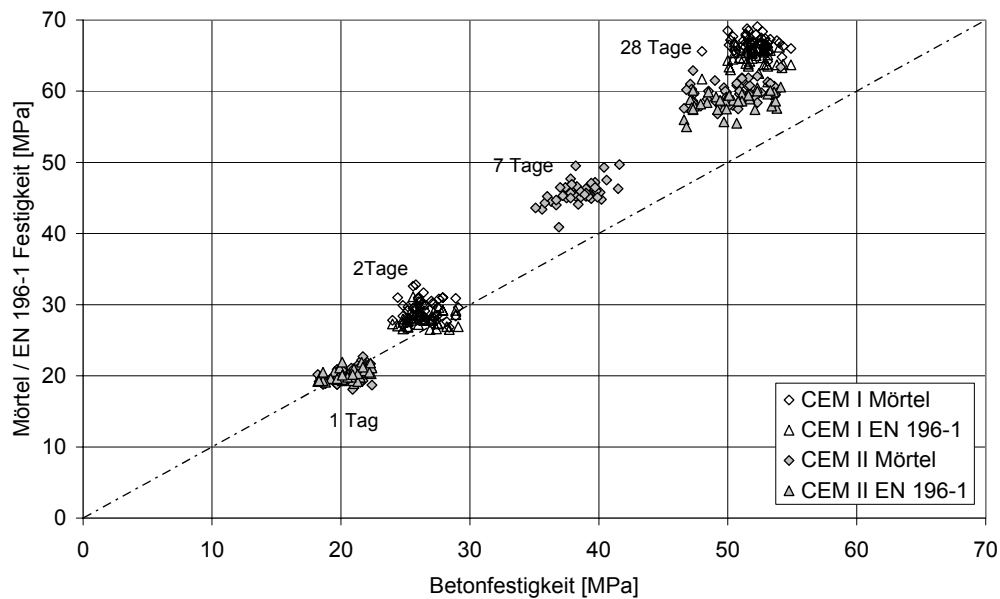


Abbildung 11: Gegenüberstellung der Festigkeiten Beton – Mörtel / EN 196-1 zu verschiedenen Prüfterminen

	Beton – Mörtel	Beton – EN 196-1
Korrelationskoeffizient (Spearman's Rangkorr <sup>83</sup> .)	0,89	0,87
Standardschätzfehler <sup>84</sup>		
CEM I 52,5 R	2,31	2,13
CEM II/A-S 42,5 R	2,27	2,07

Tabelle 12: Vergleich der Festigkeiten Beton – Mörtel – EN 196-1, Korrelationskoeffizienten und Standardschätzfehler

Die Ergebnisse zeigen, dass mit Mörtel- und EN 196-1 Tests die Betonfestigkeit mit einer Unsicherheit von etwa 2,2 MPa geschätzt werden kann. Die Prognosenunsicherheit resultiert in erster Linie aus der Kombination der Messunsicherheiten von Beton und Mörtel / EN 196-1 Methode. Bei Verwendung von gleichen w/z Werten unterscheidet sich die Frühfestigkeit der drei Methoden nicht signifikant, was dadurch erklärt werden kann, dass die Frühfestigkeit in erster Linie durch die Festigkeit des Zementleims bestimmt wird. Im höheren Alter ergeben sich Abweichungen vom linearen Trend, da Einflüsse der Probengröße, der Gesteinskörnung, sowie der Prüfung bzw. Probenlagerung zunehmen.

Mörtel- und EN 196-1 Methode erscheinen unter diesen Gesichtspunkten als gleichwertig zu Beton- tests was die Verfolgung der Frühfestigkeit betrifft.

Deutlich schwieriger ist die Beurteilung der Gleichwertigkeit hinsichtlich der Bestimmung von Festigkeitsschwankungen. Da üblicherweise Betontests mit wesentlich geringerer Frequenz durchgeführt werden, ist bestenfalls ein Vergleich der Gesamtstandardabweichung sinnvoll. Die im Rahmen der Studie von Kurzzeitschwankungen (siehe Kapitel 5.1.1) ermittelten Gesamtstandardabweichungen der 1 d Festigkeit von Beton-, Mörtel- und EN 196-1 sind in Abbildung 12 dargestellt. Beim Vergleich ist zu berücksichtigen, dass die Prüffrequenz der Tests unterschiedlich ist. Betontests wurden mit wöchentlicher Frequenz, Mörtel mit täglicher Frequenz und

EN 196-1 Tests wurden mit einer Frequenz von 2/Woche durchgeführt. Die Festigkeitsverläufe im Beobachtungszeitraum sind dem Anhang, Abbildung 47 bis Abbildung 52, zu entnehmen.

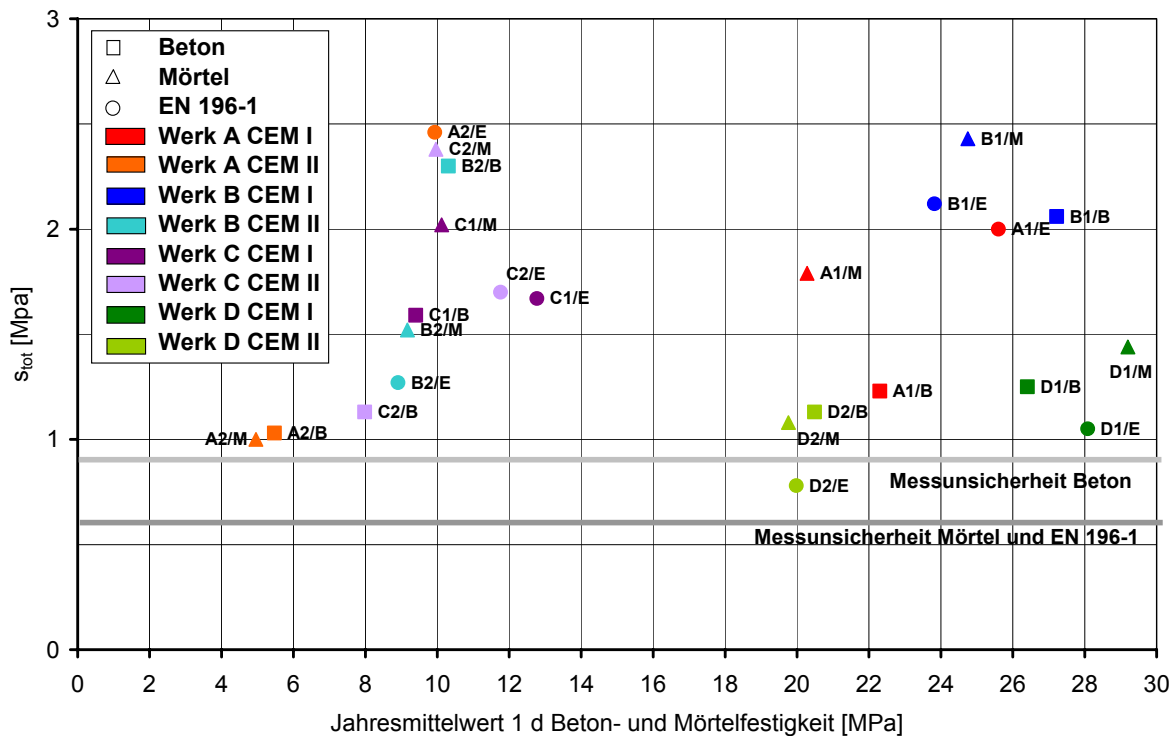


Abbildung 12: 1 Tagesfestigkeit von Beton und Mörtel: Gegenüberstellung Jahresmittelwert und Gesamtstandardabweichung

Beim überwiegenden Teil der Zemente ist die Gesamtstandardabweichung der Betonfestigkeiten in der Größenordnung jener der Mörtel und EN 196-1 Festigkeiten.

Die Jahresmittelwerte der Festigkeiten stimmen zwischen Beton und Mörteluntersuchungen gut überein, da die Tests mit gleichem w/z Wert durchgeführt wurden. Die Gesamtstandardabweichungen bewegen sich in einer Größenordnung, wie in Kapitel 5.2.1 beschrieben.

Ein Vergleich der Festigkeitsverläufe (Anhang 7.6, Abbildung 47 bis Abbildung 52) ergibt, dass Mörtelwerte und EN 196-1 Werte bei Zementen im Werk A und C längerfristige Schwankungen bzw. Trends zeigen, die von Betonwerten nicht angezeigt werden. Vorwiegend bei CEM I Zementen ( $A_k/1$ ,  $B_k/2$ ,  $C_k/1$   $D_k/1$ ) ergeben sich zeitweise höhere Differenzen zwischen Beton und EN 196-1 Werten. Es hat den Anschein, dass Beton „robuster“ hinsichtlich Einflüsse auf die Frühfestigkeit ist als Mörtel. Für eine tieferegehende Ursachenanalyse fehlen Daten.

## 5.3 Verarbeitbarkeit

### 5.3.1 Messungen am Beton

Im Rahmen der Studie der Kurzfristschwankungen wurden mit wöchentlicher Frequenz Betontests durchgeführt, bei denen das Ausbreitmaß von Standardbetonen gemessen wurde. (Siehe Kapitel 5.1.1).

Abbildung 13 und

Abbildung 14 geben die Charakteristik der Schwankungen wieder. Die Mittelwerte der Ausbreitmaße liegen zwischen 45 und 55 cm. Die unterschiedliche Höhe der Ausbreitmaße hat im Vergleich der Betone keine Bedeutung, da die Betontests mit unterschiedlichen Betonrezepturen und Gesteinskörnungen durchgeführt wurden.

Die Gesamtstandardabweichungen im Beobachtungszeitraum liegen zwischen 1,8 und 3,6 cm, bei einem Median von 3,0 cm. Bei einer geschätzten Standardmessunsicherheit von 1,5 cm liegt  $D_R$  zwi-

schen 1,4 und 3,2. Damit ist eine Regelbarkeit mit Einzelwerten des Ausbreitmaßes nicht möglich. Da der Einfluss der Messunsicherheit überwiegt, ist auch ein Vergleich der Schwankungen nur bedingt, mit Vorbehalt möglich.

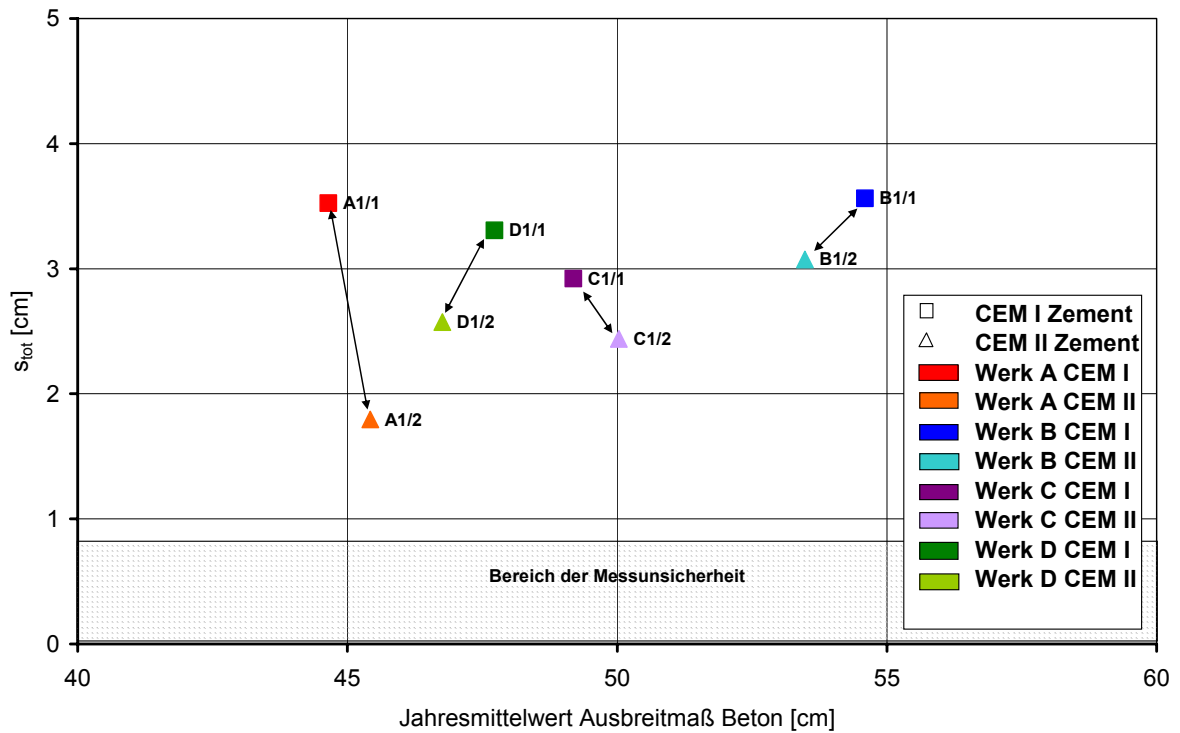


Abbildung 13: Ausbreitmaß Beton: Gegenüberstellung der Jahresmittelwerte und Gesamtstandardabweichungen

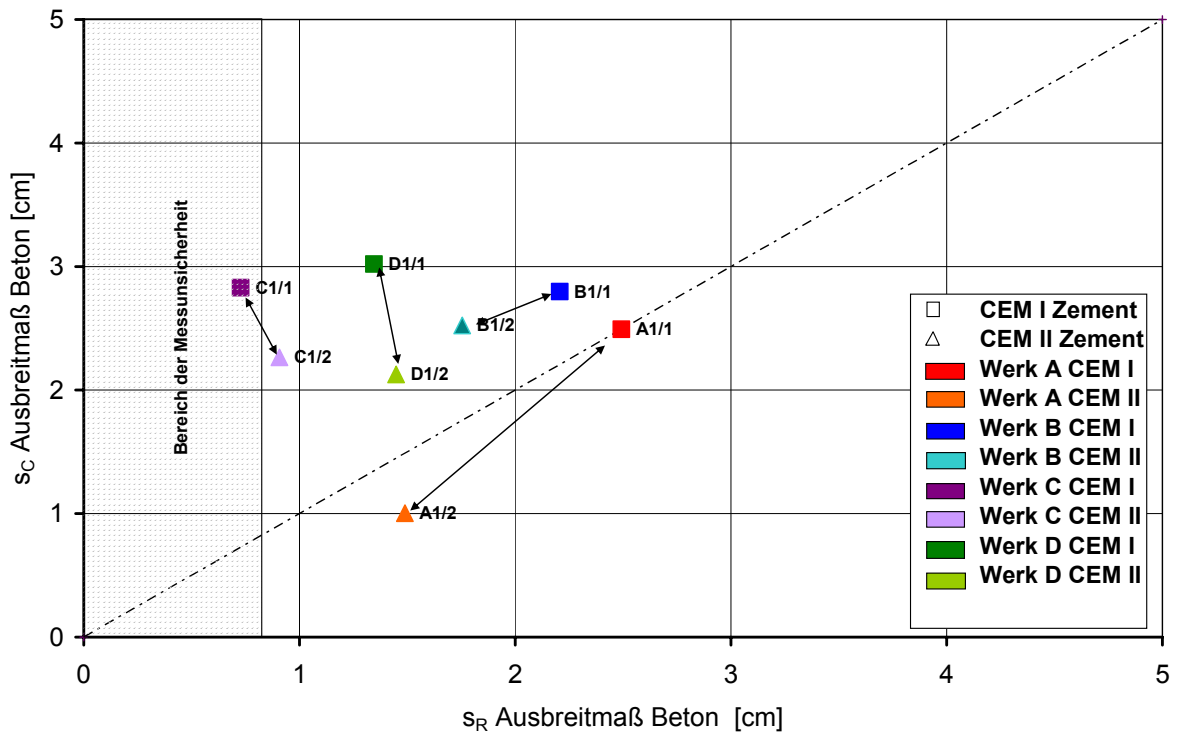


Abbildung 14: Ausbreitmaß Beton: Gegenüberstellung der Standardabweichungen:  $s_R$  und  $s_C$  jeweils aus den Daten eines Kalenderjahres berechnet

Es zeigt sich (

Abbildung 14), dass alle untersuchten CEM II Zemente geringere Gesamtstandardabweichungen als CEM I Zemente haben, was auf geringeres  $s_C$  der CEM II Zemente zurückzuführen ist. CEM II Zemente haben einen geringeren Klinkeranteil. Die aus Sicht Verarbeitbarkeit in den ersten Minuten weitgehend inerten Zementbestandteile Hüttsand, Flugasche und Kalkstein verdünnen den Klinker, damit haben Schwankungen der Klinkerreaktivität und Sulfatoptimierung weniger Einfluss als bei CEM I Zementen. Weiters haben die  $s_R$  von CEM I und CEM II Zementen eines Werks mit Ausnahme Werk A1 die gleiche Größenordnung. Dies ist als Hinweis zu deuten, dass ein werkspezifischer Einfluss auf Kurzzeitschwankungen vorliegt.

Das Ansteifen des Betons - der Ausbreitmaßverlust nach 30 bzw. 60 min - verläuft weitgehend analog zu den anfänglich gemessenen Ausbreitmaßen. Eine Analyse der Daten und Kennwerte Ausbreitmaßverlustes führte zu keinen weiteren Erkenntnissen. Auf die Darstellung wurde daher verzichtet.

### 5.3.2 Verarbeitbarkeitsmessungen mit Liftomat

Wie in Kapitel 4.5.3 beschrieben, ist die Liftomatmethode ein nicht normiertes Verfahren, mit der Messungen der Verarbeitbarkeit am Zementleim rasch und mit geringerem Aufwand als Betontests in einem Produktionslabor im Zementwerk durchgeführt werden können. Das Verfahren wurde unter Mitarbeit des Verfassers in einer Arbeitsgruppe von Lafarge entwickelt. Üblicherweise erfolgt die Messung 2x/Woche an den gleichen Proben wie die Konformitätsprüfung nach EN 197-1. Da die Liftomatmethode nur in jenen Zementwerken eingeführt wurde, die den in Kapitel 4.5.3 beschriebenen Kriterien entsprechen, ist die Datenpopulation kleiner als jene, die für Schwankungen der Frühfestigkeit analysiert wurde. Zur Verdichtung der Datenpopulation wurden die Ergebnisse der Studie über Kurzzeitschwankungen mit täglichen Messungen in die Auswertung mit aufgenommen. Die Werte unterscheiden sich nicht signifikant von den 2x/Woche durchgeführten Messungen.

In

Abbildung 15 sind die Jahresmittelwerte und die Gesamtstandardabweichung dargestellt. Der Wertebereich der Jahresmittelwerte geht von 13,2 cm bis 22,7 cm, bei einem Median von 18,1 cm. Der Median der Gesamtstandardabweichung beträgt 1,19 cm bei einer Messunsicherheit von 0,3 cm.  $D_R$  des Medianes ist 5,5, was bedeutet, dass die Auflösung des Verfahrens geeignet ist, signifikante Änderungen der Verarbeitbarkeit an Einzelwerten zu erkennen.

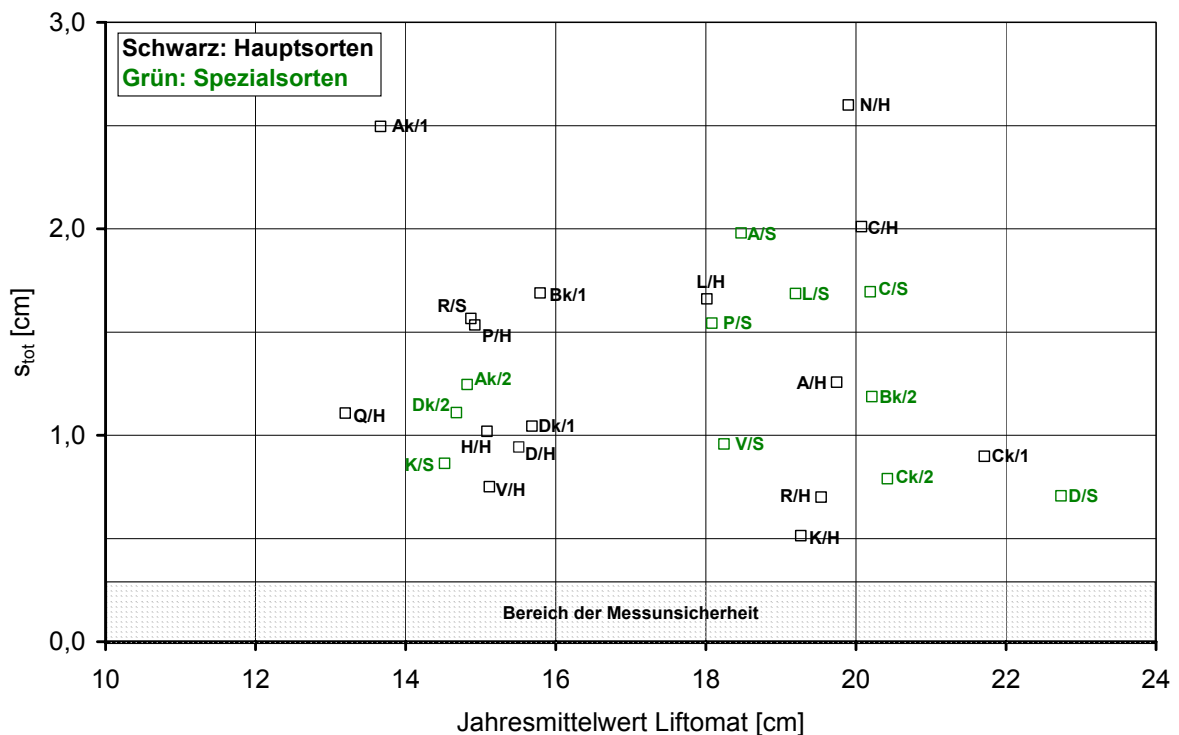


Abbildung 15: Liftomat Ausbreitmaß: Gegenüberstellung der Jahresmittelwerte und Gesamtstandardabweichungen

Die Standardabweichungen  $s_R$  und  $s_C$  sind in

Abbildung 16 dargestellt. Die Medianwerte sind:  $s_R$ : 0,63 cm,  $s_C$ : 1,03 cm. Die Verarbeitbarkeit ändert sich damit in erster Linie in Form von Sprüngen und Trends, überwiegend aufgrund Ursachen, die außerhalb eines kontinuierlichen Mahlungsprozesses liegen, wie untenstehend an Beispielen gezeigt wird. Etwa die Hälfte der Zemente weist ein  $s_R$  auf, das innerhalb der 2-fachen Messunsicherheit ist. Die Kurzzeitschwankung der Verarbeitbarkeit ist bei diesen Zementen damit knapp über den Grenzen der Messbarkeit durch die Liftomatmethode.

Hauptsorten und Spezialsorten weisen keine signifikanten Unterschiede der Fluktuation auf.

CEM I Zemente haben aufgrund des höheren Klinkeranteils geringfügig höhere Standardabweichungen als CEM II Zemente, wie Tabelle 13 zeigt.

Mediane Liftomat [cm]	Jahresdurchschnitt	$s_{tot}$	$s_R$	$s_C$
CEM I Zemente	18,1	1,26	0,77	1,09
CEM II Zemente	17,1	1,12	0,63	0,99
Alle Zemente	18,1	1,19	0,63	1,03

Tabelle 13: Gegenüberstellung der Fluktuationscharakteristik von Liftomat Werten von CEM I und CEM II Zementen

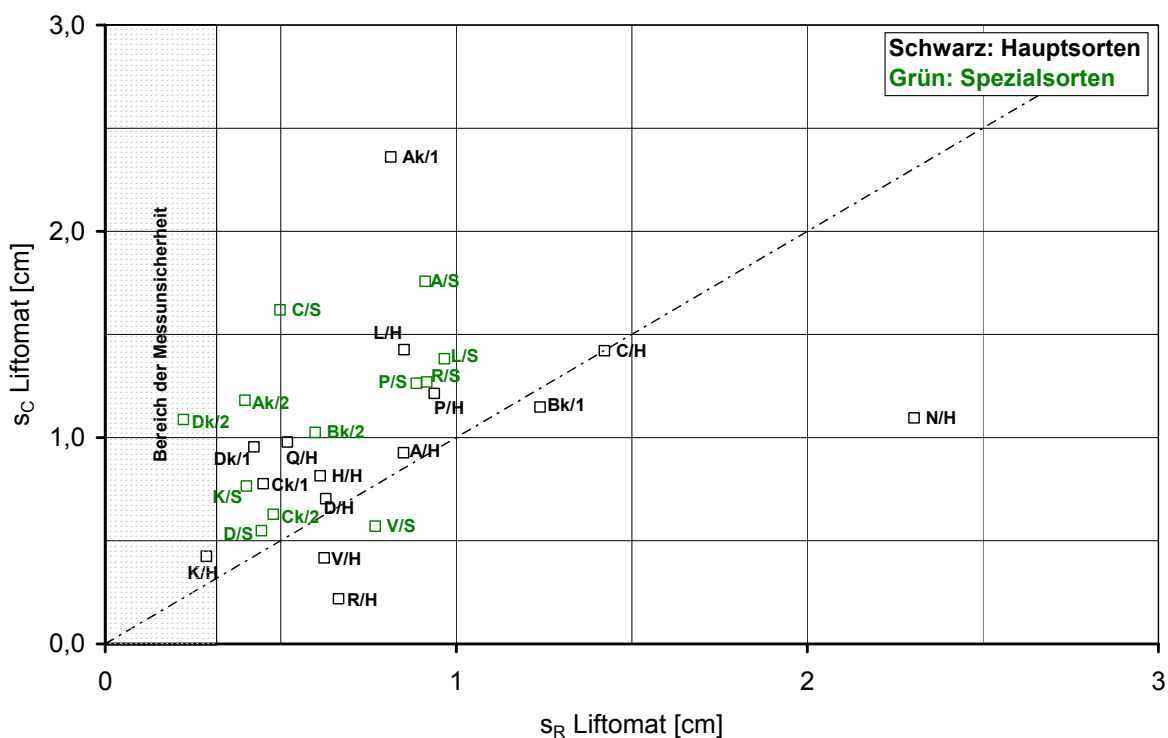


Abbildung 16: Liftomat Ausbreitmaß: Gegenüberstellung der Standardabweichungen  $s_R$  und  $s_C$  jeweils aus den Daten eines Kalenderjahres berechnet

### 5.3.3 Fallbeispiel: Vergleich Betonausbreitmaß – Liftomat

Von Interesse ist, ob Beton- und Liftomat Tests die gleiche Information über Verarbeitbarkeitsänderungen geben.

Abbildung 17 und Abbildung 18 zeigen beispielhaft den Jahresverlauf des Ausbreitmaßes von Beton und Liftomatwerten eines CEM I 42,5 R und CEM II/B-S 32,5 R aus Werk A (Werk  $A_K$ ). Beide Zemente wurden im gleichen Zeitraum, mit gleichem Klinker, auf gleicher Zementmühle gemahlen. Lediglich im letzten Beobachtungsmontat wurden CEM II/B-S auf einer anderen Zementmühle gemah-

len. Tabelle 14 fasst die Kennzahlen zusammen. Die Abbildungen und Kennzahlen verdeutlichen folgende Zusammenhänge:

Liftomatwerte folgen im Jahresverlauf dem Verlauf des Betonausbreitmaßes, wobei aber Einzelwerte des Betons sich nicht immer mit Liftomatwerten bestätigen lassen. Aufgrund der höheren Prüffrequenz (täglich) werden durch Liftomatwerte auch kurzzeitige Prozesswertänderungen als signifikant signalisiert, die von den niedriger frequenten Betonmessungen nicht erkannt werden.

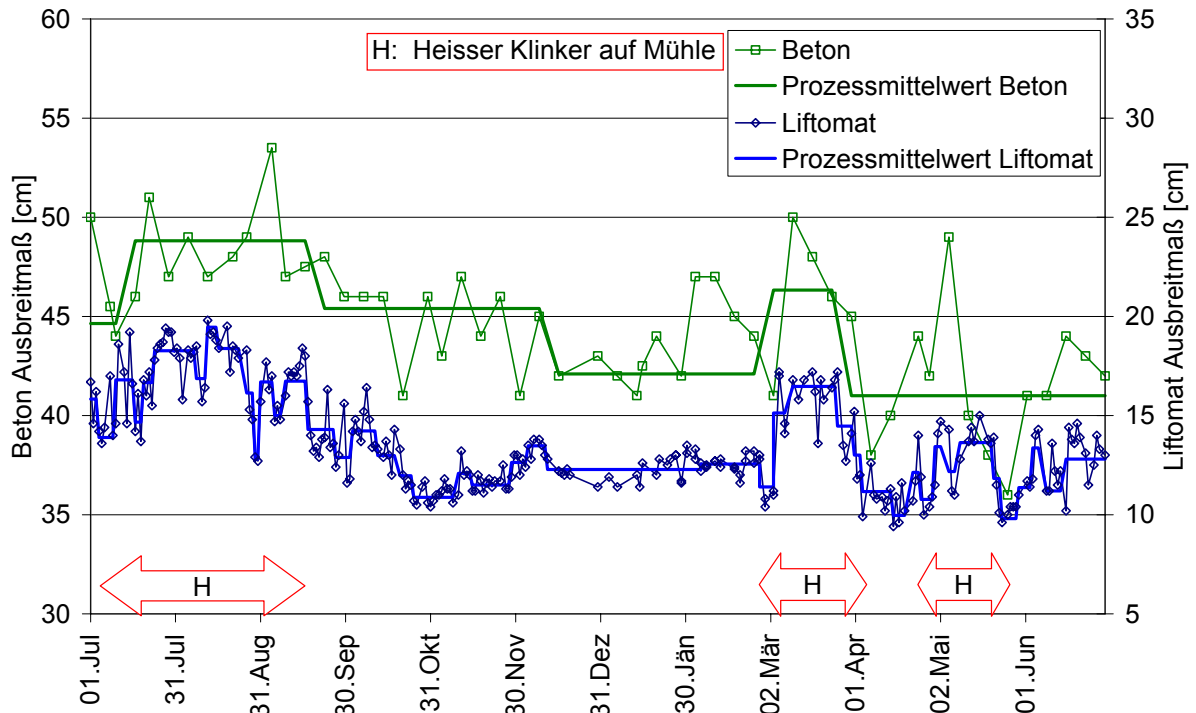


Abbildung 17: Gegenüberstellung des Verlaufs des Ausbreitmaßes von Beton und Liftomat Werk A1, CEM I 42,5 R

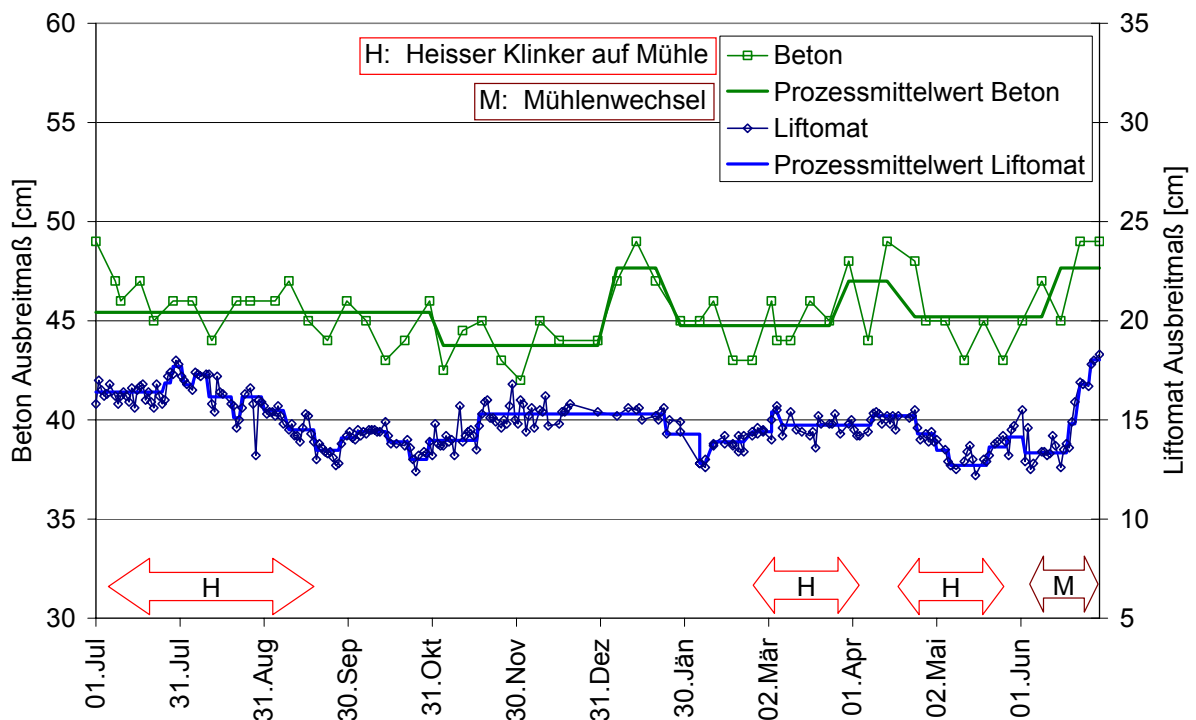


Abbildung 18: Gegenüberstellung des Verlaufs des Ausbreitmaßes von Beton und Liftomat Werk A1, CEM II/B-S 32,5 R



Eine Simulation mittels shift away Analyse, in der nur jeder zweite Liftomatwert berücksichtigt wurde, zeigt, dass sich durch eine Halbierung der Prüffrequenz, von täglicher Messung auf etwa 2-3 mal pro Woche, die Aussage nicht grundsätzlich ändert (Anhang 7.8 Abbildung 57 und Abbildung 58). Das bedeutet, dass der höhere Aufwand der täglichen Messung keinen zusätzlichen Nutzen im Vergleich zur Messung zweimal pro Woche bringt. Die Verarbeitbarkeit von CEM I 42,5 R schwankt deutlich mehr als die von CEM II/B-S 32,5 R. Ursache ist der schwankende Gehalt an leicht löslichem Sulfat, hauptsächlich der schwankende Halbhydratgehalt. Proben mit hohem Ausbreitmaß - guter Verarbeitbarkeit – weisen einen höheren Halbhydratgehalt auf. Die Ursache im gegebenen Fall für die hohe Schwankung des Halbhydratgehalts wird in Kapitel 5.4.3.2 beschrieben.

