

Einrichtung: FEhS - Institut für Baustoff-Forschung e.V.
Bliersheimer Str. 62
47229 Duisburg

Kalt härtende Keramik durch nanotechnologische Gefügeoptimierung

(Teilprojekt des FEhS-Instituts)

Abschlussbericht

Förderkennzeichen: 03X0067H

Bewilligungszeitraum: 01.06.2009-30.11.2012

Berichtszeitraum: 01.06.2009-30.11.2012

Projektleiter: Dr.-Ing. Andreas Ehrenberg

Hauptsächlich beteiligte
wissenschaftliche Mitarbeiter: Dr.-Ing. Andreas Ehrenberg
Dr. rer. nat. Dirk Lohmann

Datum: 31.05.2013

Unterschrift:



(Dr.-Ing. Andreas Ehrenberg)

Inhaltsverzeichnis

1 Kurze Darstellung	4
1.1 Aufgabenstellung	4
1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	4
1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens	5
1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand	8
1.4.1 Einfluss der Hüttensandeigenschaften auf die Reaktivität	8
1.4.2 Alkalische und sulfatische Anregung des Hüttensands in herkömmlichen Zementen	11
1.4.3 Alkaliaktivierter Hüttensand.....	13
1.4.4 Kombinationen von Hüttensand, Klinker und alkalischem Anreger	14
1.5 Verwendete Fachliteratur.....	16
1.6 Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	16
2 Darstellung des Projektverlaufs	17
2.1 Erzielte Ergebnisse.....	17
2.1.1 Charakterisierung der Ausgangsstoffe.....	17
2.1.1.1 Hüttensande	17
2.1.1.1.1 Chemische Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften	17
2.1.1.1.2 Korngrößenverteilungen der gemahlene Industrie-Hüttensande	20
2.1.1.1.3 Zementtechnische Eigenschaften der industriell hergestellten Hüttensande	21
2.1.1.2 Viskositätsberechnungen	23
2.1.1.3 Charakterisierung weiterer Bindemittelbestandteile	25
2.1.2 Laborgranulationen	33
2.1.3 Vergleichende Untersuchungen zur Prüfkörpergeometrie	40
2.1.4 Untersuchungen zum Einfluss der Hüttensandchemie	42
2.1.5 Untersuchungen zur Frühfestigkeitsoptimierung hüttensandreicher Zemente.....	51
2.1.5.1 Verwendung von Feinst-Hüttensand Mikrodur®.....	51
2.1.5.2 Verwendung von Puzzolanen.....	63
2.1.5.3 Verwendung von Nanopartikeln	76
2.1.5.3.1 Verwendung von Stöberpartikeln.....	76
2.1.5.3.2 Verwendung von X-Seed®100	76
2.1.5.3.3 Verwendung von Köstrosolen®	80
2.1.5.4 Packungsdichteberechnungen	88
2.1.6 Vergleichsversuche zur Lasergranulometrie.....	93
2.1.7 Betontechnische Untersuchungen	94
2.1.7.1 Auswahl industriell erzeugten Hüttensands für Versuche im größeren Maßstab	94
2.1.7.2 Probekörperherstellung	95
2.1.7.3 Festigkeitsuntersuchungen.....	98

2.1.7.4 Dauerhaftigkeitsuntersuchungen.....	99
2.1.7.5 Untersuchungen zur Umweltverträglichkeit	105
2.2 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit der Ergebnisse	109
2.2.1 Nutzen für das FEhS-Institut	109
2.2.2 Nutzen für Unternehmen.....	110
2.2.3 Ökologischer Nutzen.....	112
2.3 Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	113
2.4 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse	113
3 Erfolgskontrollbericht.....	114
4 Literaturverzeichnis	114

1 Kurze Darstellung

1.1 Aufgabenstellung

Das Gesamtziel des Projektes war insbesondere die Formulierung besonders hoch widerstandsfähiger nanotechnologisch optimierter mineralischer Feinmörtel für den Oberflächenschutz von Normalbeton. Das Projekt ging dabei von den bei ultra-hochfesten Betonen gesammelten Erkenntnissen über die Wirkung kornoptimierter Feinstpartikel auf die Gefügedichtigkeit, die Festigkeit und die Dauerhaftigkeit aus. Ein entscheidendes Element zum Erreichen dieses Ziels war die gezielte Synthese und Bereitstellung von Nanopartikeln sowie darauf abgestimmter neuartiger Fließmittel. Zusammen bilden beide die notwendige Basis zur Optimierung der Packungsdichte des Betons bis in den Nanometerbereich. Die Nanopartikel sollten chemisch und verfahrenstechnisch so modifiziert werden, dass sie gezielt in die Baustoffmatrix eingebracht werden können.

Die spezifischen Ziele des FEhS - Instituts für Baustoff-Forschung (nachfolgend FEhS-Institut) im Rahmen des Verbundprojekts waren auf 3 Aspekte fokussiert:

- die Steigerung der Frühfestigkeit konventioneller hüttensandhaltiger, insbesondere hüttensandreicher Zemente. Hierbei war beispielsweise der Einfluss verschiedener chemischer Eigenschaften von Hüttensand auf die Wechselwirkung mit Portlandzementklinker und gleichzeitig verwendeten alkalischen Anregern und/oder Nanopartikeln zu klären.
- Sicherstellung der Umweltverträglichkeit und Dauerhaftigkeit von Betonen mit neuartigen Bindemitteln auf Basis alkaliaktivierter Hüttensande. Diese waren in Laboruntersuchungen nachzuweisen und ein wichtiger Baustein innerhalb des Verbundprojektes.

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Als nachteilig hinsichtlich der Anwendung des Hüttensands als Zementbestandteil werden immer wieder 3 Aspekte genannt:

1. Höherer Mahlenergieaufwand

Dieser ist einerseits im glasigen Zustand des Hüttensands und andererseits in der im Vergleich zu Portlandzementklinker erforderlichen höheren Feinheit begründet. Darüber hinaus ist Hüttensand sehr abrasiv [1]. Diese Eigenschaften sind materialspezifisch und zunächst nicht optimierbar. Ggf. wird diesbezüglich die Entwicklung alternativer Mahl- und/oder Granulationstechniken weiterhelfen. Diese Verfahren sind jedoch noch in der Entwicklung [2-4].

2. Logistische Probleme

In Deutschland ist mittlerweile die Stahlindustrie und damit die Hüttensanderzeugung im Gegensatz zur Zementindustrie auf 5 Standorte und dabei zu einem hohen Grad im westlichen Ruhrgebiet konzentriert. Daraus und aus den darauf zurückgeführten Kosten für Transport und Umschlag resultiert eine Unterversorgung bestimmter Regionen Deutschlands mit Hüttensand. Weltweit

werden jedoch durchaus große Mengenströme Hüttensand gehandelt und transportiert [5] und mittlerweile ist auch in Deutschland festzustellen, dass auf Grund der ökologischen und technischen Vorteile des Hüttensands die Nachfrage in den Regionen wächst, in denen Hüttensand bisher nicht (oder nicht mehr) als Zementbestandteil genutzt wird. Naturgemäß ist an dem logistischen Nachteil der Hüttensandkonzentration nichts zu ändern.

3. Technischer Nachteil niedrigerer Frühfestigkeit insbesondere hüttensandreicher Zemente

Die im Vergleich zu Portlandzement geringere Frühfestigkeit, die mit steigenden Hüttensandgehalten zunimmt, ist im Hinblick auf schnellen Baufortschritt nachteilig und im latent-hydraulischen Verhalten des Hüttensands begründet. Darüber hinaus hängt sie für unterschiedliche Hüttensande bei konstanten Randbedingungen (Mischungsverhältnisse, Feinheit, Anreger) von den jeweiligen Hüttensandeigenschaften (chemische Zusammensetzung, Glasgehalt, Schmelzvergangenheit) ab [6]. Hier ist Optimierungspotential gegeben.

Die unter 3. genannten Parameter sind seit Jahren Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen auch und gerade des FEhS-Instituts [7-9]. Im Hinblick auf die signifikante Anhebung speziell nur der Frühfestigkeit (also nicht der späteren Festigkeiten) wurden bisher aber keine Lösungen entwickelt, die zurzeit ökonomisch für die Herstellung von Normalzementen realisierbar sind [10]. Das Teilprojekt des FEhS-Instituts ging von diesen bisherigen Erfahrungen aus und strebte die Übertragung der für die im Rahmen des Gesamtprojektes "Kalte Keramik" gemachten Erfahrungen bzw. der hierfür verwendeten Stoffe (Feinst-Hüttensand, Kieselsole, Flugaschen) und Techniken (Packungsdichteoptimierung) auf das Problem geringerer Frühfestigkeit konventioneller hüttensandhaltiger Zemente an.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Im Teilprojektantrag waren die verschiedenen Arbeitspakete definiert, ihre zeitliche Abfolge festgelegt und ihr Bezug zu den jeweiligen Arbeiten der Projektpartner dargestellt worden. Nachstehend werden die Arbeitspakete kurz erläutert. Eine detaillierte Darstellung findet sich dann im Abschnitt 2.1.

AP 1: Auswahl und Charakterisierung industriell erzeugter Hüttensande

Auf Basis der Erfahrungen des FEhS-Instituts wurden statt der ursprünglich geplanten 3 sogar 5 industriell erzeugte, marktrelevante Hüttensande ausgewählt, von Mitgliedern des FEhS-Instituts bereitgestellt und hinsichtlich ihrer chemischen, physikalischen und zementtechnischen Eigenschaften charakterisiert. Einer der Hüttensande wurde zu einem späteren Projektzeitpunkt für die großtechnischen Versuche in Absprache mit den Projektpartnern ausgewählt. AP 1 wurde wie geplant bearbeitet.

AP 2: Labortechnisch erzeugte Hüttensande

Ein wesentlicher Schwerpunkt des Teilprojekts lag in der labortechnischen Variation der chemischen Zusammensetzung verschiedener Hüttensande (AP 2-1). Da die Wechselwirkung bestimmter Eigenschaften des Hüttensands mit alkalischen Anregern nach wie vor nicht so eindeutig geklärt ist, dass sich daraus praktikable Handlungsanweisungen formulieren ließen, wurden im Schmelzlabor des FEhS-Instituts auf stofflicher Basis der industriell erzeugten und im AP 1 charakterisierten Hüttensande modifizierte Hüttensande erzeugt. Insbesondere der Universität Kassel wurden Teilproben dieser Hüttensande zur Verfügung gestellt, um eine optimale Wechselwirkung mit verschiedenen Wassergläsern aufzeigen zu können. AP 2-1 wurde wie geplant bearbeitet, wobei sich jedoch eine zeitliche Verzögerung ergab. Die Arbeiten wurden durch eine außerplanmäßig erforderliche und mittlerweile abgeschlossene Neuzustellung des Tammannofens, der zum Wiedereinschmelzen der dotierten Hüttensande vor ihrer Granulation dient, verzögert. Auf Basis eines im FEhS-Instituts weiterentwickelten Berechnungsmodells [11] wurde für einige der im AP 2-1 hergestellten Hüttensande die dynamische Viskosität der flüssigen Hochofenschlacke berechnet (AP 2-2). Diese ist von Bedeutung, da die Viskosität nicht nur von der Temperatur, sondern in hohem Maß von der chemischen Zusammensetzung abhängt und sich unterschiedlich zähe Schmelzen unter konstanten Granulationsbedingungen sehr unterschiedlich verhalten und damit zu sehr unterschiedlichen Hüttensanden führen können. AP 2-2 wurde wie geplant bearbeitet.

AP 3: Bindemittel- und mörteltechnische Untersuchungen

Wesentliches Ergebnis der Untersuchungen des AP 3 sollte sein, den Einfluss verschiedener Hüttensandeigenschaften auf die Wechselwirkung mit dem Klinker des von allen Partnern verwendeten Portlandzements und ggf. zusätzlich verwendeten alkalischen Anregern, Feinst-Hüttensand oder Steinkohlenflugaschen zu klären, optimale Kombinationen zu ermitteln und damit die Grundlage für die betontechnischen Versuche zu legen (Formulierung von Rezepturen für massive Bauteile). Das AP 3 wurde im Wesentlichen bearbeitet. Im Laufe des Projektes zeigte es sich aber, dass z.B. vom Fraunhofer-Institut für Silicatiforschung keine Nanopartikelsuspensionen zur Verfügung gestellt werden konnten, da sich deren Synthetisierung als extrem aufwändig erwies.

Ursprünglich nicht im Arbeitsprogramm vorgesehen waren Vergleichsversuche zur Lasergranulometrie. Ihre Notwendigkeit ergab sich jedoch im Laufe des Projektes (vgl. Abschnitte 2.1.6 und 2.2.1).

Gleiches gilt für die vergleichenden Untersuchungen zur Prüfkörpergeometrie. Unter Anderem aufgrund der relativ geringen Mengen (je ca. 2 kg) der im Labor granulierten Hüttensande wurden bei verschiedenen Projektpartnern unterschiedliche Prüfkörpergeometrien und Mörtelzusammensetzungen verwendet. Um eine Anbindung der Ergebnisse untereinander zu gewährleisten, wurden zusätzliche, ursprünglich nicht vorgesehene Vergleichsversuche durchgeführt (vgl. Abschnitt 2.1.3). Dabei zeigte sich, dass die Ergebnisse an den im FEhS-Institut ursprünglich verwendeten

Kleinprismen zu z.T. unerklärlichen Ergebnissen und bei der Druckfestigkeitsprüfung zu ungewöhnlich hohen Standardabweichungen führten. Für andere Projekte wurde daraus der Schluss gezogen, künftig auf die Kleinprismengeometrie eher zu verzichten.

Die vorstehend erläuterten Zusatzversuche verzögerten die Arbeiten im AP 3.

AP 4: Auswahl industriell erzeugter Hüttensande für Versuche im größeren Maßstab

Auf Basis der Ergebnisse des AP 3 wurde 1 industriell erzeugter Hüttensand ausgewählt und charakterisiert, der für die betontechnischen Versuche im Labor (vgl. auch AP 5) und für die bauteilbezogenen Versuche (Demonstratoren) bei den Verbundprojektpartnern aus der Betonindustrie genutzt werden sollte. Die Auswahl erfolgte in enger Abstimmung mit den Projektpartnern, insbesondere mit der Universität Kassel. AP 4 wurde wie geplant bearbeitet

AP 5: Betontechnische Untersuchungen

Die im AP 3 erarbeiteten optimalen Bindemittelrezepturen sollten genutzt werden, um mit dem im AP 4 definierten industriell erzeugten Hüttensand größere Bindemittelmengen herzustellen und diese für Betonversuche zu verwenden. Die Betonrezepturen (w/b-Wert, Bindemittelgehalt, Art und Menge der Gesteinskörnung) orientierten sich dabei an den Anforderungen der Anwendungsbereiche. Für das Gesamtprojekt standen gefügedichte Betone mit niedrigen w/b-Werten für das spezielle Anwendungsgebiet der kalt härtenden Keramik im Vordergrund, für das Teilprojekt des FEhS-Instituts aber konventionelle Betone, die in DIN 1045-2 mit bestimmten Grenzrezepturen für verschiedene Expositionsklassen enthalten sind. AP 5 wurde nur z.T. bearbeitet. Zum Einen hatten die zementtechnischen Untersuchungen in AP 3 nur bedingt zu einem Optimierungserfolg geführt. Zum Anderen war es dem Projektpartner BASF nicht möglich Fließmittel zur Verfügung zu stellen, die spezifisch auf alkaliaktivierten Hüttensand wirken. Aus früheren Untersuchungen ist aber bekannt [12], dass ohne geeignete Fließmittel Betone mit alkaliaktiviertem Hüttensand oftmals kaum zu verarbeiten sind. Demnach erschienen umfangreiche betontechnische Untersuchungen als nicht sinnvoll. Erfolgreich wurden hingegen die Untersuchungen an Prüfkörpern aus erdfeuchten Betonen mit Bindemitteln auf der Basis alkaliaktivierter Hüttensande durchgeführt (vgl. Abschnitt 2.1).

AP 6: Untersuchungen zur Bewertung der Umweltverträglichkeit

Die Nutzung eines Bauwerks kann unmittelbar Einfluß auf den Menschen und die Schutzgüter Wasser, Boden, Luft nehmen. Das Grundlagendokument Nr. 3 zur europäischen Bauproduktenrichtlinie bildet die Grundlage für die harmonisierte europäische Normungsarbeit im Bereich Hygiene, Gesundheit und Umweltschutz. Dieses Dokument fordert mit Blick auf die Gefährdung der "äußeren Umwelt", daß *"Bauprodukte keine Schadstoffe und Abfallströme freisetzen dürfen, die in die Umwelt gelangen, deren Qualität verändern und dadurch die Gesundheit von Menschen, Tieren und Pflanzen sowie das Gleichgewicht der Ökosysteme gefährden können"* [13, 14]. Hierbei

kommt insbesondere der Freisetzung von Stoffen in Kontakt mit fließendem oder Grundwasser große Bedeutung zu [15]. Dies gilt in verstärktem Maß, wenn, wie im beantragten Projekt, verstärkt Alkalien über das Bindemittel in das Bauprodukt eingetragen werden und sich die Bauprodukte, z.B. Rohre, in intensivem Kontakt mit Wasser befinden. So sind z.B. erhöhte pH-Werte des Wassers und eine verstärkte Löslichkeit der Huminstoffe des Bodens denkbar. Daher wurden im Rahmen des Projektes Auslaugungsuntersuchungen an einigen ausgewählten Betonprüfkörpern gemäß des DIBt-Merkblatts "*Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser*" [16, 17] durchgeführt, das bisher auf solche Bauprodukte angewendet wird, die eine bauaufsichtliche Zulassung benötigen. Das AP 6 wurde bearbeitet, jedoch wurden nicht Betone mit optimiertem konventionellen Hochofenzement, sondern mit Bindemitteln auf Basis alkaliaktivierter Hüttensande untersucht (vgl. AP 5). Hierbei erfolgte eine enge Kooperation mit der Universität Kassel und dem Betonwerk Neu-Ulm, die unter Anderem aus den erdfeuchten Betonen Betonrohrdemonstratoren herstellten (vgl. Abschnitt 2.1). Da die Herstellung dieser Rohre erst im Frühjahr 2012 erfolgte, die betontechnischen und umweltbezogenen Untersuchungen jedoch einen relativ langen Zeitraum benötigten, wurde dem FEhS-Institut eine kostenneutrale Verlängerung des Projektes um 6 Monate bewilligt, so dass alle Arbeiten abgeschlossen werden konnten.

AP 7: Projektarbeit

Die Dokumentation aller Teilprojektergebnisse, deren Diskussion mit den Verbundprojektpartnern, die regelmäßige Information über den Stand der anderen Teilprojekte, die Veranstaltung von Projektmeetings, das Festlegen des konkreten weiteren Vorgehens, die Begleitung von Praxisversuchen sowie der Informationsaustausch mit Fachgremien z.B. des FEhS-Instituts und des VDZ war während der gesamten Projektlaufzeit eine wichtige und zeitintensive Aufgabe. AP 7 wurde vollständig bearbeitet.

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand

1.4.1 Einfluss der Hüttensandeigenschaften auf die Reaktivität

Die qualitätsbeeinflussenden Eigenschaften des Hüttensands wurden primär im Hinblick auf die hüttensandhaltigen Zemente untersucht [6]. Sie lassen sich in physikalische und chemische Eigenschaften einteilen. Dabei besteht in der Herausbildung dieser Eigenschaften ein enger Zusammenhang und eine gemeinsame Abhängigkeit von der Schmelzvergangenheit der Hochofenschlacke. In [6, 18, 19] wird ein Überblick über die verschiedenen Eigenschaften, ihre Bewertung und ihre Wirkung auf die technischen Eigenschaften gegeben.

Bild 1 zeigt den wechselseitigen Einfluss verschiedener Parameter auf die Eigenschaften des Hüttensands, sofern sie im Hüttenwerk beeinflusst werden können. Diese Eigenschaften bestimmen das Leistungspotential eines bestimmten Hüttensands.

Die Steuerungsmöglichkeiten der Zementindustrie, um das gegebene Potential des Hüttensands optimal zu nutzen, wie z.B. Wahl der Mahl- und Mischtechnik, der Feinheit, der Mischungsverhältnisse, des Klinkers, der Nebenbestandteile, ist u.a. in [35, 20] diskutiert. Sie gelten prinzipiell für alle in der Zementindustrie verwendeten Zementbestandteile.

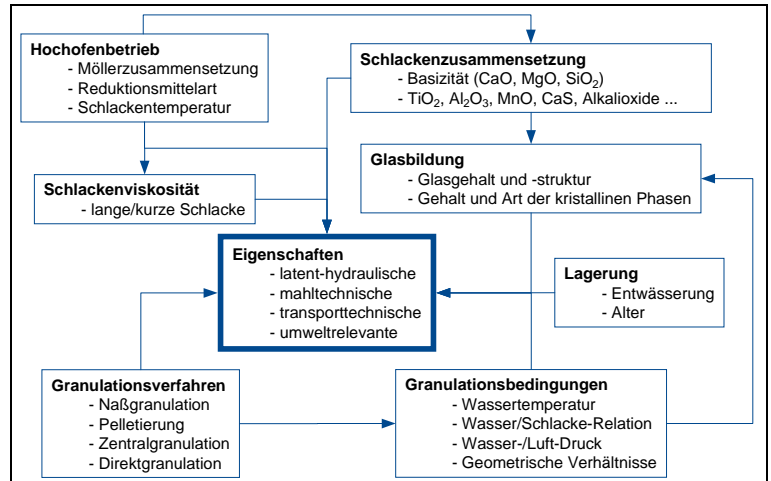


Bild 1: Eine Vielzahl von Einflussfaktoren bestimmt die Hüttensandeigenschaften

Eine ganz wesentliche qualitätsbeeinflussende Eigenschaft des Hüttensands ist seine chemische Zusammensetzung. Auf der umfangreichen Datenbasis zu den verschiedenen Hüttensandeigenschaften wird seit Jahrzehnten, mit begrenztem Erfolg, versucht, eine signifikante Korrelation zwischen den chemischen bzw. physikalischen und den technischen Eigenschaften, insbesondere den latent-hydraulischen Eigenschaften zu finden. Übersichten über die verschiedenen Bewertungsansätze finden sich z.B. in [22-26]. Ziel war es stets, aus analytischen Befunden auf das Verhalten des hüttensandhaltigen Zementes zu schließen und damit zeitintensive mörteltechnische Versuche einzusparen. In vielen Fällen, insbesondere wenn Hüttensande unterschiedlicher Herkunft hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit beurteilt werden sollen, versagt die Korrelation zwischen einzelnen oder kombinierten chemischen Kennwerten und der Festigkeitsentwicklung, auch wenn die weiteren Einflussparameter (Klinker, Hüttensandgehalt, Sulfatträger und -menge, Feinheit) konstant gehalten werden. Dies ist, wie aus Bild 1 hervorgeht, bei industriell erzeugten Hüttensanden im sich überlagernden Einfluss verschiedener Parameter begründet. Bild 2 zeigt z.B. die lediglich tendenzielle Abhängigkeit der 2- und 28-Tage-Festigkeit vom sogenannten F-Wert

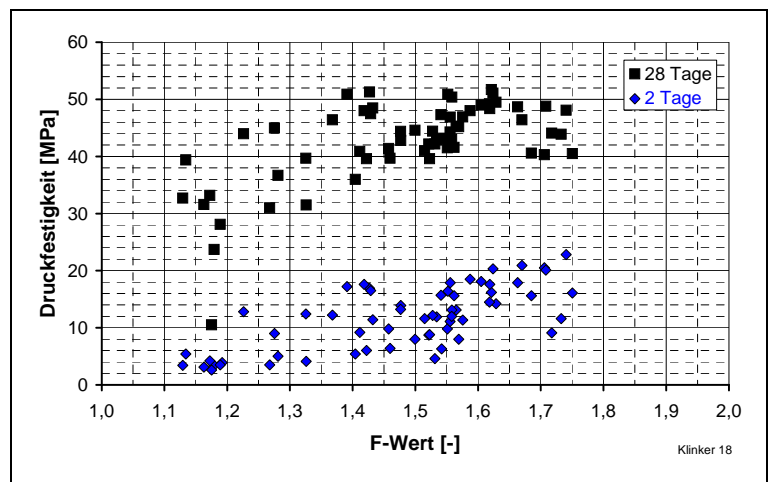


Bild 2: Tendenzielle Abhängigkeit der 2-Tage- und 28-Tage-Druckfestigkeit vom F-Wert (HS/KL = 75/25, $S_m = 4200 \text{ cm}^2/\text{g}$, 4,5 M.-% SO_3) [21]

$$\text{F-Wert} = \frac{\text{CaO} + 0,5 \cdot \text{S}^{2-} + 0,5 \cdot \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + \text{MnO}}$$
 Es ist unschwer erkennbar, dass Prognosen allein auf der Basis der chemischen Zusammensetzung nur sehr unpräzise sein können.

Wesentlich aussagekräftiger im Hinblick auf den Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Festigkeitsentwicklung sind schmelz- und mörteltechnische Versuche für einzelne Hütten-sande. Insbesondere wenn es um die Frage geht, welche Veränderung der zementtechnischen Eigenschaften in Folge von Veränderungen z.B. der Möllierzusammensetzung zu erwarten sind, bietet es sich an, im Labormaßstab Hütten-sande zu erzeugen und anschließend zementtechnisch zu charakterisieren. Hierzu liegen im FEhS-Institut Erfahrungen vor.

So ist in Bild 3 dargestellt, wie sich die Festigkeitsentwicklung eines herkömmlichen hütten-sandreichen Zements in Abhängigkeit von einer gezielt unterschiedlich veränderten chemischen Zusammensetzung ändert. Auf Basis der in Bild 3 dargestellten Eckpunkte sind sehr präzise Prognosen möglich. Dies kann entweder für die Optimierung eines Hütten-sands oder aber für die Auswahl eines industriell erzeugten Hütten-sands mit geeigneten Eigenschaften für die Zementproduktion genutzt werden.

Die Zusammensetzung des Möllers ist zunächst an der verwendeten Erzbasis und dem angestrebten schmelztechnischen Optimum ausgerichtet. Zeigen die Prognosen, dass und in welchem Maß durch Veränderung der chemischen Zusammensetzung die Leistungsfähigkeit des Hütten-sands optimiert werden kann, sind entweder Veränderungen des Möllers oder der Hochofenschlacke in einer zusätzlichen Verfahrensstufe nach dem Hochofen denkbar.

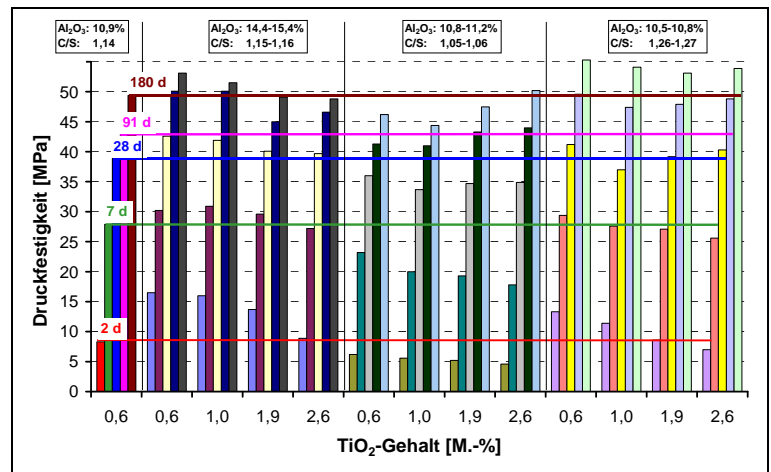


Bild 3: Wirkung von TiO₂ auf die Festigkeit von Hochofenzementen bei veränderter Zusammensetzung des Hütten-sands (HS/KL = 75/25, S_m = 4200 cm²/g, 4,5 M.-% SO₃) [27]

Schon Passow schrieb zu diesem

Thema: "Die Schlacke würde natürlich durch eigens zum Rohmaterial zugefügte Zusätze wesentlich verteuert werden, aber diese Ausgaben würden sich, wie mit Sicherheit anzunehmen ist, durch die stark verbesserte Qualität der Schlacke doppelt und dreifach bezahlt machen" [34]. Gemäß dieser Vorgabe wird heute in der Praxis fallweise z.B. die Zugabe von Bauxit zum Möller als Al₂O₃-Träger angewendet [28], [29]. Dabei sind ca. 5 kg Bauxit nötig, um den Al₂O₃-Gehalt von 250 kg Hochofenschlacke, die je Tonne Roheisen entstehen, um 1 M.-% zu erhöhen. Auch andere Al₂O₃-Träger, wie z.B. Rotschlamm wurden bereits untersucht [33]. In [30] wird berichtet, dass nach der Optimierung des Al₂O₃-Gehalts bei der Hochofenschlackenzusammensetzung zusätzlich gezielt MgO durch CaO ausgetauscht wurde.

Im internationalen Vergleich existieren deutliche Unterschiede hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung und der technischen Eigenschaften der Hochofenschlacken bzw. Hüttensande. In Europa liegt die Spannweite der in der Zementnorm EN 197-1 genannten Basizität $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2$ zwischen 1,06 und 1,65, was einerseits ein Indiz für erhebliche Unterschiede der latent-hydraulischen Eigenschaften ist, was andererseits aber auch die grundsätzliche Eignung aller Hüttensande für die Zementherstellung belegt (Mindestanforderung der Zementnorm: > 1) Vor diesem Hintergrund ist eine Bewertung der Hüttensandeigenschaften im Hinblick auf ihre technische Leistungsfähigkeit von besonderer Bedeutung. Hierbei kommt den mittels Laborgranulation modifizierten Hüttensanden erhebliche Bedeutung zu.

1.4.2 Alkalische und sulfatische Anregung des Hüttensands in herkömmlichen Zementen

Im Gegensatz zu hydraulischen Bindemitteln wie Portlandzement benötigt der latent-hydraulische Hüttensand einen Anreger zur Bildung von festigkeitsbildenden Hydratationsprodukten. Bei Mischung mit Wasser allein bilden sich zwar Hydratphasen, aber eine technisch nutzbare Festigkeitsentwicklung tritt nicht ein [31]. Bereits 1861/62 wurden die latent-hydraulischen Eigenschaften des Hüttensands und damit seine Eignung für die Herstellung von Bindemitteln nachgewiesen [32] und man begann schon früh mit der Herstellung von Bindemitteln auf Hüttensandbasis. In [6, 33] wird eine Übersicht gegeben. Passow begann 1895 mit einer Vielzahl von Untersuchungen zur Verwendung von Hochofenschlacke, insbesondere von Hüttensand, als Bindemittel und beschrieb in der Folge zutreffend eine Vielzahl der wesentlichen Einflussparameter [34].

Aus Hüttensand und Kalkhydrat wurde zunächst der "Schlackenzement" oder "Puzzolan-Cement" entwickelt, eine Mischung aus 70 M.-% bis 85 M.-% gemahlenem Hüttensand und 30 M.-% bis 15 M.-% Kalkhydrat. Seine Produktion wurde Anfang der 1870er Jahre aufgenommen. In dieser Zeit wurden zwar bereits die wesentlichen Einflussgrößen des Hüttensands qualitativ erkannt, die sein latent-hydraulisches Verhalten bestimmen: Chemische Zusammensetzung, Art der Granulierung (schnelle Abkühlung), hohe Schlackentemperatur und geringe Viskosität sowie niedrige Wassertemperatur und feinere Mahlung [6]. Aber in der Praxis wurden diese Parameter häufig nur unzureichend berücksichtigt. Als nachteilig erwies sich außerdem die eingeschränkte Lagerungsfähigkeit und die relativ geringe Festigkeitsentwicklung im Vergleich zum Portlandzement [31].

Alternativ erkannte man, dass die Kombination mit Portlandzementklinker statt mit Kalkhydrat zu wesentlich besseren Eigenschaften führte, da einerseits eine alkalische Anregung des Hüttensands über das bei der Portlandzementklinkerhydratation freigesetzte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und andererseits ein eigener Festigkeitsbeitrag des Klinkers erfolgt. Seit 1879 wurden solche hüttensandhaltigen Zemente hergestellt. 1909 erschien die erste deutsche Norm (Eisenportlandzement), 1917 folgte die erste Hochofenzementnorm, 1932 schließlich wurden die 3 separat existierenden Zementnormen in den "*Deutschen Normen für Portlandzement, Eisenportlandzement und Hochofenzement*"

zusammengefaßt. Seit dieser Zeit wird der weitaus größte Teil der hüttensandhaltigen Zemente aus Kombinationen von Hüttensand, Portlandzementklinker und zur Erstarrungsregelung zugesetzten Sulfatträgern erzeugt.

Die Potentiale hüttensandhaltiger Zemente und die bisherigen zementtechnischen Möglichkeiten zu deren Nutzung werden z.B. in [6, 35, 36, 37] beschrieben. Die Hydratationsprodukte hüttensandhaltiger Zemente unterscheiden sich nicht grundsätzlich von den bei der Portlandzementhydratation entstehenden Phasen, die CSH-Phasen sind jedoch sehr feinteilig und calciumärmer, was sich positiv auf verschiedene technische Eigenschaften auswirkt. Auch der Gehalt an grobkristallinem $\text{Ca}(\text{OH})_2$, das auf Grund seiner Struktur und seiner Löslichkeit einen Schwachpunkt im Zementsteingefüge darstellt, ist vermindert [35]. Somit ist gegenüber Portlandzement insbesondere der Widerstand gegen chemischen Angriff deutlich erhöht [38]. Weiter optimiert werden kann dieser Widerstand durch die Verwendung von Hochleistungsbetonen, die mit hüttensandhaltigen Zementen bei niedrigen w/z-Werten hergestellt werden können (Bild 4). Dauerhaft "säurefeste" Betone können aber bisher nicht hergestellt werden [39].

Auf Basis der sulfatischen an Stelle der alkalischen Anregung des Hüttensands, einem Patent von Kühl (1908) und umfangreichen Versuchen Hummels [40] entstand eine weitere Zementart, der "Gipsschlackenzement", der aus mindestens 75 M.-% Al_2O_3 -reichem Hüttensand, einem vergleichsweise hohen Sulfatträgeranteil (≥ 5 M.-% SO_3 bzw. $\geq 8,5$ M.-% Anhydrit) und maximal 5 M.-% Portlandzement oder Kalkhydrat bestand [33, 40].

In Deutschland wurde er 1953 in DIN 4210 als "Sulfathüttenzement" genormt. Da im Laufe der Jahre die Al_2O_3 -Gehalte der deutschen Hüttensande unter 15 M.-% bis 20 M.-% abnahmen und damit die Basis der Sulfathüttenzementproduktion verschwand, wurde die Norm 1970 zurückgezogen. Heute befinden sich zwar wieder zwei modifizierte Sulfathüttenzemente (Slagstar[®], Cemrock[®]) auf dem europäischen Markt und es gibt eine europäische Norm EN 15743. Die Anwendung des Sulfathüttenzements ist aber aus verschiedenen Gründen nur auf sehr spezielle Anwendungen begrenzt und der Nachteil geringere Frühfestigkeit ist bei diesen Zementen besonders ausgeprägt.

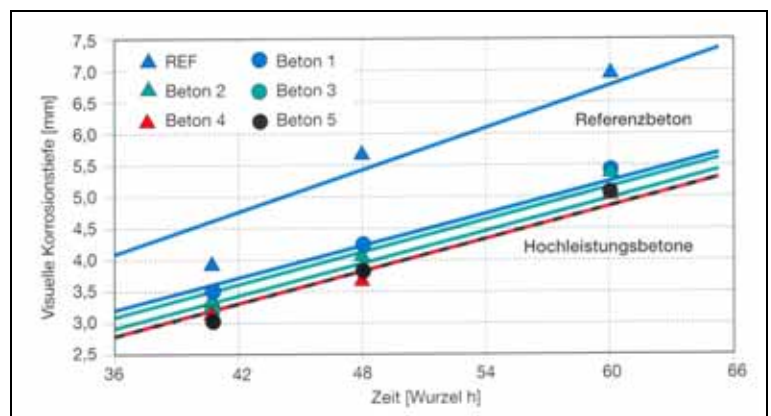


Bild 4: Positive Wirkung von Hochleistungsbeton mit hüttensandhaltigem Zement auf den Säurewiderstand [39]

1.4.3 Alkaliaktivierter Hüttensand

Neben den vorstehend genannten Normzementen gibt es auch Erfahrungen mit klinkerfreien Bindemitteln, die allein auf der Basis von Hüttensand und separat zugesetzten alkalischen Anregern erzeugt wurden. Da dieser Themenaspekt im Rahmen des Verbundprojektes insbesondere von der Universität Kassel verfolgt wurde, soll an dieser Stelle nur auf einige wesentliche Aspekte eingegangen werden.

Nach Passow *"bedarf es bei den Schlacken, um die Reaktion in die Wege zu leiten, eines Anstoßes. Dieser wird durch eine alkalische Lösung, gleichgültig wie dieselbe erzeugt wird, gegeben"* [41]. Und auch nach Kühl *"liegt die Annahme nahe, daß die Hydroxylionen als solche den Erhärtungsvorgang auslösen"* [42], *"während es belanglos ist, durch welchen alkalisch reagierenden Stoff dieselbe [die OH⁻-Konzentration] herbeigeführt wird"* [43]. Die erforderliche Konzentration hängt dabei von der Reaktivität des jeweiligen Hüttensands ab [41]. Da die Verwendung sowohl von hygroskopischem Ätznatron (NaOH) oder vergleichbaren Anregern als auch von Natronlauge direkt im Anmachwasser unpraktisch ist, weil z.B. die Lagerfähigkeit des Bindemittels stark begrenzt ist, wurde, ebenfalls von Kühl, bereits 1908 in den USA ein alternatives Verfahren patentiert [44], indem er vorschlug *"die Schlacke statt mit ätzenden Alkalien unter gleichzeitigem Zusatz von Kalkhydrat und Natriumcarbonat oder Natriumsulfat" zu vermahlen* [43]. Nach der Zugabe von Wasser erfolgt die Bildung von NaOH, dessen OH⁻-Gruppe die Anregung des Hüttensands übernimmt. Nach [45] spielt die Ladung des Kations keine signifikante Rolle, aber die Höhe des pH-Werts, denn höhere pH-Werte bewirken eine stärkere Auflösung der Hüttensandglasstruktur.

Die Bindemittelherstellung auf Basis alkaliaktivierten Hüttensands wurde in Deutschland nicht weiter verfolgt, zumal es bereits früh höchst widersprüchliche Publikationen zum Thema gab [46, 47]. In anderen Ländern hingegen wurden diese Bindemittel bzw. Variationen davon offenbar erfolgreich verwendet. So griff 1940 Purdon in Belgien die Ideen von Kühl wieder auf [48]. Gluchovskij untersuchte seit den 1950er Jahren in Kiew die Eigenschaften von verschiedenen Alkalien als Anreger für Hüttensande und deren Wirkung [49, 50, 52]. Gemäß seiner Definition sind *"Alkalischlackenbindemittel hydraulische, im Wasser und an der Luft und bei Warmfeuchtbehandlung unter Normal- und Überdruck erhärtende Bindemittel, die aus feingemahlener granulierter Hochofenschlacke unter Zusatz von alkalisch reagierenden wäßrigen Alkaliverbindungen gewonnen werden"* [49]. In der ehemaligen UdSSR wurden seit 1960 derartige Bindemittel in der Bau- praxis angewendet [85-52], in Polen seit 1974 [53], in Finnland seit etwa 1980 [54].

Durch die weltweit ansteigende Nachfrage nach Zement erhöht sich auf Grund großer technischer, ökonomischer und ökologischer Potentiale auch die Bedeutung alternativer Bindemittel. In den letzten Jahren wurden eine Reihe von weiteren Entwicklungsarbeiten publiziert, z.B. [45, 55, 56]. 1994 fand in Kiew die erste internationale Konferenz zum Thema *"Alkaline Cements and Concre-*

tes" statt [57]. Die zweite 1999 beschäftigte sich im Wesentlichen mit Dauerhaftigkeitsaspekten. In Prag 2007 [58] und auch auf dem letzten "International Congress on the Chemistry of Cement" 2010 in Madrid oder der 18. "ibaasil" 2012 in Weimar wurden verschiedene neuere Arbeiten zum Thema vorgestellt.

Auch wenn in den verschiedenen Publikationen unterschiedlichste Anwendungsgebiete beschrieben werden, ist davon auszugehen, dass sich alkaliaktivierte Bindemittel primär für spezielle Anwendungen eignen, bei denen es z.B. auf hohe Frühfestigkeiten und extrem guten chemischen Widerstand ankommt. Eine Übersicht bieten z.B. die Beiträge in [59-61]. Obwohl es mehr als 50 Jahre z.T. sehr intensive Forschung zum Thema alkaliaktivierter Hüttensand gibt [62] bleibt festzustellen, dass der oftmals prognostizierte kommerzielle Durchbruch dieser Bindemittel bisher ausgeblieben ist. Je nach Anregertyp können dafür neben den technischen Eigenschaften der Bindemittel die hygroskopischen Eigenschaften, die Kosten und auch Arbeitsschutzbelange ausschlaggebend sein.

1.4.4 Kombinationen von Hüttensand, Klinker und alkalischem Anreger

Es ist seit langem bekannt, dass Wasserglas die Erhärtung von Portlandzement beschleunigt [63]. Problematisch ist, dass Betone, die mit wasserglasaktivierten Zementen hergestellt wurden, z.T. verminderte Spätfestigkeiten und eine erhöhte Porosität aufweisen [64]. Dies kann sich negativ auf das Umweltverhalten (Auslaugbarkeit der Alkalien) auswirken. Auch die Gießereiindustrie machte sich die positive Wirkung von Wasserglas zunutze, in dem beim *Wasserglas-Dicalciumsilikat-Verfahren*, bei dem eine Kombination aus 6 M.-% Wasserglas und 3-8 M.-% C_2S -Pulver (sandbezogen) als Bindemittel verwendet wird, die Bildung von festigkeitserzeugenden CSH-Phasen für die Formenherstellung genutzt wird.

Die Wirkung von alkalischen Anregern auf Zemente wurde hauptsächlich im Zusammenhang mit der Erstarrungsbeschleunigung und insbesondere für Portlandzement untersucht, so z.B. bei der Anwendung von Spritzbeton. Beschleuniger wie $CaCl_2$, Oxalsäure, Triethanolamin oder Calciumformiat greifen primär in die Reaktion des C_3S und C_3A des Portlandzementklinkers ein [65]. So wird entweder die Fällung des $Ca(OH)_2$ beschleunigt oder, bei alkalifreien Beschleunigern auf der Basis von Aluminiumsulfat, die verstärkte Ettringitbildung. Von 1988 bis 1996 vertrieb Lone Star Industries in den USA mit *Pyrament*[®] ein Bindemittel auf Basis von 80 M.-% Portlandzement und 20 M.-% eines Geopolymers sowie wasserreduzierenden Zusatzmitteln, das primär für schnellste Ausbesserungsarbeiten entwickelt worden war [66].

Die letztgenannten Fragestellungen unterscheiden sich jedoch deutlich von der des Teilprojekts, bei der es auf eine optimierte Festigkeitsentwicklung bei gleichzeitig ausreichend langer Verarbeitungszeit unter gleichzeitiger Kombination von Hüttensand, Klinker und alkalischem Anreger ankommt. Hierzu gibt es weit weniger wissenschaftliche Untersuchungen. Ursache könnte sein,

dass sich derartige Bindemittel, wie auch die im Abschnitt 1.4.3 diskutierten völlig klinkerfreien Bindemittel, außerhalb der normativen Regelungen bewegen und sich daher zunächst nur schwierig in einem weitgehend normativ geregelten Markt etablieren können.

Grundsätzlich überlagern sich in den Kombinationen aus Hüttensand, Klinker und Anreger die Aktivierung des Hüttensands über das $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und über die gelösten Alkalien. Da bereits die Optimierung alkaliaktivierter Hüttensande ein sehr komplexes Thema darstellt, ist die Optimierung der um Klinker erweiterten Systeme sehr anspruchsvoll. Einige Ergebnisse sind in [67] diskutiert. So erhöhte die Zugabe von z.B. NaOH zu Zementen mit 50 M.-% Hüttensand die Viskosität des Bindemittelleims und verkürzte die Erstarrungszeiten deutlich. Hinsichtlich der Festigkeitsentwicklung zeigte sich sowohl der Einfluss des Anregers als auch des Hüttensands. Dabei waren verschiedene Anreger auch bei unterschiedlichen Hüttensanden in gleicher Weise wirksam, das Festigkeitsniveau unterschied sich jedoch in Abhängigkeit vom verwendeten Hüttensand. Wasserglas wurde auch in diesem Fall als der effektivste Anreger bezeichnet. Über einen Zeitraum von 1000 Tagen wurde für einen Zement mit 60 M.-% Hüttensand eine Festigkeitsentwicklung beobachtet, die der eines Portlandzements entsprach. In [68] wird die positive Wirkung von Wasserglas auf die Frühfestigkeit insbesondere bei hüttensandreichen Zementen (70-90 M.-% Hüttensand) beschrieben. Die Wirkung wird auf eine vermehrte Bildung von Hydratationsprodukten (Anstieg des Gehalts an chemisch gebundenem Wasser) zurückgeführt. In [69] wird die Wirkung von verschiedenen Anregern auf die Eigenschaften hüttensandhaltiger Zemente insbesondere bezüglich der Hydratationsprodukte beschrieben. Als vorteilhaft wird die Kombination von verschiedenen Anregern beschrieben. Vorteilhaft kann sich die Kombination mit Klinker auch auf die Schwindrissneigung alkaliaktivierter Hüttensande auswirken [52]. Aktuelle Ergebnisse sind in [70] beschrieben, allerdings auf Basis von Hüttensanden, die eine in Europa völlig unübliche Zusammensetzung aufweisen.

Zwar wurde schon früh gelegentlich auch über die Kombination von hüttensandhaltigem Zement und Wasserglas berichtet [71]. Die detailliertesten verfügbaren Informationen gibt es aber erst über den in Finnland entwickelten *F-Zement*, der neben Hüttensand und Anregern einen nicht unerheblichen Anteil an Portlandzementklinker enthalten konnte [54, 72, 73]. Eine typische Zusammensetzung zeigt Tabelle 1.

Hüttensandmehl	≥ 50 M.-%
Portlandzement	< 50 M.-%
NaOH	0,5 - 3,0 M.-%
Na_2CO_3	0,5 - 3,0 M.-%
Ligninsulfonat	0,1 - 5,0 M.-%
Spezif. Oberfläche	3.500-7.500 cm^2/g

Tabelle 1: *F-Zement* [73]

F-Zement wurde in den 1980er Jahren z.B. für den Betonstrassen-, Hallenboden- und Fertigteilbau verwendet (Bild 5). Als technisch vorteilhaft wurde eine gute Verarbeitbarkeit auch bei sehr niedrigen Wasser/Bindemittel-Werten, eine gute Wärmebehandlungswirkung, die Verwendbarkeit

ansonsten nur begrenzt verwendbarer feiner Gesteinskörnungen und eine hohe Dauerhaftigkeit der Betone genannt. Als ökonomische Vorteile galten geringere Investitionskosten, der geringere Energiebedarf bei der Bindemittelherstellung und das Erreichen hoher Frühfestigkeiten.

Allerdings konnte sich auch dieses Produkt, wie die Bindemittel auf der alleinigen Basis alkaliaktivierter Hüttensand, nicht dauerhaft im Markt etablieren. Ob dies technisch, ökonomisch oder baurechtlich begründet ist, ist nicht dokumentiert. Es ist jedoch z.B. bekannt, dass die Erhärtung des *F-Zements* ohne Wärmebehandlung langsamer verlief als die von Portlandzement und das unter bestimmten Umständen Schwindrisse im Gefüge auftraten. Diese beiden Eigenschaften sind von unmittelbarer Bedeutung für die Gebrauchseigenschaften.



Bild 5: Anwendung von *F-Zement* in Finnland [54]

1.5 Verwendete Fachliteratur

Die Zusammenstellung findet sich am Ende des Berichts.

1.6 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Projektpartner bildeten die gesamte Wertschöpfungskette der zu entwickelnden kalt härtenden Keramik von den Herstellern der einzelnen Rohstoffe, über die Formulierer und Hersteller von Bauprodukten bis hin zu den Anwendern durch die beteiligten Industriepartner ab. Beteiligt waren hierbei die BASF (Koordinator), die Universität Kassel, der Verein Deutscher Zementwerke (VDZ), das Fraunhofer-Institut für Silicatforschung (ISC) sowie die Unternehmen Betonwerk Neu-Ulm, Chemiewerke Bad Köstritz (CWK), Remmers und Woellner.

Das FEhS-Institut kooperierte eng mit den verschiedenen Partnern des Verbundprojekts. Einerseits stellte es ihnen verschiedene im Labor modifizierte Hüttensande für deren Optimierungsuntersuchungen bereit. Andererseits bezog es von ihnen Komponenten für das eigene Teilprojekt (Feinst-Hüttensand, Wasserglas, Kieselsole). Im Hinblick auf die Umweltverträglichkeits- und Dauerhaftigkeitsuntersuchungen an Betonen mit Bindemitteln auf Basis alkaliaktivierter Hütten-

sande erfolgte insbesondere eine enge Kooperation mit den Partnern Universität Kassel als dem Entwickler von Rohrbetonen und dem Betonwerk Neu-Ulm als dem Hersteller von Betonrohrdemonstratoren. Aufgabe des FEhS-Instituts war es hierbei, während der Betriebsversuche Laborprüfkörper herzustellen und anschließend gemäß der Ergebnisse anerkannter Prüfverfahren zu bewerten. Mit zweien der 3 Projektpartner führte das FEhS-Institut systematische Vergleichsuntersuchungen zur Bestimmung der Korngrößenverteilung mittels Lasergranulometrie durch.

Der Informationsaustausch mit den Partnern erfolgte je nach Fragestellung bilateral oder bei den verschiedenen Projekttreffen auch übergreifend. Zum Teil wurden die Zwischenberichte und die während der Projekttreffen gezeigten Präsentationen auf der eigens eingerichteten Projektwebsite zugänglich gemacht. Dies gilt insbesondere für die beteiligten Forschungsinstitute.

2 Darstellung des Projektverlaufs

2.1 Erzielte Ergebnisse

2.1.1 Charakterisierung der Ausgangsstoffe

2.1.1.1 Hüttensande

2.1.1.1.1 Chemische Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften

Auf Basis der Hüttensanddatei des FEhS-Instituts und nach Diskussion mit den Projektpartnern wurden 5 statt ursprünglich nur 3 vorgesehene Hüttensande ausgewählt und aus dem Kreise der Mitgliedswerke des FEhS-Instituts in ausreichender Menge bereitgestellt.

Die Charakterisierung erfolgte zunächst bzgl. der chemischen Haupt- und Nebenbestandteile (RFA, ICP, naßchemisch), des Glasgehalts (mikroskopisch) und der physikalischen Eigenschaften (Sieblinie, Schütt-, Roh-, Reindichte, Porosität). In Tabelle 2 sind die chemischen und physikalischen Eigenschaften der industriell hergestellten Hüttensande im Vergleich zu den mittleren Werten der Hüttensanddatei des FEhS-Instituts zusammengestellt; Besonderheiten sind gekennzeichnet.

Bild 6 zeigt die Kornmorphologie der 5 Hüttensande. Der hohe Glasgehalt der Hüttensande, der durch Einzelbeurteilung von jeweils 1000 Einzelkörnern der Fraktion 40 - 63 µm der gemörserten Durchschnittsprobe durchlichtmikroskopisch ermittelt wird, ist für HS 4 im rechten Teilbild erkennbar. Die auffällig dunkelbraune Färbung des Hüttensands 16 ergibt sich aus dem überdurchschnittlichen MnO-Gehalt.

