

# REAKTIVITÄT VON HÜTTENSAND

---

Thermodynamische Grundlagen und Anwendung

Dennys Dressel

**Bauhaus-Universität Weimar 2016**



Bauhaus-Universität Weimar

Fakultät Bauingenieurwesen

F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde

Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor-Ingenieur  
(Dr.-Ing.)

# **Reaktivität von Hüttensand**

**Thermodynamische Grundlagen und Anwendung**

vorgelegt von  
Diplom-Bauingenieur  
Dennys Dressel

2015

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Horst-Michael Ludwig  
F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde  
Bauhaus-Universität Weimar
  
2. Gutachter: Dr. Barbara Lothenbach  
Department for Civil and Mechanical Engineering, Unit Concrete/Construction Chemistry  
EMPA - Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology, Dübendorf, CH
  
3. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Albrecht Wolter  
Institut für Nichtmetallische Werkstoffe  
Technische Universität Clausthal

Tag der Einreichung: 05.10.2015

Tag der mündlichen Prüfung: 02.06.2016

# Inhalt

<b>Danksagung</b>	<b>8</b>
<b>Zusammenfassung</b>	<b>9</b>
<b>Nomenklatur und Abkürzungen</b>	<b>11</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>13</b>
1.1 Motivation und Zielstellung . . . . .	13
1.2 Gliederung und Struktur . . . . .	15
<b>2 Wissensstand</b>	<b>17</b>
2.1 Chemie und Struktur . . . . .	17
2.1.1 Chemische Struktur . . . . .	17
2.1.2 Medium Range Order . . . . .	19
2.1.3 Long Range Order und Makroskopische Heterogenitäten . . . . .	21
2.1.4 Der Begriff Glasgehalt . . . . .	22
2.1.5 Der kristalline Zustand . . . . .	23
2.2 Thermodynamik im Nichtgleichgewichtszustand . . . . .	25
2.2.1 Die Wärmekapazität des Glaszustandes . . . . .	26
2.2.2 Der Wärmeinhalt von Hüttensand . . . . .	28
2.2.3 Herleitung thermodynamischer Daten für den Glaszustand . . . . .	29
2.3 Interaktion mit wässrigen Lösungen . . . . .	31
2.3.1 Korrosion in der Flüssigphase . . . . .	31
2.3.2 Korrosion in der Dampfphase . . . . .	35
2.3.3 Hydratation von Hüttensanden . . . . .	36
2.4 Bruchverhalten und Mahlung . . . . .	39
2.4.1 Grundlagen zum Bruchverhalten glasiger Feststoffe . . . . .	39
2.4.2 Die Bruchfläche . . . . .	40
2.4.3 Mahlung von Hüttensand . . . . .	41
<b>3 Arbeitsmethoden</b>	<b>43</b>
3.1 Kalorimetrie . . . . .	43
3.2 Strukturaufklärung . . . . .	45
3.3 Thermodynamische Berechnungen . . . . .	46
3.4 Auflösungsexperimente . . . . .	47
3.5 Mahlversuche . . . . .	49
3.6 Begleitende Methoden . . . . .	50
<b>4 Arbeitsmaterial</b>	<b>51</b>
4.1 Materialauswahl . . . . .	51
4.2 Materialaufbereitung . . . . .	51
4.3 Materialkenndaten . . . . .	53
<b>5 Thermodynamische Daten und Berechnung</b>	<b>55</b>
5.1 Experimenteller Ansatz . . . . .	55
5.2 Bereitstellung zweier Strukturzustände . . . . .	56