CEM II/B-S 32,5 R weist deutlich weniger Schwankungen auf. Einerseits dadurch, dass, wie oben angeführt, der Klinker und damit dessen Reaktivität mit etwa 28 % Hüttensand verdünnt wird. Andererseits ist bei diesem Zement die Halbhydratschwankung deutlich niedriger.

Die hohe Sensibilität des Klinkers gegenüber rasch löslichem Sulfat überdeckt in dem Beispiel andere Einflussfaktoren, die gleichzeitig auftraten, wie eine Verringerung des  $C_3A$  Gehalts um 1 % im Klinker und eine Absenkung des Blainewerts um  $250 \text{ cm}^2/\text{g}$  bei CEM II/B-S 32,5 R. Die Einflüsse hatten keinen nachweisbaren Einfluss auf die Verarbeitbarkeit, wohl aber auf die Frühfestigkeit.

	CEM I 42,5 R	CEM II/B-S 32,5 R
	Betonausbreitmaß [cm]	
Mittelwert	44,6	45,4
$S_{\text{tot}}$	3,52	1,79
$S_R$	2,49	1,49
$s_C$	2,49	1,00
	Liftomat [cm]	
Mittelwert	13,7	14,8
$S_{\text{tot}}$	2,50	1,25
$S_R$	0,81	0,40
$s_C$	2,36	1,18

Tabelle 14: Vergleich der Kennzahlen der Verarbeitbarkeit zweier Zemente aus Werk A1

### 5.3.4 Normensteife nach EN 196-3

In

Abbildung 19 sind die Jahresmittelwerte und die Gesamtstandardabweichungen des Wasseranspruchs der Zemente zum Erzielen der Normensteife dargestellt. Mit einer Spannweite von 24,4 % bis 33,6 % decken sie den für Normensteifen üblichen Wertebereich ab. Der Median der Jahresmittelwerte liegt bei 28,1 %, der Median der Gesamtstandardabweichung bei 0,56 %. Unter Verwendung der in Kapitel 4.5.2 geschätzten Standardmessunsicherheit von 0,1 % berechnet sich  $D_R$  des Wasseranspruchs mit 7,9, was eine eindeutige Unterscheidung zwischen Eigenschaftsfluktuation und „Rauschen“ der Messung zulässt. Bemerkenswert ist, dass die Gesamtstandardabweichungen unabhängig von der Höhe des Wasseranspruchs erscheinen und dass die Standardabweichungen in einem relativ engen Band von 0,4 % bis 0,7 % liegen. Kein Zement hat eine Standardabweichung kleiner als 0,4 %. Zusammenhänge mit Beton- und Liftomatwerten sind wenig signifikant. Ein Zusammenhang besteht lediglich zwischen der Mahlfineinheit der Zemente und dem Wasseranspruch für die Normensteife.

Eine Analyse von  $s_R$  und  $s_C$  ist nur eingeschränkt möglich. Grund dafür ist, dass die Messungen in einigen Werken nur mit Rundung auf 1 % durchgeführt wurden, bzw. über Wochen mit konstanten w/z Wert gearbeitet wurde. Daher kann  $s_R$  in diesen Werken nicht berechnet werden. Schließt man die Ergebnisse aus diesen Werken bei der Auswertung aus, ergeben sich Wertebereiche wie in Tabelle 15 und Abbildung 19.

	Minimum	Median	Maximum
Jahres Ø [%]	24,4	28,2	33,6
S <sub>tot</sub> [%]	0,37	0,50	1,22
S <sub>R</sub> [%]	0,09	0,33	0,50
s <sub>C</sub> [%]	0,17	0,44	1,03

Tabelle 15: Kennzahlen des Wasseranspruchs nach EN 196-3 aller in dargestellten Zementen  
 Berücksichtigt wurden nur jene Zemente, deren Wasseranspruch für die Normensteife für jede Prob ermittelt wurde. D.h. nicht über längere Zeiträume mit angenommenen Werten gearbeitet wurde.

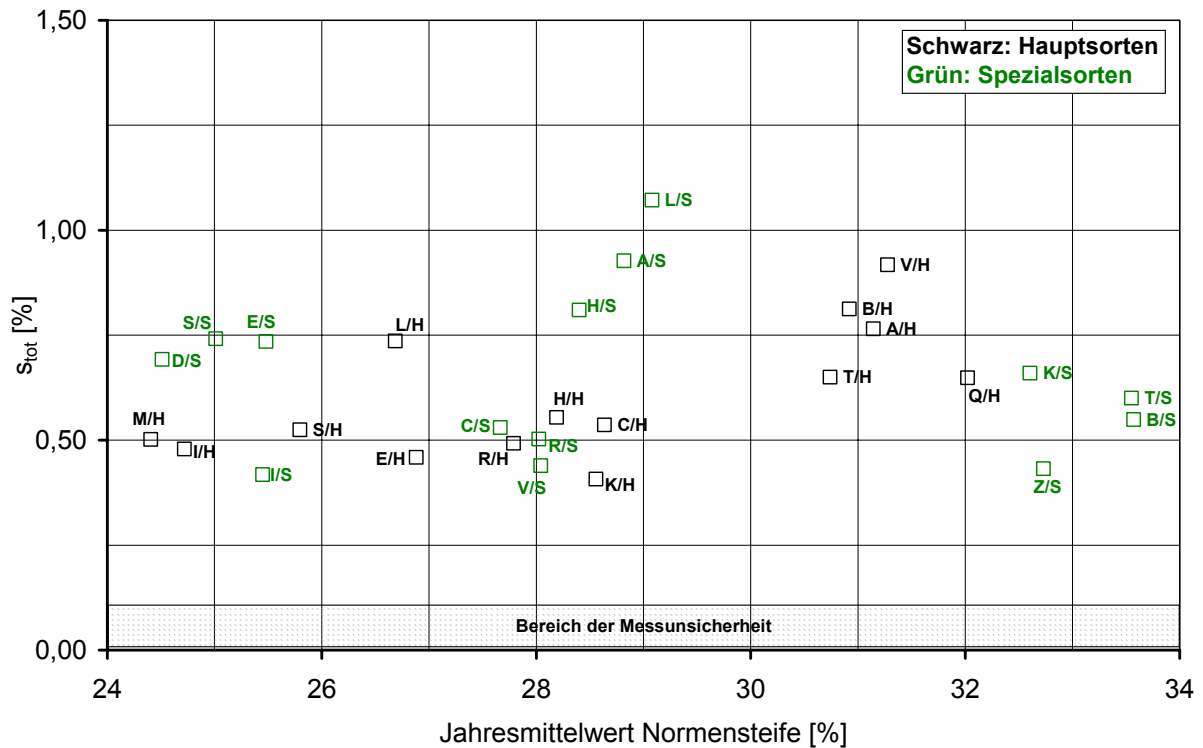


Abbildung 19: Wasseranspruch für Normensteife EN 196-3: Gegenüberstellung des Jahresmittelwerts und der Gesamtstandardabweichung

Dargestellt sind nur die Werte jener Zemente, deren Wasseranspruch für die Normensteife für jede Probe ermittelt wurde. D.h. nicht die Normensteife bei jeder Messung bestimmt wurde.

### 5.3.5 Erstarrungsbeginn nach EN 196-3

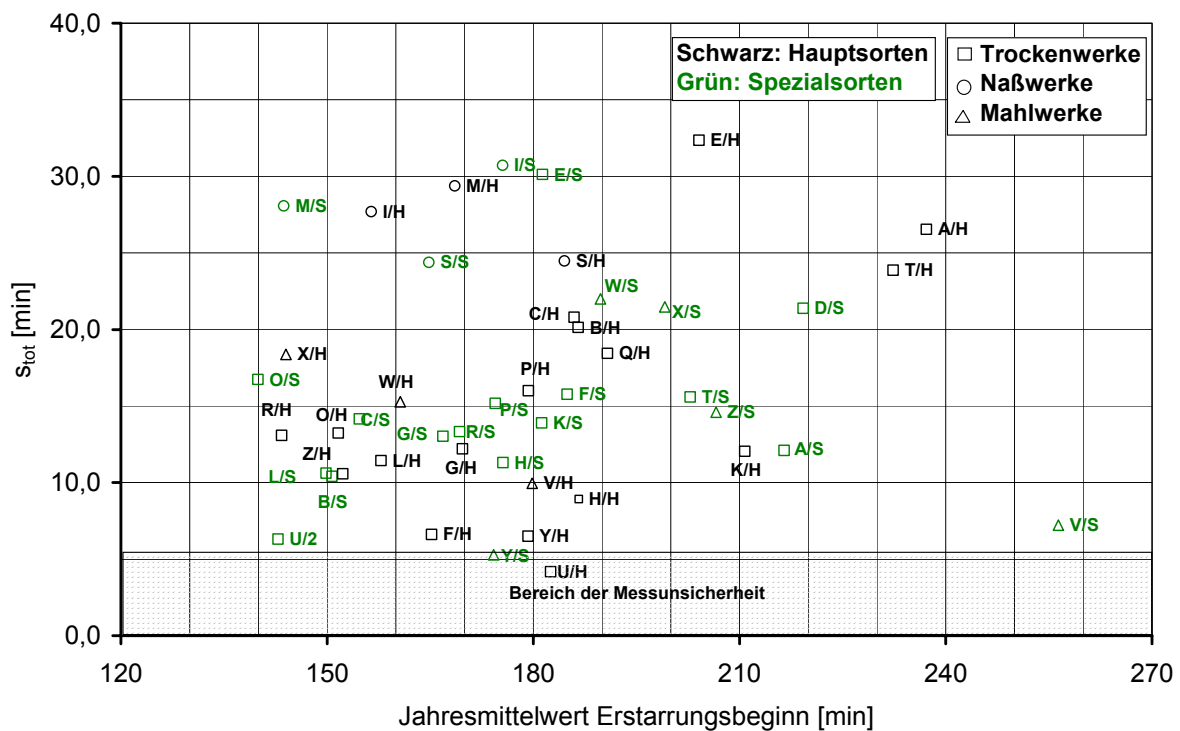


Abbildung 20 sind Jahresmittelwerte und Gesamtstandardabweichungen des Erstarrungsbeginns der Zemente dargestellt. Der Median der Jahresmittelwerte liegt bei 177 Minuten, der Median der Gesamtstandardabweichung bei 15 Minuten. Der Erstarrungsbeginn ist abhängig von Werk, Zementsorte und Mahlfineinheit. Die Gesamtstandardabweichung streut stark und ist in erster Linie vom Werk abhängig, wie Abbildung 21 zeigt. In der Abbildung ist die Gesamtstandardabweichung von Spezial- und Hauptsorte gegenübergestellt. Die Abbildung zeigt, dass bei einer hohen Gesamtstandardabweichung des Erstarrungsbeginns einer Hauptsorte eines Werks der Erstarrungsbeginn der Spezialsorte ebenso eine hohe Gesamtstandardabweichung aufweist. Das ist dahingehend zu interpretieren, dass die Fluktuation der Erstarrungszeit mehr vom Werk, somit von Anlagen, Prozessführung und externen Ursachen abhängt, als von der Zementsorte. Weiters zeigt sich, dass Zemente aus Nasswerken tendenziell die höchste Fluktuation des Erstarrungsbeginns aufweisen. Die Ursachen dafür sind wahrscheinlich die gleichen, wie bei der Frühfestigkeit beschrieben (Dosierungsgenauigkeit der Zementkomponenten auf der Zementmühle).

Das Ergebnis der Zerlegung der Varianzen ist in Abbildung 22 dargestellt. Die Abbildung zeigt, dass die Fluktuation etwa zu gleichen Teilen von  $s_R$  und  $s_C$  verursacht wird. Ansonsten bestätigt die Abbildung die oben genannten Feststellungen. Sehr niedere Gesamtstandardabweichungen bzw.  $s_R$  sind das Resultat der manuellen Bestimmung des Erstarrungsbeginns in diesen Werken und eines möglichen „Memory Effekts“ bei der Routineprüfung durch den Laboranten. Der überwiegende Anteil an Werken verwendet für die Bestimmung des Erstarrungsbeginns Vicat Automaten.

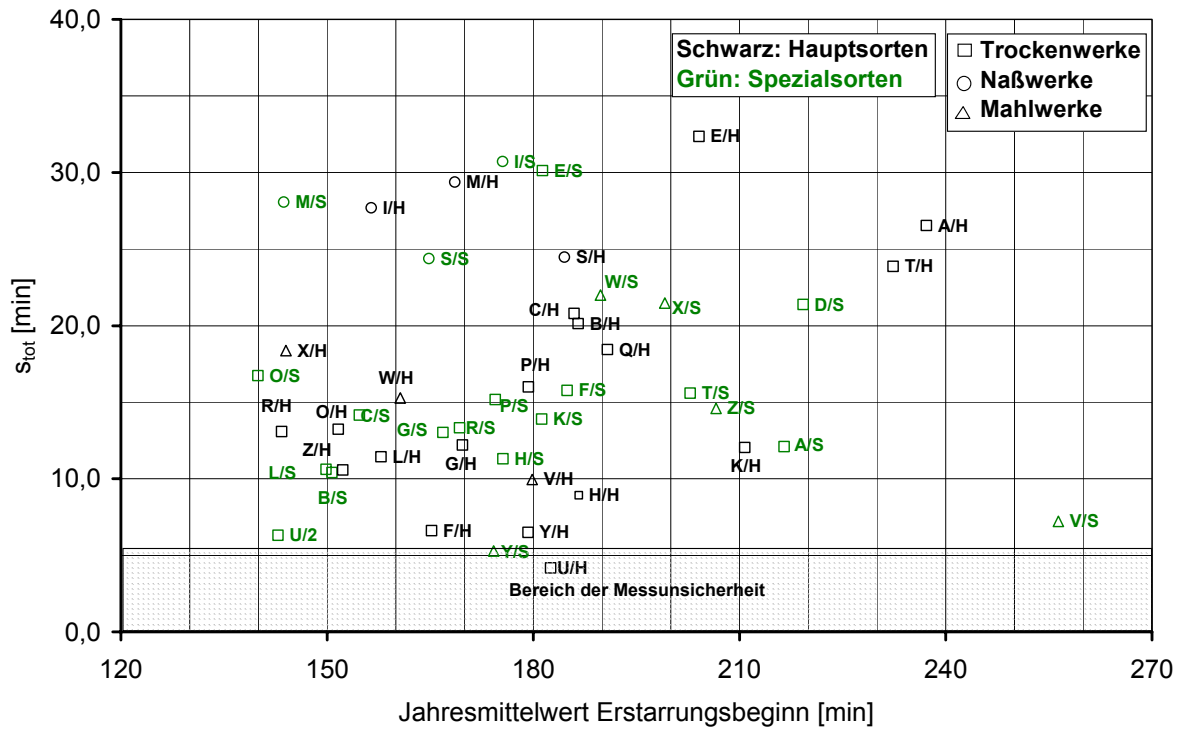


Abbildung 20: Erstarrungsbeginn nach EN 196-3: Gegenüberstellung der Jahresmittelwerte und der Gesamtstandardabweichungen

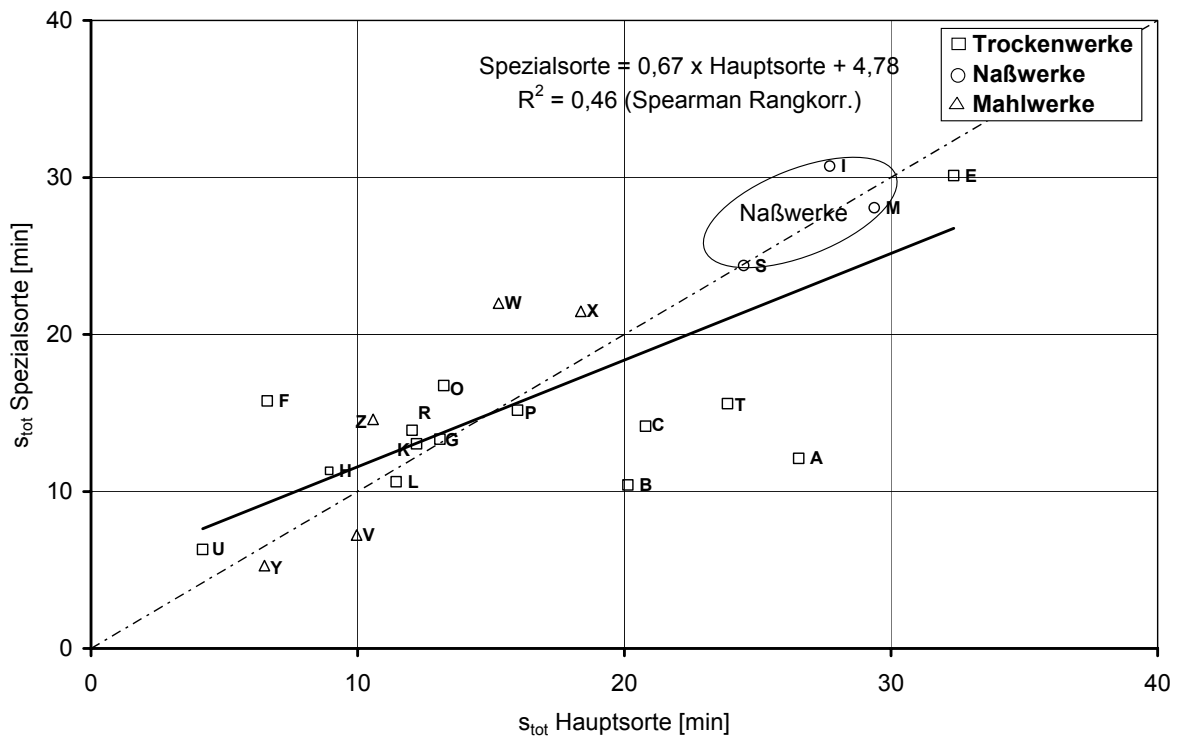


Abbildung 21: Erstarrungsbeginn nach EN 196-3: Gegenüberstellung der Gesamtstandardabweichungen von Hauptsorte und Spezialsorten

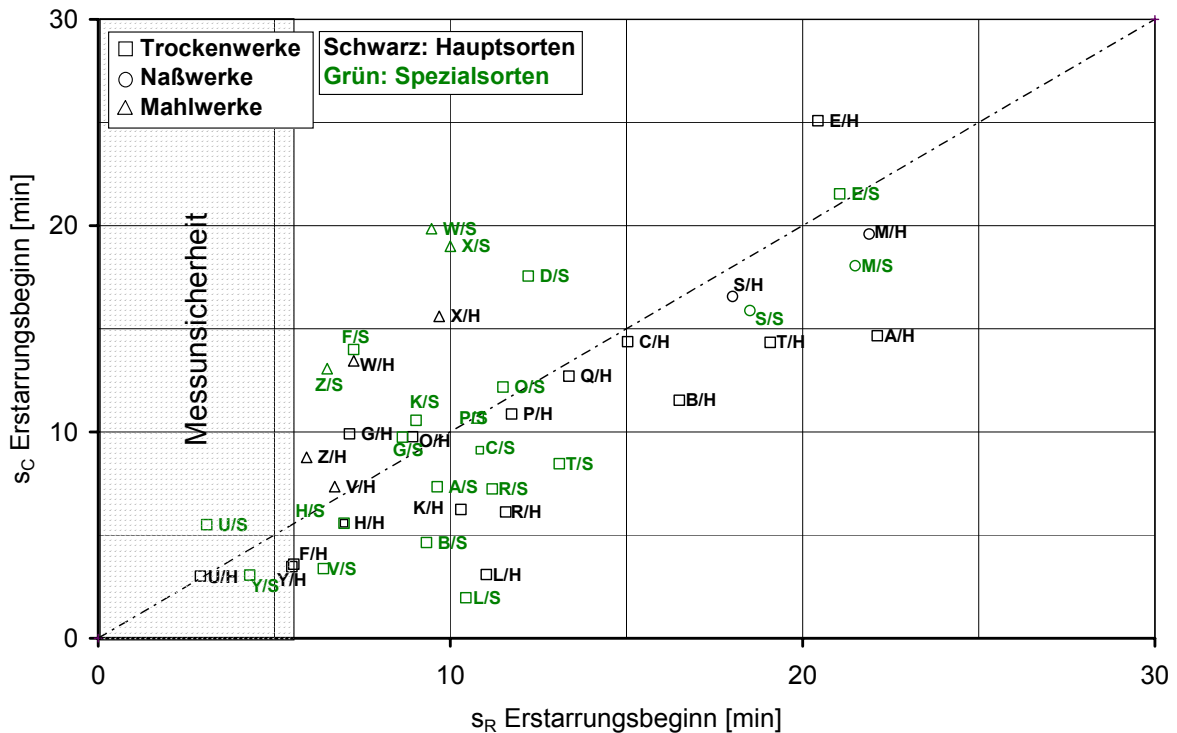


Abbildung 22: Erstarrungsbeginn nach EN 196-3: Gegenüberstellung der Standardabweichungen  $s_R$  und  $s_C$  jeweils aus den Daten eines Kalenderjahres berechnet

## 5.4 Physikalische, chemische und mineralogische Parameter des Zements

### 5.4.1 Mahlfeinheit von Zement

Die spezifische Oberfläche von Zement, gemessen als Blainewert, ist einerseits Steuergröße für die Festigkeit, andererseits beeinflusst sie Wasseranspruch und Verarbeitbarkeit. Mit Änderungen des Ziel-Blainewerts werden Änderungen der Klinker- und Zumahlstoffreaktivität ausgeglichen. Ein schwankender Blainewert ist daher nicht notwendigerweise ein Hinweis auf einen wenig kontrollierten Mahlprozess, sondern kann ein Hinweis auf schwankende Reaktivität der Zementausgangsstoffe sein. Hohes  $s_C$  kann in vielen Fällen der Änderung von Sollwertvorgaben zugeordnet werden, während  $s_R$  die Stabilität des Mahlprozesses widerspiegelt.

In Abbildung 23 sind Jahresmittelwerte und Gesamtstandardabweichungen der Blainewerte dargestellt. Der Median der Jahresmittelwerte liegt bei  $3875 \text{ cm}^2/\text{g}$ , der Median der Gesamtstandardabweichungen bei  $142 \text{ cm}^2/\text{g}$ . Die Gesamtstandardabweichung sinkt leicht mit steigendem Blainewert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die sogenannten „Mahlschwänze“, das sind Übergangszemente, die bei der Mahlungsumstellung von Zementsorten anfallen, nicht der höherwertigeren Sorte (i.A. mit höheren Blainewert) beigegeben werden. Übergangszemente werden entweder der Sorte mit niedrigerem Blainewert bzw. geringerer Festigkeitsklasse zugeführt oder in speziellen Silos zwischengelagert und während der Mahlung später in niedrigen Anteilen den Zementen, vorwiegend niedriger Festigkeitsklasse, zudosiert.

Die Ergebnisse der Zerlegung der Varianzen ist in Abbildung 24 dargestellt. Der Median von  $s_R$  ist  $89 \text{ cm}^2/\text{g}$ , der Median von  $s_C$  ist  $99 \text{ cm}^2/\text{g}$ . Es fällt auf, dass der Großteil der Zemente sehr ähnliches  $s_R$ , im Bereich  $50$  bis  $100 \text{ cm}^2/\text{g}$  hat. Das kann dahingehend interpretiert werden, dass ein  $s_R$  von  $50$  –  $100 \text{ cm}^2/\text{g}$  „übliche“ Prozessbedingungen darstellt. Größeres  $s_R$ , etwa im Bereich größer  $150 \text{ cm}^2/\text{g}$  dürfte auf „ungenügend kontrollierte“ Mahlbedingungen zurückzuführen sein. In diesem Bereich liegen auch die Zemente der Nasswerke. Deren Produktion mittels Durchlaufmühlen mit weniger guten Regel- und Dosiermöglichkeiten verursacht höhere Schwankungen der Verarbeitbarkeit und Frühfes-

tigkeit. Wie Abbildung 25 zeigt ist  $s_R$  für Haupt- und Spezialsorte nicht signifikant unterschiedlich. Ein ähnliches Verhalten wurde bei den Frühfestigkeiten (Abbildung 9) sowie beim Sulfatgehalt (Abbildung 28) beobachtet.

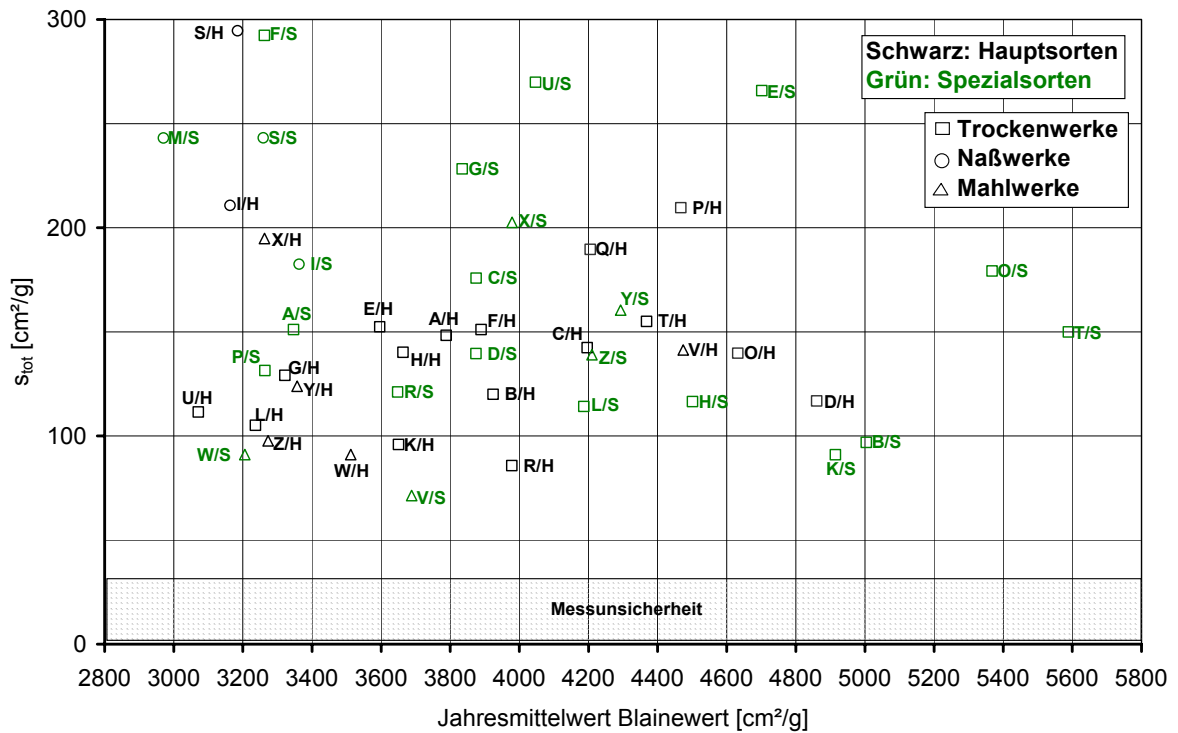


Abbildung 23: Mahlfeinheit nach Blaine: Gegenüberstellung der Jahresmittelwerte und Gesamtstandardabweichungen

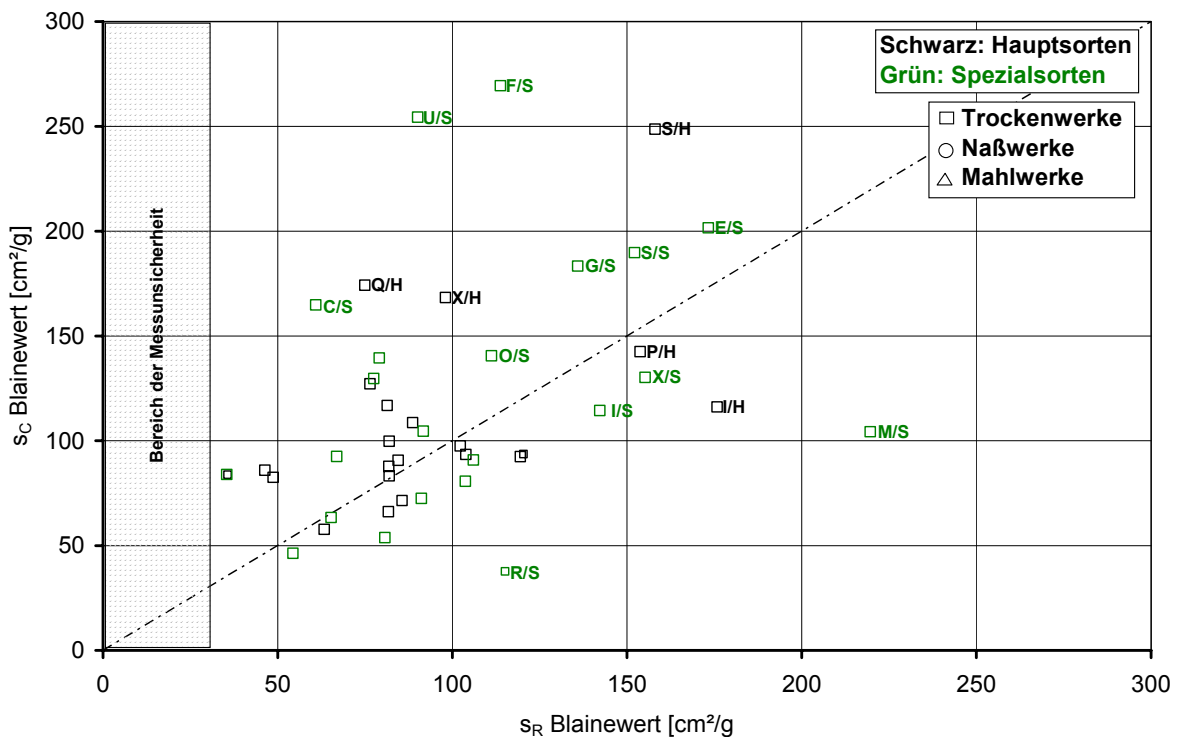


Abbildung 24: Mahlfeinheit nach Blaine: Gegenüberstellung der Standardabweichungen  $s_R$  und  $s_C$  jeweils aus den Daten eines Kalenderjahres berechnet

$s_C$  schwankt stark zwischen etwa 40 bis 270  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Höhere Schwankungen sind das Resultat von Sollwertänderungen, wie untenstehendes Beispiel aus Werk U zeigt. Beide Zemente des Werks haben etwa gleiches  $s_R$  von 90  $\text{cm}^2/\text{g}$ , was „kontrollierte Mahlbedingungen“ indiziert, aber stark unterschiedliches  $s_C$ . Wie in Abbildung 59 im Anhang ersichtlich, ist das hohe  $s_C$  das Resultat mehrerer Wechsel des Ziel – Blainewerts von etwa 500  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Teilt man die Wertepopulation des CEM I 52,5 R in Bereiche mit hohem und tiefen Blainewert, bei einem Trennschnitt von 4100  $\text{cm}^2/\text{g}$ , ergibt die Varianzzerlegung für diesen Sub-Populationen übliche Werte.