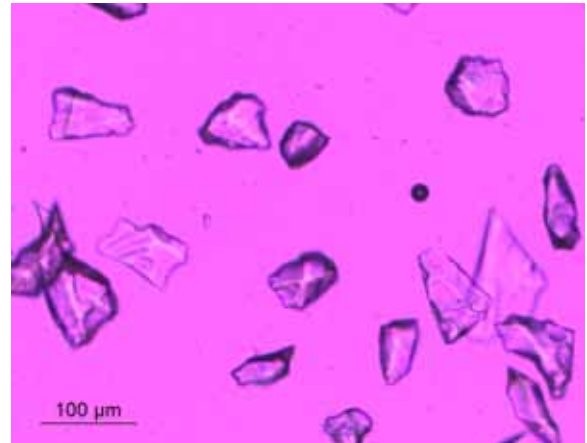
	HS 4	HS 6	HS 11	HS 16	HS 18	Ø HSD	
U.R.	0,12	0,06	0,23	0,22	0,06	0,51	M.-%
SiO ₂	37,4	34,3	36,0	39,1	32,5	36,3	M.-%
Al ₂ O ₃	9,97	11,2	12,6	11,8	14,0	11,7	M.-%
FeO	0,25	0,28	0,32	0,52	0,66	0,66	M.-%
TiO ₂	0,80	1,88	0,47	0,47	0,81	0,80	M.-%
MnO	0,23	0,18	0,42	1,80	0,32	0,52	M.-%
CaO	38,7	43,5	43,5	35,8	39,8	39,5	M.-%
MgO	10,3	6,54	6,93	9,03	9,93	8,34	M.-%
Na ₂ O	0,27	0,24	0,24	0,36	0,50	0,44	M.-%
K ₂ O	0,62	0,34	0,35	1,11	0,57	0,59	M.-%
Na ₂ O-Äquivalent *	0,67	0,46	0,47	1,08	0,87	0,83	M.-%
S _{ges.}	1,16	1,65	0,88	0,67	1,16	1,10	M.-%
SO ₃	0,06	0,07	0,08	0,08	0,06	0,15	M.-%
S ²⁻	1,14	1,63	0,95	0,64	1,14	1,08	M.-%
CO ₂	0,22	< 0,20	0,08	< 0,20	0,32	0,34	M.-%
H ₂ O	0,10	< 0,20	0,46	< 0,20	0,86	0,42	M.-%
CaO+MgO+SiO ₂	86,4	84,3	86,4	83,9	82,2	84,1	M.-%
CaO/SiO ₂	1,03	1,27	1,21	0,92	1,22	1,09	-
(CaO+MgO)/SiO ₂	1,31	1,46	1,40	1,15	1,53	1,32	-
F-Wert (Keil) **	1,45	1,70	1,65	1,28	1,81	1,53	-
Glasgehalt	99,9	99,8	99,9	98,6	99,9	94,9	Vol.-%
Schüttdichte	1,187	0,939	1,204	1,321	1,134	1,162	g/cm ³
Rohdichte	2,68	2,45	2,73	2,84	2,74	2,62	g/cm ³
Reindichte	2,928	2,930	2,927	2,923	2,917	2,907	g/cm ³
Gesamtporosität	8,5	16,4	6,7	2,8	6,1	10,6	Vol.-%
Anteil < 3,15 mm	99,3	98,5	99,9	84,7	99,7	97,6	M.-%
Anteil < 1,0 mm	50,3	63,0	84,2	34,5	81,6	63,0	M.-%
Anteil < 0,5 mm	17,4	24,2	38,0	9,7	37,8	24,2	M.-%
Anteil < 0,2 mm	3,9	4,3	6,2	1,3	6,4	5,2	M.-%
Anteil < 0,09 mm	1,5	1,3	1,5	0,2	1,5	1,8	M.-%
Anteil < 0,063 mm	0,8	0,7	0,8	0,1	0,7	1,1	M.-%
Restfeuchte	6,5	18,2	5,3	2,3	8,2	9,4	M.-%

* Na₂O + 0,658 x K₂O ** (CaO+0,5·S²⁻+0,5·MgO+Al₂O₃) / (SiO₂+MnO)

Tabelle 2: Eigenschaften der industriell hergestellten Hüttensande



HS 4 (Auflicht)



HS 4 (Durchlicht)



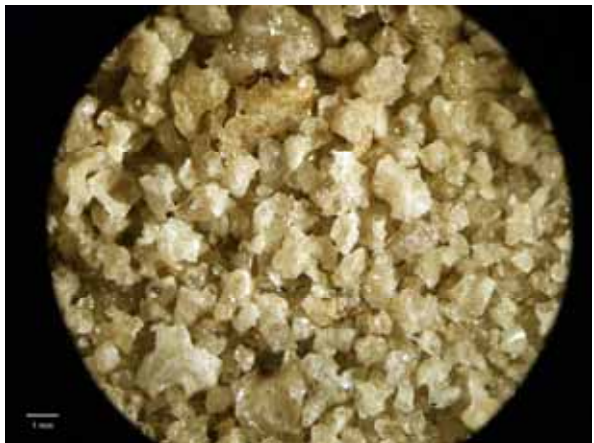
HS 6



HS 11



HS 16



HS 18

Bild 6: Kornmorphologie der Hüttensande

2.1.1.1.2 Korngrößenverteilungen der gemahlene Industriehüttensande

Die ausgewählten Hüttensande wurden chargenweise in einer 10 kg-Kugelmühle (Bild 7) aufbereitet. Die einzelnen Chargen wurden jeweils auf ihre Korngrößenverteilung (Lasergranulometer) und ihre spezifische Oberfläche (Blaine) hin überprüft und anschließend homogenisiert. Aus der homogenisierten Gesamtprobe erhielten die interessierten Projektpartner den von ihnen dem FEhS-Institut gemeldeten Bedarf für ihre eigenen (Vor-)Untersuchungen. Die Aufbereitung der 5 Hüttensande in der Kugelmühle erfolgte nicht in Bezug auf eine konstante spezifische Oberfläche nach Blaine (DIN EN 196-6), sondern in Bezug auf eine nahezu konstante Korngrößenverteilung (Bild 8 - Bild 10). Dies ist sowohl im Hinblick auf die granulometrische Optimierung der Bindemittelsysteme als auch im Hinblick auf die Verarbeitungseigenschaften der Mörtel und Betone von Bedeutung. Es gewährleistet unter anderem, dass die Untersuchungen der Projektpartner, z.B. hinsichtlich der Wirkung von Betonzusatzmitteln, nicht durch unterschiedliche granulometrische Effekte beeinflusst werden. In Tabelle 3 sind die Feinheitsparameter der Hüttensandmehle zusammengestellt.



Bild 7: 10 kg-Kugelmühle des FEhS-Instituts

Hüttensand	Dichte	Blaine	d'	d _{50%}	n
	g/cm ³	cm ² /g	µm	µm	-
4	2,928	4150	17,2	11,6	0,922
6	2,930	4190	15,2	10,2	0,916
11	2,927	4130	15,1	10,2	0,942
16	2,923	4130	16,5	10,8	0,862
18	2,917	4100	15,7	10,9	0,989

KGV-Parameter berechnet gemäß gewichteter linearer RRSB-Regression

Tabelle 3: Feinheitsparameter der Hüttensandmehle

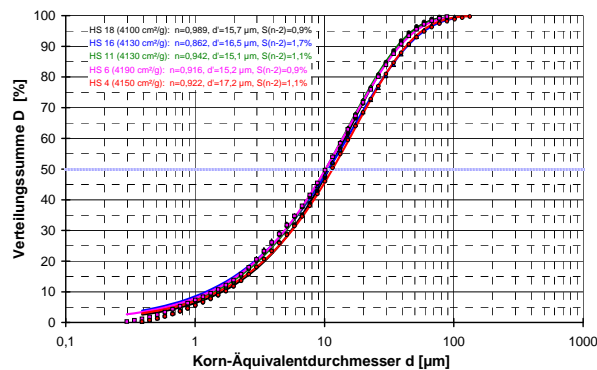


Bild 8: Korngrößenverteilungen der Hüttensandmehle

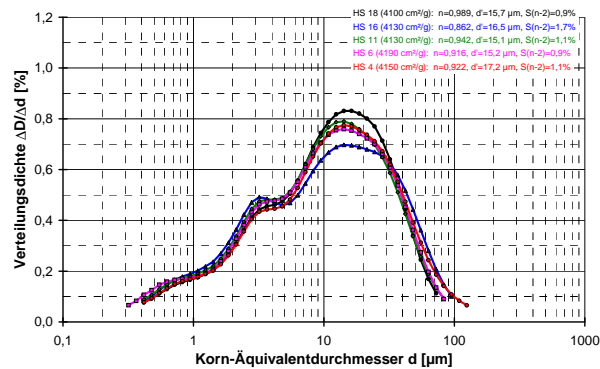


Bild 9: Verteilungsdichten der Hüttensandmehle

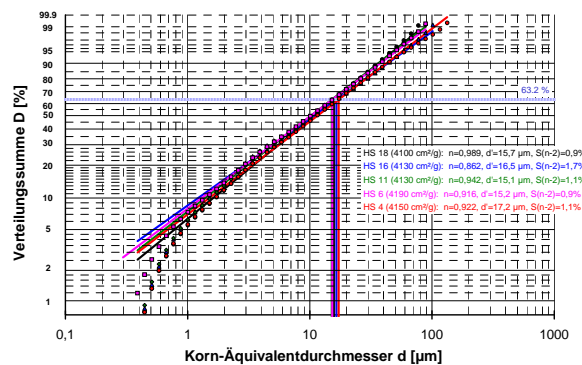


Bild 10: Korngrößenverteilungen der Hüttensandmehle (RRSB-Netz)

2.1.1.1.3 Zementtechnische Eigenschaften der industriell hergestellten Hüttensande

Um eine Anbindung an die Erfahrungen der Hüttensanddatei zu gewährleisten, wurden die 5 gemahlene Hüttensande gemäß der Vorgaben der FEhS-Hüttensanddatei zementtechnisch untersucht. Hierzu werden die Hüttensande in der Laborkugelmühle auf rd. 4200 cm/g ($d' \approx 16\text{--}17\ \mu\text{m}$, $n \approx 0,9\text{--}1,0$) gemahlen und anschließend mit Portlandzementklinker L (4200 cm²/g) und 2 Sulfatträgern (4,5 M.-% SO₃) im Verhältnis Hüttensand/Klinker = 75/25 gemischt. Mörtel- und Zementleimuntersuchungen erfolgen gemäß DIN EN 196. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die unterschiedliche Festigkeitsentwicklung zeigt auch Bild 11.

	HS 4	HS 6	HS 11	HS 16	HS 18	
Wasseranspruch	26,0	26,0	25,5	25,0	25,5	M.-%
Erstarrungszeiten	5:00-6:10	4:55-5:45	4:50-6:05	4:35-5:15	4:15-5:10	h:min
Ausbreitmaß	214	222	216	218	223	mm
Le Chatelier	0,5	1,0	1,0	0,3	3,8	mm
R_{c, 2d}	5,0	5,9	13,7	4,4	16,7	MPa
R_{c, 7d}	19,3	23,6	35,8	21,8	35,1	MPa
R_{c, 28d}	34,5	39,1	49,0	37,3	49,2	MPa
R_{c, 91d}	41,9	48,3	56,9	44,4	57,6	MPa
R_{f, 2d}	1,3	1,5	3,3	1,2	3,8	MPa
R_{f, 7d}	4,5	6,3	7,4	5,8	7,8	MPa
R_{f, 28d}	7,8	9,3	8,2	8,6	9,5	MPa
R_{f, 91d}	8,7	9,2	9,2	8,4	9,6	MPa
E_{dyn, 2d}	14380	23774	26281	12525	27643	MPa
E_{dyn, 7d}	30364	31418	34881	32299	34365	MPa
E_{dyn, 28d}	37640	36782	38334	37117	38963	MPa
E_{dyn, 91d}	38384	39733	39323	38154	41360	MPa

Tabelle 4: Zementtechnische Eigenschaften der Hochofenzemente (HS/KL = 75/25) mit industriell hergestellten Hüttensanden

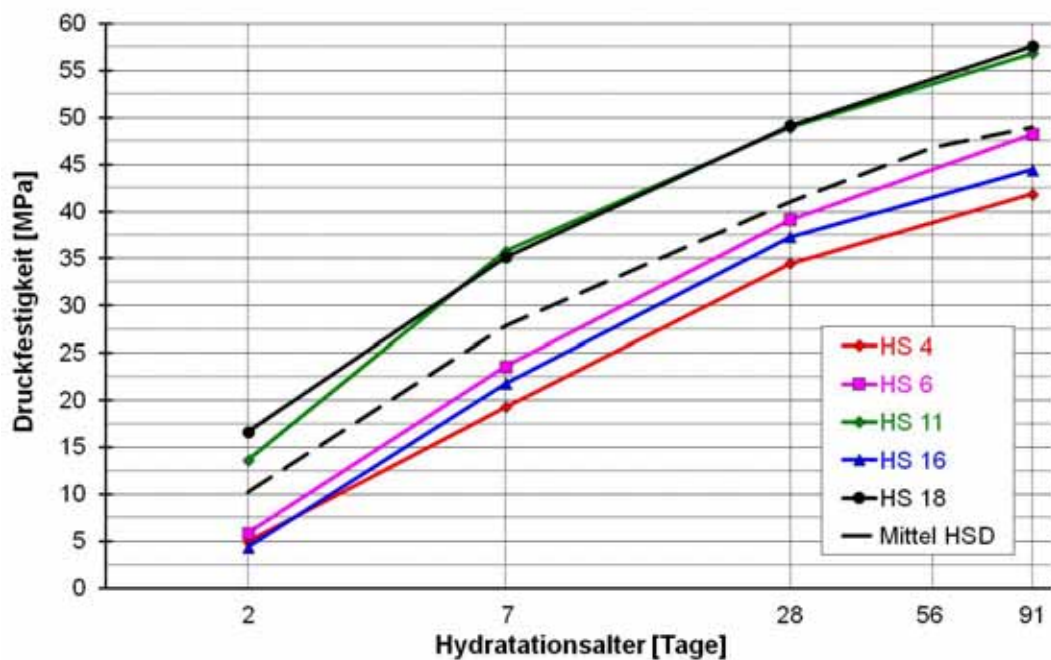


Bild 11: Festigkeitsentwicklung der der Hochofenzemente (HS/KL = 75/25) mit industriell hergestellten Hüttensanden

Die zementtechnischen Untersuchungen an den hüttensandreichen Hochofenzementen ergaben hinsichtlich der Verarbeitungseigenschaften (Wasseranspruch, Ausbreitmaß) keine signifikanten Unterschiede, was auf Grund der sehr ähnlichen Korngrößenverteilung der Hüttensandmehle auch nicht zu erwarten war. Bzgl. der Druckfestigkeitsentwicklung ergaben sich die erwarteten Unterschiede, die auf Grund der vergleichbar hohen Glasgehalte primär auf die unterschiedliche chemische Zusammensetzung der Hüttensande zurückgeführt werden können. So zeigte z.B. Hüttensand 6 wegen seines unerwartet hohen TiO_2 -Gehalts eine unterdurchschnittliche Frühfestigkeit nach 2 und 7 Tagen, wohingegen Hüttensand 18 wegen seines überdurchschnittlichen Al_2O_3 -Gehalts hohe Frühfestigkeiten aufwies. Der Hüttensand 16 wies auf Grund seiner sehr niedrigen Basizität eine insgesamt langsame Festigkeitsentwicklung auf. Dies gilt auch für Hüttensand 4, bei dem die Ursache hierfür im niedrigen Al_2O_3 - und hohen MgO -Gehalt liegt. Die z.T. sehr niedrigen Frühfestigkeiten der hüttensandreichen Zemente waren der Ausgangspunkt des Teilprojektes des FEhS-Instituts und werden durch die aktuellen Versuchsergebnisse bestätigt. Sie zeigen aber auch den Optimierungsbedarf für das Gesamtprojekt auf, bei dem es wegen des angestrebten chemischen Widerstands auf einen maximalen Hüttensandgehalt der Zemente ankommt.

Zusammenfassung und Wertung der Ergebnisse

Die 5 industriell hergestellten Hüttensande wiesen insgesamt die auf Grund der Erfahrungen des FEhS-Instituts zu erwartenden chemischen, physikalischen und zementtechnischen Eigenschaften auf. Beim Hüttensand 6 ist jedoch festzustellen, dass sich auf Grund veränderter Hochofenprozessbedingungen im Vergleich zu früheren Jahren ein deutlich überdurchschnittlicher Sulfid- und TiO_2 -Gehalt eingestellt hatte. Die Hüttensande decken die Spannweite der in Mitteleuropa verfügbaren Hüttensande ab. Dies war von großer Relevanz für das Gesamtprojekt, da Produktlösungen erarbeitet werden sollten, die robust und in Kombination mit verschiedenen Hüttensanden realisierbar sind.

2.1.1.2 Viskositätsberechnungen

Die dynamische Viskosität der Hochofenschlacke wird außer von der Temperatur maßgeblich von der chemischen Zusammensetzung bestimmt und nimmt signifikanten Einfluss auf das Granulationsverhalten. Ihre Messung ist aufwendig, daher kommt der Berechnung große Bedeutung zu. Sie beruht auf einem im FEhS-Institut weiterentwickelten Modell. Veränderungen um $0,01 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ wirken sich bereits signifikant auf das Verhalten der flüssigen Hochofenschlacke aus, die beim Abstich ($1400\text{-}1550 \text{ }^\circ\text{C}$) eine Viskosität von $0,1\text{-}0,8 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ aufweist (Zum Vergleich: Kalk-Natron-Glasschmelzen bei $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ oder flüssiger Honig bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ je $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, Wasser bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ $0,001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$). Nachfolgend werden einige Ergebnisse für den Hüttensand 11 diskutiert. Die Berechnungen für die Hüttensande 4 und 16 bestätigen die Aussagen.

Bild 12 zeigt für Hüttensand 11 den Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Hochofenschlacke in Form veränderter TiO_2 - und Al_2O_3 -Gehalte auf deren berechnete Viskosität bei $1500\text{ }^\circ\text{C}$. In das Diagramm sind zwei Betriebspunkte eingetragen, die zwei unterschiedlichen TiO_2 -Gehalten entsprechen. Ein Gehalt von 0,50 M.-% resultiert aus der normalen Möllerzusammensetzung, ein Gehalt von 1,92 M.-% aus der Zugabe von Ilmenit zum Möller zwecks Schutzes des Feuerfestmaterials des Hochofens.

Man erkennt, dass ein steigender TiO_2 -Gehalt in weiten Bereichen üblicher Al_2O_3 -Gehalte bis etwa 17 M.-% viskositätssteigernd wirkt. Erst darüber hinaus nimmt die Viskosität zunächst noch mit steigendem TiO_2 -Gehalt ab.

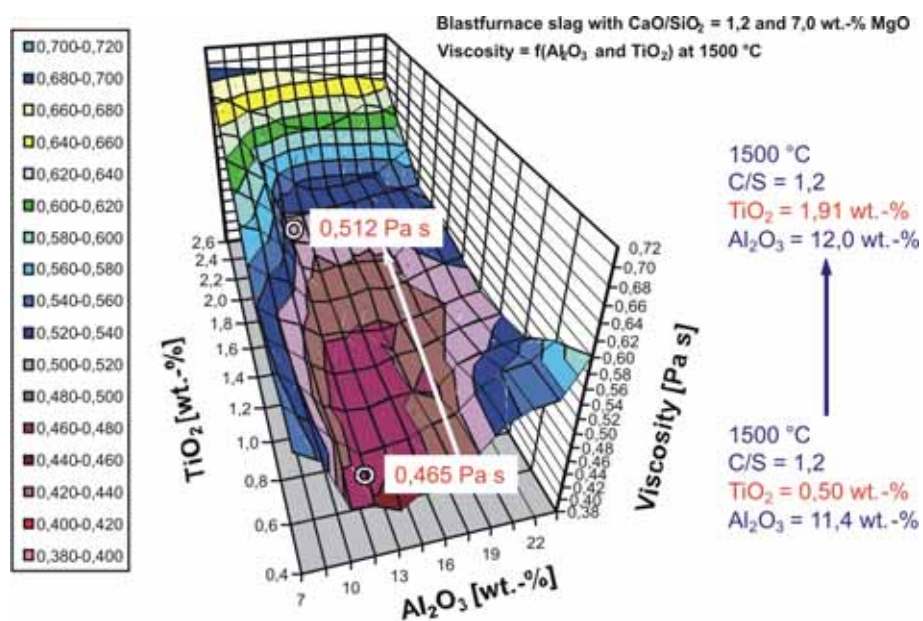


Bild 12: Dynamische Viskosität von Hochofenschlacke 11 in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung

Zusammenfassung und Wertung der Ergebnisse

Die Ergebnisse korrelieren sowohl mit der praktischen Erfahrung wie mit den Beobachtungen während der Laborgranulationen (vgl. Abschnitt 0).

Die systematische Auswertung der Viskositätsberechnungen ergab, in Verbindung mit den Beobachtungen bei den Versuchsgranulationen, folgende Reihung hinsichtlich der maßgeblichen Einflussgrößen auf die dynamische Viskosität η der flüssigen Hochofenschlacke:

Temperatur >> TiO_2 -Gehalt >> CaO/SiO_2 -Basizität >> MgO -Gehalt >> Al_2O_3 -Gehalt

Demnach ist die Temperatur erwartungsgemäß die dominante Einflussgröße. Bei konstanter Temperatur hingegen hat bereits der relativ geringe Gehalt an TiO_2 (in der Praxis maximal 3 M.-%, ohne Zugabe von TiO_2 -Trägern unter 0,8 M.-%) einen signifikanten Einfluss auf die Höhe der Vis-

kosität und damit das Fließ- und Granulationsverhalten der flüssigen Hochofenschlacke. Diesem Aspekt sollte im Rahmen eines separaten Forschungsprojektes weiter nachgegangen werden.

2.1.1.3 Charakterisierung weiterer Bindemittelbestandteile

Von den Projektpartnern BASF und VDZ wurden 2 hochfeine Silikastaube "Elkem Microsilica 920 D" und "Elkem Microsilica 971-U" bzw. 2 Steinkohlenflugaschen, vom projekteingebundenen Dyckerhoff-Institut 1 Feinsthüttensand "Mikrodur Typ U" und von der Holcim (Deutschland) AG in Lägerdorf 1 Portlandzement CEM I 52,5 R-HS/NA "Sulfo 5" bezogen. Die von den Projektpartnern zur Verfügung gestellten Bindemittelbestandteile wurden wie die Hüttensande chemisch, physikalisch und granulometrisch untersucht. Die chemischen Analysen der Steinkohlenflugaschen richteten sich nach den Anforderungen der Betonzusatzstoffnorm DIN EN 450-1. Die Ergebnisse sind in [Tabelle 5](#) und [Bild 13](#) zusammengestellt. Die Bestimmung der Korngrößenverteilung der beiden hochfeinen Silikastaube war mit den üblichen Mitteln (Dispergierung in Ethanol, Ultraschallbad) im FEhS-Institut nicht möglich (Sekundäragglomerate). Daher wurde auf eine Referenz-Korngrößenverteilung des Herstellers BASF zurückgegriffen.

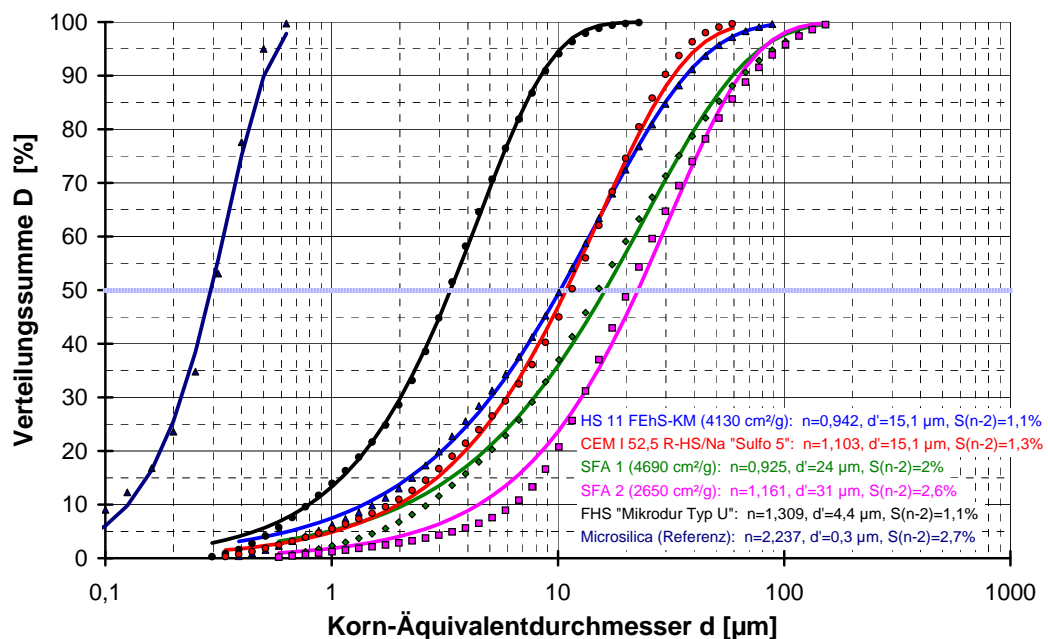


Bild 13: Korngrößenverteilungen weiterer Bindemittelbestandteile

Bereits bei der Ermittlung der Korngrößenverteilung der beiden Silikastaubvarianten war aufgefallen, dass die ermittelten Verteilungen im Vergleich zu den Herstellerangaben signifikant zu grob ausfielen (daher in Bild 13 nicht dargestellt). In Diskussionen mit dem Hersteller und mit dem Projektpartner Uni Kassel konnte die Ursache dafür in einer unzureichenden Ultraschalldispergierung im Lasergranulometer identifiziert werden. Für eine effektivere Dispergierung erscheint die Anschaffung einer externen Ultraschallquelle notwendig zu sein.

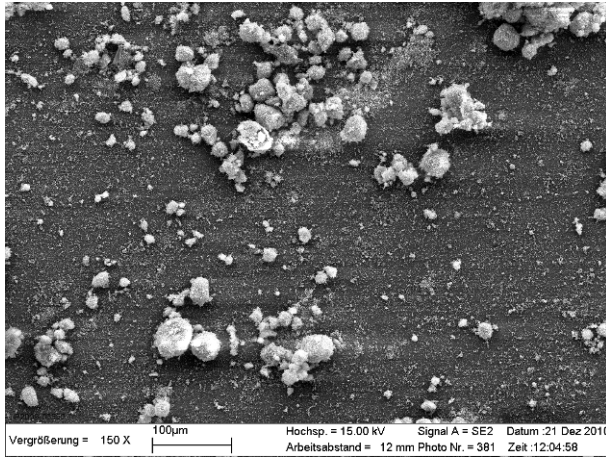
	FHS Typ U	SFA 1	SFA 2	Microsit M10	MS 1 971-U	MS 2 920-D	CEM I 52,5 R HS/NA	
U.R.	0,21	-	-	-	-	-	0,30	M.-%
SiO ₂	34,2	51,5	51,0	49,9	98,0	95,1	22,0	M.-%
SiO ₂ (reaktiv)	-	15,4	46,0	45,4	-	-	-	M.-%
Al ₂ O ₃	11,6	10,1	25,1	28,2	-	-	3,59	M.-%
FeO	0,43	-	-	-	-	-	-	M.-%
Fe ₂ O ₃	-	8,11	12,2	7,94	-	-	5,28	M.-%
TiO ₂	1,17	-	-	-	-	-	0,19	M.-%
MnO	0,34	-	-	-	-	-	-	M.-%
Mn ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	< 0,10	M.-%
CaO	42,2	2,25	6,76	3,93	-	-	63,3	M.-%
CaO (reaktiv)	-	-	5,41	2,00	-	-	-	M.-%
CaO _{frei}	-	0,17	0,70	-	-	-	1,18	M.-%
MgO	5,42	0,72	2,12	2,00	-	-	0,83	M.-%
Na ₂ O	0,28	0,71	1,13	1,56	-	-	0,15	M.-%
K ₂ O	0,54	2,40	2,50	3,88	-	-	0,30	M.-%
Na ₂ O-Äquiv. *	0,64	2,29	2,78	4,11	-	-	0,35	M.-%
S _{ges.}	1,25	-	-	-	-	-	0,79	M.-%
SO ₃	0,19	1,25	1,71	1,62	-	-	2,30	M.-%
S ²⁻	1,24	-	-	-	-	-	-	M.-%
CO ₂	0,80	0,80	1,06	1,51	0,22	0,31	0,75	M.-%
H ₂ O	0,52	0,31	0,49	0,37	0,34	0,57	< 0,02	M.-%
CaO+MgO+SiO ₂	81,8	-	-	-	-	-	-	M.-%
CaO/SiO ₂	1,23	-	-	-	-	-	-	-
(CaO+MgO)/SiO ₂	1,39	-	-	-	-	-	-	-
F-Wert (Keil) **	1,65	-	-	-	-	-	-	-
C ₃ S _{Bogue}	-	-	-	-	-	-	48,3	M.-%
C ₂ S _{Bogue}	-	-	-	-	-	-	27,9	M.-%
C ₃ A _{Bogue}	-	-	-	-	-	-	0,4	M.-%
C ₄ AF _{Bogue}	-	-	-	-	-	-	16,7	M.-%
Reindichte	2,918	2,307	2,576	2,580	2,310	2,285	3,183	g/cm ³
S _m (Blaine)	9520	3160	2650	7010	25700	3480	4430	cm ² /g
S _m (BET)	2,97	1,20	0,86	2,40	23,1	17,9	-	m ² /g
Aktivitätsindex:								
2d	-	72	67	80	-	-	-	%
7d		68	66	81				%
28d		74	71	96				%
91d		88	83	107				%

* Na₂O + 0,658 x K₂O** (CaO+0,5·S²⁻+0,5·MgO+Al₂O₃) / (SiO₂+MnO)

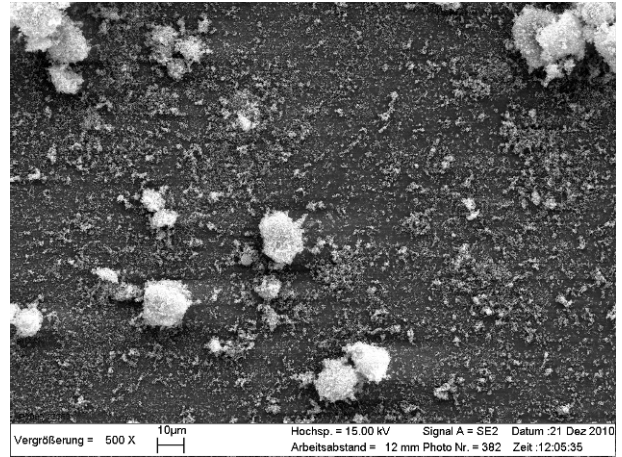
Tabelle 5: Eigenschaften weiterer Bindemittelbestandteile

Erste mörteltechnische Ergebnisse mit der Verwendung von Silikastaub hatten es notwendig gemacht, dessen Charakterisierung mittels REM-Analytik zu ergänzen. Die Aufnahmen ([Bild 14](#), [Bild 15](#)) zeigen, dass auch der nicht kompaktierte Silikastaub (Elkem Microsilica Grade 971-U,

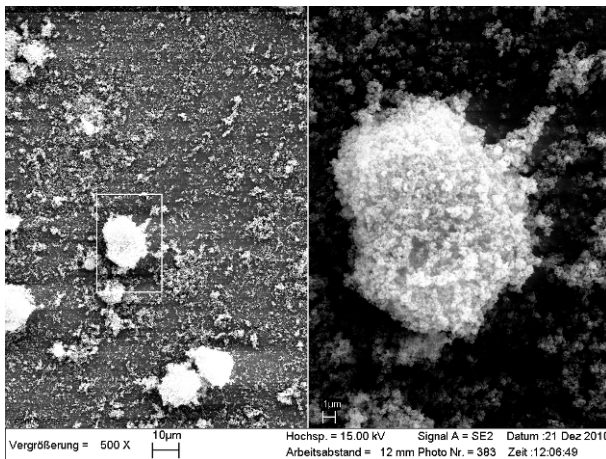
P2009-03552, BET-Oberfläche 23,1 m²/g) überwiegend in Agglomeraten unterschiedlicher Größe vorliegt. Beim gezielt kompaktierten Silikastaub (Elkem Microsilica 920 D, P2009-03553, BET-Oberfläche 17,9 m²/g) sind Agglomerate in einem engeren Kornband erkennbar.



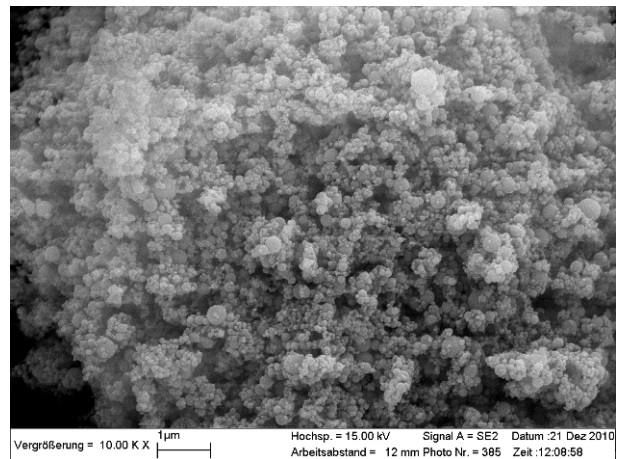
Übersicht: Agglomerate deutlich erkennbar



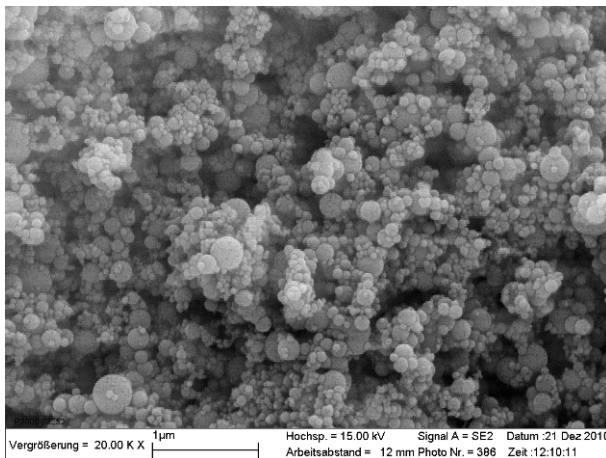
Übersicht: Agglomerate deutlich erkennbar



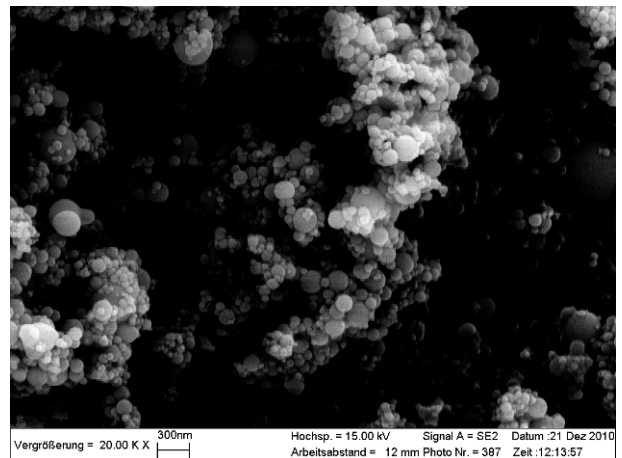
Detail eines Agglomerats aus Bild 382



Detail des Agglomerats aus Bild 383

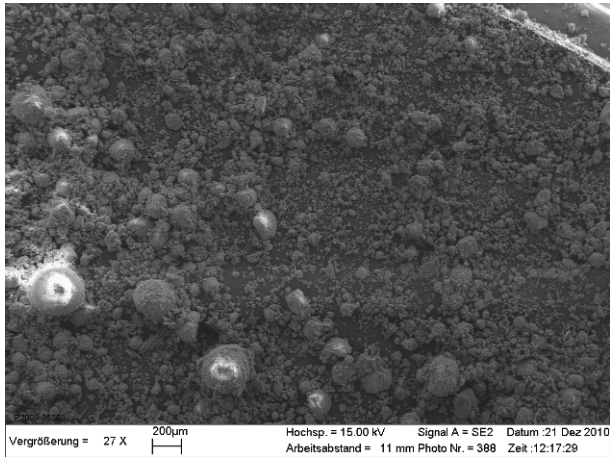


kleine Partikel ca. 70 nm, größere ca. 200 nm

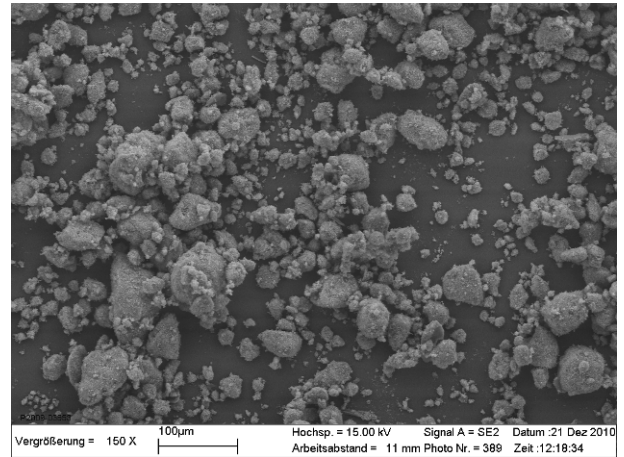


Detail eines weiteren Agglomerats

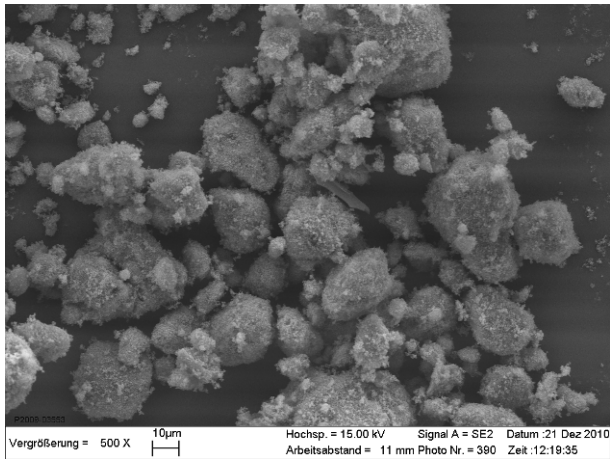
Bild 14: Elkem Microsilica Grade 971-U (nicht kompaktiert)



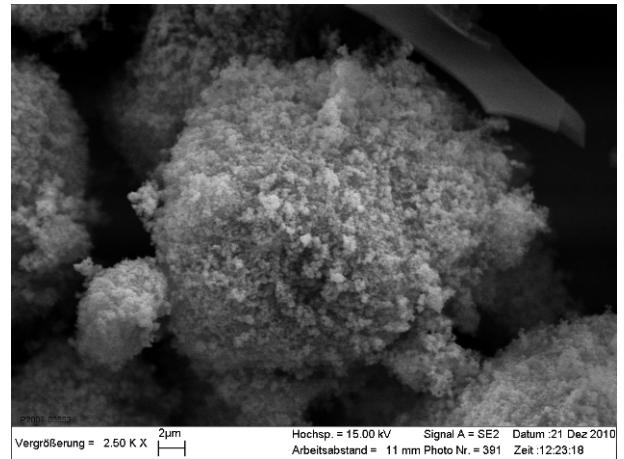
Übersicht: Zahlreiche Agglomerate



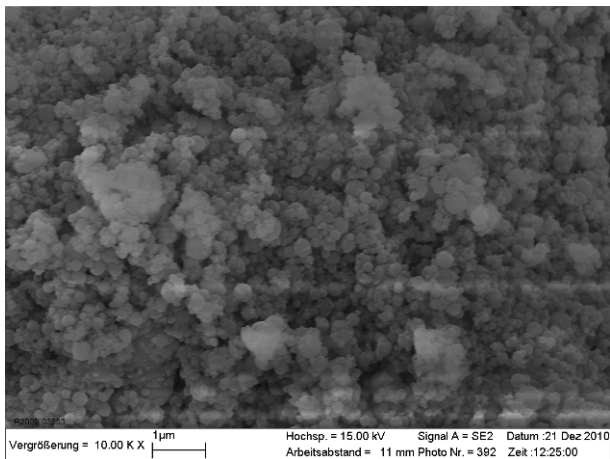
Übersicht: Zahlreiche Agglomerate



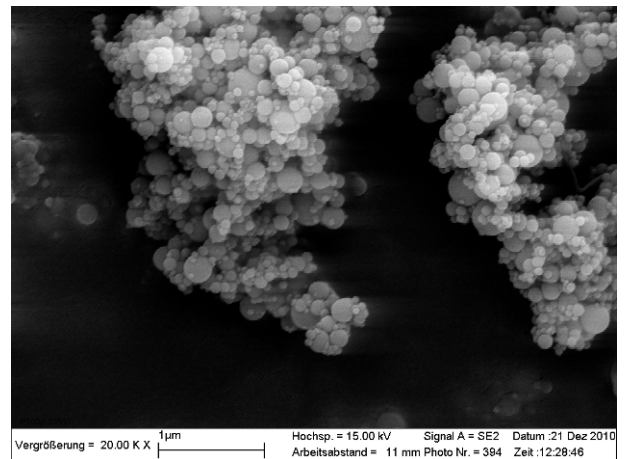
Kompaktierte Silikastaubpartikel



Detail eines Partikels aus Bild 390



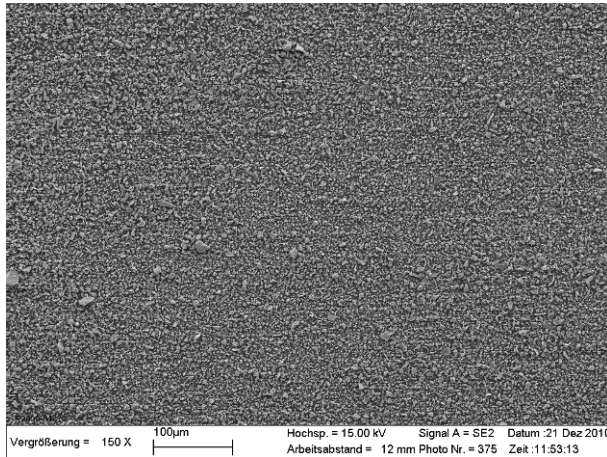
Detail aus Bild 391



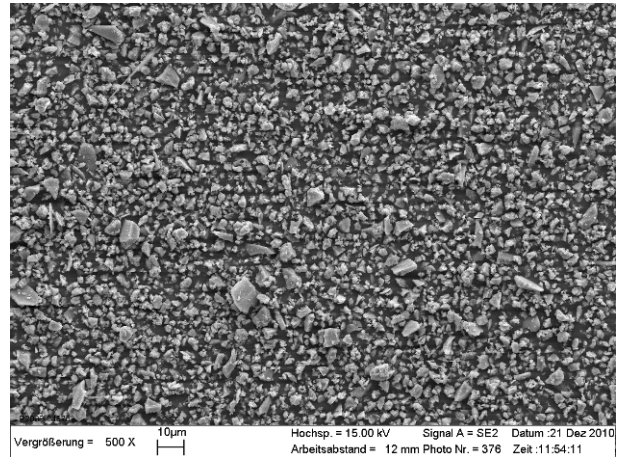
Detail eines kompaktierten Partikels

Bild 15: Elkem Microsilica 920 D (kompaktiert)

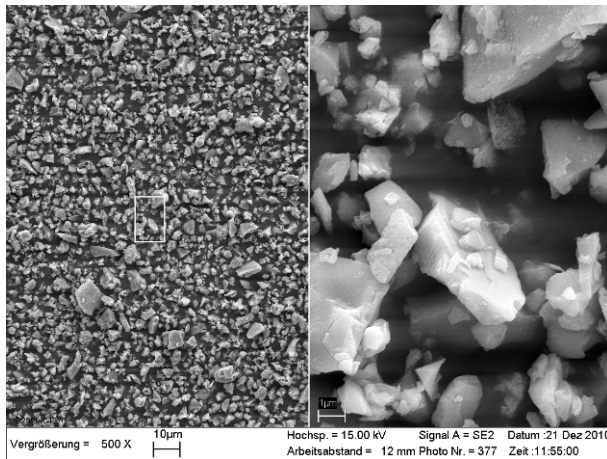
Auch für den im Rahmen der zementtechnischen Untersuchungen verwendeten Feinsthüttensand wurden ergänzende REM-Untersuchungen durchgeführt. Der Feinsthüttensand Mikrodur® Typ U (BET-Oberfläche 2,97 m²/g) weist die für gemahlene Hüttensand typischen scharfkantigen Bruchflächen auf (Bild 16).



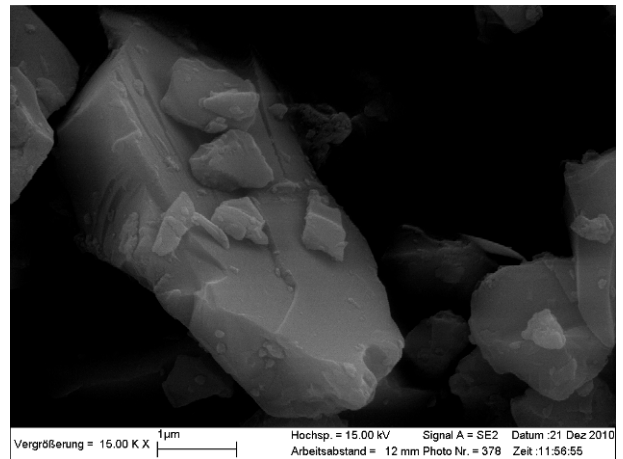
Übersicht



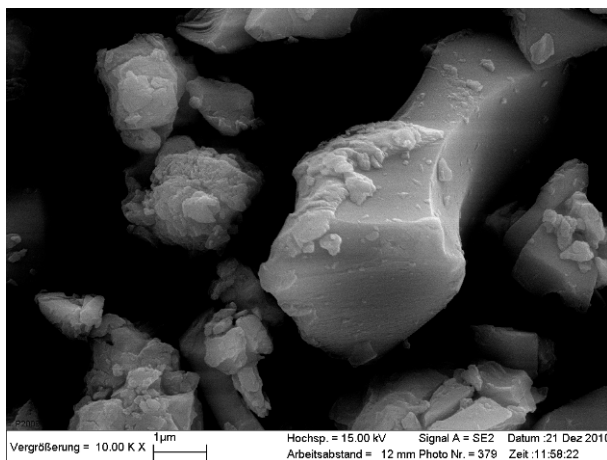
Übersicht



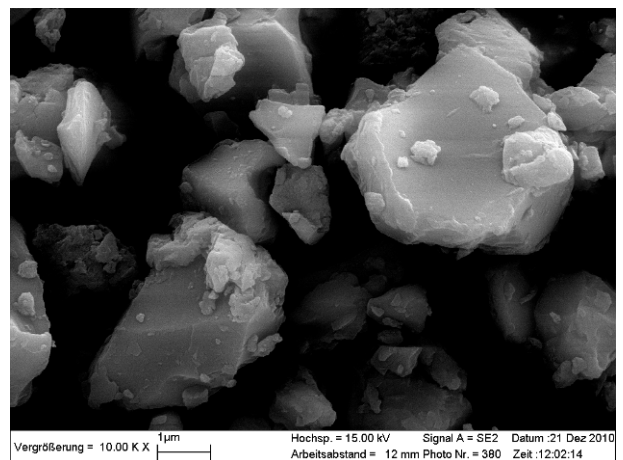
Detail zu Bild 376



Glatte Bruchflächen



Partielle Karbonatkristallisationen



Partielle Karbonatkristallisationen

Bild 16: Dyckerhoff Feinsthüttensand Mikrodur® Typ U

In Ergänzung zu den vom Projektpartner VDZ bezogenen Flugaschen wurde nach Vorlage der ersten Ergebnisse mit Zementen, bei denen Hüttensand und Flugasche gemeinsam verwendet wurden, von der Firma BauMineral die gesichtete Steinkohlenflugasche Microsit[®] M10 [74] bezogen und eingehend charakterisiert. Die Sichtung von Flugasche ist eine Methode, bei der einerseits der Vorteil kleinerer Partikel mit erhöhter Reaktivität mit gleichzeitig erhaltener und aus verarbeitungstechnischer Sicht vorteilhafter Kugelform der Partikel kombiniert wird und andererseits nur die gröberen und daher nur sehr langsam reagierenden Flugaschepartikel in einer Mühle aufbereitet werden, wobei zwar deren Reaktivität erhöht wird, jedoch zwangsläufig deren Kugelform verlorenght.

In Bild 17 sind verschiedene REM-Aufnahmen zusammengestellt. Gut erkennbar ist die kugelige Form der einzelnen Partikel. Der optische Eindruck bestätigt, dass fast keine Partikel $> 10 \mu\text{m}$ vorliegen (M10: Gemäß Datenblatt sollen rd. 95 % aller Partikel $< 10 \mu\text{m}$ sein). Auffällig ist eine Oberflächenbelegung der Flugaschepartikel. Leider war die EDX zum Zeitpunkt der Aufnahmen defekt, so dass keine stoffliche Analyse vorgenommen werden konnte. Aus der chemischen Analyse lässt sich aber die Vermutung ableiten, dass es sich um Alkaliverbindungen handelt.

Bild 18 zeigt die Korngrößenverteilung im Vergleich zu den vom Projektpartner VDZ bezogenen ungesichteten Flugaschen SFA 1 und SFA 2, dem zementfein gemahlene Hüttensand 6 sowie dem Feinst-Hüttensand Mikrodur[®] Typ U. Sie bestätigt, dass der Trennschnitt der Sichtung bei $10 \mu\text{m}$ erfolgt ist und deckt sich mit den Angaben des Herstellers. Typisch für gesichtetes Material ist die enge Korngrößenverteilung (Bild 19).

