

Report.

Wissenschaftsprojekte des FEhS-Instituts 2/2020

ISSN 2701-6684 (print) | 2701-6706 (online) | 27. Jahrgang Nr. 2

- 3** Vergleich verschiedener Oberflächenbestimmungsmethoden für grobe Gesteinskörnungen
> Dipl.-Ing. M. Maisner, Dipl.-Ing. K. Leismann, Dr.-Ing. R. Bialucha, Dr.-Ing. Th. Merkel
- 11** Reakkreditierung geschafft!
> Dipl.-Laborchem. A. Jakobs
- 12** Neues Performance-Prüfverfahren zur Bestimmung des Sulfatwiderstands von Beton
> Dr.-Ing. V. Feldrappe, Dr.-Ing. A. Ehrenberg
- 18** Quantitative Röntgendiffraktometrie
> L. Gronen, M.Sc., Dr.-Ing. P. Drissen
- 22** Unterschiedliche Reaktivität von Hüttensand nach nasser und trockener Granulation
> Dr.-Ing. A. Ehrenberg, Dr. phil. N. Romero Sarcos, D. Hart, M.Sc.

VERGLEICH VERSCHIEDENER OBERFLÄCHENBESTIMMUNGSMETHODEN FÜR GROBE GESTEINSKÖRNUNGEN

Dipl.-Ing. M. Maisner, Dipl.-Ing. K. Leismann
(Bundesanstalt für Wasserbau, BAW), Karlsruhe

Dr.-Ing. R. Bialucha, Dr.-Ing. Th. Merkel
(FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.)

ZUSAMMENFASSUNG

CEN/TC 351 „Bauprodukte: Bewertung der Freisetzung gefährlicher Stoffe“ hat technische Spezifikationen für horizontale Prüfverfahren erarbeitet, die notwendig sind, um die Anforderung Nr. 3 „Hygiene, Gesundheit und Umwelt“ der Bauproduktenverordnung (CPR) in harmonisierte Produktnormen zu überführen. Aufgrund der Mandatsänderung der Europäischen Kommission (EK) muss der Produktausschuss diese Grundanforderung in die Produktnormen für den europäischen Binnenmarkt als weiteres Leistungsmerkmal aufnehmen. Mit Veröffentlichung der CEN/TS 16637-2 wurde ein dynamischer Oberflächen-Auslaugtest (DSLIT) für die Technischen Komitees für Normung (CEN) verfügbar gemacht. Dieser bezieht sich auf ein Index-Testverfahren zur Bewertung der oberflächenbezogenen Freisetzung aus Bauprodukten. Für gröbere Gesteinskörnungen, wie beispielsweise Wasserbaustei-

ne (EN 13383-1) und Gesteinskörnungen für Gleisschotter (EN 13450), ist der DSLIT-Test ein geeignetes Verfahren zur Bestimmung der oberflächenbezogenen Auslaugung. Bisher gibt es keine Normen zur Ermittlung der Oberfläche von Gesteinskörnungen. Im Gegensatz zu geometrisch einfach geformten Produkten, wie Pflastersteinen, ist es nicht einfach, die Oberfläche von Gesteinskörnungen mit unregelmäßigen äußeren Oberflächen zu bestimmen. Der DSLIT-Test gibt das Aluminiumfolien-Verfahren zur Bestimmung der Oberfläche von Produkten mit unregelmäßigen Oberflächen vor. Berührungslose 3D-Messungen mittels Laserscanning oder Computertomographie (CT) könnten eine Alternative darstellen. Diese Veröffentlichung enthält einen Vergleich der Ergebnisse von drei verschiedenen Oberflächenbestimmungsmethoden.



Bild 1: Herstellung eines Deckwerks zur Böschungssicherung aus Gesteinskörnungen; Wasserbausteine (Deckschicht) und Kornfilter



Bild 2: Ungünstig geformter Wasserbaustein mit einem Verhältnis von Länge zu Dicke > 3

EINFÜHRUNG

Die an Bundeswasserstraßen mengenmäßig am meisten verbauten Bauprodukte sind Gesteinskörnungen. Sie werden z. B. als Betonzuschlag für Massivbauwerke oder für Böschungsbefestigungen von Wasserstraßen verwendet. Im Tidebereich von Flüssen können Gesteinskörnungen als Wasserbausteine oder Kornfilter für die Herstellung von Deckwerken zur Böschungssicherung eingesetzt werden (Bild 1).

Unter bautechnischen Aspekten sind die geometrischen Eigenschaften der Gesteinskörnungen wichtige Parameter, um die Funktionalität dieser Bauprodukte für das zu errichtende Bauwerk zu beurteilen. Wasserbausteine, die in Wasserbauwerken oder anderen Bauwerken verwendet werden, können gemäß EN 13383-1 [1]

natürliche, industriell hergestellte (z. B. Schlacken) oder rezyklierte Materialien sein. Beispielsweise werden Größenklassen für Wasserbausteine gemäß [1] über die Abmessungen von Quadratlochsieben definiert, und die Kornform wird durch das Verhältnis der kleinsten zur größten Steinlänge bestimmt. Die Bestimmung des Anteils an Steinen mit einem Verhältnis der kleinsten zur größten Steinlänge von > 3 muss durch händische Messungen, beispielsweise mittels gerader Latten und Gliedermaßstab, mit Maßband oder Messschieber, erfolgen. Seit Einführung der Europäischen Bauproduktenverordnung (BauPVO) 305/2011 [2] muss die Grundanforderung 3 (Hygiene, Gesundheit und Umwelt) in den jeweiligen europäisch harmonisierten Bauproduktnormen abgebildet sein. Zu-

künftig müssen Hersteller in ihrer Leistungserklärung auch angeben, ob möglicherweise gefährliche Stoffe freigesetzt werden können. Mit Veröffentlichung der CEN/TS 16637-2 [3] durch das CEN/TC 351 „Bauprodukte – Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen“ wurde vom Technischen Komitee für die Umsetzung der Grundanforderung Nr. 3 als horizontale Testmethode das DSLT-Verfahren zur Verfügung gestellt. Dieses bezieht sich auf ein Index-Testverfahren zur Bestimmung oberflächenbezogener Auslaugung von monolithischen, plattigen oder tafelförmigen Produkten. Wasserbausteine [1] oder Gleisschotter [4] können als monolithisch betrachtet werden. In-situ-Tests an Einzelsteinen im Wasser werden durchgeführt, indem zu festgesetzten Zeiten Was-

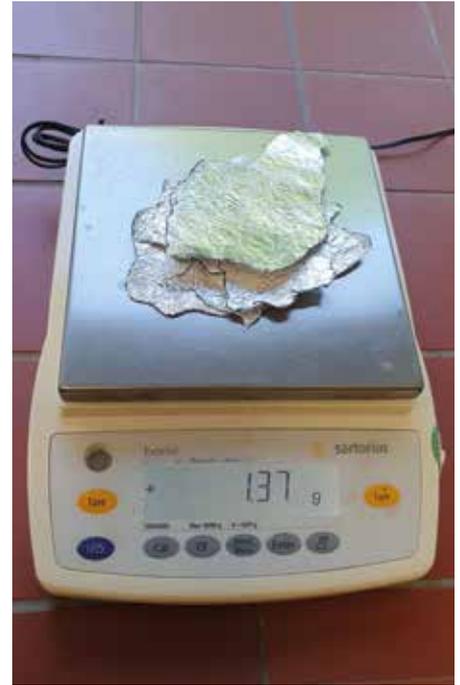


Bild 3: Aluminiumfolien-Methode zur Oberflächenbestimmung: Abformen der Steinoberfläche und Wägung der Foliestücke

serproben entnommen und analysiert werden. Ein Statusbericht über Auslaugmethoden, die vom CEN/TC 351 erarbeitet wurden, wurde bereits auf der 8. Europäischen Schlackenkonferenz in Linz 2015 [5] präsentiert. Für den DSLT-Test [3] wird die Oberfläche der Proben zweimal benötigt. Zunächst muss das Verhältnis von Flüssigkeitsvolumen zu Oberfläche der Probe (L/A) ausgerechnet werden. Bei monolithischen Produkten wird der Test bei einem L/A-Verhältnis von 80 ± 10 Liter/m² durchgeführt, bei plattigen oder tafelförmigen Produkten können geringere L/A-Verhältnisse ≥ 20 verwendet werden. Darüber hinaus muss die Konzentration der nach 64 Tagen freigesetzten Stoffe in mg/m² ausgedrückt werden, um eine oberflächenbezogene Beurteilung der Freisetzung von gefährlichen Sub-

stanzen zu ermöglichen. Bisher gibt es keine genormten Testverfahren zur Bestimmung der Oberfläche oder zur berührungslosen Messung von unregelmäßig geformten Gesteinskörnungen.

TESTMETHODEN UND GERÄTE ZUR BESTIMMUNG GEOMETRISCHER EIGENSCHAFTEN

In den europäisch harmonisierten Produktnormen für Gesteinskörnungen sind bislang nur berührende Prüfmethode, wie z. B. die Bestimmung von Kornform und Größe, enthalten. So erfordert beispielsweise die EN 13383-2 [6] für Wasserbausteine eine sehr arbeitsintensive händische Messung des Verhältnisses von Länge zu Dicke der Steine. Bild 2 zeigt die Messung eines ungünstig geformten Steins eines Deckwerks mittels Gliedermaßstab.

Zukünftig wird die Bestimmung der Oberfläche von Wasserbausteinen bei Anwendung des neuen horizontalen DSLT-Verfahrens [3] an Bedeutung zunehmen. Gemäß [3] muss die geometrische Oberfläche von sehr unregelmäßig geformten Proben mittels Aluminiumfolien-Methode bestimmt werden. Bild 3 zeigt die einzelnen Schritte dieses Messverfahrens: Der zu untersuchende Stein wird mit Aluminiumfolie so umwickelt, dass es keine Überlappungen der Folie gibt. Die Folie wird dann vorsichtig auseinandergeschnitten, so dass alle Seiten des Probestücks erfasst werden. Diese Foliestücke werden gewogen, und mit der Kenntnis des Gewichts der Folie pro Flächeneinheit kann die Oberfläche der Probe berechnet werden.



Bild 4: Messung mittels Handscanner-Methode



Bild 5: Messung mittels Laserscanner

Bereits im Jahr 2012 [7] wurde ein Vergleich verschiedener Methoden für die Bestimmung der Oberfläche veröffentlicht, wobei eine dieser Methoden die Aluminiumfolien-Methode war. Ein Ergebnis dieses Vergleichs war, dass die Aluminiumfolien-Methode die besten Ergebnisse in Bezug auf die

statistische Unsicherheit zeigte, verglichen mit einer der damals verfügbaren 3D-Laserscanning-Methoden. Dieser Vergleich erfolgte allerdings nur an kleinen Steinproben mit Massen von weniger als 2 kg. Es wurde beschrieben, dass die Aluminiumfolien-Methode bei kleinen Proben schnell, kosten-

günstig und zuverlässig war. Mittlerweile gibt es deutlich bessere Laserscanner, und das Messverfahren mit industrieller Röntgen-Computertomographie (CT) in der 3D-Metrologie gewinnt immer mehr an Bedeutung in der Praxis. Die Handscanner-Methode beruht auf dem photogrammetrischen Prinzip (Bild 4). Der Artec MHT 3D-Scanner verwendet keinen Laser, sondern Licht von Blitzlampen, die im Handgerät verbaut sind. Diese Lampen projizieren ein codiertes Muster auf die Oberfläche des Objekts, das auch Streifenlicht genannt wird. Eine der drei im Handscanner verbauten Kameras beobachtet die Verformungen des Musters auf der Oberfläche des Objekts. Über Photogrammetrie werden die Bilder zusammengesetzt, und es wird eine 3D-Punktwolke erstellt.

Ein tragbarer Laserscanner (Bild 5) verfügt über eine modernere Messtechnik mit größerer Reichweitengenauigkeit. Bei den hier eingesetzten berührungslosen 3D-Scannern fungiert das Licht als Messmedium, basierend auf Reflexion und Absorption. Optische Sensoren sind in der Lage, visuell zugängliche Bereiche eines Objekts zu erkennen und auszuwerten.

Es wird eine größere Punktdichte aufgezeichnet, und das Ergebnis kann zeitnah mit einem Referenzmodell verglichen werden. Die Technologie der Kontaktmessung stößt derzeit an ihre Grenzen, wenn die Messprobe eine stark reflektierende Oberfläche hat (wie z. B. Kupferschlacke) oder die Messung von Oberflächenstrukturen im Millimeterbereich liegt. Wichtiger Bestandteil von berührungslo-

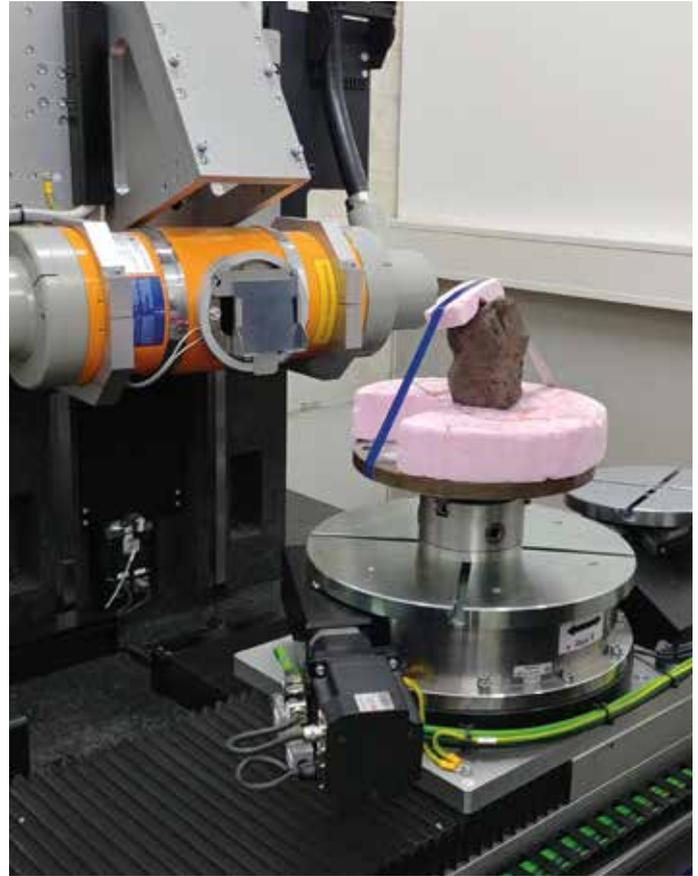


Bild 6: Messung mittels CT: Makro-CT-System (links) und Wasserbaustein (rechts)

sen Messsystemen ist eine leistungsstarke Auswertungssoftware zur Analyse großer Datenmengen, z. B. für ein komplettes 3D-Modell. Für die Untersuchungen wurde ein älteres Modell eines tragbaren Handscanners (Artec MHT 3D, photogrammetrisches Verfahren) sowie das aktuelle Modell eines Laserscanners (Leica P30) verwendet. Das Messprinzip der terrestrischen Laserscanner beruht auf einer reflektorlosen Distanzmessung bei gleichzeitiger Bestimmung von zwei festen Raumwinkeln, so dass lokale dreidimensionale Koordinaten abgeleitet werden können. Diskrete Punkte werden mit terrestrischen Laserscannern nicht gezielt beobachtet. Vielmehr wird die Umgebung des zu messenden Objekts mit hoher Geschwindigkeit in definierten Schritten erfasst. Das Messergebnis des Laserscanners ist eine Punktwolke. Ergänzend zu den dreidimensionalen Koordinaten erhält der Nutzer einen Intensitätswert pro Punkt, der die Reflektivität des gemessenen Objekts beschreibt. Entscheidende Eigenschaften eines Scanners sind die

Reichweite, die Auflösung, die Strahlendivergenz sowie die Messgenauigkeit. Die Reichweite eines Laserscanners wird vom Hersteller je nach Laserleistung und Güte der Empfangsoptik festgelegt. Die Auflösung der Messung hängt von der gewählten Schrittweite für die beiden Ablenkwinkel ab. Je kleiner die Schrittweite ist, desto besser ist die räumliche Auflösung des Messobjekts. Die Abtastrate sollte im Hinblick auf die Strahlendivergenz aufeinander abgestimmt sein. Es sollte keine Abtastrate gewählt werden, die kleiner ist als die Spotgröße. Die Leica Scanstation P30 verfügt über eine Reichweitengenauigkeit von $1,2 \text{ mm} + 10 \text{ ppm}$ in der gesamten Reichweite. Ferner hat sie eine 3D-Lagegenauigkeit von 3 mm bei 50 m . Die Strahlendivergenz ist $> 0,23 \text{ rad}$, und die Laserspotgröße beträgt am vorderen Fenster weniger als $3,5 \text{ mm}$. Bei dem industriellen Röntgen-Computertomographen wird, im Gegensatz zur medizinischen Verwendung von CT für zerstörungsfreie Tests, nicht das CT-Gerät, sondern die Probe ge-

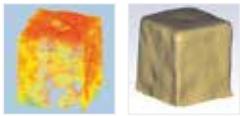
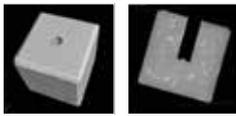
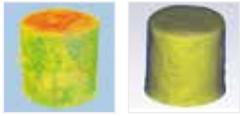
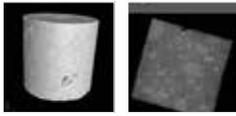
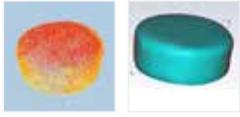
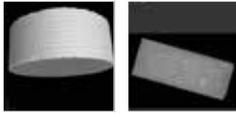
Berechnet	Laserscanner	CT
 <p>Probe 1: Granit Oberfläche [cm²]=206,5 Volumen [cm³]=201,8</p>	 <p>Oberfläche [cm²]=208,7 Volumen [cm³]=205,3</p>	 <p>Oberfläche [cm²]=209,11 Volumen [cm³]=195,50</p>
 <p>Probe 2: Beton Oberfläche [cm²]=117,8 Volumen [cm³]=98,2</p>	 <p>Oberfläche [cm²]=116,3 Volumen [cm³]=96,2</p>	 <p>Oberfläche [cm²]=151,00 Volumen [cm³]=98,26</p>
 <p>Probe 3: Rhyolith Oberfläche [cm²]=72,4 Volumen [cm³]=40,9</p>	 <p>Oberfläche [cm²]=60,6 Volumen [cm³]=33,7</p>	 <p>Oberfläche [cm²]=70,85 Volumen [cm³]=39,89</p>

Tabelle 1: Proben mit regulären Dimensionen, Vergleich von Methoden



Bild 7: Kupferschlacke (links) und Dolomit (rechts)

Testmethode	Dolomit		Kupferschlacke	
	Oberfläche [cm ²]	Volumen [cm ³]	Oberfläche [cm ²]	Volumen [cm ³]
Aluminiumfolien-Methode	546,4		315,3	
Archimedes-Volumen		641,1		235,0
Laserscanner Leica P30	559,1	601,5	239,2	239,8
Handscanner Artec MHT 3D	467,2	646,9	227,3	234,2
CT	668,0	641,5	535,5	243,7

Tabelle 2: Vergleich von Ergebnissen für Dolomit bzw. Kupferschlacke

dreht. Ein 3D-Volumen wird aus einer Serie von 2D-Röntgenprojektionen rekonstruiert. Hochauflösende CT-Aufnahmen können für größere Proben, wie Wasserbausteine, mit Hilfe von Makro-Fokus-Technologie erhalten werden. Eine Anwendung der CT-Methode auf Bauprodukte mit unregelmäßigen Oberflächen wird in [8] beschrieben. Die Auflösung der 3D-CT-Daten wird in Voxel ausgedrückt, und die Größe dieser Daten hängt direkt von der Probengröße und der Pixelgröße des Detektors ab. Eine CT-Messung von Wasserbausteinen kann innerhalb von 30 Minuten durchgeführt werden (Bild 6). Weitere Einzelheiten der verwendeten Messmethoden sind in [9] beschrieben.

MESSUNGEN UND ERGEBNISSE

Um die Genauigkeit der Methoden im Vergleich zu theoretischen Berechnungen bewerten zu können, wurden zunächst Messungen an geometrisch einfach geformten Prüfkörpern aus Naturstein und Beton durchgeführt (Tabelle 1). Die Auswahl der Proben erfolgte auf Basis ihrer unterschiedlichen Farben und Strukturen. Um die Auflösung der Messsysteme zu testen, wurde ein Würfel mit Aussparungen und Bohrung sowie ein Zylinder gewählt. Die Oberfläche und das Volumen von Würfeln und Zylindern lassen sich einfach berechnen. Berührungslose 3D-Messungen wurden per Laserscan und CT durchgeführt. Der Granitwürfel wurde ohne Bohrungen und Aussparungen berechnet. Zunächst ist darauf hinzuweisen, dass der Laserscanner die Aussparungen und die Bohrung des Würfels nicht erkennen kann. Die Oberfläche des Würfels wurde ohne Bohrung berechnet, und damit ist das

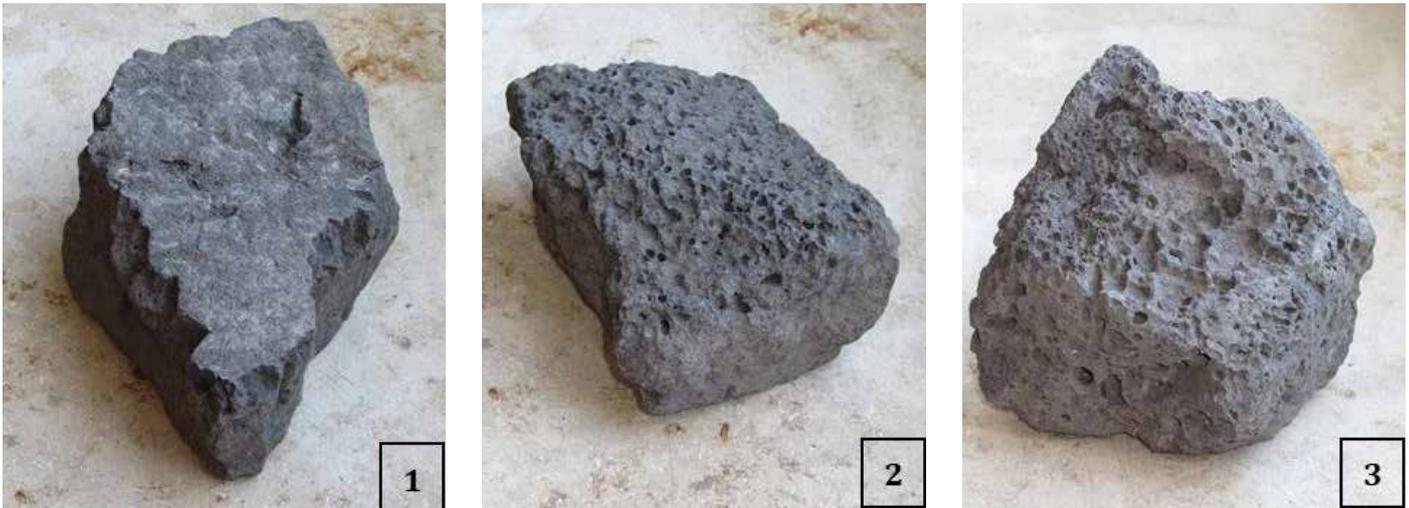


Bild 8: Stahlwerksschlacke: homogen (1), teilweise porig (2) bzw. sehr porig (3)

Probe		1: homogen	2: teils porig	3: sehr porig
Gewicht	g	1.605	1.431	1.147
Aluminiumfolien-Methode				
Oberfläche	cm ²	400	360	400
Archimedes-Volumen	cm ³	482	419	401
	cm ² /cm ³	0,83	0,86	1,0
Laserscanner Leica P30				
Oberfläche	cm ²	342	333	344
Volumen	cm ³	443	436	439
	cm ² /cm ³	0,77	0,76	0,78
Handscanner Artec MHT 3D				
Oberfläche	cm ²	346	359	407
Volumen	cm ³	422	339	484
	cm ² /cm ³	0,82	1,06	0,84
CT				
Oberfläche	cm ²	663	680	1.233
Volumen	cm ³	448	413	411
	cm ² /cm ³	1,48	1,65	3,0

Tabelle 3: Ergebnisse für Stahlwerksschlacke

CT-Ergebnis der Oberfläche etwas größer und das Volumen etwas geringer. Für den Betonzylinder weist die CT-Messung aufgrund der Rauheit der Seitenoberfläche und der Poren eine etwas größere Oberfläche auf. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die CT-Messung eine bessere Übereinstimmung

mit den Berechnungen zeigt als der Laserscanner.