	CEM I 42,5 R	CEM I 52,5 R gesamt	CEM I 52,5 R tiefer Zielwert	CEM I 52,5 R hoher Zielwert
Jahres $\bar{O}$ [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ]	3071	4047	3876	4374
$S_{\text{tot}}$ [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ]	112	270	120	144
$S_R$ [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ]	86	91	92	114
$s_C$ [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ]	71	254	77	86

Tabelle 16: Vergleich der Kennzahlen der Blainewert zweier Zemente aus Werk U

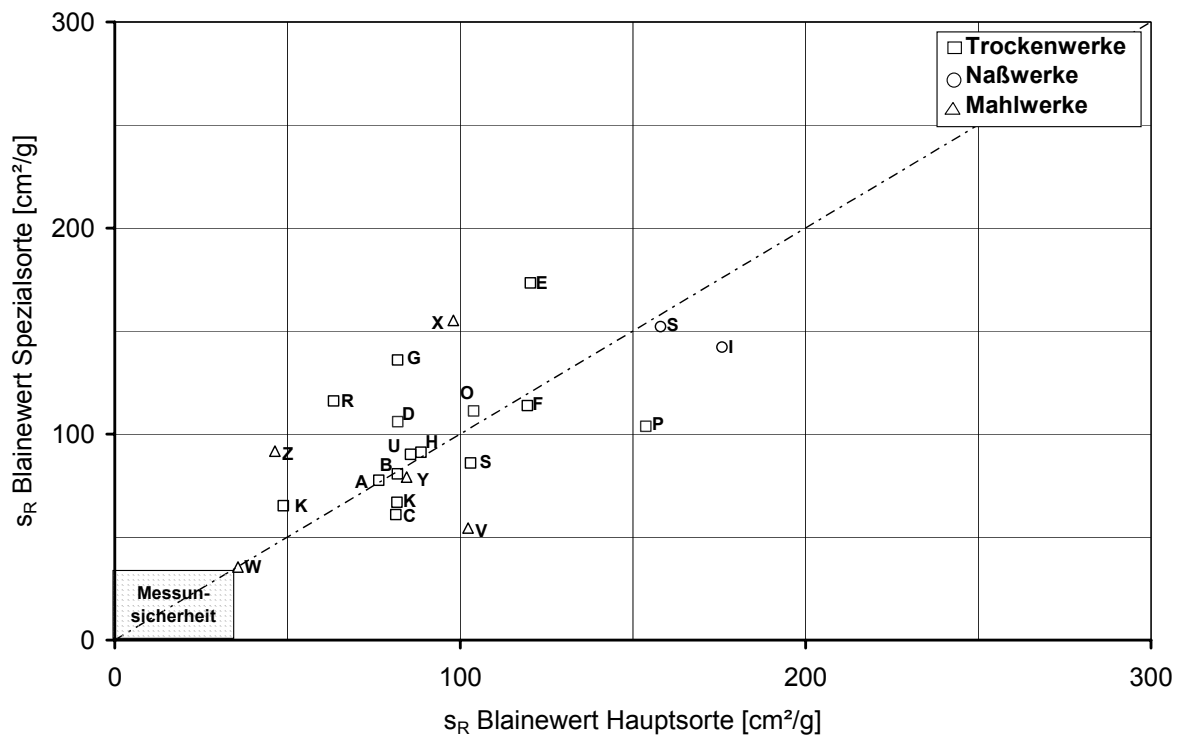


Abbildung 25: Blainewert: Gegenüberstellung von  $s_R$  der Hauptsorten und Spezialsorten der Werke

## 5.4.2 Sulfatgehalt von Zement

In Abbildung 26 sind Jahresmittelwerte und Gesamtstandardabweichungen der Sulfatgehalte der Zemente dargestellt. Der Median der Jahresmittelwerte liegt bei 2,91 %, der Median der Gesamtstandardabweichungen bei 0,15 %. Wie in der Abbildung ersichtlich, sinkt die Gesamtstandardabweichung mit steigendem Sulfatgehalt. Der Zusammenhang ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass ein höherer Sulfatgehalt im Zement leichter konstant zu halten ist. Schwankungen des Sulfatgehalts des Klinkers können bei einer höheren Sulfatträgerdosierung im Zement leichter ausgeglichen werden. Ein Zusammenhang zwischen den Gesamtstandardabweichungen Sulfatgehalt Zement und Klinker eines Werks konnte nicht nachgewiesen werden. Damit beeinflussen Sulfatschwankungen des Klinkers nicht nachweisbar Sulfatschwankungen des Zements. Mit Ausnahme von 2 Nasswerken (durch den Mahlprozess bedingt, siehe Kapitel 5.2.1) liegen die Gesamtstandardabweichungen der Sulfatgehalte der Zemente unter denen der Gesamtstandardabweichungen der Sulfatgehalte der Klin-

ker. Die Ergebnisse der Zerlegung der Varianzen ist in Abbildung 27 dargestellt. Die Medianwerte sind:  $s_R$ : 0,09 %,  $s_C$ : 0,12 %. Die Mehrzahl der Zemente hat ähnliches  $s_R$ . 50 % der Werte von  $s_R$  liegen zwischen 0,07 % und 0,12 % Damit dürfte ein  $s_R$  von 0,09 % die „übliche“ Prozessfluktuation darstellen.

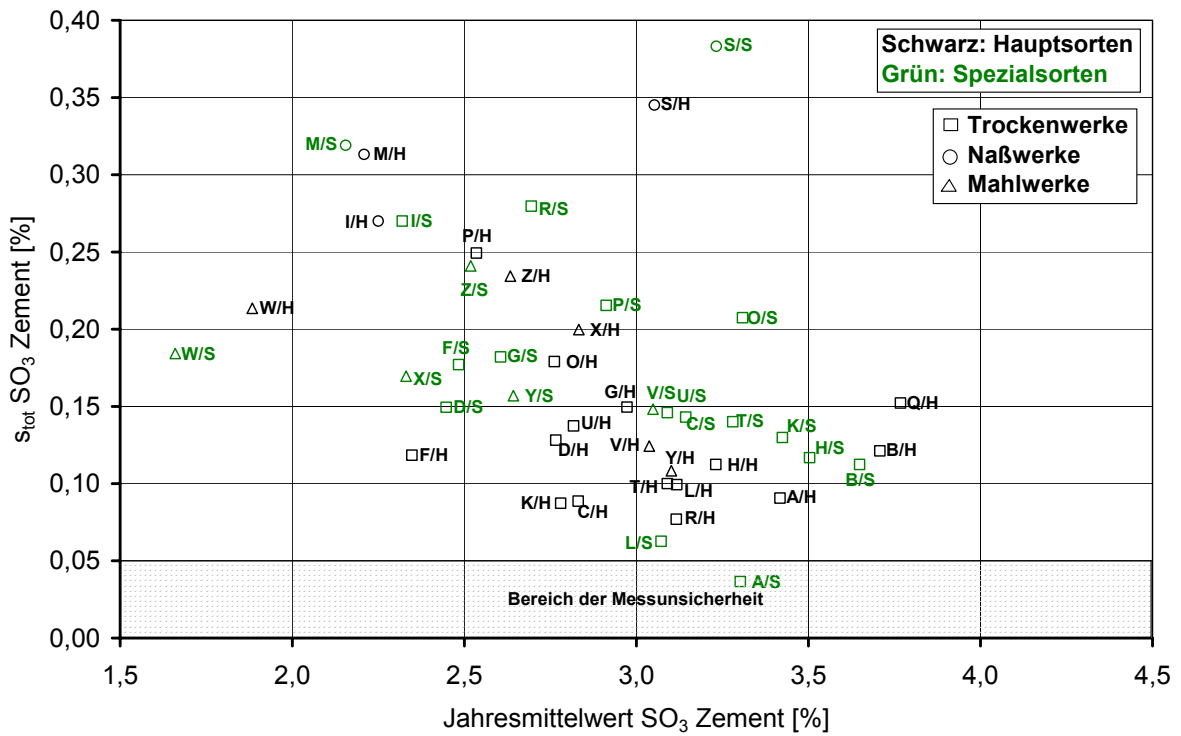


Abbildung 26: Sulfatgehalt von Zement: Gegenüberstellung der Jahresmittelwerte und Gesamtstandardabweichungen

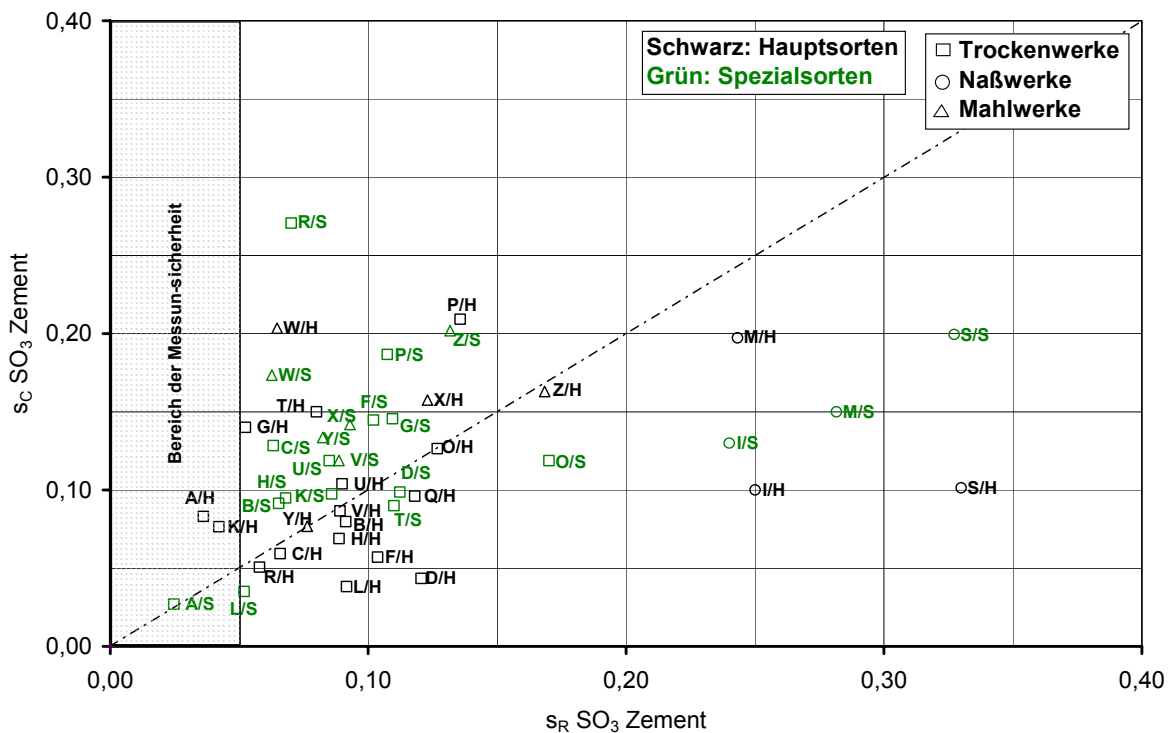


Abbildung 27: Sulfatgehalt von Zement: Gegenüberstellung der Standardabweichungen:  $s_R$  und  $s_C$  jeweils aus den Daten eines Kalenderjahres berechnet



Die Gesamtstandardabweichungen der Sulfatgehalte der Zemente, die aus einem Werk kommen, sind im Allgemeinen in ähnlicher Höhe. Zudem zeigt Abbildung 28, dass eine sehr gute Korrelation von  $s_R$  Hauptsorte und Spezialsorte besteht. Da ein solcher Zusammenhang für  $s_C$  nicht gefunden werden kann, ist anzunehmen, dass die Schwankung des Sulfatgehalts in erster Linie prozess- und anlagenbedingt ist. Außerhalb des Mahlprozess liegende Ursachen wie wechselnde Sulfatgehalte der Rohmaterialien scheinen gut beherrscht zu werden.

Die Höhe des Sulfatgehaltes (Jahresmittelwert) der Zemente aus einem Werk korreliert in ähnlicher Weise (Abbildung 26), da der Sulfatgehalt eines Zements im Rahmen einer Optimierung auf die jeweils spezifische Klinkerreaktivität abgestimmt wird. Im Allgemeinen wird für Haupt- und Spezialsorten der gleiche Klinker verwendet, wenn auch mit unterschiedlichen Schwachbrandanteilen bzw. Klinkergüten, die sich aus der „Sortierung“ nach dem  $C_3S$  und Freikalkgehalt ergeben.

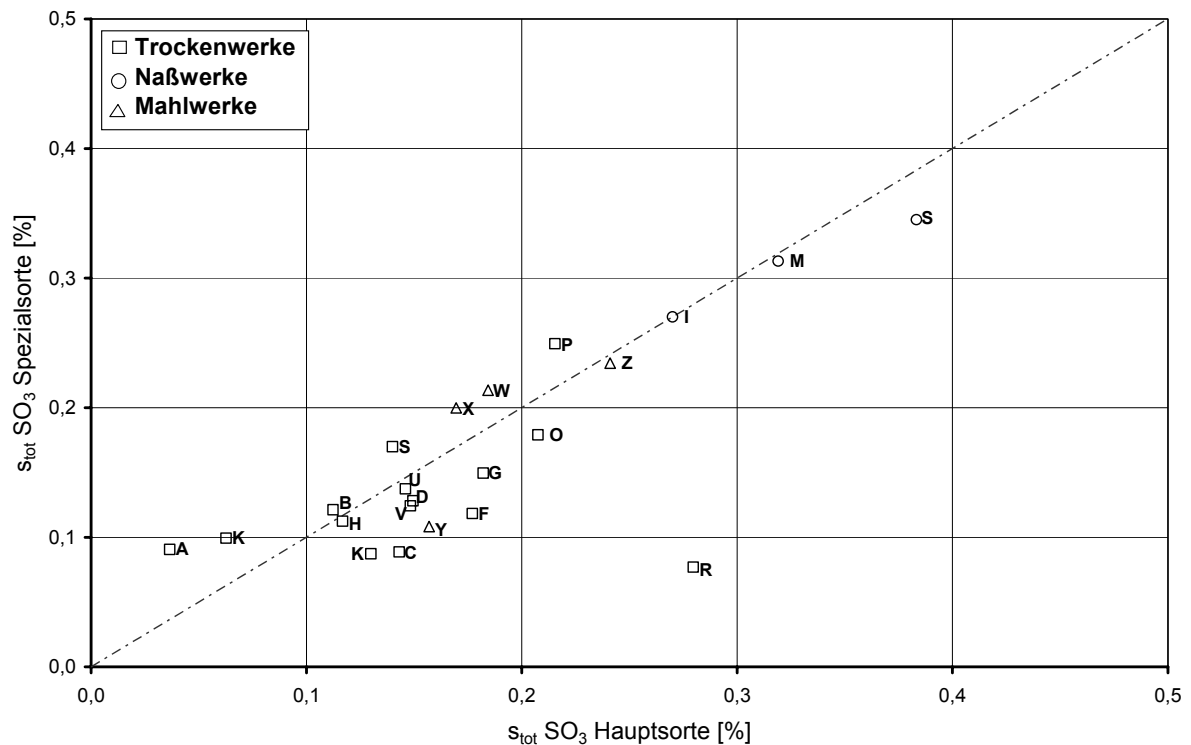


Abbildung 28: Sulfatgehalt Zement: Gegenüberstellung von  $s_R$  der Hauptsorten und Spezialsorten der Werke

## 5.4.3 Sulfatphasengehalt von Zement

### 5.4.3.1 Messungen der rasch löslichen Sulfate mittels Delta Rio

In Abbildung 29 sind Jahresmittelwerte und Gesamtstandardabweichungen der Delta Rio Werte der Zemente dargestellt. Der Median der Jahresmittelwerte liegt bei 0,63 mS, der Median der Gesamtstandardabweichungen bei 0,13 mS. Die Ergebnisse der Zerlegung der Varianzen ist in Abbildung 30 dargestellt. Die Medianwerte sind:  $s_R$ : 0,07 mS,  $s_C$ : 0,09 mS. Die niedrigsten ermittelten Standardabweichungen liegen im Bereich der Standardmessunsicherheit, die 0,03 mS beträgt.

Die Höhe der Jahresmittelwerte ist weitgehend durch die individuelle Sulfatoptimierung bedingt, das heißt, durch die Abstimmung des Sulfatgehalts und -löslichkeit auf die Reaktivität des Klinkers. Im Gegensatz zu Schwankungen des Sulfatgehalts ist sowohl  $s_{tot}$  als auch  $s_R$  und  $s_C$  der Delta Rio Werte individuell zementsortenspezifisch. Eine Systematik, abhängig vom Zementtyp, Werk oder Schwankung des Klinkersulfats ist nicht nachweisbar.

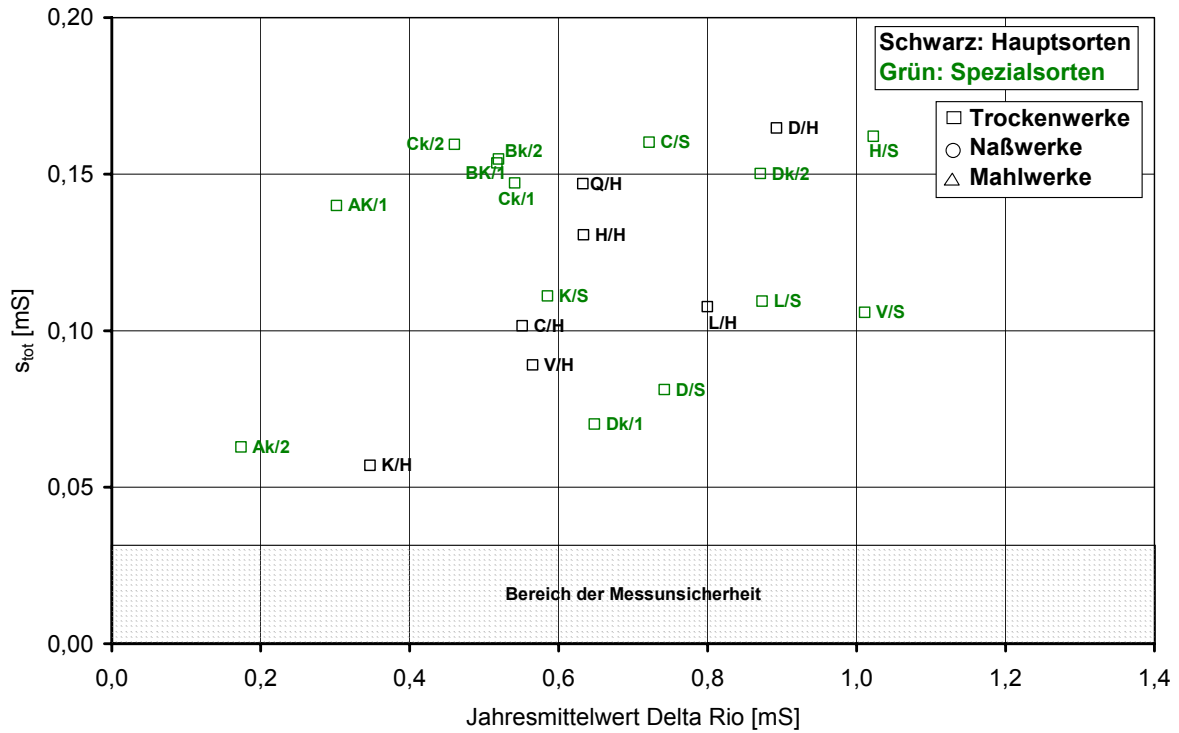


Abbildung 29: Delta Rio: Gegenüberstellung der Jahresmittelwerte und Gesamtstandardabweichungen

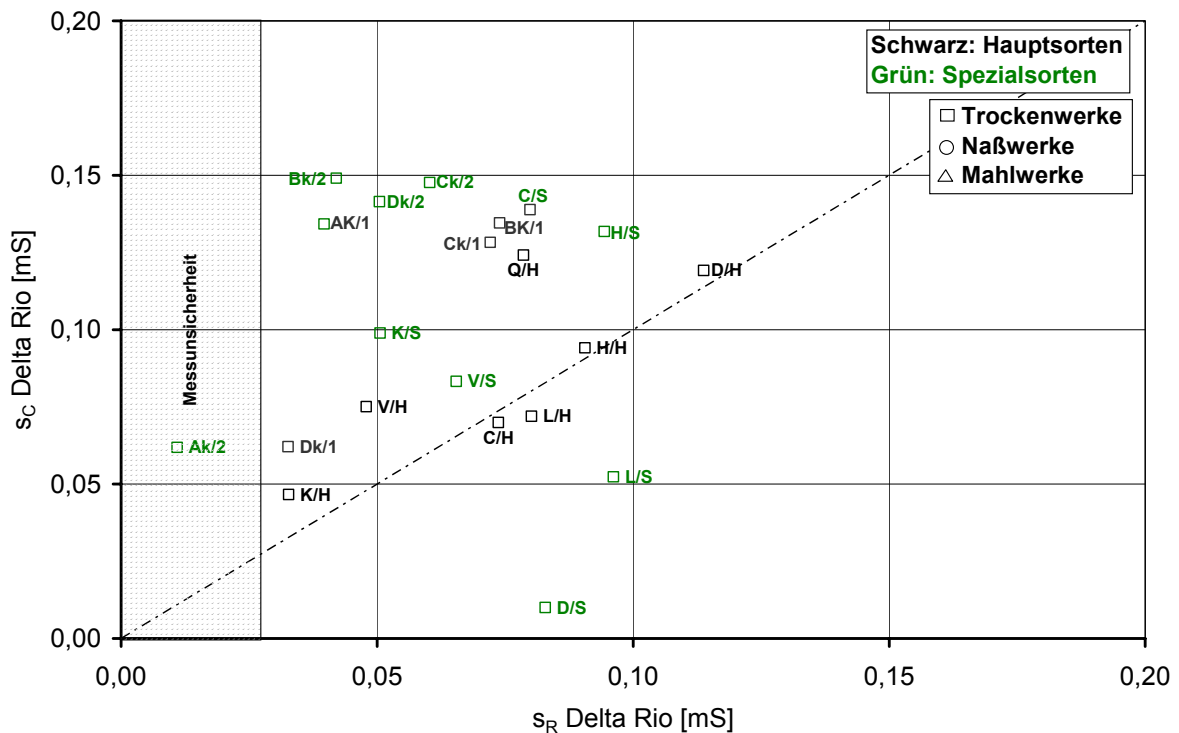


Abbildung 30: Delta Rio: Gegenüberstellung der Standardabweichungen  $s_R$  und  $s_C$  jeweils aus den Daten eines Kalenderjahres berechnet

Niedere  $s_R$  und allgemein niedere Gesamtstandardabweichungen sind das Ergebnis einer kontrollierten Gipsdehydrierung in der Zementmühle und Minimierung der Gipsdehydrierung nachfolgend im Silo. Das ist in A k/2, K (Hauptsorte) und D k/1 der Fall. Hier werden die Zemente bei niederen Mahltemperaturen, bzw. mit hohem Wasserdampf Partialdruck in der Mühle (Verwendung von ungetrocknetem Hüttensand) oder durch Verwendung von reinem Anhydrit als Sulfatträger gemahlen. Hohe  $s_R$  werden verursacht durch höhere Mahltemperaturen, begleitet von der Verwendung von rei-

nem Gips als Sulfatträger. Damit wird eine Regelung der Gipsdehydrierung in der Mühle, vor allem aber nachfolgend im Zementsilo schwieriger. Zemente, die mit Gemischen aus Anhydrit und Gips als Sulfatträger erzeugt werden, befinden sich in der Schwankungscharakteristik im mittleren Bereich. Wassereindüsung in die Zementmühle zur Verminderung der Mahltemperatur wurde bei keinem der dargestellten Zemente durchgeführt.

#### 5.4.3.2 Fallbeispiel: Vergleich von Delta Rio Werten, Werk A

Wie oben angeführt, hängt die Schwankung der löslichen Sulfate im Zement in erster Linie individuell von der Zementsorte ab. Ein Vergleich der Delta Rio Werte zweier Zemente aus Werk A, sowie die Auswirkung der Schwankung der löslichen Sulfate auf die Verarbeitbarkeit soll das verdeutlichen: Tabelle 17 fasst die Kennzahlen der Delta Rio Werte sowie Liftomat Werte zusammen. Wie schon in Kapitel 5.3.3 beschrieben wurden die Zemente mit gleichem Klinker auf der gleichen Zementmühle gemahlen (ausgenommen die letzten Tage des Beobachtungszeitraums bei CEM II/B-S 32,5 R, wo die Zementmühle gewechselt wurde).

	CEM I 42,5 R	CEM II/B-S 32,5 R
	Delta Rio [mS]	
Mittelwert	0,30	0,17
S <sub>tot</sub>	0,14	0,06
S <sub>R</sub>	0,04	0,01
S <sub>C</sub>	0,13	0,06
	Liftomat [cm]	
Mittelwert	13,7	14,8
S <sub>tot</sub>	2,50	1,25
S <sub>R</sub>	0,81	0,40
S <sub>C</sub>	2,36	1,18

Tabelle 17: Kennzahlen der Delta Rio und Liftomatwerte zweier Zemente aus Werk A<sub>k</sub>

Die Tabelle zeigt, dass CEM II/B-S 32,5 R, verglichen mit CEM I 42,5 R, deutlich geringere Standardabweichungen der Delta Rio Werte aufweist und auch eine geringere Schwankung der Verarbeitbarkeit hat.

Ursache für die höhere Schwankung des CEM I 42,5 R ist die wechselnde, kampagnenweise Verwendung von heißem Klinker, direkt vom Ofen (Abbildung 31). Bei CEM I 42,5 R erhöht sich dadurch die Mahltemperatur und die Gipsdehydrierung in der Mühle. Der dadurch höhere Gehalt an rasch löslichem Sulfate begünstigt bei diesem Zement eine bessere Verarbeitbarkeit. Auch bei CEM II/B-S 32,5 R (Abbildung 32) kommt heißer Klinker wechselweise zum Einsatz. Allerdings wurde bei diesem Zement im beobachteten Zeitraum feuchter Hüttensand verwendet. Durch die Trocknung in der Mühle herrschen dort niedrigere Temperaturen. Verbunden mit höherem Wasserdampfpartialdruck in der Mühlenatmosphäre wird dadurch die Gipsentwässerung reduziert, was eine wesentlich höhere Gleichmäßigkeit der löslichen Sulfate ergibt. Diese kontrollierten Verhältnisse änderten sich im letzten Monat des Beobachtungszeitraums (Juni), wo der Zement auf einer anderen Zementmühle, unter Verwendung von getrocknetem Hüttensand, mit höherer Mahltemperatur gemahlen wurde. Dadurch stieg der Anteil an Halbhydrat im Zement, was auch in diesem Fall zu besserer Verarbeitbarkeit führt.

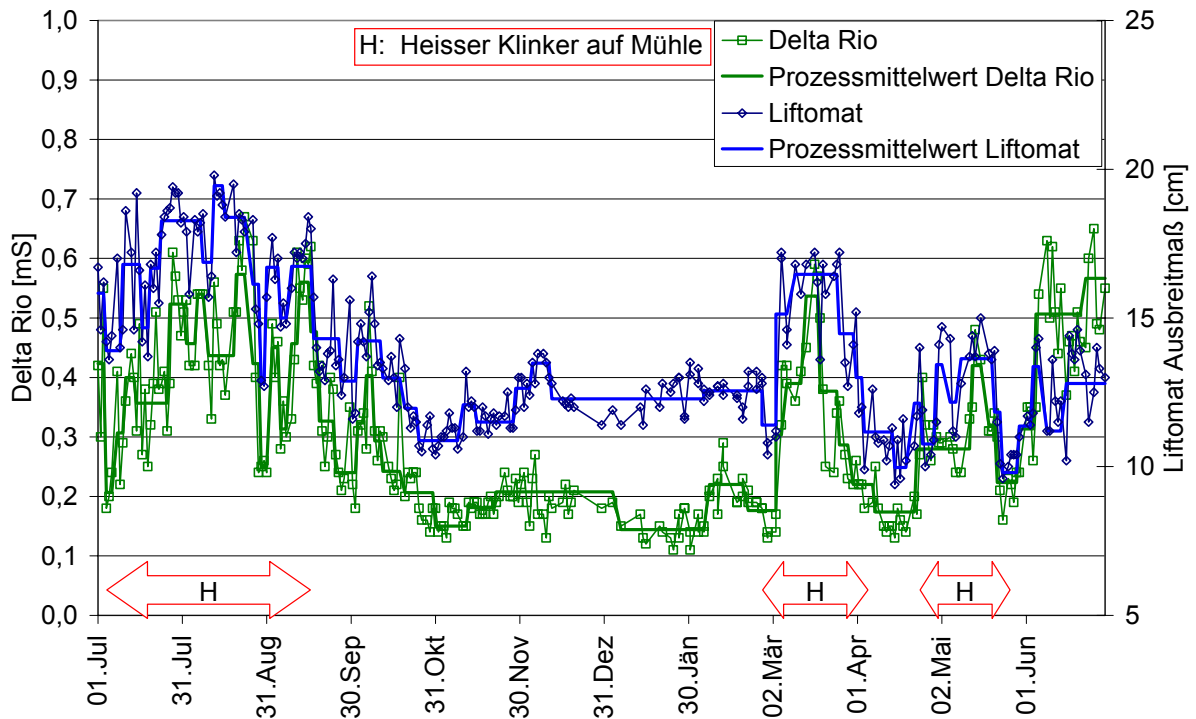


Abbildung 31: Gegenüberstellung des Verlauf der Delta Rio und Liftomat Werte, Werk A<sub>k</sub>, CEM I 42,5 R

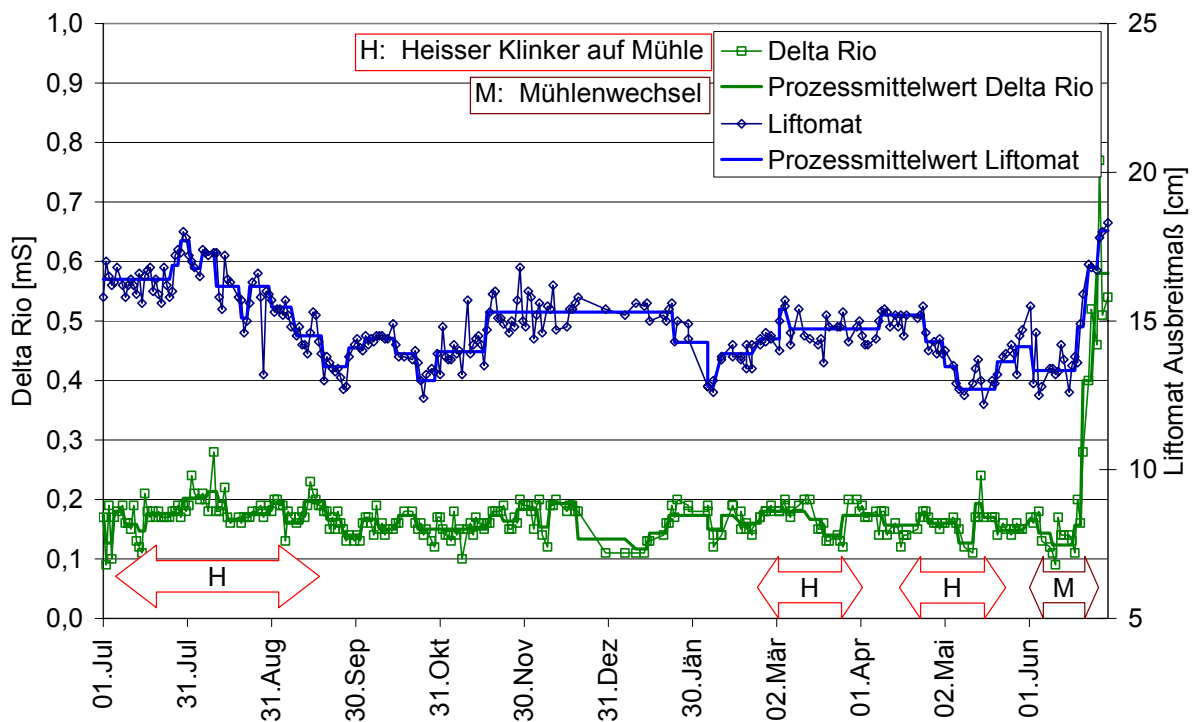


Abbildung 32: Gegenüberstellung des Verlaufs der Delta Rio und Liftomat Werte, Werk A<sub>k</sub>, CEM II/B-S 32,5 R

### 5.4.3.3 Messungen des Sulfatphasengehalts mittels Rietveld Methode

Abbildung 33 zeigt den Sulfatphasengehalt und die Gesamtstandardabweichung von Versandstichproben eines Jahres von 8 Zementen (CEM I und CEM II/A-S) aus 3 Werken A, C und D. Standardmäßig bestimmt werden Halbhydrat (Bassanit), Dihydrat (Gips) sowie Anhydrit. Sulfatphasen, deren Werte zum überwiegenden Teil unter der Nachweisgrenze liegen, wurden nicht statistisch ausgewer-

tet. Fallweise wird Arcanit ( $K_2SO_4$ ) ebenso bestimmt. Diese Messungen befinden sich jedoch noch im Versuchs- bzw. Validierstadium und wurden daher ebenso nicht dargestellt. Da die angeführten Ergebnisse ausgewählte Zemente darstellen, können die Werte kein repräsentatives Bild geben, sondern lediglich eine grobe Tendenz des Gehalts und der Schwankung der Sulfatphasen zeigen.

