

AiF-Forschungsvorhaben Nr.: 15498 N  
Bewilligungszeitraum: 01.01.2008 – 31.12.2009  
Forschungsthema: **Verbesserung der Frühfestigkeit von Hochofenzementen durch reaktive Aluminium-Verbindungen**

## 1 Einleitung

Glasig granuliert Hochfenschlacke (Hüttensand) wird seit langem als ein Hauptbestandteil für die Zementherstellung (Portlandhütten- und Hochofenzement) verwendet. Ein erweiterter und qualitativ hochwertiger Einsatz des Hüttensands ist ein wichtiger Beitrag zur Intensivierung der Kreislaufwirtschaft, da dadurch neben der Ressourcenschonung auch ein wesentlicher Beitrag zur Verminderung der Emission des Treibhausgases CO<sub>2</sub> geleistet wird. Vor diesem Hintergrund ist ein für die Zementindustrie zunehmend an Bedeutung gewinnender Aspekt vor allem die erhebliche Senkung der spezifischen CO<sub>2</sub>-Emission durch die Herstellung von hüttensandhaltigen Zementen. Durch die Substitution von einer Tonne Klinker durch Hüttensand werden etwa 0,9 Tonnen CO<sub>2</sub> weniger emittiert.

Der Einsatz von Hochofenzementen ist seit vielen Jahrzehnten bewährt. Bei ihrer Hydratation erzeugen sie eine geringe Hydratationswärme, so dass sie bei der Herstellung massiger Betonbauteile vorteilhaft eingesetzt werden können. Hochofenzemente sind darüber hinaus oft in der Gruppe der sulfatbeständigen Zemente zu finden. Jedoch im Vergleich zu Portlandzementen zeigen Hochofenzemente in vielen Fällen eine langsamere Festigkeitsentwicklung, vor allem in den frühen Phasen der Hydratation. Dies wird allgemein auf eine moderate chemische Reaktivität der Hüttensande zurückgeführt.

In bisherigen Forschungsarbeiten wurde fast ausschließlich angenommen, dass zwischen der Festigkeitsentwicklung hochofenzementgebundener Baustoffe und der chemischen Reaktivität der enthaltenen Hüttensande ein quasi linearer Zusammenhang besteht. Die Entwicklung der Mörtelnormdruckfestigkeit wird als Funktion der zunehmenden Bildung von Calciumsilikathydraten (CSH) im Verlauf der Hydratation betrachtet. Bei Hochofenzementen wird angenommen, dass verschiedene Hüttensande unterschiedlich schnell zum Aufbau von CSH-Phasen und auf diese Weise zu einer unterschiedlichen Festigkeitsentwicklung beitragen. Hüttensand wird im Vergleich zu Portlandzement ganz allgemein als reaktionsträge betrachtet (latent-hydraulisch). Deshalb zielen Versuche, insbesondere die Frühfestigkeiten von Hochofenzementen zu verbessern, auf eine chemische Anregung des Hüttensandes. So ist in der Praxis von „sulfatischer“ bzw. „alkalischer Anregung“ die Rede.

Die Feinheit der neben Zementklinker enthaltenen Bestandteile hat einen wesentlichen Einfluss auf die Festigkeitsentwicklung eines Zementes. Eine Erhöhung der Feinheit dieser Bestandteile führt zu einer Beschleunigung der puzzolanischen, hydraulischen bzw. latent-hydraulischen Reaktionen. Darüber hinaus kann es aber auch zu einer physikalischen Füllerwirkung und einer Wechselwirkung mit der Klinkerhydratation kommen.

Auch durch die Optimierung der Korngrößenverteilung lässt sich das latent-hydraulische Potential von Hüttensanden bereits zu einem früheren Zeitpunkt nutzbar machen. Allerdings ist dabei mit einer Abnahme des langfristigen Nacherhärtungspotentials zu rechnen. Zusätzlich kommt es im System zur Erhöhung des Wasseranspruchs, der Hydratationswärme und des Schwindens sowie zur Verminderung des Ausbreitmaßes.

In jüngeren Untersuchungsarbeiten des Forschungsinstituts der Zementindustrie konnte gezeigt werden, dass die chemische Reaktivität eines Hüttensandes nicht immer seiner Leistungsfähigkeit im Hochofenzement im Hinblick auf die Festigkeitsentwicklung entspricht. Die im wässrigen Milieu langsamer reagierenden Hüttensande können als Zementhauptbestandteil zu hohen Normdruckfestigkeiten beitragen. Eine hohe chemische Reaktivität des Hüttensands im wässrigen Milieu kann hingegen auch zur Verringerung der Frühfestigkeit führen. Eine Schlüsselrolle bei der Hydratation von Hüttensanden spielt dabei der Aluminiumanteil, der nach dominanten, frühen Reaktionen - vor allem mit Magnesium - noch verfügbar ist. Es wird gefolgert, dass möglicherweise die Bildung silikatreicher plastischer Korrosionssäume um Hüttensandpartikel für die oft geringe Frühfestigkeit eines Hochofenzements verantwortlich ist, insbesondere wenn der Hüttensand aluminiumarm und siliziumreich ist.

Auf der Basis dieser Untersuchungsergebnisse bieten sich neue Ansätze für die Optimierung der Hochofenzementeigenschaften. Wenn die angenommenen Beziehungen zwischen dem Aufbau plastischer Hydratationsprodukte und der Hochofenzementdruckfestigkeit zutreffen, ist zur Erhöhung der Frühfestigkeiten von Hochofenzementen möglicherweise nicht die Anregung, sondern die gezielte Dämpfung der Korrosion leistungsschwacher Hüttensande erforderlich.

## **2            Forschungsziel und Lösungsweg**

Ziel des Forschungsvorhabens war es, die Hydratation leistungsschwächerer Hüttensande zu beeinflussen, um die Frühfestigkeiten der entsprechenden Hochofenzemente zu verbessern. Diese Einflussnahme zielte darauf ab, die in leistungsschwächeren Hüttensanden fehlenden reaktiven Aluminate zuzugeben und dem hydratisierenden Hochofenzement somit die Bildung einer ausreichenden Menge von anderen, z. B. alumosilikatischen Phasen, zu ermöglichen. Diese Phasen können möglicherweise wie bei leistungsstarken, aluminiumreichen Hüttensanden die Korrosion des Hüttensandglases verlangsamen. Auf diese Weise könnte die Ausbildung von Korrosionssäumen mit plastischen Eigenschaften, die ggf. zu geringen Druckfestigkeiten führen, verringert werden.