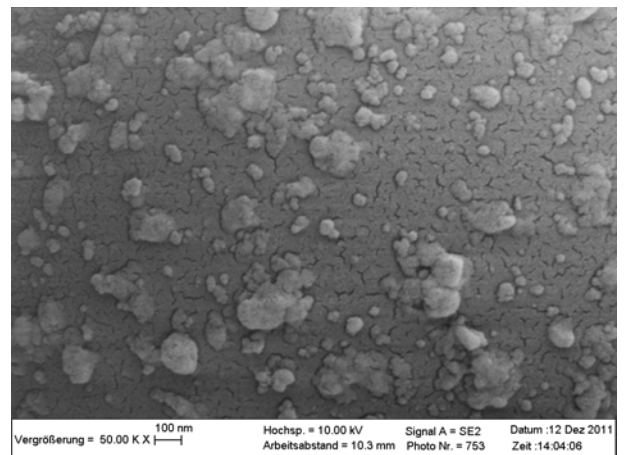
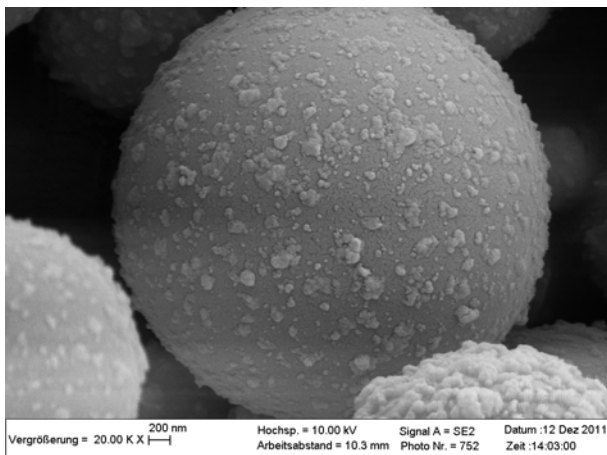
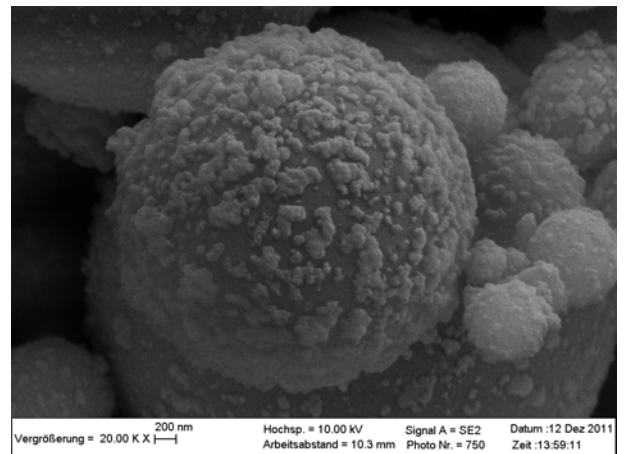
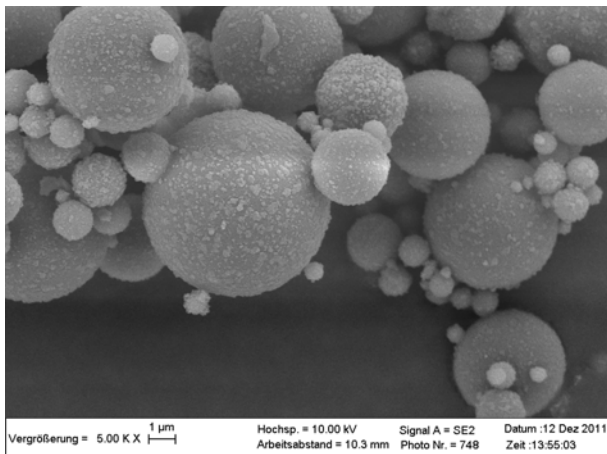
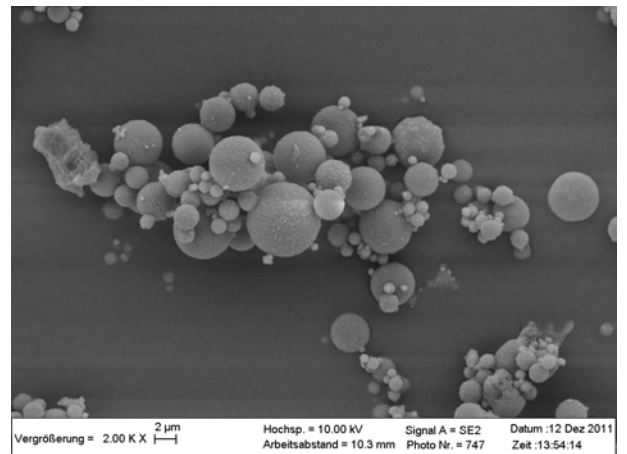
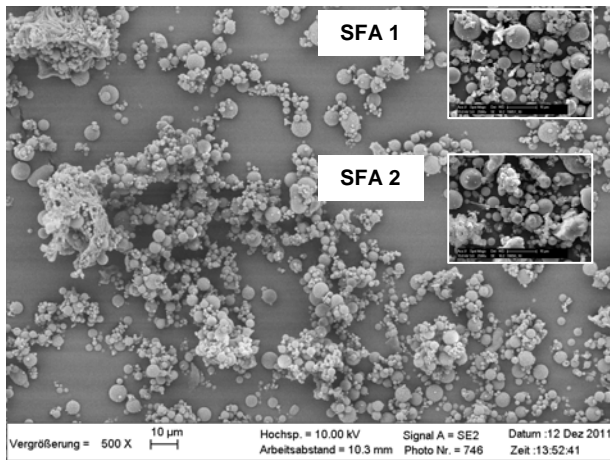


Bild 17: REM-Aufnahmen der gesichteten Flugasche Microsift® M10 sowie der ungesichteten Flugaschen SFA 1 und SFA 2

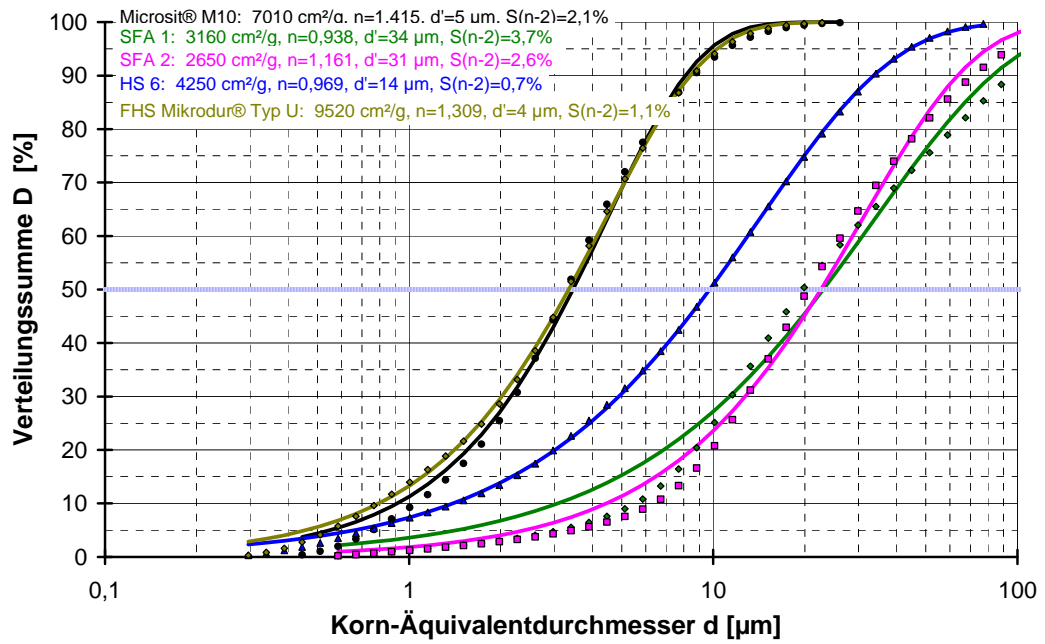


Bild 18: Korngrößenverteilung der gesichteten Flugasche Microsit® M10

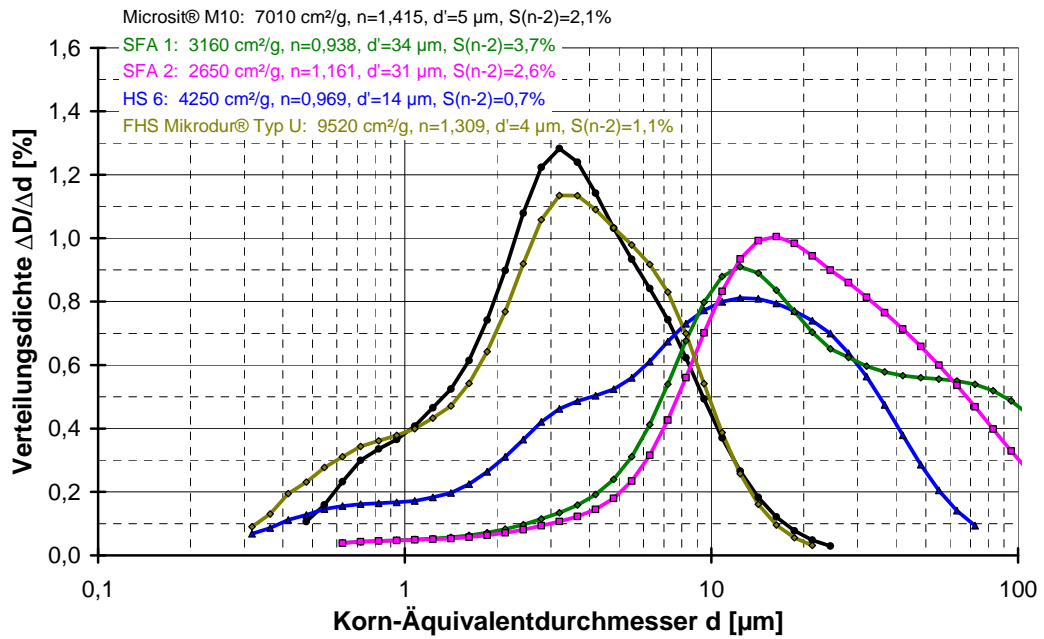


Bild 19: Verteilungsdichte der gesichteten Flugasche Microsit® M10

Nach rd. 1½ Jahren Projektlaufzeit musste eine neue Charge des im Projekt verwendeten Portlandzements CEM I 52,5 R-HS/NA beschafft werden. Die granulometrische und zementtechnische Charakterisierung der neuen Charge ergab einige signifikante Unterschiede zu der Probe aus 2009 hinsichtlich Blainewert, Erstarrungszeiten und insbesondere der 1 Tages-Druckfestigkeit. Dies ist insbesondere beim Vergleich der Ergebnisse unterschiedlicher Optimierungsansätze von Bedeutung (vgl. Abschnitt 2.1.5). Tabelle 6 zeigt die Kennwerte im Vergleich.

	Blaine	d'	n	WA	EA	EE	a₀	R_c 1d	R_c 2d	R_c 7d	R_c 28d	R_c 91d
	cm ² /g	µm	-	M.-%	h:min	h:min	mm	MPa				
1. Charge	4430	15	1,10	28,0	4:15	5:05	213	14,8	30,7	46,9	62,1	69,9
2. Charge	4640	14	1,12	28,0	2:55	3:45	224	21,5	33,9	49,0	61,5	68,6

Tabelle 6: Granulometrische und zementtechnische Kennwerte des CEM I 52,5 R-HS/NA

Zusammenfassung und Wertung der Ergebnisse

Nach den Analysen erfüllten SFA 1 und 2 bzgl. der Aktivitätsindizes knapp nicht die Anforderungen der DIN EN 459-1 an Flugasche als Betonzusatzstoff (> 75 % nach 28 und > 85 % nach 90 Tagen). Dies war jedoch auf Grund der geringfügigen Unterschreitung der Normanforderungen für den Fortgang der weiteren Arbeiten ohne Belang.

Die beiden untersuchten Silikastäube wiesen erhebliche Agglomerate auf. Diese Agglomerate wurden bei der herkömmlichen Ultraschalldispersion (auch bei verlängerter Dauer) nicht aufgelöst und es wurden demzufolge zu grobe Korngrößenverteilungen ermittelt. Dieses Verhalten ist vermutlich auch die Ursache für den überraschend geringen Einfluß der beiden Silikastäube bei den zementtechnischen Untersuchungen (vgl. Abschnitt 2.1.5.2).

Beim Feinst-Hüttensand waren Agglomerate, die die Wirksamkeit des Hüttensands im Mörtel beeinträchtigen könnten, kaum zu beobachten. Die positive Wirkung von Mikrodur® wird im Abschnitt 2.1.5.1 eingehend beschrieben.

Die Analyse der chemischen, physikalischen und insbesondere granulometrischen Eigenschaften der verschiedenen von den Projektpartnern bereitgestellten Bindemittelbestandteile (1 Feinsthüttensand, 2 Steinkohlenflugaschen, 2 Silikastäube, 1 Portlandzement) zeigte, dass ein breites stoffliches Spektrum für die verschiedenen Optimierungsaufgaben zur Verfügung stand.

2.1.2 Laborgranulationen

Häufig fehlen noch gesicherte Erkenntnisse über die Wechselwirkung sowohl unterschiedlicher chemischer Zusammensetzungen der Hüttensande (vgl. Abschnitt 1.4.1) als auch verschiedener Granulationsparameter mit den Eigenschaften der Hüttensande. Zur systematischen Untersuchung

dieser Zusammenhänge bieten sich Granulationen im Labormaßstab an, wie sie im FEhS-Institut durchgeführt werden (Bild 20).

Hierbei werden zunächst auf Basis industriell erzeugter und um Korrekturstoffe ergänzter Hüttensande, aus Hochofenschlackschlacken oder aus verschiedenen Einzelkomponenten unter realistischen, d.h. reduzierenden Bedingungen Hochofenschlackschlacken erschmolzen, die anschließend unter variablen Granulationsbedingungen zu Hüttensand granuliert werden. Auf diese Weise ist es möglich, mit begrenztem Aufwand sowohl den Einfluss der Schmelz- und Granulationsparameter auf die Hüttensandeigenschaften nachzuweisen als auch die zementtechnischen Eigenschaften der Hüttensande zu bestimmen. Dies ist um so wichtiger, da die theoretische Voraussage dieser Eigenschaften auf Grund der verschiedenen Einflussparameter bisher nicht in zufriedenstellender Weise möglich ist.



Bild 20: Hüttensandgranulation im Schmelzlabor

Durch die Wahl sehr scharfer Granulationsbedingungen wurden in allen Fällen zielsicher Glasgehalte > 95 Vol.-% eingestellt. Die Aufbereitung der verschiedenen laborgranulierten Hüttensande erfolgte auf eine annähernd konstante Korngrößenverteilung, so dass der Einfluss einer unterschiedlichen Granulometrie auf die bindemitteltechnischen Eigenschaften vernachlässigbar ist. Die Laborgranulation führt zu einem vergleichsweise gröberen Material als die industrielle Granulation. Da es aber im Rahmen des Projektes nicht um Aspekte wie Entwässerungsverhalten oder Mahlbarkeit des ungemahlene Hüttensands geht, sondern um die Aktivierbarkeit des gemahlene Materials, spielt die gröbere Sieblinie, die immer noch im Bereich industriell erzeugter Hüttensande liegt, keine Rolle.

Bei der Variation der chemischen Zusammensetzung auf Basis des Hüttensands 11 wird deutlich, wie signifikant sich diese Variation bei konstanter Temperatur auf die Viskosität der flüssigen Schlacke und damit ihr Granulationsverhalten auswirken kann. Allein aus diesem Grund ist die beliebige Veränderung des Hochofenmöllers, die vielleicht aus Gründen einer erhöhten Hüttensandreaktivität wünschenswert sein kann, nur begrenzt möglich. Die Laborversuche konnten auch zeigen, dass der Einfluss einer einzelnen chemischen Komponente auf die Viskosität nicht nur nicht linear, sondern darüber hinaus auch nicht stetig verläuft. Erscheint ein Anstieg von $0,465$ Pa s auf $0,512$ Pa s zunächst vielleicht wenig signifikant, so zeigt Bild 21 am Beispiel des Hüttensands 11, dass sich die Schmelzen deutlich unterschiedlich verhalten.

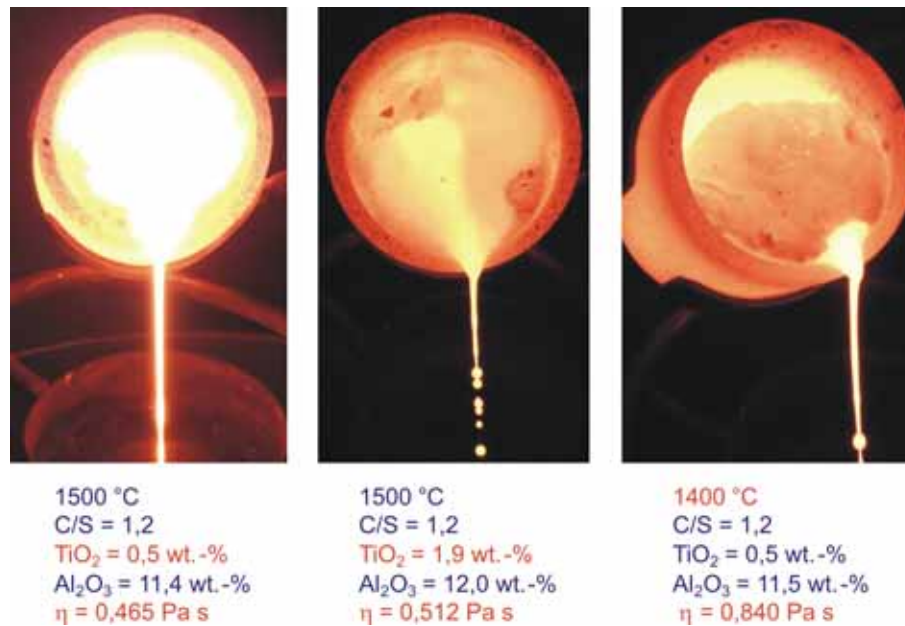


Bild 21: Viskositätseinfluss auf das Granulationsverhalten von Hochofenschlacke 11 (vgl. Bild 12)

Die Einzelbilder zeigen die in den Laborgranulationen verwendeten Tiegel unmittelbar nach Entnahme aus dem Ofen und zu Beginn des Granulationsvorgangs. Im linken Teilbild (TiO₂ = 0,5 M.-%, T = 1500 °C) erkennt man, dass fast keine Deckelbildung stattfindet (helle Strahlung) und die flüssige Schlacke in einem dünnen Strahl in die Granulationsanlage ausläuft. Im mittleren Teilbild (TiO₂ = 1,9 M.-%, T = 1500 °C) hingegen sieht man die Deckelbildung (dunklere Strahlung) und das Abreißen des Schlackenstrahls. Dass sich erwartungsgemäß bei konstanter chemischer Zusammensetzung die Temperatur signifikant auf das Verhalten der Schmelze auswirkt, zeigt das rechte Teilbild (TiO₂ = 0,5 M.-%, T = 1400 °C), in dem eine sehr starke Deckelbildung und ebenfalls das Abreißen des Schlackenstrahls erkennbar sind. Bei konstanten Granulationsbedingungen führt das unterschiedliche Verhalten der flüssigen Hochofenschlacke zu Hüttensand mit unterschiedlichen Eigenschaften. In [Tabelle 7](#) sind die chemische Zusammensetzung der Hüttensande auf Basis des Hüttensands 11 sowie die berechnete dynamische Viskosität der zugehörigen flüssigen Schlacke für eine Temperatur von 1500 °C zusammengestellt. Die gezielt variierten chemischen Parameter sind in Fettschrift gekennzeichnet.

Aus [Bild 22](#) ist der auch aus der Praxis bekannte dunkelfärbende Einfluss erhöhter TiO₂-Gehalte ersichtlich.

HS	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	C/S	(C+M)/S	Glas	η _{1500 °C}
	M.-%	M.-%	M.-%	M.-%	M.-%	-	-	Vol.-%	mPa s
11 Original	43,5	36,0	12,6	6,93	0,47	1,21	1,40	99,9	771
11.0	42,5	34,8	11,4	8,26	0,50	1,22	1,46	99,8	655
11.1a	41,9	34,5	12,3	8,11	0,96	1,21	1,45	100,0	741
11.1b	41,6	34,4	12,0	8,23	1,91	1,21	1,45	100,0	1085
11.1c	42,5	35,1	12,6	7,41	0,42	1,21	1,42	100,0	648
11.2a	39,2	31,9	18,2	7,61	0,46	1,23	1,47	99,7	634
11.2b	37,7	31,0	21,6	7,25	0,43	1,22	1,45	100,0	919
11.2c	44,6	36,2	8,8	8,89	0,36	1,23	1,48	96,6	1081
11.3a	45,4	31,9	13,3	7,84	0,42	1,42	1,67	97,6	737
11.3b	39,0	38,9	13,5	7,91	0,39	1,00	1,21	100,0	923
11.3c	35,2	41,1	13,7	7,84	0,59	0,86	1,05	100,0	1126
11.4a	41,5	34,2	11,3	11,0	0,48	1,21	1,54	99,6	712
11.4b	39,9	33,0	11,2	14,6	0,52	1,21	1,65	99,1	768

Tabelle 7: Chemische Zusammensetzung, Glasgehalt und berechnete Viskosität der laborgranulierten Hüttensande auf Basis des Hüttensands 11

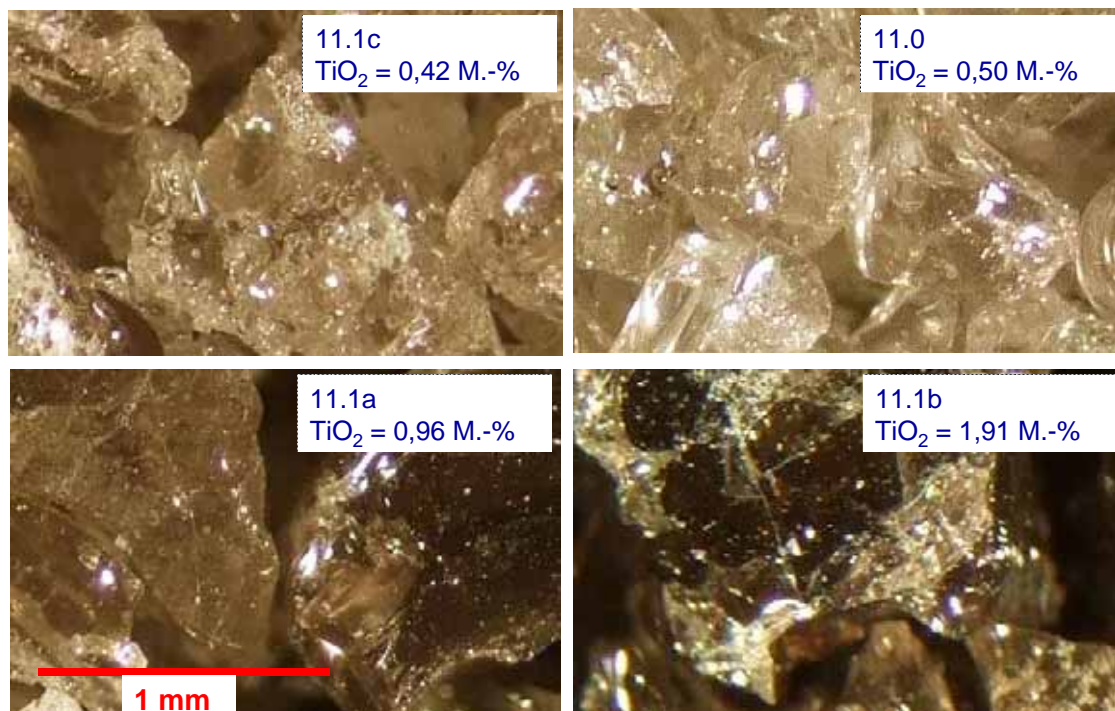


Bild 22: Färbender Einfluss erhöhter TiO₂-Gehalte (laborgranulierter Hüttensand 11)

Einen Eindruck vom unterschiedlichen Verhalten der flüssigen Schlacke geben [Bild 23](#) und [Bild 24](#). Dargestellt ist der Zustand kurz vor dem Ende der Granulationen, bei dem sich die unterschiedlichen Viskositäten besonders kritisch auswirken. Eine Besonderheit stellt in Bild 24 die Aufnahme

für eine Basizität CaO/SiO_2 von 1,00 dar. Hier wurde die Granulation soeben beendet, die flüssige saure Schlacke ist bereits im Fluss zu einem dünnen Stab erstarrt. Die Aufnahme der sehr basischen Schlacke ($\text{C}/\text{S} = 1,42$) hingegen zeigt deren hohe Kristallisationsneigung.



11.2c: $\text{Al}_2\text{O}_3 = 8,8 \text{ M.-%}$
 $\eta_{1500^\circ\text{C}} = 1081 \text{ mPa s}$



11.0: $\text{Al}_2\text{O}_3 = 11,4 \text{ M.-%}$
 $\eta_{1500^\circ\text{C}} = 655 \text{ mPa s}$

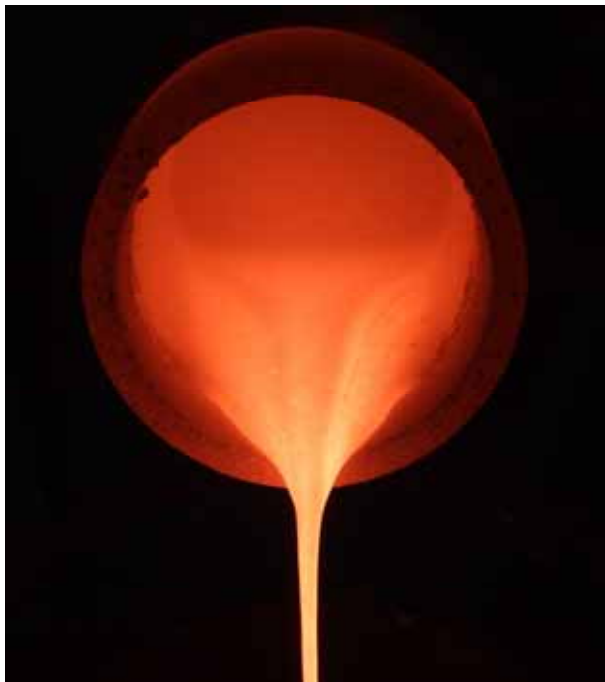


11.2a: $\text{Al}_2\text{O}_3 = 18,2 \text{ M.-%}$
 $\eta_{1500^\circ\text{C}} = 634 \text{ mPa s}$



11.2b: $\text{Al}_2\text{O}_3 = 21,6 \text{ M.-%}$
 $\eta_{1500^\circ\text{C}} = 919 \text{ mPa s}$

Bild 23: Einfluss des Al_2O_3 -Gehalts auf die Viskosität der Hochofenschlacke (Hüttensand 11)



11.3c: C/S = 0,86
 $\eta_{1500^{\circ}\text{C}} = 1126 \text{ mPa s}$



11.3b: C/S = 1,00
 $\eta_{1500^{\circ}\text{C}} = 923 \text{ mPa s}$



11.0: C/S = 1,22
 $\eta_{1500^{\circ}\text{C}} = 655 \text{ mPa s}$



11.3a: C/S = 1,42
 $\eta_{1500^{\circ}\text{C}} = 737 \text{ mPa s}$

Bild 24: Einfluss der Basizität CaO/SiO_2 auf die Viskosität (Hüttensand 11)

Die laborgranulierten Hüttensande wurden im FEhS-Institut aufbereitet. Jeweils eine Teilprobe wurde der Uni Kassel zur Verfügung gestellt. Da die Laborgranulation zu sehr dichten, porenarmen und nahezu 100%ig glasigen Hüttensanden führt, war der Mahlenergieaufwand relativ hoch. Die spezifische Oberfläche nach Blaine betrug 4120-4480 cm²/g. In einem Fall (11.1b) wurde der Hüttensand auf Grund der vergleichsweise geringen Mahlgutmenge übermahlen und auf eine spezifische Oberfläche von 4800 cm²/g gemahlen. Dies ist bei der späteren Beurteilung seiner Reaktivität zwingend zu beachten.

In Tabelle 8 sind die granulometrischen Parameter zusammengestellt.

HS	S_m (Blaine)	d_{50%}	d'	n
	cm ² /g	µm	µm	-
11_{Original}	4130	10,2	15,1	0,942
11.0	4120	11,0	16,3	0,932
11.1a	4240	10,7	15,7	0,952
11.1b	4800	8,5	13,0	0,875
11.1c	4370	11,0	16,7	0,877
11.2a	4150	10,5	16,1	0,851
11.2b	4300	10,9	16,2	0,909
11.2c	4130	10,4	15,5	0,925
11.3a	4190	11,0	16,1	0,958
11.3b	4480	10,3	14,9	0,998
11.3c	4120	11,9	17,3	0,978
11.4a	4370	10,4	15,4	0,928
11.4b	4320	10,2	15,1	0,935

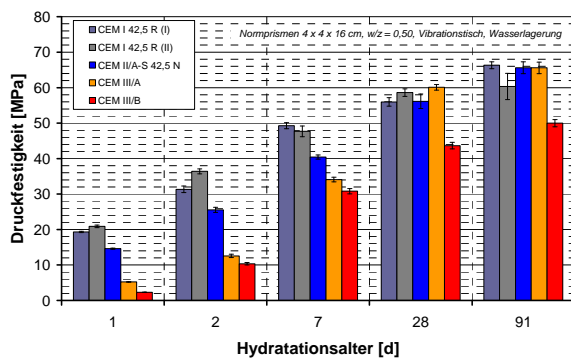
Tabelle 8: Feinheitsparameter der gemahlene laborgranulierten Hüttensande auf Basis des Hüttensands 11

Zusammenfassung und Wertung der Ergebnisse

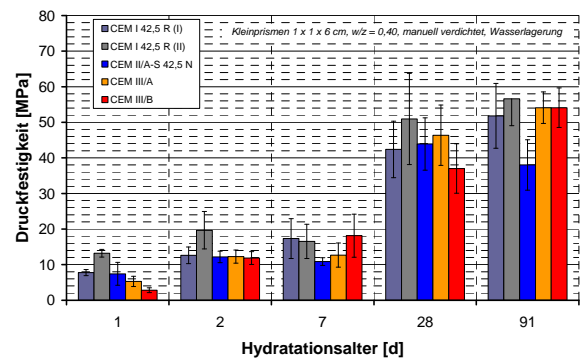
Die Schmelzversuche haben erwartungsgemäß gezeigt, dass mit den gewählten Granulationsbedingungen Hüttensande erzeugt wurden, die einen nahezu 100%igen Glasgehalt aufweisen. Lediglich die physikalischen Eigenschaften (Sieblinie, Rohdichte, Porosität) unterscheiden sich von denen industriell hergestellter Hüttensande. Dies ist aber im Hinblick auf die im Rahmen des Projektes maßgebliche Reaktivität des gemahlene Hüttensands als Bindemittelbestandteil ohne Bedeutung. Im Hinblick auf verfahrenstechnischen Fragen (Entwässerung, Mahlbarkeit etc.) ist dieser Umstand hingegen von großer Bedeutung. So führte die geringe Porosität der Labor-Hüttensande z.B. zu einem erheblich höheren Mahlwiderrstand.

2.1.3 Vergleichende Untersuchungen zur Prüfkörpergeometrie

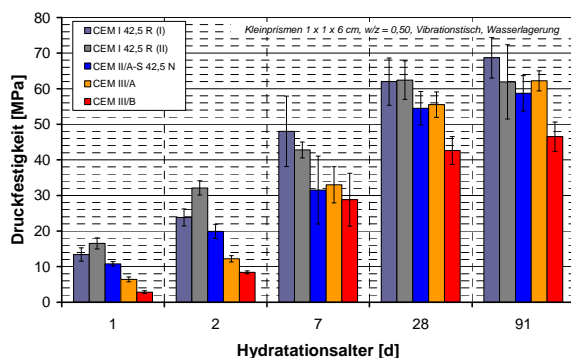
Da die zur Verfügung stehenden Mengen laborgranulierter Hüttensande sehr begrenzt sind wäre es hilfreich, wenn zementtechnische Prüfungen nur an Kleinprüfkörpern an Stelle der Normprüfkörper vorgenommen werden könnten. Das FEhS-Institut verwendete hierzu zunächst Mörtel-Kleinprismen 1 x 1 x 6 cm. Die Uni Kassel hingegen verwendete Bindemittelleim-Würfel 2 x 2 x 2 cm. Daher war es sowohl für das Projekt wie auch generell von Bedeutung, einen Anhaltspunkt für die Übertragbarkeit der Ergebnisse und deren Bezug zu Norm-Mörtelprismen 4 x 4 x 16 cm zu erhalten. Es wurden 5 Zemente mit unterschiedlichen Hüttensandgehalten zwischen 0 und 75 M.-% ausgewählt, deren Festigkeiten an Normmörtelprismen 4 x 4 x 16 cm gemäß DIN EN 196-1 (w/z = 0,50, Wasserlagerung), an Mörtelkleinprismen 1 x 1 x 6 cm (w/z = 0,40 und 0,50, Wasserlagerung) und an Zementsteinwürfeln 2 x 2 x 2 cm (w/z = 0,35, Feuchtschranklagerung) nach 1, 2, 7, 28 und 91 Tagen ermittelt wurden Bild 25). Bild 26 zeigt, dass die relative Aussagen, bezogen auf den ersten, als Referenz (= 100 %) gewählten Portlandzement CEM I 42,5 R (I), bei beiden Kleinprüfkörpergeometrien gut mit denen der Normprismen übereinstimmen. Für die Kleinprismen gilt dies aber nur bei einem w/z-Wert von 0,50 und der Herstellung auf dem Vibrationstisch, da bei einem w/z-Wert von 0,40 bei üblichen Zementen ein erdfechter Mörtel entsteht, der sich manuell nicht homogen verdichten lässt.



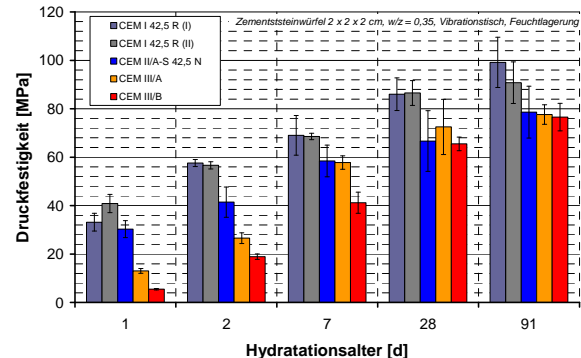
Normprismen 4x4x16 cm, w/z = 0,50
Vibrationstisch



Kleinprismen 1x1x6 cm, w/z = 0,40
manuelle Verdichtung



Kleinprismen 1x1x6 cm, w/z = 0,50
Vibrationstisch



Zementsteinwürfel 2x2x2 cm, w/z = 0,35
Vibrationstisch

Bild 25: Absolute Druckfestigkeiten verschiedener Probekörper

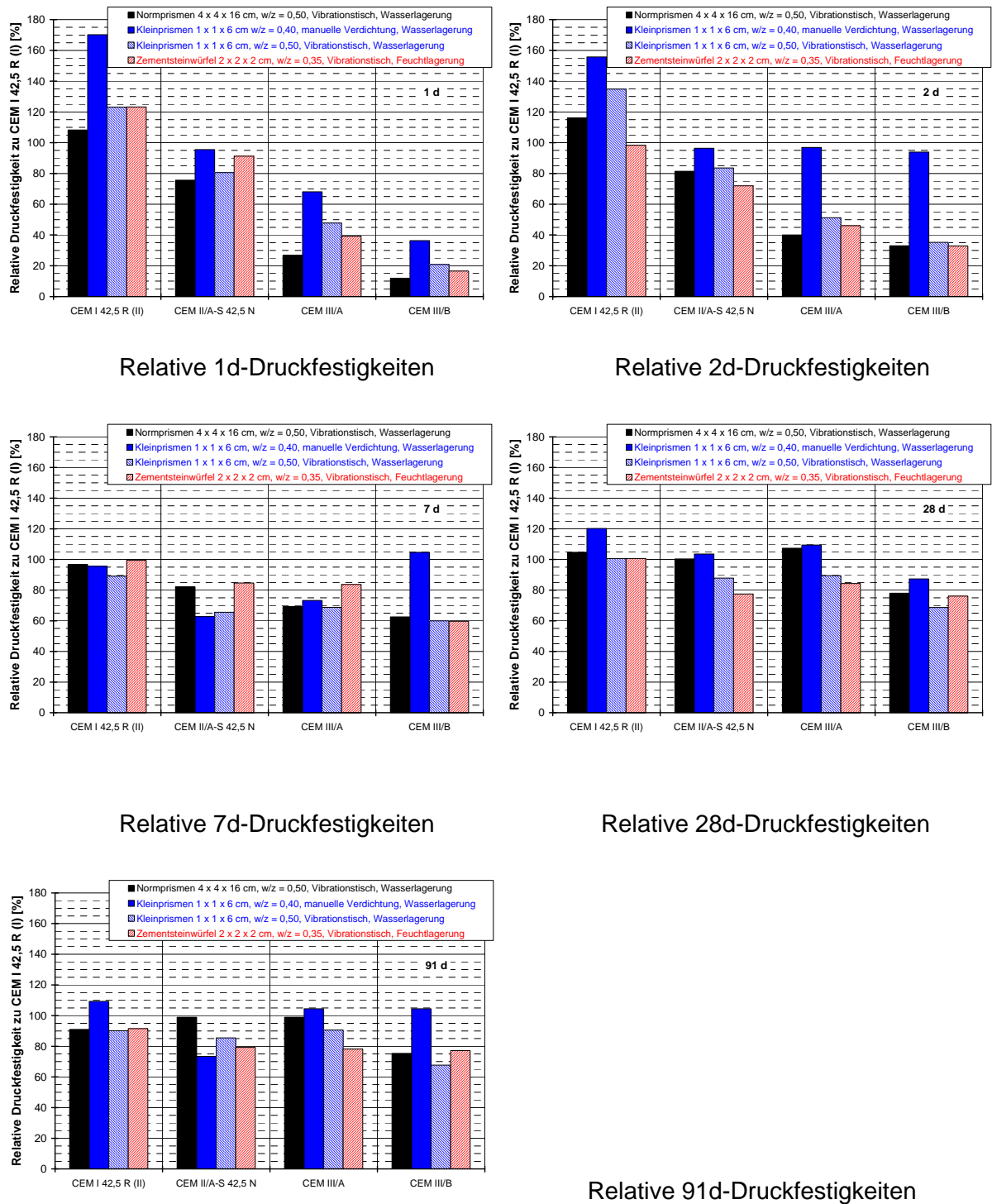


Bild 26: Relative Druckfestigkeiten verschiedener Probekörper

Auch wenn bei Verwendung unterschiedlicher Prüfmethodiken die Übertragung absoluter Festigkeiten problematisch ist, kann man überschlägig davon ausgehen, dass sich die Festigkeiten relativ zueinander verhalten wie in Tabelle 9 zusammengestellt.

	Normprismen	Kleinprismen	Würfel
Mörtel / Leim	Mörtel	Mörtel	Leim
w/z	0,50	0,50	0,35
Geometrie	4 x 4 x 16 cm	1 x 1 x 6 cm	2 x 2 x 2 cm
Verdichtung	Vibrationstisch	Vibrationstisch	Vibrationstisch
Lagerung	Wasser	Wasser	Feuchtschrank
Einzelwerte	6	8	3
Prüfalter:			
1 d	1,0	0,9	2,1
2 d	1,0	0,8	1,8
7 d	1,0	0,9	1,5
28 d	1,0	1,0	1,4
91 d	1,0	1,0	1,4

Tabelle 9: Festigkeitsrelation bei unterschiedlicher Prüfmethode

Zusammenfassung und Wertung der Ergebnisse

Die bindemitteltechnischen Vergleichsversuche haben zu einer Bewertungsmatrix geführt (Tabelle 9) die es erlaubt, die mittels verschiedener Prüfkörpergeometrien erhaltenen Festigkeitswerte vergleichend zu bewerten und Falschinterpretationen zu vermeiden.

Mittels der Kleinprismenmethode erhält man Festigkeiten, die tendenziell 10-20 % niedriger liegen als bei Normprismen. Bei Zementsteinwürfeln erhält man hingegen Festigkeiten, die um 50-100 % höher liegen. Dies ist bei allen Aussagen im Rahmen dieses Forschungsprojektes, die sich z.B. auf den Vergleich mit Normfestigkeiten beziehen, unbedingt zu beachten. Generell gilt jedoch, dass die mittels Norm- oder Kleinprismen bzw. Zementsteinen ermittelten Festigkeiten auf die Festigkeit von Betonbauteilen nur begrenzt übertragen werden können, da z.B. veränderte w/z-Werte, Gesteinskörnungen oder Betonzusatzmittel erheblichen Einfluss nehmen.

Ein Ergebnis der vergleichenden Untersuchungen war, dass eine Reihe von zementtechnischen Untersuchungen mit Standardprüfkörpern wiederholt wurde. Bei der Druckfestigkeitsprüfung der Mörtelprismen 4 x 4 x 16 cm war wieder die gewohnte sehr niedrige Standardabweichung zu beobachten.

2.1.4 Untersuchungen zum Einfluss der Hüttensandchemie

Hinsichtlich der bindemitteltechnischen Charakterisierung der laborgranulierten Hüttensande wurden die Arbeiten aufgrund der begrenzten Menge zunächst mit Kleinprismen (1 x 1 x 1 cm) aufgenommen (vgl. Abschnitt 2.1.3).

Die zementtechnischen Untersuchungen an den laborgranulierten Hüttensanden ergaben die in den nachstehenden Grafiken dargestellten Zusammenhänge. Es wurden variiert: TiO_2 -, Al_2O_3 -, MgO -Gehalt, Basizität CaO/SiO_2 und die Schmelztemperatur. Die Granulationsbedingungen waren konstant.

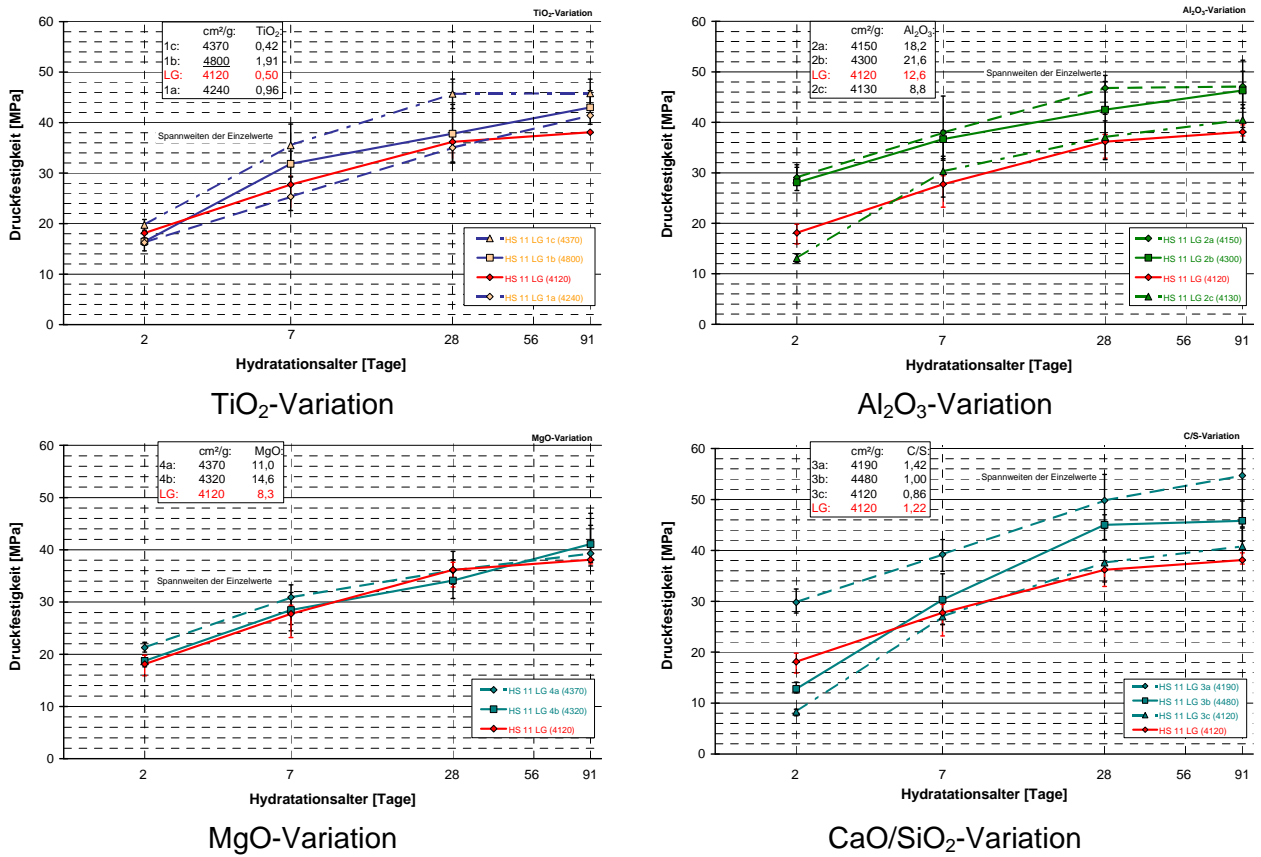


Bild 27: Festigkeitsentwicklung von Zementen (HS/CEM I = 75/25) mit laborgranulierten Hüttensanden bei veränderter chemischer Zusammensetzung

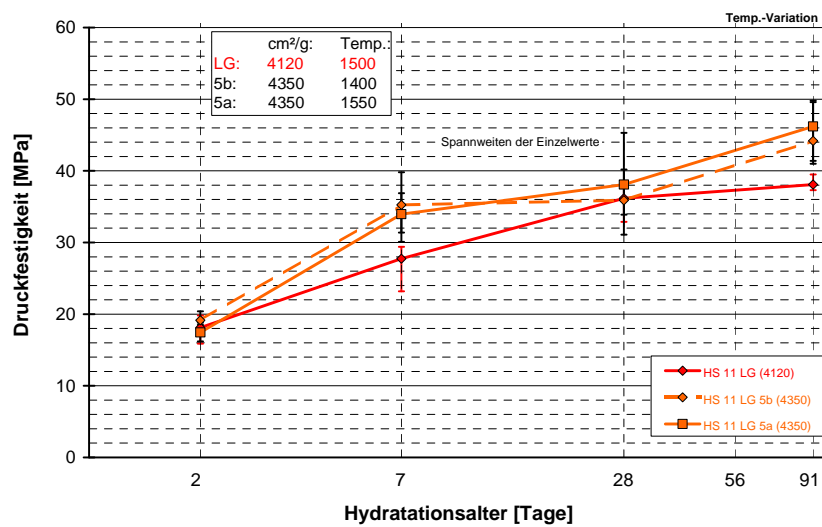


Bild 28: Festigkeitsentwicklung von Zementen (HS/CEM I = 75/25) mit laborgranulierten Hüttensanden bei veränderten Schmelztemperaturen

Ergänzend wurde der Hüttensand 11 ohne jegliche chemische Modifizierung aufgeschmolzen und granuliert, um im Vergleich zum industriell erzeugten Hüttensand dem theoretisch denkbaren Einfluss der Laborgranulation nachzugehen. Als "Referenz"-Hüttensand für die meisten der laborgranulierten Hüttensande dient aber der Hüttensand HS 11 LG 0, der im MgO-Gehalt etwas angehoben worden war, um die Viskosität der Hochofenschlacke für die Laborgranulationen noch etwas zu verringern.

Bild 29 zeigt den im Labor granulierten HS 11 LG im Vergleich zum industriell erzeugten Hüttensand 11. In Tabelle 10 sind die chemischen und physikalischen Kenndaten der beiden Hüttensande gegenübergestellt. Bei den physikalischen Eigenschaften des laborgranulierten Hüttensands fallen insbesondere die höhere Schüttdichte und die gröbere Sieblinie auf. In chemischer und damit zementtechnischer Hinsicht hat die Laborgranulation erwartungsgemäß nicht zu Veränderungen geführt.

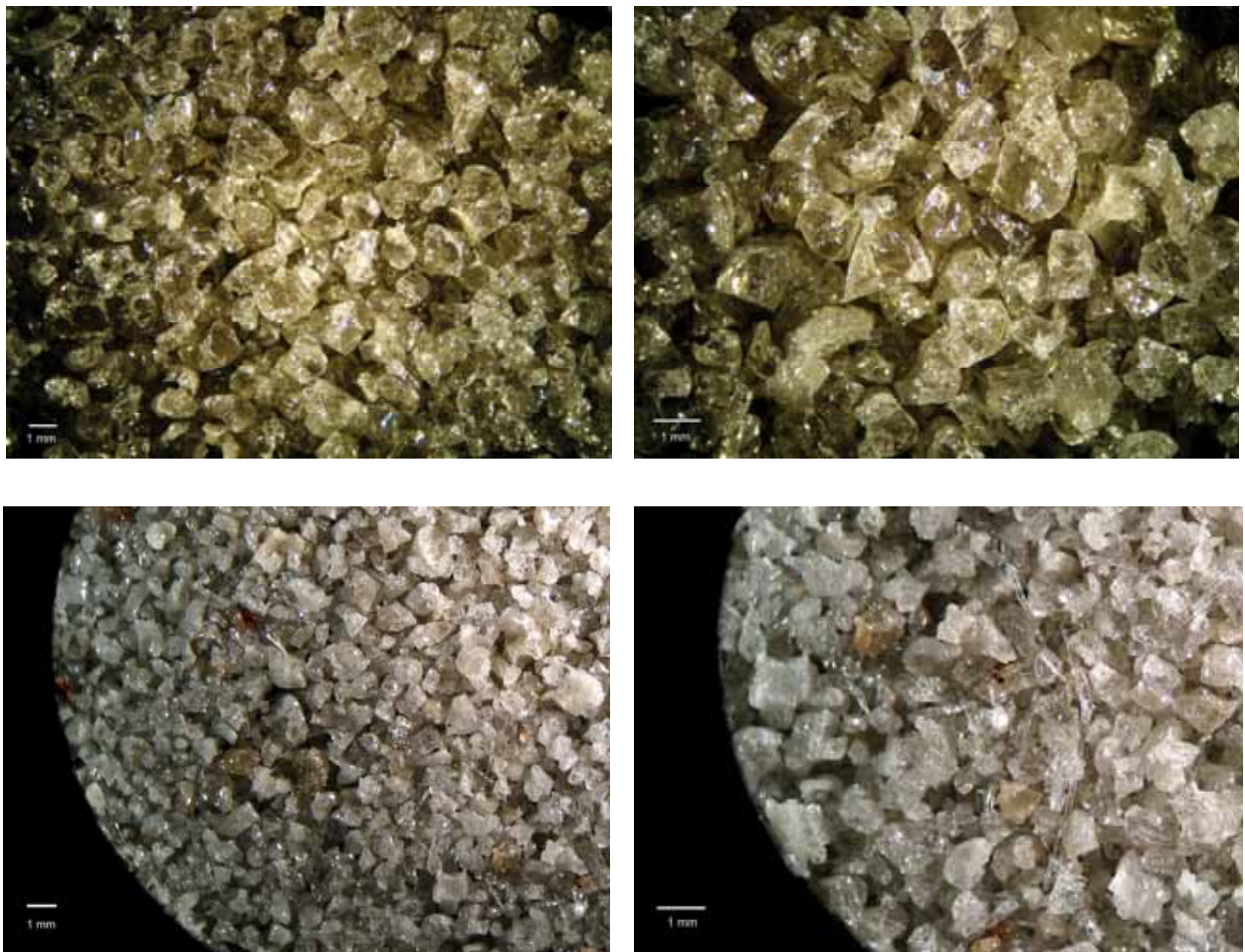


Bild 29: Laborgranulierter Hüttensand HS 11 LG (oben) und industriell erzeugter HS 11 (unten)

	Hüttensand 11		
	Labor	Industrie	
U.R.	0,19	0,23	M.-%
SiO ₂	36,3	36,0	M.-%
Al ₂ O ₃	12,5	12,6	M.-%
FeO	0,25	0,32	M.-%
TiO ₂	0,46	0,47	M.-%
MnO	0,43	0,42	M.-%
CaO	43,1	43,5	M.-%
MgO	7,03	6,93	M.-%
Na ₂ O	0,18	0,24	M.-%
K ₂ O	0,25	0,35	M.-%
Na ₂ O-Äquivalent *	0,34	0,47	M.-%
S _{ges.}	0,92	0,88	M.-%
SO ₃	0,07	0,08	M.-%
S ²⁻	0,91	0,95	M.-%
CO ₂	0,15	0,08	M.-%
H ₂ O	0,05	0,46	M.-%
CaO+MgO+SiO ₂	86,4	86,4	M.-%
CaO/SiO ₂	1,19	1,21	-
(CaO+MgO)/SiO ₂	1,38	1,40	-
F-Wert (Keil) **	1,62	1,65	-
Glasgehalt	100,0	99,9	Vol.-%
Schüttdichte	1,499	1,204	g/cm ³
Rohdichte	2,71	2,73	g/cm ³
Reindichte	2,940	2,927	g/cm ³
Gesamtporosität	7,9	6,7	Vol.-%
Anteil < 3,15 mm	97,3	99,9	M.-%
Anteil < 1,0 mm	34,1	84,2	M.-%
Anteil < 0,5 mm	9,0	38,0	M.-%
Anteil < 0,2 mm	1,1	6,2	M.-%
Anteil < 0,09 mm	0,2	1,5	M.-%
Anteil < 0,063 mm	0,1	0,8	M.-%
Restfeuchte	-	5,3	M.-%

* Na₂O + 0,658 x K₂O ** (CaO+0,5·S²⁻+0,5·MgO+Al₂O₃) / (SiO₂+MnO)

Tabelle 10: Eigenschaften der beiden Hüttensande HS 11

Ergänzend zu den oben beschriebenen Festigkeitsentwicklungen der Hochofenzemente mit modifizierten Hüttensanden wurden auch die Hydratationswärmen dieser Zemente ermittelt. Sie zeigen deutlicher den Einfluss der variierten Hüttensandparameter (Basizität CaO/SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO-Gehalt, Schmelztemperatur, Glasgehalt) als es die an Kleinprismen ermittelten Festigkeiten können.

Es ergaben sich die in den nachstehenden Grafiken dargestellten Zusammenhänge.

Ein signifikanter Unterschied zwischen industriell (IG) und laborgranulierten Hüttensanden (LG) besteht bei gleicher Feinheit über 7 Tage betrachtet nicht (Bild 30). Auch die leichte Erhöhung des MgO-Gehalts beim Hüttensand HS 11 LG 0 (8,3 M.-%) macht sich dabei im Vergleich zum lediglich laborgranulierten Hüttensand HS 11 LG (7,0 M.-%) nicht signifikant bemerkbar. Jedoch ist beim Hydratationswärmefluss zu beobachten, dass die Zemente mit laborgranulierten Hüttensanden offenbar etwas früher reagieren (Bild 31).

Der Einfluss höherer Feinheit ist erwartungsgemäß auch bei der Hydratationswärmeentwicklung deutlich erkennbar (Bild 30, Bild 31), wie der Vergleich der beiden Kurven für den industriell hergestellten Hüttensand 11 zeigt.

Bei einem Vergleich der Messwerte der laborgranulierten Hüttensande ist zu beachten, dass der Hüttensand 11 für die meisten Laborgranulationen im Vergleich zum Original-Hüttensand im MgO-Gehalt etwas erhöht wurde (HS 11 LG 0, s.o.). Die Erhöhung des MgO-Gehalts erfolgte mit dem Zweck, sowohl die chemische Zusammensetzung der Schlacke noch etwas "typischer" einzustellen als auch um die Viskosität der flüssigen Schlacke noch etwas zu erniedrigen. Dies gilt jedoch nicht für die Laborgranulation LG 6c. Dieser Hüttensand wird daher mit HS 11 LG verglichen und nicht mit HS 11 LG 0.

Der Einfluss der verschiedenen chemischen Bestandteile entspricht den Erwartungen aus der Praxis. Insbesondere die Basizität CaO/SiO_2 hat signifikanten Einfluss auf die Gesamtreaktivität des Hüttensands. Mit steigenden Werten tritt der zweite Hydratationswärmepic nicht nur früher auf, sondern nimmt auch an Intensität signifikant zu. Die Kurve für den Hüttensand HS 11 LG 3b müsste noch etwas tiefer liegen, wenn man die etwas erhöhte spezifische Oberfläche von $4480 \text{ cm}^2/\text{g}$ berücksichtigt.

Der erhöhte MgO-Gehalt, der in die erweiterte (Norm-)Basizität $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2$ eingeht und darin dem CaO-Gehalt gleichgestellt ist, wirkt hydratationswärmesteigernd. Bei der erkennbaren Verschiebung der Kurven muss aber auch berücksichtigt werden, dass gegenüber dem Hüttensand HS 11 LG 0 (8,3 M.-%) die beiden Hüttensande HS 11 LG 4a (11,0 M.-%) und LG 4b (14,6 M.-%) um 250 bzw. 200 cm^2/g feiner gemahlen wurden.

Die Al_2O_3 - und TiO_2 -Gehalte sind von wesentlicher Bedeutung für die Frühfestigkeit. Betrachtet man die Kurven für die beiden Hüttensande HS 11 LG 2a/b, so stellt man einen deutlich früheren und insbesondere höheren Wärmefluss fest. Dennoch fällt die in 7 Tagen insgesamt freigesetzte Wärmemenge geringer aus als bei den Hüttensanden mit typischen Al_2O_3 -Gehalten (HS 11 LG 0 bzw. HS 11 LG 2c). Hohe Al_2O_3 -Gehalte von rd. 20 M.-%, wie sie früher auch in Deutschland vorkamen, findet man allerdings heute rohstoffbedingt nur noch in wenigen Ländern vor. Jedoch konnte in der jüngeren Zeit beobachtet werden, dass bei einer verstärkten Verwendung von Bauxit als Eisenträger im Möller auch in Deutschland die Al_2O_3 -Gehalte von Hüttensanden temporär signifikant zunahmen.