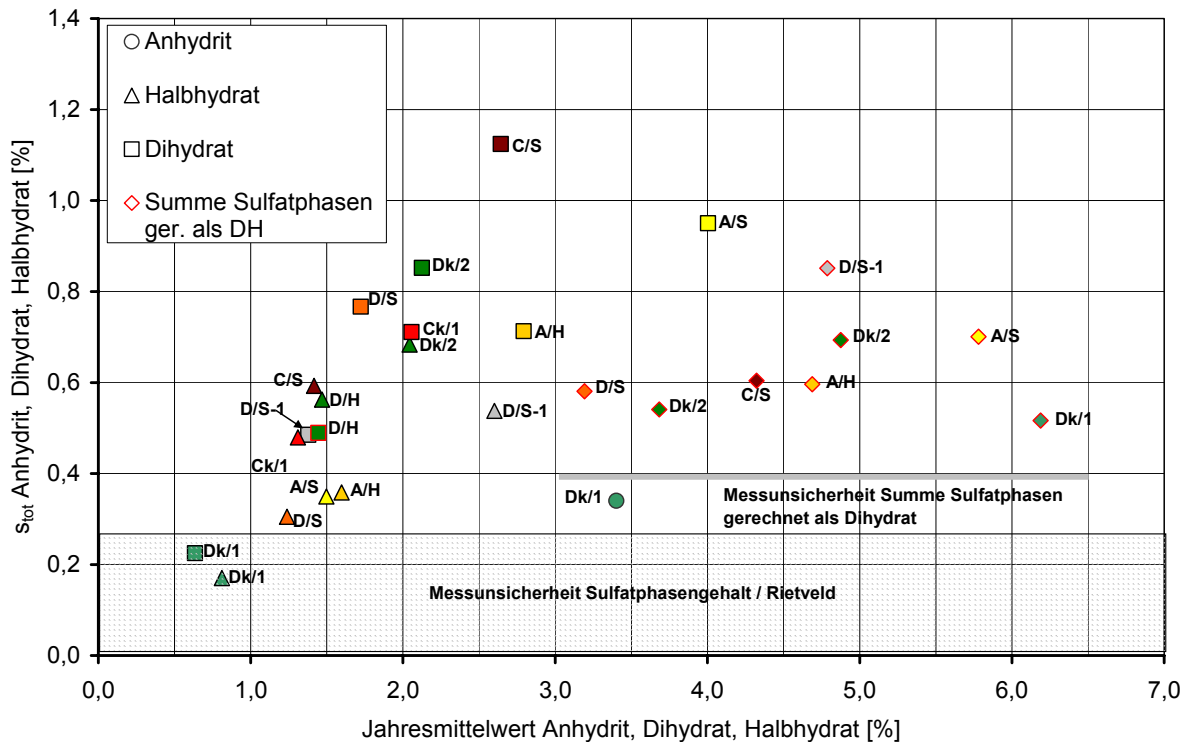


Abbildung 33: Zement Sulfatphasengehalt (Rietveld): Gegenüberstellung von Jahresmittelwerten und Gesamtstandardabweichungen  
 Die Codierung der Zemente entspricht den Definitionen, wie im Anhang angegeben. Die Daten wurden jedoch zu unterschiedlichen Zeiträumen wie die anderen in dieser Arbeit dargestellten Daten gemessen. Zement D/S-1 stellt eine Variante der Zementsorte von D/S dar.

Der Sulfatphasengehalt und dessen Schwankung sind abhängig von der Zementsorte bzw. von Prozessbedingungen. Bei den meisten Zementen überwiegt der Dihydratgehalt (Median: 2,12 %) gegenüber dem Halbhydratgehalt (Median: 1,42 %). Der Anhydritgehalt liegt bei Zementen, deren Sulfatträger Gips ist, unter der Nachweisgrenze und wurde daher nicht angeführt. Bei einem Zement wurde 100 % Anhydrit als Sulfatträger verwendet. Dessen Jahresmittelwert liegt bei 3,4 % bei einer Standardabweichung von 0,34 %.

Sehr niedere Standardabweichungen ergeben sich, wenn durch prozesstechnische Maßnahmen die Gipsentwässerung unterbunden wird, sei es durch Verwenden von 100 % Anhydrit (Zement  $D_k/1$ ) oder durch sehr niedere Mahltemperaturen. Die höchsten Schwankungen von Halbhydrat und Dihydrat haben jene Zemente, bei denen die Gipsentwässerung bei etwa 50 % liegt. In Abbildung 33 liegen die Gehalte an Halbhydrat und Dihydrat dieser Zemente in einem Bereich von 1,5 % – 2,5 %. Offensichtlich ist es schwierig die Gipsentwässerung in diesem Bereich zuverlässig gleichmäßig zu halten.

Dihydrat- und Halbhydratgehalte sind komplementär, wenn keine Zugabe von Halbhydrat als Sulfatträger bei der Mahlung erfolgt. Bei der Entwässerung entsteht aus 1 % Dihydrat 0,84 % Halbhydrat. Daher wurde auch die Schwankungscharakteristik der Summe aus Dihydratgehalt und Halbhydratgehalt gerechnet als Dihydrat untersucht und in Abbildung 33 als Summe Sulfatphasen gerechnet als Dihydrat angeführt. Die Summe ist abhängig von der Zementsorte, dem Klinkersulfatgehalt und dem Zielwert des Sulfatgehalts. Der Wertebereich liegt zwischen 3,2 %– 6,2 % (Median 4,7 %). Der Median der Standardabweichung der Summe Sulfatphasen beträgt 0,60 %, was nicht wesentlich über der errechneten Messunsicherheit der Summe von 0,35 % ist.

Errechnet man aus den Gesamtsulfatgehalten der Zemente einen nominellen Dihydratgehalt, so liegt der Jahresmittelwert für die angegebenen Zemente zwischen 4,6 % und 7,1 % (Median 5,8 %). Die Differenz zur mit Rietveld bestimmten „Summe Sulfatphasen, gerechnet als Dihydrat“ erklärt sich dadurch, dass das Klinkersulfat mit Rietveld nicht erfasst wurde, jedoch bei der Berechnung des nominellen Dihydratgehalts aus dem Gesamtsulfatgehalt mit in die Rechnung eingeht. Die Gesamtstandardabweichung dieses nominellen, berechneten Dihydratgehalts liegt zwischen 0,18 % und 0,39 % (Median 0,22 %).

Vergleicht man die Mediane der Standardabweichungen der als Dihydrat gerechneten Sulfatphasenanteile der Zemente (Rietveld: 0,60 %, RFA: 0,22 %) zeigt sich, dass die Bestimmung des Gesamtsulfatgehalts über die Methode der Berechnung aus Rietveld Ergebnissen noch eine höhere Ungenauigkeit aufweist als die direkte Messung mittels RFA. Eine Steigerung der Genauigkeit der Bestimmung über Rietveld kann in Zukunft dadurch erreicht werden, dass Alkalisulfate des Klinkers durch die Rietveld Messung mit erfasst werden. Allerdings stellt die Messunsicherheit der Rietveldmethode eine Grenze dar, die es wahrscheinlich nicht möglich macht, nur mittels Rietveld den Gesamtsulfatgehalt mit einer Genauigkeit zu kontrollieren, der die Steuerung des Sulfatgehalts von Zementen in Normengrenzwertnähe (z.B. 3,5 %  $\text{SO}_3$  für die Festigkeitsklasse 32,5 R) zulässt. Die Rietveld Methode wird jedoch mit Erfolg zur Kontrolle der Gipsentwässerung und Optimierung des Sulfatphasenanteils eingesetzt, bzw. kann auch im Fall eines Ausfalls der RFA, quasi als „back-up“ für die Prozesskontrolle der Zementmahlung verwendet werden.

## 5.5 Phasenbestand des Klinkers

### 5.5.1 $\text{C}_3\text{S}$ Gehalt (Bogue) und Alitgehalt (Rietveld)

#### 5.5.1.1 $\text{C}_3\text{S}$ Gehalt des Klinkers

In Abbildung 34 sind Jahresmittelwerte und Gesamtstandardabweichungen des  $\text{C}_3\text{S}$  Gehalts der Klinker dargestellt. Der Median der Jahresmittelwerte liegt bei 61,0 %, der Median der Gesamtstandardabweichungen bei 3,7 %. Die Jahresmittelwerte spiegeln die spezifische Werkcharakteristika hinsichtlich Brennbarkeit und Rohstoff Situation wider, sind daher bei der Betrachtung weniger von Interesse. Die Gesamtstandardabweichung charakterisiert die Rohmehl- bzw. Rohschlammgleichmäßigkeit, sowie die Sinterprozessstabilität der Öfen. Als übliche Gesamtstandardabweichung für den  $\text{C}_3\text{S}$  Gehalt des Klinkers kann ein Wertebereich von 2,5 bis 4,5 % angenommen werden.

Die Ergebnisse der Zerlegung der Varianzen sind in Abbildung 35 dargestellt. Die Mediane der Standardabweichungen sind:  $s_R$ : 2,6 %,  $s_C$ : 2,5 %.

Zwischen den Standardabweichungen des  $\text{C}_3\text{S}$  Gehalts und Frühfestigkeiten konnte kein Zusammenhang gefunden werden. Lediglich die Maxima der Standardabweichungen (Werk E, Werk H) weisen hohe bzw. tiefe Standardabweichungen der Frühfestigkeiten auf.

Hohe Gesamtstandardabweichungen sind meist das Resultat von hohen Kurzfristschwankungen (Werk Q, T, K). In Werk E kommen zusätzlich Rohmehl- und brennbarkeitsbedingte Langfristschwankungen dazu.

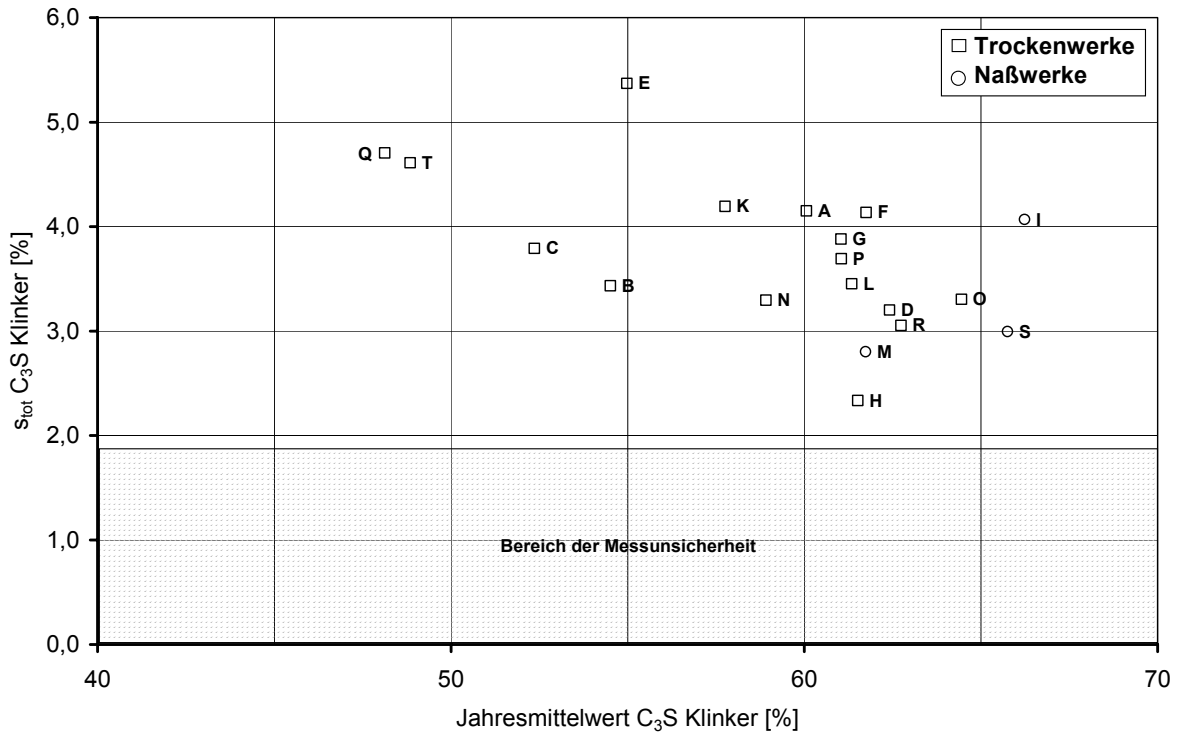


Abbildung 34: Klinker C<sub>3</sub>S (Bogue): Gegenüberstellung von Jahresmittelwerten und Gesamtstandardabweichungen

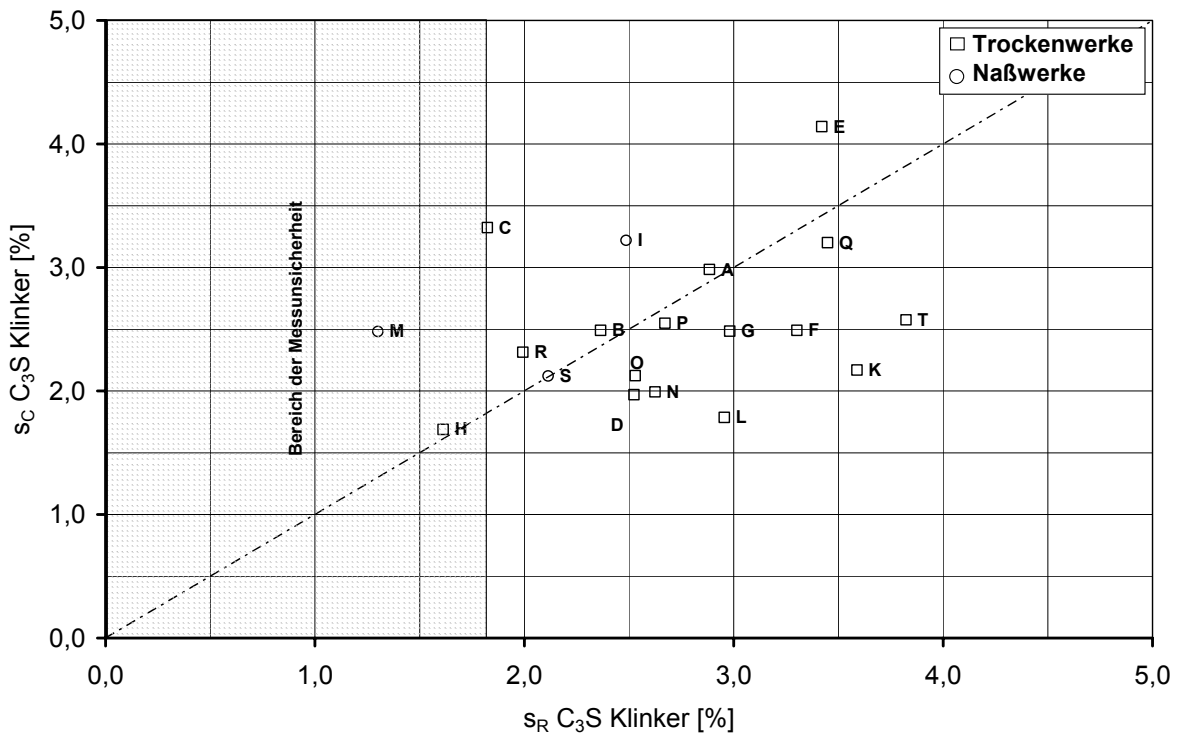


Abbildung 35: Klinker C<sub>3</sub>S: Gegenüberstellung der Standardabweichungen s<sub>R</sub> und s<sub>C</sub> jeweils aus den Daten eines Kalenderjahres berechnet

### 5.5.1.2 Alitgehalt des Klinkers

Datenpopulationen, die aus routinemäßigen, Klinkeranalysen mit Rietveld gewonnen werden, stehen erst aus einigen Werken zur Verfügung. Die zur Verfügung stehenden Daten der Produktionskontrollen zeigen, dass die Alitgehalte der Klinker allgemein höher als die C<sub>3</sub>S Gehalte nach Bogue sind.

Die Schwankungscharakteristik von Alit ist ähnlich der von Bogue, wie Tabelle 18 zeigt.

Werk	Parameter [%]	n	$\bar{O}$	$s_{\text{tot}}$	$s_R$	$s_C$
C	C <sub>3</sub> S	186	52,9	5,40	3,60	4,02
	Alit	173	59,9	5,62	2,50	4,39
	<i>Delta Alit-C<sub>3</sub>S</i>	168	7,0	2,89	1,86	2,17
B	C <sub>3</sub> S Ofen A	219	58,7	3,37	2,47	2,40
	Alit Ofen A	219	65,7	4,34	2,68	3,42
	<i>Delta Alit-C<sub>3</sub>S Ofen A</i>	219	7,0	3,39	2,39	2,40
	C <sub>3</sub> S Ofen B	199	62,0	4,74	2,73	3,88
	Alit Ofen B	214	66,0	4,44	3,02	3,25
	<i>Delta Alit-C<sub>3</sub>S Ofen B</i>	199	4,0	5,34	3,19	4,28
A	C <sub>3</sub> S	250	62,7	2,70	2,08	1,71
	Alit	250	74,0	2,34	1,79	1,50
	<i>Delta Alit-C<sub>3</sub>S</i>	250	11,3	2,16	1,49	1,56

Tabelle 18: Vergleich von C<sub>3</sub>S- und Alitgehalten, sowie Standardabweichungen Klinker dreier Werke

Der Alitgehalte eines gegebenen Klinkers verläuft zeitlich annähernd parallel zu dessen C<sub>3</sub>S Gehalt, wie Abbildung 36 und Abbildung 37 zeigen. Für das Klinkermanagement (nach Kühler, z.B. Sortieren und getrenntes Lagern von unterschiedlichen Qualitäten) ist der Alitgehalt aus heutiger Sicht nicht besser geeignet als der C<sub>3</sub>S Gehalt nach Bogue. Als Vorteil kann sich die Messung des Alitgehalts mit Rietveld bei der Steuerung des Ofenprozesses erweisen, wenn eine höhere Präzision, d.h. eine geringere Messunsicherheit, im Vergleich zur Bestimmung nach Bogue erforderlich ist. Prozesstechnisch interessant ist der längerfristige Vergleich des C<sub>3</sub>S und Alitsignals. Die Differenz Alit - C<sub>3</sub>S stellt ein Signal dar, das den Fremdioneneinbau und Bildungsbedingungen von Alit zeigt. Dieses Signal beinhaltet zwar die nicht zu vernachlässigenden Messunsicherheiten beider Verfahren, allerdings können signifikante Änderungen eine mögliche geänderte Reaktivität des Alits aufgrund des wechselnden Fremdioneneinbaus anzeigen, zusätzlich zum prozentuellen Gehalt von Alit im Klinker. Erste Untersuchungen zeigen, dass das Schwankungsverhalten in verschiedenen Werken unterschiedlich ist und von Änderungen des Gehalts an Nebenelementen (SO<sub>3</sub>; MgO) im Klinker und im Brennstoff verursacht wird.

### 5.5.1.3 Fallbeispiel: Vergleich C<sub>3</sub>S und Alit Gehalte im Jahresverlauf

Abbildung 36 und Abbildung 37 zeigen den C<sub>3</sub>S bzw. Alitgehalt der Werke B und A beispielhaft im Jahresverlauf. Neben den Einzelwerten enthalten die Abbildungen die mittels shift away Analyse berechneten Prozessmittelwerte. Kennzahlen sind in Tabelle 18 angeführt. Die Abbildungen zeigen, dass über Monate die Fluktuationen von C<sub>3</sub>S und Alit weitgehend parallel verlaufen und sich keine signifikanten Differenzen ergeben. In beiden Werken konnten im Jahresverlauf jeweils eine statistisch signifikante Änderung der Differenz ermittelt werden. Im Werk B, Ofen A korreliert dieser Zeitabschnitt mit einem geänderten Brennstoff-Mix und mit einem höheren SO<sub>3</sub>-Gehalt des Klinkers. Weitergehende Studien dazu sind im Gange. Diese haben zum Ziel, Reaktivitätsänderungen des Klinkers, sowie die Reproduzierbarkeit der Effekte und deren genauen Ursachen zu untersuchen.

Im Werk A wurde eine signifikante Änderung der Differenz durch einen Abfall des C<sub>3</sub>S Gehalts verursacht. In diesem Zeitraum wurde der Brennstoff-Mix geändert, was ein geändertes Flammenprofil und eine geänderte Sinterzonentemperatur, sowie einen höheren Freikalkgehalt und höheren SO<sub>3</sub> Gehalt des Klinkers zur Folge hatte. Durch den höheren Freikalkgehalt verminderte sich rechnerisch das C<sub>3</sub>S. Der „tatsächliche“ Alitgehalt änderte sich in diesem Zeitraum nicht, da er möglicherweise durch die Erhöhung des Sulfatgehalts stabilisiert wurde.

Grundsätzlich beeinträchtigt die Messunsicherheit stark die Verwendbarkeit der Differenz Alit - C<sub>3</sub>S als Signal für Klinkerreaktivität, da sich die Messunsicherheiten trotz Differenzbildung der Messwerte addieren. Dadurch erscheint lediglich eine statistische Betrachtungsweise des Signals als sinnvoll.



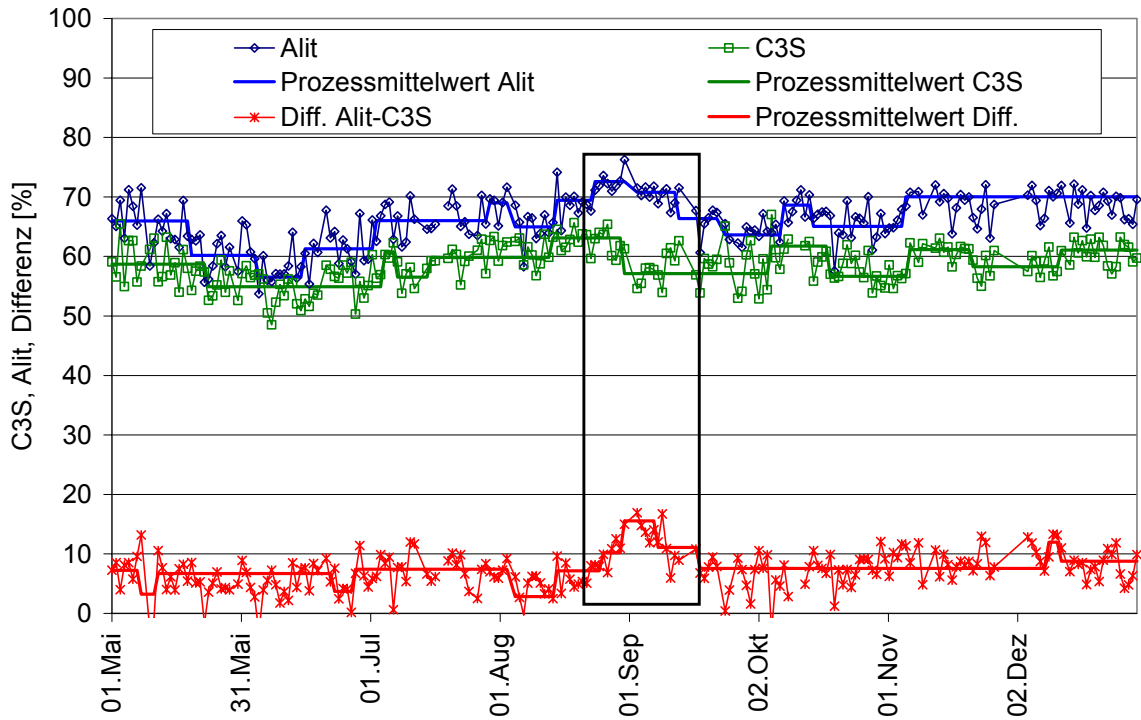


Abbildung 36: Gegenüberstellung des Verlaufs von C<sub>3</sub>S und Alit im Klinker Werk B, Ofen A

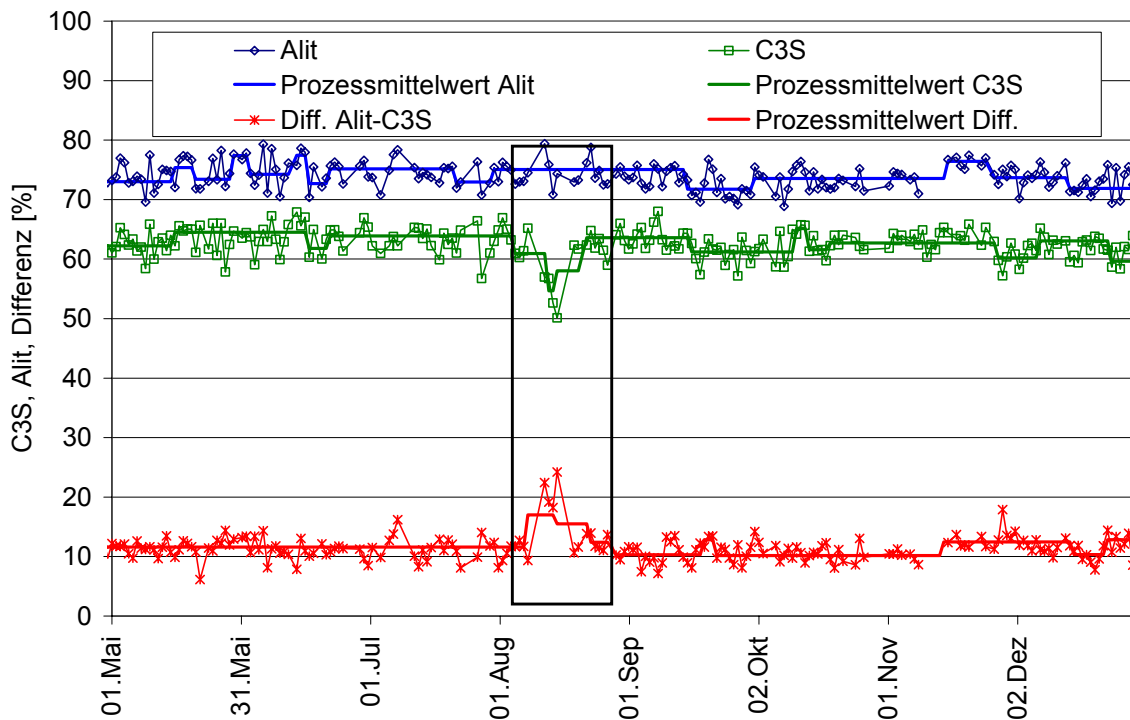


Abbildung 37: Gegenüberstellung des Verlaufs von C<sub>3</sub>S und Alit im Klinker Werk A

#### 5.5.1.4 Alitgehalt im Zement

Die Rietveld Methode ermöglicht es erstmals im Rahmen der Produktionskontrolle den Klinkerphasenbestand des Zements zu messen. Die Berechnung über die chemische Analyse nach Bogue unter Berücksichtigung des Anteils von Sulfatträger und anderer Zementkomponenten ist aufgrund von Messunsicherheiten kaum möglich und bestenfalls eine grobe Abschätzung, die eine Analyse von

Schwankungen nicht ermöglicht. Mit der Rietveld Methode können Schwankungen des Klinkerphasenbestands auch im Zement erfasst werden.

Ein Vergleich der Schwankungen von C<sub>3</sub>S bzw. Alit in Klinker und Zement zeigt Tabelle 19. Aufgrund der unterschiedlichen Probenahmefrequenzen ist lediglich ein Vergleich der Gesamtstandardabweichungen zulässig. Es zeigt sich, dass offensichtlich durch die dem Klinkerbrennprozess nachfolgenden Prozessschritte (Klinkerlagerung, Zementmahlung, Zementlagerung und zwischenzeitliche Transporte der Stoffe) eine Homogenisierung stattfindet, die die Gesamtstandardabweichungen des Alitgehalts von Proben, die nach Klinkerkühler genommen werden bis zu Versandproben des Zements etwa halbiert.

Werk	Klinker s <sub>tot</sub>		Zement s <sub>tot</sub>		Zementart	Verhältnis s <sub>tot</sub> Zement/Klinker
	C <sub>3</sub> S [%]	Alit [%]	Alit [%] Mahlung <sup>1)</sup>	Alit [%] Versand <sup>2)</sup>		
C	5,40	5,62		1,43	CEM I 32,5 R	0,25
				2,28	CEM I 42,5 R	0,41
A	2,70	2,34	1,25	1,25	CEM I 42,5 R	0,53
			1,47	1,52	CEM II/A-S 42,5 R	0,65
D	5,31	-		1,77	CEM II/A-S 42,5 R	0,33
				1,31	CEM I 52,5 R	0,25

<sup>1)</sup> Durchschnittsproben der Mahlkampagne  
<sup>2)</sup> Versandstichproben EN 197-1

Tabelle 19: Gegenüberstellung der Gesamtstandardabweichungen von Alit und C<sub>3</sub>S in Klinkern und Zemente

Diese Homogenisierung des Klinkers nach Ofen ist Bedingung für die Gleichmäßigkeit der Produkteigenschaften, insbesondere der Festigkeit, deren Gleichmäßigkeit sonst aufgrund der Alit / C<sub>3</sub>S Standardabweichung des Klinkers nicht zu erwarten wäre. Sie ist wahrscheinlich auch die Ursache dafür, dass keine Korrelation von Festigkeitsschwankungen und C<sub>3</sub>S Schwankungen eines Werks gefunden werden konnte. Analoge Vergleichsmäßigungseffekte sind für andere Klinkerparameter zu erwarten, wurden aber nicht ausgewertet.

Es scheint, dass eine Klinkerhomogenisierung durch Transport und Lagerung notwendig für eine gute Produktgleichmäßigkeit ist. Für den Fall einer „on-line“ Produktion, ohne Zwischenlager im Klinkersilo, bzw. Zementsilo (z.B. bei sehr geringen bzw. vernachlässigbaren Siloständen und Klinker / Zementvorräten) ist daher eine signifikant höhere Standardabweichung der Zementeigenschaften zu erwarten.

## 5.5.2 C<sub>3</sub>A Gehalt (Bogue) und Aluminatgehalt (Rietveld)

### 5.5.2.1 C<sub>3</sub>A Gehalt des Klinkers

In Abbildung 38 sind Jahresmittelwerte und Gesamtstandardabweichung des C<sub>3</sub>A Gehalts der Klinker dargestellt. Der Median der Jahresmittelwerte beträgt 8,6 %, der Median der Gesamtstandardabweichungen liegt bei 0,7 %. Gleich wie beim C<sub>3</sub>S Gehalt spiegeln die Mittelwerte die spezifischen Charakteristika der Werke hinsichtlich Brennbarkeit des Rohmehls sowie der Rohstoffsituation wider. Die Standardabweichung ist unabhängig vom C<sub>3</sub>A Gehalt. Als übliche Gesamtstandardabweichung kann ein Wertebereich von 0,4 % – 0,8 % angenommen werden.

Die Ergebnisse der Zerlegung der Varianzen sind in Abbildung 39 dargestellt. Die Mediane der Standardabweichungen sind: s<sub>R</sub>: 0,34 %, s<sub>C</sub>: 0,51 %. Wie die Abbildung zeigt, wird die Fluktuation überwiegend durch s<sub>C</sub> bestimmt, wobei in den meisten Fällen rohmaterialbedingte Schwankungen die Ursache sind. Diese können nicht, oder werden nicht in ausreichendem Maß kompensiert, z.B. aufgrund fehlender Dosiermöglichkeiten für Aluminium- und/oder Eisenträger.

