

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages



Forschungsnetzwerk  
Mittelstand



Industrielle  
Gemeinschaftsforschung



Forschungsvereinigung: VDZ gGmbH (Zementwerke)  
IGF-Vorhaben-Nr.: 18935 N  
Bewilligungszeitraum: 01.11.2015-31.07.2018

Forschungsthema:

## **Hochleistungsklinker für Hochofenzemente**

### **1 Zusammenfassung der Ergebnisse**

Zur Senkung der spezifischen CO<sub>2</sub> – Emissionen setzt die Zementindustrie u. a. auf Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen. Hüttensand ist hierbei, neben Portlandzementklinker, der am häufigsten eingesetzte Zementhauptbestandteil. Bei Verwendung von Hochofenzementen in der Bauindustrie besteht in vielen Fällen der Wunsch nach hohen Frühfestigkeiten. Die Festigkeitsentwicklung von hüttensandhaltigen Zementen hängt wesentlich von der Reaktivität des Hüttensands ab, insbesondere von den vorhandenen Aktivierungsbedingungen durch Klinker und den Sulfatträger.

Ziel des Forschungsvorhabens war es, die Leistungsfähigkeit von Hochofenzementen durch die Anpassung der Klinkerphasenzusammensetzung bzw. den Zusatz von 2 Mineralisatoren bei der Klinkerherstellung zu erhöhen und damit die 2-d-Festigkeitsentwicklung der entsprechenden Zemente zu verbessern.

Durch systematische Variationen der Rohmehlzusammensetzung wurde die günstigste mineralogische Zusammensetzung des Klinkers für das Reaktionsvermögen des jeweiligen Hüttensandes ermittelt. Um eine Überlagerung durch andere Effekte, wie unterschiedliche Nebenelemente, verschiedene Feinheiten o. ä. ausschließen zu können, wurden die Untersuchungen in diesem Vorhaben an Laborklinkern durchgeführt. In 12 Laborklinkern wurden die Gehalte der vier Klinkerphasen (C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A und C<sub>4</sub>AF) sowie die Modifikationen des C<sub>3</sub>A variiert. Zudem wurde auch der Einfluss von 5 unterschiedlich mineralisierten Klinkern (K12-K16) auf die Frühfestigkeitsentwicklung von Hochofenzementen ermittelt. Dabei wurden zwei Mineralisatoren (CaF<sub>2</sub> und CaSO<sub>4</sub>), deren Kombinationen sowie verschiedene Gehalte untersucht. Eine Sulfatträgeroptimierung sowohl in Bezug auf den hergestellten Klinker als auch auf eine sulfatische Anregung der Hüttensande erfolgte. Die maximale sulfatische Anregung wurde durch die Beurteilung der

Festigkeitsentwicklung der CEM III/A-Zemente im Alter von 2 Tagen ermittelt. Die größten Festigkeitssteigerungen zeigten sich bei den Hüttensanden bei Zugabe von 3,5 M.-% Gesamt-SO<sub>3</sub> (2,1 M.-% SO<sub>3</sub> - Zugabe als Anhydrit). Es wurden Frühfestigkeitssteigerungen von bis zu 6 MPa erreicht.

Die Druckfestigkeiten im Alter von 2 und 28 Tagen wurden für die mit 17 verschiedenen Klinkern hergestellten CEM I-Laborzemente an Miniprismen (1,5 x 1,5 x 6 cm<sup>3</sup>) ermittelt. Die Portlandzemente mit Alit-reichem Klinker und Aluminat-reichem Klinker wiesen die höchsten 2-Tage-Druckfestigkeiten auf. Auch die mineralisierten, fluorhaltigen Klinker zeigten im CEM I eine deutliche Verbesserung der Festigkeit sowohl im Alter von 2 als auch 28 Tagen. Die Druckfestigkeitswerte lagen im Mittel um 15 % über denen der undotierten Referenzklinker. Am günstigsten erwies sich die Zugabe von 0,5 M.-% CaF<sub>2</sub>. Sogar bei verminderter Brenntemperatur von 1350 °C konnte bei Verwendung von CaF<sub>2</sub> eine höhere Druckfestigkeit erreicht werden. Eine Kombination der zwei Mineralisatoren, Calciumfluorid und Gips, führte hingegen nicht zu vergleichbaren Verbesserungen.