5.3	Quantifizierung des Mineralphasenbestandes . . . . .	58
5.3.1	SEM und EDX an Anschliffen . . . . .	58
5.3.2	QXRD und Rietveld . . . . .	63
5.4	Thermodynamische Daten . . . . .	66
5.4.1	Wärmekapazität und Entropie . . . . .	66
5.4.2	Standardbildungsenthalpie und Gibbs Energie . . . . .	68
5.5	Thermodynamische Berechnungen . . . . .	72
5.5.1	Definition von Modellgleichungen . . . . .	72
5.5.2	Stöchiometrische Massenbilanz . . . . .	74
5.5.3	Berechnung der freien Reaktionsenthalpie . . . . .	75
5.6	Diskussion . . . . .	76
<b>6</b>	<b>Wechselwirkung mit wässrigen Medien</b>	<b>79</b>
6.1	Experimenteller Ansatz . . . . .	79
6.2	Ergebnisse der Auflösungsexperimente . . . . .	80
6.2.1	Auflösung von Hüttensand in Wasser (L1) . . . . .	80
6.2.2	Auflösung in gesättigter Calciumhydroxidlösung (L2) . . . . .	82
6.2.3	Auflösung in 100 mmol Kaliumhydroxidlösung (L3) . . . . .	84
6.2.4	Auflösung in Ca <sup>2+</sup> - und K <sup>+</sup> - haltigen Lösungen (L4) . . . . .	84
6.2.5	Auflösung in 7 mmol HNO <sub>3</sub> -Lösung (L5) . . . . .	85
6.3	Charakterisierung des Lösungsverhaltens . . . . .	86
6.3.1	Lösungsverhalten von Hüttensand in Wasser (L1) . . . . .	87
6.3.2	Lösungsverhalten in gesättigter Calciumhydroxidlösung (L2) . . . . .	87
6.3.3	Lösungsverhalten in 100 mmol Kaliumhydroxidlösung (L3) . . . . .	88
6.3.4	Lösungsverhalten in Ca <sup>2+</sup> - und K <sup>+</sup> - haltigen Lösungen (L4) . . . . .	89
6.3.5	Lösungsverhalten in 7 mmol HNO <sub>3</sub> -Lösung (L5) . . . . .	89
6.3.6	Lösungs- und Fällungsreaktion in Abhängigkeit des pH-Wertes . . . . .	90
6.4	Nachweis erster Fällungsreaktionen . . . . .	92
6.4.1	Übersättigung im Lösungs- und Fällungsexperiment . . . . .	92
6.4.2	Fällung von aluminium- und siliziumhaltigen Phasen im pH-neutralen Bereich während der Auflösung in Wasser . . . . .	94
6.4.3	Fällung von aluminium- und magnesiumhaltigen Phasen im pH-neutralen Bereich während der Auflösung in Wasser . . . . .	95
6.4.4	Fällung von calcium- und siliziumhaltigen Phasen im alkalischen Bereich während der Auflösung in Calcium- und Kaliumhydroxidlösung . . . . .	96
6.5	Berechnung von Auflösungsraten . . . . .	98
6.6	Diskussion . . . . .	100
<b>7</b>	<b>Bedeutung der chemischen Reaktivität bei der Hydratation von Hochofenzementen</b>	<b>105</b>
7.1	Experimenteller Ansatz . . . . .	105
7.2	Umsatzgrad des Hüttensandes in Pasten . . . . .	107
7.2.1	Ergebnisse der Reaktionswärmemessung an Pasten . . . . .	107
7.2.2	Einfluss des Lösungsmediums . . . . .	108
7.2.3	Einfluss der Feststoffoberflächen . . . . .	109
7.2.4	Einfluss der Hüttensandqualität . . . . .	110
7.2.5	Verifizierung durch eine unabhängige Methode . . . . .	111
7.3	Erhärtung von Hochofenzementen . . . . .	114
7.4	Diskussion . . . . .	115
<b>8</b>	<b>Bedeutung der chemischen Reaktivität bei der Herstellung von Hochofenzementen</b>	<b>119</b>
8.1	Experimenteller Ansatz . . . . .	119

8.2	Interaktion zwischen der Hüttensandoberfläche und der Dampfphase . . . . .	120
8.2.1	Hydroxylierung der Bruchfläche . . . . .	120
8.2.2	Bindung von Wasser aus der Dampfphase . . . . .	121
8.3	Mahlversuche zur Beschreibung des Zerkleinerungsfortschrittes . . . . .	123
8.3.1	Refenzkurve . . . . .	123
8.3.2	Einfluss von Wasser auf die Zerkleinerungsrate . . . . .	124
8.3.3	Einfluss konventioneller Mahlhilfsmittel auf die Zerkleinerungsrate . . . . .	125
8.3.4	Einfluss definierter Isomere auf die Zerkleinerungsrate . . . . .	126
8.4	Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen Mahladditiven und Hüttensand . . .	128
8.4.1	Reaktionswärmemessung . . . . .	128
8.4.2	Auflösungsexperimente . . . . .	131
8.4.3	Leitfähigkeitsmessungen . . . . .	134
8.5	Diskussion . . . . .	135
	<b>Literaturquellen</b>	<b>150</b>
	<b>Anhang</b>	<b>151</b>
	<b>Ehrenwörtliche Erklärung</b>	<b>175</b>

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Bauhaus-Universität Weimar. In dieser Zeit habe ich vielseitige Unterstützung aus meiner Familie, dem F. A. Finger-Institut, weiteren Forschungseinrichtungen und der Industrie erfahren.

An erster Stelle gilt mein Dank meiner Frau Kathrin und meiner Tochter Elisabeth für ihre Geduld, den steten Zuspruch und den Freiraum zur Bearbeitung.

Prof. Jochen Stark danke ich für die Möglichkeit zur Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am F. A. Finger-Institut. Ebenso Prof. Horst-Michael Ludwig für die Übernahme der Betreuung und die Begutachtung der Arbeit. Dr. Barbara Lothenbach sowie Prof. Albrecht Wolter danke ich für das Koreferat.

Den Mitarbeitern des F. A. Finger-Instituts und der angegliederten Bereiche danke ich für die vielseitige Unterstützung bei der Bearbeitung der Teilgebiete. Dr. Frank Bellmann im Besonderen für die Orientierung in der Thematik, der Unterstützung bei den NMR- und ICP-OES-Experimenten und die stete Bereitschaft zur Diskussion. Dr. Holger Kletti danke ich für die Einführung in die Rietveld-Auswertung und die Diskussionen zum Thema Glasstruktur. Christian Mattes und Dr. Bernd Möser danke ich für die Anfertigung der hier gezeigten Bildaufnahmen mittels Elektronenmikroskopie und die zugehörigen EDX-Analysen. Svetlana Lehmann danke ich für die Unterstützung bei der Herstellung der Säuremischungen und dem Umgang mit diesen. Für die Unterstützung bei den hier gezeigten Mahlversuchen bedanke ich mich herzlich bei Dr. Elske Linß und Steffen Hildemann für die Messung und Auswertung mittels Lasergranulometrie sowie bei Markus Metze für die zeitliche Betreuung der Labormühle.

Gabriele Bohne, Professur für Bauchemie, danke ich für die freundliche Unterstützung während der Arbeit mit der ICP-OES und der sehr wertvollen Möglichkeit der selbständigen Gerätenutzung. Ebenso Dr. Conrad Posern für die präzisen Messungen mittels DSC und Reaktionskalorimetrie.