Entscheidend für den Aufbau einer korrosionshemmenden Schicht ist die Umsetzung der zugegebenen aluminathaltigen Komponente mit den silikathaltigen Hydrogelen, die mit beginnender Hüttensandkorrosion gebildet werden. Die Reaktion von Aluminat und Silikat muss ausreichend schnell und vor allem auf der Hüttensandpartikeloberfläche erfolgen. Die zugeführten reaktiven Aluminiumverbindungen könnten auch unabhängig von den Reaktionen des jeweiligen Hüttensandes Phasen erzeugen, die die mechanische Belastbarkeit des Normmörtelgefüges ohne Bildung von Alumosilikaten mit dem Silikat aus Hüttensand verbessern.

Zur Erreichung des Forschungsziels wurden folgende Arbeitspakete durchgeführt:

- Beschaffung und Charakterisierung der Ausgangsstoffe
- Untersuchung der Hüttensande im Anlieferungszustand
- Aufbereitung der Hüttensande
- Untersuchungen zur Korrosionsbeständigkeit der Hüttensande
- Untersuchungen an den Hochofenzementen

Für das Versuchsprogramm wurden sieben Hüttensande unterschiedlicher Herkunft und chemischer Zusammensetzung ausgewählt. Die Hüttensande wurden so ausgewählt, dass ein breites Spektrum bezüglich der Gehalte an Silizium, Aluminium, Magnesium, Titan und Calcium sowie des Molverhältnisses von Aluminium zu Magnesium abgedeckt wurde. Die Hüttensande erfahren bereits bei ihrer Granulation erste chemische Umsetzungen mit dem Granulierwasser. Demzufolge war es wichtig, die Hüttensande bereits im Anlieferungszustand zu charakterisieren. Hierfür wurde die Oberfläche der Hüttensandpartikel rasterelektronenmikroskopisch begutachtet.

Als Zementklinker wurde ein Weißzementklinker ausgewählt, da dieser nur wenig Eisen enthielt und die Festkörper-NMR-Spektroskopie nicht beeinträchtigt.

Zur Untersuchung des Einflusses von Aluminium-Additiven auf die Frühfestigkeit der Hochofenzemente wurden verschiedene aluminiumhaltige Stoffe (Metakaolin, Aluminiumhydroxid und Calciumaluminatzement) verwendet. Im Mittelpunkt standen die Auswirkungen auf die Gefügebildung und damit die Festigkeitsentwicklung des Hochofenzements.

Zur Kontrolle der Zusammensetzung wurden alle Ausgangsstoffe (Hüttensande, Klinker, Aluminium-Additive, Gips und Anhydrit) sowohl chemisch als auch mineralogisch analysiert. Um granulometrische Effekte auf die Eigenschaften der Hochofenzemente zu verringern, wurden alle Hüttensande auf eine gleiche Feinheit gemahlen (ca. 3800 cm<sup>2</sup>/g nach Blaine).

Um Rückschlüsse darüber zu erhalten, inwieweit der Hydratationsverlauf der Hochofenzemente durch die Hüttensandqualität bzw. -reaktivität und durch die Zugabe von Aluminium-Verbindungen beeinflusst wird, wurde das Korrosionsverhalten der reinen Hüttensande im wässrigen Medium ohne und mit Additiven untersucht. Die Bestimmung des Korrosionsgrades bzw. der chemischen Reaktivität erfolgte über die Ermittlung der Alkaliauslaugung bei Suspensionsversuchen. Die hydratisierten Hüttensande wurden rasterelektronenmikroskopisch auf morphologische Veränderungen der Partikeloberfläche untersucht. An ausgewählten Proben wurden mittels Festkörper-NMR die Bindungen von Silizium untersucht.

Das Herstellen der Zemente erfolgte durch Mischen der Hüttensande mit dem Weißzementklinker und einem Gips/Anhydrit-Gemisch (3,5 M.-% SO<sub>3</sub>). Der Hüttensandgehalt im Hochofenzement wurde auf 65 M.-% eingestellt, was gerade noch einem CEM III/A entspricht. Der Anteil des Aluminium-Additivs betrug bei Aluminiumhydroxid 3 M.-% bzw. bei Metakaolin und Calciumaluminatzement 5 M.-%. Für vergleichende Versuche wurde zusätzlich ein Referenzzement hergestellt, dem 5 M.-% Kalksteinmehl anstatt eines Aluminiumadditivs zugegeben wurde.

Aus allen Hochofenzementen wurden Normmörtel hergestellt. Das Erstarrungsverhalten wurde gemäß DIN EN 196-3 an Zementleimproben geprüft. Die Festigkeitsentwicklung wurde nach 2, 7 und 28 Tagen gemäß DIN EN 196-1 an Mörtelprismen geprüft.

Bruchflächen wurden rasterelektronenmikroskopisch untersucht. In Kombination mit der integrierten energiedispersiven Röntgenmikroanalyse (EDX) wurden auffällige morphologische Strukturen chemisch analysiert.

Darüber hinaus wurde der Auf- und Abbau der wichtigen mineralogischen Phasen während der Hydratation des Hochofenzements im Zementsteingefüge durch röntgendiffraktometrische Analysen verfolgt. Durch begleitende <sup>27</sup>Al- und <sup>29</sup>Si-Festkörper-NMR-Spektroskopie wurden die amorphen Phasen qualitativ erfasst.

### 3 Ergebnisse

#### Charakterisierung der Hüttensande

In Tabelle 1 sind die chemischen Zusammensetzungen und Glasgehalte der untersuchten Hüttensanden HS A, HS B, HS C, HS E, HS O, HS P und HS Q angegeben.

**Tabelle 1** Chemische Zusammensetzung (Angaben in M.-%) sowie Glasgehalt (Angaben in Vol.-%) der untersuchten Hüttensande