Um die Anwendbarkeit der Verfahren für unregelmäßig geformte Proben zu beurteilen, wurde als Referenzverfahren eine Volumenbestimmung durch Tauchwägung nach Archimedes durchgeführt. Die Bestimmung der Partikeldichte

erfolgte gemäß [6], und das Archimedes-Volumen wurde durch die Dichte berechnet. Um die Anwendungsgrenzen der Scanner zu bewerten, wurden Proben mit unterschiedlichen Farben und Texturen ausgewählt (Bild 7).

Die Kupferschlacke ist homogen, dunkel und teilweise metallisch glänzend. Im Gegensatz dazu ist der Dolomit cremefarben und hell. Tabelle 2 zeigt die Messergebnisse. Der Dolomit kann von den Scannersystemen aufgrund der Oberflächenfarbe relativ gut erfasst werden. Aufgrund der Genauigkeit dieser Messgeräte sind kleinere Strukturen, wie der Befestigungsdraht der Probe, nicht sichtbar. Vergleicht man die CT-Ergebnisse der Kupferschlacke mit den Ergebnissen der anderen Messmethoden, so zeigt sich, dass die berührungslosen Scanner die größten Unterschiede aufweisen. Das liegt wahrscheinlich an den metallisch glänzenden Bereichen, die wegen der spiegelnden Strahlenablenkung vom Laser schlecht erfasst werden können.

Probe	CT Volumen [cm ³]	CT Oberfläche [cm ²]	Archimedes-Volumen [cm ³]	Aluminiumfolien-Verfahren [cm ²]	Laser Volumen [cm ³]	Laser Oberfläche [cm ²]
Kupferschlacke 1	234,75	256,64	231,90	263,6	230,07	219,81
Kupferschlacke 2	160,86	518,56	164,30	278,2	190,12	218,64
Kupferschlacke 3	302,86	944,46	309,00	385,5	338,26	319,53
Kupferschlacke 4	1.922,08	2.921,68	1.897,40	981,8	1.880,61	834,21

Tabelle 4: Kupferschlacke, Ergebnisse verschiedener Oberflächenbestimmungsmethoden

Weitere Messaufgaben waren unterschiedlich geformte und poröse Wasserbausteine aus Stahlwerkschlacken (Bild 8). Die Proben unterschieden sich hinsichtlich der Oberflächenstruktur und der Porigkeit.

Weder die Aluminiumfolien-Methode noch die Scanner waren in der Lage, die Poren zu erkennen, so dass die größte Abweichung der CT-Messung bei der Probe mit der größten Porosität zu finden ist (Tabelle 3).

Weitere Versuche wurden mit Kupferschlacke durchgeführt. Auch hier unterschieden sich die Proben hinsichtlich Oberflächenstruktur, metallisch glänzender Flächen und Porigkeit. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt. Nur Probe 1 zeigt eine ungefähre Übereinstimmung in der Oberfläche zwischen CT und Aluminiumfolien-Methode. Probe 3 ist eine Kupferschlacke mit großen durchgehenden Hohlräumen, und daher wird hier die größte Abweichung zwischen CT und Aluminiumfolien-Methode gefunden. Da die Poren in den Punktwolken des Laserscanners nicht gefunden werden konnten, unterscheiden sich die Ergebnisse ebenfalls von der CT-Messung. Die größte Abweichung für die Ober-

fläche zeigt Probe 4. Hier beträgt die Abweichung das Dreifache.

SCHLUSSFOLGERUNG UND DISKUSSION

Entsprechend der Europäischen Bauproduktenverordnung (BauPVO) [2] und der Grundanforderung 3 (Hygiene, Gesundheit und Umwelt) muss die mögliche Freisetzung von gefährlichen Substanzen zukünftig für harmonisierte Standards berücksichtigt werden. Es wurde ein horizontales Prüfverfahren für die Auslaugung entwickelt [3], bei dem die Angabe der Ergebnisse oberflächenbezogen sein muss. Bei Proben mit unregelmäßigen Flächen, wie z. B. Gesteinskörnungen, ist es nicht möglich, die Oberfläche einfach zu berechnen. Daher sind standardisierte Prüfmethoden erforderlich. Das vorliegende Papier zeigt im Vergleich die Anwendung von Aluminiumfolien-Methode, Scanner und Computertomographie. Die Durchführung von CT-Messungen ist mittlerweile deutlich preiswerter geworden, und in ganz Europa sind Dienstleister zu finden. Im Falle der unregelmäßig geformten Gesteinskörnungen kann die Fehlermöglichkeit der CT-Systeme durch den Vergleich mit der Volumenbestimmung nach Archimedes bewertet werden. Metallisch glän-

zende oder poröse Proben, wie z. B. Metallhütten- oder Eisenhütenschlacken, können hinsichtlich der Oberflächenbestimmung ein Problem für optische Scannersysteme darstellen. Dagegen ist es mit der CT-Methode einfach, die reale Oberfläche solcher Materialien zu ermitteln. Die Fehlermöglichkeit und Messgenauigkeit der Aluminiumfolien-Methode hängen stark von der Größe und der Beschaffenheit der Probe ab. Diese Methode ist nicht geeignet für Proben mit Poren oder Hohlräumen, wie z. B. Schlacken oder Muschelkalk, oder auch für Materialien mit grobkörnigen Mineralstrukturen. Aufgrund der Größe kann Gleisschotter ein Problem für diese Methode darstellen. <<<

LITERATUR

- [1] DIN EN 13383-1 (2002-08): Wasserbausteine, Teil 1: Anforderungen
- [2] Verordnung (EU) Nr. 305/2011 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 9. März 2011 zur Festlegung harmonisierter Bedingungen für die Vermarktung von Bauprodukten und zur Aufhebung der Richtlinie 89/106/EWG des Rates
- [3] DIN CEN/TS 16637-2 (2014-11): Bauprodukte – Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen, Teil 2: Horizontale dynamische Oberflächenauslaugprüfung
- [4] DIN EN 13450 (2003-06): Gesteinskörnungen für Gleisschotter
- [5] Wiens, U.; Ilvonen, O.: Release of dangerous substances from construction products into soil and water – A status report on test methods developed by CEN/TC 351/WG1, 8th European Slag Conference, Linz 2015, Euroslag Publication No. 7
- [6] DIN EN 13383-2 (2019-12): Wasserbausteine, Teil 2: Prüfverfahren
- [7] Schmkat, A.; Duester, L.; Ecker, D.; Schmid, H.; Heil, C.; Heining, P.; Ternes, T. A. (2012): Leaching of metal(loid)s from a construction material: Influence of the particle size, specific surface area and ionic strength. In: Journal of Hazardous Materials, 227–228, pp. 257–264
- [8] Maisner, M.; Leismann, K.: Bestimmung der geometrischen Eigenschaften von Gesteinskörnungen, BAWBrief 02/2018, https://henry.baw.de/bitstream/handle/20.500.11970/104582/BAW-Brief_02_2018.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [9] Maisner, M.; Retzlaff, J.; Dietrich, C. (2019): Geosynthetics in Traffic Infrastructure Construction in Contact with Groundwater and Surface Water – Environmental Aspects. GeoResources Journal (2-2019), pp. 12–18. Online: <https://www.georesources.net/download/GeoResources-Journal-2-2019.pdf>

REAKKREDITIERUNG GESCHAFFT!

Dipl.-Laborchem. A. Jakobs
(FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.)

Seit vielen Jahren unterhält das FEhS-Institut ein Qualitätsmanagement (QM) nach genormten Anforderungen, zunächst seit 1996 nach den DIN EN 45001 und DIN EN ISO 9001 und ab 2007 gemäß DIN EN ISO/IEC 17025. Seit Ende 2015 ist das Labor bei der Deutschen Akkreditierungsstelle GmbH (DAkkS) gelistet. Regelmäßige Überprüfungen durch die DAkkS zum Nachweis der Kompetenz gehören zum Pflichtprogramm.

Im Mai 2020 fand eine turnusmäßige Prüfung zur Reakkreditierung statt. Die Vorbereitungen waren geprägt von einer Strukturumstellung, die durch die Neufassung der Norm in 2018 gefordert wurde. Eine aufwendige Umschreibung des QM-Handbuchs mit Aufnahme neuer Anforderungen war notwendig.

Aufgrund der Corona-Pandemie musste die Reakkreditierung als Fernbegutachtung stattfinden. Hier zahlten sich die in den letzten Jahren im Bereich der Kommunikationstechnik getätigten Investitionen aus. Neue Laptops, moderne Smartphones und nicht zuletzt der mit einem Touchscreen und Großbildschirm ausgestattete PC im neuen Konferenzraum ermöglichten es, den Auditoren durch Life-Aufnahmen einen Eindruck der Laboratorien zu geben.

Die notwendige Fernbegutachtung der DAkkS war für alle Beteiligten eine neue Erfahrung. In insgesamt sieben Konferenzterminen konnten die Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter des FEhS-Instituts die Auditoren von ihrer Kompetenz überzeugen. Die wenigen unkritischen Abweichungen konnten bis Mitte Juli 2020 behoben werden.

Mit dieser Reakkreditierung hat das FEhS-Institut den Umfang der akkreditierten Prüfverfahren erweitert. Unseren Kunden können wir nun auch folgende Bestimmungen als akkreditierte Prüfverfahren anbieten:

- Untersuchung und Bestimmung der Färbung (DIN EN ISO 7887:2012-04),
- Bestimmung von Zugabewasser für Beton (DIN EN 1008:2002-10),
- Schlammdichte (DIN EN 171836:2019-12),
- Stahl und Eisen – Bestimmung der Gesamtgehalte an Kohlenstoff und Schwefel – Infrarotabsorptionsverfahren nach Verbrennung in einem Induktionsofen (DIN EN ISO 15350:2010-08) sowie
- Prüfverfahren für allgemeine Eigenschaften von Gesteinskörnungen – Teil 1: Probenahmeverfahren (DIN EN 932-1:1996-11).

Derzeit können 71 genormte und nicht genormte Prüfverfahren als akkreditierte Prüfungen angeboten werden. Alle Verfahren gehören zum flexiblen Akkreditierungsbereich. Das bedeutet, dass die DAkkS dem FEhS-Institut gestattet, die in der Anlage zur Urkunde aufgeführten genormten oder ihnen gleichzusetzenden Prüfverfahren mit unterschiedlichen Ausgabeständen anzuwenden, ohne dass es einer vorherigen Information und Zustimmung der DAkkS bedarf.

Die Urkunde der erfolgreichen Reakkreditierung [1] kann auf der Website eingesehen und heruntergeladen werden. Die zur Urkunde zugehörige Anlage [2] zeigt die im FEhS-Institut akkreditierten Prüfverfahren.

LITERATUR

- [1] https://www.fehs.de/wp-content/uploads/2018/01/U_F_PL-20209-01-XX_2021_R1__07.09.2020-Urkunde.pdf
- [2] https://www.fehs.de/wp-content/uploads/2018/01/UA_F_PL-20209-01-XX_2021_R1__08.09.2020-Anlage-zur-Urkunde.pdf

NEUES PERFORMANCE-PRÜFVERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DES SULFATWIDERSTANDS VON BETON

Dr.-Ing. V. Feldrappe, Dr.-Ing. A. Ehrenberg
(FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.)

EINLEITUNG

Betonbauwerke können durch Sulfat im Grundwasser und aus anliegenden Gesteinsschichten geschädigt werden, wenn sie keinen ausreichenden Widerstand aufweisen. In DIN EN 206-1 ist dieser Angriff in den Expositionsklassen XA beschrieben. Mindestanforderungen an die Betonzusammensetzung, wie ein minimaler Bindemittelgehalt, ein höchstzulässiger Wasser-Zement-Wert (w/z-Wert), zulässige Zementarten und Zusatzstoffe sowie ggf. weitere Schutzmaßnahmen, sind deskriptiv in DIN 1045-2, dem deutschen Anwendungsdokument zur DIN EN 206-1, definiert. Die Mechanismen, die eine Schädigung als Folge eines Sulfatangriffs auslösen, sind eingehend z. B. in [1–6] untersucht worden.

Es gibt weltweit eine Reihe verschiedener Methoden zur Bewertung des Sulfatwiderstands von Zement und Beton. Je nach Methode werden die Prüfungen an Zementen, Mörteln oder Betonen durchgeführt, die vollständig, teilweise oder zyklisch in Sulfatlösungen verschiedener Konzentrationen eingetaucht sind. Auch die Prüftemperaturen variieren stark. Das in Deutschland gebräuchliche Prüfverfahren zur Bewertung des Sulfatwiderstands von Bindemitteln ist das SVA (Sachverständigenausschuss)-Verfahren des Deutschen Instituts für Bautechnik (DIBt), das aus dem Wittekindt-Verfahren [8] abgeleitet wurde. Ein älteres Verfahren ist das Kleinprismen-Verfahren nach Koch-Steinegger [7]. Alle Verfahren weisen trotz intensiver Forschung und Weiterentwicklung erhebliche Streuungen der Messergebnisse auf und

neigen zu Prüffartefakten, die z. B. auf extrem hohe, praxisfremde Sulfatkonzentrationen in der Prüflösung zurückzuführen sind. Außerdem wurde bei diesen Verfahren bewusst der physikalische Widerstand eines Betons – seine Gefügedichtheit – vernachlässigt. Aus den vorstehend genannten Gründen hat keines der Verfahren Eingang in die deutsche oder europäische Normung gefunden [9, 10].

Mit dem Ziel einer nachhaltigeren Baustoffproduktion werden verstärkt neue Zemente, Zusatzstoffe und Betone mit geringeren ökologischen Fußabdrücken entwickelt. Auch ist aus technischen oder wirtschaftlichen Erwägungen ein Abweichen von den normativen Vorgaben bei Betonbauwerken häufig empfehlenswert. Darüber hinaus gibt es derzeit Aktivitäten, das klassische deskriptive Konzept der Betonnormung um ein performanceorientiertes Konzept zu erweitern. Diese Aktivitäten erfordern jedoch zuverlässige Prüfverfahren, mit denen zielsicher u. a. der Sulfatwiderstand eines Betons bewertet werden kann.

ZIELSETZUNG UND UMSETZUNG

Das Hauptziel des über die AiF geförderten Forschungsprojekts, das in enger Zusammenarbeit mit dem Institut für Baustoffforschung der RWTH Aachen University (ibac) durchgeführt wurde, war die Entwicklung eines praxisnahen Prüfverfahrens, mit dem der Sulfatwiderstand eines Betons zielsicher und trennscharf in einem angemessenen Prüfzeitraum bestimmt werden kann [11]. Hierzu galt es, drei wesentliche Fragestellungen zu bearbeiten:

	Einflussgröße		Variation
1	Bindemittelart	-	CEM I; CEM I-SR3; CEM I + SFA; CEM II/B-S; CEM III/A
2	Prüftemperatur	°C	5, 12, 20
3	Konzentration der Sulfatlösung	mg/l	3.000, 6.000
4	Art der Sulfatlösung	-	Na ⁺ , Mg ²⁺ als Kation
5	Zementgehalt Gehalt an Zement + SFA*	kg/m ³	320, 360, 400 270 + 90, 285 + 94, 300 + 100
6	Äquivalenter Wasser- Zement-Wert w/z _{eq}	-	0,45, 0,50

* Praxisnahe Anrechnung der Steinkohlenflugasche (SFA) auf den äquivalenten w/z-Wert mit $k = 0,4$

Tabelle 1: Einflussgrößen auf den Sulfatwiderstand und Variationsparameter

(1) Mit welchen Prüfandbedingungen lässt sich der Schädigungsmechanismus beschleunigen, ohne dass es zu Prüfartefakten kommt, und sind die Prüfgrößen verifizierbar, mit denen eine Schädigung reproduzierbar und genau erfasst werden kann?

(2) Lassen sich die Ergebnisse, die mit dem neuen Verfahren gewonnen werden, mit baupraktischen Erfahrungen und in Auslagerungsversuchen validieren?

(3) Kann ein Grenzwert abgeleitet werden, mit dem zwischen Betonen mit hohem und mit unzureichendem Sulfatwiderstand differenziert werden kann?

Im Projekt wurden zunächst systematisch die den Sulfatwiderstand beeinflussenden Parameter variiert. Ferner wurde deren Einfluss auf verschiedene, das Gefüge charakterisierende Messgrößen bestimmt. Dabei wurde auf Erfahrungen aus derzeit üblichen Verfahren sowie auf die Erkenntnisse der Sachstandsberichte vom DAfStb [10, 12, 13] bzw. CEN/TC

51 [9] zurückgegriffen. Im Gegensatz zu den gebräuchlichen Prüfverfahren stand jedoch die tatsächliche Performance des Betons im Mittelpunkt der Bewertung. Es sollte nicht nur dem chemischen Widerstand des Bindemittels, sondern auch dem physikalischen Widerstand des Betons gegen Sulfatangriff Rechnung getragen werden, da beide Teilwiderstände wichtig für die Betondauerhaftigkeit unter Praxisbedingungen sind. Basierend auf der statistischen Auswertung der Ergebnisse wurde ein Prüfverfahren definiert. Mit dem Prüfverfahren wurden weitere 23 Betone untersucht. Die Betone enthielten sowohl Bindemittel mit einem hohen als auch mit einem geringen chemischen Sulfatwiderstand. Gleichzeitig wurden verschiedene Betone an zwei Orten unter Praxisbedingungen ausgelagert. Die Auswertung aller Ergebnisse erlaubte es schließlich, für das Prüfverfahren ein Abnahmekriterium vorzuschlagen, mit dem der Sulfatwiderstand eines geprüften Betons zielsicher bewertet werden kann.

VERSUCHSAUFBAU

Statistische

Versuchsplanung (DoE)

Um eine möglichst breite Testmatrix bearbeiten zu können, wurde systematisch auf statistische Methoden der Versuchsplanung und Versuchsauswertung zurückgegriffen. Die in die Untersuchung einbezogenen Einflussgrößen sind in Tabelle 1 zusammengestellt [11].

Zunächst wurde ein vollfaktorieller Versuchsplan mit insgesamt 180 Versuchen erstellt, der Betone mit allen 5 Bindemitteln und einem konstanten w/z_{eq} von 0,45 enthielt. Aus diesem wurden mit Hilfe der verwendeten DoE-Software einzelne Kombinationen ausgewählt, so dass ein optimaler Versuchsplan mit 100 Versuchen entstand. Dabei wurden Methoden der sequenziellen Optimierung genutzt und Terme bis zur 2. Ordnung berücksichtigt. Aufgrund der statistischen Auswertung der Versuche wurde der Versuchsplan dahingehend modifiziert, dass Einflussparameter, die keine Signifikanz zeigten, vernachlässigt und zusätzliche Parameter, die im ersten Schritt bewusst nicht berücksichtigt wurden (z. B. w/z_{eq} -Wert), nun doch einbezogen wurden. Insgesamt wurden im Rahmen der Parameterstudie zur Entwicklung des Prüfverfahrens 120 Prüferien berücksichtigt [11]. Trotz Verwendung der statistischen Versuchsplanung mussten im Laufe des Projekts an beiden Forschungseinrichtungen ca. 3.850 Zug-, 1.900 Biegezug- und 2.100 Längenänderungsprüfungen durchgeführt werden.

Druckfestigkeit in MPa nach		CEM I 42,5 N (2)	CEM I 42,5 N-SR3 (5)	CEM II/B-S 42,5 N (14)	CEM III/A 42,5 N (15)	SFA 1* (21)
	2 d		28,5	24,5	22,2	18,7
7 d		46,6	42,5	41,1	40,8	40,1
28 d		61,9	50,3	61,8	61,9	51,9
91 d		71,0	60,8	73,3	73,9	65,4

* Kombination aus 25 M.-% SFA und 75 M.-% CEM I 42,5 R

Tabelle 2: Charakterisierung der Zemente und der SFA

BETONHERSTELLUNG UND LAGERUNG

Mit den in Tabelle 1 genannten Zementen bzw. mit der Zement-Flugasche-Kombination wurden für die Parameterstudie Feinbetone mit einem Größtkorn von 8 mm gemäß DIN EN 12390-2 hergestellt. Die 4 handelsüblichen Zemente entsprachen der DIN EN 197-1, die Steinkohlenflugasche (SFA) der DIN EN 450-1. Die Normdruckfestigkeiten sind in Tabelle 2 enthalten.

Als Probekörper wurden für die Prüfung der Biegezugfestigkeit und des dynamischen E-Moduls Prismen mit den Abmessungen 40 x 40 x 160 mm³ und für die Prüfung der Zugfestigkeit Brikettprobekörper (Bild 1) gemäß ASTM C307-03 hergestellt. Alle Probekörper wurden nach einem Tag ausgeschalt und lagerten anschließend für 27 Tage in gesättigter Ca(OH)₂-Lösung bei 20 °C.

PRÜFDURCHFÜHRUNG UND PRÜFGRÖSSEN

Im Alter von 28 Tagen begann die Prüfung des Sulfatwiderstands. Die Probekörper wurden entsprechend der im Versuchsplan definierten Randbedingungen für 181 bzw. 273 Tage in Sulfatlösung bei 5, 12 oder 20 °C gelagert. Nach

119, 181 und ggf. 273 Tagen wurden die Biegezug- und die Zugfestigkeiten sowie der dynamische E-Modul bestimmt. Die Ergebnisse wurden auf Referenzwerte bezogen, so dass Relativgrößen entstanden, die direkt miteinander verglichen werden können. Als Referenzwerte dienten zum einen die entsprechenden Größen an gleich alten, in gesättigter Ca(OH)₂-Lösung gelagerten Probekörpern und zum anderen der vor Beginn der Sulfatlagerung bestimmte Ausgangswert. Ferner wurde für die Referenz-Biegezug- und -Zugfestigkeiten eine mathematische Reifefunktion verwendet. Als Basis diente die im fib Model Code [14] beschriebene Funktion. Diese wurde, wie in der Arbeit von Vollpracht et al. [15] vorgeschlagen, um den Einfluss weiterer reaktiver Zementhauptbestandteile (SCMs) auf die Festigkeitsentwicklung von Beton adaptiert. Da die Methode ursprünglich für die Prognose von Druckfestigkeiten entwickelt worden war, wurde ihre Eignung für Biegezug- und Zugfestigkeiten vorab überprüft [11].