Die deutschen Forschungsgesellschaft, DFG, ermöglichte diese Grundlagenuntersuchungen durch die finanzielle Unterstützung im Rahmen der Sachbeihilfe BE 3956/3-1.

Die BASF Construction Chemicals GmbH unterstützte die anwendungsorientierten Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Mahlhilfsstoffe finanziell im Rahmen einer gemeinsamen Kooperation. Dr. Peter Schwesig, Dr. Madalina Stefan und Dr. Tatiana Mitkina danke ich dabei für die stets angenehme und offene Zusammenarbeit sowie die konstruktiven Diskussionen.

Dr. Jürgen Adolphs und Dr. Andreas Schreiber, Porotec GmbH, unterstützten diese Arbeit durch die uneigennütigen Messung von Wasserdampfisothermen. Michael Rückriem ergänzte die Versuche durch die Messung der dispersiven Oberflächenenergie unter Verwendung der IGC der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Prof. Dr. Christian Jäger, Bundesanstalt für Materialprüfung, danke ich für die Messungen mittels NMR-Spektroskopie, der Auswertung der Messdaten und der Einführung in diese Methoden.

Prof. Dr. Edgar Dachs, Universität Salzburg, danke ich für die präzisen Messungen der spezifischen Wärmekapazität mittels Tieftemperaturkalorimetrie und der Diskussion der Ergebnisse.

Den ehemaligen Studenten Veronika Babski und Martin Reformat danke ich für die sehr gute Bearbeitung ihrer Masterarbeiten und den Beitrag, den sie damit direkt oder indirekt zu dieser Arbeit geleistet haben. Martin Reformat danke ich besonders für die Einführung in  $\text{\LaTeX}$ .

## Zusammenfassung

Zemententäre Bindemittel besitzen international eine hohe volkswirtschaftliche Bedeutung. Für ihre Herstellung stellen granuliert Hochofenschlacken (Hüttensande) gegenwärtig neben den Kalksteinmehlen den wichtigsten sekundären Zementhauptbestandteil dar. Aus dieser Bedeutung heraus liegen zahlreiche Untersuchungen zur Anwendung, Optimierung und Herstellung von hüttensandhaltigen Zementen vor. Hierauf aufbauend orientiert sich die vorliegende Arbeit an grundlegenden Fragen zur Hydratation von Hüttensanden. Schwerpunkte der Bearbeitung sind die thermodynamische Beschreibung der Hydratation, die experimentelle Bestimmung von Auflösungs- und Reaktionsgeschwindigkeiten und deren Vergleich mit Reaktionsgeschwindigkeiten in Zementleimen. Die Ergebnisse zur Wechselwirkung eines Hüttensandes mit wässrigen Medien erlauben über den Betrachtungsrahmen der Hydratation hinaus auch eine neue Perspektive auf die Wirkweise von Mahlhilfsmitteln bei der Herstellung von hüttensandhaltigen Zementen.

In der Arbeit werden vier industrielle Hüttensande sowie ein synthetisches Glas untersucht. Die Einbindung dieses Glases leitet sich aus der Notwendigkeit ab, Reaktionen stöchiometrisch konsistent zu beschreiben. Diese Beschreibung wird im Stoffsystem  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--MgO--SiO}_2\text{(--SO}_3\text{)}$  geführt. Nebenbestandteile industrieller Hüttensande entziehen sich der Betrachtung. Grundlegende Fragen werden daher am synthetischen Glas behandelt. Deren Verifizierung sowie anwendungsorientierte Aspekte werden durch die industriellen Hüttensande abgedeckt.

Die Arbeit demonstriert, dass die experimentelle Bestimmung von thermodynamischen Bildungsdaten auch für den Glaszustand eines Hüttensandes möglich ist. Die Bildungsdaten des Glaszustandes werden dabei aus dem kristallinen Zustand der Hochofenschlacke abgeleitet, indem die Enthalpiedifferenz  $\Delta H_g$  beider Zustände berücksichtigt wird. Eine detaillierte Quantifizierung des kristallinen Zustandes zeigt dabei, dass Hüttensande stets in der Melilith-Mischreihe kristallisieren. Stöchiometrisch ergeben sich weitere Minerale neben Melilith. Für den kristallinen Gleichgewichtszustand ist es unerheblich, ob dieser durch eine langsame Kristallisation der Schmelze oder durch Entglasen des Hüttensandes erreicht wird. Der bei der Granulation in der Glasstruktur dauerhaft gespeicherte Wärmehalt  $\Delta H_g$  wurde für das synthetische Glas zu 12,4 bis 15,9 kJ mol<sup>-1</sup>, sowie für die industriellen Hüttensande zu 17,2 bis 21,5 kJ mol<sup>-1</sup> bestimmt. Im Wesentlichen aus dieser gespeicherten Wärmemenge resultiert an allen untersuchten Hüttensandproben eine hinreichend negative, freie Reaktionsenthalpie für die Hydratation eines Hüttensandes. Der Wert  $\Delta_r G^\circ$  wurde für verschiedene Modellreaktionen berechnet, welche eine alkalische, eine sulfatische sowie eine Hydratation ohne zusätzliche Anregung abbilden. Diese Berechnungen zeigen, dass es aus thermodynamischer Sicht unerheblich ist, ob ein Hüttensand lediglich mit Wasser reagiert, oder durch einen weiteren Reaktionspartner angeregt wird. Dieses Ergebnis steht im Kontrast zur technischen Kenngröße der Festigkeitsentwicklung, es schließt jedoch den Energiegehalt der Glasstruktur als Ursache der latent hydraulischen Eigenschaften sicher aus.