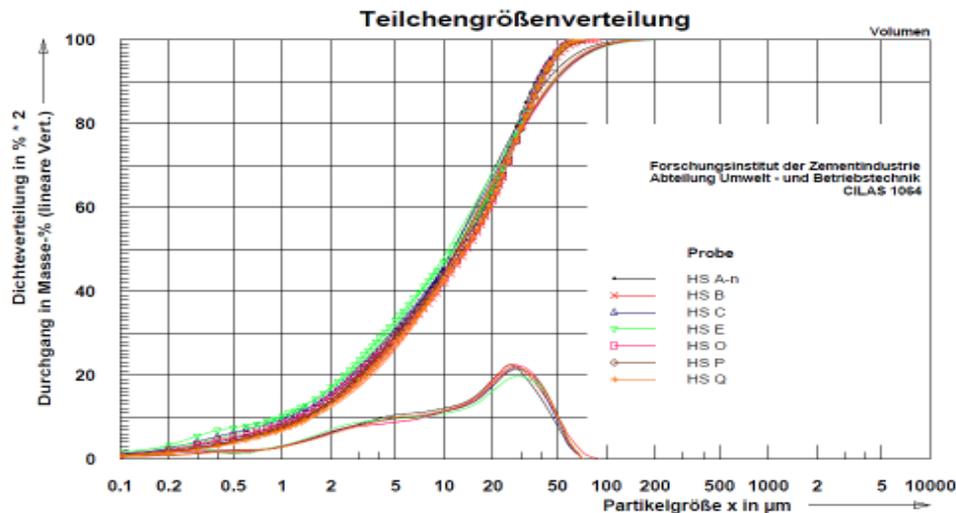
	HS A	HS B	HS C	HS E	HS O	HS P	HS Q
CO <sub>2</sub>	0,14	0,17	0,24	0,20	0,40	0,16	0,24
H <sub>2</sub> O	0,33	0,11	0,24	0,11	0,70	0,28	0,32
SiO <sub>2</sub>	36,08	31,96	35,09	38,01	30,59	35,48	35,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,12	17,43	11,33	9,21	16,46	14,37	13,93
TiO <sub>2</sub>	0,46	0,99	1,39	0,33	0,56	0,66	1,91
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,85	0,41	1,33	0,29	2,03	0,46	0,58
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,54	0,47	0,36	1,18	0,04	0,92	0,88
CaO	40,91	36,60	40,31	38,02	35,35	35,42	34,50
MgO	8,06	10,84	7,88	10,58	12,43	10,69	10,59
S <sup>2-</sup>	1,04	1,29	1,40	1,22	1,26	0,99	0,93
K <sub>2</sub> O	0,51	0,45	0,63	1,03	0,61	0,76	1,06
Na <sub>2</sub> O	0,33	0,42	0,42	0,39	0,18	0,27	0,41
Glasgehalt	98	99	98	96	98	95	99

Anhand der chemischen Zusammensetzung lassen sich die Hüttensande in drei Gruppen einteilen. Zur ersten Gruppe (hoher CaO-Gehalt, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von 11 M.-%) gehören die beiden aus verschiedenen Hüttenwerken stammenden Hüttensande HS A und HS C.

Zur zweiten Gruppe (niedriger CaO-Gehalt, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von etwa 14 M.-%) gehören die Hüttensande HS P und HS Q. Sie stammten aus demselben Hüttenwerk und wurden lediglich zu verschiedenen Zeiten hergestellt. Die dritte Gruppe (geringer SiO<sub>2</sub>-Gehalt, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von etwa 17 M.-%) umfasst die Hüttensande HS B und HS O. Hüttensand E wies den geringsten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt und den höchsten SiO<sub>2</sub>-Gehalt auf und gehört damit nicht zu einer der drei vorherigen Gruppen.

Die röntgendiffraktometrische Analyse diente der Ermittlung der in allen Hüttensanden nur gering vorkommenden kristallinen Anteile. Bei HS E und HS O konnten Anteile eines Mischkristalles aus Gehlenit C<sub>2</sub>AS und Akermanit C<sub>2</sub>MS bzw. Quarz SiO<sub>2</sub> identifiziert werden. Bei den Hüttensanden HS B und HS O wurden ebenfalls einige Reflexe gefunden, die aufgrund ihrer geringeren Intensität nicht eindeutig identifizierbar waren.

In Bild 1 ist die Korngrößenverteilung der auf einen Blaine-Wert von rd. 3800 cm<sup>2</sup>/g gemahlener Hüttensande dargestellt. Alle Hüttensande wiesen eine ähnliche Korngrößenverteilung auf.



**Bild 1** Mit Lasergranulometer (Cilas) ermittelte Korngrößenverteilungen der Hüttensande

In Tabelle 2 sind die chemischen Analysen der weiteren Hochofenzementbestandteile zusammengestellt: Weißzementklinker (WK), Sulfatträger Gips (G) sowie Anhydrit (A) und der Additive Kalksteinmehl (KS), Metakaolin (MK), Aluminiumhydroxid (AH) und Calciumaluminatzement (CAC).

**Tabelle 2** Chemische Zusammensetzung der Ausgangsstoffe Weißzementklinker (WK), Gips (G) und Anhydrit (A) sowie der Additive Kalksteinmehl (KS), Metakaolin (MK), Aluminiumhydroxid (AH) und Calciumaluminatzement (CAC), Angaben in M.-%

	WK	G	A	KS	MK	AH	CAC
CO <sub>2</sub>	0,73	2,93	1,61	41,49	0,05	0,07	0,12
H <sub>2</sub> O	1,40	18,50	0,38	0,31	1,22	35,00	0,18
SiO <sub>2</sub>	22,70	6,33	0,26	1,96	51,82	0,01	4,60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,00	1,97	0,10	0,57	44,12	64,49	51,98
TiO <sub>2</sub>	0,10	0,09	0,01	0,04	1,42	0,01	2,15
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03	0,03	0,01	0,11	0,11	0,01	0,14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,79	0,03	0,38	0,84	0,03	1,51
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,01	0,01	0,06	0,01	0,01	0,01
CaO	67,95	28,90	40,73	54,57	0,01	0,01	38,45
MgO	0,67	2,64	1,64	0,52	0,15	0,20	0,64
SO <sub>3</sub>	0,53	38,45	56,40	0,02	0,06	0,03	0,06
K <sub>2</sub> O	0,82	0,52	0,01	0,13	0,17	0,01	0,15
Na <sub>2</sub> O	0,11	0,23	0,20	0,02	0,03	0,11	0,02

Untersuchungen an hydratisierten Hüttensanden und Hochofenzementen

Die Untersuchungen zeigen, dass die Druckfestigkeit der untersuchten Hochofenzemente, insbesondere in frühem Alter (2 Tage), in erheblichem Maße durch die Hüttensande bestimmt wird. Die festigkeitssteigernde Wirkung der eingesetzten aluminiumhaltigen Additive hängt daher wesentlich von den Wechselwirkungen mit dem im zementären System hydratisierenden Hüttensanden ab. In Tabelle 3 sind die wesentlichen Eigenschaften bzw. Parameter der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Hüttensande und Hochofenzemente ohne und mit Additiven (MK, AH und CAC) zusammengefasst.