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Auswahl der geeigneten Prüfgröße

Die verschiedenen relativen Prüfgrößen wurden hinsichtlich ihrer

Eignung für ein Prüfverfahren analysiert. Die Schädigung des Betons infolge eines Sulfatangriffs konnte am besten mit der Zugfestigkeit von ASTM-Brikettprobekörpern charakterisiert werden. Es zeigte sich ferner, dass bei dem bekannten Vorgehen, bei dem als Bezugsgröße die Festigkeit von gleichaltrigen, in gesättigter Ca(OH)₂-Lösung gelagerten Probekörpern verwendet wird, die Ergebnisse vergleichsweise stark streuen. Im Gegensatz dazu weisen Zugfestigkeiten, die auf die adaptierte Reifeformel des fib Model Codes bezogen wurden, deutlich geringere Prüfstreuungen auf. Auch verringert sich hierbei der notwendige Prüfaufwand signifikant. Daher wurde diese relative Zugfestigkeit f_t/f_{tm} als Prüfgröße für das Prüfverfahren gewählt.

AUSWAHL DER PRÜFPARAMETER UND DEFINITION DES PRÜFVERFAHRENS

Die Auswertungen der Parameterstudie lieferten statistisch abgesicherte Aussagen zu den signifikanten Einflussparametern und deren Beitrag auf die zu erwartende relative Zugfestigkeit f_t/f_{tm} . Beispielhaft ist sie in Bild 2 für die Feinbetone mit dem Portlandzement (2) CEM I 42,5 N nach 182 Tagen Lagerung in Na₂SO₄-Lösung in einem Konturdiagramm visualisiert. Es zeigt den Einfluss der Prüftemperatur und der Sulfationenkonzentration auf die erwartete relative Zugfestigkeit f_t/f_{tm} . Die niedrigsten relativen Zugfestigkeiten sind demnach zu erwarten, wenn der Beton bei einer Temperatur von 5 °C und bei einer Sulfatkonzentration von 6.000 mg/l SO₄²⁻ gelagert wird. In dem Bild sind 10 Ergebnisse zusätzlicher Versuche dargestellt, mit denen

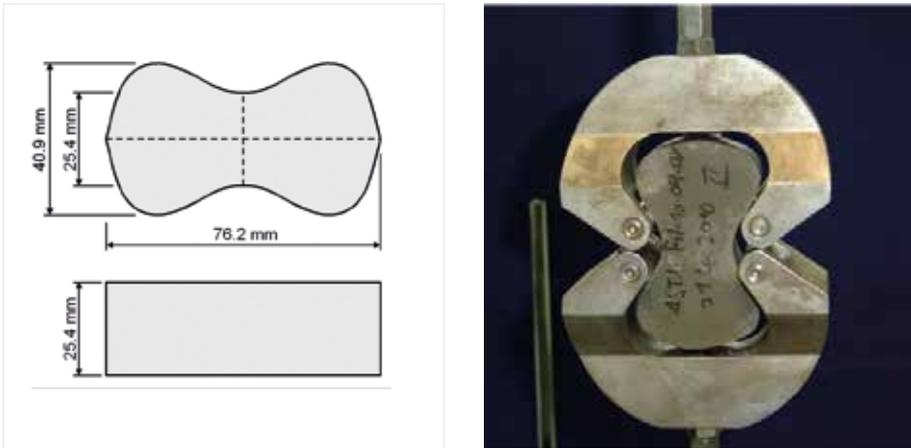
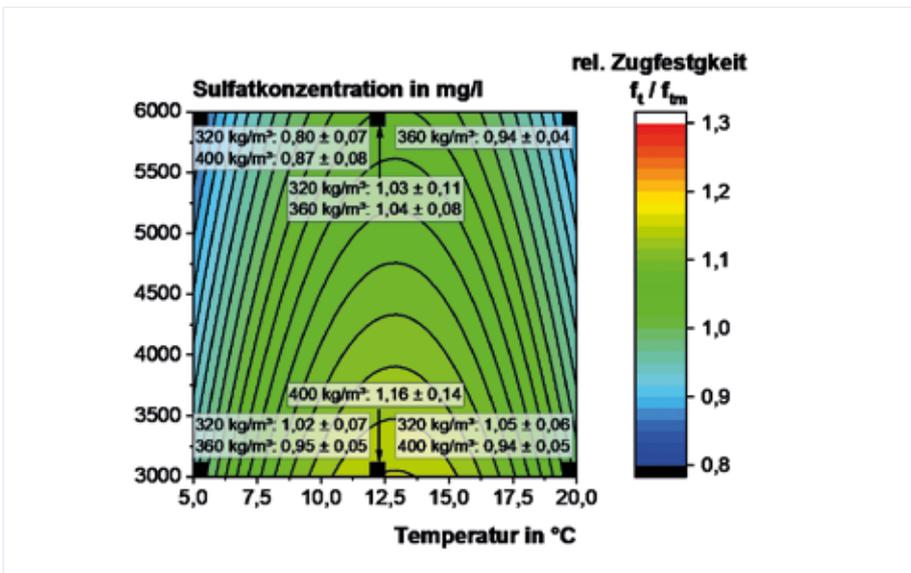


Bild 1: Brikettprüfkörper zur Bestimmung der Zugfestigkeit nach ASTM C307-03


 Bild 2: Konturdiagramm der relativen Zugfestigkeit f_t/f_{tm} der Feinbetone mit dem Portlandzement (2) CEM I 42,5 N nach 182 Tagen Lagerung in Na_2SO_4 -Lösung (Bezugsgröße: Reifefunktion)

Betonzusammensetzung	<ul style="list-style-type: none"> ■ Feinbeton mit Größtkorn 8 mm ■ w/z_{eq}-Wert 10 % größer als bei geplanter Betonrezeptur ■ Bindemittelgehalt frei wählbar
Probekörper	<ul style="list-style-type: none"> ■ Brikettprüfkörper gemäß ASTM C307-03 aus einer einzigen Betoncharge
Vorlagerung	<ul style="list-style-type: none"> ■ 28 Tage in gesättigter $\text{Ca}(\text{OH})_2$-Lösung bei 20 °C
Prüfbedingungen	<ul style="list-style-type: none"> ■ Prüfmedium: Na_2SO_4 ■ SO_4^{2-}-Konzentration: 6.000 mg/l ■ Lagerungstemperatur: 5 °C ■ Prüfdauer: 273 Tage
Prüfgrößen	<ul style="list-style-type: none"> ■ Relative Zugfestigkeit f_t/f_{tm} ■ f_t: gemessene Zugfestigkeit zum Prüfzeitpunkt t ■ f_{tm}: Zugfestigkeit zum Prüfzeitpunkt t, ermittelt mit Reifefunktion in Anlehnung an fib Model Code ■ Visuelle Begutachtung (Risse, Abplatzungen etc.)

Tabelle 3: Definition des performanceorientierten, praxisnahen Prüfverfahrens zur Bewertung des Sulfatwiderstands von Beton

die Ergebnisse der statistischen Auswertung verifiziert wurden und die nicht Bestandteil des Versuchsplans waren. Man erkennt, dass die prognostizierten relativen Zugfestigkeitswerte sehr gut mit den statistisch abgeleiteten Werten korrelieren.

Jeder einzelne signifikante Einflussparameter wurde hinsichtlich seiner prüfbeschleunigenden Wirkung und einer möglichen Neigung zu Prüfartefakten hin analysiert. So nahmen beispielsweise die relativen Zugfestigkeiten f_t/f_{tm} bei einem Prüfalter von 273 Tagen zwischen 0,10 und 0,15 (10 % und 15 %) ab, wenn die Sulfationenkonzentration von 3.000 mg/l auf 6.000 mg/l erhöht wurde (vgl. Bild 2). Gleichzeitig wurde auch keine unerwünschte übermäßige Gipsbildung im Porenraum der Probekörper beobachtet. Eine Erhöhung der Sulfationenkonzentration auf 6.000 mg/l wirkte sich somit insbesondere bei weniger sulfatwiderstandsfähigen Betonen prüfbeschleunigend aus. Als Ergebnis dieser Auswertungen konnte ein Prüfverfahren beschrieben werden, dessen Grundzüge in Tabelle 3 zusammengefasst sind.

AUSLAGERUNGSVERSUCHE

Eine Vielzahl von Fein- und Normalbetonen (Letztere erfüllten die Mindestanforderungen der DIN 1045-2 an die Zusammensetzung der Expositionsklasse XA2) wurden an zwei Orten ausgelagert. Bild 3 zeigt die Auslagerungsstelle in einem Gipsbergwerk. Die mit der neuen Methode erzielten Laborergebnisse sollen hier durch Langzeitversuche bei einem praktischen Sulfatangriff verifiziert werden.



Bild 3: Auslagerungsstelle in einem Gipsbergwerk

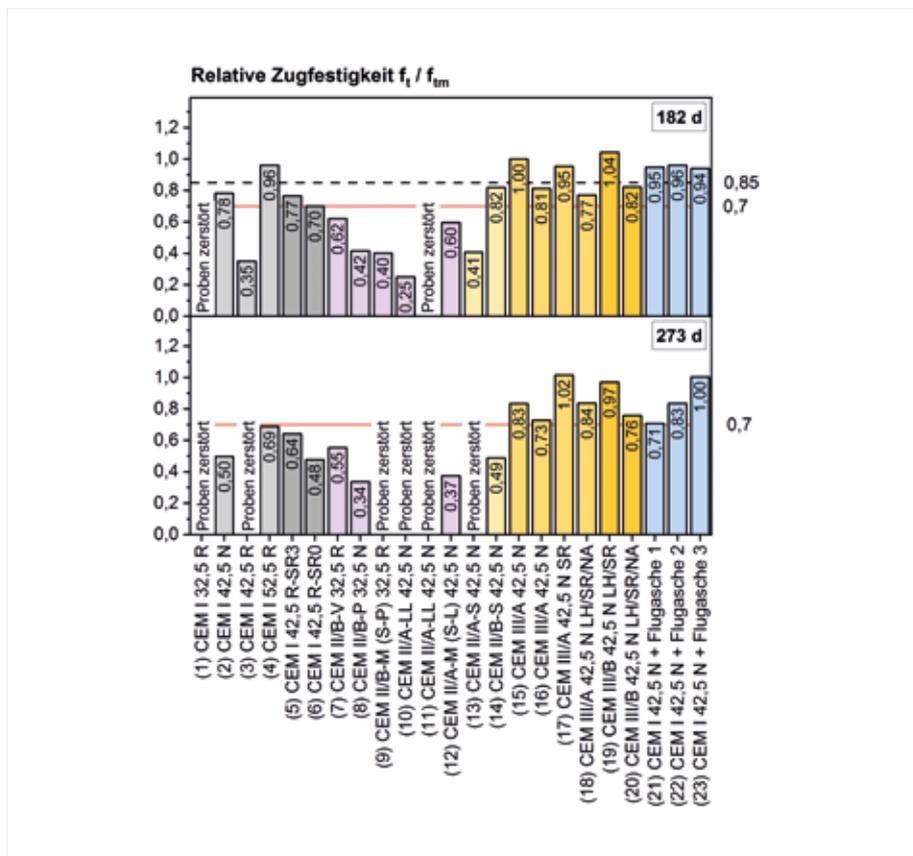


Bild 4: Relative Zugfestigkeit f_t/f_{tm} von 23 Betonen mit verschiedenen Bindemitteln nach 182 und 273 Tagen

Eine Vielzahl der Proben wurde während des Forschungsvorhabens über einen Zeitraum von mehr als einem Jahr ausgelagert und in regelmäßigen Intervallen untersucht. Wie aber zu erwarten war, war diese Auslagerungszeit

noch zu kurz, um selbst an Betonen, die erfahrungsgemäß einen nur unzureichenden Sulfatwiderstand aufweisen, eine Schädigung zu induzieren. Daher werden die Versuche auch nach dem Projektende weiter betreut.

Vorschlag eines Abnahmekriteriums

Eine weitere Aufgabe des Forschungsvorhabens war es, ein Abnahmekriterium für die sichere Bewertung des Sulfatwiderstands eines Betons vorzuschlagen. Hierzu wurden mit dem neuen Prüfverfahren 23 weitere Betone mit unterschiedlichen Zementen und Zement-Flugasche-Kombinationen verschiedener Hersteller geprüft und die relative Zugfestigkeit nach 119, 182 und 273 Tagen bestimmt. Bild 4 zeigt die relativen Zugfestigkeiten der 23 Betone nach 182 und 273 Tagen Sulfatlagerung.

Es zeigte sich, dass nach 119 Tagen Lagerung noch keine zuverlässige Aussage hinsichtlich des Sulfatwiderstands getroffen werden kann. Erste Unterschiede zwischen den Betonen zeichneten sich nach 182 Tagen Lagerung ab. Jedoch war keine zweifelsfreie Differenzierung zwischen Betonen mit bekanntermaßen hohem bzw. geringem Sulfatwiderstand möglich. So wiesen einige Betone mit Portlandzement ohne SR-Eigenschaft vergleichbar hohe Restzugfestigkeiten auf wie einige Hochofenzementbetone, bei denen erfahrungsgemäß auch ein hoher Sulfatwiderstand zu erwarten ist. Nach 273 Tagen (9 Monaten) Sulfatlagerung hingegen konnte der Sulfatwiderstand der Betone trennscharf bewertet werden. Betone mit den Hochofenzementen CEM III/A oder CEM III/B und Portlandzement-Flugasche-Kombinationen wiesen mit relativen Zugfestigkeiten von 0,97 bis 1,02 (97 % bis 102 %) offensichtlich einen hohen Sulfatwiderstand auf. Hingegen wiesen Betone mit Portlandzement – auch solche mit SR-Eigenschaft – und Portlandkompositzement geringe Restzugfestig-

keiten und deutliche Schädigungen auf. Die Schädigung der Betone mit CEM-I-SR-Zementen wurde auch durch weitere Prüfungen verifiziert. Die Schadensursache ist in dem röntgenographisch nachgewiesenen C_3A -Gehalt der beiden Klinker zu sehen. Dieser ist ausreichend hoch, um mit den Sulfationen eine schädigende Ettringitreaktion im Zementsteingefüge des Betons auszulösen.

Unter Berücksichtigung der diskutierten Ergebnisse hat ein Beton dann einen ausreichend hohen Sulfatwiderstand, wenn seine relative Zugfestigkeit nach 273 Tagen Sulfatlagerung größer als 0,70 (70 %) ist (Bild 4). Darüber hinaus können für die Prüfung zwei Abbruchkriterien bereits nach 182 Tagen Sulfatlagerung definiert werden. Erstens hat ein Beton einen hohen Sulfatwiderstand, wenn die relative Zugfestigkeit f_t/f_{tm} höher als 0,85 (85 %) ist, da dann das Kriterium nach 273 Tagen erfahrungsgemäß ebenfalls erfüllt wird. Zweitens gilt ein niedriger Sulfatwiderstand bereits nachgewiesen, wenn die relative Zugfestigkeit f_t/f_{tm} niedriger als 0,70 (70 %) ist.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Hauptziel des über die AiF geförderten Forschungsprojekts war die Entwicklung eines praxisnahen Prüfverfahrens, mit dem der Sulfatwiderstand eines Betons zielsicher und trennscharf in einem angemessenen Prüfzeitraum bestimmt werden kann. Es zeigte sich, dass dies auf der Grundlage von Zugfestigkeitsprüfungen an ASTM-Brikettprüfkörpern möglich ist.

Basierend auf der statistischen Auswertung von rd. 3.850 Zugprüfungen an ASTM-Feinbeton-Brikettprüfkörpern, 1.900 Biegezugprüfungen an Feinbeton-Normprismen und 2.100 Längenänderungsprüfungen an Mörtelflachprismen in unterschiedlichem Alter und nach unterschiedlicher Vorlagerung konnte ein neues, performanceorientiertes Prüfverfahren definiert werden. Dieses neue Verfahren wurde mit 23 Betonen, die verschiedene Zemente bzw. Zement-Flugasche-Kombinationen enthielten, verifiziert.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass das neu entwickelte Prüfverfahren

- die Performance eines Betons bei Sulfatangriff praxisnah abbilden kann,
- neben dem chemischen auch den physikalischen Widerstand eines Betons gegen Sulfatangriff berücksichtigt,

- wesentlich schneller zu einer Bewertung des Sulfatwiderstands führt als das heute noch übliche SVA-Verfahren (aktuelle Regelung: Prüfung bei 3.000 mg SO_4^{2-}/l und 5 °C über zwei (!) Jahre),
- im Vergleich zu den meisten üblichen Prüfverfahren den Schädigungsmechanismus realistischer abbildet und daher zu weniger Prüffartefakten führt und
- bei konstanter, zuvor festgelegter Betonrezeptur (z. B. Grenzrezeptur der DIN 1045-2 für die Klasse XA2) auch als „Bindemittelprüfung“ durchgeführt werden könnte.

DANK

Das IGF-Vorhaben 19251 N der Forschungsvereinigung VDEh-Gesellschaft zur Förderung der Eisenforschung mbH wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Dafür sei an dieser Stelle gedankt. <<<

LITERATUR

- [1] Bellmann, F.; Möser, B.; Stark, J.: Influence of sulfate solution concentration on the formation of gypsum in sulfate resistance test specimen, *Cement and Concrete Research* 36 (2006) 2, S. 358–363
- [2] Smolczyk, H.-G.; Blunk, G.: Zum Verhalten von sehr jungem Beton gegen Sulfatwässer, *Beton-Information* (1972) 1, S. 1–9
- [3] Passow, H.: Hochofenzement und Portlandzement in Meerwasser und salzhaltigen Wässern, Berlin, 1915
- [4] Grün, R.; Beckmann, H.: Untersuchungen über das Verhalten von erhärtetem Hochofenzement gegen Sulfatlösungen und salzarmes Wasser, *Angewandte Chemie* 45 (1932) 48, S. 739–743
- [5] Skalny, J.; Marchand, J.; Odler, I.: *Sulfate Attack on Concrete*, London, 2002
- [6] Müllauer, W.: Mechanismen des Sulfatangriffs auf Beton – Phasen-neubildungen und Expansionsdrücke in Mörteln unter Na_2SO_4 -Belastung, Dissertation, München, 2013
- [7] Koch, A.; Steinegger, H.: Ein Schnellprüfverfahren für Zemente auf ihr Verhalten bei Sulfatangriff, *Zement-Kalk-Gips* 13 (1960) 7, S. 317–324
- [8] Wittekindt, W.: Sulfatbeständige Zemente und ihre Prüfung, *Zement-Kalk-Gips* 13 (1960) 12, S. 565–572
- [9] DIN-Fachbericht CEN/TR 15697:2008-10, *Zement – Prüfung der Leistungsfähigkeit hinsichtlich des Sulfatwiderstands – Bericht zum Stand der Technik*
- [10] Breitenbücher, R.; Heinz, D.; Lipus, K.; Paschke, J.; Thielen, G.; Urbonas, L.; Wisotzky, F.: Sulfatangriff auf Beton. Sachstandsbericht des DAfStb, Berlin, 2006
- [11] Entwicklung eines Performanceprüfverfahrens zur Bestimmung des Sulfatwiderstands von Beton, Schlussbericht zum IGF-Vorhaben Nr. 19251 N, Duisburg, 2020
- [12] Ludwig, H.-M.; Müller, M.; Nobst, P.: Ergänzende Untersuchungen zum DAfStb-Verbundforschungsvorhaben „Vertiefte Untersuchungen zum Sulfatwiderstand von Beton“, Abschlussbericht zum DAfStb-Forschungsvorhaben V 469/2, Weimar, 2012
- [13] Heinz, D.; Urbonas, L.: Ergänzende Untersuchungen zum DAfStb-Verbundforschungsvorhaben „Vertiefte Untersuchungen zum Sulfatwiderstand von Beton“, Abschlussbericht zum DAfStb-Forschungsvorhaben V 469/1, München, 2012
- [14] Fédération internationale du béton, *fib Model Code for Concrete Structures 2010*, Berlin, 2013
- [15] Vollpracht, A.; Soutsos, M.; Kanavaris, F.: Strength development of GGBS and fly ash concretes and applicability of fib model code's maturity function – A critical review, *Construction and Building Materials* 162 (2018), S. 830–846

QUANTITATIVE RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIE

L. Gronen, M.Sc., Dr.-Ing. P. Drissen
(FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.)

EINLEITUNG

Die Identifizierung des Mineralbestandes von Materialien mittels Röntgenbeugung wird am FEhS-Institut seit dem Jahr 1957 durchgeführt. Das erste Diffraktometer (PW 1130/90, Fa. Philips) wurde, aufgrund von Problemen bei der Wartung und der Beschaffung von Ersatzteilen, nach ca. 45 Betriebsjahren ersetzt [1]. Seit dem Jahr 2003 werden die röntgenographischen Untersuchungen mit einem X'Pert MPD Pro Diffraktometer der Firma Malvern Panalytical durchgeführt.

Die Röntgenbeugung wird am FEhS-Institut zur qualitativen und semiquantitativen Bestimmung des Mineralbestandes unterschiedlichster Mineralstoffe eingesetzt. Dies sind nicht allein Schlacken und andere Nebenerzeugnisse aus der Eisen- und Stahlerzeugung, sondern auch Zementklinker, Zemente und andere mineralische Bindemittel sowie Zuschläge, Aschen, Düngemittel, Bodenproben und unterschiedlichste Materialien aus Schadens-

fällen im Bauwesen zur Klärung von Schadensursachen. Zu dieser sehr breit aufgestellten Palette an Materialien kommen gelegentlich eher „exotische“ Materialien wie Fe-haltige Farbpigmente oder spezielle Chemikalien wie Germaniumoxid oder Natriumselenit hinzu.

Die Untersuchungen erfolgen im Rahmen von Forschungsprojekten und internen Studien oder im Auftrag von Mitgliedswerken und externen Ingenieurbüros. Aktuell wird beispielsweise im Rahmen von Forschungsvorhaben die schmelztechnische Erzeugung von Klinkerphasen aus Schlacken röntgenographisch evaluiert. Wichtig sind hierbei neben der chemischen Zusammensetzung des Rohmehls die Temperaturverläufe beim Aufheizen und Abkühlen des Rohklinkers, die zur gezielten Herstellung und Stabilisierung der Ca-Silikat-Phasen benötigt werden. Der Fortschritt der Versuche kann über die röntgenographische Bestimmung der Klinkerphasen und deren Massenverteilung nachvollzogen werden.



Bild 1: Detektorengeometrie im gebeugten Strahl. Gezeigt werden der neue PIXcel^{1D} und der bisher verwendete Proportionalzähler mit vorgebautem Grafit-Monochromator.