Die Auflösung des Feststoffes Hüttensand als initialer Schritt der Hydratation wurden in wässrigen Medien über den gesamten pH-Bereich untersucht. Dieser Prozess kann als Lösungs- und Fällungsreaktion beschrieben werden. Die Feststoffauflösung verläuft dabei kongruent. Die Auflösung wird im pH-neutralen und im alkalischen Bereich von sofortigen Fällungsreaktionen begleitet, welche dem Beobachter einen inkongruenten Charakter der Hüttensandauflösung suggerieren. Die Fällungsreaktionen betreffen im pH-neutralen Bereich vorrangig aluminium- und siliziumhaltige Hydratphasen. Im alkalischen Bereich ist die Fällung von magnesiumhaltigen Produkten primär.

Die Geschwindigkeit, mit der Hüttensande in Lösung gehen (*Lösungsrate*) kann unabhängig vom Lösungsmedium als Funktion der Feststoffoberfläche, des Ionenaktivitätsproduktes der Lösung und des Sättigungsindex in Bezug auf Reaktionsprodukte beschrieben werden. Der pH-Wert der Lösung stellt hierbei nicht das maßgebliche Kriterium der Lösungsrate dar. Pessimale Raten von  $0,05 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  wurden in gesättigten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen gemessen. Unter vergleichbaren Konditionen lösen Hüttensande ( $0,05$  bis  $0,27 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  bzw.  $3$  bis  $16 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) demnach signifikant langsamer als das Hauptklinkermineral  $\text{C}_3\text{S}$  ( $0,68 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  bzw.  $23,3 \text{ mg m}^{-2} \text{s}^{-1}$  [Nicoleau u. a., 2013]). Die gemessenen Lösungsraten in wässrigen Calciumhydroxid-Lösungen sind jedoch deutlich schneller, als der gemessene Reaktionsfortschritt bei der Hydratation der Hüttensande in Pasten. Trotz gleicher stöchiometrischer Randbedingungen werden die Lösungsraten in wässrigen Lösungen zu keinem Zeitpunkt in Pasten erreicht. Obwohl Hüttensande somit langsamer in Lösung gehen, als das Klinkermineral Alit, schließt diese Beobachtung den Prozess der Feststoffauflösung als reaktionsbestimmenden Schritt der Hüttensandhydratation aus.

Bei Anregung durch Calciumhydroxid und Wasser erreichen Hüttensande bei einer Mahlfeinheit von  $4100 \text{ cm}^2 \text{g}^{-1}$  in den ersten 48 h der Hydratation einen Reaktionsgrad von 11 % bis 15 %. Dies gilt nur dann, wenn Calciumhydroxid als fester Reaktant zur Verfügung steht. Ist dies nicht gegeben, beträgt der Stoffumsatz im selben Zeitraum lediglich 1 % bis 4 %. Eine Steigerung des pH-Wertes durch die Zugabe von Alkalien erhöht den Stoffumsatz der Hüttensande geringfügig. Kinetische Effekte, welche aus der Proportion der Feststoffoberflächen resultieren, beeinflussen den Reaktionsfortschritt über den untersuchten Einfluss des Lösungsmediums hinaus. Unterschiede im Stoffumsatz aus verschiedenen Hüttensandqualitäten sind im frühen Stadium der Hydratation messbar, aber nicht signifikant. Der geringer Stoffumsatz bewirkt innerhalb der ersten 48 h keinen relevanten Beitrag des Hüttensandes zur Festigkeitsentwicklung hüttensandhaltiger Zemente. Er ist vielmehr Ursache für die charakteristische und im Vergleich zum Portlandzement geringere Hydratationswärmeentwicklung dieser Bindemittel. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass die Eigenschaft latent hydraulisch nicht stofflich bedingt ist, sondern eine Folge der Reaktionskinetik ist.

Ein konventioneller, aber effektiver Weg, den Reaktionsgrad des Hüttensandes während der Zementhydratation zu erhöhen ist die Steigerung der Oberfläche durch den Prozess der Hüttensandmahlung. Eine Betrachtung des charakteristischen Bruchverhaltens glasiger Feststoffe und die Wechselwirkung von Hüttensanden mit wässrigen Medien im Kontext hebt die Bedeutung initialer Lösungsprozesse auf die Effizienz des Mahlvorgangs hervor. Die Präsenz der notwendigen Reaktanden ist dabei aus der Eigenfeuchte des Hüttensandes gegeben. Über diese Stoffquelle hinaus, kann Wasser ebenso aus der Dampfphase heraus gebunden werden. Der negative Einfluss von Wasser während der Hüttensandmahlung ist hinreichend bekannt. In der Arbeit wird gezeigt, dass die Modifikation der Hüttensandoberfläche durch Auflösungsprozesse hierfür ursächlich ist. Über dies hinaus wurde herausgefunden, dass Reaktionspartner (*Mahlhilfsstoffe*) welche den Lösungsprozess beschleunigen die negative Wirkung auf den Zerkleinerungsfortschritt des Hüttensandes verstärken. Im Gegenzug bewirkt die Unterdrückung von Lösungsprozessen eine Effizienzsteigerung der Mahlung.