TiO_2 -Variationen < 1 M.-% machen sich nicht signifikant bei der Hydratationswärme bemerkbar. HS 11 LG 1b (1,91 M.-% TiO_2) wird aber noch einmal wiederholt werden, da zwar einerseits mit der eingestellten hohen Feinheit (4800 cm^2/g) gezeigt werden konnte, wie der negative TiO_2 -Einfluss kompensiert werden kann, jedoch andererseits der Referenzwert bei der Standardfeinheit (4200 cm^2/g) fehlt.

Im untersuchten Temperaturintervall (1400-1550 °C) ist auch bei der Hydratationswärmeentwicklung der beobachtete Nicht-Einfluss der Schmelztemperatur überraschend. Er widerspricht den theoretischen Überlegungen zur Reaktivität von Gläsern. Es wurde daher noch eine weitere Laborgranulation LG 5c durchgeführt, die bei einer Schmelztemperatur von 1800 °C stattfand. Diese war zwar nicht mehr praxisrelevant, da sie deutlich über den üblichen Abstichtemperaturen am Hochofen lag. Jedoch ist die Fragestellung grundsätzlich von großem wissenschaftlichen Interesse. Die Ergebnisse bestätigen allerdings den nicht zu beobachtenden Einfluss einer höheren Schlackentemperatur auf die Reaktivität des daraus erzeugten Hüttensands. Das sich der Hüttensand HS 11 G 0 (1500 °C) nicht zwischen die beiden anderen Hüttensande (1400 °C und 1550 °C) einordnet, kann - wie bei der Variation des MgO-Gehalts - auf die um 200 cm^2/g höhere Feinheit dieser Proben zurückgeführt werden.

Der Einfluss extrem verminderter Glasgehalte ist bei der frühen Hydratationswärmeentwicklung trotz erhöhter Hüttensandfeinheit (4550 cm^2/g statt rd. 4200 cm^2/g) zwar erkennbar, jedoch ist nach 7 Tagen insgesamt kein Einfluss mehr sichtbar. Zu diesen auf Wunsch des Partners Uni Kassel durchgeführten Versuchen ist jedoch anzumerken, dass die niedrigen Glasgehalte nur unter deutlicher Veränderung der Granulationsbedingungen und auch der Schmelztemperatur erzwungen werden konnten. Denkbar ist also, dass sich insbesondere der erste Aspekt beim Verhalten des Hüttensands ebenfalls bemerkbar macht. Da die extrem niedrigen Glasgehalte in Deutschland aber gar nicht praxisrelevant sind und auch bei den meisten Granulationsanlagen auf der Welt keine Rolle spielen dürften, wurde dieser Frage im Rahmen dieses Projektes nicht weiter nachgegangen.

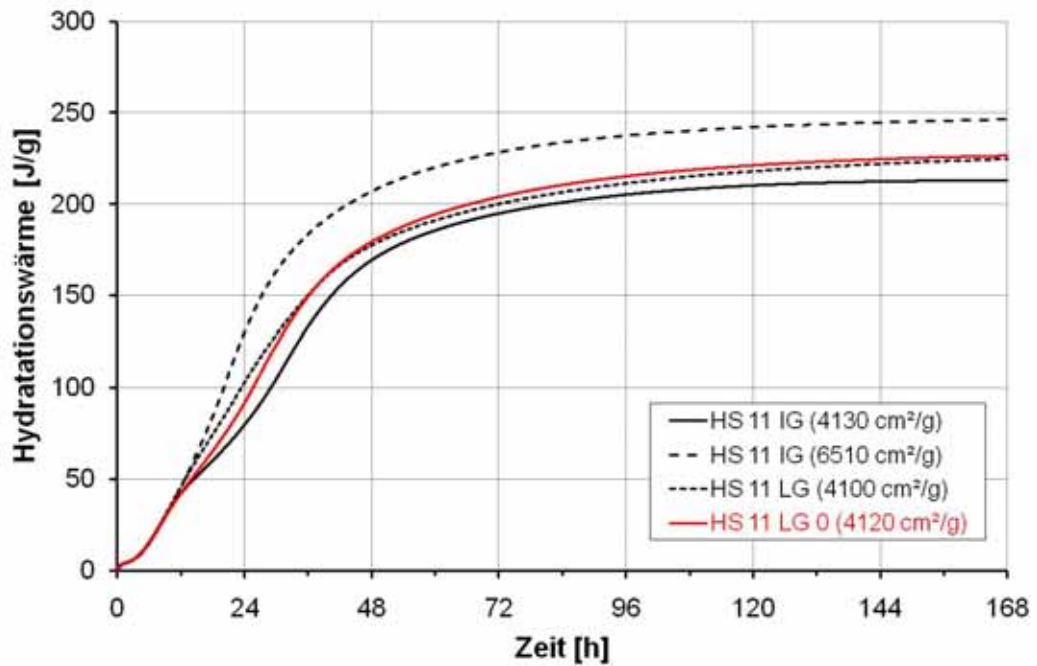


Bild 30: Hydrationswärme von Zementen (HS/CEM I = 75/25) mit industriell (IG) und laborgranulierten (LG) Hüttensanden auf Basis des Hüttensands 11

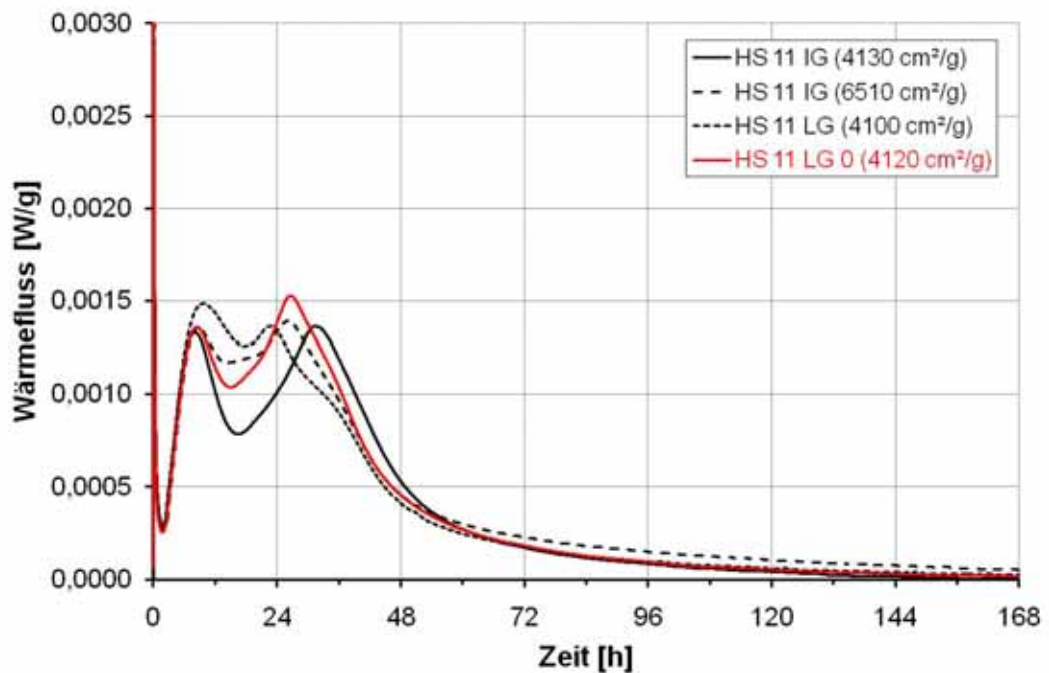
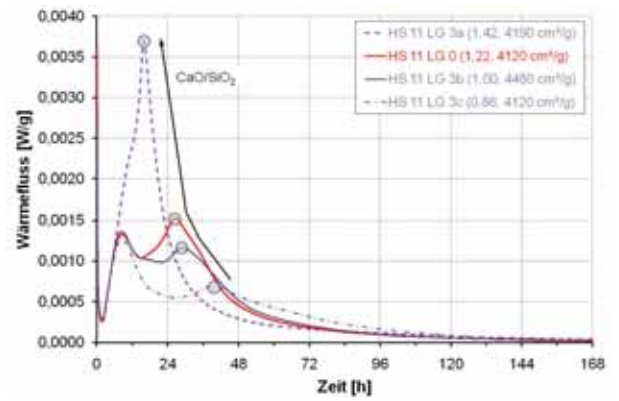
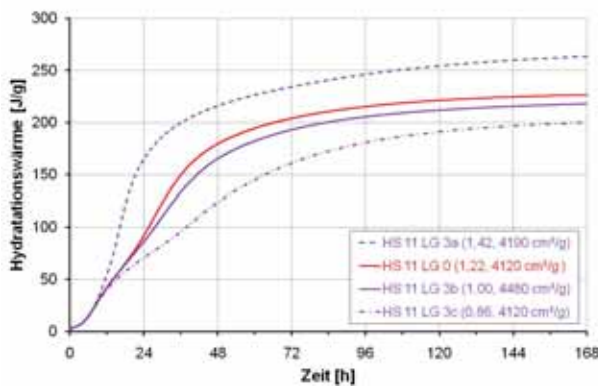
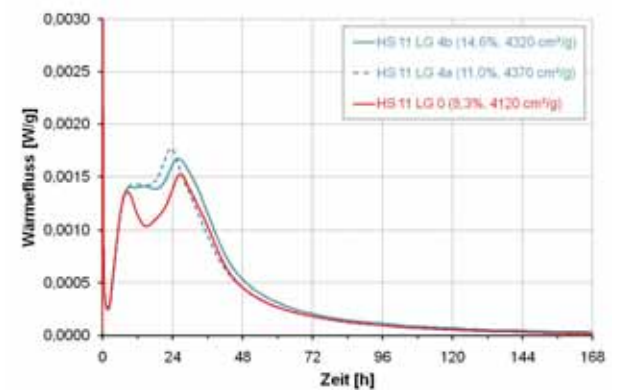
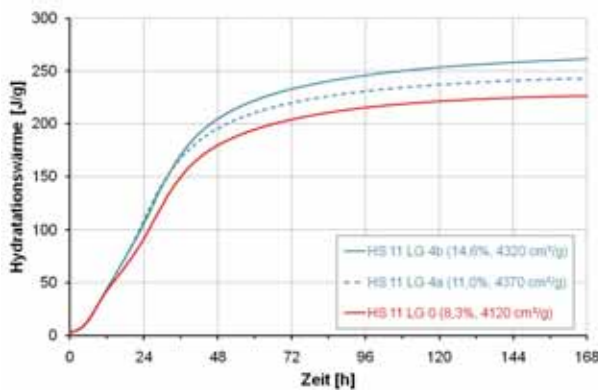


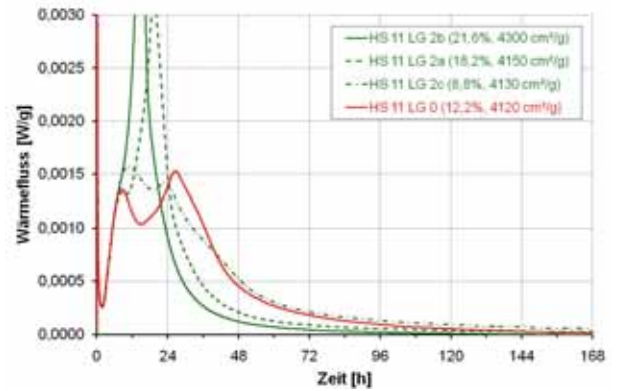
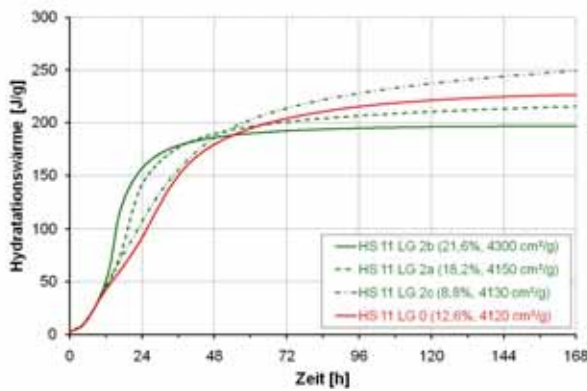
Bild 31: Hydrationswärmefluss von Zementen (HS/CEM I = 75/25) mit industriell (IG) und laborgranulierten (LG) Hüttensanden auf Basis des Hüttensands 11



CaO/SiO₂-Variation

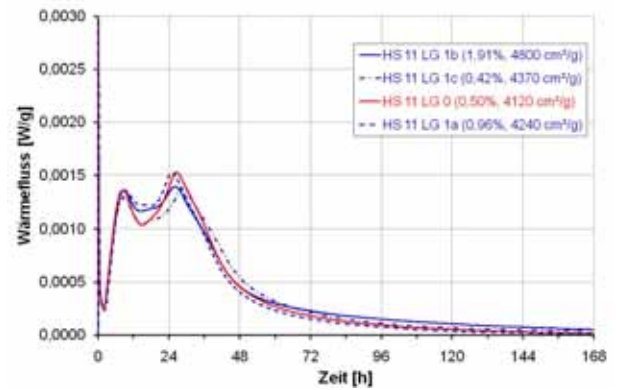
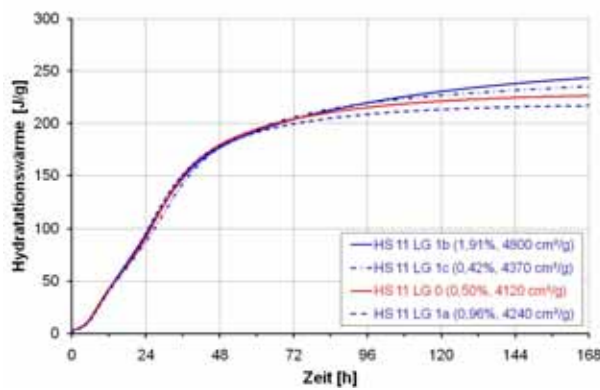


MgO-Variation

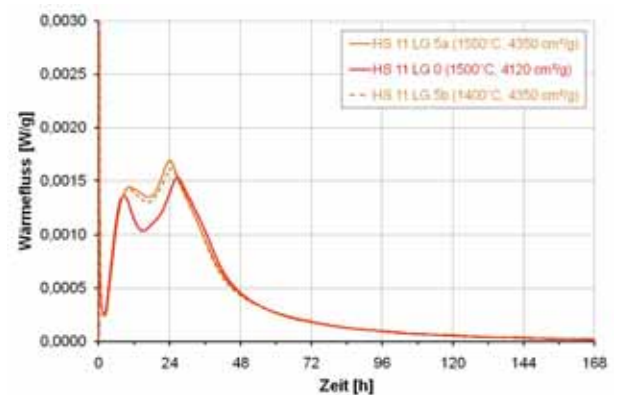
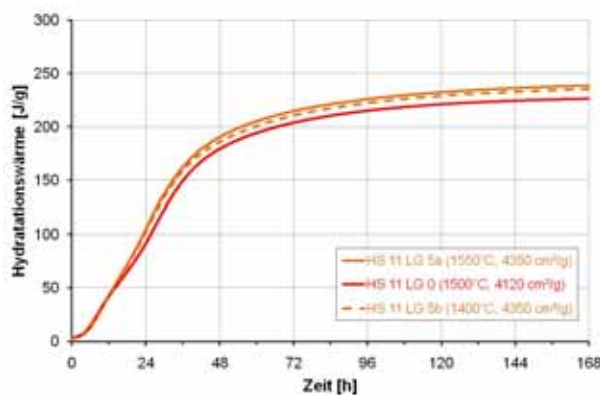


Al₂O₃-Variation

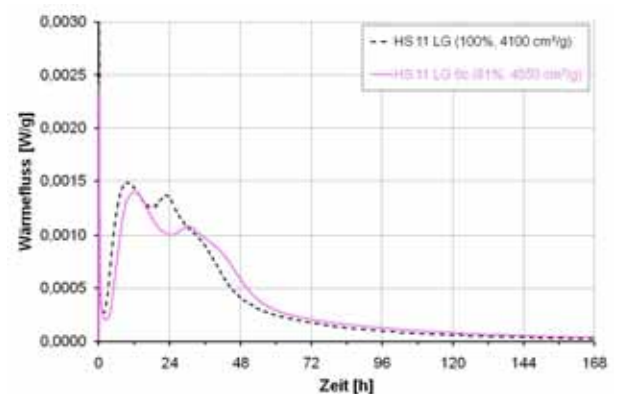
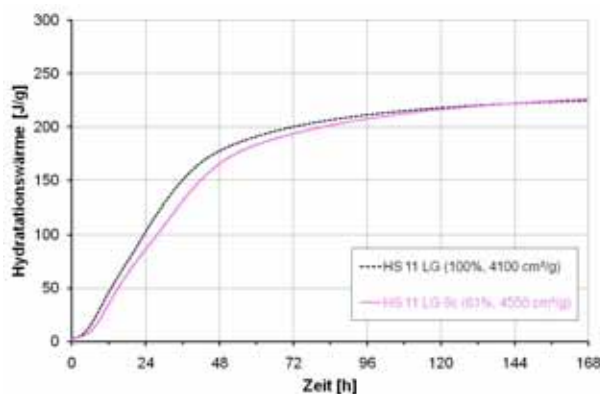
Bild 32-1: Hydrationswärmeeentwicklung von Zementen (HS/CEM I = 75/25) mit laborgranulierten Hüttensanden auf Basis des Hüttensands 11



TiO₂-Variation



Schmelztemperatur-Variation



Glasgehalt-Variation

Bild 32-2: Hydrationswärmeeentwicklung von Zementen (HS/CEM I = 75/25) mit laborgranulierten Hüttensanden auf Basis des Hüttensands 11

Zusammenfassung und Wertung der Ergebnisse

Die Untersuchungen an laborgranulierten Hüttensanden mit Hilfe von Kleinprismen 1 x 1 x 6 cm führte zu statistisch betrachtet unsichereren Werten. Der Zement HS 11 LG (4120) musste wiederholt werden, da er sich im Vergleich zu den modifizierten Hüttensanden z.T. völlig entgegen der Erwartungen verhielt und sich nicht in die beobachteten Zusammenhänge einordnen lies. Dennoch

ergaben sich insgesamt wichtige Hinweise auf den Einfluss einzelner Parameter auf die Reaktivität bzw. Festigkeitsentwicklung hüttensandhaltiger Zemente.

Überraschend ist, dass sich die Variation der Schmelztemperatur nicht stärker auf die Reaktivität der Hüttensande auswirkt. Theoretisch geht man davon aus, dass bei höheren Temperaturen "eingefrorene" Glasstrukturen ungeordneter vorliegen und daher leichter korrodierbar sein müssten [35]. Die Ursache könnte darin begründet liegen, dass bei Versuchen im Schmelzlabor tatsächlich nur die Temperatur der Schmelzen geändert wird. Die chemische Zusammensetzung hingegen verändert sich nur hinsichtlich der flüchtigen Bestandteile (Alkalien, ggf. Schwefel). Im Betrieb hingegen stehen Veränderungen der Hochofenschlackentemperatur oft in Verbindung mit weitergehenden chemischen Veränderungen, die aus dem metallurgischen Prozess resultieren.

Für das Gesamtprojekt war von Bedeutung, ob sich die im klassischen Hochofenzement-System gefundenen Beziehungen auch bei den alkaliaktivierten Systemen wiederfinden würden. Dies war insbesondere mit dem Projektpartner Uni Kassel zu diskutieren. Es zeigte sich jedoch, dass die Beziehungen nicht übertragbar waren, wenn Wasserglas als alkalischer Anreger verwendet wurde.

2.1.5 Untersuchungen zur Frühfestigkeitsoptimierung hüttensandreicher Zemente

2.1.5.1 Verwendung von Feinst-Hüttensand Mikrodur®

Auf Basis früherer Erfahrungen [8] wurden verschiedene Mischungsberechnungen angestellt, um durch Einbezug von Feinsthüttensand Mikrodur® Typ U eine Optimierung der Frühfestigkeit hüttensandreicher Zemente vorzunehmen, die das Hauptprojektziel der Untersuchungen des FEhS-Instituts ist. Diese Mischungsberechnungen sind die Grundlage für Packungsdichteberechnungen, die die Uni Kassel ergänzend vornehmen soll, um festzustellen, ob sich das in [8] beschriebene Konzept auch in einer erhöhten Packungsdichte niederschlägt (vgl. Abschnitt 2.1.5.4).

Hinsichtlich der Optimierungsversuche wurden auf Basis der Lasergranulometrischen Kennwerte für ein Hüttensand/Klinker-Verhältnis von 75/25 unterschiedliche Kombinationen aus Feinsthüttensand (9520 cm²/g nach Blaine), einem separat aufbereiteten relativ grobem Grieß aus Hüttensand 6 (2650 cm²/g) und dem Standard-Portlandzement des Projektes (CEM I 52,5 R-HS/NA; 4430 cm²/g) bzw. dem Standard-Klinkermehl L (4200 cm²/g) des FEhS-Instituts berechnet, die zu einer möglichst breiten, lückenlosen Gesamt-Korngrößenverteilung führen sollen. Der Feinsthüttensand Mikrodur® Typ U dient der Beschleunigung der Hüttensandreaktion, der Hüttensandgrieß der Begrenzung der 28-Tage-Festigkeit zur Vermeidung von Überfestigkeiten.

Bild 33 bis Bild 38 zeigen die Kornfraktionen der einzelnen Komponenten für die ermittelten Kombinationen, d.h. sowohl die der Referenzen R1 bis R3 wie die der ersten Optimierungsansätze O1 bis O3. Auf die Darstellung der relativ gering dosierten Sulfatträgerkomponente (4,5 M.-% SO₃) wurde verzichtet, der SFT wurde aber in der Korngrößenverteilung des Zements berücksichtigt.

Die Grafiken stammen aus der im Rahmen des Projektes weiterentwickelten Arbeitshilfe zur schnellen visuellen Kontrolle der Wirkung von Kombinationen unterschiedlicher Korngrößenverteilungen. In **Bild 39** sind die theoretischen Korngrößenverteilungen und in **Bild 40** die zugehörigen Verteilungsdichten der Mischungen zusammengefasst.

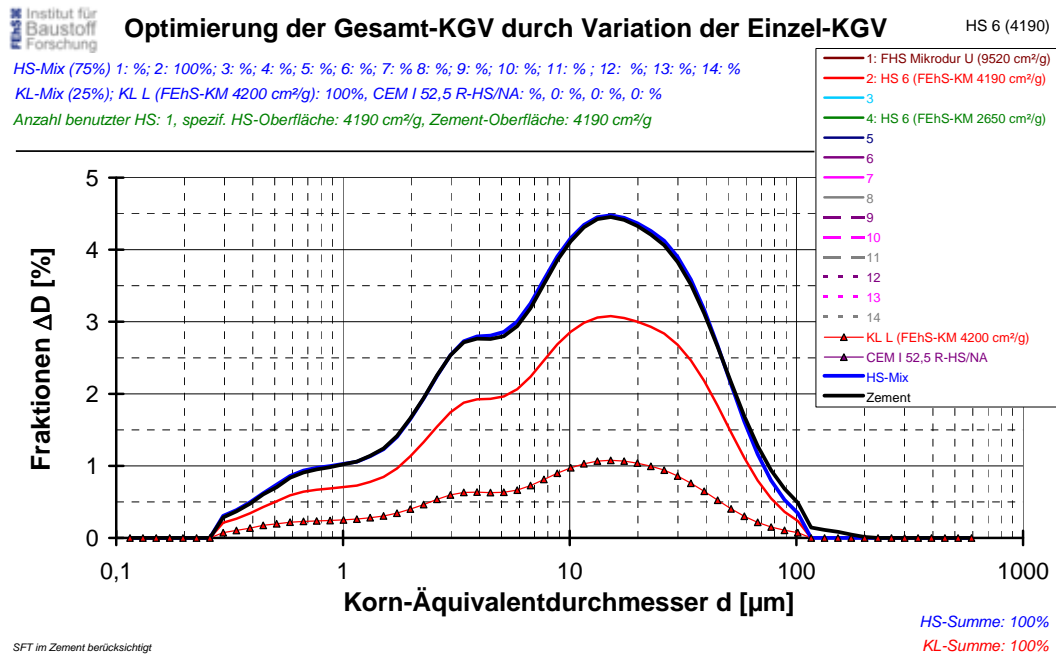


Bild 33: Einzel-Fraktionen der Mischung HS 6-K 75/25 (42)
 Standard der Hüttensand-Datei, Klinker L, R1

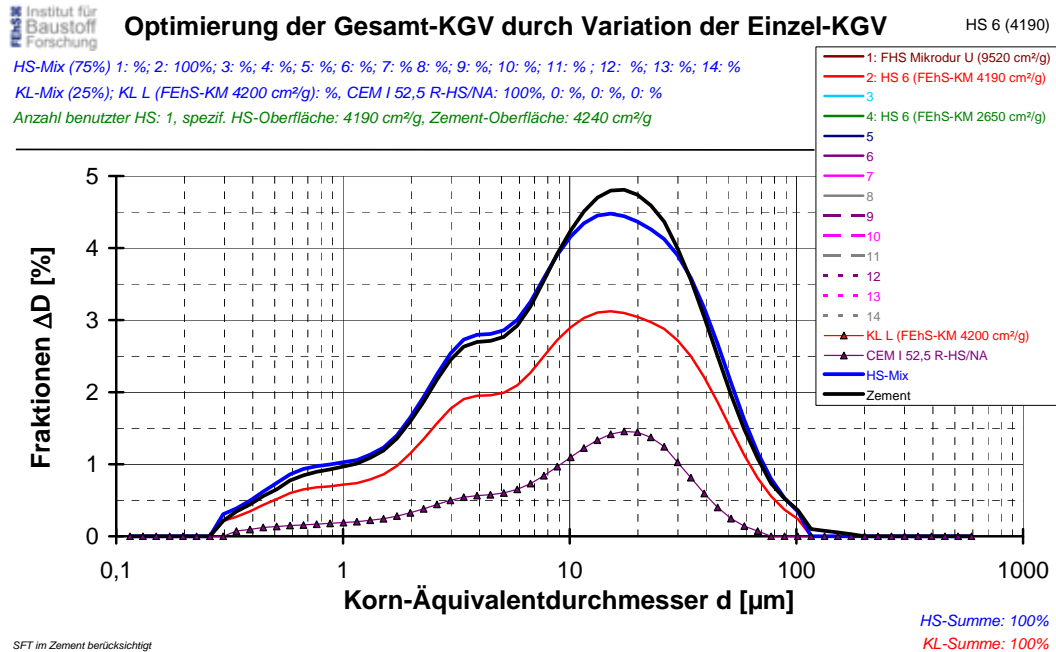


Bild 34: Einzel-Fraktionen der Mischung HS 6-Z 75/25 (42)
 Ersatz Klinker L durch CEM I 52,5 R-HS/NA, R2

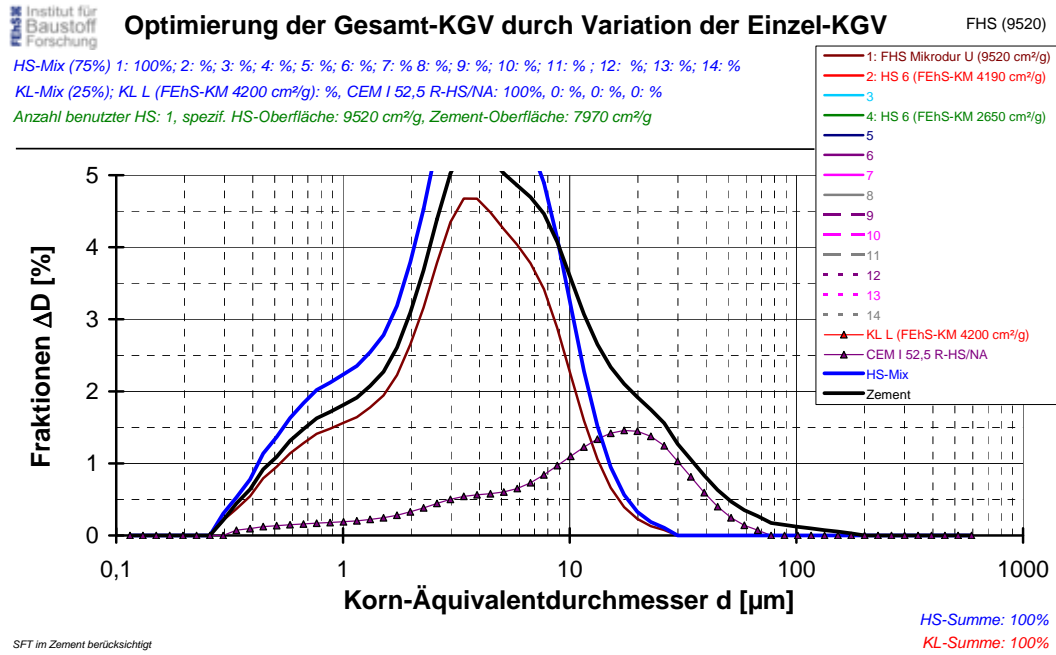


Bild 35: Einzel-Fractionen der Mischung FHS-Z 75/25 (95)
Vollständiger Ersatz des Hüttensands durch Feinsthüttensand, R3

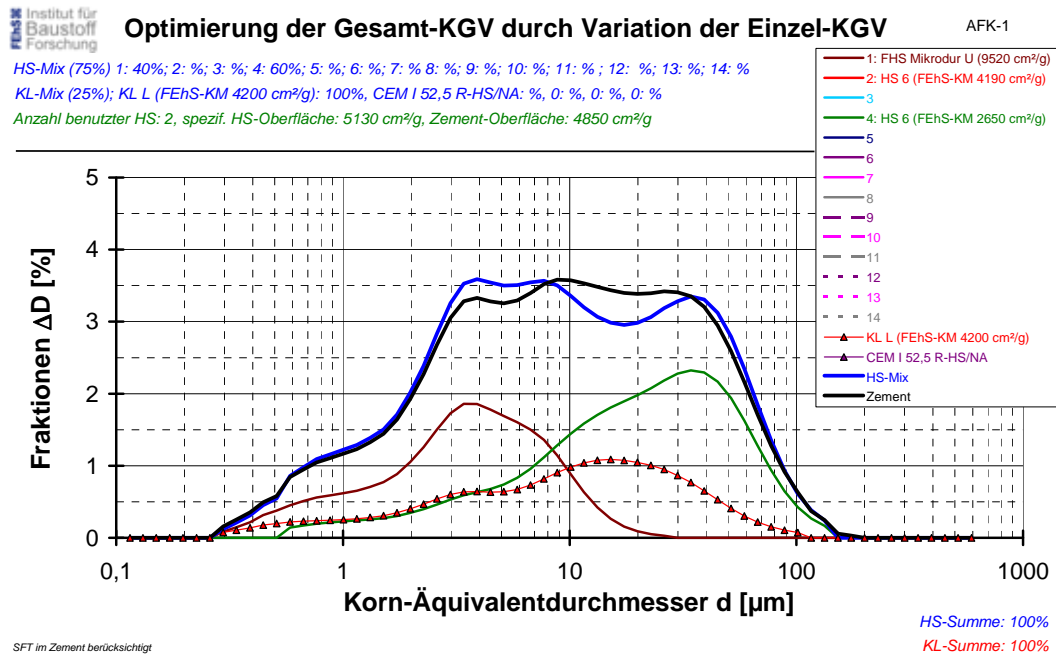


Bild 36: Einzel-Fractionen der Mischung FHS-HS 6-K (AFK-1)
40 % FHS (95), 60 % HSG (26), Klinker L, O1

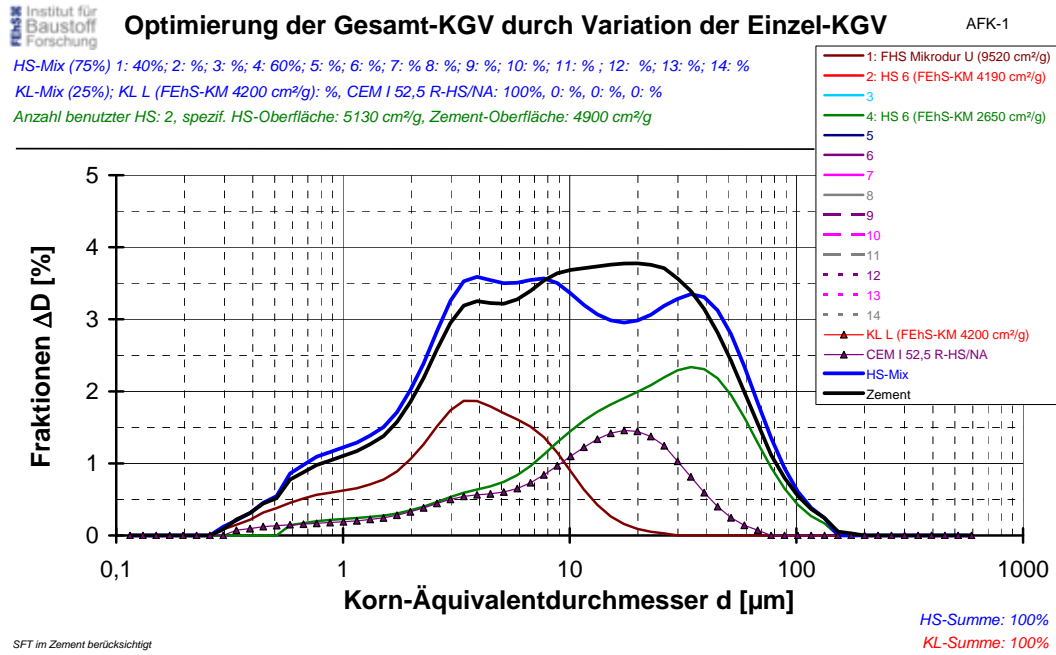


Bild 37: Einzel-Fractionen der Mischung FHS-HS 6-Z (AFK-1)
40 % S (95), 60 % HSG (26), CEM I 52,5 R-HS/NA, O2

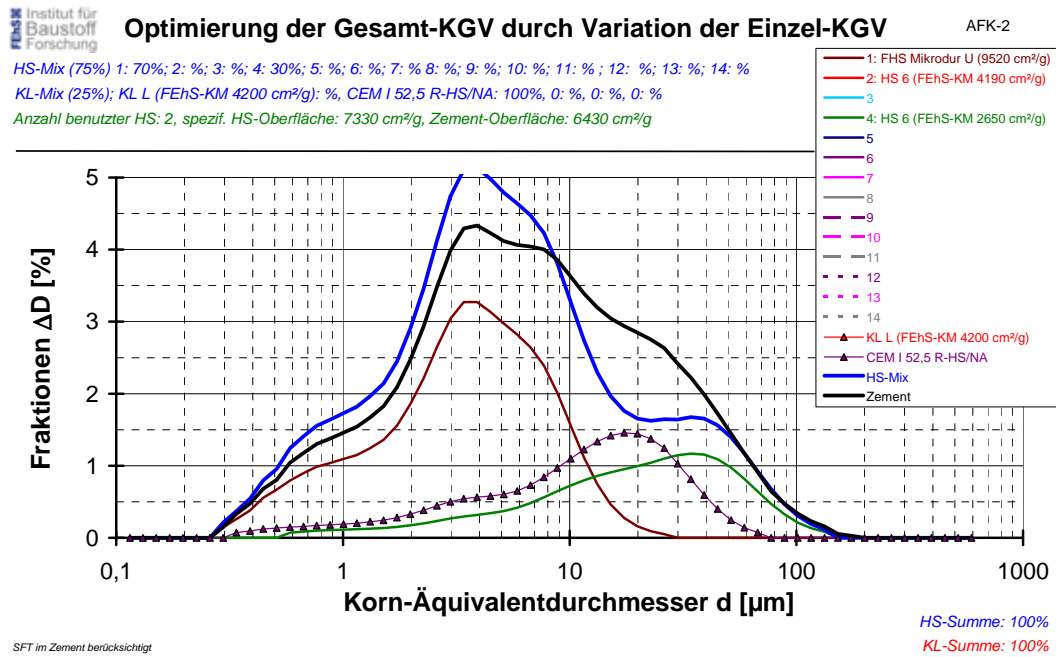


Bild 38: Einzel-Fractionen der Mischung FHS-HS 6-Z (AFK-2)
70 % FHS (95), 30 % HSG (26), CEM I 52,5 R-HS/NA, O3

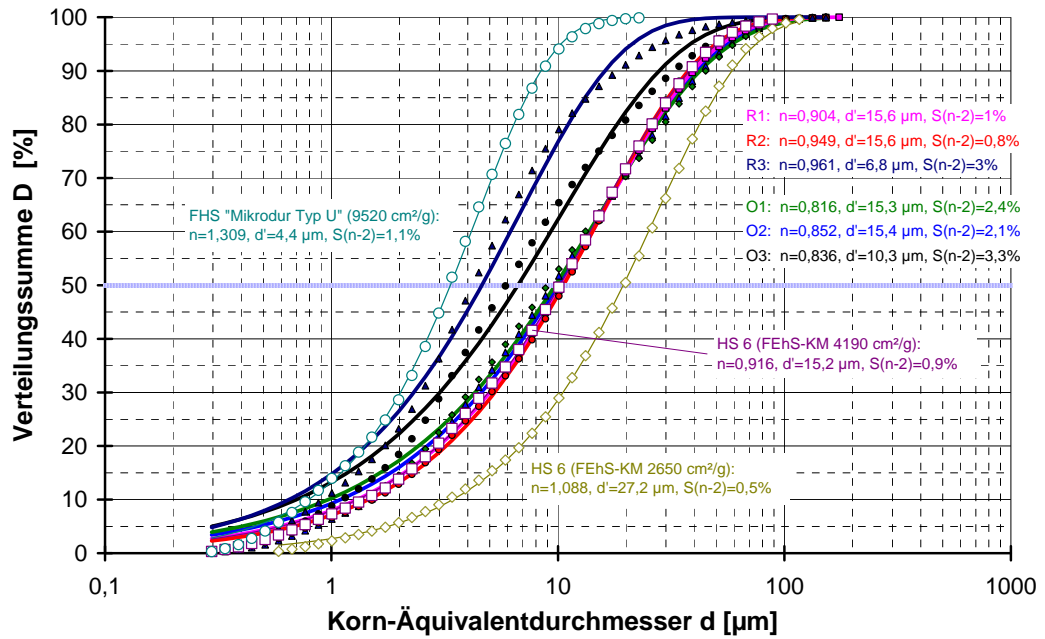


Bild 39: Theoretische Korngrößenverteilungen der Laborzemente R1-3 und O1-3

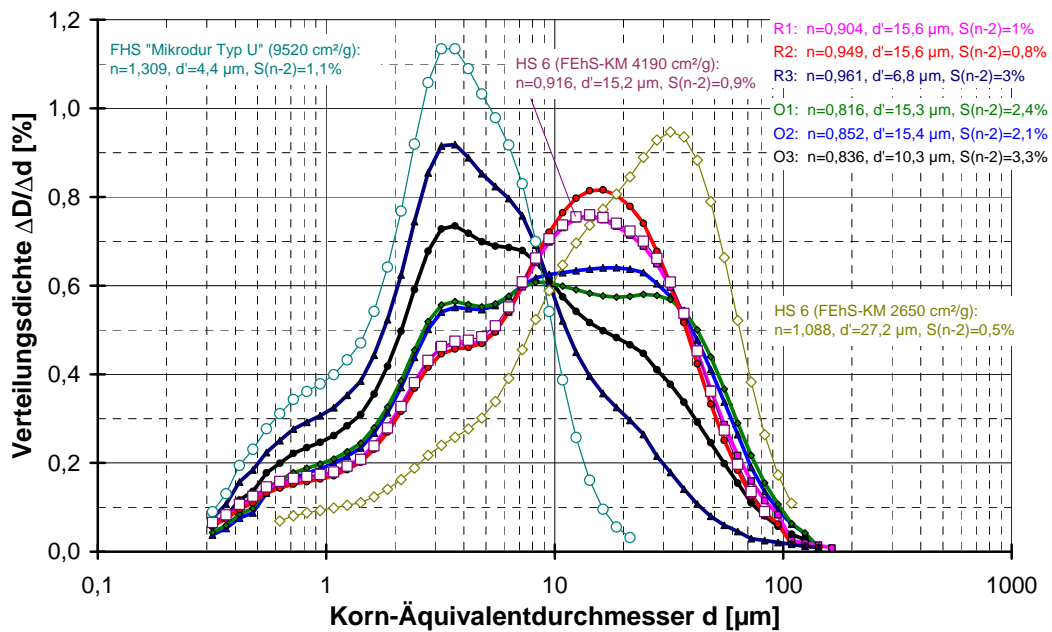


Bild 40: Theoretische Verteilungsdichten der Laborzemente R1-3 und O1-3

Grundlage der bindemitteltechnischen Untersuchungen mit Feinsthüttensand waren die beschriebenen theoretischen Korngrößenverteilungen. Nach Herstellung der Laborzemente wurden die realen Korngrößenverteilungen dieser Zemente gemessen. Es zeigte sich, dass in manchen Fällen deutliche Unterschiede zwischen prognostizierter und gemessener Korngrößenverteilung auftreten können (Bild 41). Dies gilt insbesondere bei der Verwendung von Feinsthüttensand.

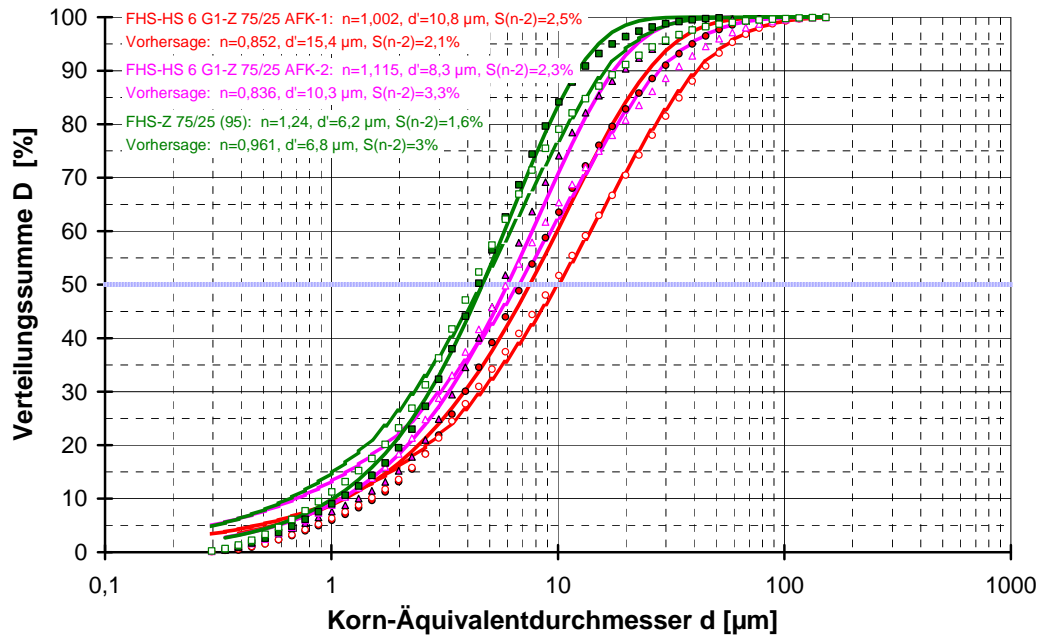


Bild 41: Unterschiede zwischen berechneten und gemessenen Korngrößenverteilungen

Bild 42 zeigt die Festigkeitsentwicklung der verschiedenen Normmörtel. Substituiert man bei einem hüttensandreichen Hochofenzement (R2: HS 6-Z 75/25 (42)) den Hüttensand üblicher Feinheit (42: 4190 cm²/g) vollständig durch Feinsthüttensand (9520 cm²/g), so lässt sich eine Festigkeitsentwicklung wie beim Portlandzement erzielen (R3: FHS-Z 75/25 (95) bzw. R0: CEM I 52,5 R-NS/NA (44)). Allerdings ist damit aufgrund der nicht vorgenommenen Optimierung der Korngrößenverteilung auch ein signifikanter Anstieg des Wasseranspruchs bzw. eine Abnahme des Ausbreitmaßes zu verzeichnen (Bild 43, Bild 44).

Es ist erkennbar, dass grundsätzlich die Verwendung der Hüttensand-Ausfallkörnungen (Mikrodur Typ U + Hüttensand-Grieß HSG 1) zu einer signifikanten Steigerung der Frühfestigkeit führt (O2: 40% FHS + 60% HSG 1; O3: 70% FHS + 30% HSG 1). Jedoch ist auch erkennbar, dass das gleichzeitig angestrebte Ziel, die späteren Festigkeiten nicht wesentlich zu erhöhen (da bereits im Regelfall ausreichend hoch), nicht erreicht wurde. Es fand vielmehr eine Parallelverschiebung der Festigkeiten statt. Es lag die Vermutung nahe, dass dieser Effekt auf eine zu hohe Feinheit des verwendeten Hüttensand-Grießes HSG 1 zurückzuführen war. Daher wurde diese Komponente in einem zweiten Schritt durch ein gröberes Hüttensandmehl HSG 2 ($S_m = 1580$ statt 2650 cm²/g, $d' = 71$ statt 27 µm, $n = 1,04$ statt 0,90) ersetzt (O4: FHS-HS6 G2-Z 75/25 AFK 3). Der signifikante Abfall der Festigkeiten nach 28 und 91 Tagen (Pfeile) im Vergleich zum Zement O2 (FHS-HS 6 G1-Z 75/25 AFK 1) zeigt, dass diese Maßnahme den beabsichtigten Effekt erzielt. Die 28- und 91 Tage-Festigkeitswerte entsprechen exakt denen des Referenzzements R2 (HS 6-Z 75/25 (42)). Darüber hinaus wird der Wasseranspruch gegenüber dem Referenzzement trotz höherer Gesamtfinheit abgesenkt. Die Ausbreitmaße bleiben bei Verwendung der Hüttensand-Ausfallkörnungen in einem akzeptablen Bereich. Allerdings werden auch die Frühfestigkeiten etwas vermindert, da dem

Zement durch Verwendung des deutlich gröberen und anteilmäßig dominierenden Hüttensand-Grießes ein gewisser Anteil an Feinsthüttensandanteilen entzogen wird.

Letzterer Effekt wird besonders deutlich, wenn man die in [Bild 46](#) und [Bild 47](#) dargestellten Hydratationswärmen vergleicht. Der gleich hohe Feinsthüttensandanteil führt sowohl beim Zement O2 (FHS-HS 6 G1-Z 75/25 AFK 1) als auch beim Zement O4 (FHS-HS6 G2-Z 75/25 AFK 3) bis zum Alter von 12 Stunden zur gleichen, gegenüber dem Referenzzement R2 (HS 6-Z 75/25 (42)) beschleunigten, Wärmefreisetzung. Nach 12 Stunden jedoch macht sich die Verwendung des gröberen Hüttensand-Grießes G2 in einer niedrigeren Wärmefreisetzung des Zements O4 im Vergleich zum Zement O2 bemerkbar. Insgesamt die höchste Wärmentwicklung zeigt erwartungsgemäß der Zement R3 (FHS-Z 75/25 (95)), bei dem der Hüttensandanteil nur aus Feinsthüttensand besteht. Die Betrachtung der summierten Hydratationswärmen ergibt, dass sich diese - im Gegensatz zu den Festigkeiten - weit weniger voneinander unterscheiden. Primär findet also eine Verschiebung der Wärmeentwicklung statt (Bild 46). In allen Fällen, auch bei nahezu identischer Festigkeitsentwicklung (FHS-Z 75/25 (95)), liegen die Hydratationswärmen der Hochofenzemente niedriger.

Die unerwünschte Erhöhung der Festigkeit auch nach 28 und 91 Tagen kann auf eine zu hohe Feinheit des zunächst verwendeten Hüttensand-Grießes HSG 1 zurückgeführt werden. Daher war diese Komponente in einem zweiten Schritt durch ein gröberes Hüttensandmehl HSG 2 ($S_m = 1580$ statt $2650 \text{ cm}^2/\text{g}$, $d' = 71$ statt $27 \text{ }\mu\text{m}$, $n = 1,04$ statt $0,90$) ersetzt worden (Optimierter Zement O4: FHS-HS 6 G2-Z 75/25 AFK 3). Der signifikante Abfall der Festigkeiten nach 28 und 91 Tagen im Vergleich zum Zement O2 (FHS-HS 6 G1-Z 75/25 AFK 1) zeigte, dass diese Maßnahme den beabsichtigten Effekt erzielte. Jedoch war auch zu verzeichnen, dass die Frühfestigkeitssteigerung nach 2 Tagen nur noch gering war, vermutlich weil der Anteil besonders reaktiven Feinst-Hüttensands zu gering war. Daraus resultierte die Konzeption des Zements O5 (FHS-HS 6 G3-Z 75/25 AFK 4) unter Verwendung des Hüttensand-Grießes HSG 3 ($S_m = 1400 \text{ cm}^2/\text{g}$, $d' = 54 \text{ }\mu\text{m}$, $n = 1,09$). Kombiniert wurden 41 M.-% Feinst-Hüttensand (statt 30 M.-%), 34 M.-% Hüttensand-Grieß 3 (statt 45 M.-% HSG 2) und 25 M.-% CEM I 52,5 R. Ermittelt wurden die Festigkeits- und Hydratationswärmeentwicklung.

In Bild 42 kennzeichnen Pfeile den ergänzten Zement O5. Leider muss man feststellen, dass der beabsichtigte Festigkeitseffekt nicht im gewünschten Maß eintrat. Zwar konnte die Frühfestigkeit wieder deutlich mehr gesteigert werden als beim Zement O4 und man erreichte wieder das Niveau des Zements O2. Auch wurden gegenüber diesem die späteren Festigkeiten etwas weniger erhöht. Dennoch lagen sie noch deutlich über denen des Referenzzements R2 (HS 6-Z 75/25 (42)).