**Tabelle 3** Zusammenstellung einzelner Eigenschaften/Parameter der Hüttensande HS A bis HS Q und daraus hergestellter Hochofenzemente

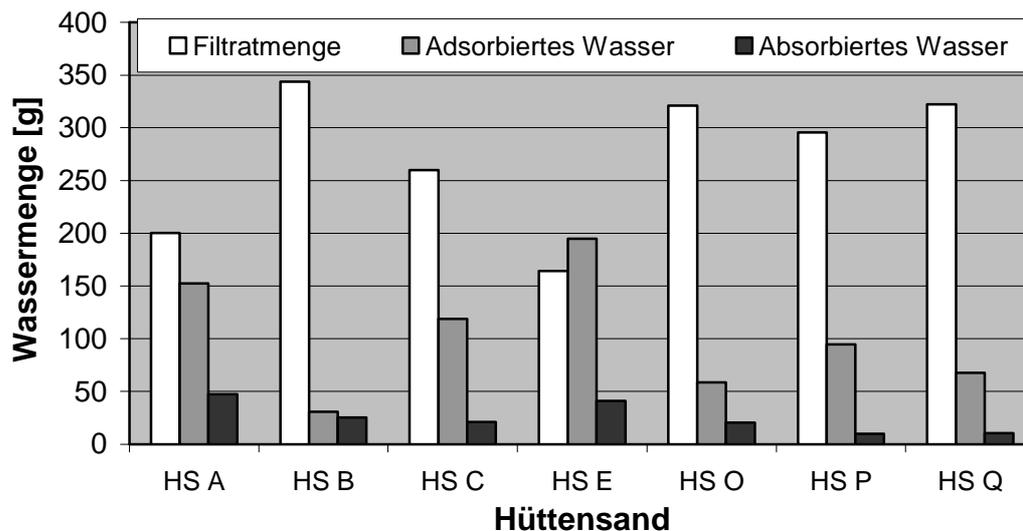
Hüttensand	HS A	HS B	HS C	HS E	HS O	HS P	HS Q
<b>C/S-Verhältnis</b>	1,13	1,15	1,15	1,00	1,16	1,00	0,99
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt, M.-%</b>	11,12	17,43	11,33	9,21	16,46	14,37	13,93
<b>Al<sub>nh</sub>, Mol.-%<sup>1)</sup></b>	2,6	4,4	2,7	0,9	3,7	3,1	3,0
<b>Si<sub>üb</sub>, Mol.-%<sup>1)</sup></b>	2,8	0,1	2,4	5,7	0,8	2,9	3,2
<b>Korrosionsneigung</b>							
ohne Additiv <sup>2)</sup>	++(+++)	○	++	+++	+	+(++)	○
mit MK <sup>2)</sup>	+	○	○(+)	++	+	○	○
mit CAC <sup>3)</sup>	++(+)	○(+)	++	+++	+	+(++)	○(+)
mit AH <sup>3)</sup>	++	○(+)	++	+++	+	+(++)	○
<b>Polymerisierung<sup>4)</sup></b>							
ohne Additiv	++	+	k. M.	+++	k. M.	k. M.	k. M.
mit MK	+	+	k. M.				
<b>Hochofenzement</b>	<b>HOZ A</b>	<b>HOZ B</b>	<b>HOZ C</b>	<b>HOZ E</b>	<b>HOZ O</b>	<b>HOZ P</b>	<b>HOZ Q</b>
<b>Normmörteldruckfestigkeit</b>							
ohne Additiv	++	+++	+	+	+++	++	+
<b>Normmörteldruckfestigkeit<sup>5)</sup></b>							
mit MK, 2/7/28 d hyd.	60/16/12	15/5/-5	66/34/-6	80/80/12	15/4/-5	40/8/-6	91/28/-9
mit CAC, 2/7/28 d hyd.	53/24/3	4/3/3	70/24/11	158/59/32	13/1/4	23/1/0	93/28/2
mit AH, 2/7/28 d hyd.	keine signifikante Veränderung der Normmörteldruckfestigkeit						
<b>Zunahme des Ettringit-Anteils<sup>6)</sup></b>							
mit MK, 16 h	+	○	++	+(++)	○	○	+(++)
mit CAC, 16 h	+++	○	+++	+++	○	++	++(+++)
<b>Hochofenzement</b>	<b>HOZ B</b>			<b>HOZ E</b>			
<b>Polymerisierung<sup>7)</sup></b>							
ohne Additiv, 2 d hyd.	++			+			
mit MK/CAC, 2 d hyd.	++(+)/++(+)			++/+			
ohne Additiv, 7 d hyd.	++(+)			+++			
mit MK/CAC, 7 d hyd.	++/++(+)			+++/>+++			

- 1)  $Al_{nh} = Al_{total} - 0,5Mg_{total}$ ;  $Si_{üb} = Si_{total} - (Al_{nh} + 0,5Ca_{total})$ ; Annahme für die Berechnung: Al/Si-Verhältnis 1:1 und Ca/Si-Verhältnis 2:1
- 2) Abschätzung anhand der Ergebnisse der REM-Untersuchungen und Untersuchungen des Wasseraufnahmevermögens von Hüttensanden nach 7 Tagen (d) Hydratation
- 3) Abschätzung anhand der Ergebnisse der Untersuchungen des Wasseraufnahmevermögens von Hüttensanden nach 7 Tagen (d) Hydratation

- 4) Abschätzung der Q<sup>1</sup>- und Q<sup>2</sup>-Anteile anhand der Ergebnisse der <sup>29</sup>Si-Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Hüttensande nach 7 Tagen (d) Hydratation
- 5) Veränderung der Normmörteldruckfestigkeit von additivhaltigen Hochofenzementen (in Prozent) bezogen auf die Normdruckfestigkeiten der Hochofenzemente ohne Additive in entsprechendem Alter
- 6) Zunahme des Ettringit-Anteils der Hochofenzemente nach 16 Stunden (h) Hydratation gegenüber dem Ettringit-Anteil der Hochofenzemente ohne Additive
- 7) Abschätzung der Q<sup>1</sup>- und Q<sup>2</sup>-Anteile anhand der Ergebnisse der <sup>29</sup>Si-Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen am Beispiel von Hochofenzementen HOZ B und HOZ E nach 2 und 7 Tagen (d) Hydratation

o/+//+/+++ Symbole zur Charakterisierung der Eigenschaften/Parameter (von links nach rechts ansteigend)  
k. M. keine Messungen wurden durchgeführt