Berücksichtigt man diese Eigenschaft in der Wechselwirkung verschiedener Mahlhilfsmittel mit der Hüttensandoberfläche, kann eine Differenzierung in effiziente und ineffiziente Wirkstoffe erfolgen. Diese Differenzierung wird trennschärfer, wenn die Konformation der Wirkstoffmoleküle in die Betrachtung eingebunden wird. Es wurde gefunden, dass Wirkstoffmoleküle den Mahlprozess eines Hüttensandes dann positiv beeinflussen, wenn sie wasserfrei appliziert werden und der Abstand ihrer funktionalen Gruppen möglichst kurz ist.

## Nomenklatur und Abkürzungen

### Oxidschreibweise der Zementchemie

A	.....	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C	.....	CaO
$\bar{C}$	.....	CO <sub>2</sub>
H	.....	H <sub>2</sub> O
M	.....	MgO
$\bar{N}$	.....	Natriumäquivalent
S	.....	SiO <sub>2</sub>
$\bar{S}$	.....	SO <sub>3</sub>

### Bezeichnungen von Mineralphasen, Gläsern und Substanzen

AFm	.....	Aluminat-Ferrit-Monosulfat
A-S-H	.....	Alumo-Silikat-Hydrat
C-A-S-H	.....	Calcium-Aluminat-Silikat-Hydrat
CAS	.....	Calcium-Alumosilikatglas
CMAS	.....	Calcium-Magnesium-Alumosilikatglas
C-S-H	.....	Calcium-Silikat-Hydrat
DEG	.....	Diethylenglycol
HOS	.....	Hochofenschlacke
HT	.....	Hydrotalcit
HÜS	.....	Hüttensand
PCE	.....	Polycarboxylatether
TEA	.....	Triethanolamin
TIPA	.....	Triisopropanolamine

### Allgemeine Abkürzungen und Anglizismen

AFM	.....	atomic force microscopy
c.r.s.	.....	crystalline reference state
EDX	.....	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ICP-OES	.....	inductively coupled plasma optical emission spectrometry
IGC	.....	Inverse Gaschromatographie
KSt	.....	Kalkstandard
LRO	.....	long range order
MRO	.....	medium range order
NBO	.....	non bridging oxygen
NMR	.....	Nuclear Magnetic Resonance
PPMS	.....	physical properties measurement system
SEM	.....	scanning electron microscope
SM	.....	Silikatmodul
SRO	.....	short range order
T	.....	Tetraeder
TM	.....	Tonerdemodul

### Thermodynamische Symbole

$c_p(T)$	.....	spezifische Wärmekapazität, J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$C_p(T)$	.....	molare Wärmekapazität, J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$\bar{C}_{p,i}(T)$	.....	partiale, molare Wärmekapazität, J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$\Delta H_c$	.....	Kristallisationsenthalpie, kJ mol <sup>-1</sup>
$\Delta H_d$	.....	Entglasungsenthalpie, kJ mol <sup>-1</sup>

## Nomenklatur und Abkürzungen

$\Delta H_l$	.....	Enthalpieverlust bei der Granulation, $\text{kJ mol}^{-1}$
$\Delta H_m$	.....	Schmelzenthalpie, $\text{kJ mol}^{-1}$
$\Delta H_g$	.....	eingefrorene Enthalpie, $\text{kJ mol}^{-1}$
$\Delta H^{mix}$	.....	Mischungsenthalpie, $\text{kJ mol}^{-1}$
$\Delta_f H^\circ$	.....	Standardbildungsenthalpie, $\text{kJ mol}^{-1}$
$\Delta_r H^\circ$	.....	Standardreaktionsenthalpie, $\text{kJ mol}^{-1}$
$\Delta_f G^\circ$	.....	fr. Standardbildungsenthalpie, $\text{kJ mol}^{-1}$
$\Delta_r G^\circ$	.....	fr. Standardreaktionsenthalpie, $\text{kJ mol}^{-1}$
$Q_{L,i}$	.....	Lösungswärme des Stoffes i, $\text{J g}^{-1}$
$Q_r$	.....	Reaktionswärme, $\text{J g}^{-1}$
$dQ/dt$	.....	Wärmeentwicklungsrate, $\text{J g}^{-1} \text{ h}^{-1}$
$S^\circ$	.....	Standardentropie, $\text{J mol}^{-1}$
$S^0$	.....	Nullpunktentropie, $\text{J mol}^{-1}$
$\Delta_f S^\circ$	.....	Standardbildungsentropie, $\text{J mol}^{-1}$
$T_g$	.....	Glasübergangstemperatur, K
$T_m$	.....	Schmelztemperatur, K

## Chemische Symbole

$c_x$	.....	Konzentration eines Elementes x in Lösung, $\text{mg L}^{-1}$
SI	.....	Sättigungsindizes,-
$a_i$	.....	Aktivität der Spezies i, $\text{mol L}^{-1}$
IAP	.....	Ionenaktivitätsprodukt, -
$K_{SP}$	.....	Löslichkeitsprodukt, -
M	.....	molare Masse, $\text{g Mol}^{-1}$
n	.....	Stoffmenge, mol
$R_x$	.....	gewichtete Lösungsrate, $\mu\text{mol sec}^{-1} \text{ m}^{-2}$
$r_x$	.....	spezifische Lösungsrate, $\mu\text{mol sec}^{-1} \text{ m}^{-2}$
$\nu$	.....	stöchiometrischer Koeffizient, -
$\alpha(t)$	.....	Stoffumsatz einer Reaktion ( <i>Hydratationsgrad im Zement</i> ), M.%
$\chi$	.....	Stoffmengenanteil ( <i>Molfraktion</i> ), Mol %