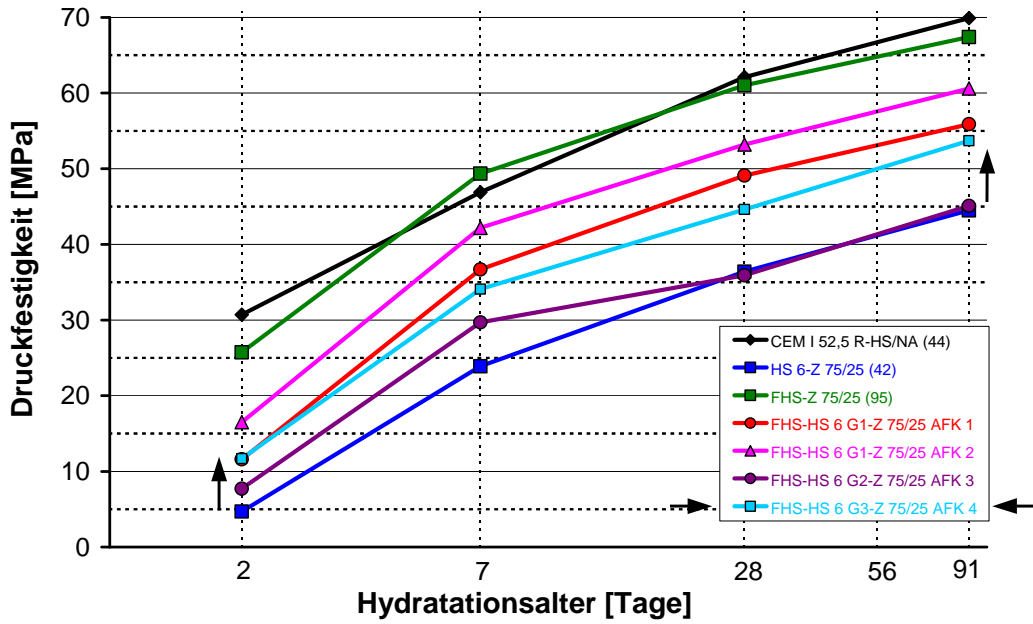


Bild 42: Festigkeitsentwicklung mit Feinsthüttensand und Hüttensand-Ausfallkörnungen

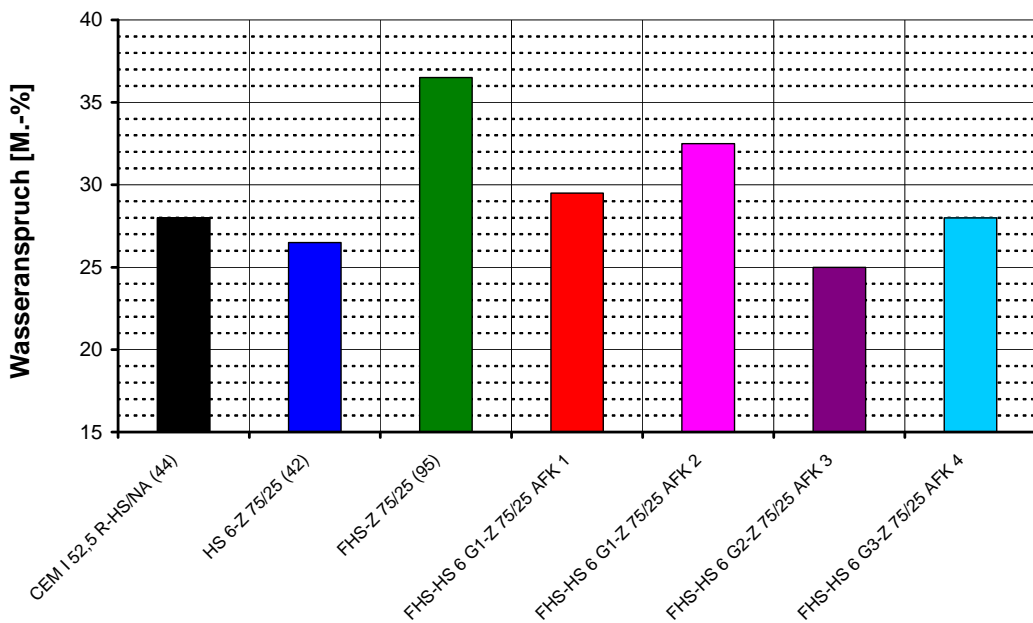


Bild 43: Wasseranspruch mit Feinsthüttensand und Hüttensand-Ausfallkörnungen

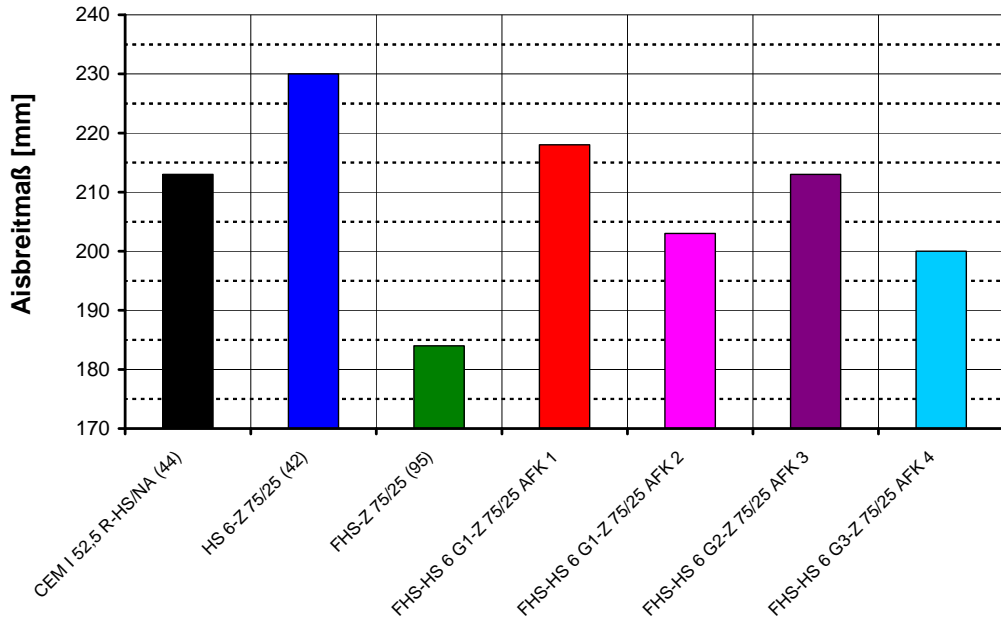


Bild 44: Ausbreitmaß mit Feinsthüttensand und Hüttensand-Ausfallkörnungen

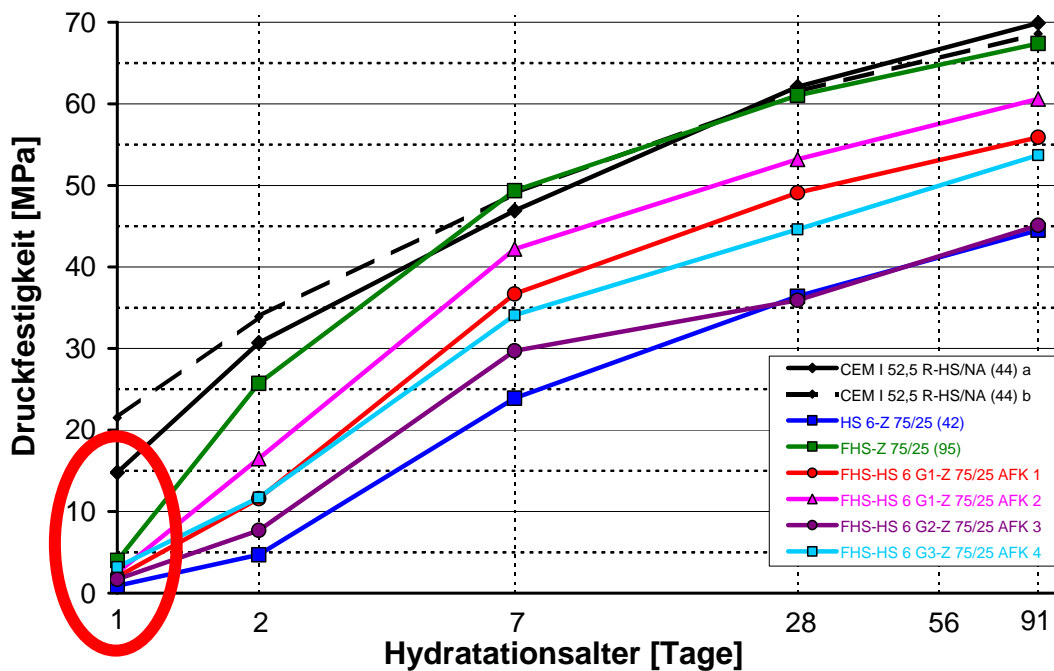


Bild 45: Festigkeitsentwicklung der Mörtel mit den Zementen auf Basis des Portlandzements CEM I 52,5 R, des Hüttensands 6 und des Feinst-Hüttensands Mikrodur® Typ U

Ergänzend wurden für die verschiedenen Zemente auch die 1 Tages-Druckfestigkeiten ermittelt. Bild 45 zeigt, dass eine Optimierung der Hüttensandkomponente mittels des einzigen in diesem Projekt zur Verfügung stehenden Feinst-Hüttensands Mikrodur® Typ U nicht zu einer signifikanten Verbesserung führte. Zu diesem Zeitpunkt dominiert demnach eindeutig die Portlandzement- bzw. Klinkerkomponente die Reaktion des Bindemittels. Eine etwaige Packungsdichteoptimierung hätte

auch zu diesem Zeitpunkt bereits wirksam sein müssen, was die später in Abschnitt 2.1.5.4 getroffenen Aussagen bestätigt. Auffällig ist auch die unterschiedliche Frühfestigkeit nach 1 und 2 Tagen für die beiden Chargen des Portlandzements (vgl. Abschnitt 2.1.1.3).

Im Hinblick auf die Hydratationswärmeentwicklung bestätigt auch der Zement O5, dass bei Variation der granulometrischen Zusammensetzung primär eine Verschiebung des Hydratationswärmeflusses stattfindet (Bild 46), die insgesamt freigesetzte Wärmemenge nach 7 Tagen aber relativ ähnlich ist (Bild 47). Trotz sehr ähnlicher Festigkeiten liegt die nach 7 Tagen freigesetzte Wärme des Zements R3 (FHS-Z 75/25 (95)), dessen Hüttensandanteil nur aus Feinsthüttensand besteht, deutlich unter derjenigen des Zements R0 (CEM I 52,5 R).

Die Hydratationswärmeflüsse der Zemente O2 und O5 verläuft ähnlich. Ganz offensichtlich ergänzt beim Zement O2 der Feinstanteil des mit 2650 cm²/g relativ "feinen" Hüttensand-Grießes 1 die 40 % Feinst-Hüttensand derart, dass sie zur (fast) gleichen Reaktivität führen, wie sie beim Zement O5 unter Verwendung von 55 % Feinst-Hüttensand, aber ohne ergänzenden Feinstanteil aus dem "groben" Hüttensand-Grieß 3 (1400 cm²/g) beobachtet wird.

In Tabelle 11 sind die Hydratationswärmern für die Kombinationen mit CEM I 52,5 R-HS/NA zusammengestellt. Die Kombinationen mit dem Standard-Klinker L des FEhS-Instituts (R1: HS 6-K 75/25 (42), R4: CEM I (KL L), O1: FHS-HS 6 G1-K 75/25 AFK 1) werden an dieser Stelle nicht weiter betrachtet.

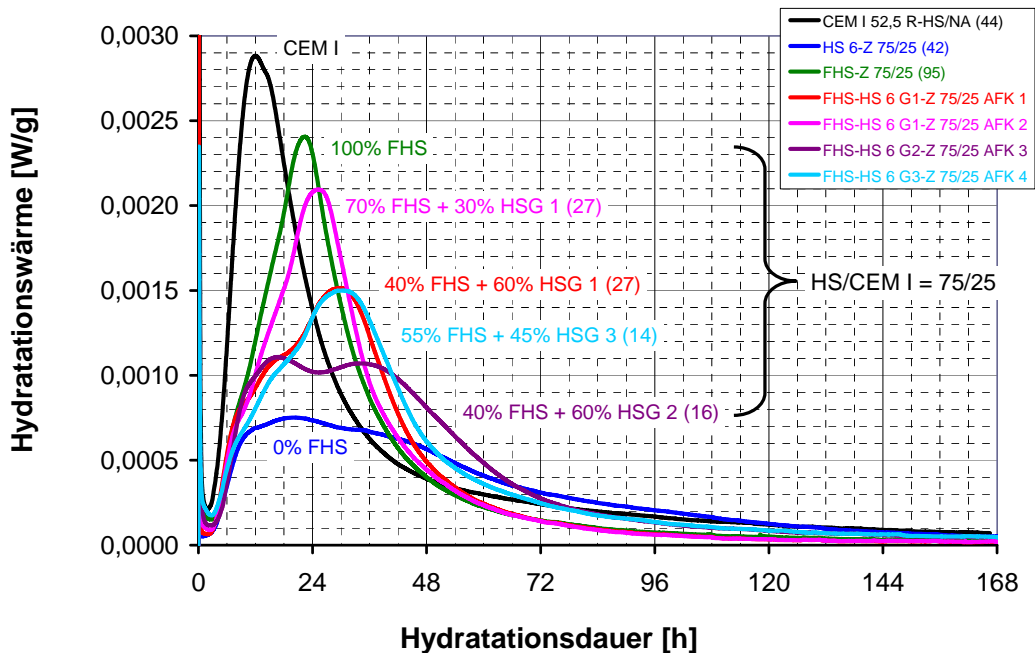


Bild 46: Hydratationswärmefluss mit Feinsthüttensand und Hüttensand-Ausfallkörnungen

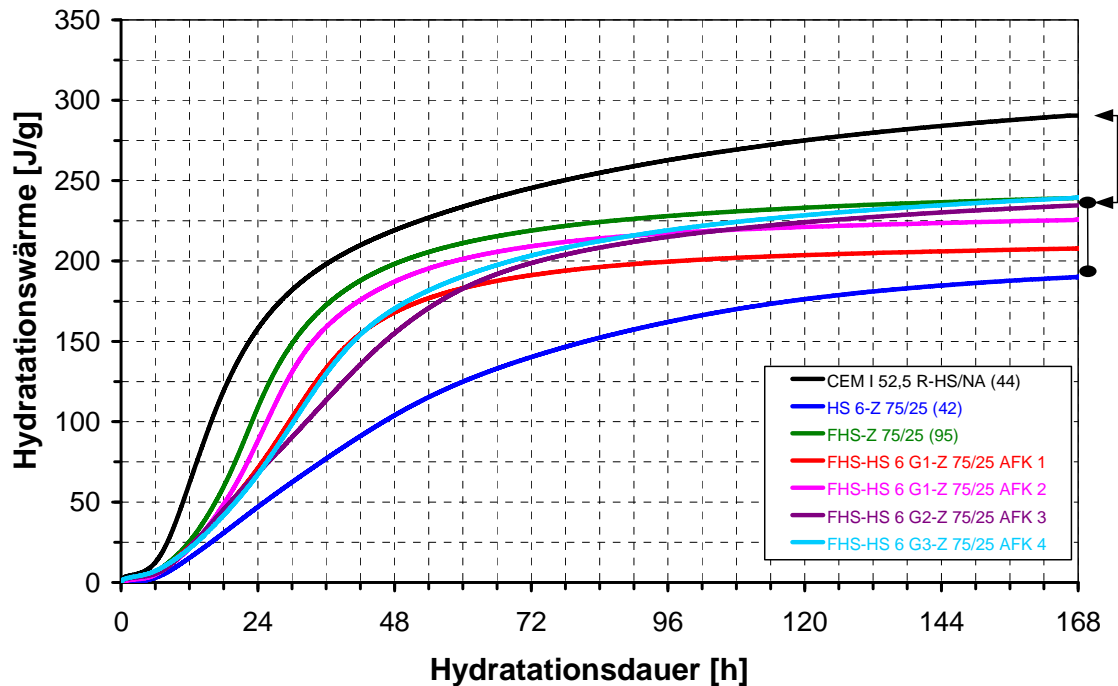


Bild 47: Hydrationswärme mit Feinsthüttensand und Hüttensand-Ausfallkörnungen

Zement		FHS	HSG 1-3	2 Tage	7 Tage
		M.-%		J/g	
R0	CEM I 52,5-HS/NA (44)	-	-	219	290
R2	HS 6-Z 75/25 (42)	-	-	104	190
R3	FHS-Z 75/25 (95)	100	-	198	239
O2	FHS-HS 6 G1-Z 75/25 AFK 1	40	60	168	208
O3	FHS-HS 6 G1-Z 75/25 AFK 2	70	30	187	226
O4	FHS-HS 6 G2-Z 75/25 AFK 3	40	60	155	235
O5	FHS-HS 6 G3-Z 75/25 AFK 4	55	45	170	239

Tabelle 11: Hydrationswärmernach 2 und 7 Tagen

Häufig, auch im Rahmen dieses Projektes, wird die Hydrationswärmeentwicklung als ein Maß für die Reaktivität eines Bindemittels herangezogen. Daher ist es zunächst naheliegend zu versuchen, Hydrationswärme- und Festigkeitsentwicklung zu korrelieren. Betrachtet man singular ein definiertes System, so kann eine solche Korrelation gefunden werden. In Bild 48 erkennt man, dass unter Heranziehung insbesondere der 2 Tage-Werte für die Zemente mit einem Hüttensand/Zement-Verhältnis von 75/25 eine gute Korrelation besteht. Die Korrelation beinhaltet hingegen den "systemfremden" Portlandzement allenfalls für die 2 Tage-Werte.

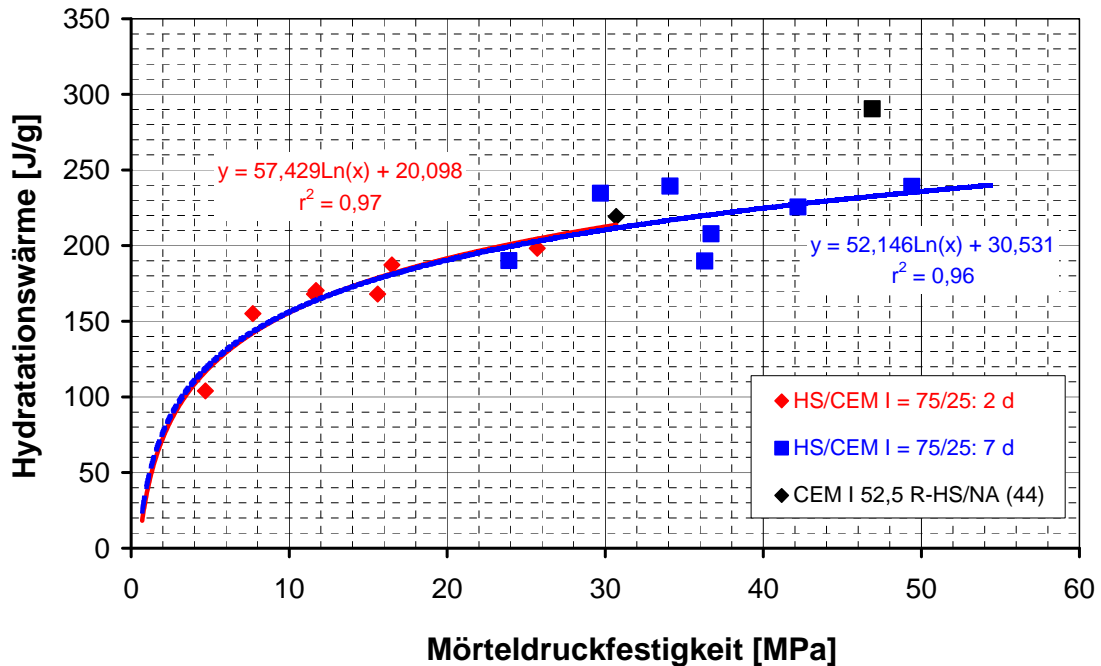


Bild 48: Korrelation Mörteldruckfestigkeit und Hydrationswärme nach 2 und 7 Tagen

Zusammenfassung und Wertung der Ergebnisse

Das Prinzip der Hüttensand-Ausfallkörnungen ist grundsätzlich anwendbar. Jedoch zeigte sich, dass zu seiner effektiven Anwendbarkeit es notwendig erscheint, noch feineres Hüttensandmehl zu verwenden, als es Mikrodur® Typ U bereits darstellt. Nur dann erzielt man mit der Komponente Feinst-Hüttensand eine Festigkeitssteigerung überwiegend nach 1 und 2 Tagen und nur noch untergeordnet nach 28 und 91 Tagen. Mikrodur® Typ U enthält demgegenüber offenbar noch zu viele Partikel, deren Oberfläche insgesamt zu klein ist, um durch die schnelle Ausbildung von CSH-Phasen und die dadurch bewirkte Einbindung der Hüttensandpartikel in die Zementsteinmatrix gezielt nur die Frühfestigkeit steigern zu können, ohne die späteren Festigkeiten zu verändern. Diesem Nachteil kann man mit größerem Hüttensand-Grieß nur begrenzt begegnen.

Die Bereitstellung von Feinsthüttensanden ist jedoch problematisch, da die Hüttensandmahlung generell sehr energieintensiv ist und Feinsthüttensand bisher nur über die ebenfalls energieintensive Sichtung gewonnen werden kann. Eine grundlegende Veränderung der Frühfestigkeitsentwicklung hüttensandreicher Zemente bei gleichzeitiger Begrenzung der 28-Tage-Festigkeitsentwicklung ist demnach durch Mikrodur® Typ U leider nicht möglich gewesen.

Aus den Untersuchungen zur Korrelation von Hydrationswärme und Festigkeit folgt, dass innerhalb eines definierten Systems Optimierungsversuche zunächst mit Hilfe der Hydrationswärmefreisetzung relativ schnell überprüft werden können. Das hat den Vorteil, dass weniger Material benötigt wird und die Messprozedur vergleichsweise wenig Aufwand erfordert. Weicht

man jedoch vom definierten System ab, betrachtet man beispielsweise nur den Portlandzement oder aber, wie bei den Projektpartnern, alkaliaktivierte Hüttensande, so erkennt man, dass es keine generelle Korrelation gibt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass jeweils mehr oder weniger unterschiedliche Reaktionsprodukte gebildet werden, wobei auch unterschiedliche Reaktionswärmen freigesetzt werden. Von klassischen Hochofenzementen ist bekannt, dass die gebildeten CSH-Phasen kleinteiliger sind als bei Portlandzementen und auch ein niedrigeres Ca/Si-Verhältnis aufweisen. Gleichzeitig ist der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser bei gleicher Druckfestigkeit und ansonsten konstanten Randbedingungen (z.B. w/z-Wert) kleiner. Bei anderen Systemen, z.B. bei Kombination von alkaliaktiviertem Hüttensand und Metakaolinit, finden z.T. parallel unterschiedliche Reaktionen statt, die aber jeweils zu festigkeitsbildenden Reaktionsprodukten führen.

2.1.5.2 Verwendung von Puzzolanen

Im Hinblick auf die Optimierung der Frühfestigkeiten hüttensandhaltiger Zemente ist es prinzipiell denkbar, dass auch bei der Verwendung puzzolanisch, d.h. langsamer reagierender Stoffe allein aufgrund granulometrischer Effekte eine Festigkeitssteigerung erreichbar ist. Darüber hinaus war es sinnvoll zu überprüfen, ob bei der Verwendung von Feinsthüttensand, die in den in Bild 45 wiedergegebenen Versuchen zu erhöhten 28 Tage-Festigkeitswerten geführt hatte, der gröbere, ebenfalls aus Hüttensand gebildete Anteil der Korngrößenverteilung nicht durch einen puzzolanisch reagierenden Stoff ersetzt werden könnte, z.B. durch ungesichtete Flugasche.

Aus diesem Grund wurden verschiedene Zemente konzipiert, die zusätzlich zu (Feinst-)Hüttensand und Klinker entweder die Silikastäube 971-U bzw. 920-D, die ungesichtete Steinkohlenflugasche SFA 2 oder die gesichtete Flugasche Microsit[®] M 10. In diese Untersuchungen wurde auch zum Vergleich gemahlene Reisschalenasche einbezogen. Es gibt zahlreiche Literaturhinweise, dass dieses Material, das zu rd. 90 M.-% aus SiO₂ besteht, aufgrund seiner puzzolanischen Eigenschaften ein geeigneter Bindemittelbestandteil sein kann. Der Anbieter der untersuchten "*Bio-Silica*" verwies auf eine mit Silikastaub vergleichbare Leistungsfähigkeit. Die Daten zu den beiden verwendeten gemahlene Reisschalenaschen sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Die Aschen liegen deutlich gröber vor als Silikastaub. Bild 49 zeigt ungemahlene Reisschalenasche links im Auflichtmikroskop und rechts im REM. Bild 50 zeigt gemahlene "*Bio-Silica*". Besonders deutlich ist die poröse Kornstruktur erkennbar.

	ungemahlen	RSA-25	TRN-50	EN 197-1 (Silikastaub)	EN 13263 (Silikastaub)	
SiO ₂	89,1	92,5	89,9	> 85	> 85	M.-%
CO ₂	1,59	1,46	0,90	< 4	< 4	M.-%
H ₂ O	0,96	1,63	1,27			M.-%
Cl ⁻	0,008	0,014	0,027	-	< 0,3	M.-%
SO ₃	0,201	0,100	0,055	-	< 2,0	M.-%
CaO _{frei}	-	-	-	-	< 1,0	M.-%
Dichte	-	2,292	2,305	-	-	g/cm ³
Blaine	-	9150	7140	-	-	cm ² /g
BET	-	6,5	13,0	> 15	15 - 35	m ² /g
d'	-	17	33	-	-	µm
d _{50%}	-	13	25	-	-	µm
n	-	1,35	1,31	-	-	-

Tabelle 12: Eigenschaften von Reisschalenasche

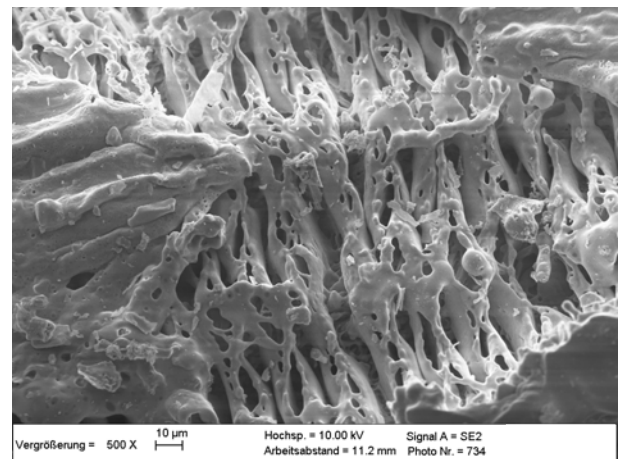


Bild 49: Ungemahlene Reisschalenasche

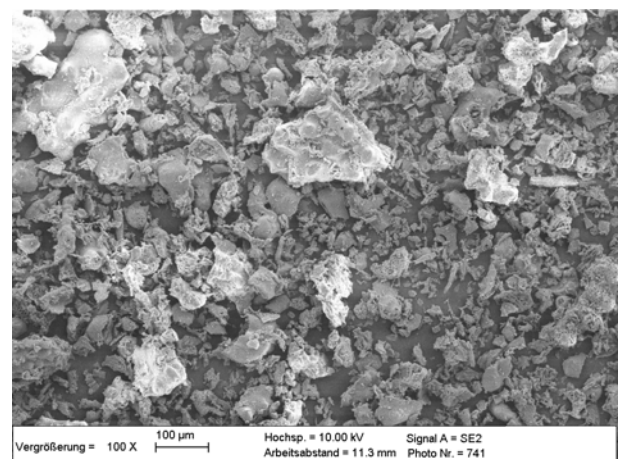
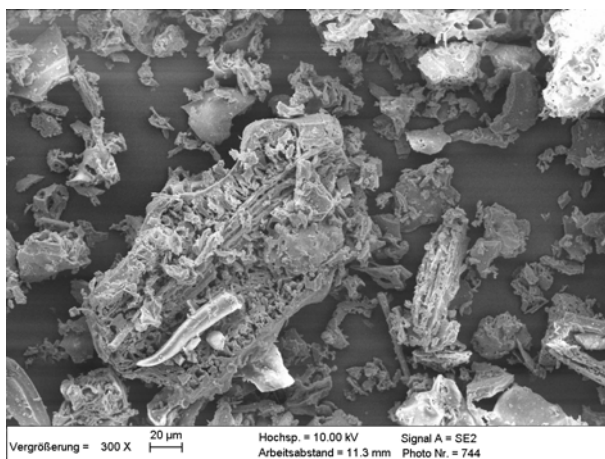


Bild 50: Gemahlene Reisschalenasche (3710 cm²/g)

Zur Überprüfung der generellen Wirksamkeit sowohl von Silikastaub (Typ 971-U) als auch von gemahlener Reisschalenasche (Typen RSA-25 und TRN-50) wurde zunächst sowohl der im FEhS-Institut übliche Standard-Portlandzement CEM I 42,5 R (also nicht der im NanoTecture-Projekt übliche CEM I 52,5 R-HS/NA) als auch der zugehörige Klinker für die hüttensandhaltigen Zemente verwendet. In den Laborzementen substituierten 5 M.-% Silikastaub bzw. gemahlene Reisschalenasche 5 M.-% Portlandzement bzw. Hüttensand. Verwendet wurde der relativ reaktionsträge Hüttensand 16.

Bild 51 zeigt die Festigkeitsentwicklung der Normmörtel nach DIN EN 196. Man erkennt, dass weder die Zugabe von Silikastaub (Typ 971-U) noch die Zugabe der gemahlene Reisschalenasche (Typen RSA-25 und TRN-50) zu signifikanten Veränderungen führte. Tendenziell war die Reisschalenasche beim Portlandzement etwas weniger wirksam als der Silikastaub. Beim Hochofenzement wirkten sich alle drei SiO₂-Träger tendenziell gleich positiv aus.

Aus **Bild 52** geht hervor, dass die Ausbreitmaße a_0 durch die Verwendung der feinen SiO₂-Träger beeinträchtigt wurden.

Der Verlauf der Hydratationswärmen bestätigt die bei der Festigkeitsentwicklung gemachten Beobachtungen (**Bild 53** - **Bild 56**).

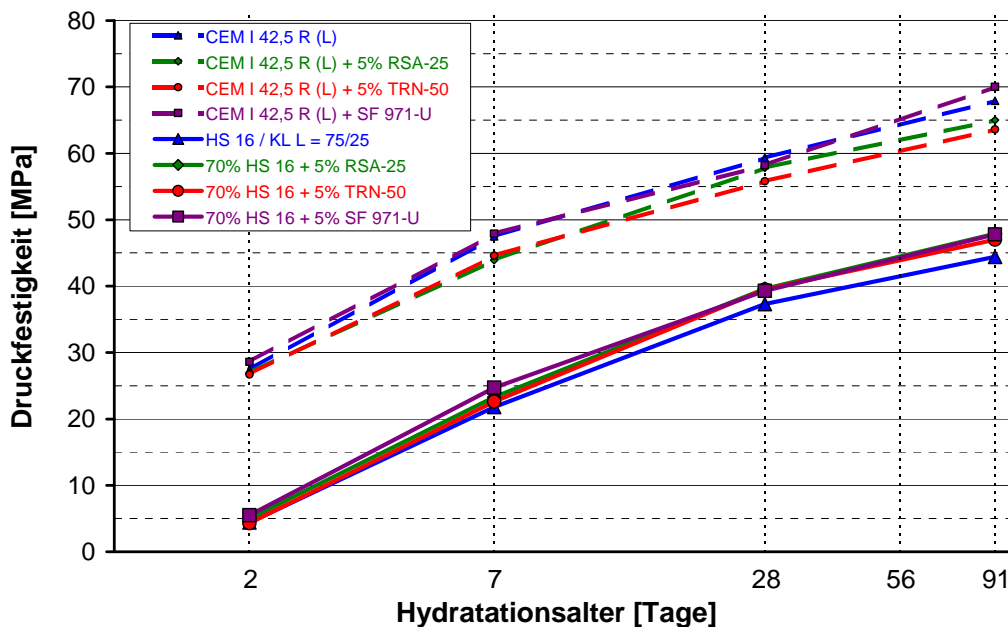


Bild 51: Festigkeitsentwicklung bei Verwendung unterschiedlicher puzzolanischer SiO₂-Träger

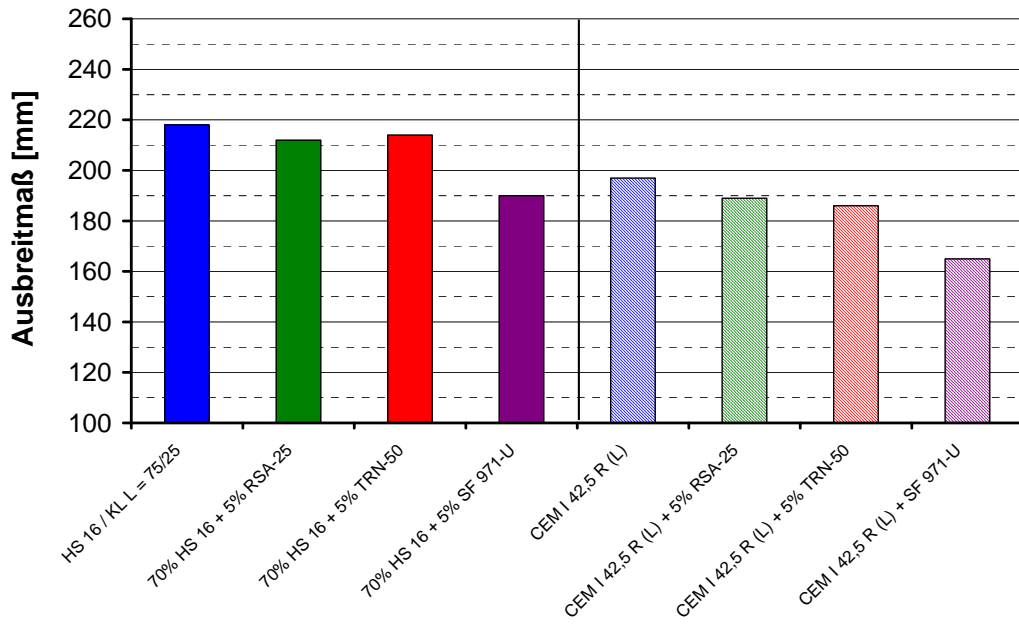


Bild 52: Ausbreitmaßänderung bei Verwendung unterschiedlicher puzzolanischer SiO₂-Träger

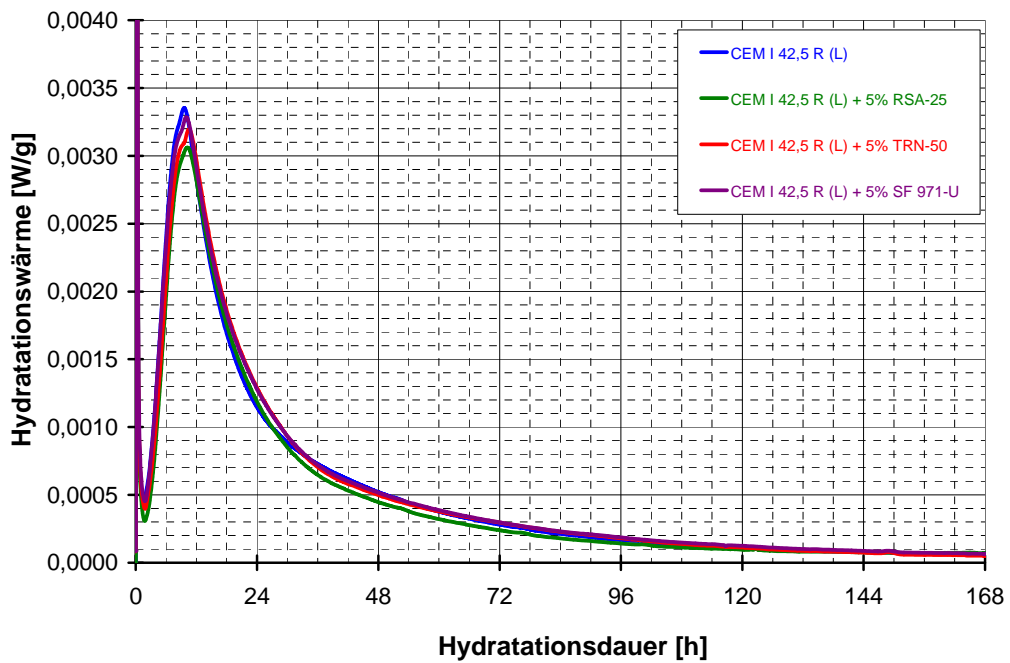


Bild 53: Hydratationswärmefluss bei Verwendung unterschiedlicher puzzolanischer SiO₂-Träger

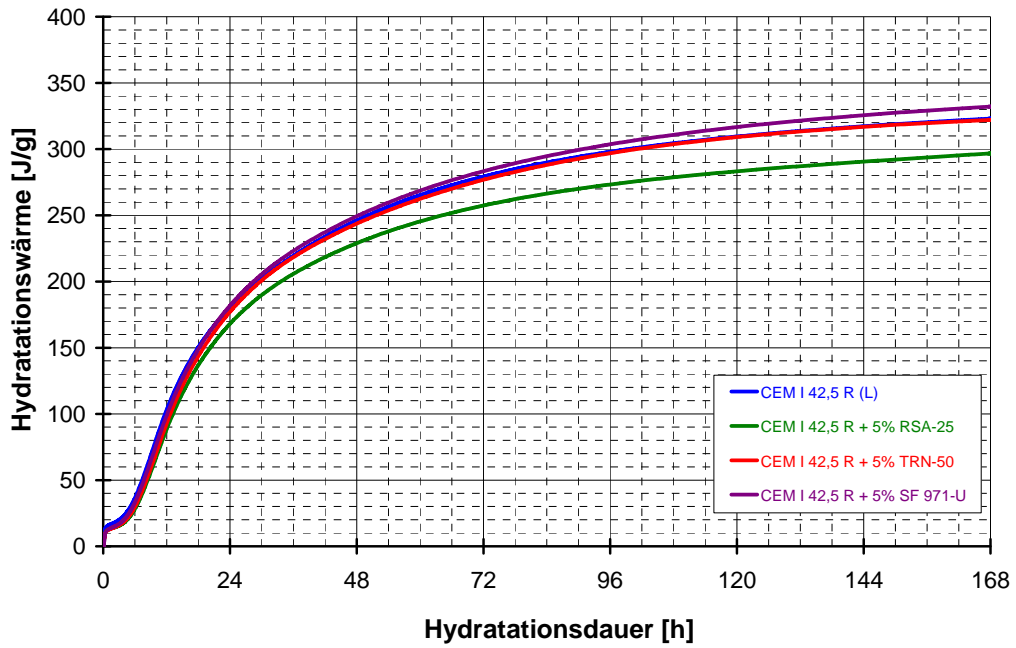


Bild 54: Hydratationswärme bei Verwendung unterschiedlicher puzzolanischer SiO₂-Träger

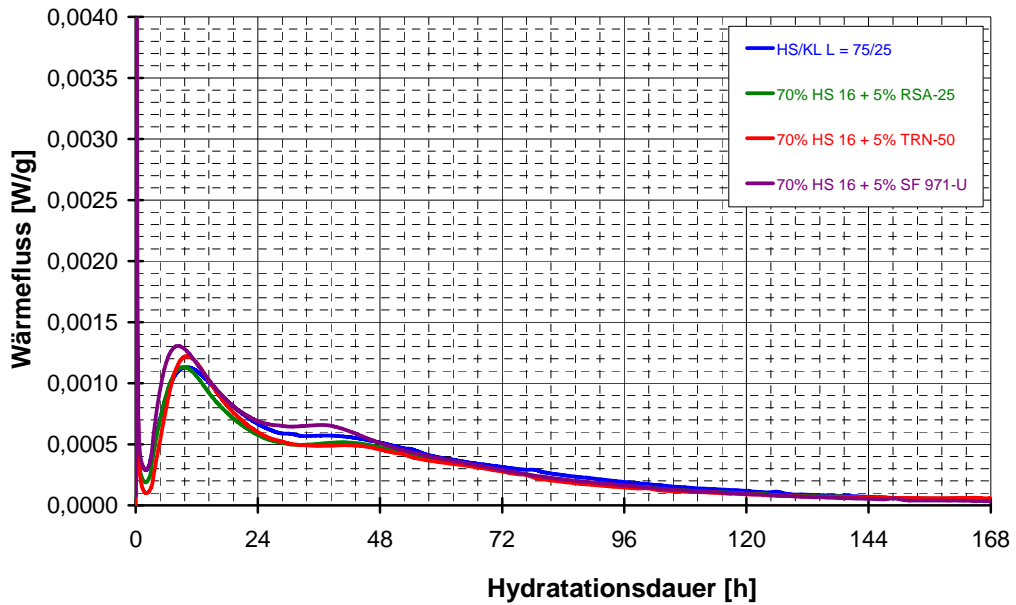


Bild 55: Hydratationswärmefluss bei Verwendung unterschiedlicher puzzolanischer SiO₂-Träger

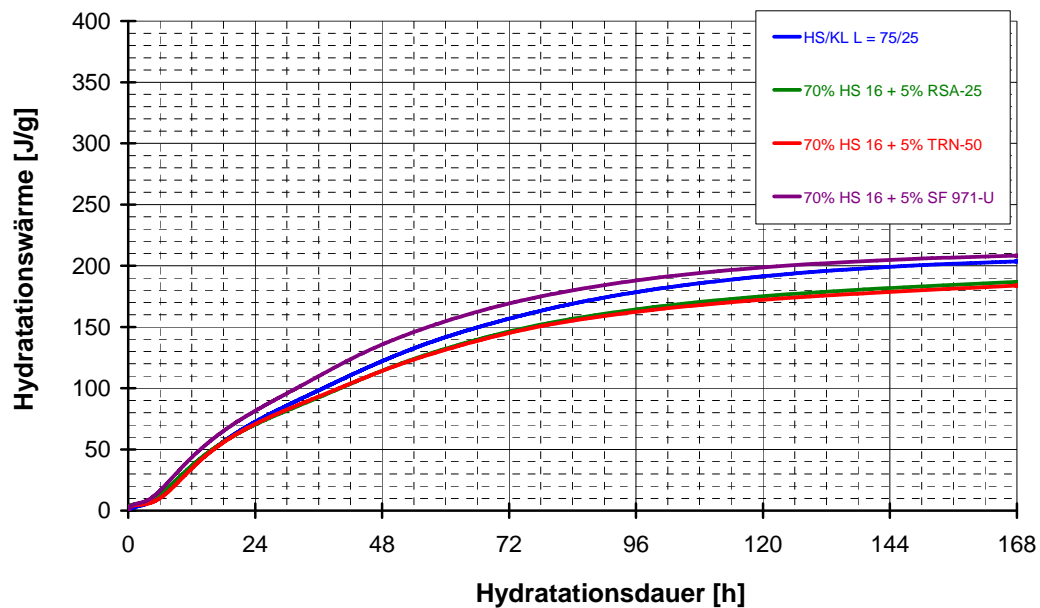


Bild 56: Hydrationswärme bei Verwendung unterschiedlicher puzzolanischer SiO₂-Träger

Im Anschluss an die vorstehend geschilderten orientierenden Versuche mit unterschiedlichen SiO₂-Trägern wurden weitere Zemente konzipiert. Die Zusammensetzung der Zemente R7 und O7-O14 ist [Tabelle 13](#) zu entnehmen.

Zu beachten ist, dass durch den partiellen Ersatz von Hüttensand durch die verschiedenen Puzzolane ab einem Anteil > 5 M.-% die Zementart gewechselt wird. Die entstehenden Zemente sind nicht durch die gegenwärtige Zementnorm DIN EN 197-1 abgedeckt.

Die granulometrischen und zementtechnischen Kenndaten sind in [Tabelle 14](#) zusammengestellt. Die Ausbreitmaße der Frischmörtel sind in [Bild 57](#) und [Bild 58](#), die Festigkeitsverläufe in [Bild 59](#) und [Bild 62](#), die relativen Veränderungen gegenüber den Referenzzementen in [Bild 60](#) und [Bild 63](#) dargestellt.

	CEM I 52,5 R	HS 16	HS 6	FHS	Silikastaub		Steinkohlenflugasche	
	Charge b	4130	4190	Mikrodur® Typ U	971-U	920-D	SFA 2	Microsit® M10
R 7	25	75						
O 7	25	65			10			
O 8	25	65				10		
O 9	25	55			20			
O 10	25	55				20		
R 2	25		75					
R 3	25			75				
O 11	25			52,50			22,5	
O 12	25			41,25			33,75	
O 13	25		30	15				30
O 14	25		15	15				45

Tabelle 13: Zusammensetzung der Zemente R7 und O7-O14 (in M.-%)

	Blaine	d'	n	a₀	R_c 1d	R_c 2d	R_c 7d	R_c 28d	R_c 91d
	cm ² /g	µm	-	mm	MPa				
R 7	4210	16	0,987	232	2,2	4,1	16,0	36,9	46,2
O 7	6800	21	0,958	163	2,5	4,5	19,0	39,1	47,5
O 8	4610	20	0,886	205	2,0	3,9	15,6	34,6	42,6
O 9	8800	24	1,025	120	3,2	6,0	24,1	41,4	47,9
O 10	5030	21	0,892	149	2,0	3,8	14,9	31,4	37,3
R 2	4390	16	1,070	230	0,9	4,7	23,9	36,4	44,5
R 3	8340	6	1,240	184	4,0	25,7	49,4	61,0	67,4
O 11	6870	9	1,052	211	3,9	18,6	45,5	57,5	62,7
O 12	6130	11	1,026	218	3,2	13,8	41,2	52,7	59,7
O 13	5860	10	1,328	231	2,2	7,5	34,5	47,3	54,5
O 14	6320	10	1,304	238	1,9	6,3	32,3	45,0	50,0

Tabelle 14: Granulometrische und zementtechnische Kennwerte der Zemente R7 und O7-O14

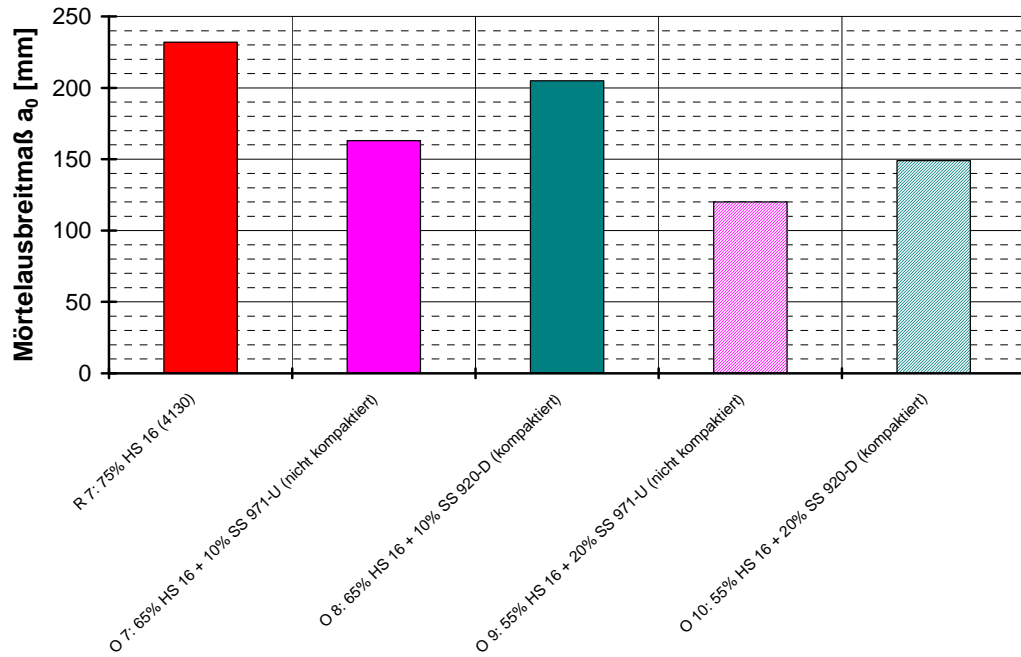


Bild 57: Ausbreitmaße bei Verwendung von Hüttensand und Silikastaub

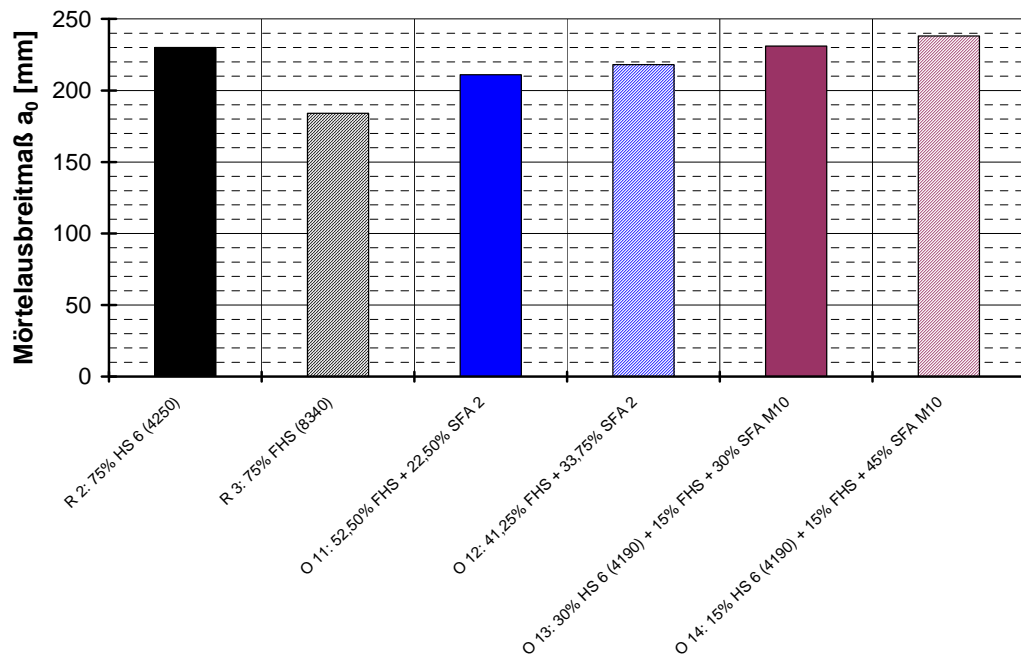


Bild 58: Ausbreitmaße bei Verwendung von (Feinst-)Hüttensand und Steinkohlenflugasche

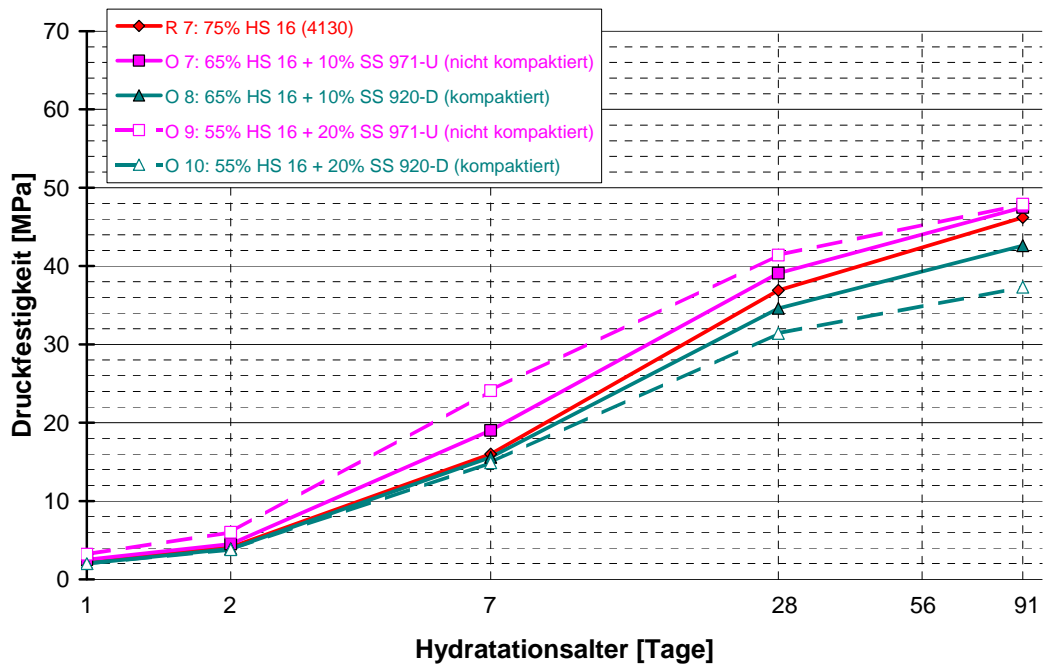


Bild 59: Druckfestigkeiten bei Verwendung von Hüttensand und Silikastaub

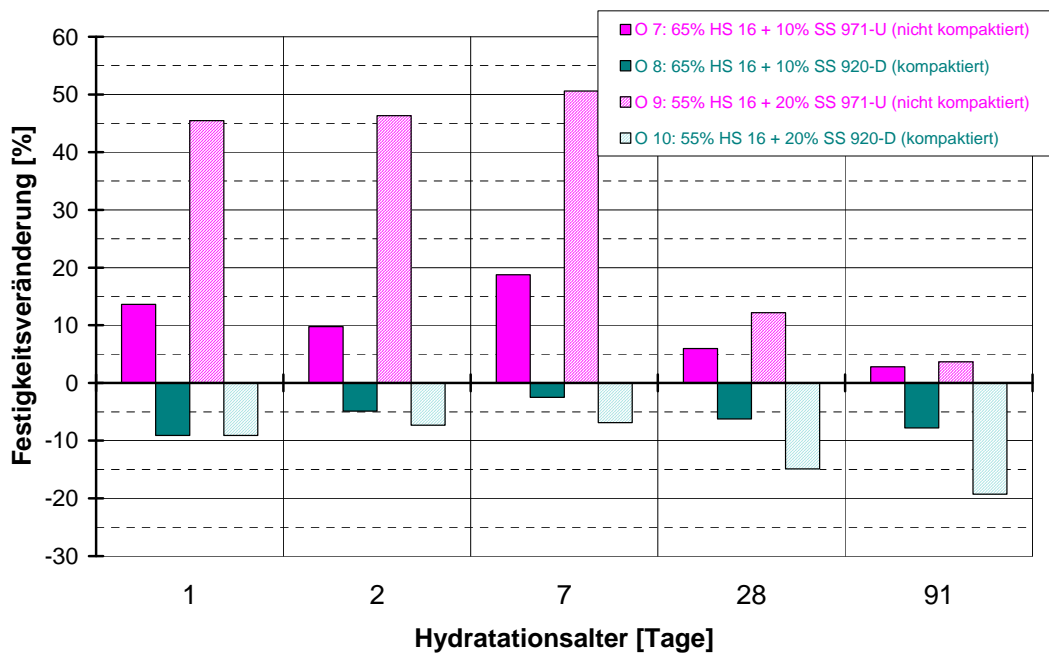


Bild 60: Festigkeitsveränderungen bei Verwendung von Hüttensand und Silikastaub

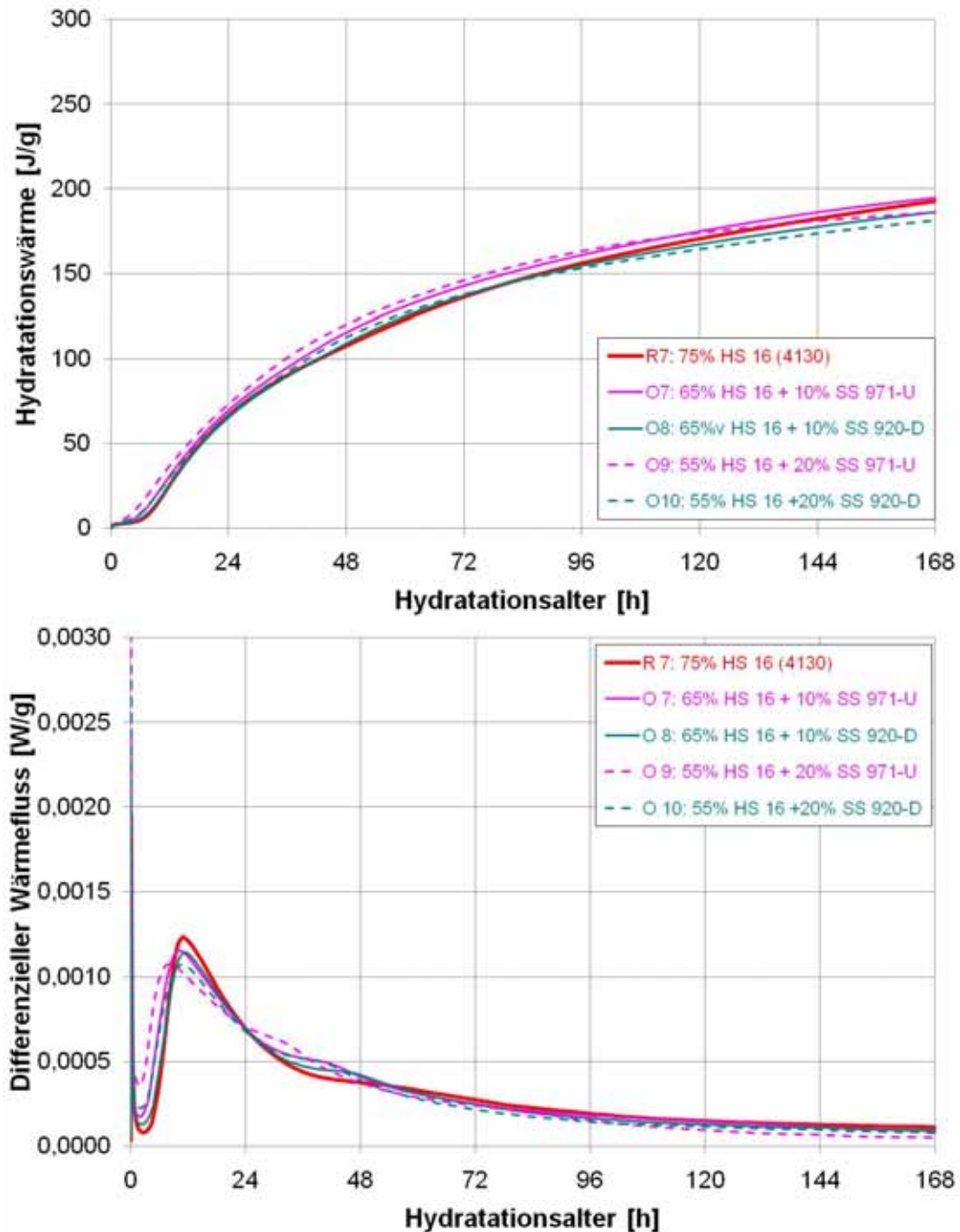


Bild 61: Hydrationswärmern bei Verwendung von Hüttensand und Silikastaub

Der nicht kompaktierte Silikastaub 971-U führte insbesondere nach 7 Tagen sowohl in absoluten Werten wie auch in Relation zum Referenzzement R 7 zu einer signifikanten Festigkeitserhöhung. Die absoluten Festigkeitssteigerungen nach 1 und 2 Tagen sind hingegen relativ gering, wenn auch relativ betrachtet ähnlich hoch wie nach 7 Tagen (Bild 60). Nachteilig war der deutliche Abfall des Ausbreitmaßes der Frischmörtel und damit eine schlechtere Verarbeitbarkeit (Bild 57).