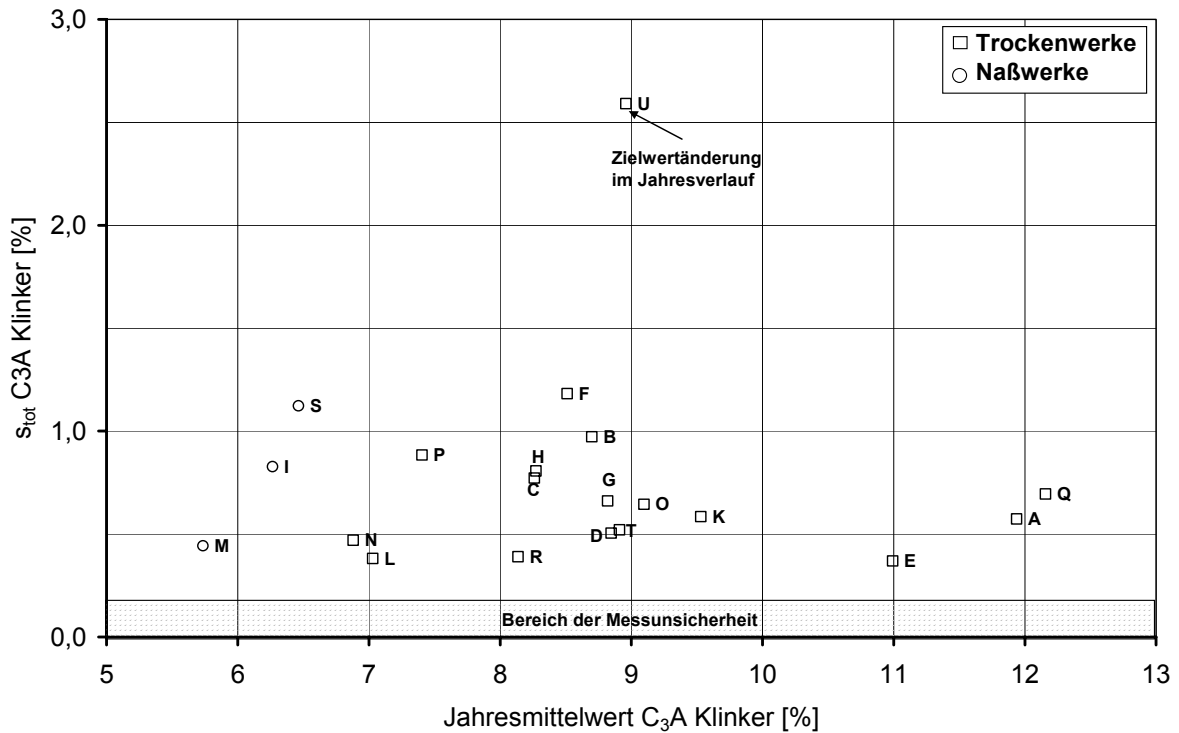


Abbildung 38: C<sub>3</sub>A (Bogue): Gegenüberstellung der Jahresmittelwerte und Gesamtstandardabweichungen

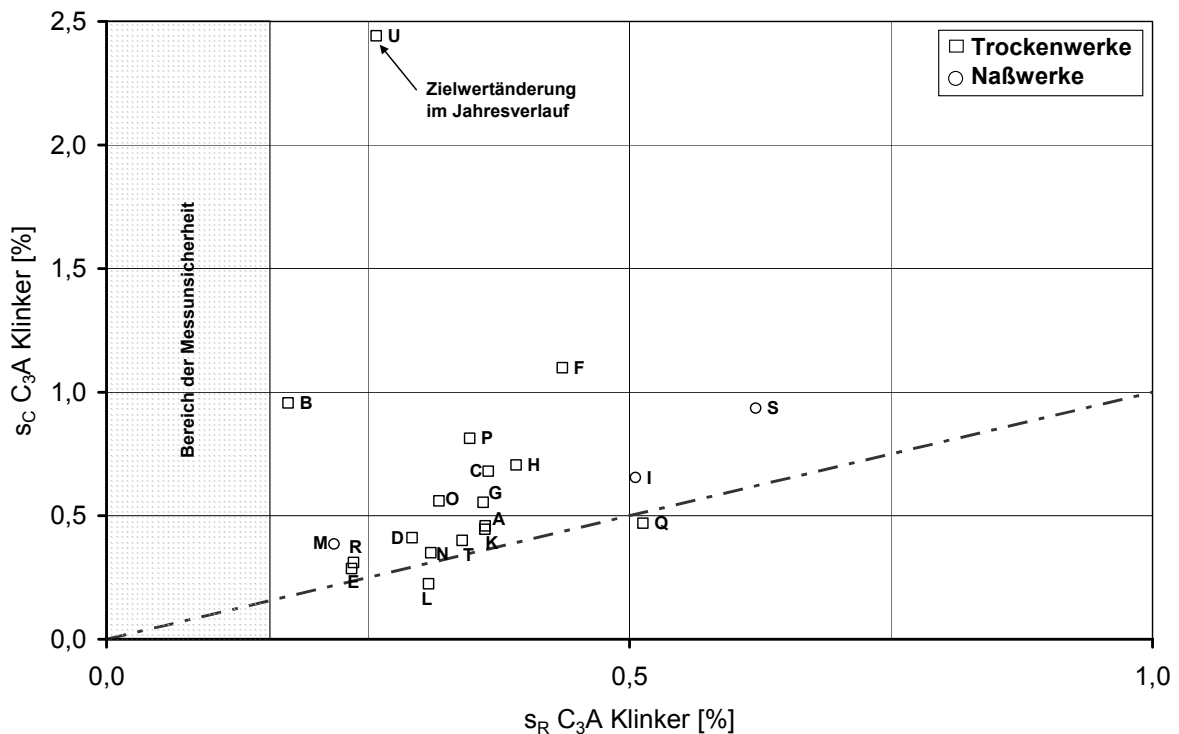


Abbildung 39: C<sub>3</sub>A (Bogue): Gegenüberstellung der Standardabweichungen s<sub>R</sub> versus s<sub>C</sub> jeweils aus den Daten eines Kalenderjahres berechnet

s<sub>R</sub> liegt bei den meisten Werken in einem engen Bereich von 0,2 % – 0,4 % und zeigt, dass die Kurzzeitfluktuation von C<sub>3</sub>A allgemein als gering eingestuft werden kann. Die 4 Werke mit s<sub>R</sub> > 0,4 haben Schwächen bei der Kontrolle einer gleichmäßigen Rohmehlzusammensetzung. In 2 Werken kommt das hohe s<sub>C</sub> dadurch zustande, dass bei einer Produktionskampagne eines C<sub>3</sub>A-armen/freien Klinkers (die im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet werden) der Übergangsklinker beim Wechsel zwischen

Normal- und C<sub>3</sub>A-armen / freien Klinker nicht getrennt gelagert und verwendet wird, sondern dem Normalklinker zugeordnet wird. Im Werk U wird das außergewöhnlich hohe s<sub>C</sub> durch eine Zielwertänderung im Lauf des Jahres verursacht.

### 5.5.2.2 Aluminatphasengehalt des Klinkers

Eine Gegenüberstellung von Messergebnissen von Aluminat in Klinker gegenüber den Berechnungen von C<sub>3</sub>A nach Bogue zeigt Tabelle 20. Im Gegensatz zur Messung von Alit und C<sub>3</sub>S kommt die Rietveld Messung zu vergleichbaren Gehalten an Aluminat, wie sie durch die C<sub>3</sub>A Berechnung nach Bogue abgeschätzt wird. Der Einbau von Fremdionen in C<sub>3</sub>A, der bei der Bogue Kalkulation nicht berücksichtigt wird, dürfte den Einbau von Aluminium in Silikatphasen bzw. Ferrit mengenmäßig kompensieren. Ausnahme ist Werk C, wo aus bisher nicht bekannten Gründen die Berechnung nach Bogue höhere Gehalte an Aluminat ergibt, als mittels Rietveld gemessen. Systematische Messfehler der Analysen (z.B. bei der Kalibration) konnten als Ursache ausgeschlossen werden.

Aluminat (Rietveld) schwankt mehr als C<sub>3</sub>A (Bogue), obwohl die Standardmessunsicherheit des Gesamtaluminatgehalts bzw. des Gehalts an Aluminatphasen mittels Rietveld Methode mit etwa 0,3 % nicht viel über der des C<sub>3</sub>A Gehalts liegt. Das discrimination ratio D<sub>R</sub> für die Bestimmung des Aluminats und der Aluminatphasen liegt zwischen 4 und 6 und ist damit ausreichend für eine Kontrolle auf Basis von Einzelmessungen. Die höhere Standardabweichung des Aluminatgehalts lässt vermuten, dass der Fremdionenbeinbau schwankt und wahrscheinlich von den Bedingungen in der Sinterzone und Kühlzone des Ofens abhängt.

Der derzeitige Fokus in den Werken, die mittels Rietveld routinemäßig Klinker untersuchen, liegt jedoch weniger bei der Kontrolle des Gesamtaluminatgehaltes, sondern bei der Kontrolle des Anteils an orthorhombischen Aluminat, wie in Kapitel 4.4.4 angeführt. Dessen Anteil kann sowohl mengenmäßig, als auch hinsichtlich der Fluktuation in verschiedenen Werken sehr unterschiedlich sein, wie der Vergleich der Werke in Tabelle 20 zeigt. Bei höheren Anteilen an Alternativbrennstoffen lassen sich die Anteile der Aluminatphasen nur bedingt aus der chemischen Analyse abschätzen. Abbildung 40 verdeutlicht den Zusammenhang beispielhaft am Klinker Werk B.

		n	Ø [%]	S <sub>tot</sub> [%]	S <sub>R</sub> [%]	s <sub>C</sub> [%]
C	C <sub>3</sub> A	168	8,2	0,82	0,43	0,68
	Aluminat tot.	168	4,5	1,31	0,43	1,15
	Aluminat kub.	168	4,0	1,25	0,76	1,00
	Aluminat ortho.	168	0,5	0,96	0,53	0,33
	<i>Delta Aluminat tot. – C<sub>3</sub>A</i>	168	-3,8	0,93	0,51	0,78
B Ofen A	C <sub>3</sub> A	214	8,4	0,39	0,29	0,25
	Aluminat tot.	217	7,8	1,28	0,92	0,89
	Aluminat kub.	217	3,6	0,98	0,81	0,54
	Aluminat ortho.	217	4,2	1,75	1,45	0,98
	<i>Delta Aluminat tot – C<sub>3</sub>A</i>	214	-0,6	1,16	0,85	0,79
B Ofen B	C <sub>3</sub> A	119	8,4	0,41	0,27	0,31
	Aluminat tot.	121	7,8	1,26	0,92	0,85
	Aluminat kub.	121	3,8	1,16	0,77	0,87
	Aluminat ortho.	121	4,0	1,79	1,30	1,23
	<i>Delta Aluminat tot. – C<sub>3</sub>A</i>	119	-0,6	1,11	0,80	0,77
A	C <sub>3</sub> A	250	12,2	0,42	0,29	0,30
	Aluminat tot.	250	14,0	0,98	0,60	0,77
	Aluminat kub.	250	10,2	1,05	0,70	0,78
	Aluminat ortho.	250	3,8	0,65	0,57	0,30
	<i>Delta Aluminat tot. – C<sub>3</sub>A</i>	250	1,8	0,67	0,54	0,39

Tabelle 20: Gegenüberstellung von C<sub>3</sub>A und Aluminat Gehalten und Standardabweichungen in Klinkern dreier Werke

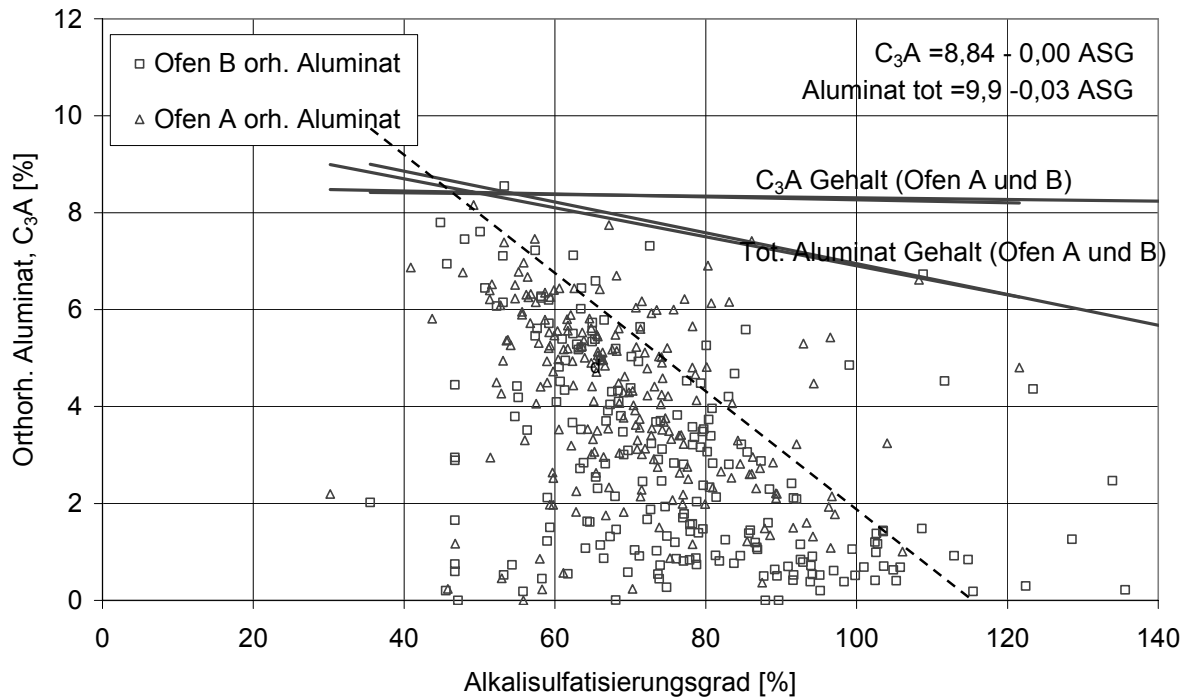


Abbildung 40: Werk B: Alkalifluoridierung,  $C_3A$ - und Aluminatgehalte von Klinkerproben eines Jahres

Die Abbildung zeigt für die Ofenlinien A und B, abhängig vom Alkalifluoridierungsgrad (ASG), den  $C_3A$  Gehalt (Bogue), den Gesamtaluminatgehalt (Rietveld), sowie den Gehalt an orth. Aluminat (Rietveld). Der ASG schwankt im Beobachtungszeitraum von 7 Monaten zwischen etwa 45 % und 110 %. Der  $C_3A$  Gehalt liegt im Mittel bei 8,4 % und ist unabhängig vom ASG. Der Gesamtaluminatgehalt liegt im Mittel etwas tiefer als der  $C_3A$  Gehalt, bei 7,8 % und korreliert leicht mit dem ASG.

Die Ursache dafür dürfte der Einbau von Alkalien in das Gitter des Aluminats bei tieferen ASG sein, was einen höheren Massen / Volumensanteil an Aluminat ergibt. Möglicherweise liegt die Ursache auch beim Rietveld Berechnungsverfahren der Aluminatphasen, die die zwei Phasen unterschiedlich gewichten. Die Abbildung zeigt, dass der Anteil an orth. Aluminat nur grob mit der Alkalifluoridierung zusammenhängt. Bei gegebener Alkalifluoridierung schwankt der Anteil bis zu einem Maximalwert, dessen Abschätzung durch eine strichlierte Linie in der Abbildung angegeben ist. Im Bereich ASG kleiner 100 % lässt sich mit der Alkalifluoridierung bestenfalls ein maximales Potential an orthorhombischen Aluminat abschätzen. Der tatsächliche Anteil liegt, abhängig von den Ofenbedingungen, darunter. Im Bereich größer 120 % ist im Allgemeinen ausreichend Sulfat im Klinker, dass trotz erhöhter Verdampfbarkeit in der Sinterzone bei Verwendung von Alternativbrennstoffen ausreichend Sulfat zur Bindung der Alkalien vorhanden ist, so dass nur noch vernachlässigbare Mengen an orthorhombischem Aluminat gebildet werden. Im Bereich ASG < 50 % kann das gesamte Aluminat als orthorhombische Modifikation vorliegen. Werte über der „Sättigungsgrenze“ an orthorhombischem Aluminat können durch lokal reduzierende Bedingungen in der Klinkerprobe hervorgerufen worden sein. Die Einzelfälle wurden aber nicht näher untersucht. Die prozesstechnischen Konsequenzen zur Minimierung des orth. Aluminats im gegebenen Fall sind einen ASG > 120 % sicherzustellen bzw. bei niedrigeren ASG jene Ofenbedingungen zu stabilisieren, bei denen Gehalte deutlich unter der angegebenen Sättigungsgrenze auftreten.

### 5.5.3 Freikalkgehalt Klinker

In Abbildung 41 sind Jahresmittelwerte und Gesamtstandardabweichung des Freikalkgehalts der Klinker dargestellt. Der Median der Jahresmittelwerte beträgt 0,96 %, bei einem Wertebereich von 0,3 % bis 2,0 %. Der Median der Gesamtstandardabweichungen liegt bei 0,51 %. Wie in der Abbildung ersichtlich ist die Gesamtstandardabweichung stark vom Freikalkgehalt abhängig.

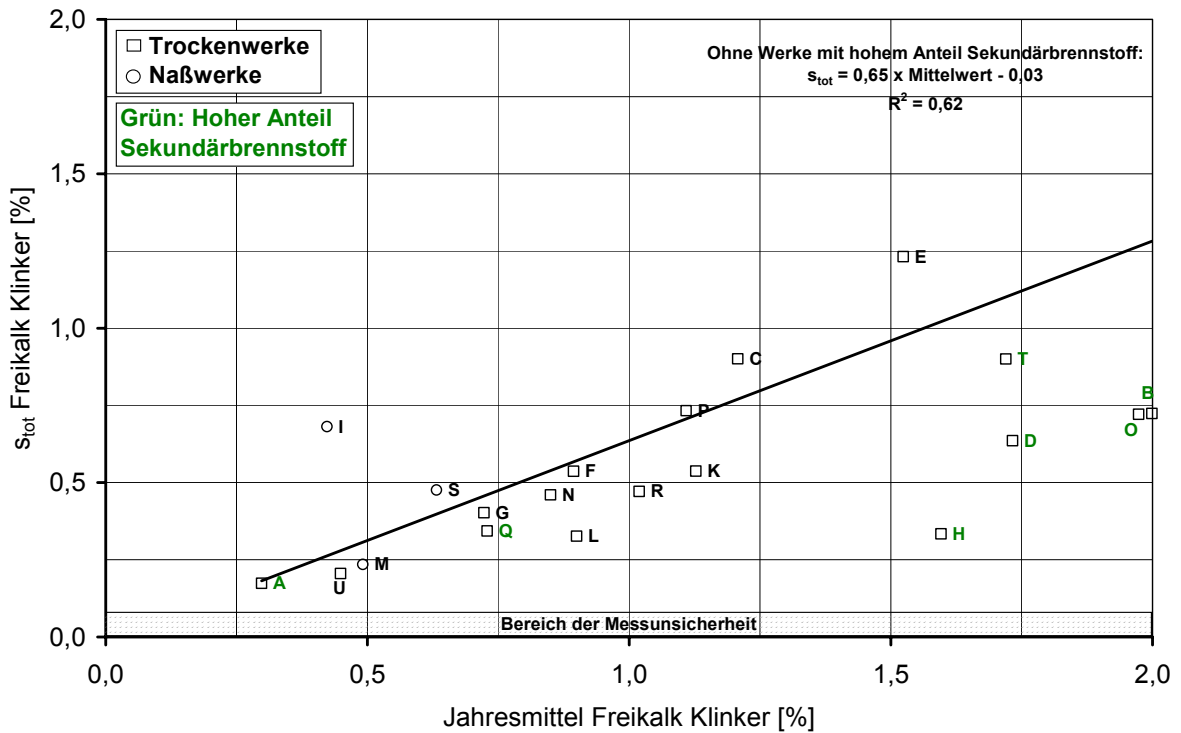


Abbildung 41: Freikalkgehalte der Klinker: Gegenüberstellung der Jahresmittelwerte und Gesamtstandardabweichungen

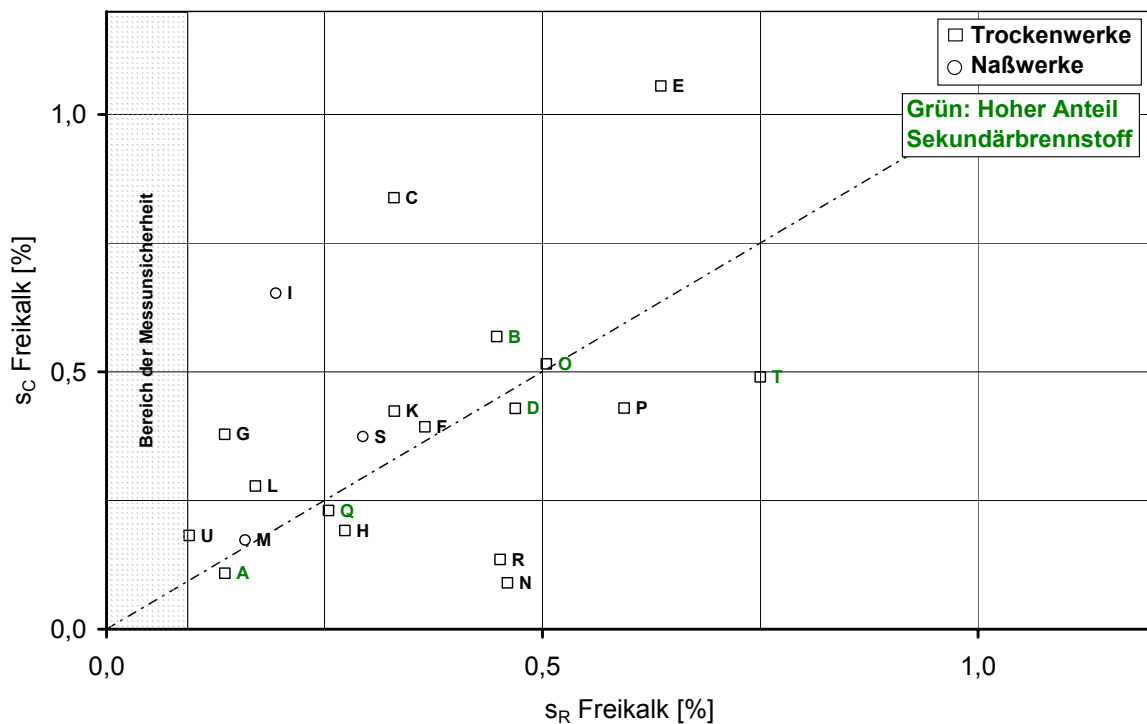


Abbildung 42: Freikalkgehalte der Klinker: Gegenüberstellungen der Standardabweichungen  $s_R$  und  $s_C$  jeweils aus den Daten eines Kalenderjahres berechnet

Die Ursache liegt zum Teil darin, dass Messwerte nahe bei Null geringere Freiheitsgrade der Fluktuation haben (keine negativen Werte möglich). Im Mittel beträgt die Standardabweichung bei Werken ohne hohen Anteil an Sekundärbrennstoffen etwa 2/3 des Jahresmittelwerts. Werke mit hohen Anteilen an Alternativbrennstoffen weisen, bedingt durch eine „weichere“ Flammenführung (Länge, Sin-

terzonentemperatur etc.), höhere Freikalkgehalte auf, wobei die Standardabweichung nicht im gleichen Maß höher erscheint. Werke mit einem Jahresmittelwert  $< 0,6\%$  haben bekannt gute brennbare Rohmehle bzw. sind Nasswerke, deren Freikalkgehalt verfahrensbedingt niedriger ist. Die Gesamtstandardabweichung ist daher wenig aussagekräftig und eignet sich nur unter Berücksichtigung der Abhängigkeit vom Mittelwert zum Vergleich von Werken. Im Rahmen eines Kennzahlenvergleichs ist es zweckmäßig, den Variationskoeffizienten zu vergleichen. Der Median des Variationskoeffizienten beträgt bei Werken ohne bzw. mit wenig Sekundärbrennstoffanteil  $55\%$ , bei hohem Sekundärbrennstoffanteil  $42\%$ . Die Ergebnisse der Zerlegung der Varianzen sind in Abbildung 42 dargestellt. Die Mediane der Standardabweichungen sind:  $s_R: 0,33\%$ ,  $s_C: 0,39\%$ . Die Mediane und die Abbildung zeigen, dass die Fluktuation im Mittel in gleichen Maßen von  $s_R$  und  $s_C$  abhängig sind, wobei im Einzelfall große Unterschiede zwischen den Werken auftreten, die werksspezifische Ursachen haben. Werke bei denen  $s_C$  überwiegt haben einerseits eine ungenügende Rohmehlgleichmäßigkeit (E, C) oder prozessbedingte Schwachbrandphasen, die mehrere Tage andauern können (Werk I). Diese Werke zeichnen sich auch durch hohes  $s_C$  des  $C_3S$  Gehalts aus. Werke mit hohem Alternativbrennstoffanteil zeigen im Verhältnis  $s_C$  zu  $s_R$  kein unterschiedliches Verhalten. Aufgrund der hohen Abhängigkeit der Standardabweichung vom Jahresmittelwert ist es beim Vergleich von Kennzahlen zweckmäßig, den Variationskoeffizienten zu verwenden. Der Median beträgt über alle Werke  $50\%$ , bei Werken ohne bzw. geringen Sekundärbrennstoffanteil  $55\%$ , bei Werken mit hohem Sekundärbrennstoffanteil  $42\%$ .

## 5.5.4 Sulfatgehalt und Alkalisulfatisierung des Klinker

### 5.5.4.1 Sulfatgehalt des Klinkers

In Abbildung 43 sind Jahresmittelwerte und Gesamtstandardabweichung des Sulfatgehalts der Klinker dargestellt. Der Median der Jahresmittelwerte beträgt  $1,09\%$ , bei einem Wertebereich von  $0,23\%$  bis  $1,96\%$ . Der Median der Gesamtstandardabweichungen liegt bei  $0,24\%$ .

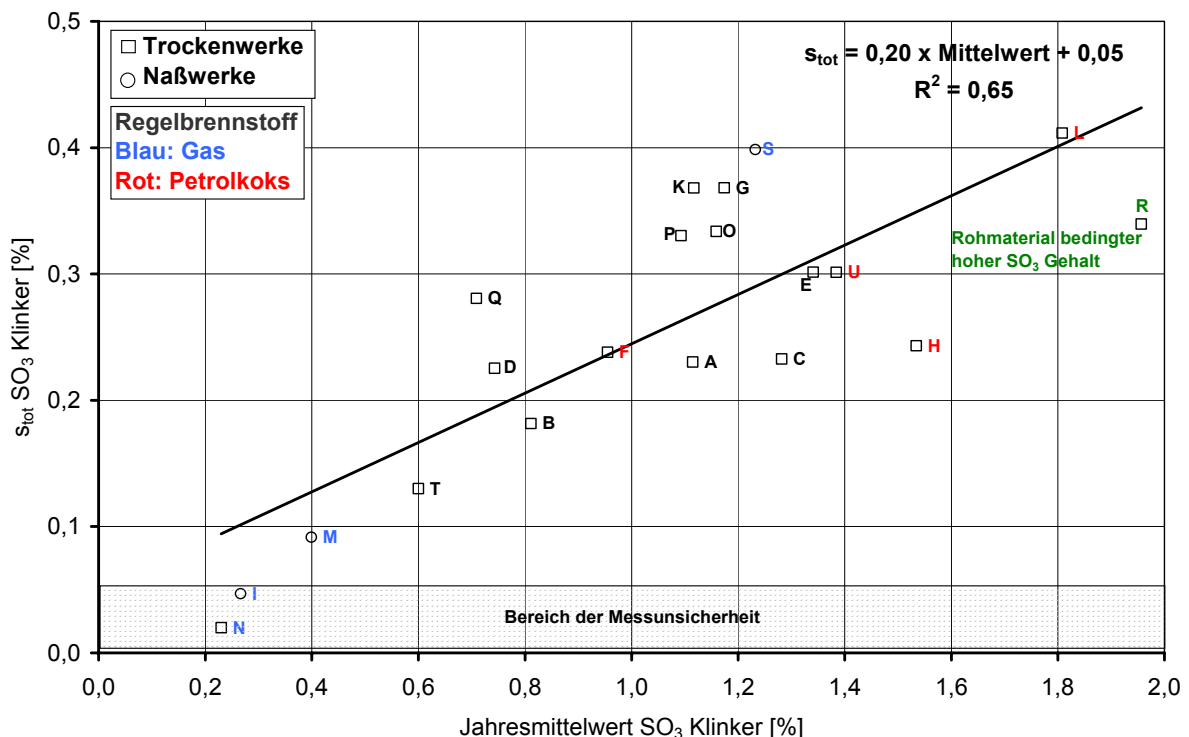


Abbildung 43: Klinker  $SO_3$  Gehalt: Gegenüberstellung der Jahresmittelwerte und Gesamtstandardabweichungen

Gleich wie bei Freikalkgehalten ist die Gesamtstandardabweichung in erster Linie vom Gehalt abhängig. Auch hier liegt die Ursache zum Teil darin, dass Messwerte nahe bei Null geringere Freiheitsgrade der Fluktuation haben (keine negativen Werte möglich). Die Gesamtstandardabweichung macht etwa  $20\%$  des Jahresmittelwertes aus. Die Höhe des Sulfatgehalts hängt vom verwendeten

Brennstoff ab. Die niedrigsten Sulfatgehalte und auch Fluktuationen weisen gasbefeuerte Werke (N, I, M) auf. Hohe Sulfatgehalte ergeben sich durch die Verwendung von Petrolkoks als Brennstoff (Werk U, H, L). Werk R weist rohstoffbedingt einen hohen Sulfatgehalt aus, unterscheidet sich jedoch nicht signifikant hinsichtlich der Schwankungscharakteristik. Ein Vergleich der Schwankungen ist auch hier nur mittels des Variationskoeffizienten möglich. Der Median des Variationskoeffizienten beträgt 22 %. Da etliche Werke Schwankungen nahe der Messunsicherheit haben, ist es dabei zweckmäßig die werkspezifische Messunsicherheit mit einzubeziehen, entsprechend nachfolgender Formel

$$Vk_{\text{mod}} = \frac{\sqrt{s_{\text{tot}}^2 - u^2}}{MW} \quad (25)$$

Vk<sub>mod</sub>: modifizierter Variationskoeffizient (Berücksichtigung der Messunsicherheit)  
 MW: Mittelwert

Die Ergebnisse der Zerlegung der Varianzen sind in Abbildung 44 dargestellt. Die Mediane der Standardabweichungen sind: s<sub>R</sub> : 0,16 %, s<sub>C</sub> : 0,18 %. Die Mediane und die Abbildung zeigen, dass die Fluktuation im Mittel in gleichen Maßen von s<sub>R</sub> und s<sub>C</sub> abhängig sind, wobei im Einzelfall große Unterschiede zwischen den Werken auftreten und keine Systematik erkennbar ist.

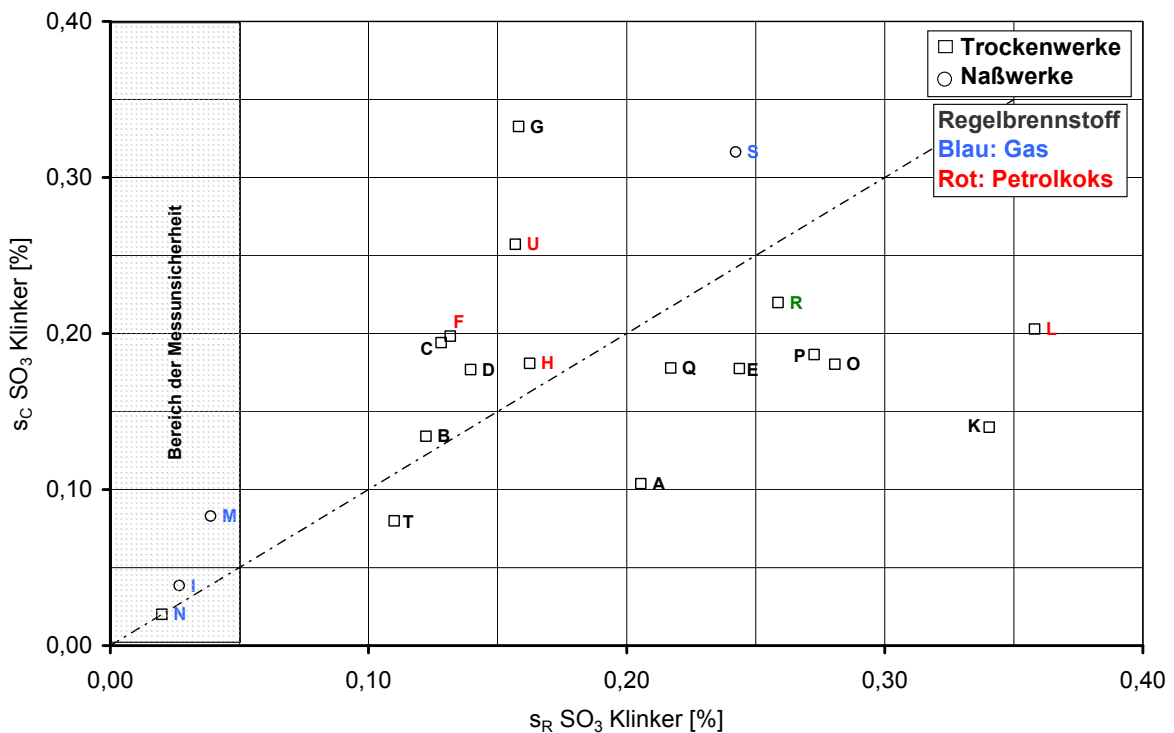


Abbildung 44 Klinker SO<sub>3</sub> Gehalt: Gegenüberstellungen der Standardabweichungen s<sub>R</sub> und s<sub>C</sub> jeweils aus den Daten eines Kalenderjahres berechnet

### 5.5.4.2 Alkalisulfatisierung des Klinkers

Ein sehr ähnliches Bild wie beim Sulfatgehalt des Klinkers ergibt sich bei der Alkalisulfatisierung des Klinkers. Alkalien werden überwiegend über Rohstoffe, vorwiegend die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> Träger, eingebracht. Dadurch, dass der Eintrag im Allgemeinen gleichmäßig ist, hängt die Höhe und Fluktuation der Alkalisulfatisierung in erster Linie von der Menge und Fluktuation des Sulfats im Klinker ab bzw. vom Auf- und Abbau von Alkalikreisläufen im Ofensystem. Aus diesem Grund kommen Analysen des Sulfatgehalts des Klinkers und der Alkalisulfatisierung zu ähnlichen Ergebnissen.