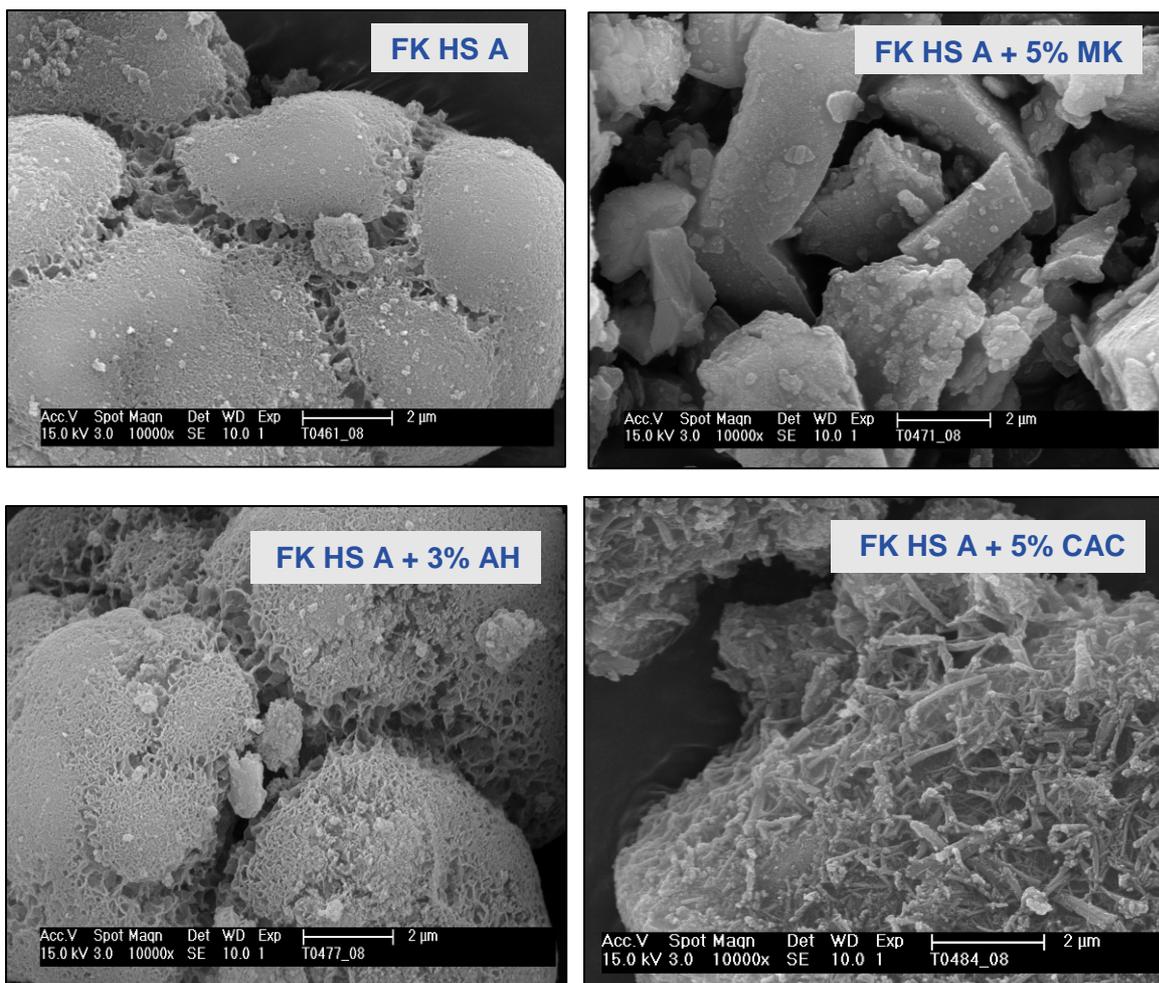
Aus Suspensionsversuchen konnte das unterschiedliche Korrosionsverhalten der Hüttensande in Wasser abgeleitet werden. Ein Hüttensand ist umso korrosionsbeständiger, je weniger Wasser er aufnimmt und je weniger Alkaliionen er freisetzt (s. Tabelle 3 und Bild 2). Danach war Hüttensand HS E am wenigsten korrosionsbeständig, gefolgt von den beiden Hüttensanden HS A und HS C. Die Hüttensande HS B, HS O, HS P und HS Q wiesen die größte Korrosionsbeständigkeit auf. Die Unterschiede korrelierten mit der chemischen Zusammensetzung der Hüttensande, insbesondere mit den Aluminium- und Siliziumgehalten. Dabei kann man sowohl den gesamten Aluminiumgehalt als auch die berechneten Anteile des nicht in hydrotalcitähnlichen Phasen gebundenen Aluminiums (Al<sub>nh</sub>) und den Siliziumüberschuss (Si<sub>üb</sub>) zu Grunde legen (vgl. Tabelle 3). Die Gehalte an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Al<sub>nh</sub> waren bei den wenig korrosionsbeständigen Hüttensanden HS E, HS A und HS C teilweise deutlich geringer als bei den relativ korrosionsbeständigen Hüttensanden HS P, HS Q, HS O und HS B. Glas wird durch Aluminium stabiler und somit weniger reaktiv. Zusätzlich spielten offensichtlich auch andere Parameter eine Rolle. Beispielsweise wiesen HS C und HS Q mit relativ hohen TiO<sub>2</sub>-Gehalten auch eine geringere Korrosionsneigung auf. Das CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis der Hüttensande korrelierte nicht mit dem Korrosionsverhalten.



**Bild 2** Wasserbindevermögen der Hüttensande nach 7-tägigem Schütteln in entionisiertem Wasser

In Gegenwart von Metakaolin verringerte sich die Korrosion, insbesondere bei den aluminiumarmen leistungsschwachen Hüttensanden mit niedriger Frühfestigkeit. Das wurde anhand der Verringerung der Alkalifreisetzung und der geringeren Wasseraufnahme festgestellt. Vermutlich sind hierfür der in Gegenwart von Metakaolin tendenziell niedrigere pH-Wert und der veränderte Alkaligehalt der angreifenden wässrigen Lösung verantwortlich. Ein niedrigerer pH-Wert vermindert generell die Glasauflösung. Andererseits kann durch Zugabe der aluminiumhaltigen Additive MK bzw. CAC eine Umwandlung der Korrosionsprodukte (siliziumreiche Hydrogele) in neue Phasen, wie z. B. Alumosilikate, hervorgerufen werden. Dadurch verringert sich der Anteil an plastischen festigkeitsmindernden Hydrogelen. Die eventuell neu gebildeten Phasen konnten jedoch anhand der in dieser Arbeit angewendeten Untersuchungsmethoden nicht erfasst werden.

Die unterschiedliche Wasseraufnahme der Hüttensande und der Einfluss der Additive spiegeln sich in deutlich erkennbaren morphologischen Veränderungen der Partikeloberflächen wider. Korrosionserscheinungen, wie die Ausbildung gelartiger Schichten auf den Partikeloberflächen und die Abrundung sowie Agglomeration der Partikel, traten in stärkerem Maße bei den aluminiumarmen Hüttensanden HS A (s. Bild 3 oben links) und HS E mit hohem  $Si_{\text{Üb}}$  auf. Die Partikel der aluminiumreichen Hüttensande HS B und HS O, mit kleinem  $Si_{\text{Üb}}$ , korrodierten deutlich weniger.