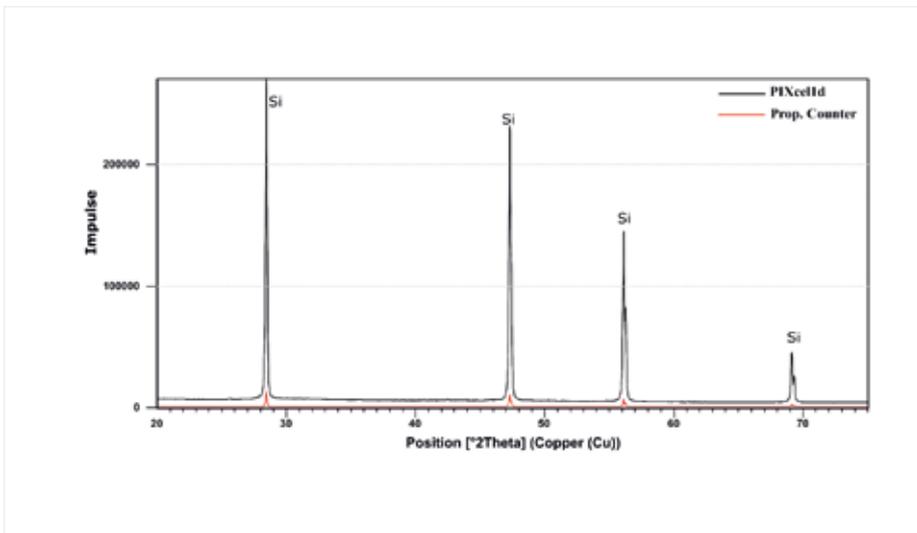


Bild 2: Vergleich der absoluten Signalintensitäten des PIXcel^{1D}-Detektors (schwarz) mit dem vorher verwendeten Proportionalzähler (rot) anhand eines Si-Standards

Neben der qualitativen Beschreibung und der semi-quantitativen Auswertung von mineralogischen Zusammensetzungen gewinnen Methoden zur quantitativen Bestimmung der Zusammensetzung von Pulverproben immer mehr Bedeutung. Das prominenteste Ver-

fahren stellt heutzutage die Rietveld-Methode dar, die durch H. Rietveld im Jahr 1966 erstmals zur Identifikation von Kristallstrukturen vorgestellt wurde [2]. Zur mineralischen Quantifizierung wird das Verfahren eingesetzt, in dem das gemessene Diffrakto-

gramm mit in Datenbanken hinterlegten Kristallstrukturen theoretisch berechnet und iterativ durch Anpassung der Mengenverhältnisse und weitere Parameter angepasst wird. Folgend [3] kann dabei eine generelle Nachweisgrenze zwischen 1–2 Gew.% angenommen werden.

Um dies zu verwirklichen, wurden am FEhS-Institut verschiedene apparative Einrichtungen und Prozesse der Probenvorbereitung optimiert.

APPARATIVE AUSSTATTUNG

Im Bild 1 ist die Detektorengeometrie im gebeugten Strahl des Röntgendiffraktometers dargestellt. Apparativ wurde im Jahr 2019 der im Bild gezeigte PIXcel^{1D} Line Detektor nachgerüstet. Bei einer effektiven Halbierung der Messzeit konnte eine massive Steigerung der Intensitäten erreicht werden. Dies zeigt Bild 2 anhand der Röntgendiffraktogramme eines Si-Standards, der zum einen mit einem Proportionalzähler und zum anderen mit dem neuen PIXcel^{1D}-Detektor aufgenommen wurde. Zusätzlich wurden Probenhalter mit größerem Durchmesser angeschafft, die mit einem breiteren Primärstrahl gemessen werden können. Dies erhöht die bestrahlte Probenfläche von bisher 100 mm² auf einen Wert von 255 mm². Somit steht ein größeres Probenvolumen zur Verfügung, was sich bemerkbar macht durch eine Erhöhung der Intensitäten und eine einhergehende leichte Erhöhung des Untergrundes. Die Erhöhung ist bedingt durch Fluoreszenzstrahlung, die in der Probe durch die Interaktion mit dem Röntgenstrahl hervorgerufen wird (Bild 1 und 2).

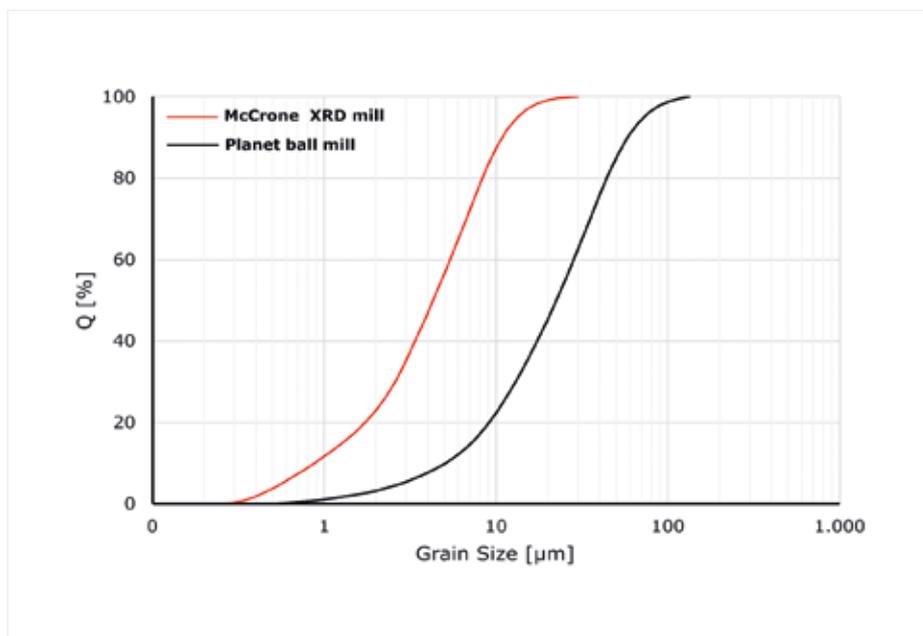


Bild 3: Korngrößenverteilung nach Mahlung in Planeten-Kugelmühle (schwarz) und McCrone-Mühle (rot)

PROBENPRÄPARATION

Neben den Änderungen am Diffraktometer X'Pert MPD Pro wurde Anfang 2020 eine McCrone-Mühle (Retsch) beschafft, um möglichst optimal vorbereitete Probenpulver zu erzeugen. In der Mühle werden ca. 5 g Probenpulver mithilfe von 42 zylindrischen ZrO₂-Mahlkörpern auf eine Feinheit um 5 µm zerkleinert. In Bild 3 sind die Korngrößenverteilungen von Mahlprodukten aus der neuen McCrone-Mühle und der bislang verwendeten Planeten-Kugelmühle aufgetragen. Mit der McCrone-Mühle kann ein Kornband um einen D₅₀-Wert von ca. 5 µm erzeugt werden, welches eine um den Faktor 4 feinere Korngröße darstellt. Ein weiterer Vorteil der McCrone-Mühle ist die schonende Mahlung in Ethanol-Suspension, die eine Übermahlung der Kristallite und eine Amorphisierung von Kornrändern durch übermäßiges Erwärmen des Mahlgutes verhindert. Beides würde sich negativ

auf die Qualität der aufgenommenen Diffraktogramme auswirken, da Auflösung und Intensität durch „Peak Broadening“ verloren gehen würde [3].

Die Kristallitgröße des Probenpulvers ist ein kritischer Parameter für die akkurate Quantifizierung mittels Rietveld-Methode, da in feineren Probenpulvern im selben bestrahlten Volumen eine signifikant höhere Anzahl einzelner Kristalle zur Beugung der Röntgenstrahlen beiträgt. Dies macht sich in einer Erhöhung der absoluten Intensitäten bemerkbar. Des Weiteren werden durch die Reduktion der Kristallitgröße Mikroabsorptionseffekte minimiert, die vermehrt durch Minerale mit schweren Elementen hervorgerufen werden [3]. Mikroabsorption stört die Quantifizierung von groben Probenpulvern durch den Verlust an Intensität an groben Mineralen mit hohen Massenabsorptionskoeffizienten (MAC) (Wüstit MAC

= 244,13, Quarz MAC = 34,84). Dies geschieht insbesondere in Proben, in denen Minerale ungleichmäßig verteilte Korngrößen sowie unterschiedlich große Absorptionskoeffizienten besitzen. Gerade für Eishüttenschlacken ist dies von Bedeutung, da hier zu meist grobe Kalksilikate mit niedrigem MAC neben eher feinkristallinen ferritischen Phasen mit hohem MAC vorliegen.

In der quantitativen Röntgenpulverdiffraktometrie liegt der Schlüssel für eine gute Qualität der Analysen demnach in einer sauberen Probenvorbereitung [3, 4]. Durch falsche und ungeübte Handhabung der Probenpulver kann es im Weiteren beim Einbau in den Probehälter schnell zu einer unerwünschten Texturierung der Probenpulver kommen, die eine akkurate Quantifizierung des Modalbestandes erschwert. Dies ist darin begründet, dass sich z. B. Kristalle von Mineralen mit plattigem Habitus (z. B. Grafit, Schichtsilikate) einregeln und somit einzelne Kristallflächen mehr zur Beugung beitragen als andere. Dies verändert die charakteristischen Intensitätsverteilungen, die zur Identifikation und Quantifizierung herangezogen werden. Um dies weitestgehend zu verhindern, wird das erzeugte Probenpulver über ein Analysensieb mit 200 µm Maschenweite im Backloading-Verfahren in die Probehälter „eingerieselt“ [3].

Die verbesserte apparative Ausstattung und die optimierte Probenvorbereitung führen zu deutlich aussagekräftigeren Röntgendiagrammen, wie in Bild 4 exemplarisch für eine Elektroofenschlacke dargestellt ist. Auffällig

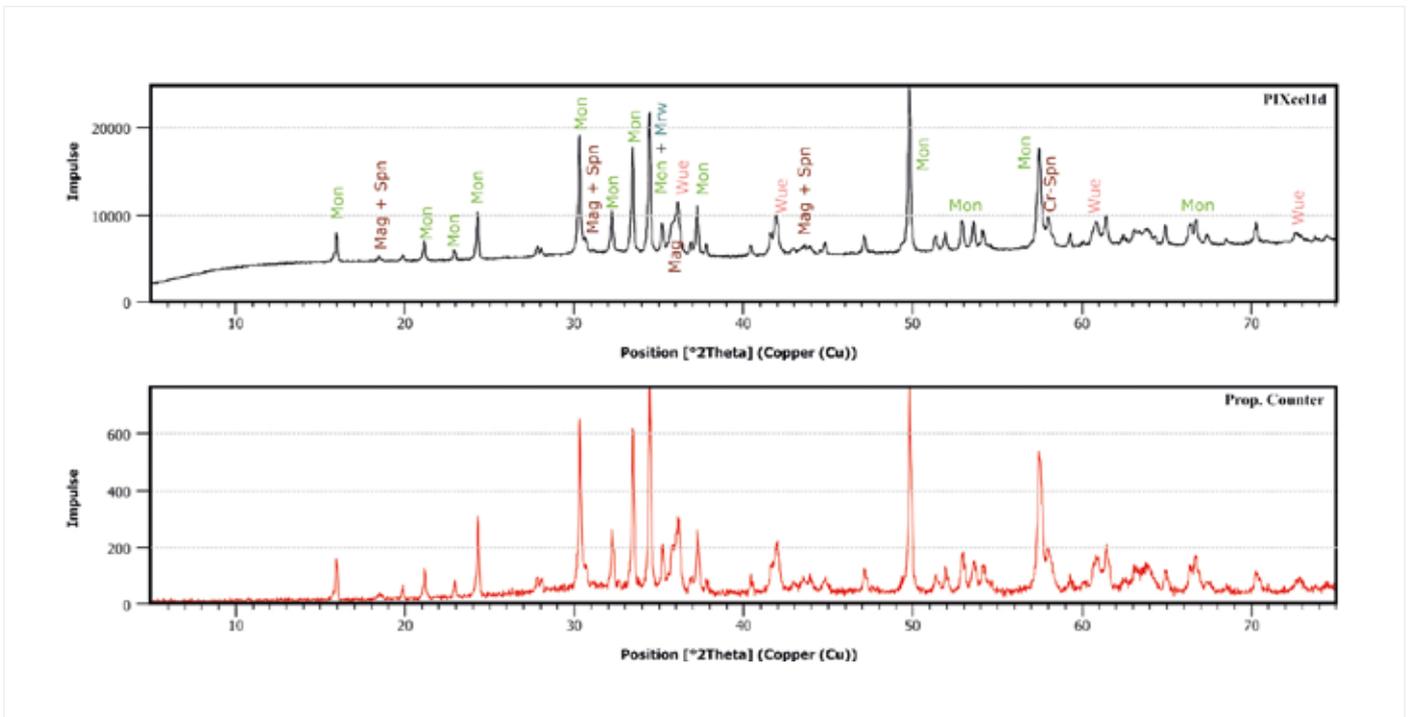


Bild 4: Diffraktogramme: aufgezeichnet mit PIXcel^{id}-Detektor (oben) und Proportionalzähler (unten). Im unteren Diffraktogramm sind die signifikant niedrigeren Zählraten und der generell unruhige Verlauf gut zu erkennen. Nicht alle Peaks sind indiziert.

im oberen Diffraktogramm sind die höheren Zählraten neben dem ruhigeren Verlauf der Basislinie. Die erkennbaren Peaks zeigen daneben eine schärfere Ausprägung. Diese Faktoren sind elementar für die erfolgreiche Anwendung einer Rietveld-Verfeinerung zur Quantifizierung der mineralogischen Zusammensetzung.

FAZIT UND AUSBLICK

Durch die Nachrüstung des Röntgendiffraktometers und die Probenvorbereitung in den letzten 2 Jahren konnte die Qualität der Aufnahmen in den Punkten Signalintensitäten und Auflösung signifikant verbessert werden. In Kombination mit dem Upgrade der Auswertungssoftware auf die Version Highscore Plus (Malvern Panalytical) und den neuen Verfahren zur

Probenaufbereitung eröffnet dies dem FEhS-Institut die Möglichkeit, quantitative Röntgenbeugungsanalysen durchzuführen und somit die mineralogischen Zusammensetzungen der untersuchten Proben mit guter Reproduzierbarkeit in verschiedenen Matrices zu bestimmen. Dies liefert einen großen Beitrag zu den Forschungsprojekten und für externe Kunden des FEhS-Instituts. <<<

LITERATUR

- [1] Drissen, P.: (2003): Röntgenbeugung – gestern und heute, Report des Forschungsinstituts 10 (2003) Heft 1, S. 5
- [2] Rietveld, H. M.: (1995): The early days: a retrospective view, In: The Rietveld Method. Ed: R. A. Young, IUCr Monographs on Crystallography No. 5. International Union of Crystallography, S. 39–42
- [3] Moore, D. M.; Reynolds Jr., R. C. (1997): X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, 2nd Edition, Oxford University Press, S. 378
- [4] Spieß, L.; Teichert, G.; Schwarzer, R.; Behnken, H.; Genzel, C.: (2019): Moderne Röntgenbeugung – Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker, 3. Auflage, Springer Spektrum, S. 635

UNTERSCHIEDLICHE REAKTIVITÄT VON HÜTTENSAND NACH NASSER UND TROCKENER GRANULATION

Dr.-Ing. A. Ehrenberg

(FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.)

Dr. phil. N. Romero Sarcos, D. Hart, M.Sc.

(Technische Universität Clausthal, Institut für Nichtmetallische Werkstoffe)

In den Jahren 2009–2019 war das FEhS-Institut in mehrere Projekte eingebunden, die das Ziel verfolgten, flüssige Hochofenschlacke mittels Luft so abzukühlen, dass einerseits ein glasiges Material entsteht, das wie Hüttensand genutzt werden kann, und dass andererseits im Prozess ein Ablufttemperaturniveau erreicht wird, das eine effektive Nutzung des hohen thermischen Energieinhalts der flüssigen Schlacke in Höhe von 1,6–1,8 GJ/t ermöglicht [1, 2, 3]. Bei den Projekten war für das FEhS-Institut eine zentrale Frage, ob sich die zementtechnischen Eigenschaften von trocken und konventionell nass erzeugten Hüttensanden unterscheiden. Dabei wurde mehrfach festgestellt, dass trocken erzeugte Hüttensande eine geringere Reaktivität aufweisen als nass erzeugte, auch wenn die Rahmenbedingungen (Glasgehalt, chemische Zusammensetzung, Feinheit etc.) konstant gehalten werden. Jedoch war unklar, worin dies begründet ist.

Im Rahmen eines 2019 beendeten und gemeinsam mit der Technischen Universität Clausthal bearbeiteten Forschungsvorhabens [4] ging es insbesondere um die Bestimmung der Fiktiven Temperatur T_f (d. h. der realen „Einfriertemperatur“ der flüssigen Hochofenschlacke zum Glas) und die nachträgliche Berechnung der zuvor unter Praxisbedingungen erfolgten Abkühlrate. In diesem Projekt konnte nachgewiesen werden, dass Hüttensandpartikel vergleichbarer Größe eine höhere Abkühlrate und Fiktive Temperatur aufweisen, wenn sie nass erzeugt werden. Darüber hinaus konnten parallele Untersuchungen an nass erzeugten Hüttensanden erstmals einen konkreten Zusammenhang zwischen Fiktiver Temperatur als Maß für den Enthalpieinhalt des Hüttensandglases

und dessen Reaktivität in einem zementären System nachweisen [5, 6].

In diesem Beitrag werden die Ergebnisse der Projekte miteinander verknüpft und der Nachweis geführt, dass die beobachtete geringere Reaktivität trocken erzeugten Hüttensands auf die geringere Abkühlrate, die niedrigere Fiktive Temperatur T_f und damit auf den geringeren Enthalpieinhalt zurückzuführen ist.

NASSE UND TROCKENE GRANULATION VON HOCHOFENSCHLACKE

Weltweit werden jährlich etwa 300 Mio. t Hochofenschlacke zu weitestgehend glasigem Hüttensand transformiert, der in gemahlener Form als Zementbestandteil oder Betonzusatzstoff Verwendung findet. Verfahrenstechnisch dominiert die Zerteilung und schlagartige Abkühlung der flüssigen Schlacke mittels hohem Wasserüberschuss, die sowohl einen hohen Glasgehalt als auch eine sichere Handhabung großer und variabler Schlackenvolumenströme gewährleistet. Der hohe Glasgehalt ist die Voraussetzung für die latent-hydraulische Eigenschaft des Hüttensands. Seit rd. 10 Jahren wird jedoch auch wieder verstärkt an Anlagen gearbeitet, die eine trockene Abkühlung der Hochofenschlacke zu einem glasigen Material bewerkstelligen sollen. Die Motivation dieser Arbeiten liegt zum einen in dem Bestreben, sowohl generell den Wasserbedarf und insbesondere eine aufwendige Wasserwirtschaft (Pumpen, Kondensierturm, Kühlturm) als auch Trocknungsenergie für den nassen Hüttensand (Restfeuchte etwa 10 M.-%) zu vermeiden. Insbesondere steht jedoch seit einigen Jahren, nach intensiven Bemühungen bereits in den 1980er-Jahren, wieder das Interesse an einer



Bild 1: Pilotanlage zur Trockengranulation von Hochofenschlacke bei British Steel in Redcar [10]



Bild 2: In Redcar erzeugte DSG-Pellets (Glasgehalt 99,5 Vol.-%)

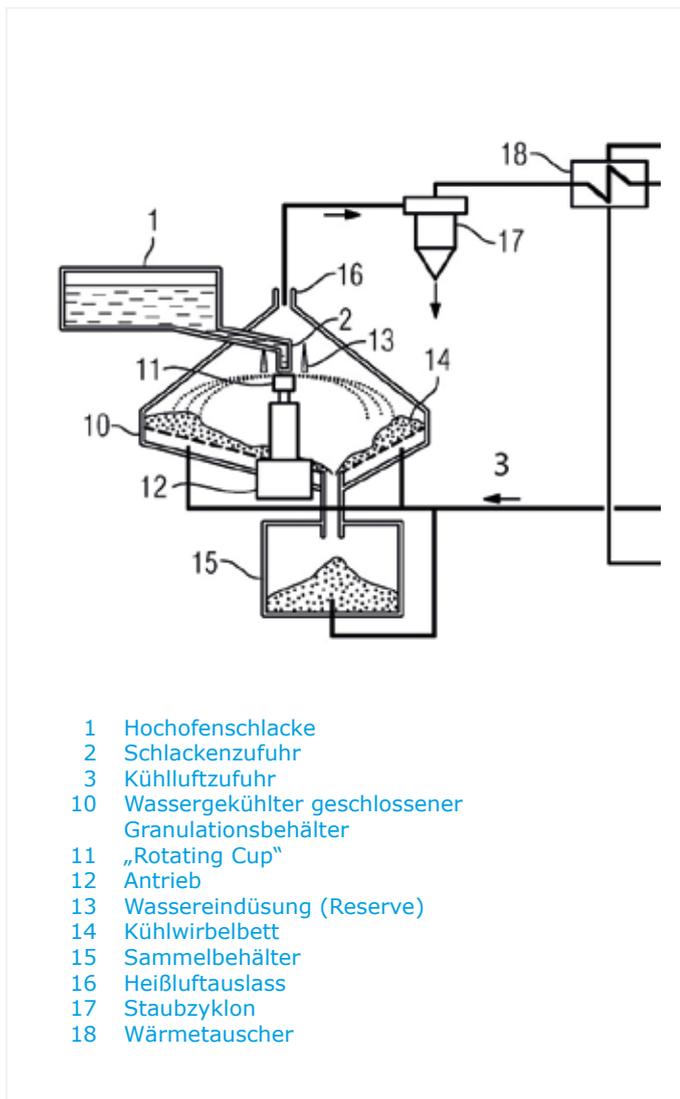


Bild 3: Schaubild einer Trockengranulationsanlage für Hochofenschlacke mit integrierter Wärmerückgewinnung [18]

Nutzung des thermischen Energieinhalts der flüssigen Schlacken, der mit 1,6–1,8 GJ/t angesetzt wird [7, 8, 9], im Mittelpunkt. Dieser ist in Stahlwerken die letzte große ungenutzte Energiequelle.

Ein trockenes Abkühlverfahren, das bereits in den 1990er-Jahren von Davy entwickelt und bei British Steel in Redcar im Demonstratormaßstab (Schlackenfluss rd. 2–2,5 t/min) erprobt wurde, ist das sogenannte „Rotating Cup“-Verfahren [10]. Bei diesem wird die flüssige Hochofenschlacke über ein Fallrohr einem Drehteller zugeführt, der z. B. eine tassenartige Form (Cup) haben kann (Bild 1). Die auftreffende Schlacke verteilt sich auf dem rotierenden Untergrund und teilt sich an dessen Rand in einzelne Filamente auf, die dann in einzelne Partikel zerfallen und aufgrund ihrer Oberflächenspannung mehr oder weniger kugelige Partikel bilden. Bild 2 zeigt solche in Redcar erzeugte Partikel, für die später im FEhS-Institut ein hoher Glasgehalt von 99,5 Vol.-% ermittelt wurde. Seit etwa 2007 verfolgte die Siemens AG ein Projekt, das die Kombination des oben beschriebenen trockenen Abkühlverfahrens mit einer Wärmerückgewinnung vorsah. Hierzu musste eine Trockengranulationseinrichtung so eingehaust werden, dass mittels großer Kühlluftvolumina einerseits eine glasierte Abkühlung der Schlacke erfolgt und andererseits die Lufttemperatur auf ein Niveau angehoben wird, das eine effektive Nutzung, z. B. zur Erzeugung von Dampf, Strom oder zur Vorwärmung der Winderhitzer, sicherstellt. Bild 3 zeigt das Schaubild einer solchen Anlage.