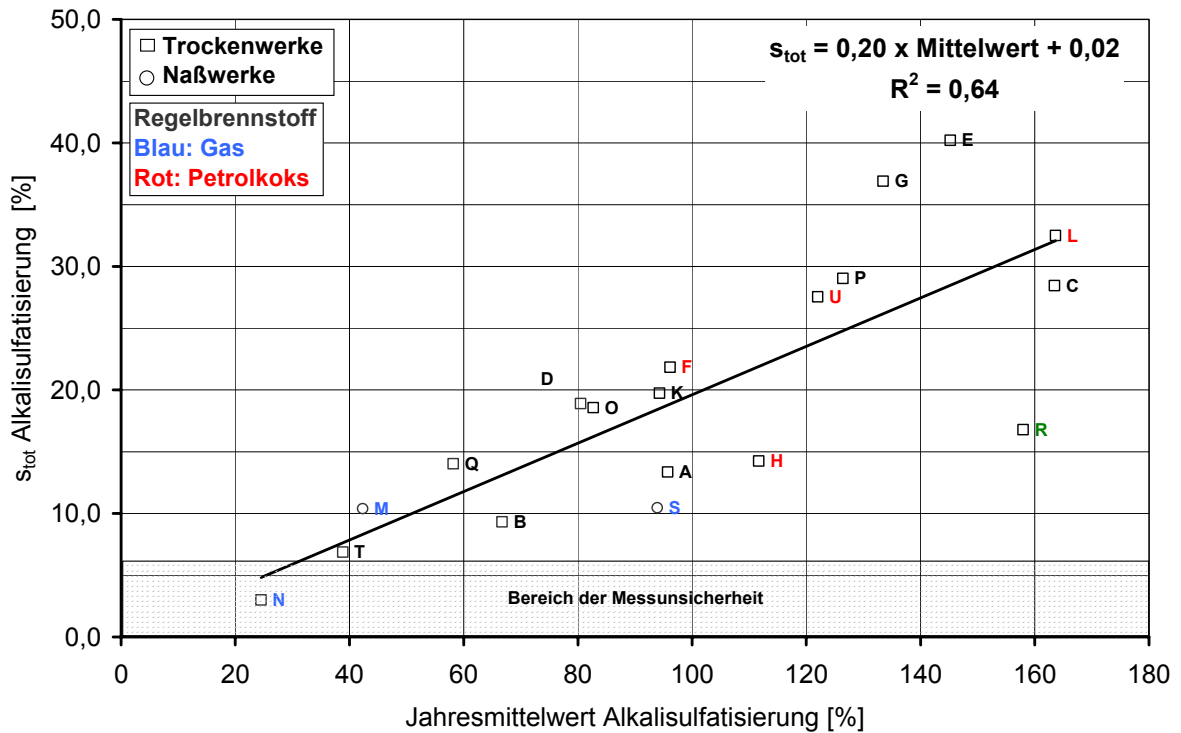


Abbildung 45: Alkalisulfatisierung Klinker: Gegenüberstellung der Jahresmittelwerte und Gesamtstandardabweichungen

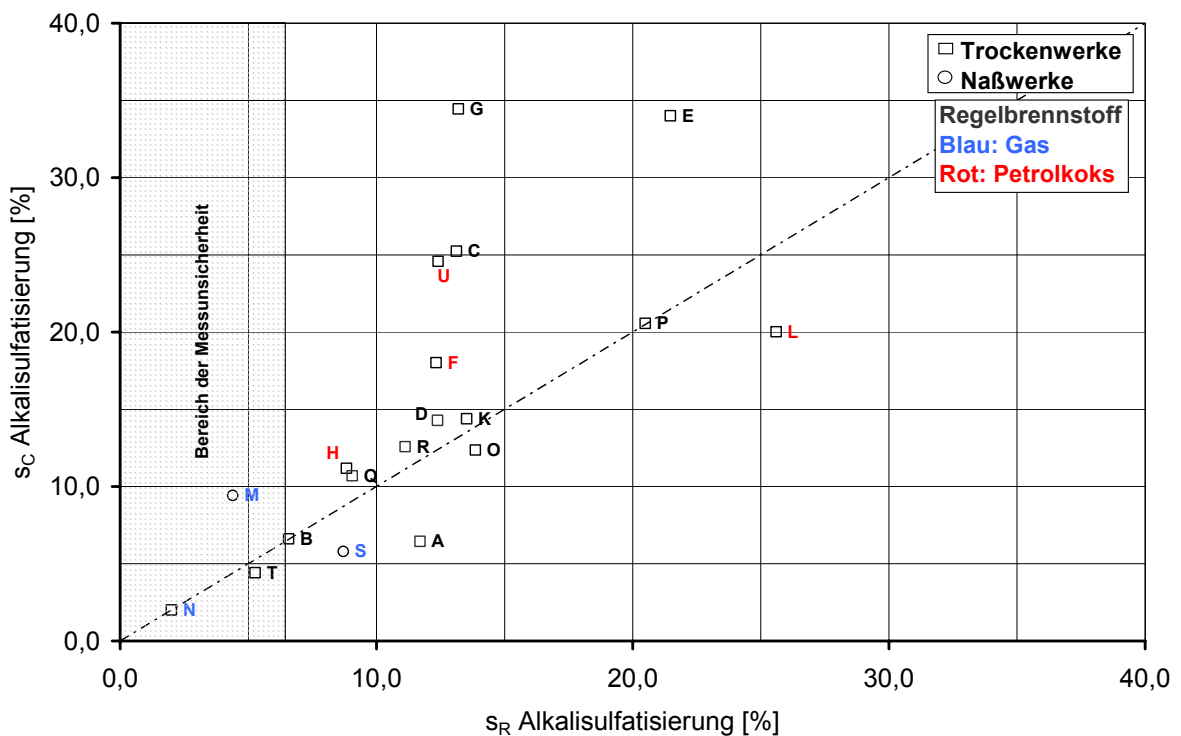


Abbildung 46: Alkalisulfatisierung Klinker Gegenüberstellungen der Standardabweichungen  $s_R$  und  $s_C$  jeweils aus den Daten eines Kalenderjahres berechnet

In Abbildung 45 sind Jahresmittelwerte und Gesamtstandardabweichung der Alkalisulfatisierung der Klinker dargestellt. Der Median der Jahresmittelwerte beträgt 96 %, bei einem Wertebereich von 24 % bis 164 %. Der Median der Gesamtstandardabweichungen liegt bei 19 %. Auch die Standard-

abweichung der Alkalisulfatisierung hängt vom Jahresmittelwert ab. Der Median des Variationskoeffizient liegt bei 21 %. Eine Systematik oder Abhängigkeit vom Regelbrennstoff (Kohle, Petrolkoks, Erdgas), Ofentyp etc. ist nicht zu erkennen. Bei einem Vergleich zwischen Werken ist die hohe Messunsicherheit (ca. 7 %) zu berücksichtigen, daher sollte der in Kapitel 5.5.4.1 vorgestellte modifizierte Variationskoeffizient verwendet werden. Die Zerlegung der Varianzen (Abbildung 46) zeigt, dass die Gesamtstandardabweichung etwa gleich von  $s_R$  und  $s_C$  bestimmt wird. Die Mediane der Standardabweichungen sind:  $s_R$ : 12%,  $s_C$ : 13 %. Die Schwankungscharakteristik ist in allen Werken ähnlich und wird somit lediglich von der Höhe der Alkalisulfatisierung bestimmt.

## 6 Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse

### 6.1 Zementeigenschaften und ursächliche Parameter

Neben den Werten von Produkteigenschaften von Zement ist deren Gleichmäßigkeit ein entscheidendes Qualitätskriterium. Zur Optimierung und Bewertung der Produktgleichmäßigkeit wurden im Rahmen dieser Arbeit Fluktuationen von kundenrelevanten Eigenschaften, sowie deren physikalisch, chemisch und mineralogisch bestimmenden Parametern charakterisiert. Eigenschaftsfluktuationen im Verlauf eines Jahres wurden dargestellt. Eine Übersicht über Wertebereiche und Fluktuationen gibt

**Tabelle 23** im Anhang 7.2 von folgenden Eigenschaften:

- Produkteigenschaften: Frühfestigkeit (EN 196-1, Mörtel-, Betondruckfestigkeit nach 1 bzw. 2 Tagen), Verarbeitbarkeit (Betonausbreitmaß, Liftomat Fließmaß, Vicat Normensteife und Erstarrungsbeginn)
- Physikalische Parameter: Blainewert
- Chemische Parameter: Sulfatgehalt und Sulfatphasengehalt, Gehalt an rasch löslichem Sulfat von Zement, Sulfatgehalt des Klinkers, Alkalisulfatisierung des Klinkers
- Mineralogische Parameter:  $C_3S$  Gehalt,  $C_3A$  Gehalt und Modifikation, Freikalkgehalt des Klinkers

Die angeführten Eigenschaften schwanken im Allgemeinen nicht ausschließlich zufällig, sondern auch in Form von Trends, Sprüngen und temporären Spitzen. Die shift away Analyse der Eigenschaftsverläufe zeigt, dass diese nur in wenigen Fällen als kontrolliert im Sinne der statistischen Prozesskontrolle<sup>i</sup> bezeichnet werden können. Die häufige Änderung von Prozesswertlagen macht es auch schwierig, die Regeln der klassischen statistischen Prozesskontrolle anzuwenden. Für die Datenanalyse hat sich die shift away Analyse als geeignet erwiesen. Die bei der Anwendung gewonnenen Erkenntnisse über die Charakteristik der shift away Analyse sind untenstehend zusammengefasst. Eine geeignete Zerlegung der Varianzen in  $s_R$  und  $s_C$  wurde entwickelt und angewandt. Dabei stellt  $s_R$  die Standardabweichung der zufälligen (kurzfristig schwankenden) Komponente und  $s_C$  die Standardabweichung der nicht zufälligen, gewollt oder ungewollt verursachten längerfristige Schwankungen oder „Störungen“ dar. Die Zerlegung der Varianzen unterstützt die Interpretation und Ursachenanalyse der Streuung von Qualitätsmerkmalen, die sich aufgrund von häufigen Lageänderungen sonst nur schwer mit üblichen Mitteln der statistischen Prozesskontrolle beschreiben lassen.

Eine Quantifizierung der Kurzfristschwankungen und Langfristschwankungen ermöglicht, insbesondere im Vergleich mit anderen Zementen und zwischen Werken, den Erfolg von Optimierungsmaßnahmen zu messen. Die Zerlegung der Varianzen in  $s_R$  und  $s_C$  zeigt, dass bei den Prozessen Einflüsse von längerfristigen gewollten oder ungewollten Ursachen oder „Störungen“ im Bereich  $s_C$ , z.B. rohmaterialbedingt, überwiegen, was am Verhältnis  $s_R/s_C$  zum Ausdruck kommt (

**Tabelle 23**, Anhang 7.2). Bei den meisten Eigenschaften liegt daher das Verbesserungspotential weniger bei der prüftechnischen Verbesserung der Analyse oder der Optimierung des kontinuierlichen Produktionsprozesses im Normalbetrieb sondern in erster Linie in der Reduzierung von prozessexternen Störungen, wie:

- Wechsel der Brennstoffart (z.B. von Kohle auf Petrolkoks) oder des Brennstoffmixes (Anteil an Alternativbrennstoffen),
- Diskontinuierlicher („Stop-Go“) Betrieb von Öfen und Zementmühlen,

---

<sup>i</sup> Als „kontrolliert“ ist im Sinn der statistischen Prozesskontrolle ein Prozess anzusehen, dessen Prozessmerkmale keine oder wenig Prozesslagenänderungen aufweisen.

- Produktion einer Zementsorte auf mehreren Mühlen unterschiedlicher Bauart,
- Unterschiedliche Gipsdehydration aufgrund unterschiedlich langer Lagerdauer etc..

Die längerfristige und sprunghafte, nichtstochastische Schwankung, quantifiziert durch  $s_C$ , ist für Kunden gravierender als die zufällige, kurzfristige Schwankung, quantifiziert durch  $s_R$ . Einerseits, da kurzfristige Schwankungen eher mit weiteren Prozessschritten, Lagerung und dem Transport vergleichmäßig werden, andererseits als langfristige Schwankungen aufgrund äußerer Gründe (Trends, Sprünge) in automatisierten Betonwerken schwerer beherrschbar sind. Vorhaltemaße in Betonrezepturen, die das zielsichere Einhalten von Mindestanforderungen gewährleisten, sind üblicherweise von Kurzfristschwankungen („normale Schwankungen“) abgeleitet. Daher ist es empfehlenswert bei Verbesserungen in erster Linie auf die Minimierung dieser gewollten oder ungewollten Ursachen oder „Störungen“ den Fokus zu legen. Eine nachhaltige Verbesserung von  $s_R$  bzw. der Gesamtstandardabweichung kann jedoch als Wettbewerbsvorteil angeführt werden, da dadurch Vorhaltemaße zu Normengrenzwerten verringert werden können.

Es zeigt sich, dass die Zementeigenschaften und deren bestimmenden Parameter nach den dominierenden Ursachen ihrer Schwankungen klassifiziert werden können. Diese sind:

**a) Unterschiedlicher Stand der Technik der Hauptaggregate bzw. unterschiedliche Verfahrenstechnik:**

Im Rahmen der Untersuchungen wurden nach Werkstyp klassifiziert:

- Nasswerk (Öfen mit Nassverfahren, Mühlen mit Durchlaufmahlung und volumetrischer Dosierung)
- Trockenwerk (Öfen mit Schwebegaswärmetauscher- bzw. Lepolverfahren)
- Mahlwerk (ohne eigene Klinkerproduktion)

Nimmt man Zemente aus Trockenwerken (die vorwiegend mit Zementmühlen mit Kreislaufmahlung am Stand der Technik ausgestattet sind) als Maßstab, so zeichnen sich Zemente aus Werken mit Nassöfen (die zum Zeitpunkt der Untersuchungen vorwiegend mit Mühlen mit Durchlaufmahlung ausgestattet waren und deren Dosier- und Regelprozesse nicht am Stand der Technik waren) dadurch aus, dass sie signifikant höhere Gesamtstandardabweichungen und  $s_R$  der Frühfestigkeit haben. Die hohen Standardabweichungen der Frühfestigkeiten gehen einher mit höheren Standardabweichungen des Blainewerts. Ebenso sind die Standardabweichungen des Erstarrungsbeginns signifikant höher, was wahrscheinlich eine Folge der schwankenden Klinkerreaktivität ist (teilweise Außenlagerung der Klinker), sowie der signifikant höheren Standardabweichung des Zement-Sulfatgehalts (bedingt durch die volumetrische Dosierung des Sulfatträgers). Der signifikant tiefe Freikalkgehalt und damit verbunden, die geringe Schwankung des Freikalkgehalts sind eine Folge des Naßofenprozesses.

Die Befeuerung der Naßöfen mit Erdgas ist der Grund für den niederen Gehalt an Klinkersulfat und die niedere Alkalisulfatisierung bzw. deren geringe Schwankungen (ausgenommen ein Werk, das mit hohem, rohmaterialbedingtem, Sulfatgehalt betrieben wird). Obwohl die Schwankungen an Freikalk, Klinkersulfat bzw. Alkalisulfatisierung in diesen Werken gering ist, ist anzunehmen, dass diese Werke hohe Schwankungen der Verarbeitbarkeit haben. Da jedoch im Betrachtungszeitraum nur Normmethoden (keine Liftomat- bzw. Betontests) zum Einsatz kamen, konnte dies nicht ausreichend quantifiziert werden.

Zemente aus Mahlwerken zeichnen sich durch eine gleichmäßige Frühfestigkeit aus. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich in längeren Mahlkampagnen (weniger Zementsorten pro Werk). Damit verbunden sind auch weniger Kaltstarts und Sortenwechsel. Das äußert sich auch in etwas geringeren Standardabweichungen der Mahlfeinheiten der Zemente aus Mahlwerken. Unterstützt wird dies wahrscheinlich durch eine Homogenisierung des Klinkers beim Transport aus dem Mutterwerk und bei der Einlagerung im Mahlwerk.

**b) Spezielle werksspezifische und prozesstechnische Ursachen:**

Dazu zählen Probleme der Wärmeabfuhr bei der Zementmahlung verbunden mit hohen Zementtemperaturen und Problemen mit Gipsdehydrierung, Produktion einer Zementsorte auf mehreren Mühlen unterschiedlicher Bauart, fehlende Dosierwaagen (volumetrische Dosierung) bei Mühlen, häufige Unterbrechungen des Produktionsprozesses mit anschließendem „Kaltstart“, Brennstofftyp (Gas, Petrolkoks, Alternativbrennstoffe) und Wechsel des Brennstoffmixes.

Diese sind naturgemäß nicht nach Werkstyp zu kategorisieren. Zumeist haben geringe Produktgleichmäßigkeiten spezielle Ursachen. Betroffen davon ist in erster Linie der Sulfatphasengehalt, verbunden mit dem Anteil an leicht löslichem Sulfat (bzw. Alkalien). Dadurch ist in erster Linie die Verarbeitbarkeit betroffen. Probleme bei der Zementmahlung und Lagerung haben deutlich mehr Gewicht, als Probleme bei der Klinkerproduktion. Einflüsse der Klinkergleichmäßigkeit, bzw. der Klinkerreaktivität konnten lediglich in einem Fall als dezidierte Ursache von Spitzen und Senken der Frühfestigkeit nachgewiesen werden. Ansonsten wirkt sich ungleichmäßiger Klinker „statistisch“, nicht vorhersagbar, aus. Dies hängt aber damit zusammen, dass Klinkerphasen und Klinkerreaktivität in Versandstichproben von Zement mit Werkmethoden nicht mehr messbar sind. Die weitere Einführung von Rietveld als Methode der Produktionskontrolle sollte hier in Zukunft mehr Erkenntnisse bringen.

### c) Zementsorte, Zumahlstoffgehalt, Festigkeitsklasse, Haupt / Spezialsorte:

Zemente niedriger Festigkeitsklasse bzw. mit niedriger Frühfestigkeit weisen tendenziell etwas höhere Frühfestigkeitsschwankungen auf als Zemente höherer Festigkeitsklassen oder Frühfestigkeit. Als Ursache kann angesehen werden dass diese Zemente einen höheren Anteil an Schwachbrandklinker (mit undefinierten, niedrigerem  $C_3S$  Gehalt) enthalten bzw. diese Zemente auch die Übergangszemente des Sortenwechsels bei der Mahlung enthalten. In gleicher Weise ist der Blainewert von Sorten mit hohem Blainewert (höhere Festigkeitsklasse) gleichmäßiger als der von Zementen mit geringerer Mahlfeinheit.

CEM I Zemente weisen allgemein eine höhere Schwankung der Verarbeitbarkeit (Beton, Liftomat) auf, als CEM II Zemente. Das ist vorwiegend durch höheres  $s_C$ , damit prozessexternen Gründen, begründet. Der Grund liegt im höheren Anteil an reaktiven  $C_3A$  im Zement, das bei CEM II Zemente durch deren tendenziell höheren Aufmahlung für gleiche Festigkeit offensichtlich nicht kompensiert wird. Die Kurzfristschwankung  $s_R$  der Verarbeitbarkeit ist bei den überwiegenden Zementen, die aus einem Werk stammen, ähnlich.

Nicht bestätigt hat sich die Vermutung, dass Spezialsorten (Sorten mit speziellen Anwendungsgebieten z.B. Fertigteilen, Fahrbahndecken, etc.) mit erhöhten Anforderungen an die Produktqualität gleichmäßiger sind als Hauptsorten (die mengenmäßig meist produzierte und lose versandte Zementsorte eines Werks). Insbesondere ist  $s_R$  bei etlichen Eigenschaften der Sorten eines Werks ähnlich. Dies zeigte sich insbesondere bei den Eigenschaften: Frühfestigkeit, Erstarrungsbeginn, Mahlfeinheit und Sulfatgehalt des Zements. Hier gibt es teilweise bemerkenswert hohe Korrelationen zwischen Haupt- und Spezialsorte eines Werks. Das zeigt, dass diese Eigenschaften in erster Linie von werksspezifischen Faktoren beeinflusst werden und nicht von der Sorte bzw. dem sortenbezogenen Qualitätsmanagement (Sollwertvorgaben, Management von Übergangszementen und Schwachbrandanteil) abhängen.

### d) Höhe einer Eigenschaft:

Bei Parametern mit Werten nahe Null hängt die Fluktuation in erster Linie von der Höhe des Wertes ab. Beispiele dafür sind der Sulfatgehalt des Klinkers, der Freikalkgehalt und die Alkalisulfatisierung. Diese Parameter umfassen einen großen prozentuellen Wertebereich und beeinflussen insbesondere die Verarbeitbarkeit erheblich. Obwohl die Fluktuation bezogen auf den Jahresmittelwert (Variationskoeffizient) bei den meisten Werken ähnlich ist, ist gerade bei Werken mit hohen Jahresmittelwerten vermehrt der Fokus auf die Gleichmäßigkeit dieser Parameter zu legen, da eben der hohe Gehalt und die hohe Fluktuation auf Produkteigenschaften wirken.

Als gutes Beispiel, dass ein höherer Wert nicht immer und notwendigerweise hohe Fluktuationen bedeutet, kann der Klinker-Freikalkgehalt von Werken dienen, die einen hohen Anteil an Alterna-

tivbrennstoffen verbrennen. Dieser ist in Bezug auf vergleichbare Werke signifikant höher, bei ähnlicher Standardabweichung.

Eigenschaften schwanken unterschiedlich stark im Verhältnis zum Limit des Regelvermögens im Rahmen des Produktionsprozesses. Das Limit im Regelvermögen bestimmt die Standardmessunsicherheit. Der Einfluss einer Änderung der Regelgröße auf die Eigenschaft des Zements bestimmt die „Sensitivität“ einer Eigenschaft. Diese kann als Quotient der Änderung der Produkteigenschaft/Änderung der Regelgröße ausgedrückt werden kann.

$$\text{Sensitivität} = \frac{\Delta \text{Eigenschaft}}{\Delta \text{Regelgröße}} \quad (26)$$

Als Beispiel sei angeführt: Die Änderung der Festigkeit von Zement, bei Änderung der Mahlfeinheit.

Für die Sensitivität einer Eigenschaft sind nicht immer allgemeine Regeln anzugeben, da sie oft spezifisch für den verwendeten Klinker bzw. den Zementtyp sind. Dennoch können Eigenschaften klassifiziert werden in:

**a) Eigenschaften, deren Regelung vergleichsweise einfach ist:**

Dazu gehören: Mahlfeinheit (Lasergranulometer- oder Blainewert), Sulfatgehalt Zement, C<sub>3</sub>A Gehalt Klinker. Diese Eigenschaften werden über vergleichsweise einfache Regelkreise mit wenig Totzeit geregelt und weisen eine gute Gleichmäßigkeit in fast allen Werken auf.

**b) Eigenschaften, die mit komplexeren Regelkreisen geregelt werden, oder deren Regelkreise eine höhere Totzeit aufweisen:**

Dazu zählen Eigenschaften wie Festigkeiten und C<sub>3</sub>S Gehalt. Letzterer hat im Vergleich zum C<sub>3</sub>A Gehalt zusätzlich zum Einfluss von Rohmehlschwankungen (gleich wie beim C<sub>3</sub>A Gehalt) Einflüsse aus dem Brennprozess (Freikalk), sowie der zusätzlichen Messunsicherheit der Freikalkanalyse.

**c) Eigenschaften, für die Regelstrategien nicht vollständig quantifiziert sind, bzw. deren Regelbarkeit aufgrund besonderer prozesstechnischer Gegebenheiten schwierig ist:**

Dazu zählt die Verarbeitbarkeit, die im Vergleich zur Frühfestigkeit wesentlich mehr beeinflussende Parameter hat. Während die Frühfestigkeit als wesentliche Parameter lediglich den C<sub>3</sub>S Gehalt und die Mahlfeinheit des Zements hat, hängt die Verarbeitbarkeit von deutlich mehr Parametern ab, wie. z.B. C<sub>3</sub>A Gehalt und Modifikation, Gehalt an löslichen Alkalien und Sulfat, Mahlfeinheit etc.. Diese wesentlichen Parameter sind in etlichen Werken zudem nicht vollständig messtechnisch erfasst.

Aus diesen Gründen ist die Gleichmäßigkeit der Frühfestigkeit deutlich besser als die der Verarbeitbarkeit, was dadurch zum Ausdruck kommt, dass ein großer Teil der 47 untersuchten Zemente Standardabweichungen der Frühfestigkeit im Bereich der Grenze der Kontrollierbarkeit (Median D<sub>R</sub> 3,5) aufweist, während die Verarbeitbarkeit, gemessen mittels Liftomat deutlich mehr schwankt (Median D<sub>R</sub> 5,5), insbesondere durch ein hohes s<sub>C</sub> bedingt.

## 6.2 Beurteilung der verwendeten statistischen Verfahren

Bei der Datenanalyse mittels Varianzenzerlegung und shift away Analyse ergaben sich folgende Erkenntnisse:

Die visuelle Beurteilung der Schwankungscharakteristik nach der shift away Analyse stimmt gut mit dem Ergebnis der Zerlegung der Varianzen überein. Ist s<sub>C</sub> gleich 0, dann zeigt auch die shift away Analyse einen kontrollierten Prozess, ohne Prozesswertänderungen. Die shift away Analyse ermöglicht es zwischen Trend und kurz oder längerfristigen Prozesslagenänderungen zu unterscheiden. Die Zerlegung der Varianzen hingegen ermöglicht es die Schwankungen zu quantifizieren und damit vergleichbar zu machen.

Ist  $s_R$  hoch, überdeckt sie die Streuung aufgrund externer Ursachen auf Kosten von  $s_C$ , das dadurch geringer erscheint. Dadurch kann es dazu kommen, dass bei sehr instabilen Eigenschaftsverläufen keine Schwankungsanteile aufgrund externer Ursachen erkannt werden. Beispielsweise kann bei Eigenschaften, die mit vergleichsweise hoher Messunsicherheit gemessen werden, ein Prozesslagenwechsel schwerer erkannt werden. Dies ist insbesondere beim Vergleich zwischen Werken zu beachten, wenn  $s_R$  sehr unterschiedlich ist.

Im Fall, dass aufeinanderfolgende Messwerte nicht vollständig unabhängig von einander sind ist die Aufgliederung der Standardabweichung in  $s_R$  und  $s_C$  abhängig von der Prüffrequenz: Während die Gesamtstandardabweichung  $s_{tot}$  relativ unabhängig von der Anzahl der Messwerte bzw. der Frequenz der Messwerte ist, kann sich  $s_R$  mit der Frequenz von Messungen verändern. Bei geringerer Prüffrequenz (z.B. 2/Woche anstatt täglich) erhöht sich der zeitliche Abstand zwischen 2 Messungen. Damit nimmt der Grad der Abhängigkeit zweier aufeinanderfolgender Messwerte ab, es erhöht sich damit die durchschnittliche Spannweite zwischen 2 Messungen,  $s_R$  wird dadurch größer. Da aber  $s_{tot}$  im Wesentlichen unverändert bleibt, sinkt dadurch  $s_C$ . Das bedeutet, dass bei der Prüfung mit geringerer Prüffrequenz ein höherer Anteil der Gesamtstreuung der Prozessstreuung zugerechnet wird. Regelkarten zeigen aufgrund weiterer Eingriffsgrenzen, die durch  $s_R$  definiert sind, ein stabileres Verhalten. Der Effekt ist abhängig von der Streuung der Daten. Bei instationären Prozessen (mit hohem  $s_C$ ) verstärkt sich der Effekt, bei kontrollierten Prozessen ( $s_C$  nahe 0) tritt der Effekt nicht auf.

Wie sehr sich  $s_R$  bei reduzierter Prüffrequenz ändert, ist somit abhängig von der Datencharakteristik. Dafür kann keine allgemein gültige Regel angegeben werden. Bei Vergleichen von Prozesskennzahlen sollte daher immer darauf geachtet werden, dass gleiche Prüffrequenzen verglichen werden, bzw. die Stabilität von  $s_R$  hinsichtlich Prüffrequenz geprüft wird.

Die shift away Analyse erkennt sicher Ausreißer, Fehleingaben, „Fehlproben“ und unplausible Werte. Die shift away Analyse hat ein Auflösungsvermögen von Prozesswertänderungen von etwa 1  $s_R$ , was sich als ausreichend herausgestellt hat. Als Nachteil kann angesehen werden, dass längerfristige Trends als Kette von Prozesswertänderungen dargestellt werden. Hier wäre noch Entwicklungsbedarf notwendig, die Analyse durch einen Trendindikator zu verfeinern.

Eine Darstellung der Streuungen in Prozent der Gesamtstandardabweichung, d.h. wie viel Prozent der Streuung wurde durch zufällige oder systematische Streuung beeinflusst, ergibt im Vergleich der Ergebnisse keine aussagekräftigen Kennzahlen, da dadurch auf Gesamtstreuung 100 % normiert wird und sich dadurch der Vergleich zwischen Werken verfälscht.

### **6.3 Gedanken zur Ausrichtung einer optimalen Prozesskontrolle**

Dass Produkteigenschaften, insbesondere die Verarbeitbarkeit als „nicht kontrolliert“ im Sinne der statistischen Prozesskontrolle zu beurteilen sind, hängt damit zusammen, dass Produkteigenschaften im Allgemeinen von mehreren Parametern abhängen. Bei der Messung einer Produkteigenschaft (z.B. Liftomat Fließmaß) wird zwar die vereinte Wirkung aller Parameter beurteilt, die Änderung der bestimmenden Parameter im Einzelnen kann aber mit Werkmethoden derzeit nicht immer festgestellt werden. Zudem ist die Totzeit in den jeweiligen Regelkreisen teilweise länger als die Änderungsgeschwindigkeit der Parameter. Da bei Produktkontrollen „after the fact“ gemessen wird, kann eine Produktkontrolle von Eigenschaften allein kaum für eine effiziente Qualitätskontrolle verwendet werden.

Wie Fallbeispiele zeigten, ist es vorteilhafter, Prozesse „robust“ gegenüber Schwankungen zu machen, als zu versuchen „labile“ Prozesse zu kontrollieren. Dies ist möglich, indem Freiheitsgrade der Schwankung eliminiert werden. Beispiele zeigten, dass die niedrigsten Schwankungen von Sulfatphasen im Zement bzw. des Anteils an löslichen Sulfat in Zement erreicht werden, indem die Gipsdehydrierung vollständig unterbunden wird oder Gemische aus Anhydrit und Gips verwendet werden und dann Gips zu 100 % bereits bei der Mahlung dehydriert wird.

Vorausgesetzt, dass die eigenschaftsbestimmenden Prozessbedingungen beherrscht werden, ist es zweckmäßig den Schwerpunkt der Qualitätskontrolle auf die Messung und Kontrolle der ursächlichen produkteigenschaftsbestimmenden Parameter zu legen, anstatt mit hoher Frequenz kundenrelevante Produkteigenschaften zu messen und damit den Herstellungsprozess zu regeln. Werden diese ursächlichen Parameter konstant gehalten sind auch die daraus resultierenden Produkteigenschaften gleichmäßig. Dieser an sich nicht neue Gedanke wird in der Zementindustrie zunehmend durch die Einführung von neuen, on-line oder zeitnahen Analysenmethoden umgesetzt. Beispiele sind:

- Bei der Rohmehlproduktion die Verwendung von Cross-Belt Analyser (PGNAA) zur on-line Analyse und kontinuierlicher Korrektur des Rohmehls, unter Verzicht der nachfolgenden Rohmehlhomogenisierung.
- Klinker – Rietveld Phasenanalyse zur Bestimmung des Ist-Phasenbestand inklusive der Anteile an verarbeitbarkeitsbeeinflussenden Aluminatphasen, Wärmebildkameras zur Schätzung des Zustands des Ofens und zur Freikalkprognose.
- Zement: In-line Korngrößenbestimmung mittels Lasergranulometer und on-line Rietveld Phasenanalyse des Zements während der Zementmahlung mit Schwerpunkt auf Sulfatphasen und Alitgehalt, zur allfälligen Steuerung der Mühlenventilation und der Mahlfineinheit.

Nicht mit hoher Priorität zu betrachten erscheint die Verbesserung der Kontrolle des (Gesamt) Sulfatgehalts des Zements. In Werken mit Mahlanlagen am Stand der Technik ist die Gleichmäßigkeit des Sulfatgehaltes ausreichend, auch ohne on-line Kontrolle. Bemerkenswert sind auch erste Hinweise auf die gute Vergleichmäßigung der Klinkerphasen im Laufe der weiterverarbeitenden Prozesse (Klinkerlagerung, Mahlung, Zementlagerung, Versand). Diese Erkenntnis bedarf allerdings noch einer vertieften Betrachtung, wenn mehr Daten dazu zur Verfügung stehen. Insbesondere als zu vermuten ist, das vorwiegend kurzfristige Schwankungen gleichmäßig werden.

Längerfristige Schwankungen, wie sie bei den verarbeitbarkeitsbestimmenden Parametern Sulfatgehalt des Klinkers, Alkalisulfatisierung auftreten (Brennstoffwechsel, rohmaterialbedingt) benötigen eine werksspezifische Ursachenanalyse und Beurteilung. Bei diesen Parametern konnte gezeigt werden, dass deren Schwankung stark mit der Höhe des Wertes korreliert. Da außerdem diese Parameter die Verarbeitbarkeit signifikant beeinflussen, sind den Klinkern bzw. Werken mit hohem Freikalkgehalt, Klinkersulfatgehalt bzw. Alkalisulfatisierung vermehrt Augenmerk zu schenken. Die vermehrte Verwendung von Alternativbrennstoffen wird zudem den Anteil dieser Klinkerbestandteile anheben, dass heißt, deren Bedeutung und Problematik für eine gleichmäßige Produktqualität wird zunehmen.

Produktprüfungen sind einerseits zur Gewährleistung der Normenkonformität notwendig, andererseits dienen sie zur Überprüfung, „der Kalibration“, der Prozesszielwerte und zur statistischen Beurteilung der Produktqualität bzw. deren Optimierungsmaßnahmen. Zur Prozesskontrolle sind sie, aufgrund der langen und auch unbekanntes Totzeit (Silolagerung) meist ungeeignet. Die Festigkeitsbestimmung nach EN 196-1 ist als gleichwertig zur Betonprüfung zu beurteilen, was die Frühfestigkeit bzw. deren Präzision betrifft. Unterschiede, die mit EN 196-1 Methode nicht bestimmt werden können, sind im Allgemeinen auch nicht am Beton feststellbar. Wichtig sind jedoch die Rahmenbedingungen der Prüfung, da sie sich die EN 196-1 Methode offensichtlich als sensibler gegenüber Umgebungsbedingungen und möglicherweise dem Laboranteneinfluss zeigt, als Betonprüfungen.