**Bild 3** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Partikeln des Hüttensands HS A, ohne und mit Additiv, nach 7-tägiger Suspendierung in entionisiertem Wasser

In Gegenwart von Calciumaluminatzement (CAC) erschienen die Hüttensandpartikel nach der Suspendierung ebenfalls schwächer korrodiert als in Suspensionen ohne Additiv bzw. mit Aluminiumhydroxid (AH). Auf den Partikeloberflächen waren zudem unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der Hüttensande Ettringit, Calciumsilikathydrate und hydroxalähnliche Phasen erkennbar. Diese Sekundärphasen entstanden offensichtlich durch Übersättigung und anschließender Ausscheidung an den Oberflächen der glasigen Hüttensandpartikel. Eine solche Schicht aus Sekundärphasen kann als Schutzschicht gegen eine fortschreitende Korrosion wirken. Bei Zugabe von Metakaolin (MK) war zwar ebenfalls der Aufbau gelartiger Korrosionssäume gehemmt, es wurden jedoch keine vergleichbaren Reaktionsprodukte wie bei der Zugabe von Calciumaluminatzement nachgewiesen. Die beiden Additive wirken offenbar unterschiedlich.

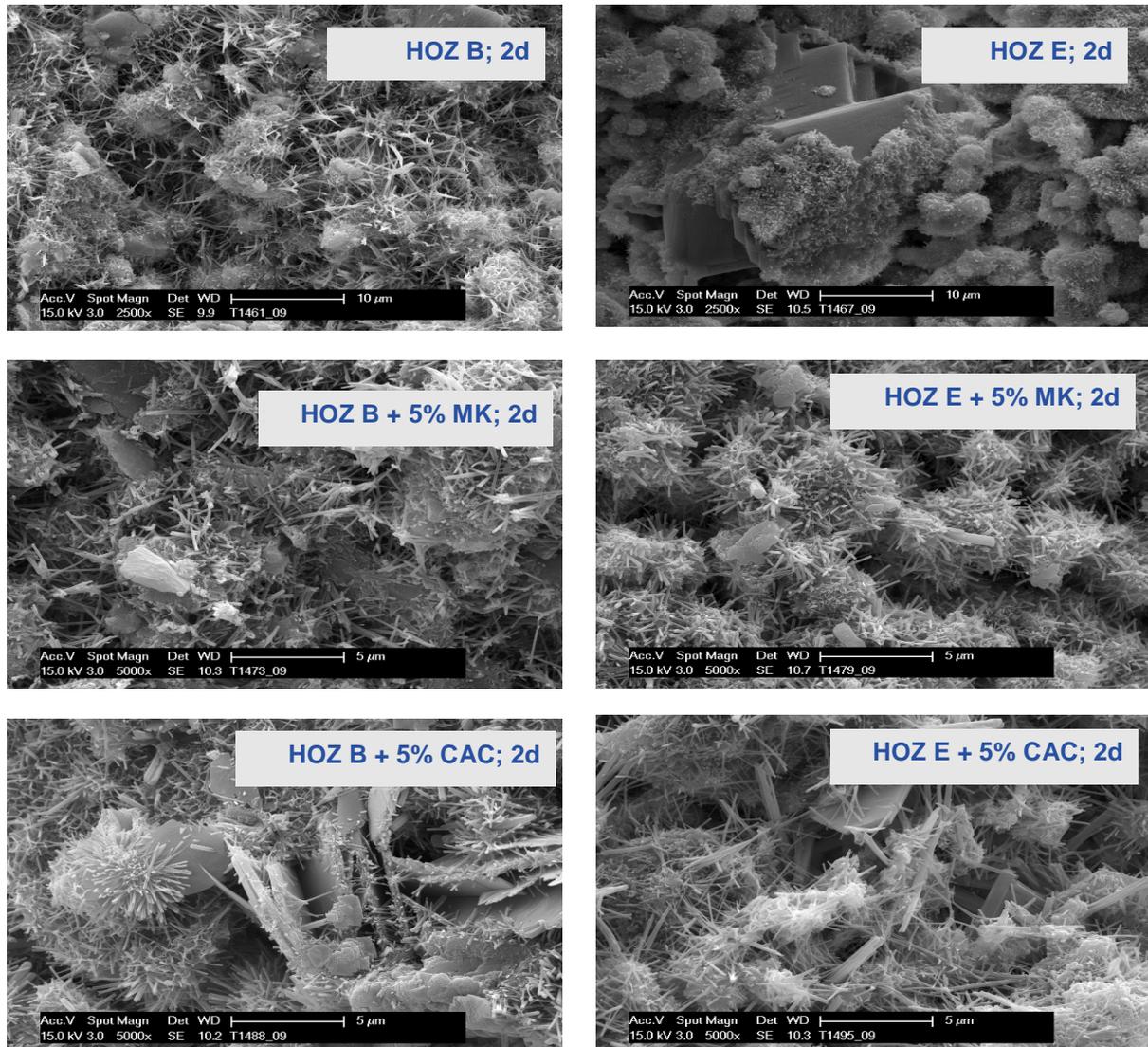
Mittels  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie wurden an den Hüttensanden nach 7 Tagen Hydratation deutliche Unterschiede im Polymerisationsgrad der gebildeten Si-Spezies festgestellt. Die stärker korrodierten aluminiumarmen Hüttensande HS A und HS E wiesen eine stärkere Polymerisierung als der aluminiumreiche Hüttensand HS B auf (s. Tabelle 3). Die stärker polymerisierten Si-Phasen werden in den „Gelsäumen“ vermutet. Im Hüttensand HS E kam hauptsächlich die  $Q^2$ -Gruppe vor, dagegen lief die Polymerisation bei HS A selektiver unter Ausbildung der  $Q^1$ - und  $Q^2$ -Gruppen ab. Zudem enthielten beide hydratisierten Hüttensande möglicherweise einen geringen Anteil an höher polymerisierten Si-Spezies ( $Q^3$ -Gruppen). Nach den Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen lässt sich folgende Abstufung des Hydratationsgrads der Hüttensande nach 7 Tagen Hydratation in Wasser angeben: HS E > HS A > HS B. Diese Stufung korreliert gut mit den Ergebnissen der REM-Untersuchungen und den Beobachtungen des Korrosionsverhaltens. Somit bestätigte sich die korrosionshemmende Wirkung von Metakaolin auch in den Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Hüttensande.

Weiterhin kann Tabelle 3 entnommen werden, dass der Festigkeitsbeitrag der Hüttensande im Wesentlichen mit abnehmender Korrosionsneigung zunahm. Es gilt die Reihenfolge: HS O und HS B > HS A und HS P > HS Q, HS C und HS E. Der Aluminiumgehalt der Hüttensande korrelierte auch mit den bei der Hydratation der Zemente beobachteten Gehalten an Ettringit, insbesondere in frühem Alter (16 Stunden bis 2 Tage).