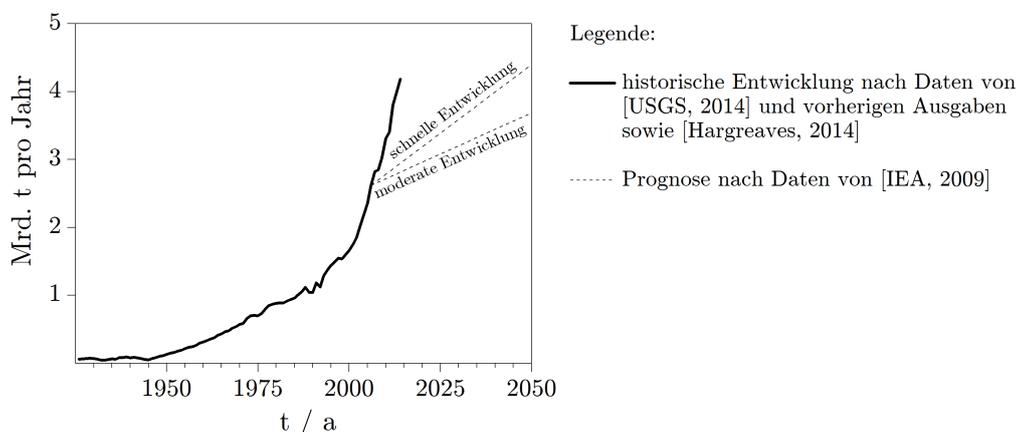
## Physikalische Größen

$A_s / a_s$	.....	Oberfläche (BET), $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$
S	.....	spezifische Oberfläche (Blaine), $\text{cm}^2 \text{ g}^{-1}$
t	.....	Zeit, s / min / h
p	.....	Partialdruck, bar
$p_0$	.....	Sättigungsdampfdruck, bar
$\phi$	.....	Wärmestrom, mW
$\eta$	.....	Viskosität, Pa s
$\rho_{rein}$	.....	Reindichte, $\text{g cm}^{-3}$
$\kappa$	.....	elektrische Leitfähigkeit, $\mu\text{s cm}^{-1}$
$\sigma$	.....	Oberflächenenergie, $\text{mJ m}^{-2}$
T	.....	Temperatur, K
R	.....	allgemeine Gaskonstante, $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$\vartheta$	.....	Temperatur, $^\circ\text{C}$
$\delta_{iso}$	.....	chemische Verschiebung, ppm
$\varphi$	.....	relative Luftfeuchtigkeit, %

# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation und Zielstellung

Zement als Bindemittel in Betonen besitzt volkswirtschaftlich eine hohe Bedeutung. Gegenwärtig werden in der Bundesrepublik Deutschland jährlich 27,1 Mio. t Zement verbraucht [VDZ, 2014]. Der inländische Pro-Kopf-Verbrauch beträgt derzeit etwa  $330 \text{ kg a}^{-1}$ . Speziell in Entwicklungs- und Schwellenländern liegt dieser Wert deutlich höher. Global betrachtet ist der Bedarf und die Produktion an Zementen in den letzten Jahrzehnten kontinuierlich gestiegen. Prognostizierte Szenarien zur Mengenentwicklung bis zum Jahr 2050 unterscheiden sich lediglich in der Wachstumsrate und werden bereits von aktuellen Daten übertroffen (Abbildung 1.1).



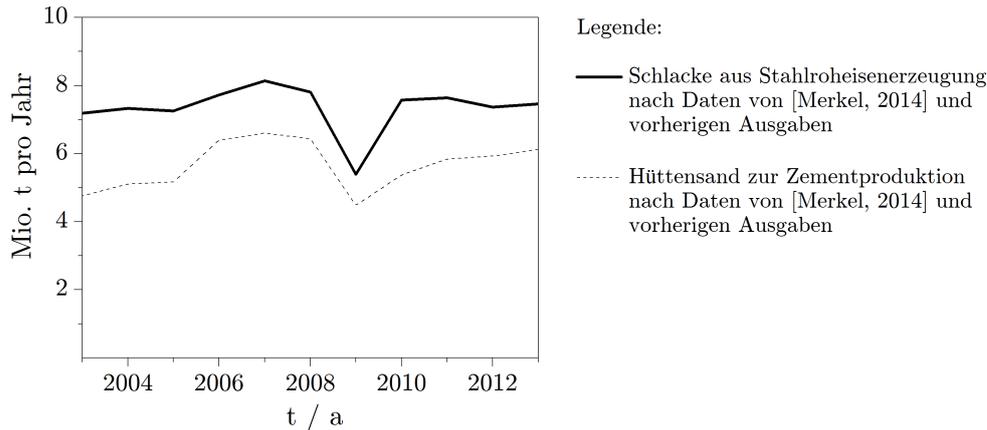
**Abbildung 1.1:** historische Entwicklung der globalen Zementproduktion und Prognosen bis zum Jahr 2050