Um die Auswirkungen der verschiedenen Klinker auf die Hochofenzementeigenschaften, insbesondere aber auf die Frühfestigkeiten zu ermitteln, wurden mit insgesamt 34 CEM III/A-Laborzementen Normprismen nach DIN EN 196-1 hergestellt, an denen im Alter von 1, 2- und 28-Tagen jeweils die Druckfestigkeit bestimmt wurde. Die Untersuchungen zeigten, dass sowohl eine Steigerung des C<sub>3</sub>S- als auch des C<sub>3</sub>A-Gehaltes gegenüber dem Referenzklinker sich positiv auf die 2-d-Druckfestigkeit auswirkte. Ein Optimum der Druckfestigkeit nach 2 Tagen ergab sich für die C<sub>3</sub>A- Gehalte von 10 M.-% bis 13,6 M.-%. Mit steigendem Anteil der orthorhombischen Modifikation der C<sub>3</sub>A-Phase nahmen die Frühfestigkeiten zu. Dabei verbesserte die orthorhombische Modifikation des C<sub>3</sub>A besonders die 1d-Druckfestigkeit der CEM III/A Zemente. Dieser positive Effekt wurde sowohl bei hohem als auch bei mittlerem Alitgehalt der Klinker beobachtet. Die Verbesserung der 2-d-Festigkeit wurde nur beim Klinker mit einem mittleren Alitgehalt beobachtet. Auch die Erhöhung des C<sub>3</sub>S-Gehaltes auf 73,2 M.-% erhöhte im Vergleich zum Referenzklinker die 2-d-Druckfestigkeit. Der Einsatz der mineralisierten Klinker ergab keine signifikante Verbesserung der Druckfestigkeiten der CEM III/A Zemente. Die beim CEM I ermittelte Festigkeitssteigerung war bei den CEM III/A-Zementen generell schwächer ausgeprägt.

Um die Reaktivität bzw. das Hydratationsverhalten der Klinker und der damit hergestellten Hochofenzemente besser beurteilen zu können, wurden die 34 CEM III/A Laborzemente sowie 17 sulfatabgestimmte Klinker-/Quarzmehl-Mischungen mittels isothermer Wärmeflusskalorimetrie über einen Zeitraum von 7 Tagen untersucht. Ein höherer C<sub>3</sub>S-Gehalt des Klinkers bewirkte erwartungsgemäß eine höhere Hydratationswärme, sowohl im CEM III/A als auch im Klinker-/ Quarzmehl-Gemisch.

In Abhängigkeit vom C<sub>3</sub>A-Gehalt wurde die höchste Wärmefreisetzung der CEM III/A-Zemente mit Klinker mit 13,6 M.-% C<sub>3</sub>A erzielt. Bei hohem Alit-Gehalt und gleichem Aluminat-Gehalt bewirkte der höhere orthorhombische Anteil eine höhere Wärmefreisetzung während der ersten 24 Stunden. Die Mineralisierung der Klinker hatte keine signifikante Auswirkung auf die Hydratationswärme.

Bis zu 12 Stunden Hydratation lagen die Hydratationswärmen bei den quarzmehlhaltigen Gemischen höher als bei den hüttensandhaltigen Zementen. Die Hüttensande lieferten zu

diesen frühen Hydratationszeiten keinen positiven Reaktionsbeitrag, auch nicht als Reaktionskeim, wie die sehr feinen Quarzmehlpartikel.

Generell korrelierten die Ergebnisse der TAM-Air-Untersuchung gut mit den Ergebnissen der Druckfestigkeitsprüfung. Sowohl durch die Erhöhung des  $C_3S$ -Gehaltes bis 73,2 M.-% ( $C_3A$ : 9,4 M.-%) als auch des  $C_3A$ -Gehaltes bis 13,6 M.-% ( $C_3S$ : 69,1 M.-%) im Klinker konnte die Hydratation beschleunigt werden. Derartige Klinker können somit als Hochleistungsklinker im Sinne der untersuchten Hochofenzemente bezeichnet werden.

Durch die Kombination von Hochleistungsklinker und einer zusätzlichen Sulfatisierung des verwendeten Hüttensandes konnte die 2-d-Druckfestigkeit von Hochofenzementen um bis zu 50% verbessert werden.

**Förderhinweis**

Das IGF-Vorhaben 18935 N der Forschungsvereinigung VDZ gGmbH, Tannenstraße 2, 40476 Düsseldorf wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.