Zur Beurteilung der Verarbeitbarkeit bewährt sich die Liftomat Methode, die in den Werken, wo sie eingeführt wurde, als Leitgröße der Verarbeitbarkeit die Prüfung der Normensteife abgelöst hat. Der Wasseranspruch für die Normensteife wird dann nur mehr aus Gründen der Normenkonformität bestimmt. Die Prüfung der Normensteife hat durch den tiefen w/z Wert bei der Prüfung systematische Nachteile. Eine Verbesserung der Vicat Methode im Sinn der Prozesskontrolle (zusätzlich zur Normenkonformitäts Prüfung) läge darin, mit konstantem w/z-Wert bei gegebener Zementsorte zu arbeiten und als Konsistenz Parameter die Eindringtiefe des Tauchstabs zu dokumentieren. Dadurch wären auch Einflüsse des unterschiedlichen Wassergehalts auf den Erstarrungsbeginn eliminiert.

Wie gezeigt werden konnte, ist bei Produktprüfungen die derzeitige Frequenz (gemäß EN 197-1) ausreichend. Mit erhöhter Frequenz wird kaum ein zusätzlicher Nutzen gewonnen. Betonprüfungen sol-



len weniger als „erweiterte Prozesskontrolle“ angesehen werden, sondern vermehrt als Kommunikationswerkzeug zwischen Produktion und Kunde dienen. Dazu ist eine geringe Frequenz an Prüfungen, wie sie derzeit vorliegt, ausreichend.

## 7 Anhang

### 7.1 Codierung von Werken und Zementen

Werkscodierung, Kurzcharakteristik und untersuchte Zementsorten (z.B. G/S = Werk G – Spezialsorte)			
Werk - Code	Ofentyp	Hauptzementsorte <sup>*)</sup> /H	Spezialzementsorte <sup>*)</sup> /S
A	Trockenverfahren	CEM I 42,5R	CEM II/B-S 32,5R
B	Trockenverfahren	CEM I 42,5R	CEM II/AS 52,5R
C	Trockenverfahren	CEM II/B-V 32,5R	CEM I 42,5R
D	Trockenverfahren	CEM II/A-S 42,5R	CEM I 32,5R HS
E	Trockenverfahren	CEM I 42,5 R	CEM II/B-M 32,5R
F	Trockenverfahren	CEM II/A-LL 42,5R	CEM I 32,5 R HS
G	Trockenverfahren	CEM I 42,5 R	CEM II/B-M 42,5 R
H	Trockenverfahren	CEM II/A-M 32,5R	CEM II/A-S 42,5 R
I	Nassverfahren	CEM II/A-S 42,5 N	CEM II/B-S 42,5 N
K	Trockenverfahren	CEM II/B-S 32,5R	CEM I 52,5R
L	Trockenverfahren	CEM I 42,5 R	CEM I 52,5R
M	Nassverfahren	CEM II/A-S 42,5N	CEM I 42,5R
N	Trockenverfahren	CEM II/A-S 32,5 R	
O	Trockenverfahren	CEM II/A-S 42,5R	CEM I 52,5R
P	Trockenverfahren	CEM II/B-LL 32,5R	CEM I 42,5R
Q	Trockenverfahren	CEM I 42,5 R	
R	Trockenverfahren	CEM II/A-S 42,5R	CEM II-B/M 42,5N
S	Nassverfahren	CEM I 42,5R	CEM II/A-S 42,5N
T	Trockenverfahren	CEM II/A-LL 32,5 R	CEM I 52,5 R
U	Trockenverfahren	CEM I 42,5R	CEM I 52,5
V	Mahlwerk	CEM II/B-M 42,5N	CEM I 42,5 R
W	Mahlwerk	CEM II/A 42,5R	CEM III/A 32,5 R
X	Mahlwerk	CEM I 42,5R	CEM V/A(P,S) 32,5N
Y	Mahlwerk	CEM I 42,5R	CEM II/B-M 32,5 R
Z	Mahlwerk	CEM I 42,5R	CEM II/B-M 32,5 R

<sup>\*)</sup> Zementsorten, die nach GOST Norm produziert werden, sind aus Gründen der Vergleichbarkeit nach EN 197-1 klassifiziert  
Zur Definition Hauptzement, Spezialzement siehe Kapitel 5.1.1

Tabelle 21: Codierung der in der Arbeit dargestellten Zemente und Werke

Im Rahmen der Studie von Kurzzeitschwankungen untersuchte Zemente und Codierung (z.B. A <sub>k</sub> /2)		
Werk Code	CEM I /1	CEM II /2
A <sub>k</sub>	CEM I 42,5R	CEM II/B-S 32,5R
B <sub>k</sub>	CEM I 42,5R	CEM II/B-S 32,5R
C <sub>k</sub>	CEM I 32,5R	CEM II/A-V 32,5R
D <sub>k</sub>	CEM I 52,5R	CEM II/A-S 42,5R

Tabelle 22: Codierung der Werke und Zemente, die im Rahmen einer Studie von Kurzzeitschwankungen untersucht wurden

## 7.2 Messunsicherheiten, Mittelwerte und Streuungen von Eigenschaften und Parametern

Parameter	Einheit	Messuns. .u <sup>2)</sup>	Disc. Ratio D <sub>R</sub> <sup>3)</sup>	Wertebereich		Median von				
				Mim <sup>1)</sup>	Max <sup>1)</sup>	Slot	S <sub>R</sub>	S <sub>C</sub>	S <sub>R/S<sub>C</sub></sub>	
Frühfestigkeit 2 d EN 196	MPa	0,6	3,5	11,3	42,9	23,9	1,55	1,04	1,11	0,94
Beton Frühfestigkeit 1d	MPa	0,9	2,3	5,0	29,2	16,3	1,60	-	-	-
Beton Ausbreitmaß	cm	1,5	2,6	45	55	50	3,0	-	-	-
Liftomat Fließmaß	cm	0,3	5,5	13,2	22,7	18,1	1,19	0,63	1,03	0,61
Normensteife EN 196-3	%	0,1	7,9	24,4	33,6	28,1	0,56	0,28	0,45	0,62
Erstarrungsbeginn EN 196- 2	min	8	2,5	151	256	177	15	10	10	1,00
Blainwert EN 196-6	cm <sup>2</sup> /g	30	6,6	2970	5589	3875	142	89	99	0,90
SO <sub>3</sub> Zement	%	0,05	4,1	1,70	3,80	2,91	0,15	0,09	0,12	0,75
Delta Rio	mS	0,03	6,0	0,17	1,02	0,63	0,13	0,07	0,09	0,78
C <sub>3</sub> S	%	1,87	2,6	48,1	66,2	61,0	3,7	2,62	2,48	1,06
C <sub>3</sub> A	%	0,17	5,7	5,7	12,2	8,6	0,7	0,34	0,51	0,67
Freikalk	%	0,1	7,1	0,3	2,0	0,96	0,51	0,33	0,39	0,85
SO <sub>3</sub> Klinker	%	0,05	6,7	0,23	1,96	1,09	0,24	0,16	0,58	0,28
Alkalisulfatisierung	%	7	3,6	24,5	163,7	95,7	18,6	12,3	12,6	0,98

<sup>1)</sup> Jahresmittelwert  
<sup>2)</sup> Typischer Wert der Standardmessunsicherheit  
<sup>3)</sup> D<sub>R</sub> errechnet aus Median der Gesamtstandardabweichungen und Standardmessunsicherheit  
Für Rietveld Analysen können keine charakteristischen Werte und Schwankungen angegeben werden, da noch keine ausreichend großen, bzw. repräsentativen Datenpopulationen vorliegen.

Tabelle 23: Übersicht über Messunsicherheiten, Mittelwerte und Streuungen von Eigenschaften und Parametern

### 7.3 Standardbetonrezepturen

Werk	A	B	C	D
Zement CEM I	CEM I 52,5 R	CEM I 42,5 R	CEM I 32,5 R	CEM I 52,5 R
Gesteinskörnung	Silikatisch, gebrochen, GK 16 mm	Silikatisch, Rundkorn, GK 32 mm	Silikatisch, Rundkorn, GK 16 mm	Karbonatisch, Rundk., GK 32 mm
Zementgehalt	440 kg/m <sup>3</sup>	350 kg/m <sup>3</sup>	355 kg/m <sup>3</sup>	350 kg/m <sup>3</sup>
w/z	0,53	0,50	0,55	0,50
Zement CEM II	CEM II/B-S 32,5 R	CEM II/B-S 32,5 R	CEM II/A-V 32,5 R	CEM IIA/S-42,5 R
Gesteinskörnung	Silikatisch, gebrochen, GK 16 mm	Silikatisch, Rundkorn, GK 32 mm	Silikatisch, Rundkorn, GK 16 mm <sup>3</sup>	Karbonatisch, Rundk., GK 32 mm
Zementgehalt	330 kg/m <sup>3</sup>	300 kg/m <sup>3</sup>	355 kg/m <sup>3</sup>	350 kg/m <sup>3</sup>
w/z	0,65	0,55	0,55	0,50

Anmerkung: Mörtelrezepturen wurden von den Betonrezepturen rechnerisch abgeleitet. Prinzip: Gedankliche „Siebung“ des Frischbetons bei 4 mm. Der Anteil < 4 mm wird als „Mörtel“ geprüft. D.h. mit identen w/z, aber höherem Zementgehalt und Anteil an Feinkorn.

Tabelle 24: Standardbetonrezepturen zur Prüfung der Produktgleichmäßigkeit

### 7.4 Standardbetonprüfungen: Messunsicherheiten

Werk / Zement Parameter		Werk B <sub>k</sub> / 2			Werk D <sub>k</sub> / 2		
		Mittelwert	u <sup>(2)</sup> [abs.]	u <sup>(2)</sup> [%]	Mittelwert	u <sup>(2)</sup> [abs.]	u <sup>(2)</sup> [%]
Ausbreitmaß 5 min <sup>(1)</sup> [cm]	cm	48,6	0,86	1,8	53,6	1,86	3,5
Ausbreitmaß 30 min <sup>(1)</sup> [cm]	cm	44,5	0,98	2,2	46,7	1,57	3,4
Luftgehalt Frischbeton <sup>(3)</sup> %	%	1,3	0,10	7,5	1,1	0,13	12,1
Druckfestigkeit 1 d [MPa]	MPa	20,2	0,87	4,3	26,8	0,86	3,2
Druckfestigkeit 7 d [MPa]	MPa	38,2	1,39	3,6	38,0	0,90	2,4
Druckfestigkeit 28 d [MPa]	MPa	50,0	1,80	3,6	49,0	0,98	2,0

<sup>(1)</sup> nach Wasserzugabe  
<sup>(2)</sup> Messunsicherheit, Absolut und in % vom Mittelwert  
<sup>(3)</sup> da kein Luftporenbeton sind die Werte nur eingeschränkt auf Betone mit Verwendung von LP-Mittel übertragbar

Tabelle 25: Messunsicherheit von Standardbetonuntersuchungen

## 7.5 Rietveld Methode: Messunsicherheiten

Labor Präparation	Messunsicherheit u [%]			Mittelwert [%]		
	Werk B automat.	Werk D Manuell <sup>2)</sup>	Werk D Tabletten aus Werk B <sup>1)</sup>	Werk B automat.	Werk D Manuell <sup>2)</sup>	Werk D Tabletten aus Werk B <sup>2)</sup>
Alit	0,42	0,73	0,37	59,5	65,8	65,4
Belit	0,32	0,70	0,27	12,7	9,5	8,7
Aluminat ges.	0,23	0,22	0,21	9,0	8,0	8,5
Aluminat kub.	0,36	0,30	0,18	4,2	2,9	3,1
Aluminat orth.	0,24	0,35	0,17	4,8	5,1	5,3
Ferrit	0,28	0,23	0,72	6,6	5,4	5,7
Freikalk	0,09	0,00	0,00	0,3	0,0	0,0
Periklas	0,07	0,18	0,18	0,6	0,5	0,3
Arkanit	0,09			1,3		
Dihydrat	0,05	0,20	0,14	1,0	1,4	1,0
Halbhydrat	0,14	0,19	0,09	0,3	1,5	1,2
Anhydrit	0,07	0,21	0,15	2,8	3,5	4,1
Calcit	0,14	0,17	0,15	4,3	3,9	4,6
Quarz	0,03	0,00	0,00	0,1	0,0	0,0

20 Produktionsproben Klinker aus 20 Tagen

<sup>1)</sup> Herstellung von Pulverpresstabletten automatisch in Werk B. Messung der Pulverpresstabletten in Werk D

<sup>2)</sup> gleiche Klinkerprobe geteilt und daraus manuelle Probenherstellung in CTEC.

Tabelle 26: Rietveld Methode: Gegenüberstellung der Messunsicherheiten und Mittelwerte bei automatischer und manueller Probenpräparation

## 7.6 Vergleich Frühfestigkeitsverlauf in den Werken A<sub>k</sub>, B<sub>k</sub>, C<sub>k</sub>, D<sub>k</sub>

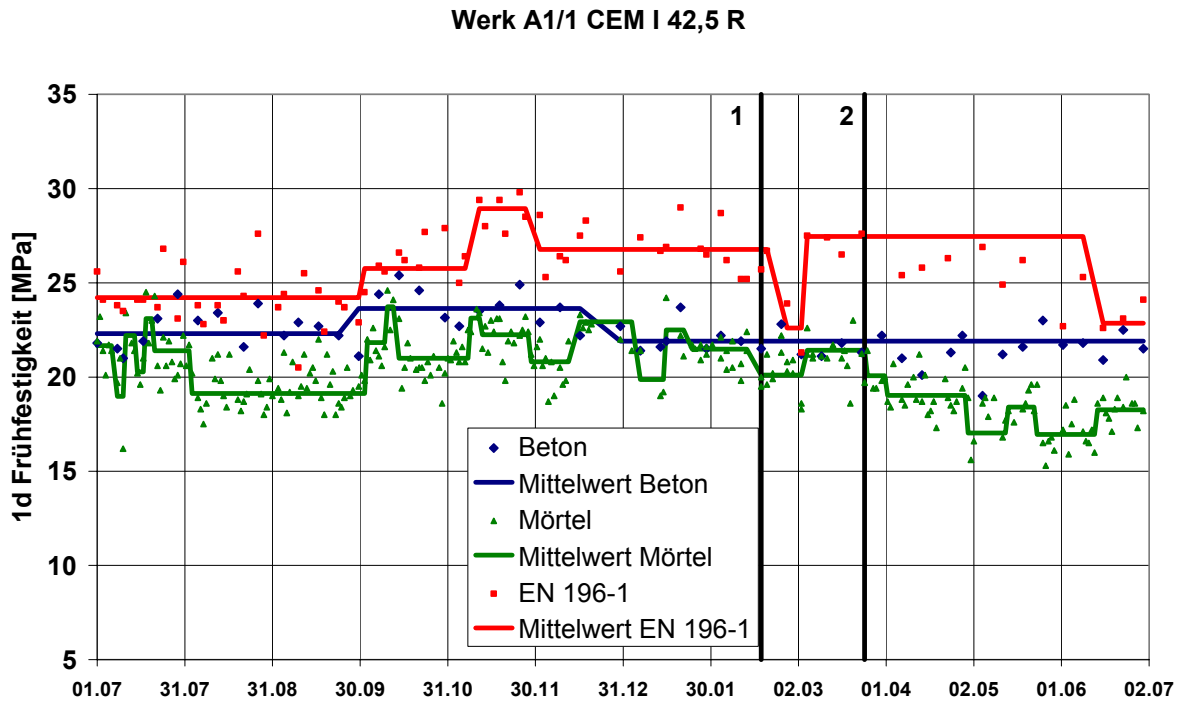


Abbildung 47: Verlauf der Frühfestigkeit, Werk A Zement 1

- 1: Beginn einer Absenkungsphase des Klinker C<sub>3</sub>A Gehalts von 12 %-13 % auf 11 % (bis Juli)
- 2: Blainwert Absenkung

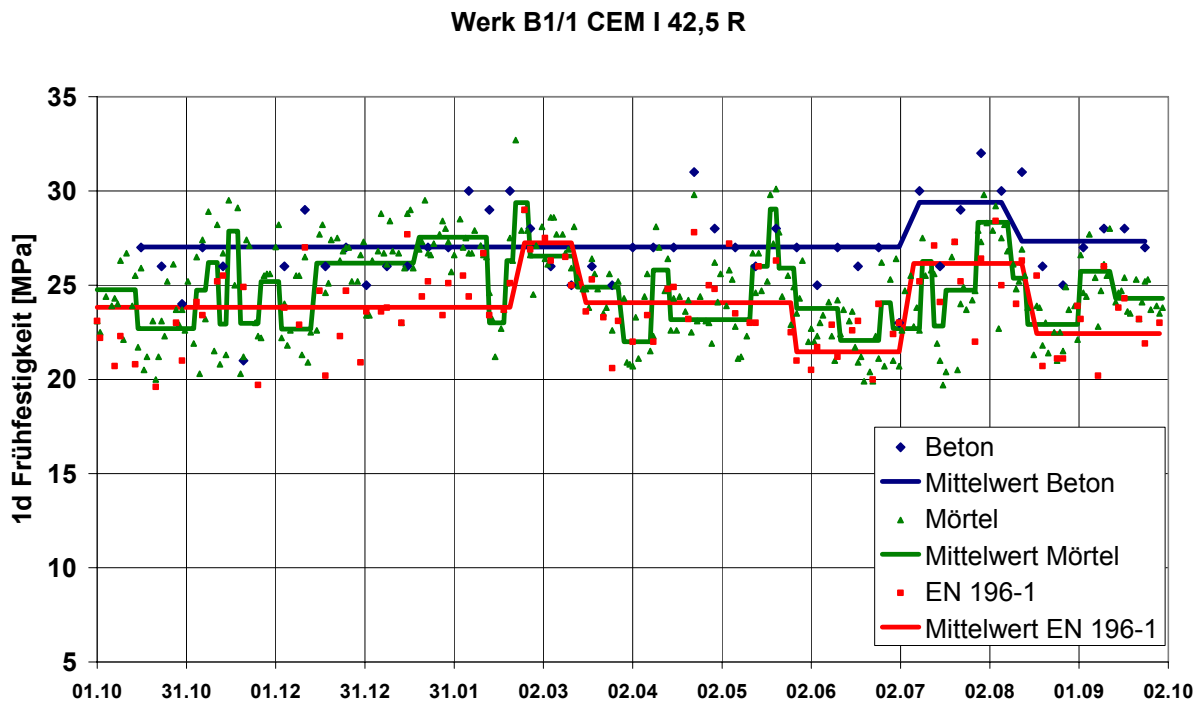


Abbildung 48: Verlauf der Frühfestigkeit, Werk B Zement 1

Produktion des Zements auf mehreren Zementmühlen, Oktober-Mai: 2-3 Mühlen, ab Mai auf 4-5 Mühlen unterschiedlicher Bauart. Resultat ist eine signifikant höhere Kurzfristschwankung der Frühfestigkeiten, die jedoch statistisch nur mit hoher Prüffrequenz (Mörtel, EN 196-1) erfasst werden kann.

### Werk C1/1 CEM I 32,5 R

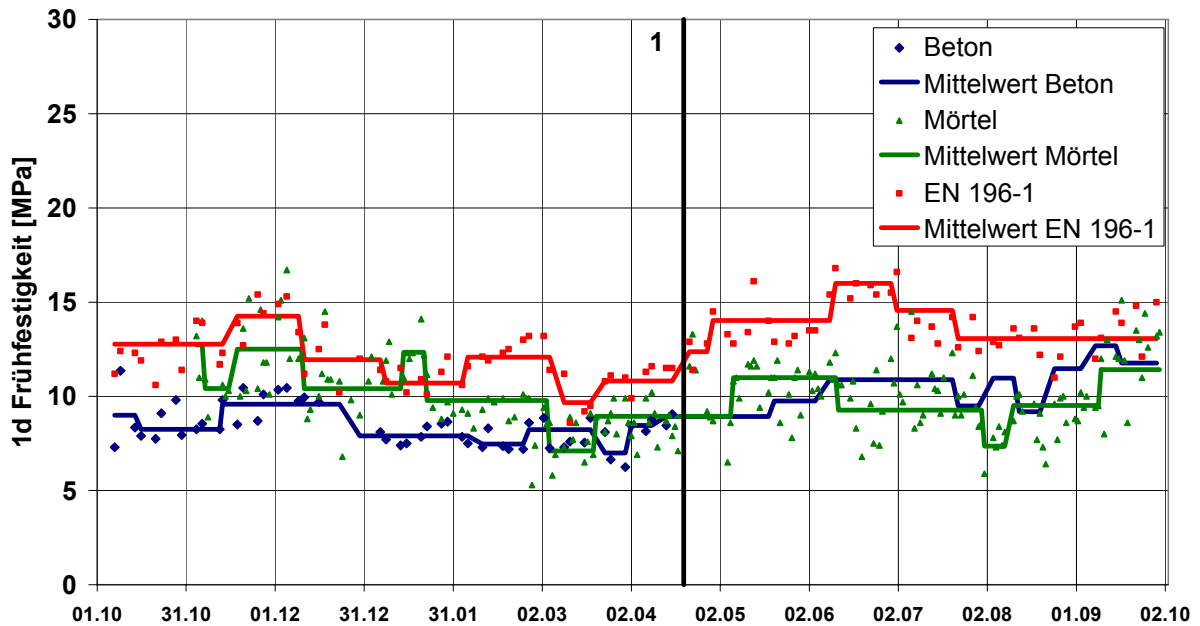


Abbildung 49: Verlauf der Frühfestigkeit, Werk C Zement 1

1: Klinkerumstellung von Nassofen- auf Trockenverfahren, was eine Erhöhung der Klinkerreaktivität und höhere Frühfestigkeiten, jedoch auch eine höhere Streuung mit sich brachte.

Gemäß EN 196-1 bestimmte Werte und Betonfestigkeiten geben etwa die gleichen Informationen. Mörtelfestigkeiten zeigen die Prozesswertänderungen nur ansatzweise. Die Betontests im Werk C erfolgten mit doppelter Prüffrequenz 2x/Woche, was die detailliertere Darstellung der Prozesswertänderungen erklärt.

### Werk C1/2 CEM II/A-V 32,5 R

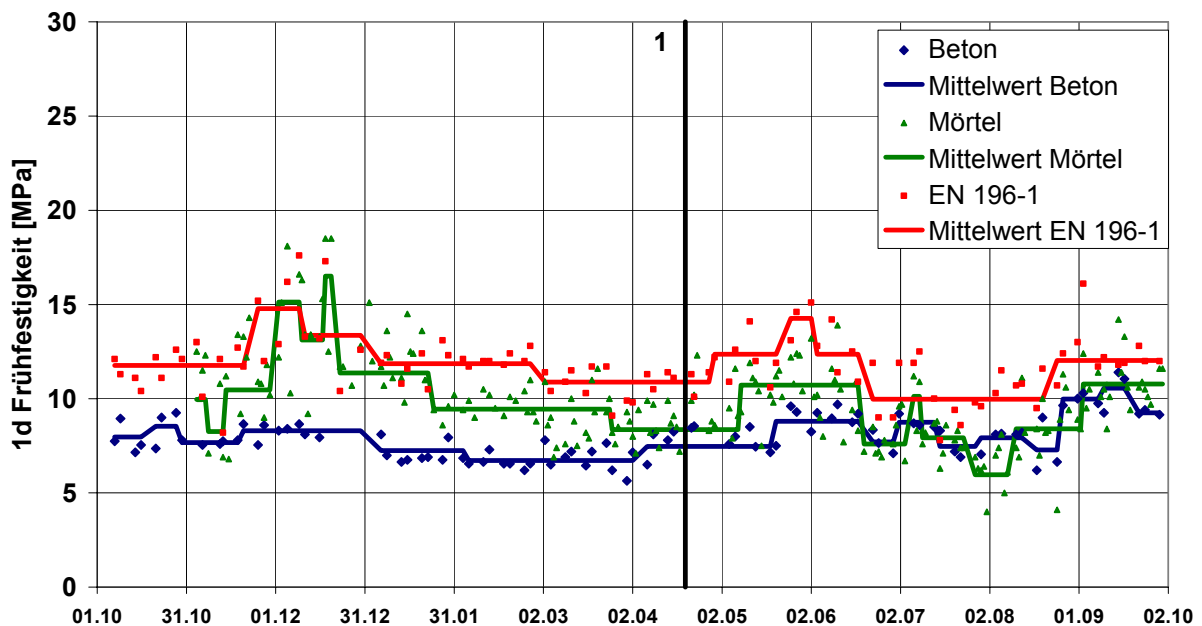


Abbildung 50: Verlauf der Frühfestigkeit, Werk C Zement 2

1: Umstellung des Klinkers bei der Zementproduktion von Nassofenklinker auf Trockenverfahren – Hier nur in Erhöhung der Streuung zu bemerken. Zu Beginn der Aufzeichnung weist Beton und Mörtel eine größere Differenz zu EN und Mörtel auf, als gegen Ende der Messreihe.

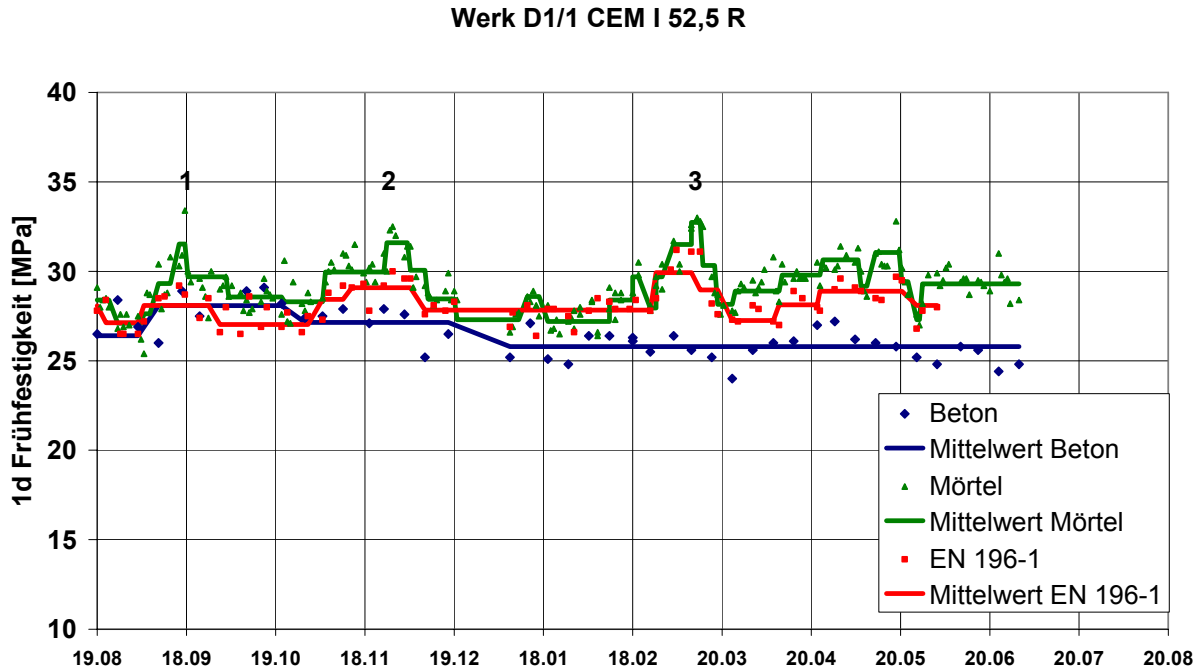


Abbildung 51: Verlauf der Frühfestigkeit, Werk D Zement 1

Spitzen in Frühfestigkeit (1,2 und 3) aufgrund von höheren Blainewerte der Zementproben. Im Beton nicht nachweisbar aufgrund geringerer Prüffrequenz. Sehr gute Gleichmäßigkeit über das Jahr. Mörtel und EN verlaufen weitestgehend parallel.

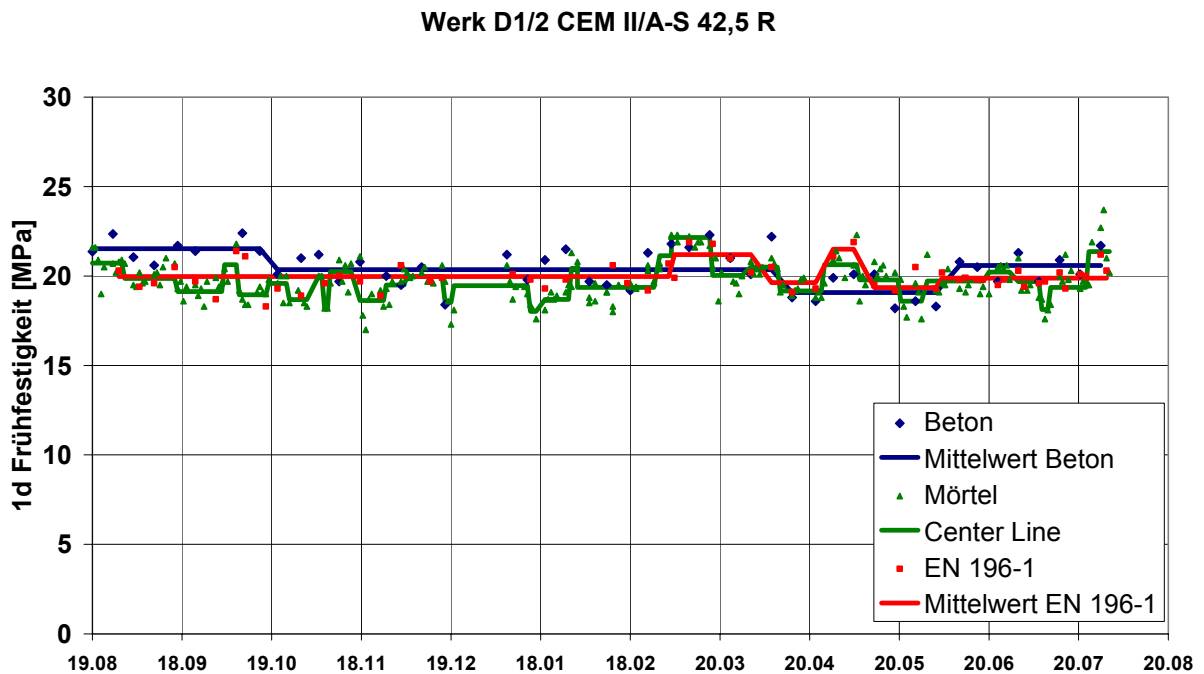


Abbildung 52: Verlauf der Frühfestigkeit, Werk C Zement 2

Sehr gute Gleichmäßigkeit über das Jahr. Keine Methode zeigt signifikanten Änderungen.