Der steigende Bedarf an Zement und Beton ist zunehmend mit ökologischen Anforderungen an die Produktion in Einklang zu bringen. Die Schonung von Rohstoff- und Energieressourcen sowie die Begrenzung von Emissionen sind die wesentlichen Ziele. Zur Vereinbarkeit dieser Ziele mit dem steigenden globalen Zementbedarf werden vielfältige Ansätze verfolgt. Unabhängig davon, ob grundsätzlich neue Bindemittelkonzepte erarbeitet werden [Link u. a., 2015], oder der Klinkerfaktor in genormten Zementen weiter reduziert werden soll, ist die Verfügbarkeit der Rohstoffe eine elementare Voraussetzung für eine technische Anwendung der Bindemittel. Mit einem jährlichen Inlandsaufkommen von aktuell 7,4 Mio. t Hochofenschlacke (HOS, Abbildung 1.2), von dem mehr als 80 % als Hüttensand (HÜS) direkt zur Produktion von Zementen eingesetzt werden, ist HÜS neben dem Kalksteinmehl ein kontinuierlich begrenzt verfügbarer Zementhauptbestandteil. Hüttensande tragen somit einen nennenswerten Beitrag zum Rohstoffkreislauf der Zementproduktion bei. Die konsequente Nutzung von HÜS ist dabei seit mehr als 100 Jahren ein konservativer, aber kontinuierlicher Beitrag zur Produktion von Zementen mit reduziertem Klinkerfaktor. Aus diesem langen Zeitraum der Nutzung von HÜS sind breite Erfahrungen in der Herstellung und Anwendung hüttensandhaltiger Zemente gewachsen.

Hüttensande werden den latent hydraulischen Bindemitteln zugeordnet. Diese Zuordnung folgt im Wesentlichen aus der Beobachtung, dass die Reaktionspartner Hüttensand und Wasser alleine keinen technisch nutzbaren Erhärtungsverlauf zeigen. In Gegenwart von Anregern (Alkalien,

## 1 Einleitung

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ , Sulfat) und Wasser bilden Hüttensande ähnliche Reaktionsprodukte wie Portlandzemente. Es ist dabei allgemein bekannt, dass die latent hydraulische Reaktion des Hüttensandes langsamer verläuft als die des Hauptklinkerminerals Alit [Taylor, 1997, Stark und Wicht, 2000]. Während der Erhärtungsphase von Betonen wird Hüttensand als Zementbestandteil dabei zu deutlich geringeren Stoffmengen umgesetzt als die Mineralphasen des Portlandzementklinkers. Aus der tendenziellen Korrelation zwischen dem Hydratationsgrad ( $\alpha$ ) des Zementes und der Festigkeitsentwicklung eines Betons folgt, dass steigende Hüttensandgehalte in Zementen und Betonen zu einer langsameren Festigkeitsentwicklung in diesen führen.



**Abbildung 1.2:** Anfallmengen von HOS in der BRD und anteilige Nutzung als HÜS in der Zementproduktion

In Folge der begrenzten Verfügbarkeit verbleibt die Steigerung des Reaktionsgrades als alleinige Möglichkeit, die Effizienz der verfügbaren HÜS-Ressourcen zu steigern. Gegenwärtig wird der Reaktionsgrad von Hüttensanden während der Zementhydratation maßgeblich durch die Mahlfeinheit des Hüttensandes gesteuert. Die einfache Schlussfolgerung, Hüttensande generell feiner zu mahlen, stößt dabei durch den erhöhten Bedarf an Mahlenergie an Grenzen der Wirtschaftlichkeit und bietet zudem Nachteile bei der Verarbeitbarkeit von Betonen. Neben der Kontrolle der Mahlfeinheit ordnen sich weitere Einflussgrößen auf den Reaktionsgrad dieser Steuergröße klar unter. Beschleunigungstechnologien, wie sie für Portlandzemente verfügbar sind, wirken bei Hüttensanden nur in geringem Umfang. Individuelle Beschleunigungstechnologien sind trotz umfangreicher Forschung nicht bekannt.

Der Kenntnisstand zur Hydratation von Hüttensanden konzentriert sich auf deren Beitrag zum Erhärtungsverlauf und zur Dauerhaftigkeit von Betonen. Grundlegende Kenntnisse zur Struktur der Hüttensande, zu deren Thermodynamik und zu den initialen Prozessen ihrer Hydratation liegen nicht in gleichem Umfang vor, wie dies für die Hauptklinkerminerale der Fall ist. Der Mangel an diesen Informationen führt zu einer unvollständigen Beschreibung der Hüttensandhydratation. Mit der vorliegenden Arbeit soll der Kenntnisstand um eine thermodynamische Beschreibung der Reaktion erweitert werden. Die Thermodynamik von Hüttensanden kann bisher lediglich durch die Formulierung *energiereich* umschrieben werden. Die vorliegende Arbeit quantifiziert diese Formulierung durch die experimentelle Bestimmung des Wärmeinhaltes, welcher bei der Granulation der Schmelze dauerhaft in der Glasstruktur gespeichert wird. Für stöchiometrisch beschreibbare Reaktionen hat die thermodynamische Beschreibung über den Grundlagencharakter hinaus auch praktische Anwendungen. Die Kenntnis der Reaktionsenthalpie erlaubt den einfachen Zugang zum Reaktionsfortschritt, dem Reaktions- bzw. Hydratationsgrad des Hüttensandes. Die Messung dieses Kennwertes, der bisher methodisch bedingt bisher nur indirekt zugänglich ist, erlaubt die Beobachtung des Reaktionsfortschrittes speziell während der ersten Stunden der Hydratation.