Der Austausch von Hüttensand gegen den kompaktierten Silikastaub 920-D führte zu Festigkeitseinbußen (Bild 60). Die Verarbeitbarkeit wurde weniger beeinträchtigt als bei Verwendung des Silikastaubs 971-U (Bild 57). Es muss davon ausgegangen werden, dass die Mischenergie des

Mörtelmischers trotz verlängerter Mischzeit nicht ausreichte, die Silikastaubagglomerate aufzulösen. Daraus resultiert die vergleichsweise geringe Verkleinerung des Ausbreitmaßes. Allerdings konnte dadurch auch weder eine Keimbildung noch eine nennenswerte eigenständige puzzolansche Reaktion erfolgen. Der mit steigendem Hydratationsalter zunehmende negative Einfluss auf die Festigkeit kann damit erklärt werden, dass der Hüttensand 16 vergleichsweise reaktionsträge ist und nur sehr wenig zur Frühfestigkeit beiträgt, wohingegen nach 28 und 91 Tagen ein Festigkeitsbeitrag erfolgt. Da der Silikastaub 920-D diesen Hüttensand ersetzt, jedoch aufgrund des Nicht-Aufschlusses der Agglomerate selbst nicht reagieren kann, erfolgt ein Festigkeitsrückgang. Die Hydratationswärmen der Zemente werden durch die Verwendung von 10 M.-% bzw. 20 M.-% Silikastaub nicht signifikant beeinflusst (Bild 61). Jedoch erkennt man, dass bei der Verwendung von 20 M.-% Silikastaub 971-U die Hydratationswärme etwas früher freigesetzt wird, was für eine Keimbildungswirkung des Staubs spricht.

Die Verwendung des Feinst-Hüttensands Mikrodur[®] Typ U führt zwar zu einer Verringerung des Ausbreitmaßes, jedoch fiel diese - gemessen am Umfang des Austauschs gegen normalfeinen Hüttensand 6 - vergleichsweise gering aus (Bild 58). Die Reduzierung des Feinst-Hüttensandanteils führt zu einer Reduktion des Festigkeitszuwachses gegenüber dem Referenzzement mit normalfeinem Hüttensand 6 zu allen Prüfterminen (Bild 62), relativ stark jedoch nach 1 und 2 Tagen Hydratationsdauer (Bild 63). Das Ziel, durch die Verwendung der Flugaschen den Festigkeitszuwachs gezielt nach 28 und 91 Tagen zu begrenzen, wurde nicht erreicht. Dies bestätigt die in früheren Zwischenberichten geäußerte These, dass der zur Verfügung stehende Feinst-Hüttensand noch einen zu hohen Festigkeitsbeitrag in diesem Zeitraum liefert, der bei Reduktion des Feinst-Hüttensandanteils weder durch die Flugasche SFA 2 noch durch die gesichtete Flugasche Microsit[®] M10, die fast die gleiche Korngrößenverteilung wie der Feinst-Hüttensand aufweist (Bild 18), kompensiert werden kann. Eine gezielte Steigerung der Frühfestigkeit der hüttensandhaltigen Zemente wäre also nur mit einem wesentlich feineren Feinst-Hüttensand möglich. In einem Bindemittel, das einen solchen Feinst-Hüttensand und normalfeinen Klinker enthält, könnte die Steinkohlenflugasche die Aufgabe der Kornbandoptimierung im oberen Kornbereich sicherlich übernehmen. Die Verwendung des Feinst-Hüttensands erhöht erwartungsgemäß die frühe Hydratationswärmeentwicklung (Bild 64). Besonders deutlich wird dies bei der Betrachtung der differentiellen Wärmeentwicklung. Überraschend ist die Beobachtung, dass bei Reduktion des Feinst-Hüttensands und gleichzeitiger Verwendung der Flugasche SFA 2 (Zemente O 11 und O 12) die Hydratationswärme ansteigt. Aus dem Vergleich der Kurven für die Zemente O 13 und O 14 geht hervor, dass die Substitution von normalfeinem Hüttensand durch die gesichtete Flugasche trotz deren hoher Feinheit zu einer verminderten Hydratationswärmeentwicklung führt, die sich auch in niedrigeren Festigkeiten (Bild 62) spiegelt.

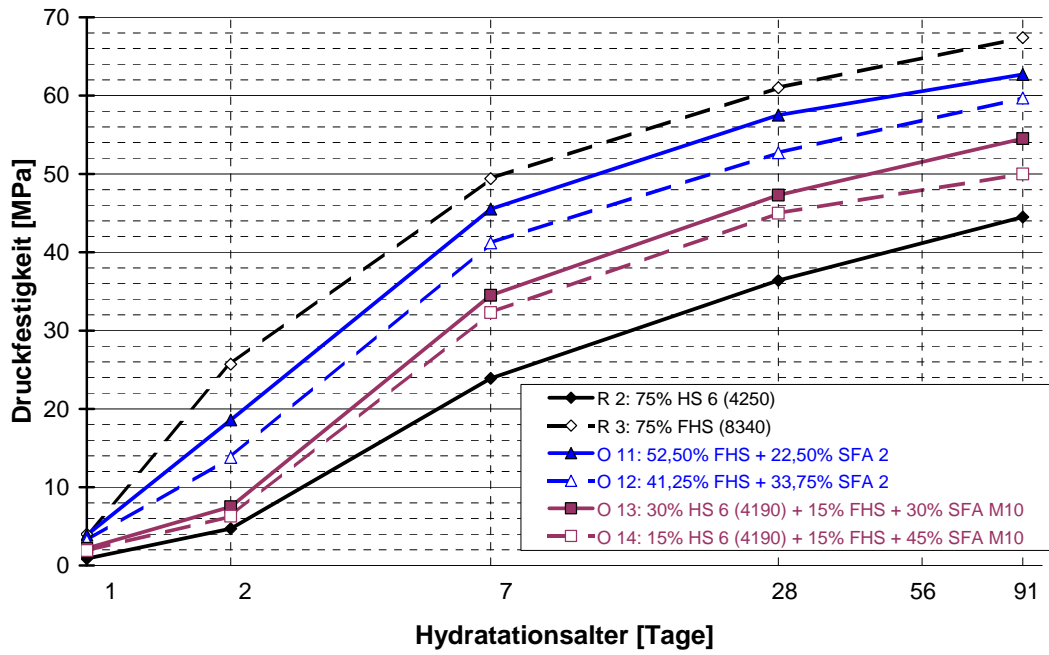


Bild 62: Druckfestigkeiten bei Verwendung von (Feinst-)Hüttensand und Steinkohlenflugasche

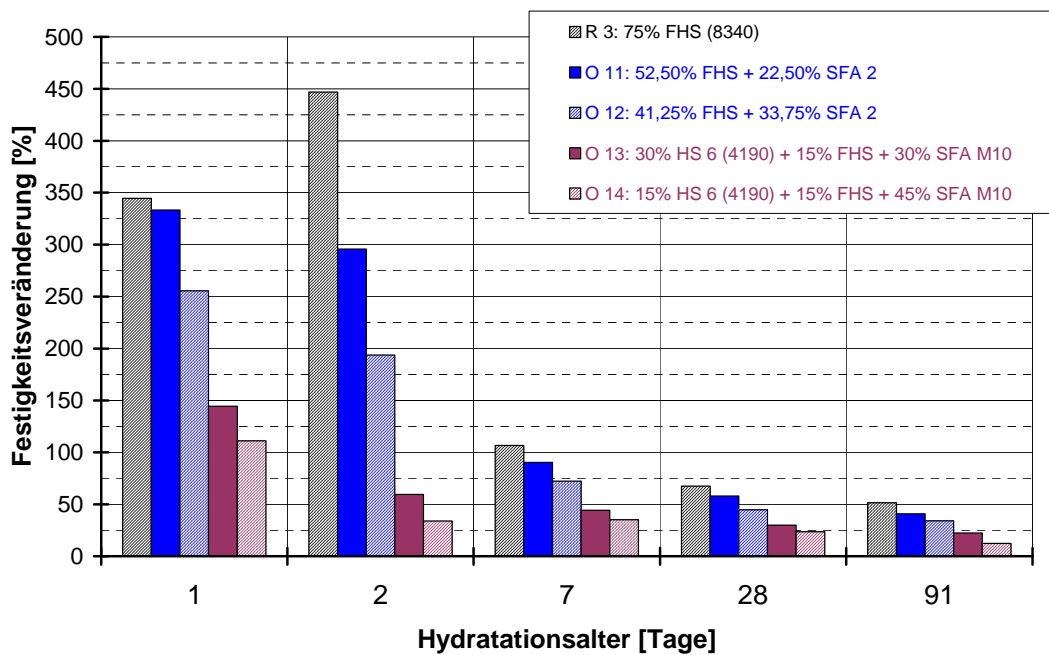


Bild 63: Festigkeitsveränderungen bei Verwendung von (Feinst-)Hüttensand und Steinkohlenflugasche

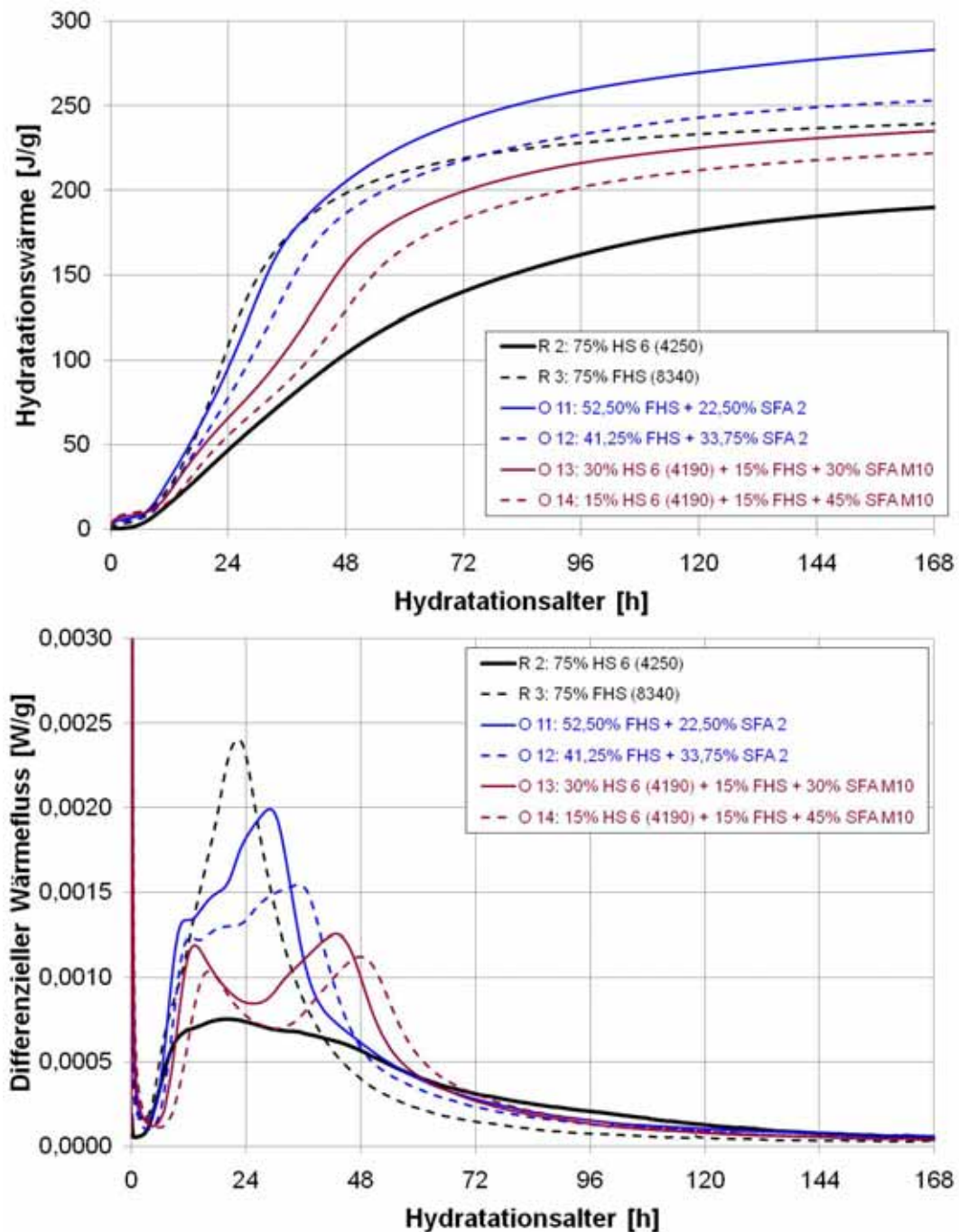


Bild 64: Hydratationswärmern bei Verwendung von (Feinst-)Hüttensand und Steinkohlenflugasche

Zusammenfassung und Wertung der Ergebnisse

Die Verwendung von 5 M.-% Silikastaub anstelle von 5 M.-% CEM I 42,5 R bzw Hüttensand führte zu zunächst überraschend geringen Veränderungen der Zementreaktivität. REM-Untersuchungen lassen den Schluss zu, dass die Silikastaubagglomerate (vgl. Bild 14 und Bild 15) in einem Standard-Zwangsmischer nach DIN EN 196-1 nicht aufgeschlossen wurden. Die Verwendung des Silikastaubs führte in allen Fällen zu signifikant schlechterer Verarbeitbarkeit des Frischmörtels (deutlich geringere Ausbreitmaße). Besonders ausgeprägt war dieser Effekt bei der Verwendung der nicht kompaktierten Silikastaubvariante 971-U. Dass der Effekt bei der kompaktierten Variante

920-D weniger ausgeprägt war, lässt auf dessen ungenügende Dispergierung schließen. Für diese spricht auch die nur vergleichsweise wenig erhöhte spezifische Oberfläche nach Blaine. Auch wenn man davon ausgehen kann, dass in der industriellen Praxis Mischer mit einem höheren Mischenergieeintrag zur Anwendung kommen (allerdings bei üblicherweise geringen Mischzeiten von z.B. nur 1 Minute), so wirken einem verstärkten Silikastaubeinsatz für Normalbetone mit hüt- tensandreichen Zementen die begrenzte Verfügbarkeit und die relativ hohen Kosten entgegen.

Die Verwendung von "*Bio-Silica*" (gemahlene Reisschalenasche) führte ebenfalls nicht zu den gewünschten Frühfestigkeitssteigerungen. Dies ist vermutlich auf die im Vergleich zu nicht agglomeriertem Silikastaub deutlich geringere spezifische Oberfläche zurückzuführen, die die ohnehin im Vergleich zu Portlandzementklinker (hydraulisch) oder Hüttsand (latent hydraulisch) langsamere puzzolanische Reaktion signifikant vermindert. Aus Sicht der Verfügbarkeit in Europa stellt Reisschalenasche ohnehin nicht das Klinkersubstitut erster Wahl dar. Interessant könnte die Anwendung jedoch in asiatischen Ländern werden, sofern eine ausreichende Reaktivität (SiO_2 -Gehalt, Feinheit) und Gleichmäßigkeit gegeben ist.

Die Substitution von normalfeinem Hüttsand durch die gesichtete Flugasche führte trotz deren hoher Feinheit zu einer verminderten Hydratationswärmeentwicklung, die sich auch in niedrigeren Festigkeiten (Bild 62) niederschlug. Dies spiegelt das deutlich geringere Reaktionspotential von Flugasche gegenüber Hüttsand wieder.

2.1.5.3 Verwendung von Nanopartikeln

2.1.5.3.1 Verwendung von Stöberpartikeln

Sehr interessant wären für das FEhS-Institut Versuche zumindest zur Hydratationswärmeentwicklung unter Verwendung von monodispersen sphärischen SiO_2 -Nanopartikeln ("Stöberpartikel") im Partikelgrößenbereich von 60 nm bis 800 nm gewesen. Stöberpartikel werden in einem Sol-Gel-Prozess mittels Hydrolyse und anschließender Kondensation gewonnen. Steuergrößen sind hierbei ein sehr hoher pH-Wert, die Zugabe von Ammoniak und das Verhältnis von TEOS, Ammoniak und Wasser. Nach Aussagen des Projektpartners ISC war die Herstellung von Stöberpartikeln für die gezielte Optimierung der Frühfestigkeit hüttsandhaltiger Zemente allerdings zu aufwendig, zu teuer und damit perspektivisch industriell für Bindemittelzwecke auch nicht realisierbar. Aufgrund der geringen erzeugten Mengen konnte dem FEhS-Institut kein Probenmaterial zur Verfügung gestellt werden.

2.1.5.3.2 Verwendung von X-Seed®100

Der Projektpartner BASF bietet unter dem Markennamen X-Seed®100 einen Erhärtungsbeschleuniger an, der bei Portlandzementbetonen eine hohe Wirkung hinsichtlich der sehr frühen Festigkeitsentwicklung (6-12 Stunden) entfaltet. Es handelt sich dabei um synthetisch produzierte nano-

skalige CSH-Kristallkeime in flüssiger Zubereitung (Feststoffkonzentration rd. 10 M.-%). Die übliche Dosierung der flüssigen Zubereitung im Betonsystem beträgt 0,5-5,0 M.-%, bezogen auf den Zement. Nachteilig ist, dass X-Seed® aufgrund der Anwesenheit von Nitrat nicht in Beton nach DIN 1045-2 verwendet werden darf.

Im Rahmen des Projekts sollte orientierend geprüft werden, ob X-Seed® auch für hüttensandreiche Zemente eine Handlungsoption darstellt. Hierzu wurde Hüttensand 6 ausgewählt (vgl. Abschnitt 2.1.1.1.3). Da X-Seed® für Portlandzemente entwickelt wurde, wurden neben diesem Standardzement des Projektes auch der der Standard-Portlandzement CEM I 42,5 R des FEhS-Instituts für Arbeiten im Rahmen der "Hüttensand-Datei" mit 50/50-Kombinationen [21] untersucht. Dieser Zement beinhaltet den gleichen Klinker, wie er in den 75/25-Kombinationen mit den Hüttensanden verwendet wird. Die X-Seed®-Dosierungen betragen 2 M.-% und 5 M.-%, bezogen auf den Zement, für die Hydratationswärmemessungen und 1 M.-% und 2,5 M.-% für die Druckfestigkeitsmessungen nach 1 und 2 Tagen.

Bild 65 bis **Bild 67** zeigen die Ergebnisse der Hydratationswärmemessungen, begrenzt auf den Zeitraum der ersten 48 Stunden. Man erkennt, dass die Verwendung von X-Seed® bei allen Zementen zu einer Erhöhung und zeitlichen Verschiebung des Hydratationswärmemaximums führt, wohingegen die kumulierte Hydratationswärme nur sehr wenig beeinflusst wird. Das Grundniveau der Wärmepeaks unterscheidet sich natürlich in Abhängigkeit von der Zementart bzw. Festigkeitsklasse. Besonderes Interesse verdient die Tatsache, dass beim hüttensandreichen Hochofenzement auch der Wärmepeak des Hüttensands verstärkt und beschleunigt wird (Bild 67b).

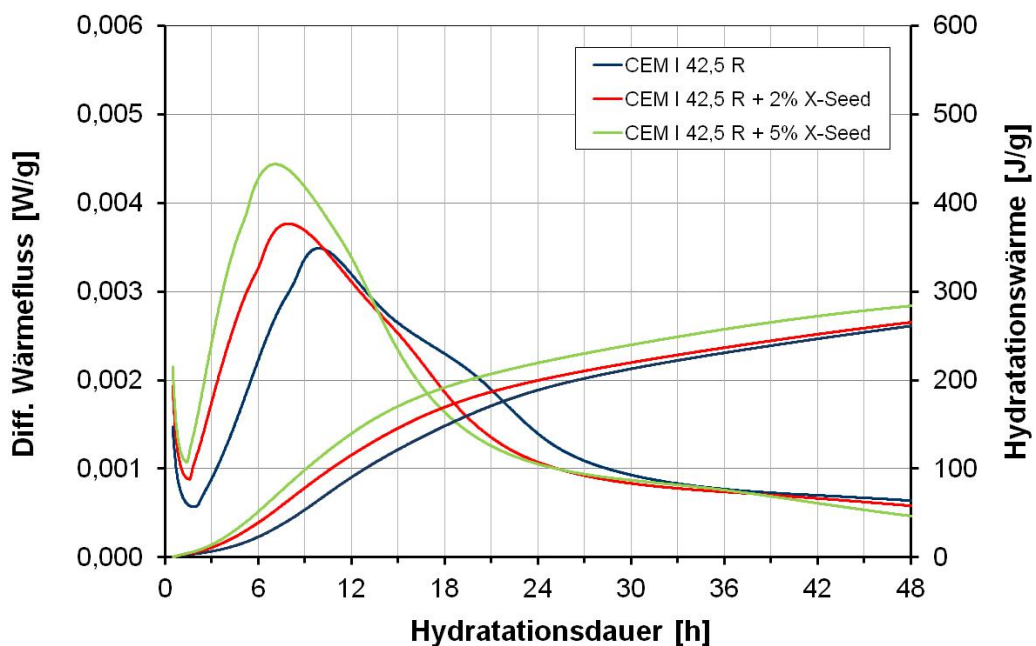


Bild 65: Hydratationswärmern von CEM I 42,5 R bei Verwendung von X-Seed®

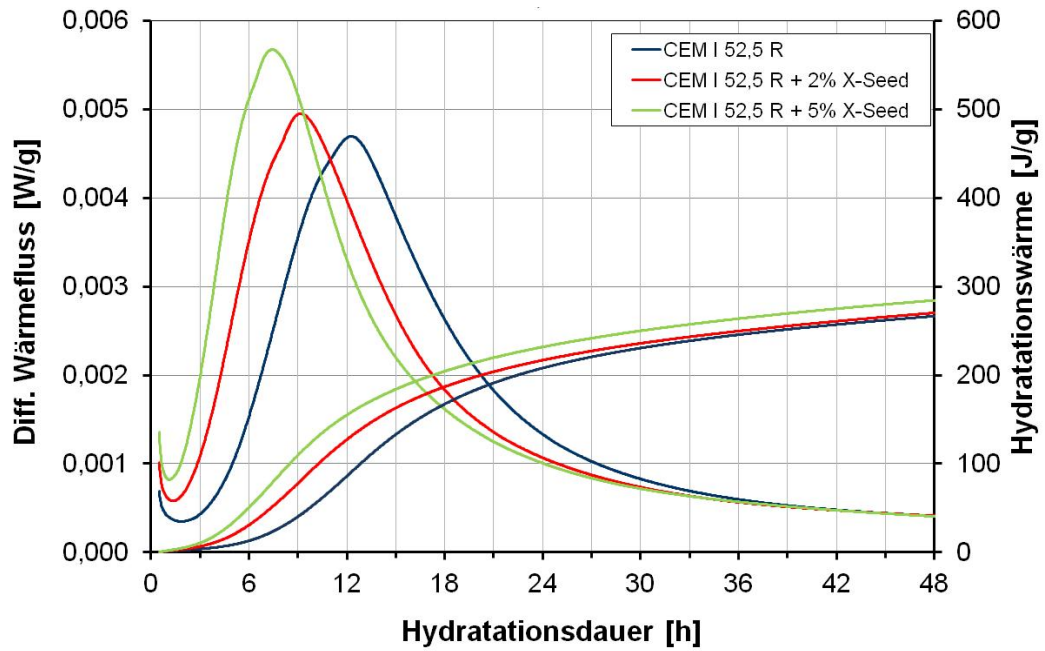


Bild 66: Hydratationswärmern von CEM I 52,5 R-HS/NA bei Verwendung von X-Seed®

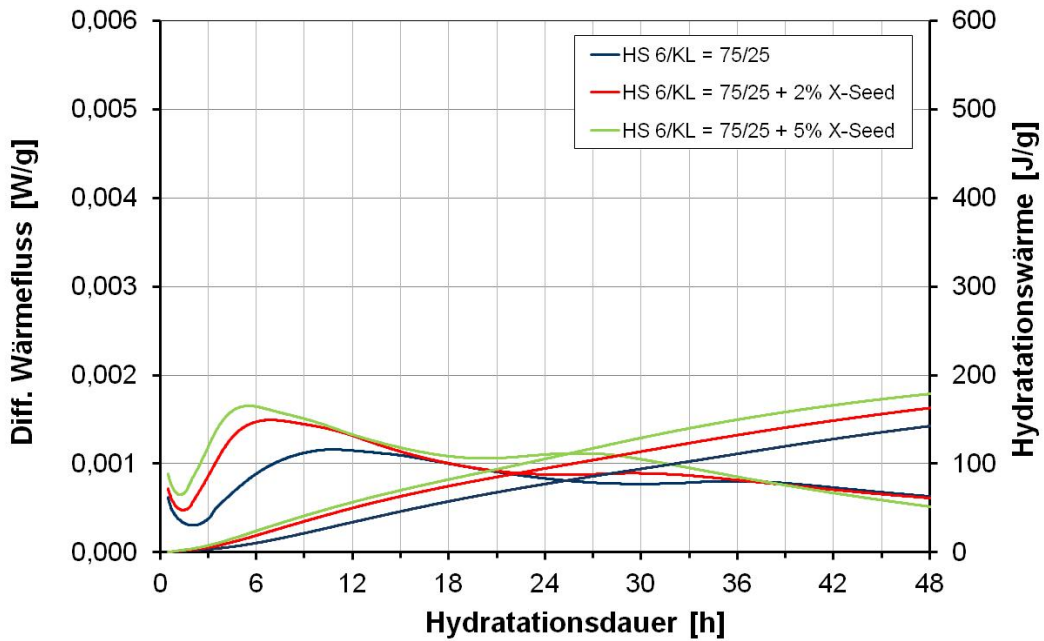


Bild 67a: Hydratationswärmern der Kombination von 75 M.-% HS 6 mit 25 M.-% KL bei Verwendung von X-Seed®

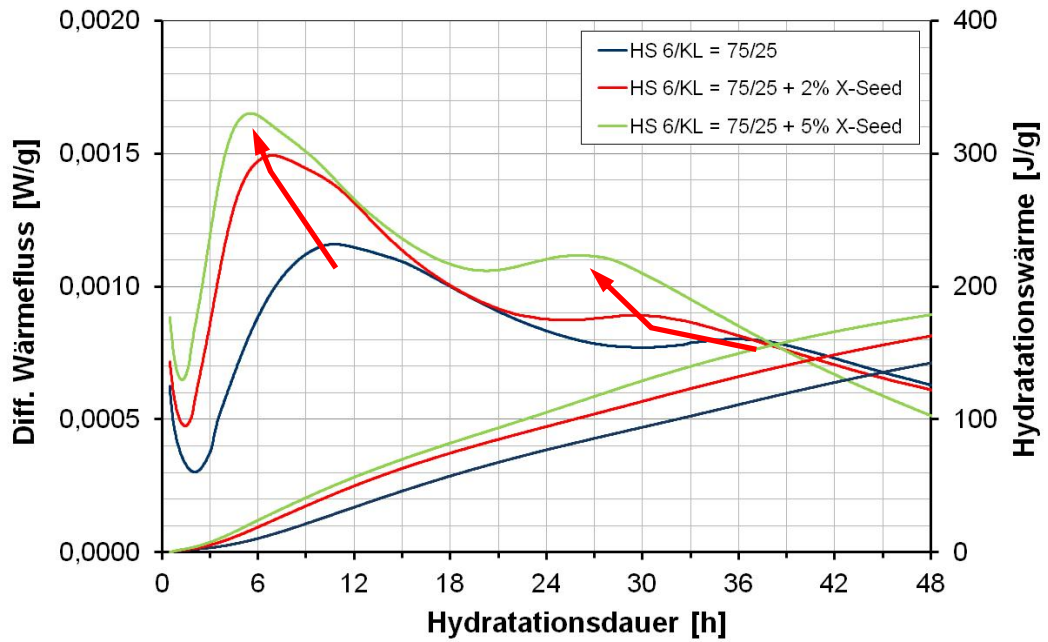


Bild 67b: Hydratationswärmern der Kombination von 75 M.-% HS 6 mit 25 M.-% KL bei Verwendung von X-Seed®

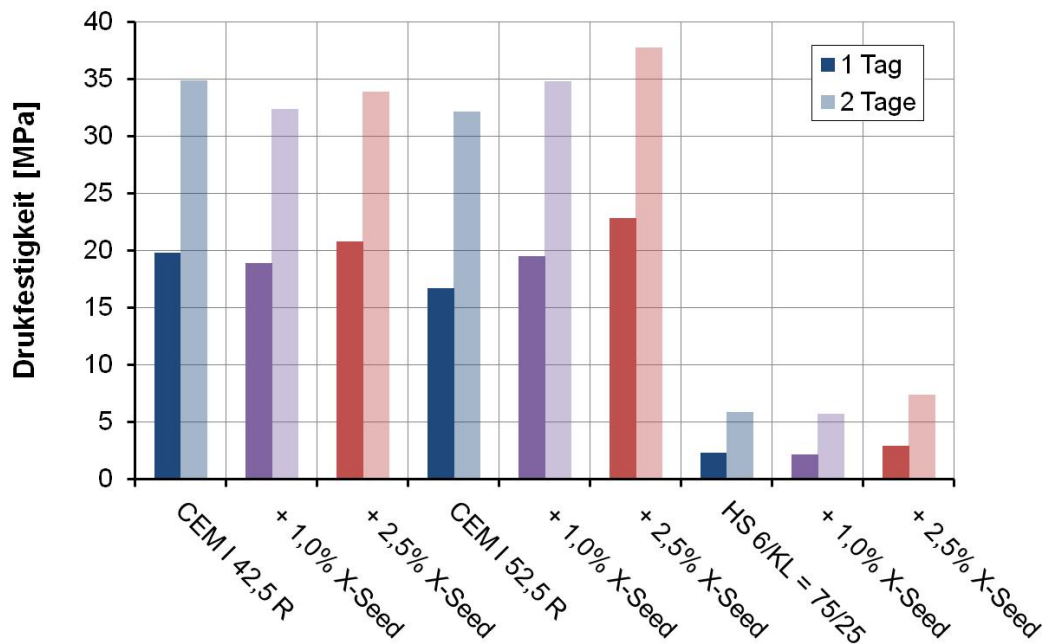


Bild 68: Druckfestigkeiten bei Verwendung von X-Seed®

Bild 68 zeigt die Mörteldruckfestigkeiten nach 1 und 2 Tagen. Man erkennt, dass der einzige Zement, bei dem es nach 1 und 2 Tagen zu einem signifikanten Festigkeitszuwachs kam, der CEM I 52,5 R-HS/NA ist, bei dem auch die Veränderung der Hydratationswärmeeentwicklung am intensivsten auftrat (Bild 66). Beim CEM I 42,5 R war keine, beim Hochofenzement mit 75 M.-% Hüttensand 6 nur eine sehr geringe Steigerung der Festigkeiten zu beobachten. Dabei ist zu beachten, dass die X-Seed®-Konzentration bei den Mörtelversuchen niedriger lag als bei den

Hydratationswärmeversuchen. Dies war so gewählt worden, weil sich bei den Hydratationswärmern bereits 2 M.-% X-Seed® deutlich bemerkbar gemacht hatten.

Aus den unterschiedlichen Beobachtungen kann für den CEM I 42,5 R geschlossen werden, dass die Wirksamkeit von X-Seed® nach 1 bzw. 2 Tagen nicht mehr erkennbar ist. Demnach müssten ggf. die 12-Stunden-Festigkeiten betrachtet werden. Für den Hochofenzement kann geschlossen werden, dass der Klinkeranteil zu gering ist und die Hüttensandfeinheit zu niedrig, um tatsächlich deutlich höhere Frühfestigkeiten zu erreichen.

Zusammenfassung und Wertung der Ergebnisse

Die Hydratationswärmemessungen zeigen, dass X-Seed®100 beim hüttensandreichen Hochofenzement nicht nur auf den Klinkerbestandteil, sondern auch auf die Hüttensandreaktion wirkt. Allerdings schlägt sich dies nicht in einer signifikanten Frühfestigkeitssteigerung wieder. Vermutlich ist hierzu der Klinkeranteil im Zement zu gering und die Hüttensandfeinheit zu niedrig. Es bleibt zu untersuchen, ob die Wirkung von X-Seed® z.B. auf Feinst-Hüttensand zu einer stärkeren Festigkeitssteigerung führt.

Die nach 1 und 2 Tagen Hydratationsdauer nicht erkennbare Wirkung beim Portlandzement CEM I 42,5 R könnte darin begründet sein, dass die Wirkung von X-Seed® zwar vorhanden, aber nur deutlich früher zu beobachten ist. Daher werden sich ergänzende Versuche den Festigkeiten nach 12 Stunden widmen.

2.1.5.3.3 Verwendung von Köstrosolen®

Eine weitere Möglichkeit, nanoskalige Partikel hinsichtlich ihres Potentials zur Steigerung der Frühfestigkeit zu untersuchen, war die Verwendung von Kieselsole. Kieselsole sind kolloide Dispersionen aus SiO₂-Partikeln in Wasser. Sie sind kugelförmig, untereinander unvernetzt und an der Oberfläche hydroxyliert. Mit, je nach Typ, durchschnittlichen Partikelgrößen von 5-80 nm liegen sie im kolloidalen Bereich und werden mit Feststoffkonzentrationen zwischen 15 M.-% und 50 M.-% hergestellt.

Vom Projektpartner CWK wurden dem FEhS-Institut 4 verschiedene handelsübliche Kieselsole (Handelsname "Köstrosol®") zur Verfügung gestellt. Die Kieselsole unterschieden sich hinsichtlich der mittleren Partikelgröße und des Feststoffgehalts der Suspensionen, daher auch hinsichtlich Dichte, Viskosität und pH-Wert.

Die wichtigsten Eigenschaften der 4 zur Verfügung gestellten Kieselsole sind in Tabelle 15 zusammengestellt. Bild 69 zeigt die nanoskaligen SiO₂-Partikel im TEM.

Köstrosol®	0515	0730	1540	4550	
Feststoffgehalt	15	30	40	50	M.-%
Mittlerer Partikel-Ø	5	7	15	45	nm
Na₂O-Äquivalent	0,33	0,53	0,35	≤ 0,15	M.-%
Spezif. Oberfläche (Sears)	431	334	181	40-60	m ² /g
Dichte (20°C)	1,095	1,210	1,291	1,379- 1,390	g/cm ³
pH (25°C)	10,1	9,9	9,6	9,0-9,4	-
Viskosität (25°C)	2	7	13	≤ 14	mPa·s

Tabelle 15: Eigenschaften der Kieselsole (Herstellerangaben)

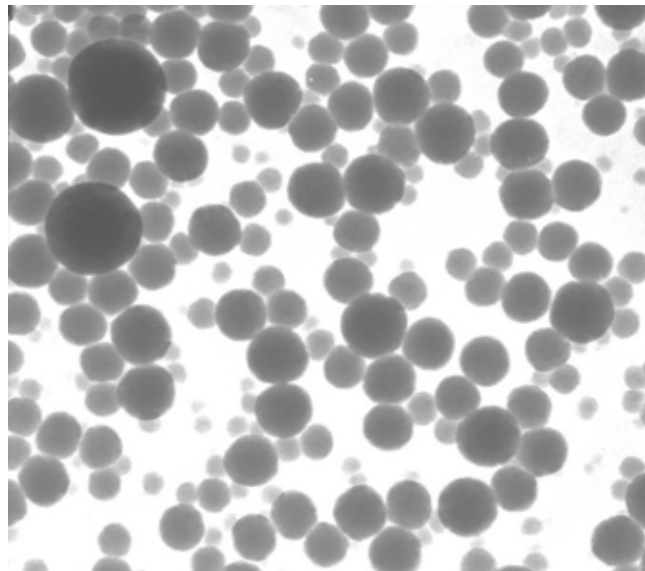


Bild 69: Beispiel eines Köstrosols® im TEM (Herstelleraufnahme)

Auf die 4 Kieselsole sollte das folgende Versuchskonzept angewendet werden:

- Hüttensand-Nr.: 16
- Feststoffdosierung: 5, 10 M.-%, zementbezogen (Wasseranteil wird auf w/z angerechnet)
- Hüttensandgehalt: 50, 75 M.-%

Da bei Verwendung des Köstrosols® "0515", das den kleinsten Feststoffgehalt aufwies, die 10%ige Feststoffdosierung den angestrebten w/z-Wert von 0,50 auch ohne Zugabe von "freiem" Anmachwasser überschritten hätte, wurde bei dieser Kombination mit 9 M.-% gearbeitet. Zur Verarbeitung der Mörtel waren z.T. erhebliche Fließmittelzusätze notwendig.

Die 32 Zemente bzw. Mörtel wurden hinsichtlich Hydratationswärme- und Festigkeitsentwicklung charakterisiert. Ausgewählt wurde wieder Hüttensand 16, da er als vergleichsweise reaktionsträge gelten kann (vgl. Abschnitt 2.1.1.1.3).

Die Versuche zur isothermen Wärmeflusskalorimetrie im "TamAir" wurden zunächst (Mischungen je 50 M.-% Hüttensand 16 und CEM I 52,5 R-HS/NA) unter Verwendung der Admix-Zelle durchgeführt (Bild 70). Dies hat den Vorteil, dass keine Wärmeeffekte verlorengehen. Als nachteilig erwies sich jedoch, dass die Verwendung der Nanopartikel im Laufe der 7tägigen Hydratationsdauer zu einem Verschluss der sehr feinen und teuren Kanülen führte, die sich kaum noch reinigen ließen. Daher wurden die Messungen an den hüttensandreichen Kombinationen ohne Admix-Zelle ausgeführt (Bild 71). Das Anmischen des Zementleims außerhalb des Kalorimeters führt jedoch zwangsläufig dazu, dass die ersten Wärmeeffekte nicht aufgezeichnet werden. Somit sind die Ergebnisse auch nur innerhalb der jeweiligen Gruppen miteinander vergleichbar.

Zeigt die summierte Wärmeentwicklung (obere Grafiken) zunächst nur bedingt Unterschiede in der Hydratationswärmeentwicklung bei Verwendung unterschiedlicher Köstrosole®, so erkennt man in der differentiellen Darstellung (mittlere und untere Grafiken) für die 50/50-Kombinationen insbesondere in den ersten 12 Stunden der Reaktion einen signifikanten Einfluss. Je kleiner die SiO₂-Partikel sind und desto höher ihre Dosierung im Mörtel ist, desto intensiver erfolgt die Wärmefreisetzung. Dies ist im Wesentlichen im Zeitraum 2-9 Stunden erkennbar. Eine Verschiebung hin zu früheren Zeitpunkten ist nicht feststellbar.

Auch bei den 75/25-Kombinationen ist der Einfluss der Köstrosole® deutlich erkennbar. Allerdings erhöhen sich in diesem Fall nicht die Wärmepicks nach ca. 9 Stunden, sondern es erfolgt eine zeitliche Verschiebung hin zu kürzeren Hydratationszeitpunkten. Dies kann ein Indiz dafür sein, dass die Nanopartikel primär als Keimbildner für die sich aus der Klinkerreaktion bildenden CSH-Phasen wirken, denn die Nanopartikel/Klinker-Relation erhöht sich bei geringerem Klinkeranteil des Zements natürlich.

Für die Hüttensandkomponente ist üblicherweise ein zweiter Wärmepick erkennbar, der in Abhängigkeit von der Reaktivität des Hüttensands (chemische Zusammensetzung, Glasgehalt, Feinheit) unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Beim vergleichsweise reaktionsträgen Hüttensand 16 ist dieser Peak nicht separat auszumachen.

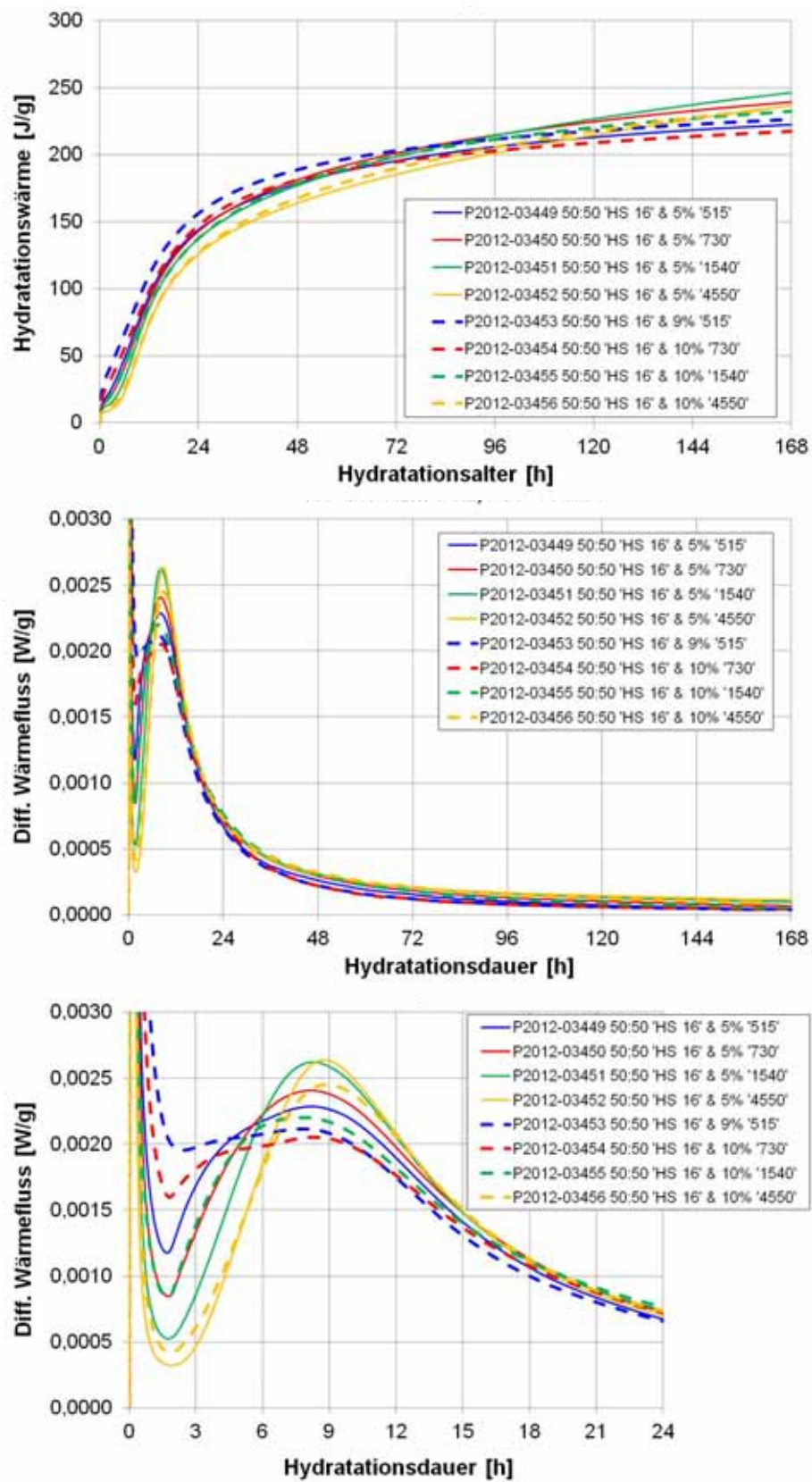


Bild 70: Hydrationswärmeeentwicklung bei Verwendung unterschiedlicher Köstrosole® HS/CEM I 52,5 R-HS/NA = 50/50; mit Admix-Zelle

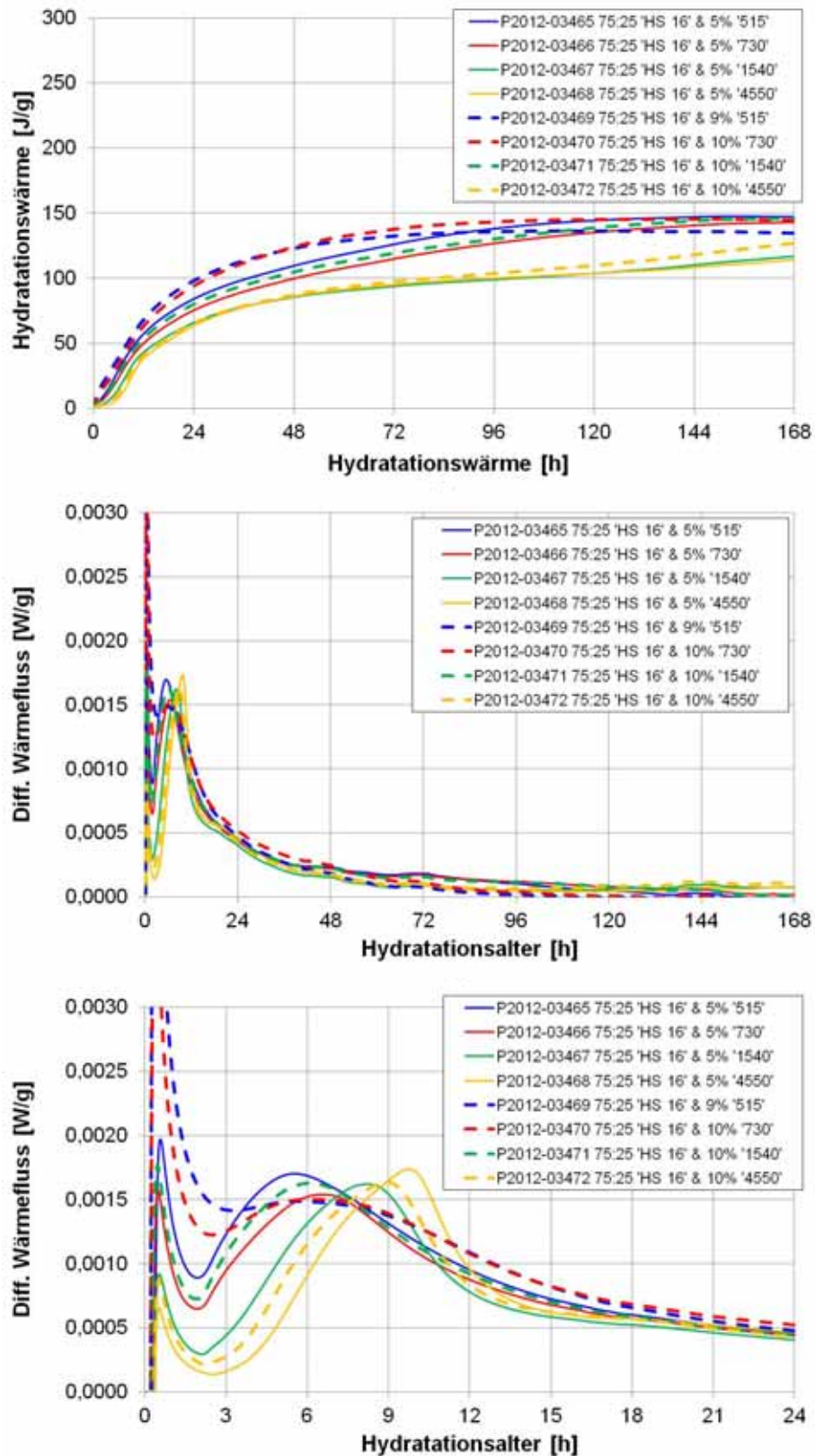


Bild 71: Hydrationswärmeentwicklung bei Verwendung unterschiedlicher Köstrosole® HS/CEM I 52,5 R-HS/NA = 75/25; ohne Admix-Zelle

Bild 72 und Bild 73 zeigen die Ausbreitmaße und relativen Druckfestigkeiten bei Verwendung unterschiedlicher Köstrosole®. In die Grafiken sind auch die verwendeten Fließmittelgehalte, bezogen auf den Zement, eingetragen.