Von den Aluminium-Additiven erhöhten Metakaolin und Calciumaluminatzement die Frühfestigkeit der leistungsschwachen Hochofenzemente. Aluminiumhydroxid war unwirksam. Die Ergebnisse der Phasenanalyse belegen, dass das kristalline Aluminiumhydroxid nahezu inert war. Dies verdeutlichen auch die REM-Aufnahmen.

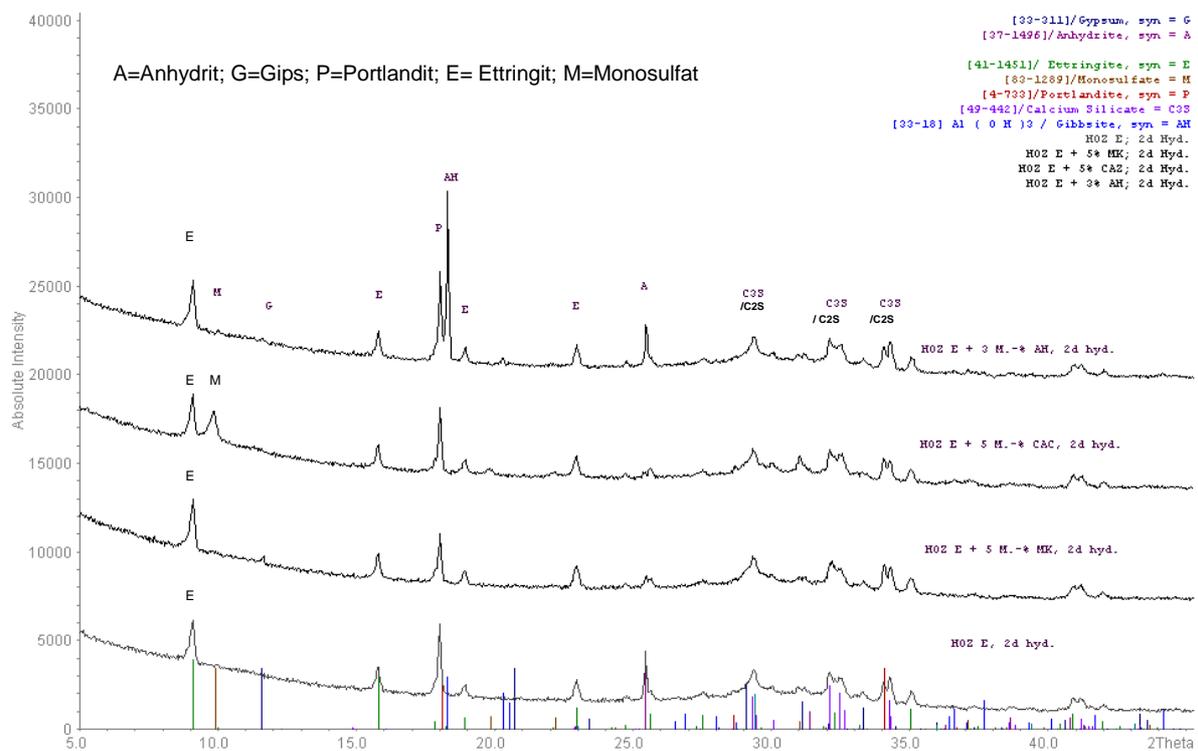
Metakaolin und Calciumaluminatzement haben eine vergleichbare Wirkung als reaktives Additiv. Die Frühfestigkeit nach 2 Tagen Hydratation konnte für die beiden leistungsschwächsten Hochofenzemente (HOZ E und HOZ Q) mehr als verdoppelt werden (s. Tabelle 3). Für die beiden leistungsstarken Hüttensande (HOZ B und HOZ O) betrug der Zuwachs hingegen maximal nur rund 15 %. Der Festigkeitsgewinn nahm mit zunehmendem Alter ab und war im Alter von 28 Tagen kaum noch vorhanden. Lediglich beim leistungsschwächsten Hochofenzement HOZ E wurde auch im Alter von 28 Tagen noch eine Festigkeitserhöhung von rund 30 % festgestellt.

Die Zugabe von Calciumaluminatzement bzw. Metakaolin zu den leistungsschwachen Hochofenzementen bewirkte eine Gefügeverdichtung durch ein beschleunigtes Wachstum der Hydratphasen (Ettringit, Monosulfat bzw. CSH). Diese können Zwischenräume füllen und somit zu einem besseren Zusammenhalt zwischen den einzelnen Komponenten beitragen (s. Bild 4, HOZ E).

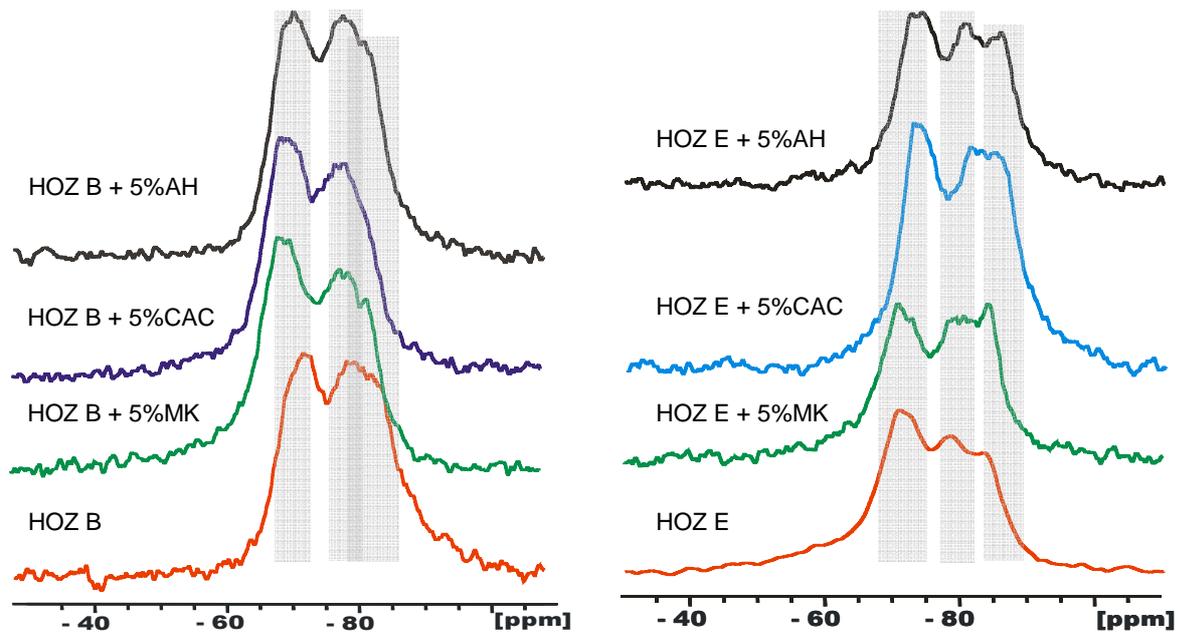


**Bild 4** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Hochofenzemente HOZ B und HOZ E ohne und mit Metakaolin (MK) bzw. Calciumaluminatzement (CAC) nach 2 Tagen Hydratation