In mehrstufigen Forschungsvorhaben wurden zunächst im Labor- sowie Technikums- [1] und dann im Demonstratormaßstab [2, 3] zahlreiche Versuche zur Trockengranulation mittels „Rotating Cup“-Verfahren durchgeführt. Die nachfolgenden Ausführungen

beschränken sich ausschließlich auf den Aspekt der zement- und glastechnischen Eigenschaften der sogenannten DSG-Pellets (DSG – Dry Slag Granulation) und deren Unterschiede im Vergleich zu nass erzeugtem Hüttensand.



Bild 4: Technikums-Trockengranulationsanlage [19]

	Basis- HS 1	DSG T1a < 6,3 mm	DSG T1b < 3,15 mm	Labor- HS 1	Basis- HS 2	DSG T2 < 6,3 mm	Labor- HS 2	Basis- HS 3	DSG T3 < 6,3 mm	Labor- HS 3	
SiO ₂	36,2	27,6	27,3	28,2	36,2	32,9	33,8	39,5	36,9	37,1	M.-%
Al ₂ O ₃	12,6	35,4	34,5	34,5	11,7	22,2	22,1	11,6	18,2	18,6	
FeO	0,36	1,26	1,21	0,40	0,31	1,76	0,46	0,48	1,47	0,37	
TiO ₂	0,80	0,64	0,64	0,63	0,80	0,78	0,78	0,52	0,48	0,49	
MnO	0,36	0,24	0,26	0,25	0,32	0,29	0,33	1,27	1,14	1,18	
CaO	43,8	29,3	30,4	31,0	43,5	37,1	36,9	36,7	32,6	32,8	
MgO	5,5	3,6	3,1	3,6	5,3	4,7	5,2	8,7	7,7	8,1	
Na ₂ O	0,17	0,11	0,11	0,11	0,20	0,12	0,16	0,29	0,23	0,22	
K ₂ O	0,42	0,20	0,17	0,15	0,44	0,24	0,09	1,23	0,86	0,73	
Na ₂ O- Äquiv.	0,44	0,24	0,22	0,21	0,49	0,28	0,22	1,10	0,80	0,70	
S _{ges.}	0,60	0,10	0,06	0,10	1,32	0,01	0,05	0,70	0,01	0,03	
SO ₃	0,13	0,09	0,08	0,11	0,14	0,16	0,07	0,14	0,07	0,19	
Sulfid S ²⁻	0,60	0,06	0,03	0,06	1,27	0,03	0,03	0,72	< 0,02	< 0,02	
P ₂ O ₅	< 0,02	0,23	0,20	0,13	< 0,02	0,11	0,04	< 0,02	0,05	0,03	
Geb. CO ₂	0,11	0,05	0,05	0,04	0,11	0,08	0,06	0,08	0,07	0,06	
Geb. H ₂ O	0,00	0,00	0,03	0,04	0,12	0,07	0,05	0,03	< 0,02	0,04	
Chrom	13	12.560	12.450	11.173	26	5.713	3.909	32	3.820	2.279	
CaO/SiO ₂	1,21	1,06	1,11	1,10	1,20	1,13	1,09	0,93	0,88	0,88	-
(CaO+ MgO)/SiO ₂	1,36	1,19	1,25	1,23	1,35	1,27	1,25	1,15	1,10	1,10	
F-Wert	1,63	2,39	2,42	2,37	1,60	1,86	1,81	1,30	1,44	1,45	
Glas	100,0	89,0	98,6	100,0	99,9	98,3	100,0	99,8	100,0	100,0	Vol.-%

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung und Glasgehalt von Basis- und Labor-Hüttensanden sowie DSG-Pellets aus den Technikumsversuchen

TROCKENE GRANULATION IM TECHNIKUMSMASSTAB

Für das 2011–2014 unter Federführung der Siemens AG durchgeführte Forschungsvorhaben [1, 11] wurde eine Technikumsanlage an der Montanuniversität Leoben errichtet. In drei Kampagnen wurden zahlreiche Versuche durchgeführt, bei denen drei Hüttensande aus zwei Hochofenwerken zunächst in 300-kg-Chargen aufgeschmolzen und anschließend trocken granuliert wurden (Bild 4). Da es nicht möglich war, die auf andere Einsatzstoffe ausgelegte FF-Auskleidung des Ofens auszutauschen, kam es im Aufschmelzprozess zwangsläufig zu einer signifikanten Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Schlacken. Hierdurch war ein Vergleich der zementtechnischen Eigenschaften der DSG-Pellets mit den Eigenschaften der Basis-Hüttensande nicht sinnvoll. Um dennoch eine Aussage über mögliche granulatsbedingte Reaktivitätsunterschiede treffen zu können, wurden aus jeder Kampagne DSG-Pellets im Schmelzlabor des FEhS-Instituts unter reduzierenden Bedingungen erneut aufgeschmolzen und in der Laborgranulationsanlage mit Wasser in Hüttensand überführt. So war es möglich, die Reaktivität trocken und nass erzeugten Hüttensands gleicher, wenn auch von Hochofenschlacke deutlich abweichender chemischer Zusammensetzung zu bestimmen. An Rückstellproben wurden dann 2019 an der TU Clausthal die glastechnischen Analysen vorgenommen [4].

Chemische Zusammensetzung und Glasgehalt

In Tabelle 1 sind die chemische Zusammensetzung der drei Basis-Hüttensande (HS 1 + 2 aus Werk 1, HS 3 aus Werk 2), der umgeschmolzenen DSG-Pellets und der zugehörigen Labor-Hüttensande aufgeführt. Man erkennt, dass über die Wechselwirkung der Hochofenschlacke mit dem FF-Material eine Schlacke mit einer Zusammensetzung entstand, die in dieser Form weltweit für Hüttensande nicht existiert. Insbesondere sind sehr hohe Gehalte an Al_2O_3 und Chrom sowie erhöhte Gehalte an Eisen zu nennen. Darüber hinaus ließen das Umschmelzen zur Erzeugung der DSG-Pellets und das weitere Umschmelzen zur Erzeugung von Labor-Hüttensand die Gehalte an Schwefel und Alkalien absinken. Der Eisengehalt der Labor-Hüttensande lag aufgrund der reduzierenden Bedingungen in einem Kohlenstofftiegel wieder auf dem niedrigen Niveau der Basis-Hüttensande.

	Industrie-HS 7	Industrie-HS 13b	
SiO_2	36,7	38,0	M.-%
Al_2O_3	11,5	12,4	
FeO	0,30	0,32	
TiO_2	0,70	0,61	
MnO	0,26	1,48	
CaO	41,7	33,7	
MgO	6,35	11,3	
Na_2O	0,38	0,44	
K_2O	0,41	1,98	
Na_2O -Äquiv.	0,65	1,74	
$\text{S}_{\text{ges.}}$	1,04	0,63	
SO_3	< 0,07	< 0,07	
Sulfid S^{2-}	0,93	0,61	
P_2O_5	< 0,01	0,10	
Geb. CO_2	0,09	0,05	
Geb. H_2O	0,13	0,16	
Chrom	33	30	mg/kg
CaO/SiO_2	1,14	0,89	-
$(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2$	1,31	1,18	
F-Wert	1,54	1,32	
Glas	99,9	99,3	Vol.-%

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung und Glasgehalt der Industrie-Hüttensande aus [4]

Aufgrund der signifikanten Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung wurden die Basis-Hüttensande nicht weiter charakterisiert. Die spätere Ermittlung der glastechnischen Kenndaten und der Festigkeits- bzw. Hydratationswärmeentwicklung wurde unter Verwendung der beiden in [4] charakterisierten Industrie-Hüttensande 7 und 13b durchgeführt. Der Vergleich ihrer in Tabelle 2 aufgeführten Zusammensetzung mit den Basis-Hüttensanden 1–3 (Tabelle 1) zeigt, dass der Industrie-Hüttensand 7 weitgehend den Basis-Hüttensanden 1 + 2 entsprach und der Industrie-Hüttensand 13b weitgehend dem Basis-Hüttensand 3.

Bild 5 und Bild 6 zeigen die Industrie-Hüttensande 7 und 13b, die DSG-Pellets T1a (< 6,3 mm), T1b (< 3,15 mm) und T3 (< 6,3 mm) sowie die Labor-Hüttensande 1 und 3 im Auflichtmikroskop. Die Dunkelfärbung ist typisch für unter reduzierenden Bedingungen un-

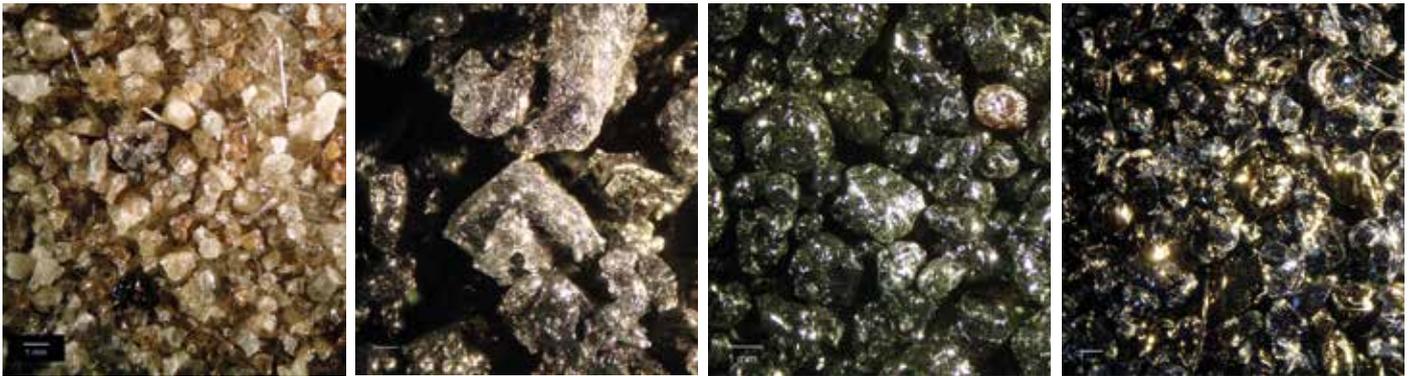


Bild 5: Industrie-Hüttensand 7, DSG-Pellets T1a/T1b, Labor-Hüttensand 1



Bild 6: Industrie-Hüttensand 13b, DSG-Pellets T3, Labor-Hüttensand 3

geschmolzene Hüttensande. Die Dunkelfärbung der DSG-Pellets, die zum Teil grünlich erschienen, ist auf die erhöhten Gehalte an Eisen und Chrom zurückzuführen und die Veränderung der Oxidationszahlen während des Aufschmelzens im Technikum.

Die Glasgehalte lagen in allen Fällen sehr hoch. Das „Rotating Cup“-Verfahren ist also grundsätzlich in der Lage, sehr hohe Glasgehalte zu erzeugen, womit die Voraussetzung des latent-hydraulischen Verhaltens sichergestellt ist. Bei den DSG-Pellets T1 ist festzuhalten, dass im Mittel (Partikel < 6,3 mm) nur rd. 89 Vol.-% Glas ermittelt wurden (DSG-Pellets T1a), wohingegen der Anteil < 3,15 mm (DSG-Pellets T1b) 99 Vol.-% Glas aufwies. Diese Korngröße entspricht etwa dem Maximum bei heutigem wassergra-

nulierten Hüttensand. Allerdings war der Anteil von Partikeln > 3,15 mm und < 6,3 mm, die demnach einen sehr kleinen Glasgehalt und damit eine sehr geringe Reaktivität aufwiesen, mit < 8 M.-% nur gering (vgl. Bild 8). Als Granulationsanlagen noch weniger effektiv arbeiteten und auch mehr Grobkorn erzeugten als heutige Anlagen und die Hochofenschlacken basischer waren als die heutigen (was sie eher zur Kristallisation neigen ließ), konnten gröbere Hüttensandpartikel ebenfalls deutlich niedrigere Glasgehalte aufweisen (Bild 7).

Unterschiedliche Fraktionen der DSG-Pellets hatten, wie die Hüttensande auch, keine unterschiedliche chemische Zusammensetzung, die auf Entmischungen hindeuten würde. Dies geht z. B. aus dem Vergleich der Analysen

für die DSG-Pellets T1a (< 6,3 mm) und T1b (< 3,15 mm) hervor.

Sieblinien

Da, wie sich in anderen Untersuchungen gezeigt hatte, die Abkühlgeschwindigkeit in größeren Partikeln im Mittel geringer ist als bei feineren Partikeln, sie innerhalb eines Kornes von außen nach innen abnimmt und insbesondere Einfluss auf die Hüttensandreaktivität hat, spielt die Sieblinie des Hüttensands bzw. der DSG-Pellets durchaus eine wichtige Rolle. Bild 8 zeigt, dass in der Technikumsanlage deutlich gröbere Partikel erzeugt wurden als üblicherweise in einer industriellen Nassgranulation. Die Laborgranulation im FEhS-Institut erzeugt unter Standardbedingungen geometriebedingt im Regelfall ebenfalls etwas gröbere Partikel als eine Industrieanlage. Diese Sieblinie

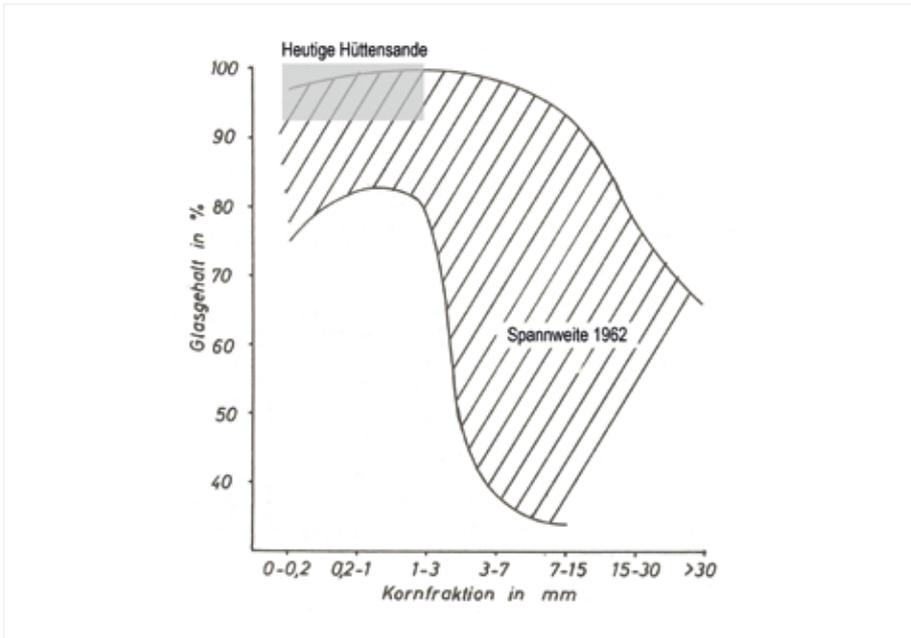


Bild 7: Streubereich des Glasgehalts in den Kornfraktionen von Hüttensanden, basierend auf [20]

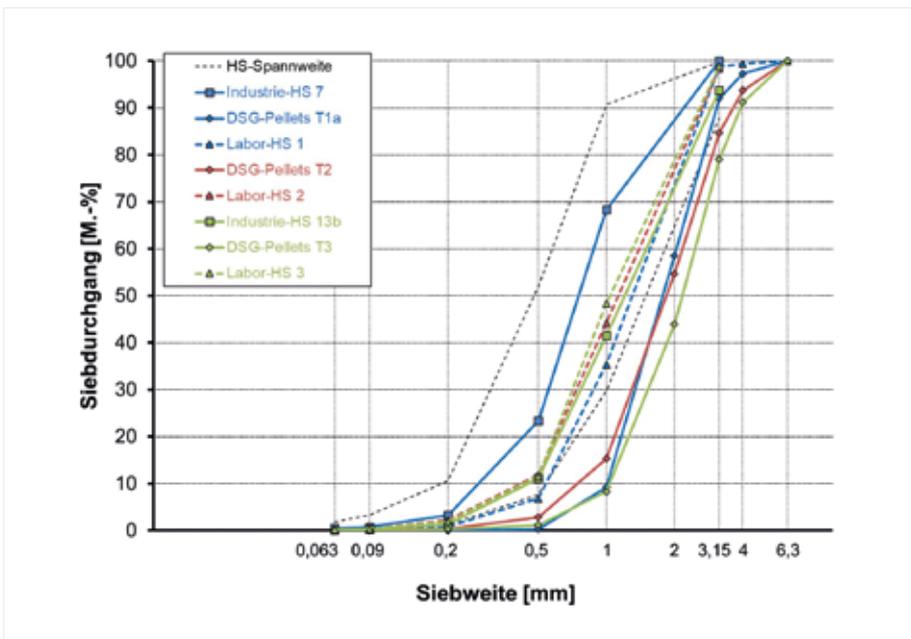


Bild 8: Sieblinien der Industrie-Hüttensande, DSG-Pellets und Labor-Hüttensande

liegt aber noch im oberen Bereich von Industrie-Hüttensanden („HS-Spannweite“). Die unterschiedliche mittlere Partikelgröße ist optisch in Bild 5 und Bild 6 gut erkennbar.

Glastechnische Untersuchungen

Am Institut für Nichtmetallische

Werkstoffe der TU Clausthal wurden DSC-Analysen an den DSG-Pellets DSG T1, T2 und T3 sowie an den zwei nass granulierten Labor-Hüttensanden 1 (aus DSG T1) und 2 (aus DSG T2) vorgenommen. Da das in [1] beschriebene Projekt schon einige Jahre zurücklag, gab es weder für den Labor-Hütten-

sand 3 noch von den Basis-Hüttensanden 1–3 Rückstellproben. Behelfsweise wurden daher die Messwerte für die Industrie-Hüttensande 7 und 13b aufgenommen.

Das Prinzip der DSC-Messungen zur Bestimmung der Glastransformationstemperatur T_g und der Fiktiven Temperatur T_f sowie von deren Kombination mit Viskositätsmessungen bzw. -berechnungen zur nachträglichen Berechnung der Abkühlraten q wurde eingehend in [5, 6, 12] beschrieben. T_f wird über die Relaxationskalorimetrie bestimmt. Hierzu wird die Wärmekapazität des Schlackenglases beim Aufheizen und Abkühlen für eine definierte Standard-Heizrate (10 K/min) bis über den Glasübergangsbereich gemessen. Dieser Vorgang dient dazu, die thermische Vorgeschichte des Glases zu erfassen. In einem zweiten Zyklus wird nun das normalisierte Glas (unter der Standard-Kühlrate eingefroren) erneut aufgeheizt, wieder unter Verwendung der Standardrate. Aus der Differenz der gemessenen Enthalpien des ersten und des zweiten Heizzyklus wird T_f durch Integration der Wärmekapazitäten bestimmt [13, 14] (Gleichung 1):

$$\int_{T_c}^{T_{eq}} (c_{p2} - c_{p1}) dT = \int_{T_g}^{T_f} (c_{p, Liquid} - c_{p, Glas}) dT \quad (1)$$

T_c = Untere Relaxationstemperatur,
 T_{eq} = Gleichgewichtstemperatur der metastabilen Schlackenschmelze, bei der $c_{p1} = c_{p2}$ ist, c_{p1} = Wärmekapazität des ersten Heizzyklus, c_{p2} = Wärmekapazität des zweiten Heizzyklus,
 T_g = Glasübergangstemperatur der Standard-Heiz-/Kühlrate, $c_{p, Liquid}$ = Wärmekapazität der metastabilen Schlackenschmelze und $c_{p, Glas}$ = Wärmekapazität des Schlackenglases

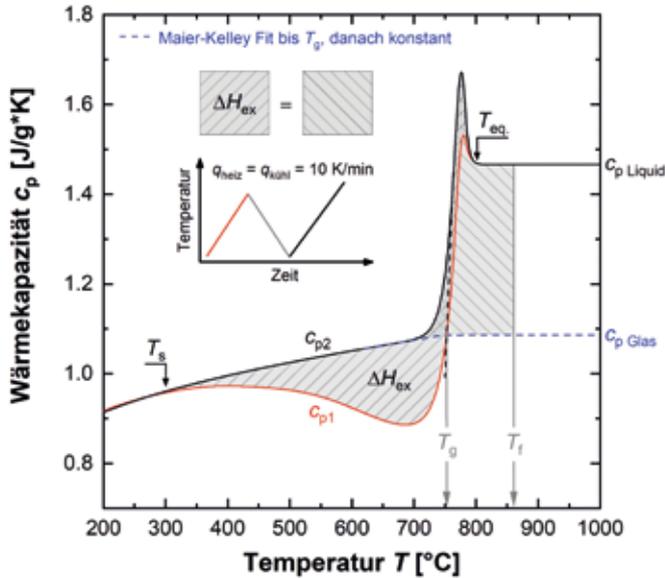


Bild 9: Idealisierte Wärmekapazitätskurven eines Hüttensands während des ersten und zweiten Heizzyklus (Meier-Kelley-Fit: $c_p = a + bT + cT^2 + dT^{0.5}$); grau schraffierte Flächen: Visualisierung der Area-Matching-Methode zur Bestimmung der Fiktiven Temperatur T_f

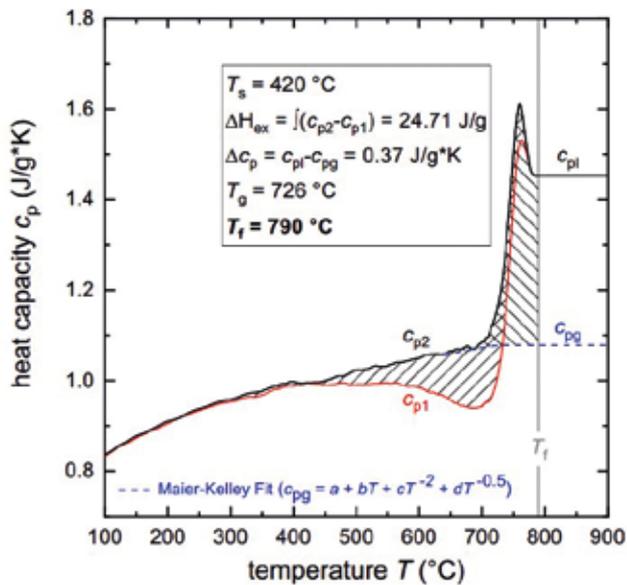


Bild 10: Wärmekapazitätskurven zur Bestimmung der Fiktiven Temperatur T_f am Beispiel der DSG-Pellets T3

Die Bestimmung der Fiktiven Temperatur anhand der oben genannten Gleichung 1 ist in Bild 9 verdeutlicht. Das Bild zeigt ein Beispiel für die sogenannte „Hy-

perquenching-Annealing-Calorimetry“ und die anschließende Bestimmung der Fiktiven Temperatur über die „Area-Matching-Methode“ [13, 14]. Zu sehen sind die

idealisierten Wärmekapazitätskurven eines Hüttensands während des ersten (c_{p1}) und zweiten (c_{p2}) Heizzyklus sowie die daraus resultierende Fiktive Temperatur T_f . Die Kurve des Kühlvorgangs zwischen beiden Heizzyklen ist der Übersicht halber nicht abgebildet. Gut zu erkennen ist der Unterschied in der Wärmekapazität (Exzessenthalpie ΔH_{ex}) zwischen dem ersten und zweiten Heizzyklus. Als Folge erhält man eine Fiktive Temperatur, die deutlich oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g liegt. Ist die Differenz zwischen Glasübergangs- und Fiktiver Temperatur besonders groß, kann in erster Näherung von einem effektiven Abschreckprozess mit einer hohen Kühlrate ausgegangen werden. Bild 10 zeigt die tatsächlich gemessenen Wärmekapazitätskurven am Beispiel der DSG-Pellets T3.