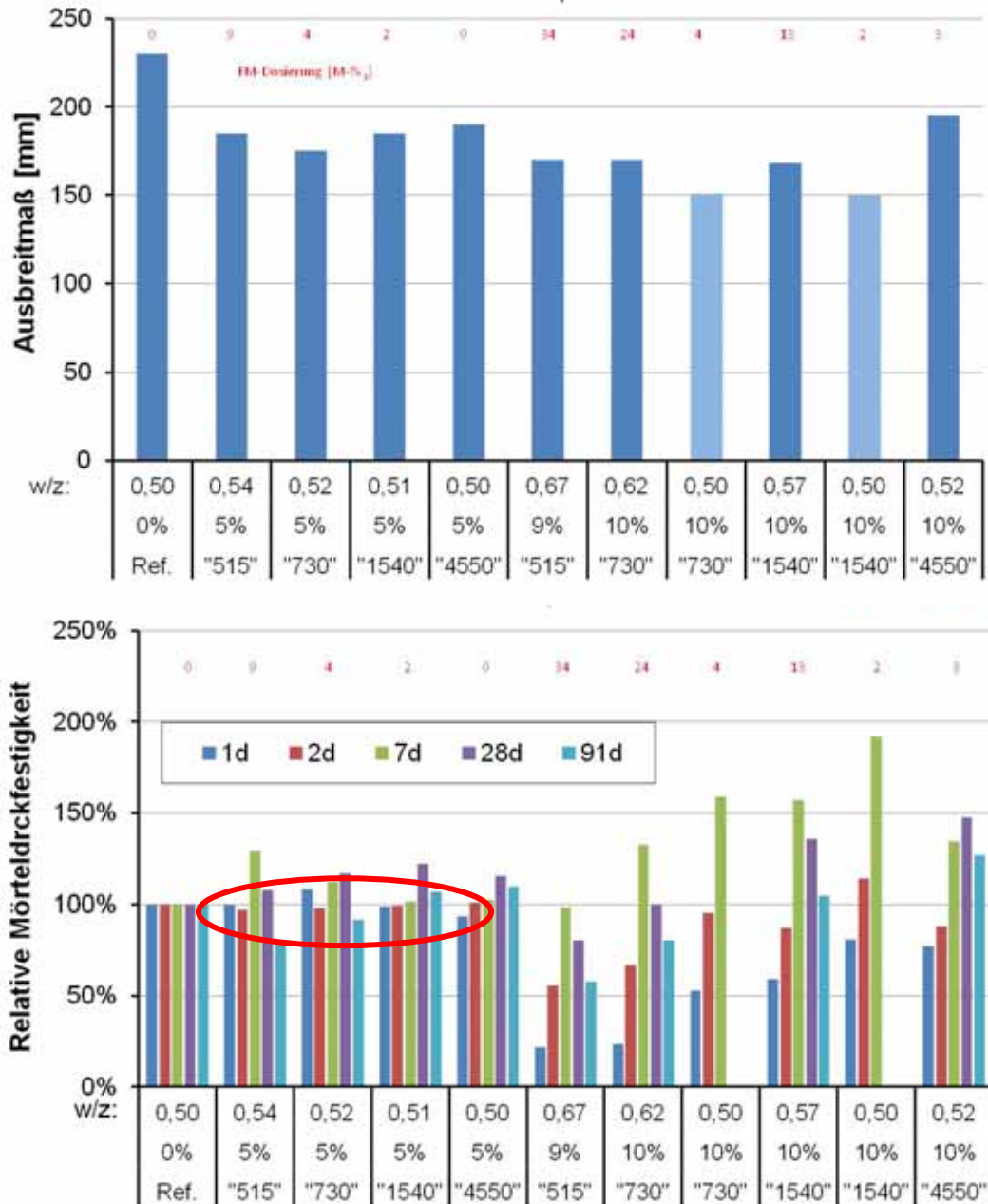


Bild 72: Ausbreitmaß und relative Druckfestigkeit bei Verwendung unterschiedlicher Köstrosole®, HS/CEM I 52,5 R-HS/NA = 50/50

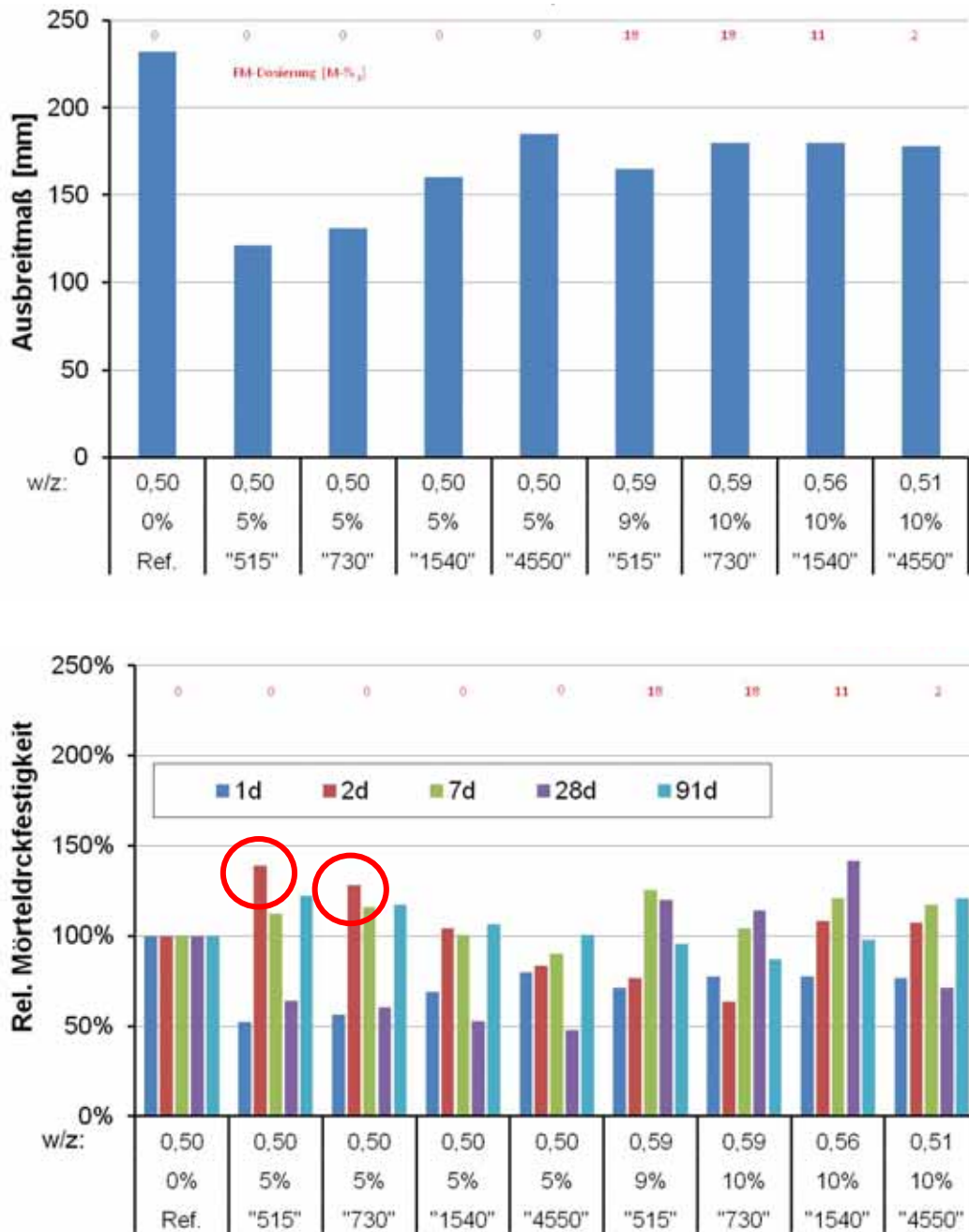


Bild 73: Ausbreitmaß und relative Druckfestigkeit bei Verwendung unterschiedlicher Köstrosole®, HS/CEM I 52,5 R-HS/NA = 75/25

Bei den Ausbreitmaßen erkennt man, dass diese bei Verwendung von Köstrosolen® sowohl generell ohne Fließmittelzugabe gegenüber dem Referenzmörtel abnehmen als auch bei konstantem w/z-Wert umso stärker abnehmen, je feiner die SiO₂-Partikel sind (Bild 73, oben, 5%, Ref. bis "4550"). Daraus folgt, dass das als Anmachwasser berücksichtigte Wasser der Kieselsole nicht "frei" ist, d.h. es hat nicht die gleiche verflüssigende Wirkung wie Zusatzwasser. Den Rückgang des Ausbreitmaßes kann man durch Fließmittelzugabe zu einem Teil, jedoch nicht vollständig, ausgleichen (Bild 73, oben, 10%, Ref. sowie "515" bis "4550"). Jedoch erhöht man bei den praxisfremd hohen Fließmittelkonzentrationen zwangsläufig den w/z-Wert der Mörtel von z.B. 0,50 auf

0,59 bei den hüttensandreichen Kombinationen, was sich wiederum festigkeitsmindernd auswirken muss. Betrachtet man die Ausbreitmaße für die Mörtel mit den 50/50-Kombinationen so ist zu erkennen, dass selbst bei nur 5%iger Zugabe von Köstrosolen® eine Verarbeitbarkeit der Mörtel ohne Fließmittelzugabe nicht mehr möglich war (Bild 72, oben, 5%, Ref. bis "4550"). Daraus folgt der Schluss, dass nicht nur das andere Verhalten des Kieselolwassers ursächlich für die niedrigeren Ausbreitmaße ist, sondern dass die Wirkung der Kieselolpartikel primär auf den Klinkeranteil der Zemente wirkt, der bei den 50/50-Kombinationen höher ist. Auch die extreme Steigerung des Fließmittelbedarfs bei 10%iger Kieselolkonzentration weist darauf hin (Bild 72, oben, 10%, Ref. sowie "515" bis "4550"). Um die w/z-erhöhende Wirkung zu überprüfen, wurden 2 Mörtel wiederholt (allerdings nur bis zum Alter von 7 Tagen). Bei der 10%igen Zugabe der Köstrosol® "730" und "1540" wurde die Fließmittelzugabe reduziert. Dies führte zu einer weiteren Abnahme des Ausbreitmaßes, jedoch nicht in einem Umfang, der der Reduzierung des Fließmittels entsprach. Offenbar ist also generell die Wirksamkeit der konventionellen Fließmittel in einem Mörtelsystem, das Kieselol enthält, nur begrenzt.

Ziel der Verwendung der Nanopartikel war die Steigerung der Frühfestigkeit. In Bild 72 und Bild 73 (jeweils unten) erkennt man aber, dass ein aus den vorstehend beschriebenen Gründen erhöhter w/z-Wert in vielen Fällen sogar zu einer Verminderung der Frühfestigkeit führte.

Wenn bei den 75/25-Kombinationen der w/z-Wert jedoch konstant gehalten werden konnte (Bild 73, unten, 5%, Ref. bis "4550"), so wurde bei Verwendung von 5% der beiden feinsten Köstrosol® "515" und "730" zwar nicht die 1-Tage-Festigkeit, aber zumindest die 2-Tage-Festigkeit deutlich angehoben. Der Einbruch bei der 28-Tage-Festigkeit, der sich nach 91 Tagen nicht mehr wiederholte, ist zurzeit nicht zu erklären.

Bei den 50/50-Kombinationen ist auffällig, dass der von 0,50 auf maximal 0,54 erhöhte w/z-Wert bei der 5%igen Kieseloldosierung nicht zu einer Festigkeitsabnahme führte. Hier scheinen sich der positive Effekt der Keimbildung und der negative Effekt der erhöhten Kapillarporosität aufzuheben (Bild 72, unten, 5%, Ref. bis "4550"). Diese Kompensation war aber bei der 10%igen Kieseloldosierung und den von 0,50 auf maximal 0,67 erhöhten w/z-Werten nicht mehr möglich (Bild 72, unten, 10%, Ref. und "515" bis "4550"). Bei den 50/50-Kombinationen zeigte sich aber auch, dass mit einer 10%igen Kieselolkonzentration trotz eines konstanten w/z-Werts eine Steigerung der Frühfestigkeit nicht möglich war (Bild 72, unten, 10%, "730" und "1540").

Zusammenfassung und Wertung der Ergebnisse

Die Verwendung der Kieselsole erschwerte signifikant die Verarbeitbarkeit der Zementmörtel. Das Wasser der Kieselsole wirkt offenbar nicht wie das "freie" Anmachwasser, so dass in den Untersuchungen praxisfremd hohe Fließmittelkonzentrationen aufgewendet werden mussten. Die

Hydratationswärmemessungen zeigen eine deutliche Wirkung der Kieselsole, die auch bei den Mörteln mit hüttensandreichen Zementen teilweise reaktivitätssteigernd wirken. Kieselsole können demnach bei Hochofenzementen bei konstantem w/z-Wert eine Frühfestigkeitssteigerung ermöglichen. Allerdings war zu beobachten, dass gleichzeitig die signifikant schlechtere Verarbeitbarkeit eintrat. Aus den Versuchen lässt sich ableiten, dass Kieselsole primär als Keimbildner für die Klinkerkomponente der Hochofenzemente wirken. Dennoch können die Ergebnisse für die Nutzung von speziellen Bindemitteln, auch solchen auf Hüttensandbasis, durchaus von Interesse sein. Hierzu wäre auch zu prüfen, ob es unter den gegebenen Randbedingungen wirksamere Fließmittel gibt als das, was in den bisherigen Versuchen verwendet wurde. Hier kommt der Zusammensetzung der Porenlösung, insbesondere deren pH-Wert, sicherlich große Bedeutung zu.

Künftige Untersuchungen sollten zunächst der Frage nachgehen, ob sich die an Zementen mit dem Hüttensand 16 beobachteten Effekte in gleicher Weise bei Verwendung eines reaktiveren Hüttensands einstellen und ob in diesem Fall auch eine Veränderung (Intensität, Zeitpunkt) des Wärmepeaks der Hüttensandreaktion zu beobachten ist. Zu prüfen ist auch, wie sich die Festigkeit nach 12 Stunden, also zum Zeitpunkt der beobachteten Wärmepeakvariation, entwickelt. Diese Fragestellungen sind zunächst insbesondere aus wissenschaftlicher Sicht von Interesse. In wirtschaftlicher Hinsicht stellen Kieselsole aufgrund ihres vergleichsweise hohen Preises (1,00-1,50 € je kg Feststoff bei Zementpreisen von etwa 60-100 € je t) vermutlich nur für spezielle Bindemittelsysteme eine mögliche Option dar.

2.1.5.4 Packungsdichteberechnungen

Ein wichtiger Ansatz bei der Herstellung von Ultrahochleistungsbetonen und "Kalter Keramik" war die Packungsdichteoptimierung. Sie stellt z.B. die Grundlage der bei den Projektpartnern verwendeten M3Q-Betonrezeptur dar. Fraglich war, ob diese Optimierung auch von Bedeutung ist für herkömmliche Bindemittelsysteme, wie sie im Teilprojekt des FEhS-Instituts betrachtet wurden. Diese werden mit deutlich höheren w/z-Werten verarbeitet und es stellt sich daher die Frage, ob der durch den w/z-Wert bedingte spätere Kapillar- und Gelporenraum nicht von viel größerer Bedeutung für die Festigkeit und Dauerhaftigkeit der Mörtel und Betone ist, als eine minimierte Porosität zwischen den Partikeln des Bindemittelsystems. Nach Vorgabe verschiedener Korngrößenverteilungen optimierter und nicht-optimierter Bindemittelmischungen durch das FEhS-Institut hat die Uni Kassel deren Packungsdichten berechnet.

Das FEhS-Institut hatte die Korngrößenverteilungen verschiedener Bindemittelbestandteile sowie die Rezepturen für optimierte und nicht-optimierte Bindemittelmischungen der Uni Kassel übermittelt, um mit der dort vorhandenen Software die Packungsdichte berechnen zu lassen. In Tabelle 16 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Ein Wert von 1 würde völliger Porenfreiheit entsprechen. Die Packungsdichte wird nicht von der absoluten Feinheit der einzelnen Partikel bestimmt, sondern

von der Abstufung des Korngemischs. Insofern können ungünstig zusammengesetzte Mischungen kleinerer Partikel durchaus geringere Packungsdichten aufweisen als günstig zusammengesetzte Mischungen gröberer Partikel. Die von den Projektpartnern verwendete M3Q-Rezeptur erreicht nach Aussage der Uni Kassel einen Wert von etwa 0,814.

Zunächst einmal ist überraschend, wie ähnlich die berechneten Packungsdichten sind, obwohl sich sowohl die Korngrößenverteilungen der einzelnen Bindemittelkomponenten und der Mischungen als auch deren Festigkeiten signifikant voneinander unterscheiden (Bild 74, Bild 75). Damit verbunden ist die Tatsache, dass es keine Korrelation der Packungsdichte mit der teilweise sehr unterschiedlichen (Früh)Festigkeit der Mörtel gibt, auch wenn die stoffliche Zusammensetzung des Bindemittels (Hüttensandgehalt und -herkunft, vgl. R2, R3, O2-O5) konstant bleibt, also stofflich bedingte Reaktivitätsunterschiede ausgeschlossen sind.

Daraus kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass sich diese Art der Packungsdichteberechnung nicht eignet, um für "normale" Mörtel/Betonsysteme eine Festigkeitsoptimierung vorzunehmen. Für "Kalte Keramik", die mit sehr niedrigen w/z-Werten hergestellt wird und für deren Packungsdichteberechnung sowohl extrem feine (Nano-)Partikel als auch die Feinsandfraktion berücksichtigt wird, mag sich die Situation anders darstellen.

Für herkömmliche Systeme scheint die mit der höheren Feinheit bewirkte erhöhte Reaktivität der Bindemittelbestandteile, z.B. des Hüttensands, maßgeblich für eine veränderte Frühfestigkeit zu sein, aber nicht eine erhöhte Packungsdichte. Dies bestätigt die in [75] geschilderten Erfahrungen, dass es nicht nur auf den Abstand der Korngrößenverteilungen der feineren und gröberer Komponenten ankommt (d.h. im übertragenen Sinn der Packungsdichte), sondern auch auf die absolute Lage der Korngrößenverteilungen (d.h. dem Gehalt an besonders reaktiven Feinst- oder zunächst nur inert wirkenden Grobfractionen). Wenn es sich um nur langsam reagierende puzzolanische Stoffe handelt, wie z.B. Steinkohlenflugasche, so wirkt sich auch die erhöhte Feinheit (vgl. Microsit® M10) erst zu späteren Hydratationszeitpunkten aus und nicht bei der Frühfestigkeit.

Ggf. ist zu prüfen, ob andere Packungsdichtemodelle, verbunden mit Labormessungen und dem Hydratationsgrad der einzelnen Bindemittelkomponenten, eine bessere Grundlage bzgl. der Festigkeitsoptimierung darstellen könnten [76].

Komponente	PD _{Komp.}	n _{KGV}	Rezeptur													
			R5	R2	R3	O2	O3	O4	O5	R7	O7	O9	O11	O12	O13	O14
			Anteil im Bindemittel [M.-%]													
CEM I 52,5 R (Charge a)	0,634	1,103	100	25	25	25	25,00	25	25,00	25	25	25	25,00	25,00	25	25
FHS Mikrodur U	0,608	1,309			75	30	52,50	30	41,25				52,50	41,25	15	15
HS 6 (4250)	0,642	0,969		75											30	15
HS 6 G 1	0,634	1,088				45	22,50									
HS 6 G 2	0,639	1,040						45								
HS 6 G 3	0,636	1,091							33,75							
HS 16 (4130)	0,649	0,799								75	65	55				
SS 971-U	0,590	2,237									10	20				
SFA 2	0,618	1,161											22,50	33,75		
Microsit® M10	0,605	1,415													30	45
PD_{Bindemittel}			0,634	0,641	0,618	0,641	0,631	0,661	0,651	0,646	0,691	0,723	0,634	0,639	0,629	0,622
n_{KGV}			1,103	1,070	1,240	1,002	1,115	0,741	0,699	0,987	0,958	1,025	1,052	1,026	1,328	1,304
1 d-Druckfestigkeit		MPa	14,8	0,9	4,0	2,0	2,5	1,7	3,2	2,2	2,5	3,2	3,9	3,2	2,2	1,9
2 d-Druckfestigkeit	30,7		4,7	25,7	11,6	16,5	7,7	11,7	4,1	4,5	6,0	18,6	13,8	7,5	6,3	
7 d-Druckfestigkeit	46,9		23,9	49,4	36,7	42,2	29,7	34,1	16,0	19,0	24,1	45,5	41,2	34,5	32,3	
28 d-Druckfestigkeit	62,1		36,4	61,0	49,1	53,2	35,9	44,6	36,9	39,1	41,4	57,5	52,7	47,3	45,0	
91 d-Druckfestigkeit	69,9		44,5	67,4	55,9	60,6	45,1	53,7	46,2	47,5	47,9	62,7	59,7	54,5	50,0	

Tabelle 16: Packungsdichten (PD) und Mörtelfestigkeiten verschiedener Bindemittelkomponenten und -mischungen

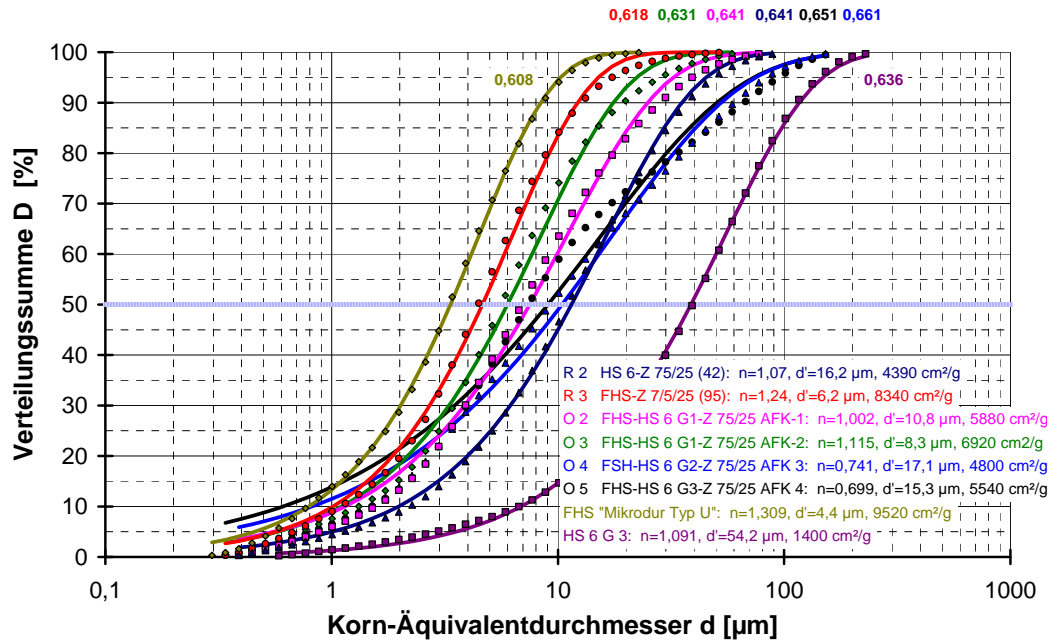


Bild 74: Korngrößenverteilungen und Packungsdichten bei gleicher stofflicher Zusammensetzung

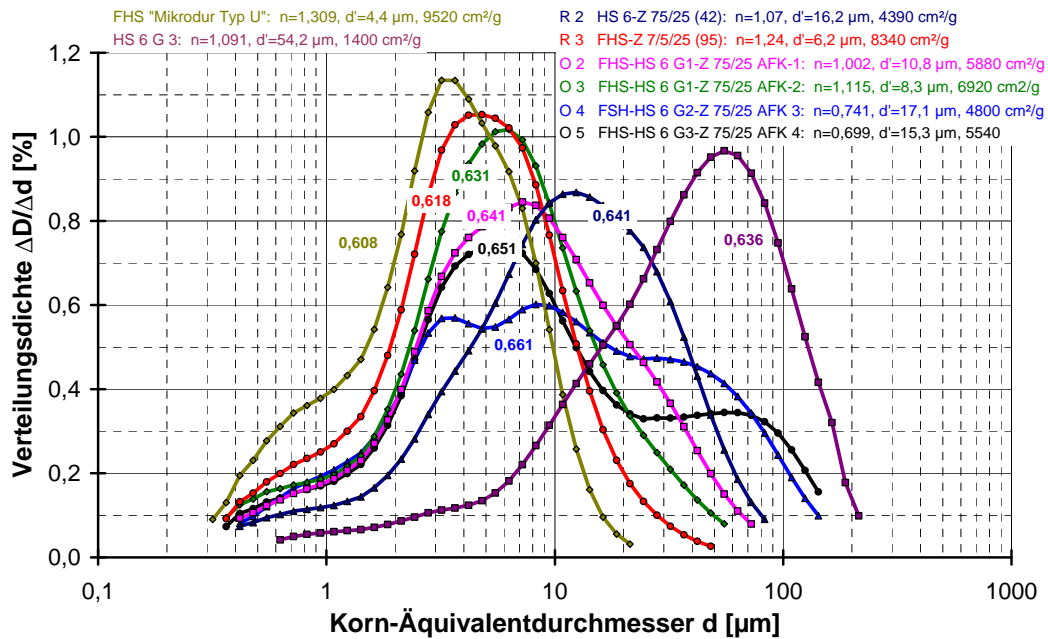


Bild 75: Verteilungsdichten und Packungsdichten bei gleicher stofflicher Zusammensetzung

Die in Kassel berechneten Packungsdichten korrelieren in den meisten Fällen mit dem Steigungsmaß der Bindemittelkomponenten bzw. -mischungen (Bild 76). Je größer die Packungsdichte ist, desto niedriger ist das Steigungsmaß, d.h. desto breiter ist die Korngrößenverteilung. Es ist bekannt, dass aus verarbeitungstechnischer Sicht (Wasseranspruch) eine breite Korngrößenverteilung eines Bindemittels vorteilhaft ist. Bei den bisherigen Optimierungsschritten war darauf geachtet worden, genügend sehr reaktiven Feinstanteil (Feinst-Hüttensand, Silikastaub, evtl. gesichtete Flugasche) mit mittelfeinen (Portlandzement) und gröberem (Hüttensandgrieß) Komponenten so zu kombinieren, dass eine stetige breite Korngrößenverteilung entsteht. So wurde vermieden, dass trotz z.T. sehr hoher spezifischer Oberflächen der Wasseranspruch der Bindemittel extrem anstieg. Die zu erwartenden Steigungsmaße der Korngrößenverteilungen konnten berechnet werden. Bild 76 zeigt, dass auch die Berechnung der Packungsdichten zu einer ähnlichen Aussage kommen würde.

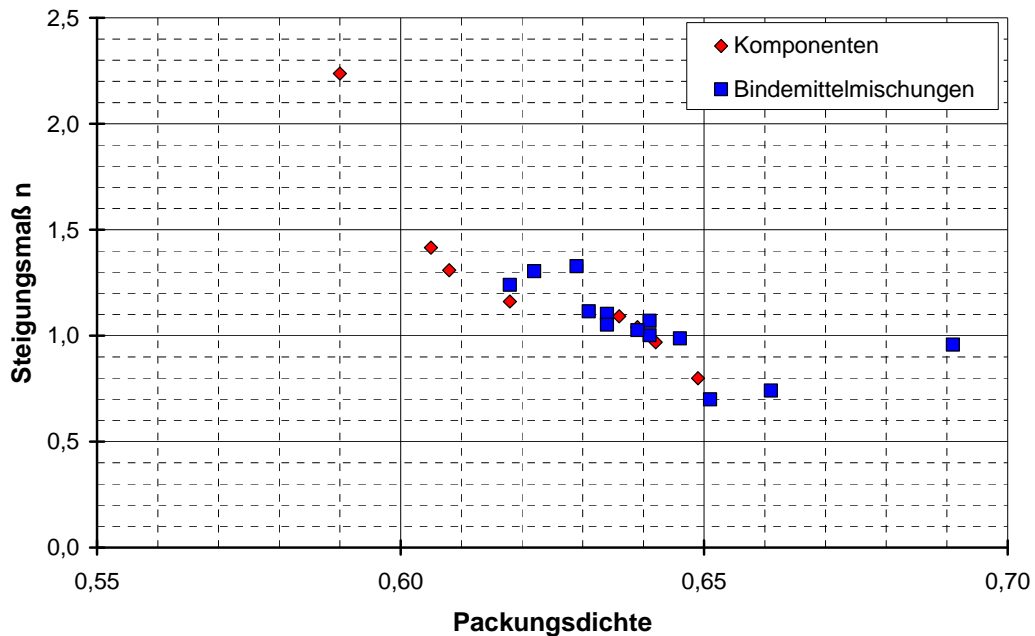


Bild 76: Korrelation von gemessenem Steigungsmaß und berechneter Packungsdichte

Zusammenfassung und Wertung der Ergebnisse

Das vom Projektpartner Uni Kassel verwendete Packungsdichtemodell erscheint nicht geeignet, um für die gezielte Frühfestigkeitssteigerung hüttensandhaltiger Zemente angewendet zu werden. Diese Art der Packungsdichteberechnung erscheint, demnach eher dazu geeignet, eine Verarbeitbarkeitsoptimierung vorzunehmen, als eine Festigkeitsoptimierung.

2.1.6 Vergleichsversuche zur Lasergranulometrie

Neben dem FEhS-Institut nahmen 2 Projektpartner an den Vergleichsversuchen teil. Jeder Partner analysierte Bindemittelkomponenten unterschiedlicher Feinheit mit dem bei ihm üblichen Testprozedere. Dies bedeutet, dass sich der Einfluss unterschiedlicher Messgeräte, Probenpräparationen und Auswertalgorithmen überlagerten. Untersucht wurden der Feinst-Hüttensand Mikrodur® Typ U (spezifische Oberfläche nach Blaine 9520 cm²/g), Hüttensand 16 (4130 cm²/g), Hüttensand 4 (4150 cm²/g), der Portlandzement CEM I 52,5 R-HS/NA (4430 cm²/g), SFA 1 (3160 cm²/g) und SFA 2 (2650 cm²/g). Damit wurde der gesamte für herkömmliche Bindemittel übliche Feinheitsbereich abgebildet.

Die drei Institute ermittelten sehr unterschiedliche Korngrößenverteilungen, und zwar für alle, also auch die relativ "groben" Stoffe. [Bild 77](#) zeigt die Ergebnisse für den Feinsthüttensand, [Bild 78](#) für die Flugasche SFA 2. Beim Feinst-Hüttensand fällt auf, dass die im FEhS-Institut zur Zeit des Vergleichsversuchs gemessene Korngrößenverteilung etwas gröber ausfällt als diejenige, die zu Beginn des Projektes bei der Charakterisierung der verschiedenen Bindemittelbestandteile gemessen wurde (vgl. Abschnitt 2.1.1.3). Dies kann auf eine während der Lagerzeit einsetzende Agglomeratbildung des Feinst-Hüttensands zurückführbar sein. Bemerkenswert ist, dass sich die Erstmessung sehr gut mit der Herstellerreferenz deckt. Das FEhS-Institut vergleicht seine für einen vom NIST (USA) vertriebenen Referenz-Portlandzement (SRM 114p) ermittelten Messergebnisse mit dessen "Sollwerten". Hierbei wird regelmäßig eine sehr gute Übereinstimmung festgestellt.

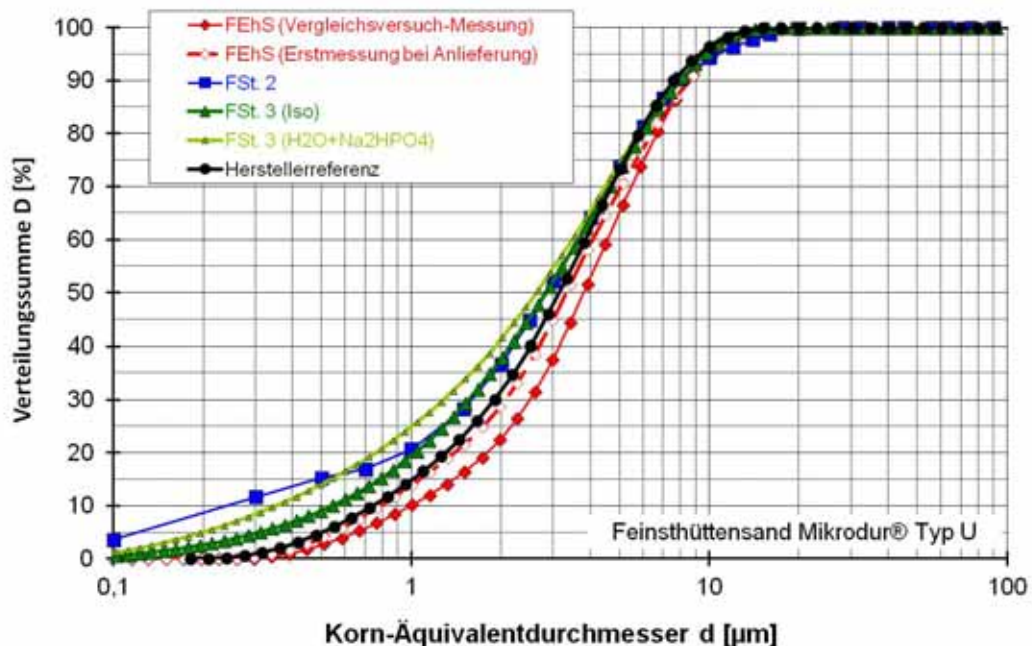


Bild 77: Ergebnisse der Lasergranulometriemessungen am Feinsthüttensand (9520 cm²/g)

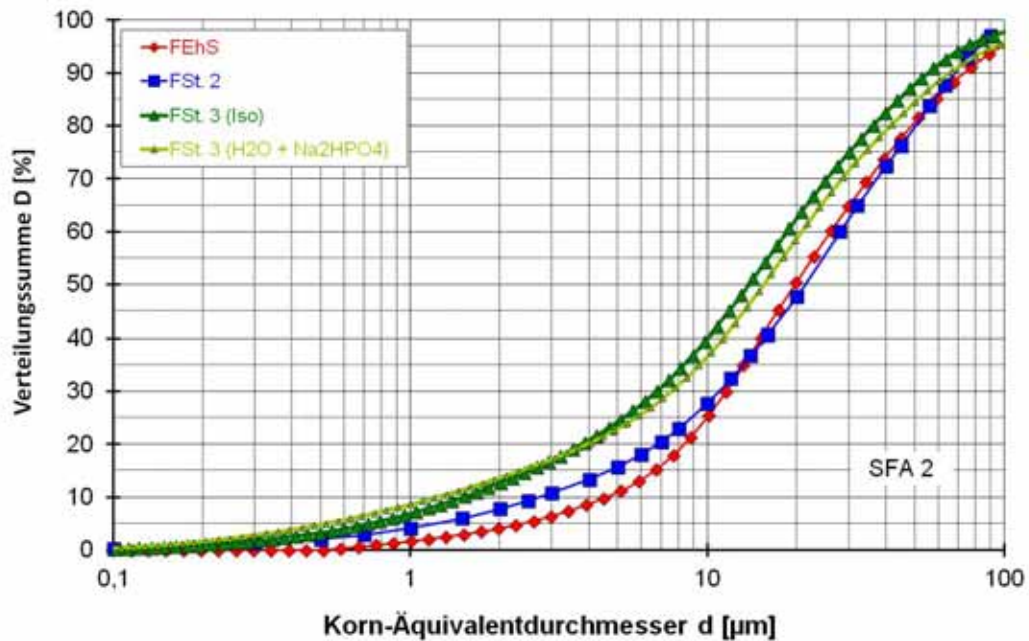


Bild 78: Ergebnisse der Lasergranulometriemessungen an der Flugasche SFA 2 (2650 cm²/g)

Zusammenfassung und Wertung der Ergebnisse

Die 3 beteiligten Institute ermittelten für alle Bindemittelkomponenten sehr unterschiedliche Korngrößenverteilungen. Dabei spielen das verwendete Gerät, die Suspendierung der Probe, die Ultraschallanwendung, der Auswertalgorithmus der Messdaten sowie das Probenalter eine Rolle. Daraus folgt, dass sowohl die auf Basis von Lasergranulometriemessungen getroffenen Aussagen hinsichtlich der Feinheitscharakterisierung nur relativ betrachtet vergleichbar sind, jedoch nicht absolut übertragen werden können (z.B. Feinheitsparameter, wie $d_{50\%}$, d' oder n), und dass das Ergebnis von Packungsdichteberechnungen (vgl. Abschnitt 2.1.5.4) sehr von den eingespeisten Korngrößenverteilungen abhängt.

2.1.7 Betontechnische Untersuchungen

2.1.7.1 Auswahl industriell erzeugten Hüttensands für Versuche im größeren Maßstab

Für die Herstellung von Demonstratoren im Betonwerk Neu-Ulm wurde Hüttensand 4 ausgewählt. Er stellte hinsichtlich seiner chemischen, physikalischen und zementtechnischen Eigenschaften einen typischen deutschen Hüttensand dar, ohne dass bestimmte Parameter (TiO_2 -Gehalt, Basizität oder Al_2O_3 -Gehalt) extrem ausfielen (vgl. Hüttensande 6, 16 und 18). Da größere Hüttensandmehlmengen nötig waren, wurde eine zweite Charge beschafft. Da die Aufbereitung der benötigten Mengen im Labormaßstab nicht möglich ist, kontaktierte das FEhS-Institut sein Mitglied Holcim (Deutschland) AG, das eine ausreichende Menge Hüttensandmehl zur Verfügung stellte. Zur Kontrolle, ob dieses Mehl mit dem zu Beginn des Projektes untersuchten Hüttensand 4 zumindest weitgehend übereinstimmt, wurden Proben des Hüttensandmehls entnommen und anschlie-

ßend im FEhS-Institut charakterisiert. Es ergaben sich keine signifikanten Unterschiede zu der Hüttensandcharge, die unter 2.1.1.1 beschrieben ist.

2.1.7.2 Probekörperherstellung

Bei den Betriebsversuchen der Projektpartner Uni Kassel und Betonwerk Neu-Ulm zur Herstellung von Betonrohrdemonstratoren aus Betonen mit alkaliaktiviertem Hüttensand als Bindemittel waren Mitarbeiter des FEhS-Instituts vor Ort, um in enger Abstimmung mit den Projektpartnern Prüfkörper für die Betonfestigkeits- und Betondauerhaftigkeitsuntersuchungen herzustellen. Am 24./25.04.2012 stellte das FEhS-Institut während der Versuche im Betonwerk Neu-Ulm für 4 verschiedene Rohrbetone separate Prüfkörper her. Darüber hinaus wurden als Referenz auch Prüfkörper vom Standardrohrbeton mit Portlandzement als Bindemittel hergestellt. Je Beton wurden im Regelfall 24 Steine (Festigkeit, Carbonatisierung, Frostwiderstand gemäß CIF-Test) und 2 Würfel (Frostwiderstand gemäß Würfelverfahren) hergestellt. Lediglich für den Beton mit Mischung 4 wurden nur 3 Steine (Festigkeit) hergestellt.

Bild 79 zeigt die Herstellung der Betonprüfkörper während der Rohrherstellungen (Bild 80) im Betonwerk Neu-Ulm. Da es sich um erdfuchte Betone handelt, war die Herstellung von üblichen Betonwürfeln nicht praxismäßig.



Befüllen der 6kant-Form



Verdichtung unter Auflast und Vibration



Entschalen des "grünen" Betonprüfkörpers



Betonprüfkörper nach dem Entschalen

Bild 79: Herstellung der Betonprüfkörper (Beispiel: Referenzbeton)



Bild 80: Herstellung der Betonrohre mit alkaliaktiviertem Hüttensand

Basierend auf früheren Erfahrungen mit erdfeuchten zementgebundenen Mischungen für den Wiedereinsatz von Reststoffen in Hochtemperaturaggregaten verwendete daher das FEhS-Institut eine Stahlform für 6kant-Steine (Pflastersteinform), in denen die Rohrbetone definiert unter Auflast (20 kg) und Vibration verdichtet wurden. Die Kantenlänge der Steine betrug 62 mm, die Grundfläche 107 cm². Die Verdichtung erfolgte mit Hilfe eines Abstandhalters für den Stempel, bis eine definierte Rohdichte des Steins erreicht war (20-40 s.). Die Lagerung der Steine erfolgte zunächst unter einem Feuchttuch, dann im FEhS-Institut bis zum Alter von 7 Tagen im Klimaschrank bei 20°C und 90 % relativer Feuchte, danach bis zur jeweiligen Prüfung im Klimaraum bei 20°C und 65% relativer Feuchte.

Es wurden Prüfkörper für 4 Rohrbetone mit alkaliaktiviertem Hüttensand als Bindemittel sowie für einen Standardrohrbeton des Betonwerks Neu-Ulm mit Portlandzement hergestellt. Einige Mischungen wurden verworfen, sofern die Herstellung der Rohre gezeigt hatte, dass die Betonrezeptur ungeeignet war. Lediglich für die Bestimmung des Frostwiderstands in Anlehnung an DIN CEN/TS 12390-9 wurden je Mischung 2 100 mm-Betonwürfel hergestellt. Es zeigte sich erwartungsgemäß, dass die Verdichtung dieser Würfel wesentlich problematischer war als die Verdichtung der 6kant-Steine. Die Struktur der Prüfkörper war offenerporiger. Generell war zu beobachten, dass im Vergleich zum Referenzbeton die Betone mit alkaliaktiviertem Hüttensand als Bindemittel eine weniger geschmeidige Bindemittelleimkonsistenz aufwiesen. Aufgrund der erdfeuchten Konsistenz war kein Messen des Ausbreitmaßes des Frischbetons möglich.

Aus Tabelle 17 gehen die Nomenklatur und die Zusammensetzung der 4 Versuchsbetone hervor. Der Anreger bestand aus K-Wasserglas ($\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 0,75, 2$ molar), die Gesteinskörnung aus Kies 2/8 und 8/16 mm.

FEhS-Bez.	Uni Kassel		M:GK	b	b			w/b
	Nr.	Mischung			HS 4	FA	MS	
			M.-%			-		
Mischung 1	5	B-HS4A22_FAMS_1	45:55	273	85	10	5	0,406
Mischung 2	6	B-HS4A22_FA_1	45:55	274	90	10	0	0,406
Mischung 3	7	B-HS4A22_MS_2	45:55	272	90	0	10	0,406
Mischung 4	1	B-HS4A22	40:60	301	100	0	0	0,425

HS: Hüttensand, FA: Flugasche, MS: Silikastaub, M: Mörtel = HS+FA+MS+Sand 0/2+Wasser, GK: Gesteinskörnung

Tabelle 17. Betonzusammensetzungen

Der zeitgleich im Betonwerk Neu-Ulm gefertigte Referenzbeton hatte folgende Soll-Zusammensetzung, die sich signifikant von der Zusammensetzung der Versuchsbetone unterschied:

- CEM I 42,5 R: 350 kg/m³
- Kalksteinmehl: 70 kg/m³
- Sand 0/2 mm: 1150 kg/m³
- Kies 2/8 mm: 250 kg/m³
- Splitt 8/11 mm: 400 kg/m³
- w/z: 0,46-0,53
- w/b: 0,38-0,44
- M:GK: 73:29

2.1.7.3 Festigkeitsuntersuchungen

Die Druckfestigkeiten der 5 Betone sind in Bild 81 zusammengestellt (Mittelwert aus je 3 Steinen). Man erkennt, dass die Festigkeiten der Betone mit den Bindemittelmischungen 1 und 2 sehr deutlich hinter denen des Referenzbetons zurückbleiben, wohingegen der Beton mit der Mischung 3 zumindest nach 28 Tagen eine vergleichbare Festigkeit aufweist. Im Bild sind auch die Mindest-

festigkeiten eingetragen, die DIN 1045-2 für die Expositionsklassen XF 1 und XF 3 derzeit fordert. Sie wurden von den Mischungen 1 und 2 nicht erreicht.

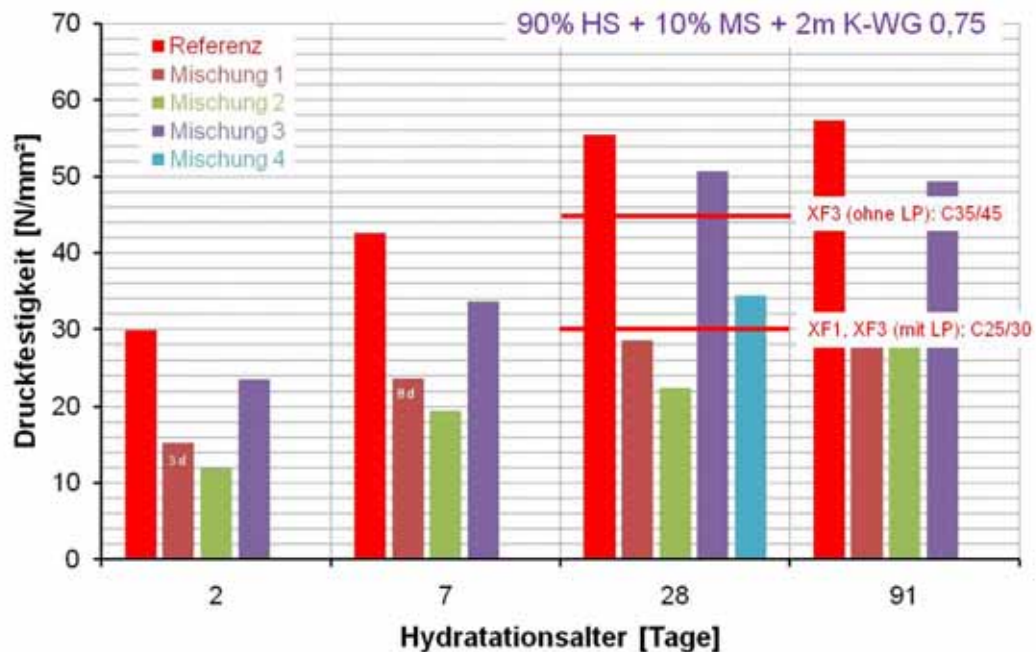


Bild 81: Betondruckfestigkeiten (6kant-Steine)

2.1.7.4 Dauerhaftigkeitsuntersuchungen

Hinsichtlich der Dauerhaftigkeitsuntersuchungen ist vorab festzustellen, dass diese Untersuchungen stets im Vergleich zu einem Referenzbeton erfolgen müssen, da im betontechnischen Regelwerk im Regelfall keine Anforderungen festgeschrieben sind. Vielmehr gilt, dass bei Einhaltung der Vorschriften im Hinblick auf die Zusammensetzung der Betone, die gewählte Zementart und die der Auslegung zugrundeliegende Expositionsklasse die Dauerhaftigkeit gewährleistet ist und daher nicht zusätzlich nachgewiesen werden muss. Dieses Konzept ist natürlich dann nicht mehr anwendbar, wenn - wie im vorliegenden Projekt - beispielsweise neue Bindemittel Verwendung finden sollen. Hierbei dient dann das Verhalten von Referenzbetonen in den verschiedenen Tests als Maßstab. Die Carbonatisierungstiefen der Betone (je 1 Stein) gehen aus [Bild 82](#) hervor. Sie liegen für die Betone mit alkaliaktiviertem Hüttensand als Bindemittel deutlich über denen des Referenzbetons. [Bild 83](#) zeigt die Prüfkörper nach Messung der 91 Tage-Werte. Die Prüfkörper der Betone mit alkaliaktiviertem Hüttensand waren in Längsrichtung gespalten worden, der des Referenzbetons über Eck. Die Messungen werden auch über das Projektende hinaus fortgeführt werden.

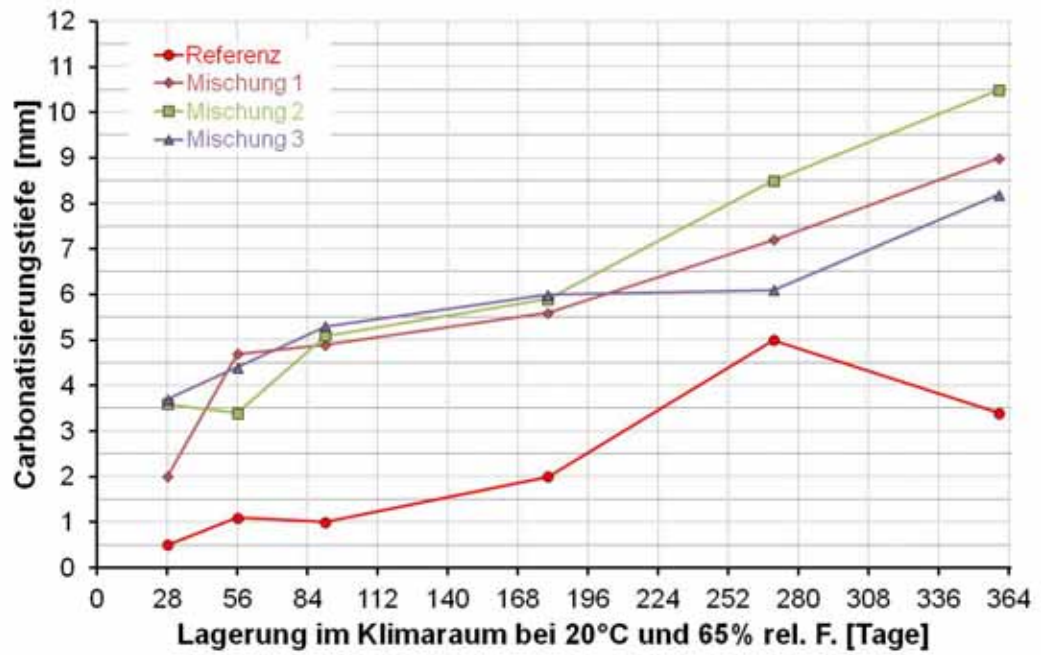


Bild 82: Carbonatisierungstiefen (6kant-Steine) nach 1 Jahr Lagerungsdauer



Referenz



Mischung 1



Mischung 2



Mischung 3

Bild 83: Prüfkörper nach Messung der Carbonatisierungstiefe nach 365 Tagen (6kant-Steine)

Der Frostwiderstand wurde in Anlehnung an CEN/TS 12390-9 gemäß Würfelverfahren (100 mm-Würfel) und CIF-Test (an Steinen) ermittelt. Beim Würfelverfahren gilt die Abwitterung als Hauptbewertungskriterium. Beim CIF-Test gilt als Hauptbewertungskriterium nicht die Abwitterung, sondern die Änderung des dynamischen E-Moduls, da sie als Indikator für eine innere Gefügeschädigung angesehen wird. Als Nebenbewertungskriterium wird aber auch die Abwitterung herangezogen.

Bild 84, Bild 86 und Bild 87 zeigen die Ergebnisse der Untersuchungen.

Die Abwitterungen, die im Würfelverfahren ermittelt wurden, lagen für die Betone mit alkaliaktiviertem Hüttensand signifikant über denen des Referenzbetons. Auch die bei Zulassungsprüfungen des DIBt herangezogenen Kriterienwerte für die Expositionsklassen XF 1 (max. 5 M.-% nach 50 Wechseln) und XF 3 (max. 3 M.-% nach 50 Wechseln) wurden deutlich überschritten. Bild 85 zeigt die Prüfkörper nach Beendigung der Frostprüfung gemäß Würfelverfahren.

Die Abwitterungen im CIF-Test waren uneinheitlich. Für den Referenzbeton und den Beton mit der Mischung 3, also die Betone mit den höchsten 28 Tage-Festigkeiten, lagen sie auf sehr niedrigem Niveau. Für den Beton mit Mischung 2 lag die Abwitterung höher, aber immer noch deutlich unter dem Nebenabnahmekriterium, dass die BAW in ihrem "Merkblatt Frostprüfung" definiert hat. Die Abwitterung für den Beton mit der Mischung 1 war wesentlich höher. Dabei ist erkennbar, dass der größte Anteil der Abwitterung bereits nach den ersten 6 Frost-Tau-Wechseln auftrat.

Das Hauptbewertungskriterium im CIF-Test ist die Abnahme des dynamischen E-Moduls, die nicht mehr als 25% betragen soll. Aus Bild 87 geht hervor, dass alle Betone dieses Kriterium erfüllen.

Bild 88 zeigt die Prüfkörper nach Beendigung der Frostprüfung gemäß CIF-Verfahren.