Eine kombinierte Betrachtung der Untersuchungsergebnisse aus Rasterelektronenmikroskopie, Röntgenbeugung und  $^{29}\text{Si}$ -/ $^{27}\text{Al}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie erlaubt den Schluss, dass die durch die Additive hervorgerufene Zunahme der Frühfestigkeiten der leistungsschwachen Hochofenzemente auf unterschiedlichen Wirkungsmechanismen von Metakaolin und Calciumaluminatzement beruht. Die Zugabe von Calciumaluminatzement veränderte die Phasenzusammensetzung der Hochofenzemente. Hierbei wurde nach 2 Tagen Hydratation zusätzlich zu Ettringit Monosulfat gebildet (s. Bild 5). Die röntgendiffraktometrische Bestimmung der Gehalte an Gips, Ettringit und Monosulfat wies gemeinsam mit der  $^{27}\text{Al}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie auf eine unterschiedliche Kinetik bei der Hydratation der unterschiedlichen Hochofenzemente hin. Bei Verwendung von Metakaolin wurde die Ettringitbildung nur geringfügig beeinflusst (vgl. Tabelle 3). Im Wesentlichen wurden ein beschleunigtes Wachstum der Calciumsilikathydrat-Phasen (REM-Untersuchungen, s. Bild 4, HOZ E) und eine intensivere Vernetzung der Siliziumtetraeder in silikathaltigen Phasen zu frühen Hydratationszeiten ( $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie, s. Tabelle 3 und Bild 6, HOZ E) festgestellt.



**Bild 5** Röntgenpulverdiffraktogramme von leistungsschwachem Hochofenzement HOZ E ohne und mit Additiven Metakaolin (MK), Calciumaluminatzement (CAC) und Aluminiumhydroxid (AH) nach 2 Tagen Hydratation



**Bild 6**  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren der Hochofenzemente HOZ B und HOZ E ohne und mit unterschiedlichen Additiven nach 2 Tagen Hydratation; die grauen Balken stellen die Q<sup>0</sup>-, Q<sup>1</sup>-, Q<sup>2</sup>-Gruppen (von links nach rechts) dar. Der Vernetzungsgrad der Siliziumtetraeder steigt von den Q<sup>0</sup>- zu den Q<sup>2</sup>-Gruppen (Q<sup>0</sup>-Gruppe: Monomere, Q<sup>1</sup>-Gruppe: Dimere und Q<sup>2</sup>-Gruppe: Trimere).

Die  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie an den Hochofenzementen wies auf Unterschiede in der Art und Geschwindigkeit der  $\text{SiO}_4$ -Tetraederverknüpfung im frühen Hydratationsalter hin. Beispielsweise wurde beim leistungsstarken Hochofenzement HOZ B die größte durchschnittliche Kettenlänge der verknüpften Tetraeder nach 2 Tagen Hydratation festgestellt (s. Bild 6). Bei den leistungsschwächeren Zementen wurde eine langsamere Verknüpfung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder und daher eine geringere Polymerisierung der Si-Spezies bestimmt. Anders als bei den hydratisierten reinen Hüttensanden konnten bei den hydratisierten Zementen jedoch keine hoch vernetzten Si-Spezies (Q<sup>3</sup> und Q<sup>4</sup>) identifiziert werden.

#### 4 Zusammenfassung und Bewertung

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde untersucht, ob die Frühfestigkeit von Hochofenzementen durch eine gezielte Beeinflussung der Hydratationsreaktion des Hüttensands, insbesondere durch Zugabe reaktiver Aluminium-Verbindungen, gesteigert werden kann.

Die Untersuchungen belegen eine wesentliche Verbesserung der Frühfestigkeit der Hochofenzemente durch Zugabe von reaktiven Aluminium-Verbindungen. Dies gilt insbesondere für leistungsschwächere Hochofenzemente, den Zementen mit aluminiumarmen Hüttensanden. Es konnte gezeigt werden, dass durch eine Erhöhung des Aluminiumgehalts die Korrosionsneigung aluminiumarmer Hüttensande reduziert wird. Sie verhalten sich dadurch ähnlich wie leistungsstärkere, aluminiumreiche Hüttensande.

Von den geprüften Aluminium-Additiven erwiesen sich Metakaolin und Calciumaluminatzeiment als wirksam und Aluminiumhydroxid als unwirksam. Die Frühfestigkeit nach zwei Tagen konnte für die beiden leistungsschwächsten Hüttensande (HS E und HS Q) teilweise mehr

als verdoppelt werden. Für die beiden leistungsstarken Hüttensande (HS B und HS O) betrug der Zuwachs hingegen maximal nur rund 15 %. Der Festigkeitsgewinn nahm mit zunehmendem Alter jedoch ab und war nach 28 Tagen bei den meisten Zementen kaum noch vorhanden. Nur beim leistungsschwächsten Hochofenzement HOZ E wurde auch nach 28 Tagen Hydratation noch ein Festigkeitszuwachs von rund 30 % festgestellt.

Die Verbesserung der Frühfestigkeit der Hochofenzemente konnte mittels Festkörper-NMR, Rasterelektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometrie verifiziert werden. Mikroskopisch zeigte sich dies in einer erkennbar stärkeren Verdichtung des Zementsteingefüges. Diffraktometrisch wurde dies mit einem beschleunigten Wachstum von aluminatischen (Ettringit und Monosulfat) und silikatischen Hydratphasen nachgewiesen. NMR-spektroskopisch wurde eine intensivere Vernetzung der Silikate (CSH) ermittelt. Ein direkter Nachweis des veränderten Korrosionsverhaltens der Hüttensandpartikel im hydratisierenden Hochofenzement mittels Rasterelektronenmikroskopie war allerdings nicht möglich. Hierfür sind die parallel ablaufenden Reaktionen zu komplex und stark überlagert.

Es konnte gezeigt werden, dass die Zunahme der Frühfestigkeiten der leistungsschwächeren Zemente durch Zugabe von Metakaolin und Calciumaluminatzement auf unterschiedlichen Wirkungsmechanismen beruht.

Die Optimierung der Festigkeitsentwicklung von Hochofenzementen durch Zugabe von Aluminium-Additiven war im Labor möglich. Vor einer Übertragung in die Praxis sollten vorab vergleichbare Untersuchungen mit einer größeren Zahl marktüblicher Klinker und eventuell auch weiterer, insbesondere kostengünstigerer Additive durchgeführt werden.