Die Messungen wurden an ungemahlene Hüttensandkörnern durchgeführt, da es sich gezeigt hatte, dass bei einer Messung von gemahlene Proben, die aus Homogenitätsgründen eigentlich beabsichtigt war, in Abhängigkeit vom Mahlverfahren für den gleichen Hüttensand große Unterschiede der glastechnischen Kenndaten auftreten können [15]. Die Messungen wurden daher im Regelfall an den Fraktionen „small“ (0,355–0,500 mm) und „large“ (2,0–4,0 mm) der ungemahlene Hüttensande durchgeführt. Bei allen Messungen wiesen die kleineren Partikel höhere Fiktive Temperaturen und höhere Abkühlraten auf als größere Partikel. Für größere Partikel, die ebenfalls über ein dem „Rotating Cup“ vergleichbaren System trocken erzeugt wurden, wurde in der Literatur

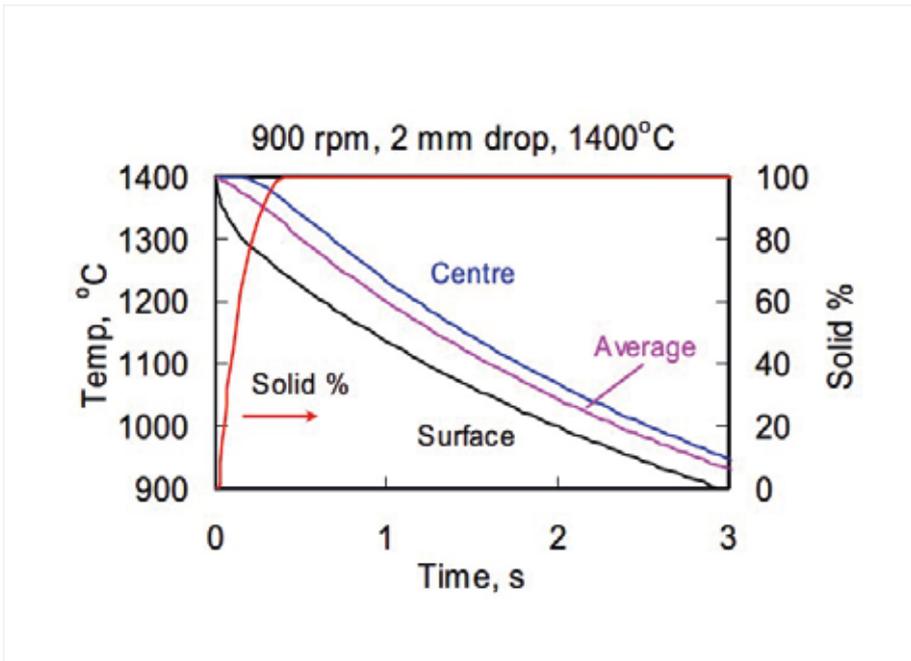


Bild 11: Modelliertes Abkühlen eines Schlacketröpfchens mit 2 mm Durchmesser in Luft (angenommen ca. 350 °C) und einer Temperaturverteilung im Tröpfchen [21]

	T_g	T_f	Abkühlrate q_c	ΔH_{ex}
	°C	°C	K/s	J/g
Industrie HS 7 (ähnlich Basis-HS 1 + 2)	741	820	$5,9 \times 10^3$	35,7
DSG T1	776	846	$5,1 \times 10^3$	25,3
Labor-HS 1	783	915	$1,4 \times 10^6$	47,2
DSG T2	756	811	$6,2 \times 10^2$	21,4
Labor-HS 2	768	867	$6,7 \times 10^4$	39,2
Industrie-HS 13b (ähnlich Basis-HS 3)	720	825	$6,3 \times 10^4$	45,1
DSG T3	726	790	$1,2 \times 10^3$	24,7

Tabelle 3: Glastechnische Kennwerte der Industrie- und Labor-Hüttensande sowie der DSG-Pellets aus den Technikumsversuchen (Messungen an der Kategorie „small“ 0,355–0,500 mm)

auf der Basis von Berechnungen gezeigt, dass es ein Gefälle der Kühlraten innerhalb der Partikel gibt (Bild 11). Dies bedeutet, dass die berechnete Fiktive Temperatur T_f eines größeren Hüttensandkorns oder DSG-Pellets ein Durchschnittswert für alle Glas-

schichten mit unterschiedlichen T_f -Werten in Abhängigkeit von der Tiefe ist. Somit können Granulate unterschiedlicher Größe zwar einen vergleichbaren T_f -Wert an der Oberfläche des Glaskorns aufweisen, die Fiktive Temperatur des Kerns hängt jedoch vom Abstand

zur Oberfläche ab und nimmt von außen nach innen hin ab. In Betracht dessen wird erwartet, dass größere Granulate auch geringere durchschnittliche Abkühlraten und T_f -Werte aufweisen.

Die glastechnischen Kennwerte sind in Tabelle 3 zusammengestellt. In diesem Fall wurde nur die Fraktion „small“ analysiert. Man erkennt, dass die wassergranulierten Industrie- und Labor-Hüttensande deutlich höhere Fiktive Temperaturen und Abkühlraten aufwiesen als die trocken abgekühlten DSG-Pellets, was einer höheren Enthalpie der Hüttensande entspricht. Diese kommt auch in den höheren Werten für die Exzessenthalpie ΔH_{ex} zum Ausdruck. Sie entspricht dem Enthalpieüberschuss, der durch den realen Abschreckprozess (mit unbekannt hoher Kühlrate) in das System eingetragen wurde, im Vergleich zu einem System, welches mit einer definierten Kühlrate abgekühlt wurde (üblicherweise 10 K/min), vgl. Bild 9.

Die aus den oben genannten Gründen veränderte chemische Zusammensetzung der Basis- bzw. Industrie-Hüttensande und der DSG-Pellets bzw. Labor-Hüttensande schlug sich in den unterschiedlichen Werten für die Glastransformationstemperatur T_g nieder. Damit verbunden war auch ein anderes Aufschmelzverhalten. Bild 12 zeigt, dass bei 1.500 °C alle Industrie-Hüttensande, unabhängig von ihrer unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung, geschmolzen waren, die DSG-Pellets T1 und der daraus hergestellte Labor-Hüttensand 1 hingegen nicht. Diese Analysen sind ein Indikator dafür, dass sich die Ei-

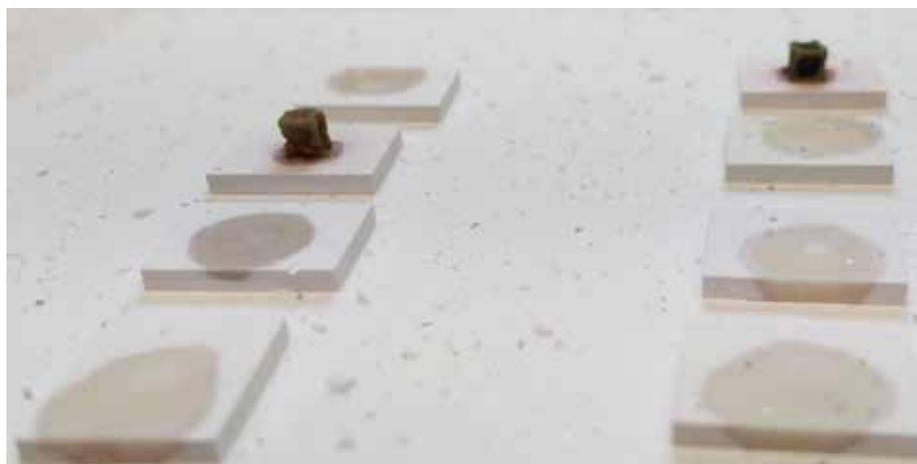
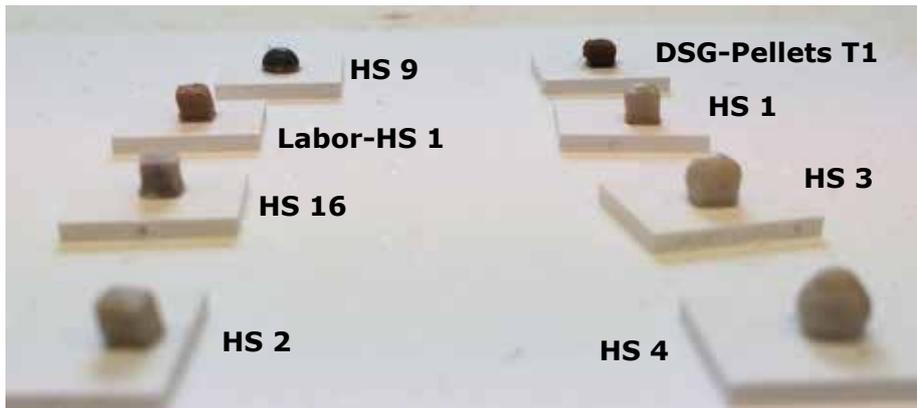


Bild 12: Industrielle Hüttensande, DSG-Pellets T1 und Labor-HS 1 nach Aufheizen auf 1.400 °C (oben) bzw. 1.500 °C (unten)

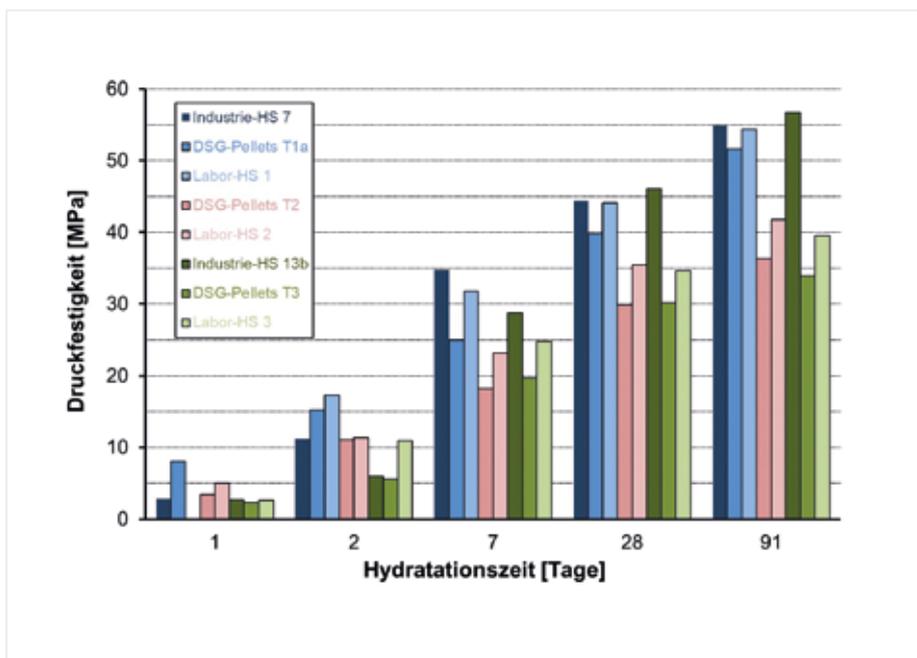


Bild 13: Festigkeitsentwicklung von Hochofenzementen (HS/KL = 75/25) mit Industrie-Hüttensand, DSG-Pellets und Labor-Hüttensand

genschaften der im Technikum erzeugten flüssigen Schlacke, z. B. ihre Viskosität, signifikant von denen der den Basis-Hüttensanden zugrunde liegenden Hochofenschlacken unterschieden haben müssen.

Zementtechnische Untersuchungen

Um die Zementeigenschaften der Hüttensande und DSG-Pellets bewerten zu können, wurden sie zunächst in einer 10 kg-Kugelmühle auf ca. 4.200 cm²/g (Blaine) und eine vergleichbare Korngrößenverteilung gemahlen (Tabelle 4). Um den Einfluss des Hüttensands auf die Zementeigenschaften zu betonen, wurden gemäß der „Hüttensand-Datei“ des FEhS-Instituts Hochofenzemente CEM III/B mit 75 M.-% gemahlenem Hüttensand und 25 M.-% gemahlenem Portlandzementklinker untersucht. Der Klinker stammt seit vielen Jahren aus einer Lieferung, die ungemahlen und trocken eingelagert ist. Für die Herstellung von Laborzementen werden stets neue Chargen gemahlen, wobei auf eine weitestgehend konstante Korngrößenverteilung geachtet wird (Tabelle 5). Der SO₃-Gehalt der Zemente betrug 4,5 M.-% und wurde über die Zugabe von Anhydrit und Gips eingestellt. Die Festigkeitsentwicklung wurde gemäß DIN EN 196-1 (Mörtelprismen 40 x 40 x 160 mm³, w/z = 0,50) ermittelt. Die Hydratationswärmeentwicklung wurde über einen Zeitraum von 7 Tagen mittels isothermer Wärmeflusskalorimetrie gemäß DIN EN 196-11 bestimmt (Zementleim, w/z = 0,50).

Die Ergebnisse der Mörteluntersuchungen sind in Bild 13 dargestellt. Man erkennt, dass in allen

	Blaine	d ₅₀	d' _{RRSB}	n _{RRSB}
	cm ² /g	µm		–
Industrie-HS 7	4.220	10	15	0,90
Industrie-HS 13b	4.200	11	15	1,00
DSG-Pellets T1a	4.410	11	17	0,89
Labor-HS 1	4.410	11	16	1,02
DSG-Pellets T2	4.490	11	17	0,83
Labor-HS 2	4.340	12	18	0,97
DSG-Pellets T3	4.420	11	17	0,91
Labor-HS 3	4.290	11	17	0,91

Tabelle 4: Feinheitskennwerte der gemahlene Hüttensande und DSG-Pellets aus den Technikumsversuchen

Charge	6	7	12	13	14	
für	DSG T1 DSG T2 Labor-HS 1 Labor-HS 2	DSG T3 Labor-HS 3	Industrie- HS 7	Industrie- HS 13b	DSG 1-1 DSG 1-2 DSG 1-3 DSG 2-1 DSG 3-1 DSG 3-2	
Blaine	4.210	4.250	4.210	4.200	4.250	cm ² /g
d ₅₀	11	11	10	10	10	µm
d' _{RRSB}	16	16	14	14	14	µm
n _{RRSB}	0,96	0,94	0,96	0,93	0,95	–

Tabelle 5: Feinheitskennwerte der verschiedenen Klinker-Mahlchargen

drei untersuchten Fällen die Festigkeitsentwicklung der Zemente mit den DSG-Pellets hinter derjenigen zurückblieb, die für die Zemente mit den Labor-Hüttensanden gemessen wurden.

Auffällig ist die hohe Frühfestigkeit der Zemente mit den DSG-Pellets T1a bzw. dem Labor-Hüttensand 1. Hier spielte sicherlich der sehr hohe Al₂O₃-Gehalt eine maßgebliche Rolle, der in beiden Fällen 35 M.-% betrug. Konsequenterweise lagen dann die Frühfestigkeiten der Zemente mit den DSG-Pellets T2 bzw. dem Labor-Hüttensand 2

deutlich niedriger. Bei ihnen betrug der Al₂O₃-Gehalt jeweils 22 M.-%, obwohl sich die Basis-Hüttensande 1 und 2 nur wenig unterschieden hatten. Hier zeigte sich, dass der verfälschende Einfluss des FF-Materials im Laufe des Projektverlaufs abnahm, was auch an den sinkenden Chromgehalten erkennbar ist (Tabelle 1). Daher wurde letztlich auch der Basis-Hüttensand 3, der sich signifikant von den Basis-Hüttensanden 1 und 2 unterschied, weniger deutlich als diese verändert und die chemische Zusammensetzung der DSG-Pellets T3 bzw. des La-

bor-Hüttensands 3 näherte sich derjenigen der DSG-Pellets T2 bzw. des Labor-Hüttensands 2 an. In Folge ergaben sich ab einem Hydratationsalter von 7 Tagen auch sehr ähnliche Festigkeiten der Hochofenzemente.

Die Festigkeitswerte für die Industrie-Hüttensande 7 und 13b sind zwar im Bild 13 mit aufgeführt. Allerdings erübrigt sich ein Vergleich mit den DSG-Pellets und den Labor-Hüttensanden aufgrund der im Technikum signifikant veränderten chemischen Zusammensetzung (Tabelle 1). Dennoch ist auffällig, dass trotz der eher ungünstigeren chemischen Zusammensetzung des Hüttensands 13b der mit ihm hergestellte Hochofenzement nach 28 und 91 Tagen Festigkeiten aufwies, die denen des Zements mit Hüttensand 7 entsprachen.

Die Hydratationswärmeentwicklungen sind in Bild 14 und Bild 15 dargestellt. Vergleicht man die Kurvenverläufe in beiden Bildern, erkennt man den signifikanten Einfluss der veränderten chemischen Zusammensetzung und damit Reaktivität der DSG-Pellets sowie der daraus hergestellten Labor-Hüttensande im Vergleich zu den Industrie-Hüttensanden. Die Hochofenzemente, die mit Letzteren hergestellt wurden, wiesen den typischen Wärmeflussverlauf mit dem Klinkerpeak nach rd. 12 Stunden und dem Hüttensandpeak nach rd. 44 Stunden (Hüttensand 7) bzw. erst nach rd. 52 Stunden (Hüttensand 13b) auf (Bild 15). Die Zemente mit den DSG-Pellets und den Labor-Hüttensanden hingegen zeigten eine deutlich früher einsetzende und höhere Wärme-freisetzung. Neben der Basizität spielte hier erneut der Al₂O₃-Ge-

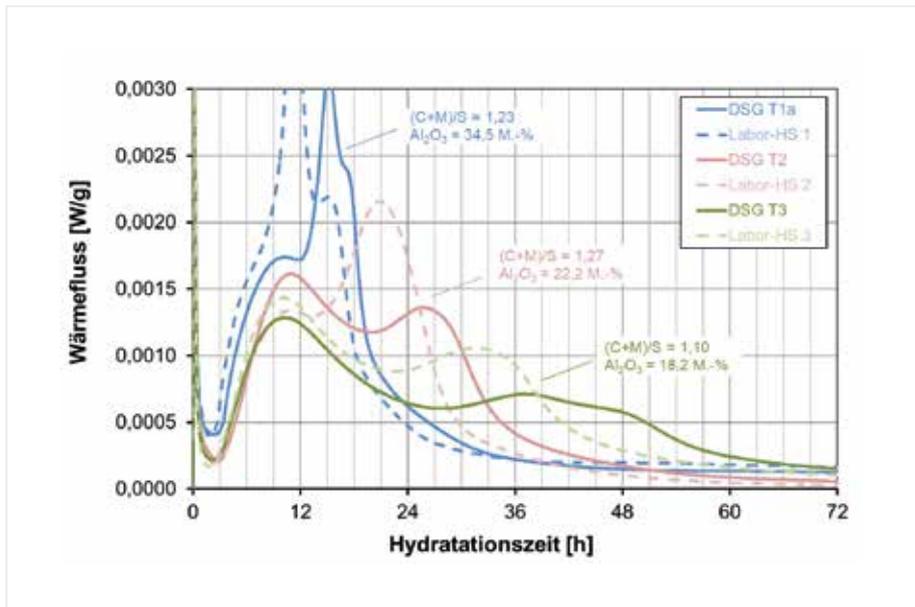


Bild 14: Hydratationswärmeentwicklung von Hochofenzementen (HS/KL = 75/25) mit DSG-Pellets und Labor-Hüttensanden

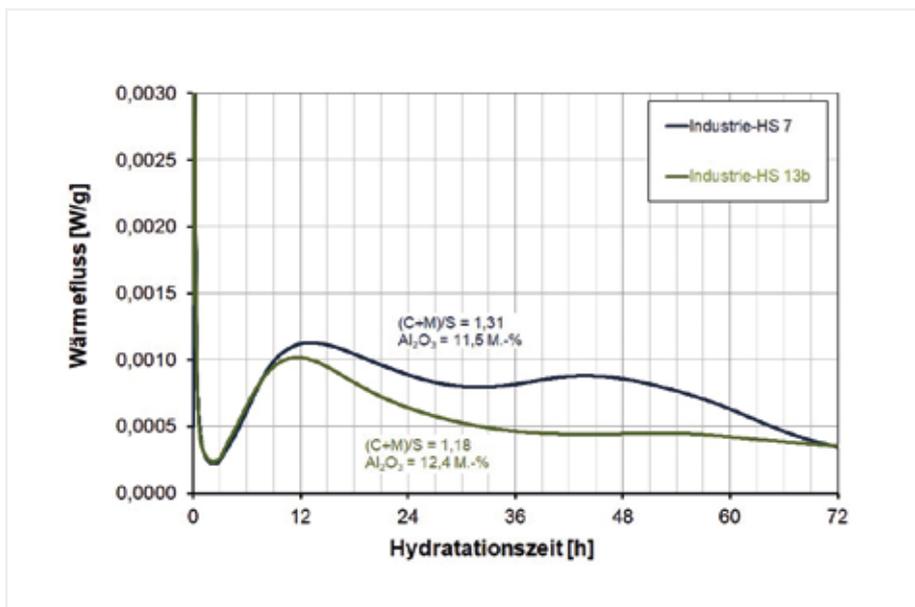


Bild 15: Hydratationswärmeentwicklung von Hochofenzementen (HS/KL = 75/25) mit Industrie-Hüttensanden 7 und 13b

halt die entscheidende Rolle. Vergleicht man nun den Wärmefluss der Hochofenzemente mit chemisch jeweils nahezu identischen trocken erzeugten DSG-Pellets und nass erzeugten Labor-Hüttensanden (Bild 14), so erkennt man unschwer, dass die Hüttensande zu signifikant früheren und höhe-

ren Wärmefreisetzen führten als die DSG-Pellets. Diese Ergebnisse korrelieren mit den vorstehend beschriebenen Festigkeitsentwicklungen.

Die Ursache hierfür ist in den geringeren Fiktiven Temperaturen und dem geringeren Enthalpiege-

halt der im „Rotating Cup“-Verfahren erzeugten DSG-Pellets im Vergleich zu den Labor-Hüttensanden zu sehen (Tabelle 3). Ein Einfluss unterschiedlicher Feinheiten der gemahlene DSG-Pellets bzw. Hüttensande (Tabelle 4) oder der Klinker-Mahlchargen (Tabelle 5) kann ausgeschlossen werden. Auch ein Einfluss des nur bei den DSG-Pellets T1a im Mittel geringeren Glasgehalts kann ausgeschlossen werden, da der Masseanteil der Partikel > 3,15 mm und < 6,1 mm, die überwiegend kristallin vorgelegen haben müssen, nur sehr gering war.