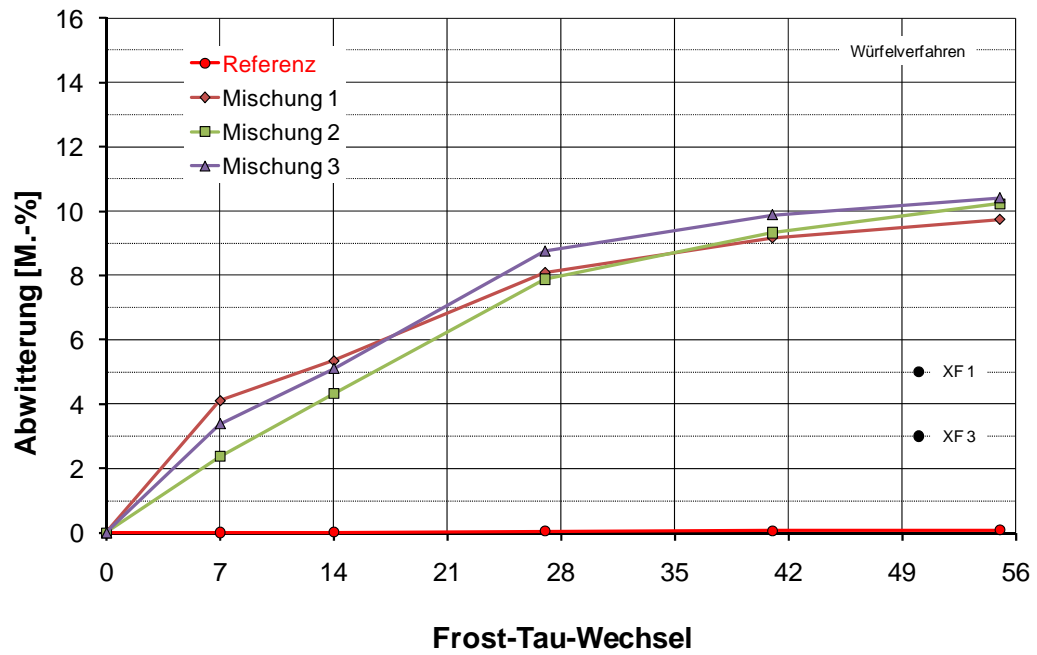


Bild 84: Abwitterung im Würfelverfahren (100 mm-Würfel)



Referenz



Mischung 1



Mischung 2



Mischung 3

Bild 85: Prüfkörper nach Beendigung der Frostprüfung im Würfelverfahren (100 mm-Würfel)

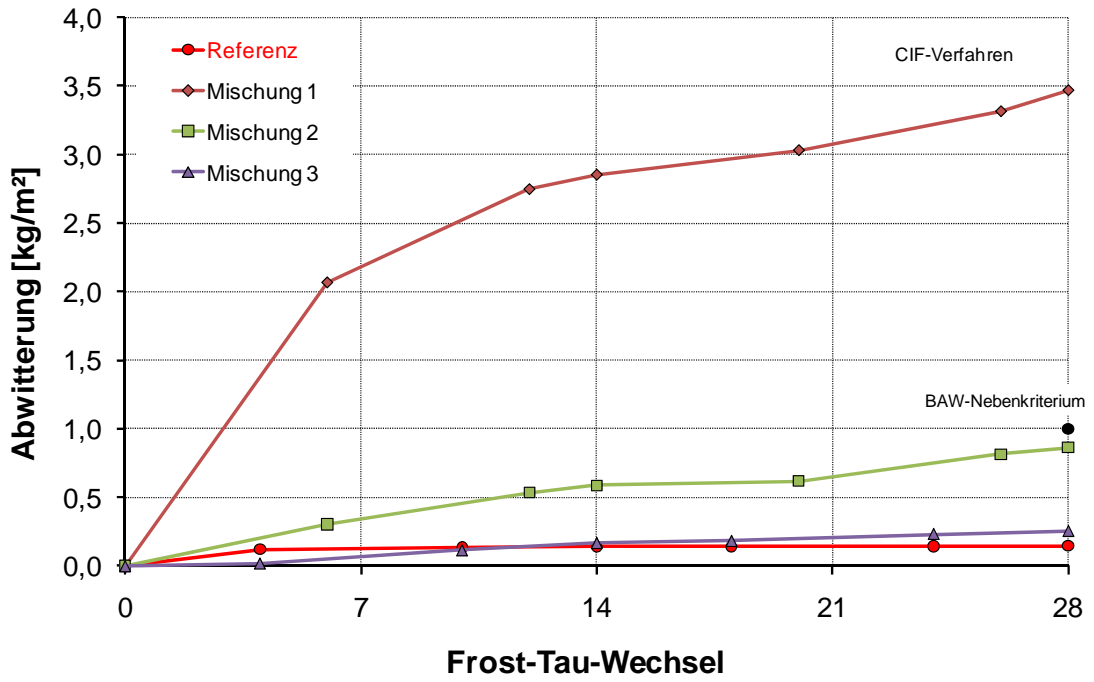


Bild 86: Abwitterung im CIF-Verfahren (6kant-Steine)

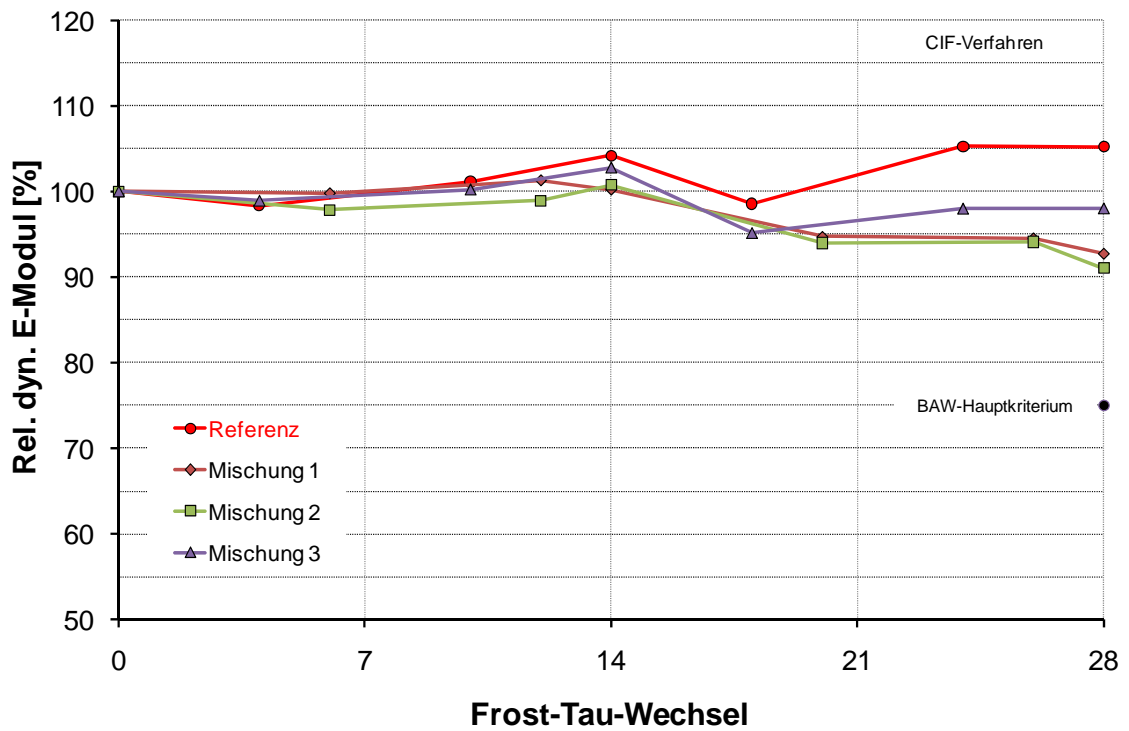
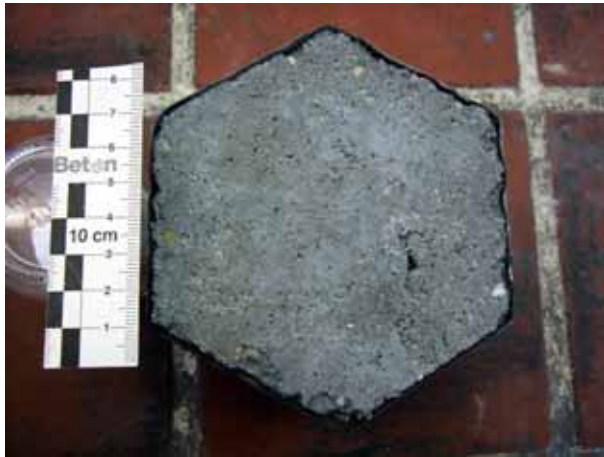


Bild 87: Änderung des dyn. E-Moduls im CIF-Verfahren (6kant-Steine)



Referenz



Mischung 1



Mischung 2



Mischung 3

Bild 88: Prüfkörper nach Beendigung der Frostprüfung im CIF-Test (6kant-Steine)

Um langfristige und praxisnahe Aussagen zum Dauerhaftigkeitsverhalten der Betone treffen zu können, wurde im August 2012 für die 4 Betone jeweils einer der 6kant-Steine im Freien auf dem Gelände des FEhS-Instituts ausgelagert (Bild 89). Es ist geplant, die Steine jährlich auf Masseverlust (Abwitterung) und Rissbildung zu prüfen, auch über das Projektende hinaus.

Bild 90 zeigt 4 der Prüfkörper der 4 Betone im Alter von 243 Tagen. Bisher sind weder neue Abplatzungen noch Risse zu erkennen.

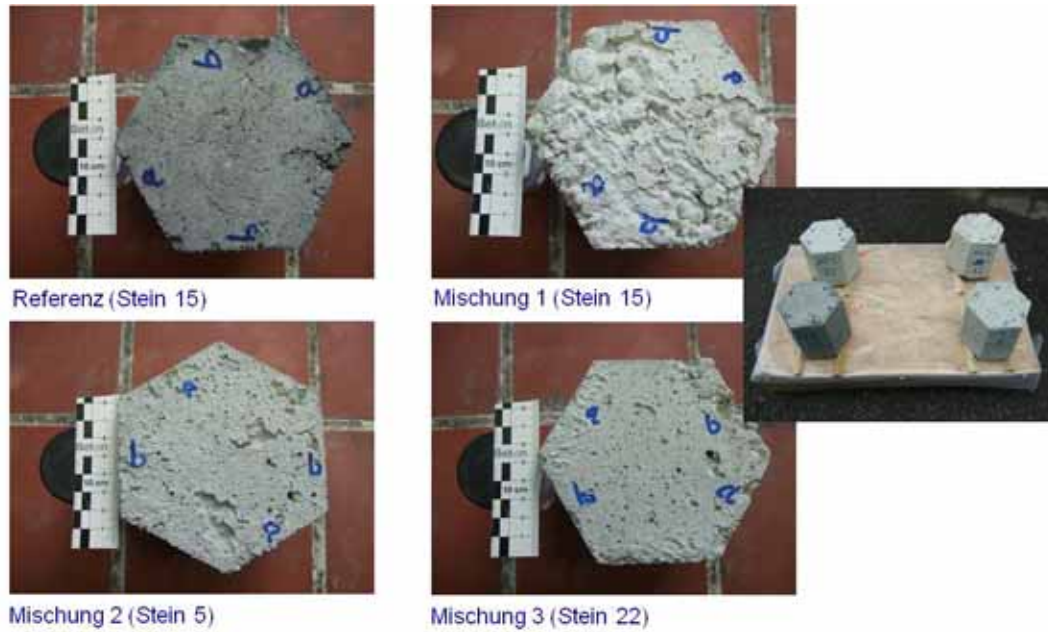


Bild 89: Prüfkörper vor Auslagerung auf dem Gelände des FEhS-Instituts

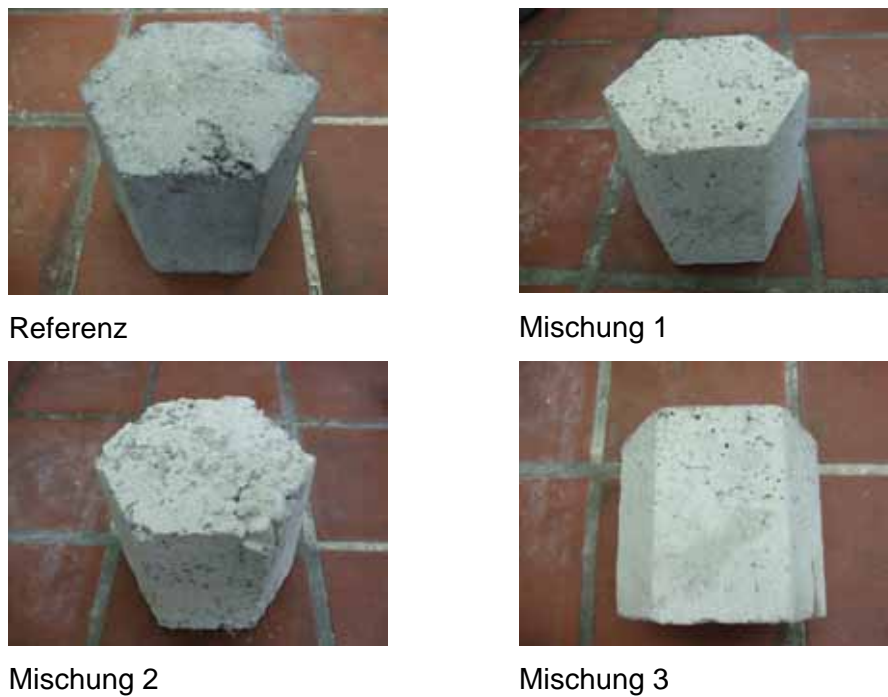


Bild 90: Prüfkörper nach 243 Tagen Auslagerung

2.1.7.5 Untersuchungen zur Umweltverträglichkeit

Einige der in Neu-Ulm hergestellten Prüfkörper wurden nach Erreichen eines Alters von 56 Tagen in Anlehnung an die "Grundsätze zur Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser" des DIBt in Eluatversuchen charakterisiert.

Die wesentlichen Rahmenbedingungen der "Grundsätze zur Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser" des DIBt lauten:

- Alter der Proben: 56 Tage
- Flüssigkeits-/Oberflächenverhältnis: 80:1 l/m²
- Art des Eluenten: entmineralisiertes Wasser
- Dauer: 56 Tage
- Wechsel: 1./3./7./16./32. Tag
- Temperatur: 20 ± 3 °C

Bild 91 zeigt die Auslaugtröge. Die Eluate wurden in 6 Stufen beprobt, analysiert und die Ergebnisse vergleichend bewertet. Hinsichtlich pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit sind die Ergebnisse in Tabelle 18 zusammengestellt.



Bild 91: Elution der 6kant-Steine von 4 Betonen

	pH-Wert						Elektrische Leitfähigkeit					
	-						µS/cm					
	1 d	3 d	7 d	16 d	32 d	56 d	1 d	3 d	7 d	16 d	32 d	56 d
Referenz	11,0	11,2	11,3	11,1	11,0	10,2	560	480	433	418	282	133
Mischung 1	10,3	9,9	9,8	9,3	9,2	9,2	473	314	266	303	372	340
Mischung 2	10,2	9,8	9,6	8,8	8,9	8,8	473	280	234	277	284	271
Mischung 3	10,5	10,1	10,0	9,9	9,6	9,6	560	272	239	281	301	283

Tabelle 18: Eluatanalysen

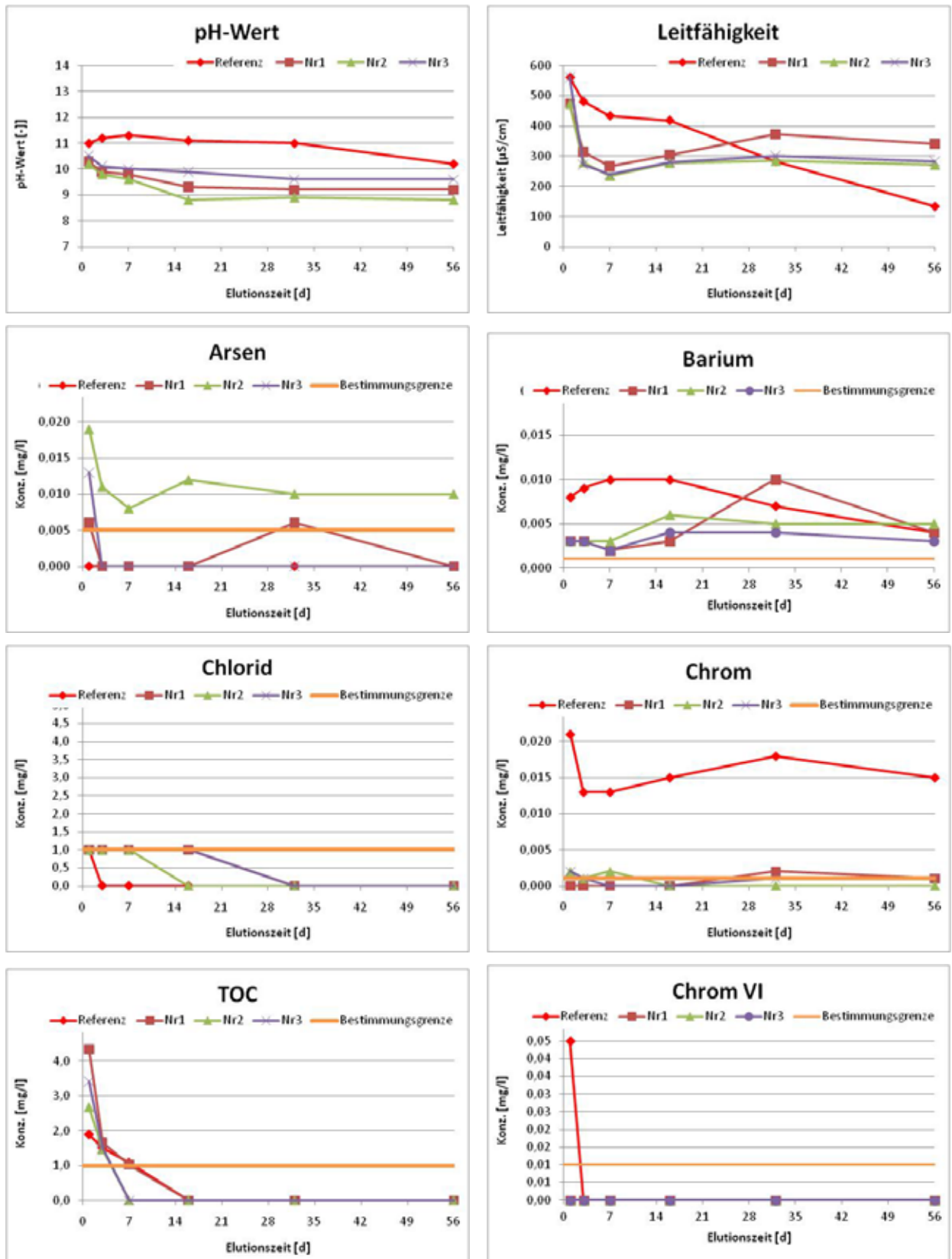


Bild 92: Eluatanalysen

Zusammenfassung und Wertung der Ergebnisse

Die Festigkeiten der meisten Betone mit alkaliaktiviertem Hüttensand als Bindemittel blieben zu allen Prüfterminen hinter denen des Referenzbetons zurück. Nur mit der Mischung 3, in der das Bindemittel aus mit K-Wasserglas aktiviertem Hüttensand (90 M.-%) und Silikastaub (10 M.-%) bestand, konnte zumindest nach 28 Tagen eine in etwa vergleichbare Festigkeit erzielt werden. Aus den Ergebnissen resultiert Forschungsbedarf, da sich eigentlich Systeme mit alkaliaktiviertem Hüttensand durch eine schnelle Festigkeitsentwicklung auszeichnen (können). Andererseits sollte beachtet werden, dass der Bindemittelgehalt bei den Betonen mit alkaliaktiviertem Hüttensand ($272\text{-}301\text{ kg/m}^3$) deutlich unter demjenigen des Referenzbetons lag (380 kg/m^3). Hier wären z.B. für weitere Untersuchungen der Bindemittelgehalt und die Relation von Mörtel zur Gesteinskörnung zu überdenken.

Die Carbonatisierungstiefen der Betone mit alkaliaktiviertem Hüttensand lagen deutlich über denen des Referenzbetons. Für klassische hüttensandhaltige Zemente ist bekannt, dass die Carbonatisierungstiefen bei der Lagerung im Klimaraum, deren Bedingungen abweichen von den in Deutschland meist üblichen natürlichen Gegebenheiten, deutlich über denen liegen, die bei Lagerung im Freien (unter Dach) beobachtet werden. Eine Beurteilung des tatsächlichen Carbonatisierungswiderstands der Betone mit alkaliaktivierten Hüttensanden wird also erst dann möglich sein, wenn vergleichende Untersuchungen nach Lagerung von Prüfkörpern im Freien erfolgt sein werden. Dies war aber nicht Gegenstand des vorliegenden Projekts.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Frostwiderstand sind widersprüchlich. Die im Würfelverfahren ermittelten Abwitterungen lagen für die Betone mit alkaliaktiviertem Hüttensand signifikant über derjenigen des Referenzbetons. Die Ursache hierfür muss jedoch nicht zwingend in einem tatsächlich ungenügenden Frostwiderstand der Betone liegen, sondern kann auch in der herstellbedingt weniger dichten Struktur der Prüfkörper begründet sein.

Die Abwitterungen im CIF-Test lagen für 2 der 3 Mischungen mit alkaliaktiviertem Hüttensand auf dem unkritischen Niveau des Referenzbetons. Die Abwitterung des Betons mit der Mischung 1 hingegen lag deutlich höher. Es ist jedoch erkennbar, dass der größte Anteil dieser Abwitterung bereits nach den ersten 6 Frost-Tau-Wechseln auftrat. Danach entspricht der Kurvenverlauf bis zum Versuchsende dem der anderen Betone. Ein derartiger Verlauf ist bekannt für Betone mit hüttensandreichen Zementen. In diesem Fall können die ungünstigen Laborlagerungsbedingungen zu einer erhöhten Carbonatisierung der Randzone führen, die dadurch - anders als bei Betonen mit Portlandzement - eine höhere Porosität erhält, die dann wiederum zu einer hohen Anfangsabwitterung führt. Die Abwitterung im CIF-Test ist also kein hinreichendes Kriterium dafür, dass ein Beton keinen hohen Frostwiderstand aufweist. Das Hauptbewertungskriterium beim CIF-Test ist jedoch ohnehin nicht die Abwitterung, sondern die Abnahme des dynamischen E-Moduls als Indi-

kator für eine innere Gefügeschädigung. Sowohl der Referenzbeton als auch die 3 untersuchten Betone mit alkaliaktiviertem Hüttensand zeigten nur eine geringe Abnahme des E-Moduls, die weit unterhalb des von der BAW definierten Abnahmewerts von maximal 25% lag. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass die vorstehend getroffenen Erklärungsansätze für die im Würfelverfahren und im CIF-Test erhaltenen Abwitterungen zutreffend sind.

Die dauerhaftigkeitsrelevanten Eigenschaften, wie z.B. Frost-(Tausalz-)Widerstand und Carbonatisierung, erscheinen insgesamt optimierungsbedürftig. Hinsichtlich der Carbonatisierung gebührt verstärkter Augenmerk der oberflächennahen Betonrandzone. Problematisch erwies sich bei der Prüfkörperherstellung die z.T. schwierige Verarbeitbarkeit der erdfeuchten Betone, woraus Probekörper resultierten, die insbesondere gegenüber dem Frost-(Tausalz)-Angriff empfindlicher reagieren mussten als beispielsweise der Referenzbeton.

Die Umweltverträglichkeitsuntersuchungen an den Betonen auf Basis alkalisch aktivierter Hüttensande ergaben im Vergleich zum Referenzbeton keinen Anstieg relevanter Parameter; dies ist als sehr positiv im Hinblick auf mögliche künftige industrielle Anwendungen zu werten. Eine höhere Alkalität, bedingt durch die Verwendung von K-Wasserglas als Anreger, ist nicht erkennbar. Hintergrund dürfte die Einbindung der Alkalien in die Reaktionsprodukte und die Nicht-Bildung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durch eine Portlandzementklinkerreaktion sein. Allerdings war auch der Bindemittelgehalt der Betone mit alkaliaktiviertem Hüttensand geringer als der des Referenzbetons.

2.2 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit der Ergebnisse

2.2.1 Nutzen für das FEhS-Institut

Das FEhS-Institut ist eine gemeinnützige Gemeinschaftsforschungseinrichtung primär der deutschen und weiterer Stahlerzeuger sowie einiger Hersteller von hüttensandhaltigen Zementen. Es stellt selbst keine Produkte aus Eisenhüttenschlacken her und ist auch nicht an deren Vermarktung und Vertrieb beteiligt. Dies obliegt den Mitgliedern des FEhS-Instituts, die in dessen verschiedenen Gremien auf die wissenschaftliche Arbeit Einfluss nehmen bzw. über die Ergebnisse informiert werden.

Der Nutzen der Projektergebnisse für das FEhS-Institut liegt zunächst in dem unmittelbaren Zuwachs an wissenschaftlicher Erkenntnis und damit erweiterter Kompetenz, die auch den Mitgliedsunternehmen zu Gute kommt. Die Teilhabe am Verbundprojekt vergrößerte den Wissenszuwachs in einem Maß, das durch das FEhS-Institut allein weder finanziell noch kapazitiv erreichbar wäre. Einerseits können nun, basierend auf den erhaltenen Forschungsergebnissen, Anschlussprojekte formuliert werden, andererseits bietet die Kooperation mit einer Vielzahl von Unternehmen über das (Teil-)Projekt hinaus eine gute Möglichkeit für eine weitere Zusammenarbeit bei Fragestellungen, die für das FEhS-Institut und seine Mitglieder von Bedeutung sind. Hier

wären konkret zu nennen eine weitere Kooperation mit der TU Berlin, an der jetzt einige Projektmitarbeiter der Universität Kassel tätig sind, sowie eine weitere Kooperation mit CWK, deren Köstrosol® zu interessanten Ergebnissen bei der Reaktion hüttensandhaltiger Zemente führen (vgl. Abschnitt 2.1.5.3.3). Hier ist unter anderem die Frage zu klären, ob sich die an Zementen mit dem Hüttensand 16 beobachteten Effekte in gleicher Weise bei Verwendung eines reaktiveren Hüttensands einstellen und ob in diesem Fall auch eine Veränderung (Intensität, Zeitpunkt) des Wärmepeaks der Hüttensandreaktion zu beobachten sein wird.

Auch die Diskussion mit den unter 2.3 genannten Unternehmen zum Thema alkaliaktivierter Hüttensand wurde bzw. wird durch die Erfahrungen des FEhS-Instituts, die im Rahmen des Verbundprojektes gemacht wurden, sehr erleichtert, da eine eigene Expertise eingebracht werden konnte.

Von großem praktischen Nutzen sind die Ergebnisse des Vergleichsversuchs zur Lasergranulometrie. Hier zeigte sich, dass die Ergebnisse in einem sehr weiten Bereich variieren und dass deshalb die Meßmethode nur innerhalb eines Labors sinnvoll anwendbar ist. In verschiedenen Laboratorien getroffene konkrete Aussagen zur Korngrößenverteilung und zu daraus abgeleiteten Feinheitparametern ($d_{50\%}$, d' , n) sind nicht pauschal vergleichbar. Die Anwendung von mittels Lasergranulometrie erhaltenen Korngrößenverteilungen für Packungsdichteberechnungen mit dem Ziel, diese auch für die pulverförmigen Komponenten zu optimieren, ist zu hinterfragen. Die Korngrößenverteilung des FEhS-Instituts für den Feinsthüttensand Mikrodur® deckt sich sehr gut mit den Angaben des Herstellers.

Von praktischer Bedeutung auch für künftige Projekte sind die Vergleichsversuche mit unterschiedlichen Prüfkörpergeometrien. Hier zeigte sich, dass die Verwendung der Normprismen nach DIN EN 196-1 die sinnvollste Variante ist. Liegen wie bei den laborgranulierten Hüttensanden nur relativ kleine Probemengen vor, sollte eher die Anzahl der je Prüftermin zu prüfenden Prismen als die Probengeometrie verkleinert werden.

2.2.2 Nutzen für Unternehmen

Über den in der Beschreibung des Verbundprojektes genannten Nutzen für die beteiligten Projektpartner hinaus bietet das Teilprojekt für die das FEhS-Institut tragenden Unternehmen speziellen Nutzen. So sind die Ergebnisse des Teilprojektes nicht nur ein wichtiger Bestandteil des Verbundprojektes, sondern werden auch bei der Lösung von Problemen behilflich sein, die die beteiligten Industrien seit geraumer Zeit beschäftigen, insbesondere im Hinblick auf die Frühfestigkeit hüttensandhaltiger Zemente. Zwar ist es im Rahmen des Projektes nicht gelungen, "die" wegweisende Lösung zur Steigerung der Frühfestigkeit hüttensandhaltiger Zemente zu finden. Jedoch zeigen die Untersuchungsergebnisse beispielsweise im Hinblick auf andere Aktivitäten zur Definition neuartiger und über die bisherige Zementnorm hinausgehender Zementzusammensetzungen (Arbeitstitel

"CEM X") das Potential dieser Zemente auf. Entsprechende Berichte des FEhS-Instituts finden großes Interesse in der Zementindustrie [77], auch wenn für eine Marktanwendung der Forschungsergebnisse zunächst noch sowohl betontechnische Untersuchungen folgen und eigene Entwicklungsarbeiten der Unternehmen erfolgen müssen, die z.B. die vorhandene Hüttensandbasis oder Anlagentechnik berücksichtigen und erfahrungsgemäß mehrere Jahre dauern können. Ob dies auch, insbesondere unter Kostenaspekten, z.B. für die Verwendung nanoskaliger Kieselsole gilt, deren vorteilhafte Wirkung das Teilprojekt zeigen konnte, wird noch eingehender zu untersuchen sein. Denkbar ist, dass zumindest für spezielle Bauprodukte und eher nicht für den Massenbeton Anwendungen gefunden werden können.

Von praktischer Bedeutung sind die Ergebnisse der Versuche, die eine labortechnische Variation der chemischen Zusammensetzung der Hüttensande sowie die zementtechnischen Untersuchungen beinhalten. Hier konnten eindeutige Zusammenhänge zwischen Zusammensetzung (Basizität, Al_2O_3 -Gehalt, TiO_2 -Gehalt) und Reaktivität (im Sinne von Festigkeitsentwicklung) aufgezeigt werden, die für die Qualitätsdiskussion zwischen Hüttensanderzeuger und -anwender nutzbar sind. Die aufgezeigten Potentiale tragen dazu bei, Hüttensand als Bestandteil hochwertiger Bindemittel zu sichern. Dies kommt den Erzeugern, Aufbereitern und Anwendern von Hüttensand gleichermaßen entgegen und trägt dazu bei, Arbeitsplätze in diesen Unternehmen zu sichern.

Der Verkauf des Hüttensands liefert einen Deckungsbeitrag zu den Roheisenenerzeugungskosten, der um so höher ausfällt, um so höherwertiger die Anwendung des Hüttensands ist. Bei einer Hüttensandtagesproduktion von max. 3.000 t je Hochofen und einem zunehmenden wirtschaftlichen Druck auf Grund enorm steigender Energie- und Rohstoffkosten ist es für die Stahlindustrie von erheblicher Bedeutung, den Absatz des Hüttensands zu gewährleisten, wenn nicht die gesamte Produktionskette Hochofen/Stahlwerk am Standort Deutschland gefährdet werden soll. Vor dem Hintergrund weltweit steigender Hüttensandmengen und der aus ökologischen Gründen wünschenswerten vermehrten Nutzung dieser anthropogenen Ressource ist es zwingend nötig, die bisherigen Anwendungsgebiete zu erweitern sowie neue Anwendungsmöglichkeiten zu erschließen.

Grundsätzlich werden der Herstellung und Anwendung von Bindemitteln auf Basis alkaliaktivierten Hüttensands große ökonomische Vorteile eingeräumt, da z.B. der energieintensive Brennprozess für den Portlandzementklinker entfällt [51, 53, 54, 85]. Allerdings muss auch in diesem Fall, wie bei den technischen Eigenschaften, auf die besonderen Rahmenbedingungen, z.B. in der früheren UdSSR, hingewiesen werden. Dennoch bestätigen die jüngeren Erfahrungen aus anderen Ländern (vgl. Abschnitt 2.3), dass offenbar auch unter marktwirtschaftlichen Bedingungen ein ökonomisches Potential vorhanden ist.

2.2.3 Ökologischer Nutzen

Hüttensand ist im Bindemittelbereich, weltweit einer der Schlüsselindustrien, von allen Rohstoffalternativen diejenige, die hinsichtlich der Funktionsäquivalenz das größte Substitutionspotential für Portlandzementklinker bietet. Es gibt es kein anderes Material, das umweltrelevante und wirtschaftliche Vorteile so gut im Rahmen einer Wertschöpfungskette von der Herstellung bis zur Produktanwendung miteinander verbindet.

Ein Hochofenzement mit 75 M.-% Hüttensand benötigt nur 38 % der Primärenergie eines Portlandzements. Die CO₂-Emissionen betragen lediglich 30 % [78]. Ähnliches gilt für die anderen Treibhausgase. Gleichzeitig wird der Abbau von 1,5 t natürlicher Rohstoffe (Kalkstein, Ton, Sand etc.), aus denen der Portlandzementklinker energieintensiv gebrannt werden muß, vermieden [79]. In Deutschland verursacht die Zementindustrie ca. 3 % [78], weltweit zwischen 5-8 % [79] aller CO₂-Emissionen. Daher muß die Zementindustrie ihre bisherigen Aktivitäten [80] verstärken, Portlandzement zu substituieren [81]. Das Battelle-Institut schätzt, daß i. w. durch den verstärkten Einsatz von Hüttensand weltweit bis zu 35 % der zementinduzierten CO₂-Emissionen bereits an der Quelle vermieden werden könnten [82]. Dies entspricht 525 - 840 Mio. t CO₂ pro Jahr. Diese Angaben gelten für konventionelle hüttensandhaltige Zemente und werden auch in anderen Publikationen zumindest in der Größenordnung bestätigt. Gleichzeitig ist nachgewiesen, dass sich Betone mit diesen Zementen in einer Vielzahl von Expositionsbedingungen als dauerhaft erweisen [83].

Ob auch Bindemittel auf Basis alkaliaktivierter Hüttensande vergleichbare ökologische Vorteile aufweisen, hängt von der Art und der Konzentration der verwendeten alkalischen Aktivierer ab [84]. So ist bekannt, dass die Herstellung von Wasserglas ein durchaus energie- und damit emissionsintensiver Prozess ist.

Neben den produktionsbezogenen ökologischen Vorteilen ist auch der produktbezogene Vorteil zu nennen, der aus der potentiell erhöhten Dauerhaftigkeit von Betonen auf Basis alkaliaktivierter Bindemittel und damit höheren Lebensdauer der mit ihnen errichteten Bauwerke resultiert [85].

Die Untersuchungen des FEhS-Instituts konnten zeigen, dass Betone mit Bindemitteln auf Basis alkaliaktivierter Hüttensande gegenüber Normalbetonen keine erhöhte Freisetzung von Schwermetallen aufweisen. Auch die Alkalität der Eluate ist gegenüber Normalbetonen nicht erhöht, da die über die Anreger eingebrachten Alkalien fest in die spezifischen Hydratationsphasen eingebracht werden. Dies ist eine Voraussetzung dafür, dass die oben geschilderten Vorteile der alkalisch aktivierten Bindemittel auf Hüttensandbasis zum Tragen kommen können.

2.3 Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Konkret bezogen auf die Zielsetzung des Teilprojekts des FEhS-Instituts wurden keine Arbeiten publiziert. Es zeigte sich, dass dem FEhS-Institut hinsichtlich der labortechnischen Darstellung von Hüttensanden, verbunden mit deren grundlegenden Charakterisierung, ein Alleinstellungsmerkmal zukommt.

Auf dem XIII. Internationalen Zementchemiekongress im Juli 2011 in Madrid wurde u.a. ein Vortrag gehalten, der sich mit der Optimierung der Korngrößenverteilung von Zementen mit "Secondary Cementitious Materials (SCMs)", also z.B. Hüttensand, befasste [86]. Inhaltlich wurden keine neuen Erkenntnisse vorgetragen. Eine Rückfrage beim Referenten ergab, dass ihm sehr ähnliche und ca. 15 Jahre alte deutsche Ergebnisse nicht bekannt waren.

Im Hinblick auf die Verwendung alkaliaktivierter Bindemittel in Beton sind aktuelle Arbeiten in Australien unter dem Titel "*Earth friendly concrete*" [87] und den Niederlanden unter dem Titel "*ASCEM cement*" [88] von Interesse. Während in Australien bereits diverse Anwendungen im Beton realisiert werden konnten, befinden sich Arbeiten in den Niederlanden noch in der Vorbereitungsphase. Bereits vor ein paar Jahren war in Australien von einem anderen Unternehmen Beton auf Basis von alkaliaktiviertem Hüttensand und Steinkohlenflugasche als "*E-Crete*" vorgestellt worden [89], ohne dass es aber bisher zu einer größeren Markteinführung gekommen wäre. Insbesondere die Arbeiten in Australien zeigen das Potential, dass alkaliaktivierter Hüttensand, ggf. in Kombination mit anderen Stoffen, bietet. Allerdings sollte beachtet werden, dass sich die klimatischen Bedingungen in Australien signifikant von denen in Deutschland unterscheiden, was wiederum Einfluss auf die zu stellenden Dauerhaftigkeitsanforderungen hat.

Von einem deutschen Hersteller von Betonzusatzmitteln und Instandsetzungssystemen wurde dem FEhS-Institut kürzlich bekanntgegeben, dass er ein neues Instandsetzungssystem auf Basis alkaliaktivierten Hüttensands auf den Markt gebracht hat. Mit allen genannten Unternehmen wurde bereits Kontakt aufgenommen.

2.4 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Die Methodik der Laborgranulation von Hochofenschlacken und die Beurteilung der Eigenschaften der flüssigen Schlackenschmelze wurden bereits auf der 6. EUROSLAG-Konferenz im Oktober 2010 [90] vorgestellt. Einige Ergebnisse finden sich auch in den Ausgaben 1 und 3/2013 der Zeitschrift "ZKG International" [91].

Im "Report des Forschungsinstituts", halbjährlich herausgegeben vom FEhS-Institut (ISSN 0948-4795), wird in der Ausgabe 2/2013 (Erscheinungsdatum Dezember 2013) speziell über das Teil-

projekt des FEhS-Instituts berichtet werden, hier dann insbesondere über die mörteltechnischen Untersuchungen mit X-Seed® und mit Köstrosolen® sowie die betontechnischen Untersuchungen zum Rohrbeton.

Weitere Publikationen, z.B. in "ZKG International" oder "Cement International" sind denkbar, aber noch nicht konkret mit den Verlagen abgestimmt. Hier bietet es sich an, dass die Projektpartner Uni Kassel und FEhS-Institut, ggf. zusammen mit weiteren Partnern, eine gemeinsame Publikation vorbereiten.

Alle Ergebnisse wurden bzw. werden halbjährlich im "Arbeitskreis Baustoffe" des FEhS-Instituts vorgestellt und diskutiert. Die dazu verwendeten Präsentationen stehen den Mitgliedern des FEhS-Instituts (Hüttensandhersteller und -nutzer) dauerhaft online zur Verfügung.

Teilaspekte der Forschungsergebnisse werden in die Vorlesungen des Geschäftsführers des FEhS-Instituts, Dr.-Ing. H. Motz, an der Bergischen Universität Wuppertal und des Projektleiters an der TU Clausthal einfließen.

Der vorliegende Abschlussbericht wird der TIB in Hannover zur Verfügung gestellt und ist damit frei recherchierbar und zugänglich.

3 Erfolgskontrollbericht

s. separate Anlage

4 Literaturverzeichnis

- [1] Ehrenberg, A.: Grindability of granulated blastfurnace slag, Proceedings of the 4th European Slag Conference, Oulu (Finland), 20.-21.06.2005, Euroslag Publication No. 3, 2005, S. 171-185
- [2] Ehrenberg, A., Krause, P.: Alternative Feinstzerkleinerung von Hüttensand, Report des FEhS - Instituts für Baustoff-Forschung 15 (2008) Heft 1, S. 3-7
- [3] Kühn, M., Mudersbach, D., Wolf, G.: Faserfreie Zerstäubung von Hochofenschlacke mit Heißgas – ein neuer Weg zur Erzeugung von feinkörnigem Hüttensand, Report des FEhS-Instituts für Baustoff-Forschung 12 (2005) Nr. 2, S. 5-7
- [4] Motz, H., Ehrenberg, A., Mudersbach, D.: Dry solidification with heat recovery of ferrous slag, 3rd International Slag Valorisation Symposium, Leuven, 19.-20.03.2013
- [5] Genet, M.: Slag usage around the world - opportunities and challenges, Proceedings 2nd European Slag Conference, Düsseldorf, 9.-11.10.2000, Euroslag Publication No. 1, 2001, S. 23-35
- [6] Ehrenberg, A.: Hüttensand - Ein leistungsfähiger Baustoff mit Tradition und Zukunft, Beton-Informationen 46 (2006) Nr. 4, S. 35-63, Nr. 5, S. 67-95
- [7] Ehrenberg, A., Lang, E.: Weiterentwicklung von Hochofenzementen im Hinblick auf ihre Anfangsfestigkeit, Abschlußbericht zum AiF-Forschungsvorhaben 9296, 1994
- [8] Ehrenberg, A., Geiseler, J., Lang, E.: Development of High Slag Blast Furnace Slag Cement with Improved Early Strength, Proceedings of the International Symposium of Utilization of Slags ISUS '99, Peking, 16.-19.11.1999, S. 91-98
- [9] Ehrenberg, A.: Grindability of granulated blastfurnace slag, Proceedings of the 4th European Slag Conference, Oulu (Finland), 20.-21.06.2005, Euroslag Publication No. 3, 2005, S. 171-185
- [10] Ehrenberg, A., Lang, E., Geiseler, J.: Slag-containing cements with bimodal particle size distribution, in: Process Technology of Cement Manufacturing/VDZ-Congress 2002, Proceedings, S. 25-32, Düsseldorf, 2003
- [11] Mudersbach, D. et al.: Optimierung mathematischer Modelle zur Viskositätsberechnung von Schlacken, Report des Forschungsinstituts 6 (1999) Nr. 2, S. 9-12
- [12] Garbach, A., Ehrenberg, A.: Alkaliaktivierte Bindemittel auf der Grundlage von Eisenhütten-schlacken, Abschlußbericht zum AiF-Forschungsvorhaben 14070 N, 2008

- [13] Mitteilung der Kommission über die Grundlagendokumente der Richtlinie des Rates 89/106/EWG (94/C 62/01). Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften Nr. C 62/1 ff vom 28.02.1994
- [14] Gesetz über das Inverkehrbringen von und den freien Warenverkehr mit Bauprodukten zur Umsetzung der Richtlinie 89/106/EWG des Rates vom 21.12.1988 zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten über Bauprodukte (Bauproduktengesetz - BauPG) vom 10.08.1992. Bundesgesetzblatt 1992, Teil I, S. 1495-1501
- [15] Ehrenberg, A., Bialucha, R., Geiseler, J.: Ökologische Eigenschaften von Hochofenzement, Lebenswegphase Nutzung: Auslaugung und Radioaktivität, Beton-Informationen 38 (1998) Nr. 4, S. 3-19
- [16] Deutsches Institut für Bautechnik (DIBt): Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser, Berlin, 2000
- [17] Deutsches Institut für Bautechnik (DIBt): Grundsätze zur Bewertung von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser - Teil II Betonausgangsstoffe und Beton (Entwurf), Berlin, 2005
- [18] Schwiete, H.-E., Otto, P.: Einfluß der Granulationsbedingungen und der chemischen Zusammensetzung von Hochofenschlacke auf die Festigkeit von Hüttenzementen. Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 2055, Köln, 1969.
- [19] Schwiete, H.-E., Dölbör, F.-C.: Einfluß der Abkühlungsbedingungen und der chemischen Zusammensetzung auf die hydraulischen Eigenschaften von Hämatitschlacken. Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 1186, Köln, 1963.
- [20] Bruckmann, J.: Einfluß der Rohstoffauswahl auf die Eigenschaften von hütten sandhaltigen Zementen. Beton-Informationen 44 (2004) Nr. 3/4, S. 29-36.
- [21] Ehrenberg, A.: Überblick über die "Hütten sand-Kartei" der FEhS, Report des Forschungsinstituts 4 (1997) Heft 2, S. 6-7
- [22] Schröder, F.: Slags and slag cement. 5th Int. Congress on the Chemistry of Cement, Tokyo, 1969, Proceedings, Vol. IV, S. 149-199.
- [23] Smolczyk, H. G.: Zum Einfluß der Chemie des Hütten sands auf die Festigkeiten von Hochofenzementen. Zement-Kalk-Gips 31 (1978) Nr. 6, S. 294-296.
- [24] Smolczyk, H. G.: Slag structure and identification of slags. 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, 1980, Proceedings, Vol. III, S. III-1/3-III-1/17.
- [25] Kollo, H., Geiseler, J.: Beurteilung der Qualität von Hütten sand anhand von Kennwerten. Beton-Informationen 27 (1987) Nr. 4, S. 48-51.
- [26] Schröder, F.: Über die hydraulischen Eigenschaften von Hütten sanden und ihre Beurteilungsmethoden. Tonindustrie-Zeitung 85 (1961), Nr. 2/3, S. 39-44.
- [27] Lang, E.: Hydraulizität und Glasstruktur von Hütten sand. Tätigkeitsbericht der Forschungsgemeinschaft Eisenhütten schlacken 1998-2000, Duisburg, 2001, S. 63-67.
- [28] Papanastassiou, D., Send, A.: Betriebliche und umweltbezogene Vorteile durch Einsatz von Bauxit im Hochofen. Stahl und Eisen 117 (1997) Nr. 9, S. 45-49.
- [29] Papanastassiou, D., Nicolaou, P., Send, A.: The effect of Al_2O_3 and MgO contents on the properties of the blast furnace slag. Stahl und Eisen 120 (2000) Nr. 7, S. 59-64.
- [30] Maas, H., Peters, K.-H.: der Einfluß der Granulation auf die hydraulischen Eigenschaften des Hütten sands, VDZ-Kongreß '77 Verfahrenstechnik der Zementherstellung, Düsseldorf, 1977, Konferenzband, S. 679-681
- [31] Passow, H.: Die Hochofenschlacke in der Zementindustrie, Würzburg, 1908
- [32] Ueber die Verwerthung der Hochofenschlacken zu baulichen und anderen Zwecken, Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure 12 (1868) Nr. 1, S. 31-40
- [33] Keil, F.: Alte und neue Bindemittel aus Hochofenschlacke, Stahl und Eisen 66/67 (1947) Nr. 25/26, S. 416-420
- [34] Passow, H.: Die Hochofenschlacke in der Zementindustrie, Würzburg, 1908
- [35] Ehrenberg, A., Israel, D., Kühn, A., Ludwig, H.-M., Tigges, V. E., Wassing, W.: Hütten sand - Reaktionspotential und Herstellung optimierter Zemente, Cement International, 6 (2008) Nr. 2, S. 90-96, Nr. 3, S. 82-92
- [36] Weber, R., Bilgeri, P., Kollo, H., Vißmann, H.-W.: Hochofenzement. 2. Auflage, Düsseldorf, 1998
- [37] Rostock, M.: Hütten sand vom Hochofen ins Zementsilo - ein Beispiel, ZKG International 57 (2004) Nr. 6, S. 68-77
- [38] Rammelsberg, J.: Zementmörtel-Auskleidungen von duktilen Gussrohren für den Einsatz in Trinkwasser- und Abwasserleitungen, Beton-Informationen 40 (2000) Nr. 4, S. 52-59
- [39] Rendchen, K.: Beton mit hohem Widerstand gegen chemischen Angriff in Abwasserkanälen, Beton-Informationen 41 (2001) Nr. 5, S. 14-23
- [40] Hummel, A.: Gipsschlackenzement, ein kohlesparendes Bindemittel, Beton- und Stahlbetonbau 43 (1944), Nr. 15/16, S. 85-90
- [41] Passow, H.: Die Hochofenschlacke in der Zementindustrie, Würzburg, 1908
- [42] Kühl, H.: Zement-Chemie, Bd. 3, Berlin, 3. Auflage, 1961
- [43] Kühl, H.: Zement-Chemie, Bd. 2, Berlin, 3. Auflage, 1958
- [44] Kühl, H.: Slag cement and process of making the same, US Patent No. 900939 v. 13.10.1908
- [45] Roy, A., Schilling, P. J., Eaton, H. C.: Activation of ground blast-furnace slag by alkali-metal and alkaline-earth hydroxides, Journal of the American ceramic Society 75 (1992) Nr. 12, S. 3233-3240
- [46] Krebs, W.: Studien über die Abbindefähigkeit von basischen Hochofenschlacken, Zement 11 (1922) Nr. 1-4
- [47] Grün, R.: Der Ersatz des Klinkers in Hochofenzement durch Alkalimineralien, Zement 11 (1922) S. 327-329
- [48] Purdon, A. O.: The action of alkalis on blastfurnace slag, Journal of the Society of Chemical Industry 59 (1940) S. 191 ff
- [49] Gluchovskij, V. D.: Alkalischlackenbeton, Baustoffindustrie 17 (1974) Nr. 3, S. 9-12
- [50] Glukhovskij, V. D., Rostovskaja, G. S., Rumyna, G. V.: High strength slag-alkaline cements, in: 7th International International Congress on the chemistry of cements, Proceedings, Paris, 1980, S. V 164-V 168

- [51] Boldyrev, S., Tumenez, A.: In the USSR: Progress in production of binders and concretes, Pit and Quarry 77 (1984) Nr. 9, S. 68-69
- [52] Tulaganow, A. A.: Besonderheiten der Alkali-Schlacken-Bindemittel und Betone, Vortrag im Forschungsinstitut der Forschungsgemeinschaft Eisenhütenschlacken, Duisburg, 02.12.1993
- [53] Derdacka, A., Malolepszy, J.: Granulierte Hochofenschlacke zur Herstellung klinkerfreier hydraulischer Baubindemittel, Cement, Wapno, Gips 29/41 (1975) Nr. 10, S. 291-295
- [54] HAKA Engineering: F-Cement, a low porosity slag cement for the precasting industry, 1986
- [55] Häkkinen, T., Pyy, H., Koskinen, P.: Microstructural and permeability properties of alkali activated slag concrete, Research Report No. 486, Technical research centre of Finland, Espoo (Finland), 1987
- [56] Kutti, T.: Alkali activated slag mortar, mechanical strengths, shrinkage and structure, Dissertation, Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg (Schweden), 1990
- [57] Krivenko, P. V. (Ed.): Alkaline Cements and Concretes, Proceedings of the First International Conference, Kiev, 1994
- [58] Proceedings of the International Conference Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization, Prag, 2007
- [59] 11th International Congress on the chemistry of cements, Proceedings, Durban (Südafrika), 2003
- [60] Buchwald, A.: Geopolymere Bindemittel, Teil 1: Was sind Geopolymere?, ZKG International 60 (2007) Nr. 12, S. 78-84
- [61] Dombrowski, K.; Weil, M.; Buchwald, A.: Geopolymere Bindemittel, Teil 2: Entwicklung und Optimierung von Geopolymerbetonmischungen für feste und dauerhafte Außenwandbauteile, ZKG International 61 (2008) Nr. 3, S. 70-80
- [62] Krivenko, P.: Alkaline cement, concretes and structures: 50 years of theory and practice, in [58], S. 313-331
- [63] Meyers Konversationslexikon, Band 16, Schlagwort "Zement", 4. Auflage, Leipzig und Wien, 1885-1892
- [64] Manns, W., Neubert, B.: Spritzbeton mit Erstarrungsbeschleuniger, Beton 43 (1993) Nr. 1, S. 20-25
- [65] Xu, Q.: Chemische Wirkung von Erstarrungsbeschleunigern auf die frühe Hydratation des Portlandzements, Dissertation Bauhaus-Universität Weimar, 2005
- [66] Heitzmann, R. F., Gravitt, B. B., Sawyer, J. L.: Cement composition curable at low temperature, US-Patent 4 842 649, 27.06.1989
- [67] Shi, C.; Roy, D.; Krivenko, P. V. (Ed.): Alkali-Activated Cements and Concretes, London/New York, 2006
- [68] Zivica, V.: Alkali-Silicate admixture for cement composites incorporating pozzolan or blast furnace slag, Cement and Concrete Research 23 (1993) Nr. 5, S. 1215-1222
- [69] Wu, X., Jiang, W., Roy, D. M.: Early activation and properties of slag cement, Cement and Concrete Research 20 (1990) Nr. 6, S. 961-974
- [70] Hegde, S. B., Chelladurai, P.: An investigation on enhancing blast furnace slag content in Portland slag cement through alkali activation, in Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal, 08.-13.07.2007
- [71] Grün, R.: Wasserglaspulver als Zementzusatz, Mitteilungen aus dem Forschungsinstitut der Hüttenzement-Industrie Nr. 101, 1929
- [72] Forss, B.: Verfahren zur Herstellung eines Bindemittels, DDR-Patent 151150, 08.10.1980
- [73] Forss, B.: Hydraulisches Bindemittelgemisch für die Herstellung von Beton und Mörtel unter Verwendung eines latent hydraulischen Bindemittels, Deutsches Patent DE 3020384 C2, 07.05.1987
- [74] Maibaum, C., Hüttl, R.: Neuer Zusatzstoff für Hochleistungsbetone, Beton 54 (2004) Nr. 3, S. 132-133
- [75] Ehrenberg, A.: Zur Optimierung der Korngrößenverteilung hüttenandhaltiger Zemente, Dissertation TU Clausthal, 2001
- [76] Palm, S.: Optimierung der Raumauffüllung und der Komponentenverteilung von Multikompositzementen, Dissertation TU Clausthal, 2009
- [77] Feldrappe, V., Ehrenberg, A., Schulze, S., Rickert, J.: CEM X-Zemente - Möglichkeiten und Grenzen der Leistungsfähigkeit von Zementen mit Hüttenand, Steinkohlenflugasche und Klinker, Proceedings 18. Internationale Baustofftagung ibausil, Weimar, 12.-15.09.2012, S. 1-0192/1-0199
- [78] Ehrenberg, A., Geiseler, J.: Ökologische Eigenschaften von Hochofenzement
Lebenswegphase Produktion: Energiebedarf, CO₂-Emission und Treibhauseffekt, Beton-Informationen 37 (1997) Heft 4, S. 51-63
- [79] Ehrenberg, A.: CO₂ emissions and energy consumption of granulated blastfurnace slag, Proceedings of the 3rd European Slag Conference, held on 2nd-4th October 2002 in Keyworth, England, S. 151-166
- [80] Buttermann, H. G., Hillebrand, B.: Die Klimaschutzzerklärung der deutschen Industrie vom März 1996 - eine abschließende Bilanz, Monitoring-Bericht 2000, Essen, 2002
- [81] Battelle Memorial Institute: Toward a sustainable cement industry, Summary report, Columbus, 2002, http://www.wbcscement.org/pdf/sr_nobacklo.pdf
- [82] Battelle Memorial Institute: Toward a sustainable cement industry, Substudy 8, Climate Change, Columbus, 2002, http://www.wbcscement.org/pdf/final_report8.pdf
- [83] Verein Deutscher Zementwerke (Hrsg.): CEM II- und CEM III/A-Zemente im Betonbau, Düsseldorf, 2008
- [84] Weil, M., Dombrowski-Daube, K., Buchwald, A.: Geopolymer binders - Part 3: Ecological and economic analyses of geopolymer concrete mixes for external structural elements, ZKG International 64 (2011) Nr. 7/8, S. 76-87
- [85] Glukhovskiy, V. D., Rostovskaja, G. S., Rumyna, G. V.: High strength slag-alkaline cements, in: 7th International International Congress on the chemistry of cements, Proceedings, Paris, 1980, S. V 164-V 166
- [86] Zhang, T. S. et al.: Preparation of high performance blended cement with low clinker content by a new gap-graded particle size distribution, XIII. International Congress on the Chemistry of Cements, Madrid, 03.-08.07.2011, Proceedings, S. 53

- [87] <http://www.wagner.com.au/capabilities/efc/> sowie <http://www.wagnerscft.com.au/products/efc>
- [88] Buchwald, A.: ASCEM cement - a contribution towards conserving primary resources and reducing the output of CO₂, Cement International 10 (2012) Nr. 5, S. 86-97
- [89] <http://www.zeobond.com/products-e-crete.html>
- [90] Ehrenberg, A.: Granulated blastfurnace slag - State of the art and potentials for the future, 6th European Slag Conference, Madrid (Spanien), 20.-22.10.2010
- [91] Ehrenberg, A.: Einfluss der Granulationsbedingungen und Leistungsfähigkeit von Hüttensand, ZKG International 65 (2013) Nr. 1, S. 64/71, Nr. 3, S. 60/67