## 7.7 Ausbreitmaße von Beton und Liftomat: Verlauf Werk B<sub>k</sub> und D<sub>k</sub>

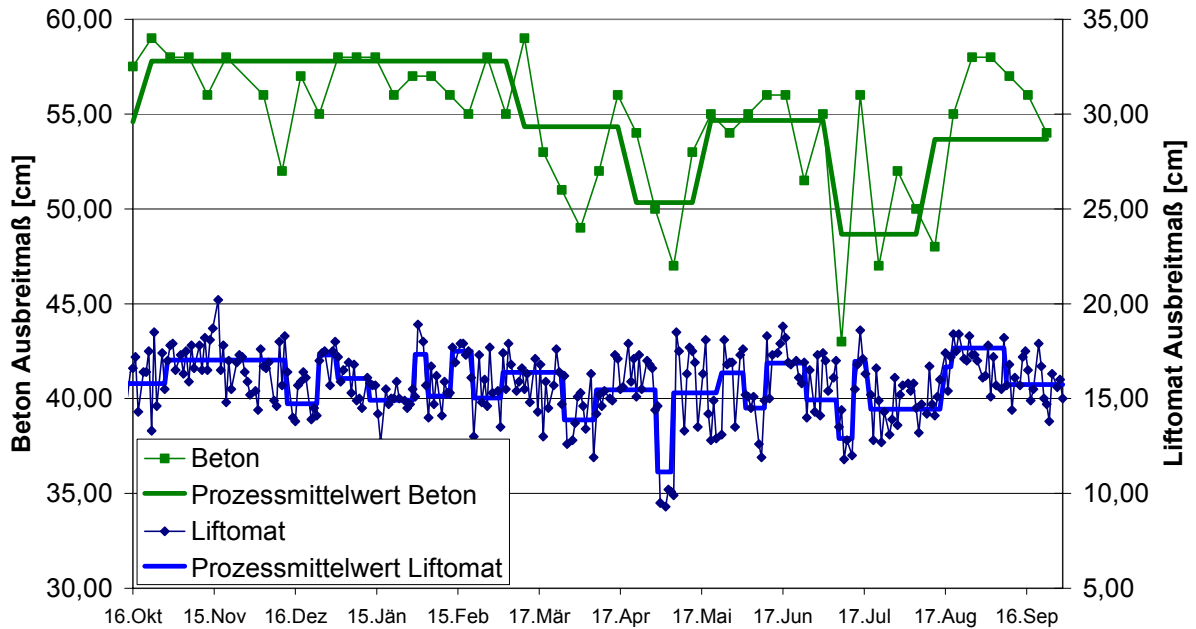


Abbildung 53: Verlauf der Ausbreitmaße von Beton und Liftomat, Werk B<sub>k</sub>, Zement 1

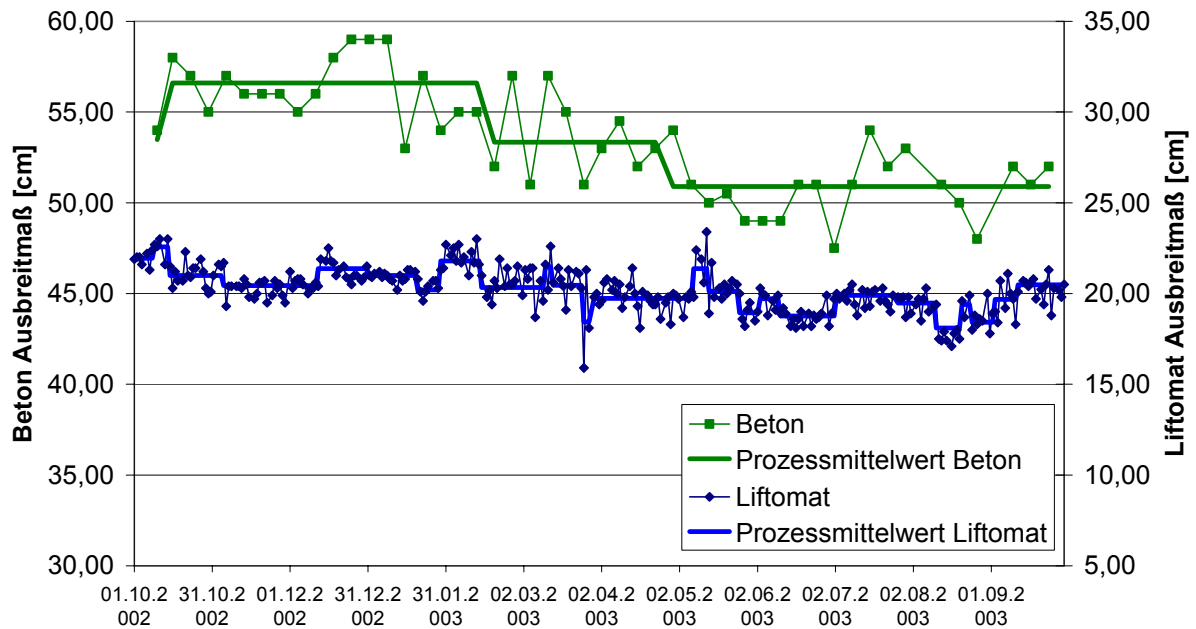


Abbildung 54: Verlauf der Ausbreitmaße von Beton und Liftomat, Werk B<sub>k</sub>, Zement 2

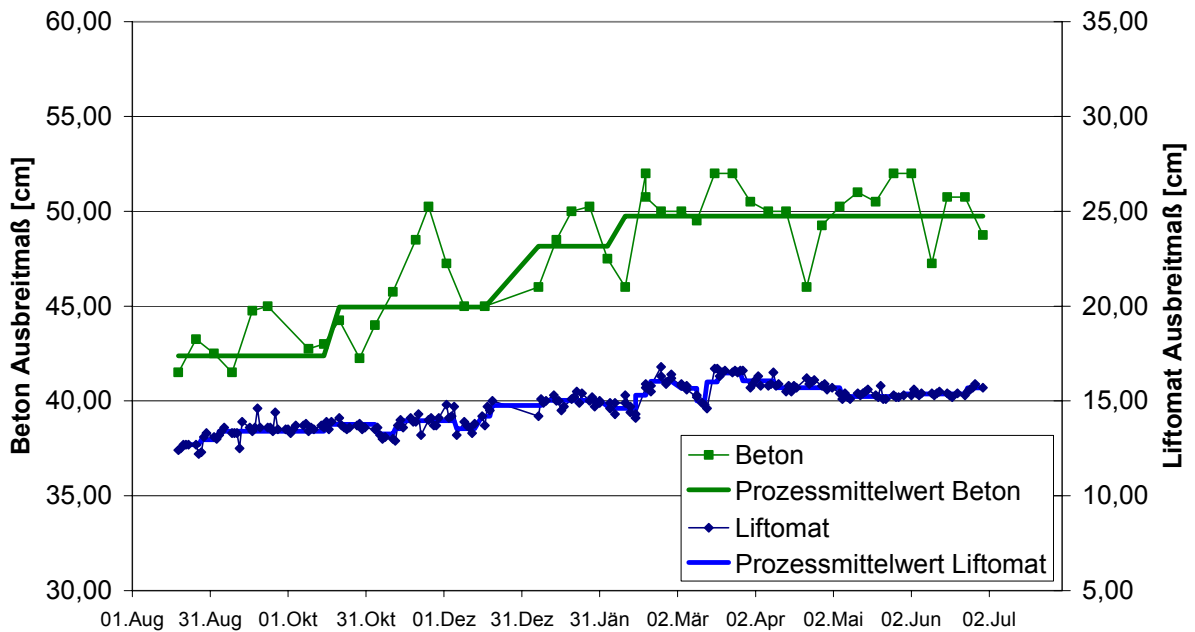


Abbildung 55: Verlauf der Ausbreitmaße von Beton und Liftomat, Werk D<sub>k</sub>, Zement 1

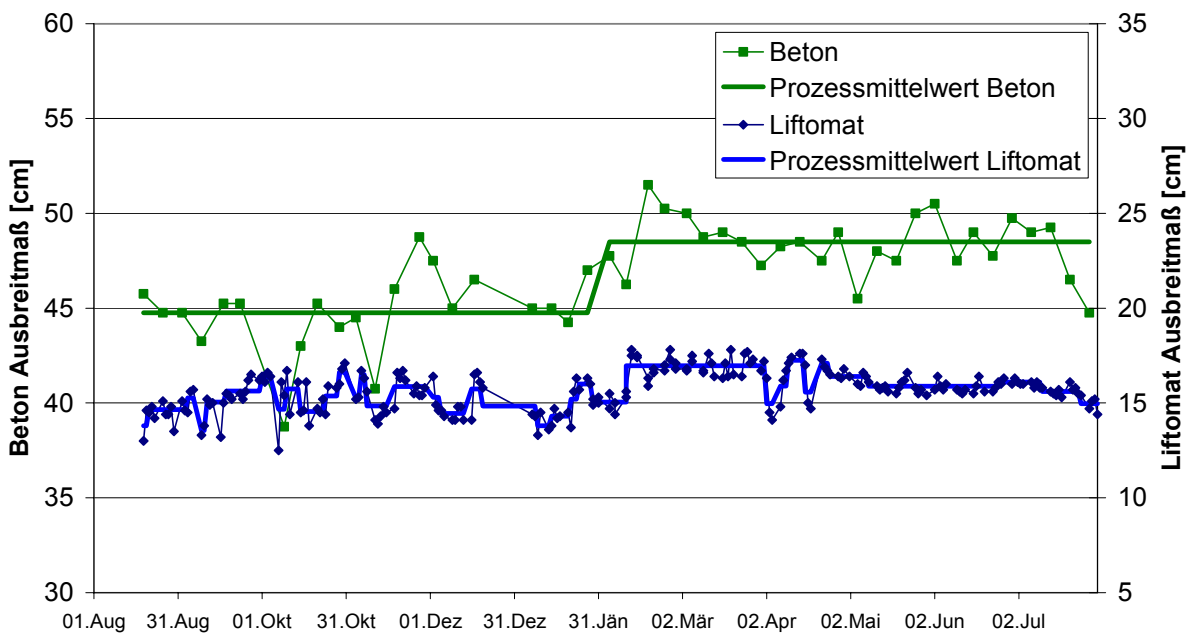


Abbildung 56: Verlauf der Ausbreitmaße von Beton und Liftomat, Werk D<sub>k</sub>, Zement 2

Beton Tests zeigen nur eine signifikante Erhöhung des Ausbreitmaßes Ende Jänner. Dieses wird von den Liftomat Tests auch indiziert. Die zweite Hälfte der Messkampagne zeigt bei beiden Tests deutlich weniger Fluktuationen. Für die Fluktuation der ersten Hälfte konnten im Wesentlichen Schwankungen des Halbhydratgehaltes verantwortlich gemacht werden. Der Sprung Ende Jänner liegt zeitgleich mit dem Umbau der Zementmühle, was eine flachere Korngrößenverteilung zur Folge hatte.

## 7.8 Vergleich Shift Away Analyse mit simulierter unterschiedlicher Prüffrequenz

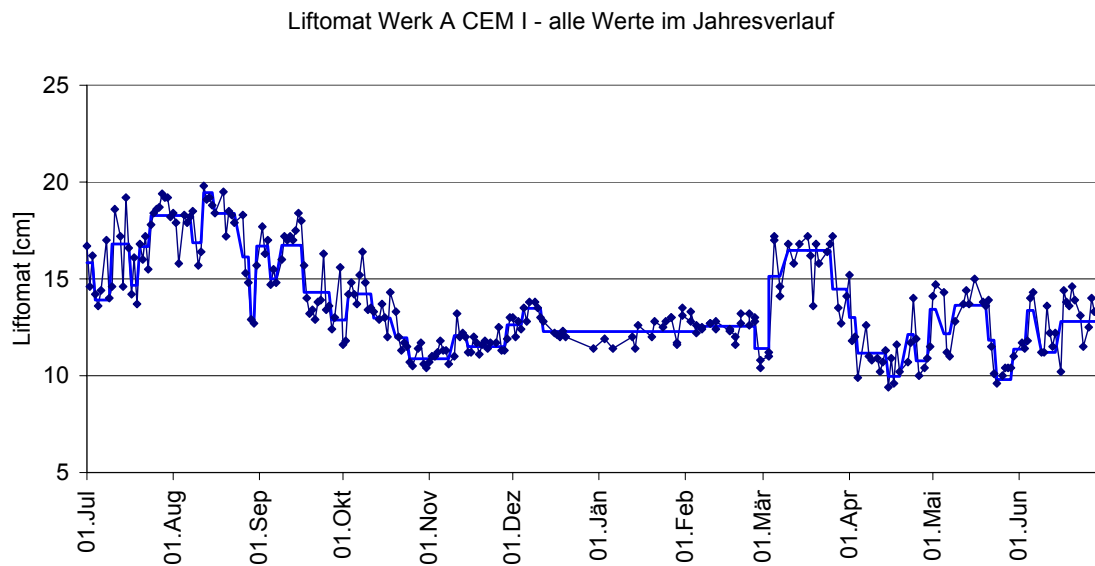


Abbildung 57: Verlauf von Liftomat Werten, Werk A CEM I - Originaldaten

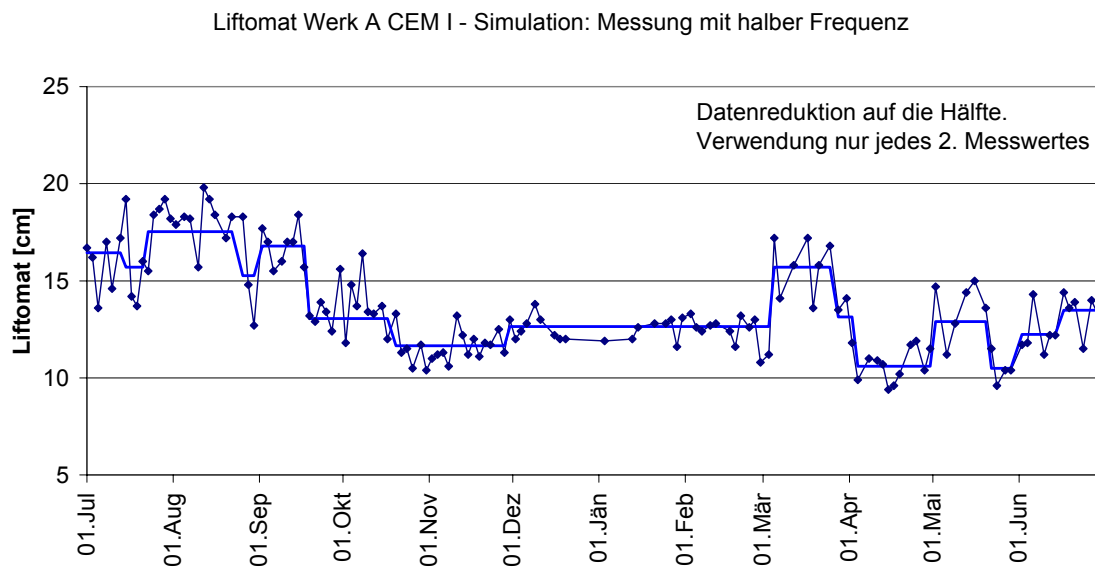


Abbildung 58: Verlauf Liftomat Werk A CEM I – Simulation: Messung mit halber Frequenz

Liftomat Werk A CEM I [cm]	Alle Werte	Halbe Werte
Anzahl Werte	279	140
Mittelwert	13,7	13,6
$s_{\text{tot}}$	2,50	2,51
$s_R$	0,81	1,10
$s_C$	2,36	2,26

Tabelle 27: Gegenüberstellung der Kennzahlen von Liftomat Werten: Tägliche Messung und Messung mit halber Frequenz

## 7.9 Vergleich Jahresverlauf Blainewerte zweier Zemente, Werk U

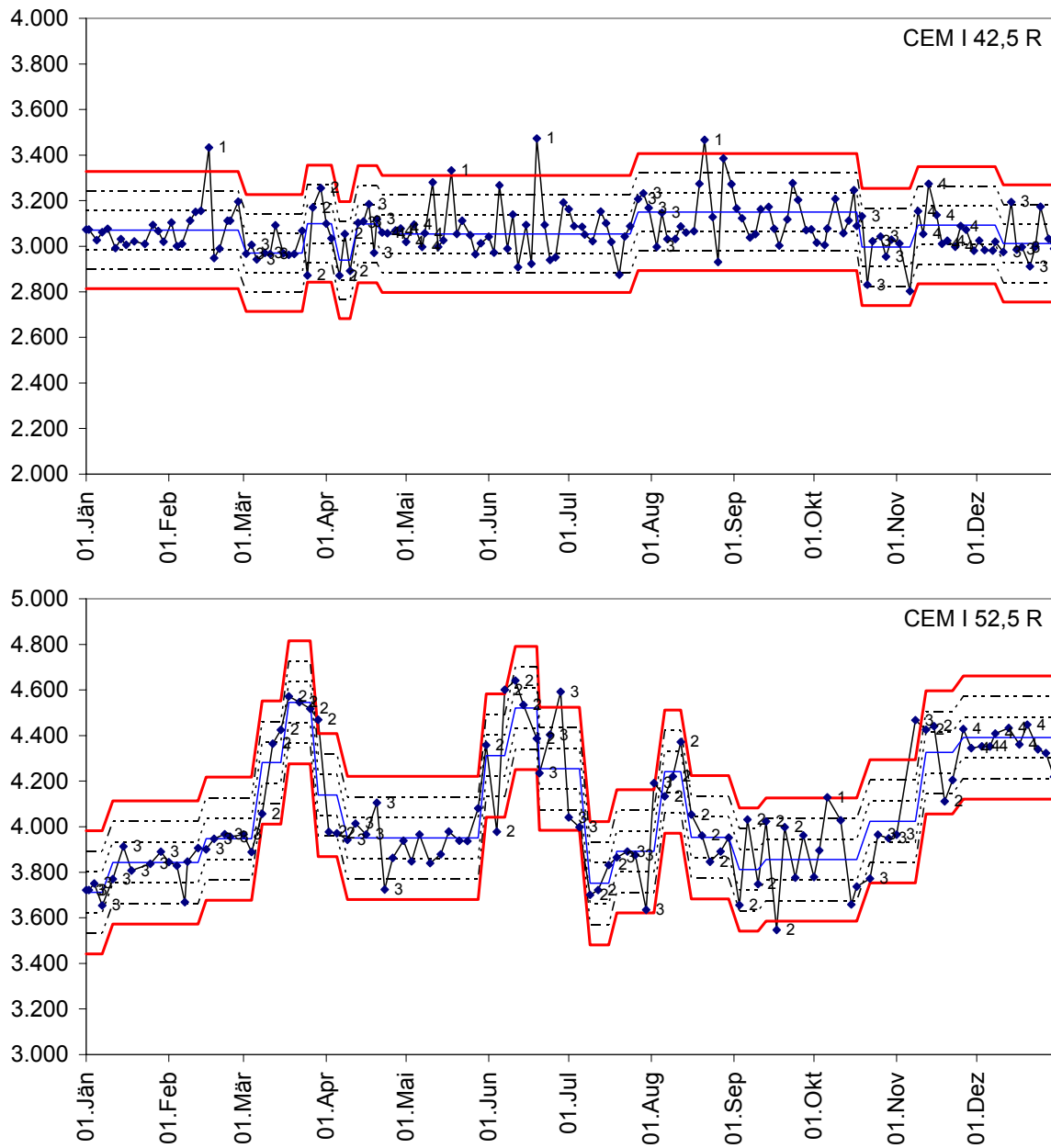


Abbildung 59: Gegenüberstellung der Jahresverläufe der Blainewerte der Zemente aus Werk U

## 8 Literatur

---

- <sup>1</sup> EN 197-1:2004, Zement - Teil 1, Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement
- <sup>2</sup> EN 206: 2005; Beton - Teil 1: Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität
- <sup>3</sup> F. W. Locher, Erstarren und Anfangsfestigkeit von Zement. ZKG 26.(2) 53-62 (1973)
- <sup>4</sup> S. Sprung, K. Kuhlmann, H.G. Ellerbrock, Korngrößenverteilung und Eigenschaften von Zement - Teil 2: Wasseranspruch von Portlandzement, ZKG 38 (9) 528-534 (1985)
- <sup>5</sup> R.H. Bogue, The Chemistry of Portland Cement, Reinhold Publishing Corp, New York, 2<sup>nd</sup> edition, 1955
- <sup>6</sup> A. Eckart, H.M. Ludwig, J. Stark, Zur Hydratation der vier Hauptklinkerphasen des Portlandzements. ZKG (48) 8, 443-452 (1995)
- <sup>7</sup> J. Stark, B. Möser, A. Eckart, Neue Aspekte der Zementhydratation. In: 14. Internationale Baustofftagung IBAUSIL, Weimar, 2000, Tagungsband 1, 0093-0109 (2000)
- <sup>8</sup> J. Stark, B. Möser, Ch. Rößler, Quantitative Charakterisierung der Zementhydratation. In: 15. Internationale Baustofftagung IBAUSIL, Weimar 2006, Tagungsband 1, 0074-0066 (2006)
- <sup>9</sup> D. Menetrier, I. Jawed, J. Skalny, Effect of gypsum on C3S hydration. Cement and Concrete Research (10) 697-701 (1980)
- 10 E.M. Gartner, J.F. Young, D.A. Damidot, I. Jawed; Hydration of Portland cement. In: Structure and Performance of Cements, Hrsg: J. Bensted, P. Barnes editors, Spon Press(London, New York) 2nd edition 2002
- <sup>11</sup> F.W. Locher, W. Richartz, S. Sprung, Erstarren von Zement – Teil I, Reaktion und Gefügeentwicklung. ZKG (29) 10, 435-442 (1976)
- <sup>12</sup> F.W. Locher, W. Richartz, S. Sprung, Erstarren von Zement – Teil II, Einfluss des Calciumsulfatzusatzes. ZKG (33) 6, 271-277 (1980)
- <sup>13</sup> G. Möschner, et al., Löslichkeit von Fe-Ettringit. In: 14. Internationale Baustofftagung IBAUSIL, Weimar, 2000, Tagungsband 1, 0461-00468 (2000)
- <sup>14</sup> F.W. Locher, Zement – Grundlagen der Herstellung und Verwendung. Verlag Bau+Technik (Düsseldorf), 2000
- <sup>15</sup> V. Michaud, R.W. Suderman, Anhydrite in high Sulfur Trioxide (SO<sub>3</sub>)/alkali clinkers: Dissolution kinetics, and influence on concrete durability. In: International RILEM Workshop on Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation, 28-40 (2004)
- <sup>16</sup> T. Hamou, A. Sarkar, The influence of varying sulfur content on the microstructure of commercial clinkers and the properties of cement. World Cement 9, 389-393 (1990)
- <sup>17</sup> W. Rechenberg, S. Sprung, Composition of the Solution in the Hydration of Cement, Cement and Concrete. Research 13 (1), 119-126 (1983)
- <sup>18</sup> I. Jawed, I. Skalny, Alkalies in cement: A Review. Part II: Effects of alkalies on Hydration and Performance of Portland Cement, Cement and Concrete Research 8 (1), 37-52 (1978)
- <sup>19</sup> R. Bei, U. Ludwig, Hydraulische Reaktivität belitreicher Portlandzemente, ZKG 43 (10), 506-516 (1990)
- <sup>20</sup> F.W. Locher, W. Richartz, S. Sprung, W. Rechenberg, Erstarren von Zement – Teil IV Einfluss der Lösungszusammensetzung. ZKG 36 (4), 224-231 (1983)

- 
- <sup>21</sup> W. Richartz, Einfluss des K<sub>2</sub>O-Gehaltes und des Sulfatisierungsgrads auf Erstarren und Erhärten des Zements. ZKG 39 (12), 678-687 (1986)
- <sup>22</sup> J. Strunge, D. Knöfel, I. Dreizler, Einfluss der Alkalien und des Schwefels auf die Zementeigenschaften Teil 1: Einfluss des SO<sub>3</sub>-Gehaltes auf die Zementeigenschaften, ZKG 38 (3), 150-158(1985)
- <sup>23</sup> H. Pöllmann, Composition of cement phases. In: Structure and Performance of Cements, Hrsg: J. Bensted, P. Barnes editors, Spon Press(London, New York) 2nd edition 2002
- <sup>24</sup> A. Emanuelson, C. Solberg, C. Evju, S. Hansen, Crystal structures of cementitious compounds, Part 1: Calcium oxide, calcium hydroxide, calcium silicates. ZKG 54 (12), 702-707 (2001)
- <sup>25</sup> F.W. Locher, W. Richartz, S. Sprung, H. Sylla, Erstarren von Zement Teil III: Einfluss der Klinkerherstellung, ZKG 35 (12), 699-677 (1983)
- <sup>26</sup> J. Strunge, D. Knöfel, I. Dreizler, Einfluss der Alkalien und des Schwefels auf die Zementeigenschaften Teil 2: Einfluss der Alkalien und des Sulfates unter Berücksichtigung des Silikatmoduls auf die Zementeigenschaften, ZKG 38 (8), 441-450 (1985)
- <sup>27</sup> D. H. Champell, Microscopic Examination and Interpretation of Portland Cement and Clinker, Portland Cement Association, 2<sup>nd</sup> edition, 1999
- <sup>28</sup> I. Jawed,, J. Skalny, Alkalies in cement: A review: I. Forms of Alkalies and their effect on clinker formation, Cement and Concrete Research 7 (11), 719-730 (1977)
- <sup>29</sup> C. Evju, A. Emanuelson, C. Solberg, S. Hansen, Crystal structures of cementitious compounds – Part 2: Calcium aluminates and calcium aluminoferrites. ZKG 55 (2), 80-84 (2002)
- <sup>30</sup> J. Plank, S. Wistuba, D. Stephan, Portlandzementklinker mit definiertem Gehalt an kubischen und orthorhombischen Aluminat. ZKG International 95 (7), 70-80 (2007)
- <sup>31</sup> C.D. Lawrence, Physiochemical and Mechanical Properties of Portland Cements, In: Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Butterworth-Heinemann Lt (Oxford) 4<sup>th</sup> edition, 1997
- <sup>32</sup> H. M. Sylla, Einfluss reduzierenden Brennens auf die Eigenschaften des Zementklinkers. ZKG 34 (12), 618-930 (1981)
- <sup>33</sup> M. Mueller-Pfeiffer, H.-G. Ellerbrock, S. Sprung, Einflüsse auf die Eigenschaften von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen. ZKG 53 (05), 241-250 (2000)
- <sup>34</sup> EN V 196-4:1993, Prüfverfahren für Zement - Teil 4: Quantitative Bestimmung der Bestandteile
- <sup>35</sup> DIN 66145:1976, Darstellung von Korn-(teilchen)größenverteilungen, RRSB Netz
- <sup>36</sup> R. Schnatz, H.G. Ellerbrock, S. Sprung, Beschreibung und Reproduzierbarkeit gemessener Korngrößenverteilungen feingemahlener Stoffe, Teil 1. ZKG International, 52 (2) 57-67 (1999)
- <sup>37</sup> R. Schnatz, H.G. Ellerbrock, S. Sprung, Beeinflussung der Verarbeitungseigenschaften von Zement bei der Fertigmahlung mit der Gutbett-Walzenmühle, ZKG International, 48 (5), 264-273 (1995)
- <sup>38</sup> EN 196-6:1998 Prüfverfahren für Zement - Bestimmung der Mahlfeinheit
- <sup>39</sup> B. Schiller, H.G. Ellerbrock, Mahlung und Eigenschaften von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen. ZKG 45 (7), 325-334 (1992)
- <sup>40</sup> A. Wang, Ch. Zhang, N. Zhang, The theoretic analysis of the influence of the particle size distribution of cement system on the property of cement, Cement and Concrete Research 29, 1721-1726 (1999)

- 
- <sup>41</sup> K. Rendchen, Einfluss der Granulometrie von Zement auf die Eigenschaften des Frischbetons und auf das Festigkeits- und Verformungsverhalten des Festbetons. Dissertation RWTH Aachen 1985
- <sup>42</sup> S. Tsivilis, S. Tsimas, A. Benetatou, E. Haniotakis, Study on the contribution of the fineness on cement strength. ZKG 43(1), 26-29 (1990)
- <sup>43</sup> K. Kuhlmann, H.G. Ellerbrock, S. Sprung, Korngrößenverteilung und Eigenschaften von Zement – Teil I: Festigkeit von Portlandzement, ZKG 38 (4) 169-178 (1985)
- <sup>44</sup> S. Sprung, K. Kuhlmann, H.G. Ellerbrock, Korngrößenverteilung und Eigenschaften von Zement – Teil II: Wasseranspruch von Portlandzement. ZKG 38 (9), 528-534 (1985)
- <sup>45</sup> S. Sprung, K. Kuhlmann, H.G. Ellerbrock, Korngrößenverteilung und Eigenschaften von Zement – Teil II: Einfluss des Mahlprozesses, ZKG 43 (1) 13-19 (1990)
- <sup>46</sup> R. J. Detwiler, Zementsichtung im Hochleistungssichter. Teil 1: Auswirkungen auf den Zement. ZKG 48 (7), 384-393 (1995)
- <sup>47</sup> R. Helmuth, Effects of Cement Particle Size Distribution on the Performance of Cement, PCI Portland Cement Association R&D Serial No. 1896, 1989
- <sup>48</sup> M. Kershaw, J. Yardi, Analysis of O-Sepa separators at Blue Circle, Australia. World Cement 20 (11), 370-380 (1989)
- <sup>49</sup> A.C. Nieslen, Falsches Erstarren von Portlandzement und Klumpenbildung im Silo. ZKG 26 (8), 380-384 (1973)
- <sup>50</sup> F.E. Hansen, H.I. Clausen, Entwässerung von Gips. ZKG 26 (5), 223-231 (1973)
- <sup>51</sup> S. Sprung, Einfluss der Lagerungsbedingungen auf die Zementeigenschaften, In: VDZ Kongress '77 - Verfahrenstechnik der Zementherstellung; ZKG 31 (6), 305-309 (1978)
- <sup>52</sup> L. Fahrmeir, H.L. Kaufmann, F. Ost, Stochastische Prozesse. Eine Einführung in Theorie und Anwendungen, Carl Hanser Verlag (München, Wien) 1981
- <sup>53</sup> Donald J. Wheeler, Guide to Data Analysis. SPC Press (Knoxville, Tennessee), 2<sup>nd</sup> edition, 2005
- <sup>54</sup> L. Sachs, Angewandte Statistik, Springer Verlag (Berlin, Heidelberg), 7. Auflage 1992, Kapitel 1385
- <sup>55</sup> E. Dietrich / A. Schulze, Statistische Verfahren zur Maschinen- und Prozessqualifikation., Carl Hanser Verlag (München, Wien), 2. Auflage, 1996
- <sup>56</sup> H. S. Haller, Shift-Away Theory for Control Charts. In: International Congress on Quality, 13.-16. September 2005
- <sup>57</sup> <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pmc/pmc.htm>
- <sup>58</sup> ISO VIM (DGUIDE 99:1993), International Vocabulary of basic and general terms in Metrology, ISO, 1993
- <sup>59</sup> EURACHEM / CITAC Leitfaden: Ermittlung der Messunsicherheit bei analytischen Methoden. 2. Ausgabe, 2004
- <sup>60</sup> ISO 5725 :1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results
- <sup>61</sup> Trusting measurement results in the chemical and process industries, ASQ Chemical and Process Industries Division (Milwaukee, Wisconsin), 2001
- <sup>62</sup> prEN 196-2.2 Methods of Testing Cement; Part 2.2 : Chemical analysis of cement by x-ray fluorescence 8<sup>th</sup> draft 1-2005

- 
- <sup>63</sup> Karl Cammann: Instrumentelle Analytische Chemie, Spektrum Akademischer Verlag (Heidelberg), 2001
- <sup>64</sup> B. Franke, Bestimmung von Calciumoxyd und Calciumhydroxyd neben wasserfreiem und wasserhaltigem Calciumsilikat, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 247, 180-184 (1941)
- <sup>65</sup> R. Bukowski, Die Bestimmung des freien Kalkes(CaO) und des Kalziumhydroxydes(Ca(OH)<sub>2</sub>) in Zementklinkern, Zementen, Schlacken und abgebundenen hydraulischen Mörteln. Diss. Techn.Wiss. ETH Zürich, Nr. 684, 1933
- <sup>66</sup> Österr. Normungsinstitut, Prüfbuch für Zement, Untersuchungsmethoden, Stand 1. 04. 1997, Hrsg. Österreichisches Normungsinstitut (1997)
- <sup>67</sup> EN 451-1:1994, Prüfverfahren für Flugasche – Teil 1: Bestimmung des freien Calciumoxids
- <sup>68</sup> H.F.W. Taylor; Modification of the Bogue calculation; Advances in Cement Research 6 (2), 73-77 (1989)
- <sup>69</sup> M. Paul, S. Baetzner, R. Klaska, H. Möller, Rietveld Analytik in der Zementindustrie: Gestern - heute - morgen, In: VDZ Fachtagung Zementchemie, Düsseldorf, 2007, <http://www.vdz-online.de/1061.html>
- <sup>70</sup> J. Neubauer, Quantitative röntgenografische Phasenanalyse an Portlandzementklinkern – Grundlagen und Anwendung, Habil. Schrift, Universität Erlangen, 1998
- <sup>71</sup> T. Füllmann, G. Walenta, M. Gimenez, Analytical methods – Part 1; International Cement Review (1), 41-43 (2001)
- <sup>72</sup> D. Israel, J. Strunge, Moderne Qualitätssicherung in der Zementindustrie, In: 15. Internationale Baustofftagung IBAUSIL, Weimar 2006, Tagungsband 1, 0067-0074, (2006)
- <sup>73</sup> ASTM C 1365-98, Standard Test Method for Determination of the Properties of Phases in Portland Cement and Portland Cement Clinker Using X-Ray Powder Diffraction Analysis
- <sup>74</sup> G. Walenta, T. Füllmann, M. Gimenez: Quantitative Rietveld analysis of cement and clinker, International Cement Review, (6), 51-54 (2001)
- <sup>75</sup> EN 196-3:2005, Prüfverfahren für Zement - Teil 3: Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit
- <sup>76</sup> J. Bensted, G.C. Bye, Limitations of standard tests in the evaluation of cement workability. Cement and Concrete Research, 16, 115-118 (1986)
- <sup>77</sup> EN 12390-3:2000, Prüfung von Festbeton Teil 3: Druckfestigkeit von Probekörpern
- <sup>78</sup> G. Thielen, S. Kordts, Verarbeitungseigenschaften von Hochleistungsbetonen. In: Jahrbuch Bautechnik (VDI-Bautechnik, 2002
- <sup>79</sup> EN 12350 2000, Prüfung von Frischbeton – Teil 2 bis 5: Setzmaß, Vebe-Prüfung, Verdichtungsmaß, Ausbreitmaß
- <sup>80</sup> J. Bonzel, J. Krell, Konsistenzprüfung von Frischbeton, Beton 34 (2), 61-66 (1984) und 34 (3),101-104 (1984)
- <sup>81</sup> H. Grube, J. Krell, Prüftechnische Einflüsse auf die Bestimmung des Ausbreitmaßes von Beton, Beton (10) 409-414 (1984)
- <sup>82</sup> H.J. Wierig, H. Nelskamp, Meßstreuungen bei der Prüfung der Frischbeton-Konsistenz. Beton (10), 380-384 (1983)
- <sup>83</sup> L. Sachs, Angewandte Statistik, Springer Verlag (Berlin, Heidelberg), 7. Auflage 1992, Kap. 531
- <sup>84</sup> L. Sachs, Angewandte Statistik, Springer Verlag (Berlin, Heidelberg), 7. Auflage 1992, Kap. 543