TROCKENE GRANULATION IM DEMONSTRATORMASSSTAB

Ausgehend von den vorstehend beschriebenen Technikumsversuchen wurde im Rahmen zweier Forschungsvorhaben, die in den Jahren 2013–2019 in Kooperation mit den Unternehmen Voestalpine und Siemens VAI (heute Primetals) sowie der Montanuniversität Leoben durchgeführt wurden [2, 3], am Hochofen A der Voestalpine in Linz eine Demonstratoranlage auf Basis des „Rotating Cup“-Verfahrens konzipiert, errichtet und betrieben (Bild 16).

Im Hinblick auf die Charakterisierung der zementtechnischen Eigenschaften bot die Demonstratoranlage den großen Vorteil, dass betrieblich erzeugte Hochofenschlacke abgekühlt wurde und dass somit auch betrieblich erzeugter Hüttensand als Referenz herangezogen werden konnte (Industrie-Hüttensand 13b). Während aber aus den Versuchen im Technikumsmaßstab reine DSG-Pellets für die Materialanalysen zur Verfügung standen, erwies es sich bei den Demonstratorversuchen als



Bild 16: Demonstrator-Trockengranulationsanlage bei Voestalpine in Linz [22]



Bild 17: Mischprobe 1 (5-mm-Netz)

1: Mischung aus Hüttensand, DSG-Pellets und kristallinen Anteilen

2: Separierte grobe kristalline Anteile

3: Separierte DSG-Pellets

problematisch, dass die Anlage bei den Versuchen derart in Betrieb genommen werden musste, dass konventionell erzeugter Hüttensand das Wirbelbett unter dem Drehteller bildete (vgl. Bild 3). Aufgrund der meist sehr kurzen Versuchszeiten enthielten die dem FEHS-Institut zur Verfügung gestellten Proben aus drei Versuchen also stets eine Mischung aus zuvor nass erzeugtem Hüttensand und frisch trocken erzeugten DSG-Pellets sowie kristallinen Bestandteilen oder Agglomeraten. Kristalline Anteile bildeten sich z. B. aus Schlacke, die nicht vom Rotating Cup erfasst wurde. Agglomerate konnten sich aus zuvor erzeugten DSG-Pellets bilden. Offenkundig hatten diese Partikel, z. B. durch ungenügende Wirbelbettbewegung, die Möglichkeit erhalten, im heißen Zustand zusammenzubacken.

Um Aussagen über die Eigenschaften der „reinen“ DSG-Pellets treffen zu können, war es daher notwendig, die Mischproben aufwendig manuell über Siebung > 4 mm (Abtrennung von Agglomeraten und größeren kristallinen Bestandteilen) und Rollwirkung (Abtrennung der DSG-Pellets vom splittrigen Hüttensand) zu separieren [3]. Bild 17 zeigt beispielhaft die Mischprobe 1, in der Hüttensand, DSG-Pellets und kristalline Bestandteile gut erkennbar sind. Nach der Abtrennung der DSG-Pellets wurden diese in einzelne Fraktionen separiert. Die Massenanteile der unterschiedlichen Bestandteile sind in Tabelle 6 aufgeführt. Die DSG-Pellets bildeten lediglich 27–38 M.-% der Mischproben.

		Probe 1	Probe 2	Probe 3	
> 4 mm	Kristalline Anteile/ Agglomerate	22	22	14	M.-%
< 4 mm	Hüttensand	40	51	49	
	DSG-Pellets	38	27	37	
DSG- Pellets	0,2–0,5 mm	0,6	21,2	25,7	
	0,5–1,0 mm	18,7			
	1,0–2,0 mm	–	–	51,4	
	1,0–3,15 mm	80,7	78,8	–	
	2,0–3,15 mm	–	–	22,9	

Tabelle 6: Anteile der verschiedenen Bestandteile der Mischproben

Fraktion	Misch- probe 1	DSG-Pellets 1		Misch- probe 2	DSG-Pellets 2		Misch- probe 3	DSG-Pellets 3		mm
		DSG 1-1 1,0–3,15	DSG 1-2 0,5–1,0		DSG 2-1 1,0–3,15	DSG 2-2 < 1,0		DSG 3-1 < 1,0	DSG 3-2 > 2,0	
SiO ₂	38,2	36,9	36,9	37,8	37,6	37,6	37,6	–	38,5	M.-%
Al ₂ O ₃	12,3	12,0	12,0	10,5	10,7	10,7	11,1	–	11,0	
FeO	0,34	0,26	0,32	0,13	0,31	0,31	0,41	–	0,35	
TiO ₂	0,58	0,57	0,58	0,50	0,50	0,50	0,52	–	0,51	
MnO	1,31	1,29	1,28	1,04	1,13	1,13	1,34	–	1,29	
CaO	34,0	34,5	34,5	35,5	36,0	36,1	35,0	–	35,2	
MgO	10,9	11,1	11,2	10,0	10,3	10,4	10,5	–	10,2	
Na ₂ O	0,41	0,40	0,40	0,39	0,39	0,40	0,38	–	0,34	
K ₂ O	1,52	1,25	1,30	1,21	1,25	1,27	1,16	–	1,15	
Na ₂ O-Äquiv.	1,41	1,22	1,26	1,19	1,25	1,27	1,14	–	1,10	
S _{ges.}	0,70	–	–	0,80	–	–	–	–	–	
SO ₃	0,07	–	–	0,17	–	–	< 0,02	–	0,13	
Sulfid S ²⁻	0,64	–	–	0,77	–	–	0,97	–	0,89	
P ₂ O ₅	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	–	< 0,02	
Geb. CO ₂	0,06	–	–	0,09	–	–	0,09	–	0,08	
Geb. H ₂ O	0,11	–	–	0,08	–	–	0,04	–	0,05	
CaO/SiO ₂	0,89	0,93	0,93	0,94	0,95	0,96	0,93	–	0,91	–
(CaO+MgO)/SiO ₂	1,18	1,24	1,24	1,21	1,28	1,24	1,21	–	1,18	
F-Wert	1,32	–	–	1,33	–	–	1,33	–	1,30	
Glas	97,5	98,4	99,1	98,9	99,5	99,7	99,5	99,7	99,7	Vol.-%

Tabelle 7: Chemische Zusammensetzung und Glasgehalt der DSG-Pellets aus den Demonstratorversuchen

Chemische Zusammensetzung und Glasgehalt

Die chemische Zusammensetzung und der Glasgehalt der Mischproben und der separierten DSG-Pellets sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Als Referenz diente der bereits beschriebene Industrie-Hüttensand 13b (Tabelle 2),

der aus der Schlacke des gleichen Hochofens erzeugt wurde wie die DSG-Pellets. Da diese stets aus der Hochofenschlacke des gleichen Hochofens erzeugt wurden, änderte sich ihre chemische Zusammensetzung im Verlaufe des Projekts nur im Rahmen der üblichen betrieblichen Schwankun-

gen. Vergleicht man die Analysen der Mischproben mit denen der separierten DSG-Pellets, so erkennt man einige, wenn auch begrenzte Unterschiede. Dies ist darauf zurückzuführen, dass etwa 40–50 M.-% der Mischproben aus Hüttensand bestanden, der bereits bei früheren Hochofenab-

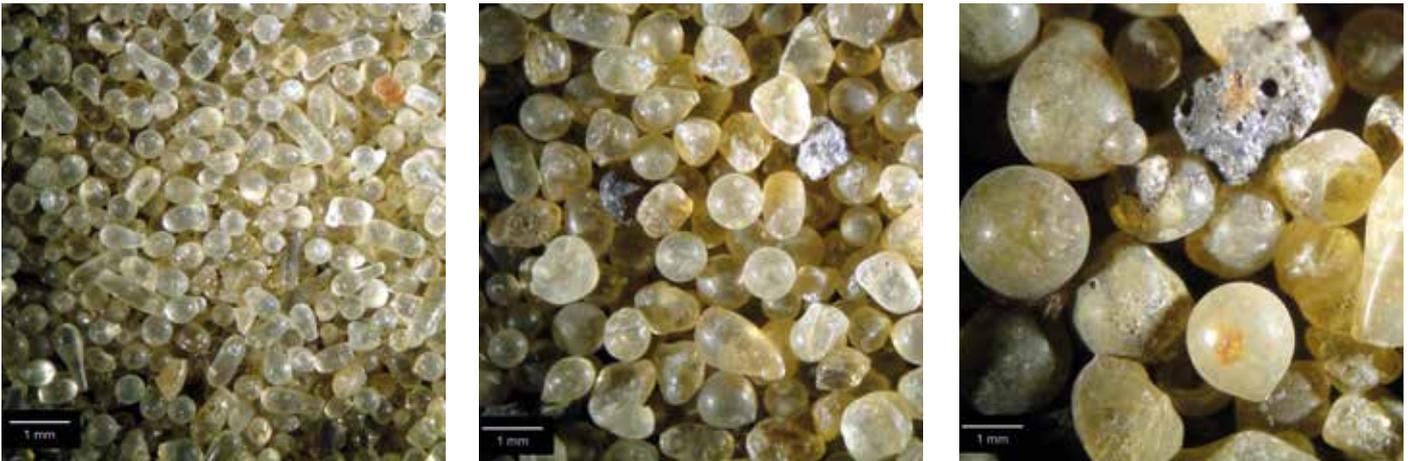


Bild 18: DSG-Pellets aus Mischprobe 1 (links: 0,2–0,5 mm, mittig: 0,5–1,0 mm, rechts: 1,0–3,15 mm)

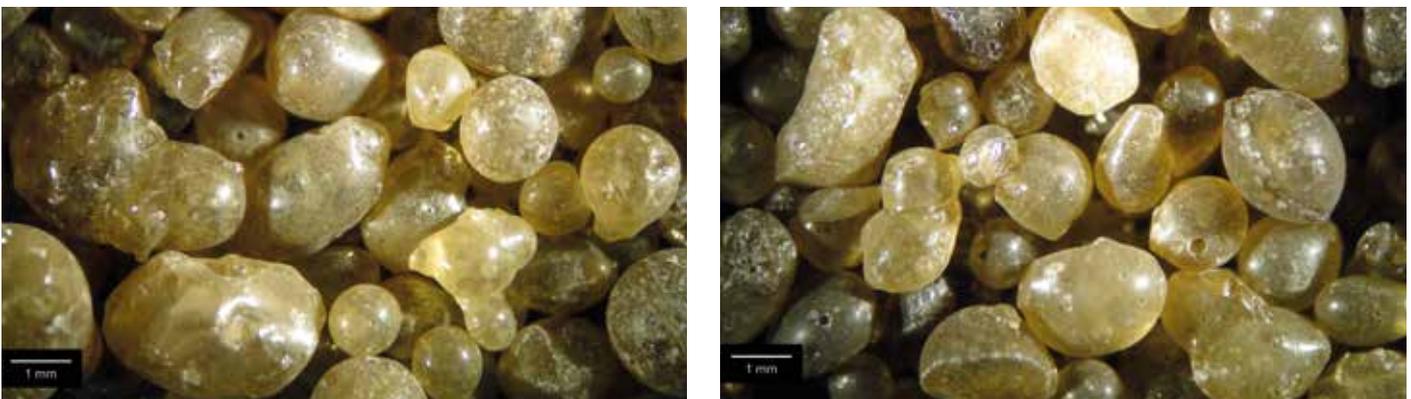


Bild 19: DSG-Pellets aus Mischprobe 2 (links: < 1,0 mm, rechts: 1,0–3,15 mm)

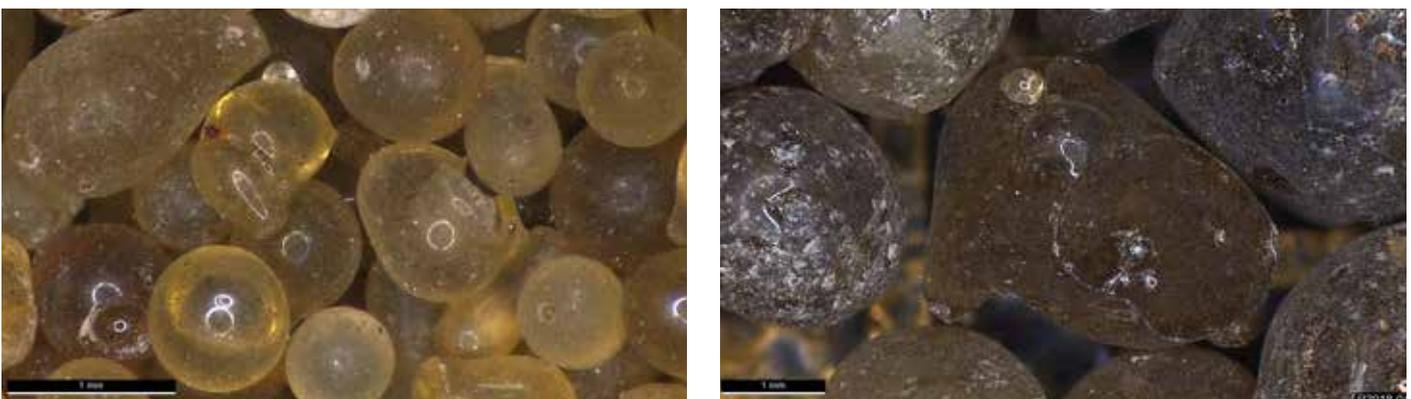


Bild 20: DSG-Pellets aus Mischprobe 3, (links: < 1,0 mm, rechts: > 2,0 mm)

stichen erzeugt worden war. Die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Fraktionen unterschied sich hingegen nicht. Auch REM-EDX-Untersuchungen ergaben keine Hinweise auf chemische Inhomogenitäten innerhalb einzelner DSG-Partikel oder zwischen den Fraktionen.

Hinsichtlich des Glasgehalts ist festzustellen, dass auch die Demonstratoranlage sehr hohe Werte sicherstellen konnte. Allerdings ist eine Hochofenschlacke mit niedriger Basizität, so wie sie bei den Versuchen anstand, auch leicht in den Glaszustand zu überführen.

Die kugelige Partikelform der DSG-Pellets geht aus Bild 18–20 hervor. REM-Aufnahmen und 3D-CT-Analysen zeigen, dass die Partikel – im Gegensatz zu den meisten Hüttensanden – weitgehend porenfrei waren (Bild 21, Bild 22). Die Partikelform und die Trockenheit der DSG-Pellets dürf-

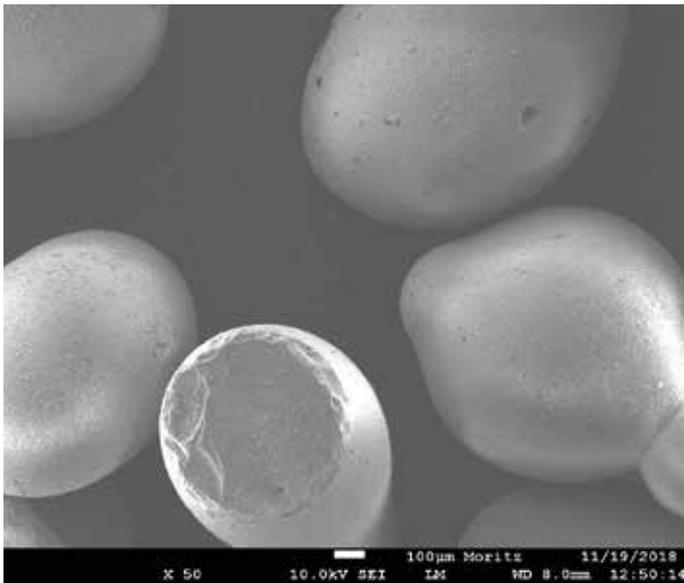


Bild 21: REM-Aufnahme von DSG-Pellets < 1,0 mm aus Mischprobe 3

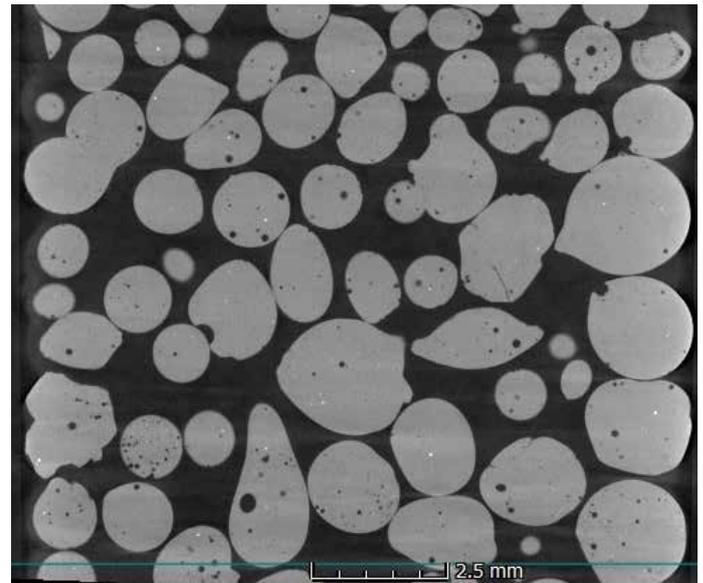


Bild 22: 3D-CT-Aufnahme von DSG-Pellets 1,0-2,0 mm aus Mischprobe 3

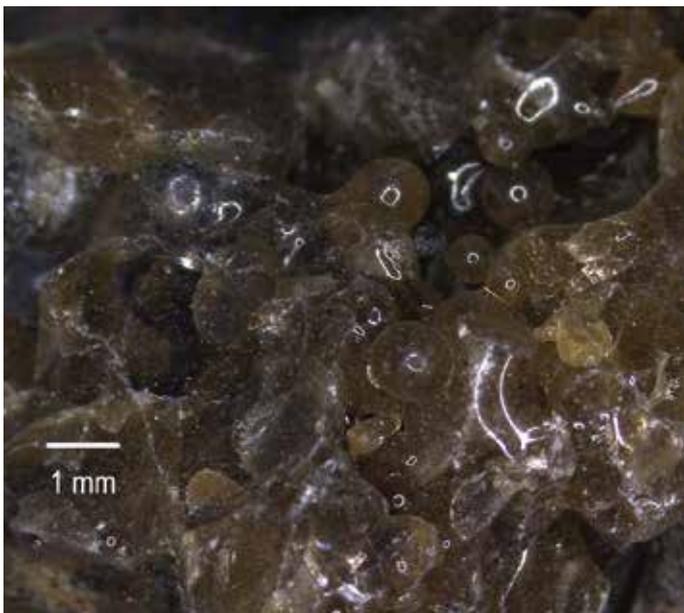


Bild 23: Agglomerate von DSG-Pellets aus Mischprobe 3

ten in der industriellen Praxis Herausforderungen mit sich bringen, was Lagerung, Transport und Mahlung angeht.

Bild 23 zeigt beispielhaft einige Agglomerate aus zuvor erzeugten DSG-Pellets. Diese Agglomerate wiesen ebenfalls sehr hohe Glasgehalte auf, da die Partikel offensichtlich weit genug unterhalb der Glastransformationstemperatur T_g (rd. 722 °C, Tabelle 8) verblieben waren.

Sieblinien

Die Sieblinien der separierten DSG-Pellets wurden nicht vollständig ermittelt. Aber aus den Masseanteilen der Fraktionen (Tabelle 6) geht hervor, dass auch die im Demonstrator erzeugten DSG-Pellets gröber vorlagen als der ohnehin bereits relativ grobe Industrie-Hüttensand 13b (Bild 8).

Glastechnische Untersuchungen

Wie oben für die DSG-Pellets aus den Technikumsversuchen beschrieben, wurden an der TU Clausthal auch für die DSG-Pellets aus der Demonstratoranlage DSC-Analysen an ungemahlene Proben ausgeführt. Die glastechnischen Kennwerte sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Je nach Fraktion der DSG-Pellets fielen die zu analysierenden Partikel in die Kategorie „small“ (0,355–0,500 mm) oder „large“ (2,0–4,0 mm). In diesem Fall wurde auch noch die Kategorie „medium“ (0,5–1,0 mm) analysiert.

Für die gröberen DSG-Pellets DSG 3-2 (> 2,0 mm) wurde die Messung doppelt durchgeführt. Man erkennt Unterschiede in den Werten für Fiktive Temperatur, Kühlrate und Exzessenthalpie. Ursache hierfür könnte sein, dass die relativ groben DSG-Partikel > 2,0 mm zum Teil gebrochen werden mussten, um sie in die DSC-Messapparatur einsetzen zu können. Da in gröberen Partikeln ein Gefälle der glastechnischen Parameter von außen nach innen besteht (vgl. Bild 11), kann durch das Brechen jeweils ein unterschied-

	Kategorie	T_g	T_f	Abkühlrate q_c	ΔH_{ex}
		°C	°C	K/s	J/g
Industrie-HS 13b	s	720	825	$6,3 \times 10^4$	45,1
	l		796	$4,2 \times 10^3$	32,6
DSG 1-1 (1,0–3,15 mm)	l	723	787	592	27,4
DSG 1-2 (0,5–1,0 mm)	m	721	804	$3,2 \times 10^3$	37,3
DSG 2-1 (1,0–3,15 mm)	l	722	787	592	27,1
DSG 2-2 ($< 1,0$ mm)	s+m	723	795	$1,3 \times 10^3$	32,2
	s	721	801	$2,4 \times 10^3$	34,8
DSG 3-1 ($< 1,0$ mm)	s	722	779	252	25,3
	s+m	721	767	64	20,2
DSG 3-2 ($> 2,0$ mm)	l	721	775	161	23,9
	l	722	767	64	20,0

DSC-Prüfkategorie

s: small = 0,355–0,500 mm

m: medium = 0,5–1,0 mm

l: large = 2,0–4,0 mm

Tabelle 8: Glastechnische Kennwerte des Industrie-Hüttensands 13b und der DSG-Pellets aus den Demonstratorversuchen

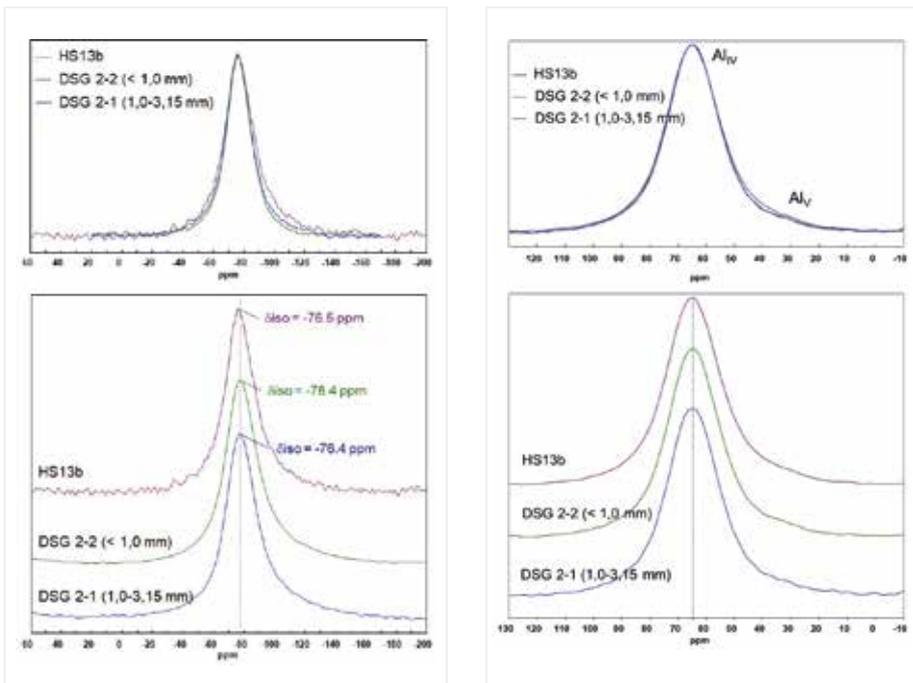


Bild 24: ^{29}Si - (links) und ^{27}Al - (rechts) MAS-NMR-Kurven für den Industrie-Hüttensand 13b und die DSG-Pellets 2-1 (1,0–3,15 mm) und 2-2 ($< 1,0$ mm)

licher Anteil oberflächennaher und oberflächenferner Probenanteile zur Messung gekommen sein.

Die Glasübergangstemperatur T_g war aufgrund der sehr ähnlichen chemischen Zusammensetzung

bei allen Proben nahezu identisch. Die Bestimmung der Fiktiven Temperaturen ergab signifikant niedrigere Werte für die DSG-Pellets verbunden mit deutlich niedrigeren Abkühlraten sowie Exzess-

enthalpien ΔH_{ex} . Der Unterschied ist erneut bei kleineren Partikeln ausgeprägter als bei gröberen Partikeln. Demnach wiesen auch die DSG-Pellets aus der Demonstratoranlage einen niedrigeren Enthalpieinhalt auf als der konventionell erzeugte Hüttensand.

Am CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux: Haute Température et Irradiation) in Orleans wurden MAS-NMR-Untersuchungen an dem industriellen Hüttensand 13b und den DSG-Pellets 2-1 und 2-2 sowie 3-1 und 3-2 vorgenommen. Sie ergaben keine Hinweise darauf, dass das Abkühlverfahren oder die Partikelgröße einen Einfluss auf die Koordination von ^{29}Si oder ^{27}Al in der Glasmatrix genommen hat (Bild 24). Diese hängt vielmehr signifikant von der chemischen Zusammensetzung des Hüttensands ab. Für die strukturelle Umgebung des Si ist die Zahl der benachbarten brückenbildenden Sauerstoffe charakteristisch. Si mit n ($= 0-4$) benachbarten brückenbildenden Sauerstoffen werden Q^n genannt.

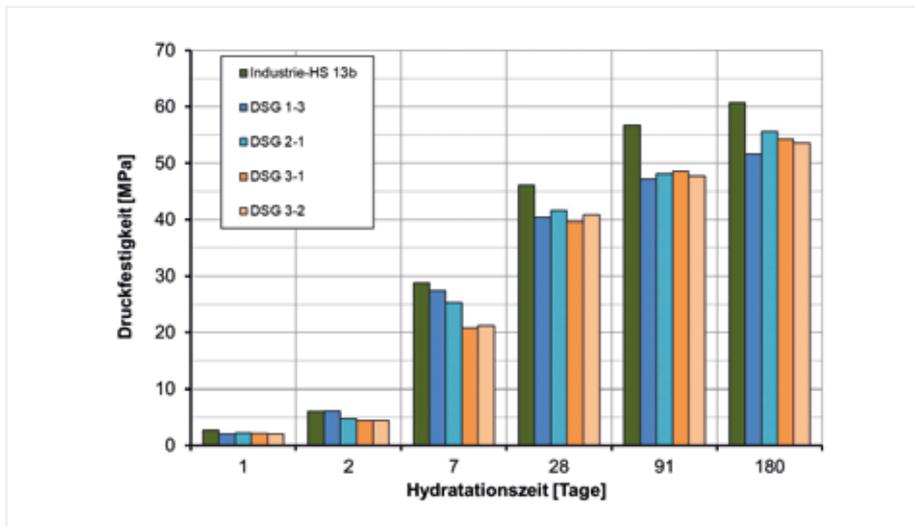


Bild 25: Festigkeitsentwicklung von Hochofenzementen (HS/KL = 75/25) mit DSG-Pellets und Industrie-Hüttensand 13b

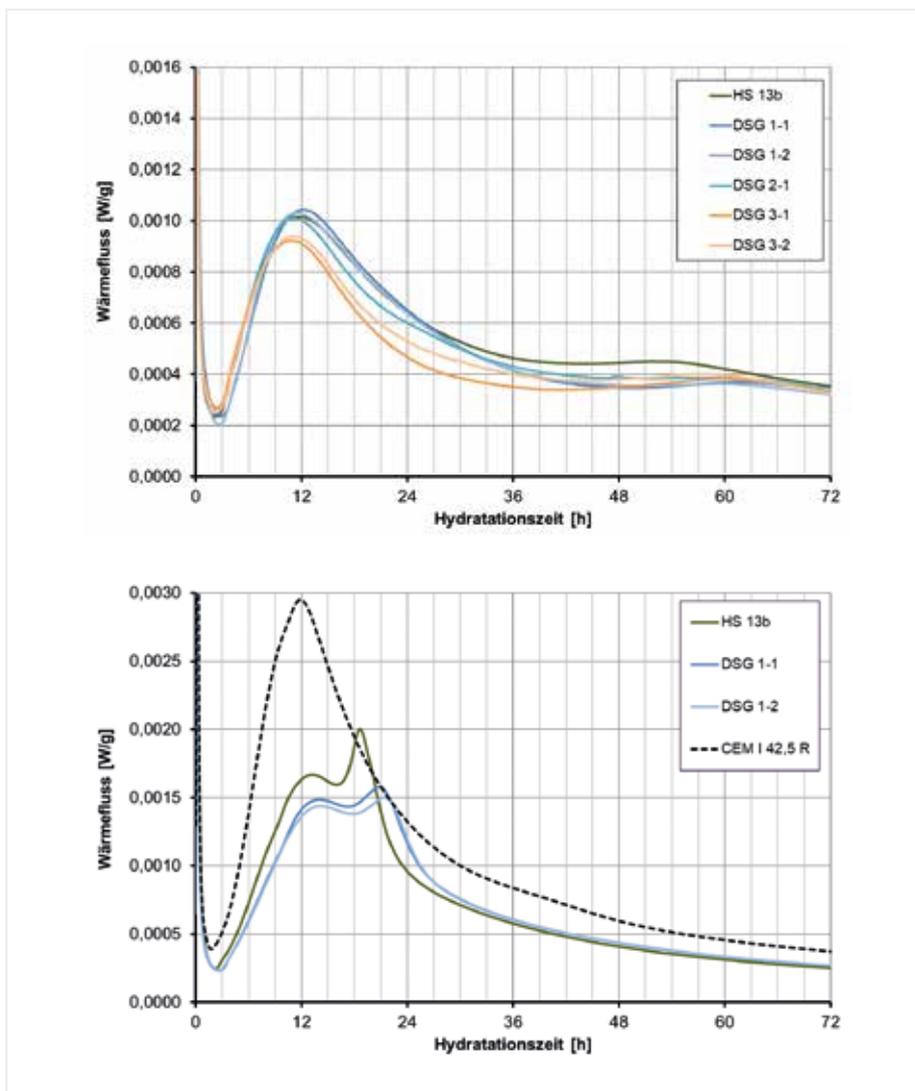


Bild 26: Hydratationswärmeentwicklung von Hochofenzementen (HS/KL = 75/25, oben, bzw. HS/CEM I 42,5 R = 50/50, unten) mit DSG-Pellets und Industrie-Hüttensand 13b

Hüttensand weist generell einen hohen Anteil an Q^1 - und Q^2 -Gruppen auf. Das bedeutet, dass sich in den Schlackengläsern kein durchgehendes silikatisches Netzwerk (Q^4) ausbildet. Der Anteil der Q^1 - und Q^2 -Gruppen nimmt mit höherer Basizität des Hüttensands weiter zu. Al^{3+} ist ganz überwiegend tetraedrisch (= netzwerkbildend) koordiniert. Die Ergebnisse der NMR-Untersuchungen stehen im Einklang mit früheren Erkenntnissen [16].

Zementtechnische Untersuchungen

Die zementtechnischen Untersuchungen erfolgten nach dem gleichen Schema wie bereits beschrieben. Die Feinheitsparameter der gemahlene DSG-Pellets und des Industrie-Hüttensands 13b sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Da für die verschiedenen aufwendig separierten DSG-Pellet-Fractionen nur wenig Material zur Verfügung stand, erfolgte eine Aufbereitung in einer Schwingmühle anstatt in der 10 kg-Labor-Kugelmühle. Die resultierenden Mehle waren etwas gröber als der gemahlene Industrie-Hüttensand 13b. Die für die Zemente mit den DSG-Pellets verwendete Klinkercharge hingegen wies nahezu identische Feinheitsparameter auf wie diejenige, die zuvor beim Hüttensand 13b verwendet worden war (Tabelle 5).

Die Ergebnisse der Mörteluntersuchungen unter Verwendung von hüttensandreichen Hochofenzementen (Hüttensand/Klinker = 75/25) sind in Bild 25 dargestellt. Man erkennt, dass in allen untersuchten Fällen ab einem Hydrationsalter von 7 Tagen die Festigkeitsentwicklung der Zemente mit den DSG-Pellets hinter derjenigen

	Blaine	d ₅₀	d'RRSB	n _{RRSB}	< 6 µm
	cm ² /g	µm		-	M.-%
Industrie-HS 13b	4.200	11	15	1,00	32
DSG 1-1 (1,0-3,15 mm)	4.020	11	17	0,94	32
DSG 1-2 (0,5-1,0 mm)	3.790	12	17	0,95	31
DSG 1-3 (0,2-3,15 mm)	4.310	12	17	1,03	28
DSG 2-1 (1,0-3,15 mm)	4.150	13	19	1,01	27
DSG 3-1 (< 1,0 mm)	4.300	14	20	1,00	26
DSG 3-2 (> 2,0 mm)	4.380	13	19	1,01	27

Tabelle 9: Feinheitskennwerte der gemahlene DSG-Pellets aus den Demonstratorversuchen und des Industrie-Hüttensands 13b

zurückblieb, die für die Zemente mit dem Industrie-Hüttensand 13b gemessen wurden. Im Alter von 1 und 2 Tagen dominierte, wie bei üblicher Hüttensandfeinheit und insbesondere bei einem eher reaktionsträgeren Hüttensand niedrigerer Basizität zu erwarten, der Einfluss des Klinkers.

Ein signifikanter Unterschied zwischen feineren und gröberen DSG-Pellets (DSG 3-1 und 3-2) war bei der Festigkeitsentwicklung nicht zu erkennen. Allerdings war dies auch nur an einem einzigen Beispiel überprüft worden.

Bild 26 zeigt die Wärmeflussentwicklungen. Da die Hydratationswärmeentwicklung von Hochofenzementen mit 75 M.-% Hüttensand generell niedrig ist, insbesondere bei Verwendung eines Hüttensands sehr niedriger Basizität, wurden auch Kombinationen aus je 50 M.-% der DSG-Pellets 1-1 und 1-2 bzw. Hüttensand 13b und einem Portlandzement CEM I 42,5 R untersucht. Man erkennt aber bereits bei den Kombinationen mit 75 M.-% Hüttensand, dass der zweite Hydratationspeak bei den

Zementen mit DSG-Pellets etwas später auftrat als bei dem Zement mit dem Hüttensand 13b. Bei den Kombinationen mit 50 M.-% Hüttensand trat der zweite Hydratationspeak insgesamt deutlich früher auf, was auf die höhere alkalische Anregung zurückzuführen ist, jedoch erfolgte er für die beiden Zemente mit den DSG-Pellets 1-1 und 1-2 etwas später und niedriger. Demnach weisen auch die Hydratationswärmemessungen darauf hin, dass die DSG-Pellets eine geringere Reaktivität zeigten als der Hüttensand.

Nur ein kleiner Teil der geringeren Leistungsfähigkeit kann auf die etwas geringere Feinheit der gemahlene DSG-Pellets im Vergleich zum gemahlene Hüttensand 13b (Tabelle 9) zurückzuführen sein, denn der Anteil an sehr feinen Partikeln < 6 µm, der besonders relevant für die Festigkeits- und auch Hydratationswärmeentwicklung ist, war durchaus vergleichbar. Die primäre Ursache ist, wie bereits bei den DSG-Pellets aus den Technikumsversuchen, in den geringeren Fiktiven Temperaturen und dem geringeren Enthalpiege-

halt der im „Rotating Cup“-Verfahren erzeugten DSG-Pellets im Vergleich zum wassergranulierten Hüttensand zu sehen (Tabelle 8). Der geringere Enthalpiegehalt resultierte zum einen und vermutlich auch hauptsächlich aus der langsameren Abkühlrate des Trockengranulationsverfahrens im Vergleich zur Wassergranulation und zum anderen in der verstärkten Erzeugung größerer Partikel, die generell, auch beim Hüttensand, im Mittel eine langsamere Abkühlung durchlaufen als feinere Partikel (vgl. DSC-Kategorien „small“ und „large“ in Tabelle 3).

ZUSAMMENFASSUNG

Die unter der Beteiligung des FEhS-Instituts durchgeführten Technikums- bzw. Demonstratorprojekte der Siemens AG und von Siemens VAI (heute Primetals) wiesen nach, dass die trockene Abkühlung von Hochofenschlacke mittels „Rotating Cup“-Verfahren in der Lage ist, sehr hohe Glasgehalte sicherzustellen. Damit ist zunächst einmal die Grundlage dafür gegeben, die auf diese Weise erzeugten DSG-Pellets als latent-hydraulisches Material in der Zementindustrie so nutzen zu können, wie es seit mehr als 140 Jahren mit dem nass granulierten Hüttensand erfolgt.

Die DSG-Pellets sind überwiegend kugelförmig oder ellipsoid, nahezu porenarm und liegen etwas gröber vor als Hüttensand.

Werden sie auf übliche Zementfeinheit (ca. 4.200 cm²/g nach Blaine) gemahlen und als Bestandteil von Zement verwendet, so leisten sie einen eigenen Festigkeitsbeitrag, so wie Hüttensand. Allerdings ist ihr Festigkeitsbeitrag geringer.

Die Bestimmung der unter realen Bedingungen auftretenden „Einfriertemperatur“ der flüssigen Hochofenschlacke zum latent-hydraulischen Glas (Fiktive Temperatur T_f), der Exzessenthalpie ΔH_{ex} und die Berechnung der Abkühlraten weisen darauf hin, dass trocken abgekühlte DSG-Pellets einen geringeren Enthalpieinhalt haben als nass granulierter Hüttensand. In Verbindung mit dem erstmaligen konkreten Nachweis des grundsätzlichen Reaktivitätseinflusses der Enthalpie von Hüttensand auf dessen Reaktivität in zementären Systemen, der u. a.

im „Report“ Nr. 2/2019 [5] dargelegt wurde, erklärt der geringere Enthalpieinhalt, warum Zemente mit DSG-Pellets unter ansonsten konstanten Randbedingungen (Klinkergehalt, Feinheit etc.) eine geringere Festigkeitsentwicklung aufweisen als hüttensandhaltige Zemente. Dies vermindert nicht ihre Verwendbarkeit als Zementhauptbestandteil, ist aber bei der Konzeptionierung von Zementen und Betonen zu berücksichtigen. Der Öffentlichkeit präsentierte Untersuchungsergebnisse, die keinen Unterschied zwischen konventionell nass erzeugtem Hüttensand und trocken erzeugten DSG-Pellets aufzeigten [17], sind vermutlich darin begründet, dass lediglich eine gemahlene Mischprobe untersucht wurde, die, wie Tabelle 6 zeigt, überwiegend Hüttensand enthalten haben dürfte.

Eine offene Frage aus zementtechnischer Sicht ist, ob sich der nachteilige Einfluss der trockenen Abkühlung bei einer Hochofenschlacke mit höherer Basizität, als sie in den Demonstratorversuchen anstand (C/S 0,89–0,96), nicht noch deutlicher bemerkbar machen wird. Darüber hinaus sind noch verfahrenstechnische Fragen zu beantworten sowie die Effizienz einer Wärmerückgewinnung unter Praxisbedingungen nachzuweisen. Die vorstehend diskutierten Ergebnisse können auch bei der Konzeption von Abkühlrichtungen für die Schlacken genutzt werden, die künftig im Zuge der Substitution der Hochofen/LD-Konverter-Route durch eine Direktreduktion/E-Ofen-Route erwartet werden können und die nach Möglichkeit ebenfalls für die Zementerzeugung nutzbar gemacht werden sollen.

DANKSAGUNG

Das IGF-Vorhaben Nr. 19416 der VDEh-Gesellschaft zur Förderung der Eisenforschung mbH [4] wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

war ebenfalls aus Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie gefördert worden.

Die FFG-Vorhaben 838725 [2] und 853550 [3] wurden über die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft gefördert. <<<

Die Autoren danken für die Unterstützung.

Das vorangegangene BMWi-Forschungsvorhaben 03ET1052 [1]

LITERATUR

- [1] Siemens AG, FEhS-Institut: Erforschung eines Verfahrens zur trockenen, glasigen Erstarrung von schmelzflüssiger Hochofenschlacke kombiniert mit einer Wärmerückgewinnung – DSG. Abschlussbericht zum BMWi-Forschungsvorhaben 03ET1052, Erlangen, 2014
- [2] Primetals Technologie Austria GmbH, voestalpine Stahl GmbH, FEhS-Institut, Montanuniversität Leoben: Forschungsvorhaben zur Wärmerückgewinnung mittels Trockenschlackengranulation FORWÄRTS. Abschlussbericht zum FFG-Forschungsvorhaben 838725, Linz, 2016
- [3] Primetals Technologie Austria GmbH, voestalpine Stahl GmbH, FEhS-Institut, Montanuniversität Leoben: Forschungsvorhaben zur Wärmerückgewinnung mittels Trockenschlackengranulation FORWÄRTS 2.0. Abschlussbericht zum FFG-Forschungsvorhaben 853550, Linz, 2019
- [4] Ehrenberg, A.; Bornhöft, H.J.: Faktoren der Glasbildung von Hüttensand und deren Einfluss auf Glasstruktur und Reaktivität unter Berücksichtigung verschiedener Granulationsverfahren. Abschlussbericht zum AiF-Forschungsvorhaben 19416, Duisburg, 2019
- [5] Ehrenberg, A.; Romero Sarcos, N.; Bornhöft, H.J.; Deubener, J.: Die Glasbildung von Hüttensand und ihr Einfluss auf die Hüttensandreaktivität. Report des FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V., 26 (2019) Nr. 2, S. 26–32
- [6] Ehrenberg, A.; Romero Sarcos, N.; Bornhöft, H.J.; Deubener, J.: Influence of the thermal history of granulated blast furnace slags on their latent-hydraulic reactivity in cementitious systems. *Journal of Sustainable Metallurgy* 6 (2020) 2, S. 207–215
- [7] Pöttgen, H.-G.; Voigt, H.: Energiebilanzen der Verfahren für die Eisenmetallurgie – Möglichkeiten ihrer Beeinflussung und Optimierung. *Stahl und Eisen* 105 (1985) 20, S. 1023–1030
- [8] Pickering, S. J.; Hay, N.; Roylance, T. F.; Thomas, G. H.: New process for dry granulation and heat recovery from molten blast-furnace slag. *Ironmaking and Steelmaking* 12 (1985) 1, S. 14–21
- [9] Gudenau, H. W.; Lindner, K.-H.; Peters, K.-H.: Schlackenabwärmenutzung. *Stahl und Eisen* 106 (1986) 23, S. 1281–1286
- [10] Davy International: The Davy dry slag granulation process. *Iron and Steel* (1994) 6, S. 6
- [11] Ehrenberg, A.; Mudersbach, D.; Werner, A.; Danov, V.: Ein Verfahren zur trockenen Erstarrung schmelzflüssiger Hochofenschlacke mit dem Ziel einer Wärmerückgewinnung. Report des FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V., 22 (2015) Nr. 1, S. 19–24
- [12] Pronina, N.; Krüger, S.; Bornhöft, H.J.; Deubener, J.; Ehrenberg, A.: Cooling history of a wet-granulated blast furnace slag. *Journal of Non-Crystalline Solids* 499 (2018) S. 344–349
- [13] Yue, Y.; Christiansen, J.; Jensen, S. L.: Determination of the fictive temperature for a hyperquenched glass. *Chemical Physics Letters* 357 (2002) 1/2, S. 20–24
- [14] Yue, Y.; von der Ohe, R.; Jensen, S. L.: Fictive temperature, cooling rate, and viscosity of glasses. *The Journal of Chemical Physics* 120 (2004) 17, S. 8053–8059
- [15] Romero Sarcos, N.; Hart, D.; Bornhöft, H.J.; Ehrenberg, A.; Deubener, J.: Rejuvenation of granulated blast furnace slag (GBS) glass by ball milling. *Journal of Non-Crystalline Solids* (eingereicht)
- [16] Roggendorf, H.; Ehrenberg, A.: Die Glasstruktur von Hüttensanden und ihr Einfluss auf baustoffrelevante Eigenschaften. Schlussbericht zum AiF-Forschungsvorhaben 16621, Duisburg, 2015
- [17] Ludwig, H.-M.; Wulfert, H.; Wimmer, G.; Fleischanderl, A.: Trockene Granulation zur Herstellung von Hüttensanden. 20. ibausil, Weimar, 12.–14.09.2018
- [18] Siemens AG: Verfahren und Vorrichtung zur Nutzung der bei der Granulation einer flüssigen Schlacke freigesetzten Abwärme. WO 2011/036180 A1, 31.03.2011
- [19] McDonald, I.: Dry slag granulation with heat recovery. 7th European Slag Conference, Ijmuiden, 09.–11.10.2013
- [20] Grade, K.; Schröder, F.: Mikroskopische Methoden zur Ermittlung des Glasgehalts von Hüttensanden und Verfahren zur Bestimmung der Hüttensandgehalte in Hochofenzementen. FEhS-Institut, 1962
- [21] Xie, D. et al.: Heat recovery from slag through dry granulation. First CSRP Annual Conference, Melbourne, 2007
- [22] Fenzl, T.: Dry granulated BF sand: A groundbreaking and sustainable innovation – Production process, product grinding and building materials investigations. 14. Global Slag Conference, Aachen, 03.–04.04.2019

Find us on social media



Impressum // Herausgeber: FEHS-Institut e. V., Duisburg // **Verantwortlich:** Thomas Reiche, Geschäftsführer // **Gestaltung:** del din design

FEHS – Institut für Baustoff-
Forschung e.V.
Bliersheimer Straße 62
47229 Duisburg

Telefon: 02065 9945-0
Telefax: 02065 9945-10
E-Mail: fehs@fehs.de
www.fehs.de



INSTITUT FÜR
BAUSTOFF
FORSCHUNG

FEHS