Neben der Thermodynamik sind die Prozesse der Feststoffauflösung für Hüttensande quasi nicht bekannt. Aus Beobachtungen in Experimenten wurde den Hüttensanden die Eigenschaft der *inkongruenten* Auflösung zugeschrieben [Keil, 1963]. Im Wesentlichen durch Ermangelung geeigneter Nachweismethoden wurde diese Eigenschaft in darauffolgenden Untersuchungen zum Material wenig untersucht und bis in die Gegenwart übernommen [Wassing, 2003]. Ein wesentlicher Schwerpunkt der Bearbeitung ist daher die Beobachtung initialer Auflösungsprozesse und die Messung von Auflösungsdaten in wässrigen Lösungen. Erst die Kenntnis der Lösungsgeschwindigkeit erlaubt eine Einschätzung zum hydraulischen Potential von Hüttensanden. Mit Hilfe der Lösungsrate kann eine Differenzierung reaktionshemmender Prozesse in die Auslösung der Glasstruktur (*Limitierung der Kinetik durch die Rate*) und sich zeitlich anschließende Prozesse (*Bildung von Reaktionsprodukten, Belegung der Oberfläche*) getroffen werden.

Ein weiterer Teilbereich der Hüttensandforschung ist die Steigerung der Effizienz seiner energieintensiven Mahlung. Im Vergleich zu anderen Zementhauptbestandteilen wie Klinker oder Kalksteinmehlen liegt der spezifische Energiebedarf für Hüttensand deutlich höher [Wienke u. a., 2002]. Im Fokus von Untersuchungen zur Mahlbarkeit von Hüttensanden zu Hüttensandmehl oder hüttensandhaltigen Zementen ordnet sich dessen chemische Reaktivität anderen prozesstechnischen Einflussgrößen klar unter. Der Bezug zwischen der Reaktivität des latenthydraulischen Hüttensandes und dessen Mahlbarkeit lässt sich aus praktischen Beobachtungen nicht direkt ableiten und ist daher wenig untersucht. Im Zuge der Bearbeitung des Themas zeigt sich ein relevanter Zusammenhang zwischen der Lösungsrate eines Hüttensandes und der Effizienz des Mahlprozesses. Die Arbeit demonstriert dies nicht nur für den bereits bekannten negativen Einfluss der Eigenfeuchte eines Hüttensandes auf den Mahlfortschritt, sondern zeigt darüber hinaus auch die Bedeutung dieser Eigenschaft auf die Wirksamkeit eines Mahlhilfsmittels. Die Wirkung von Mahlhilfsmitteln im Allgemeinen wird bisher nahezu ausschließlich durch die Reduzierung von Oberflächenenergien und der sich daraus einstellenden Deagglomeration umschrieben. Dass bei Anwendung von Mahlhilfsmitteln für eine Hüttensandmahlung neben diesem physikalischen Wirkprinzip parallel auch ein chemischer Effekt gegeben ist, stellt eine neue Betrachtungsweise des Themas dar.

## 1.2 Gliederung und Struktur

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in vier Themenschwerpunkte (Abbildung 1.2). Schwerpunkt 1 umfasst die thermodynamische Beschreibung der Hydratation. Die experimentelle Bestimmung von Bildungsdaten und die Berechnung der freien Reaktionsenthalpie und der Reaktionswärme sind die wesentlichen Inhalte. Eine genaue Charakterisierung des kristallinen Bezugszustandes und eine konsistente stöchiometrische Beschreibung bilden den Rahmen hierzu. Ziel der Bearbeitung ist der quantitative Nachweis des freiwilligen und spontanen Ablaufes der Hydratation des Hüttensandes. Die Kinetik der Hüttensandauflösung wird in einem zweiten Schwerpunkt betrachtet. In dem Kapitel werden Auflösungsdaten (*Raten*) an Hüttensanden gemessen. Die Möglichkeit dieser Messungen erlaubt es, den Prozess der Auflösung als reaktionsbestimmend einzugrenzen oder auszuschließen. Es soll geklärt werden, ob der Reaktionsfortschritt von Hüttensanden strukturbedingt langsamer verläuft als an Hauptklinkerphasen, oder ob Teilprozesse seiner Reaktionskinetik hierfür verantwortlich sind. Mit den Daten werden Übersättigungen berechnet und frühe Hydratationsprodukte postuliert oder ausgeschlossen.

Die grundlegenden Betrachtungen der Schwerpunkte 1 und 2 finden im Fortgang der Arbeit konkrete praktische Anwendung. Schwerpunkt 3 widmet sich der Bestimmung des Reaktionsgrades und der Reaktionsgeschwindigkeit in Pasten. Hierzu wird die berechnete Reaktionsenthalpie der vollständigen Hydratation als Bezugsgröße für eine gemessene Reaktionswärme genutzt. Dies erlaubt einerseits einen einfachen Zugang zum Hydratationsgrad und darüber hinaus eine indirekte

## 1 Einleitung

Verifizierung der hier bestimmten thermodynamischen Daten, sofern sich die Ergebnisse durch eine zweite Methode bestätigen lassen.

Die Ergebnisse zur Feststoffauflösung der Hüttensande finden in einem 4. Schwerpunkt Anwendung bei der Untersuchung zur Wirkweise verschiedener Mahlhilfsstoffe. Diese Betrachtungsweise erlaubt die Differenzierung zwischen effizienten und wirkungslosen, zum Teil kontraproduktiven Substanzen. Aus den Untersuchungen werden Vorschläge für eine Effizienzsteigerung während der energieintensiven Mahlung von Hüttensanden abgeleitet.

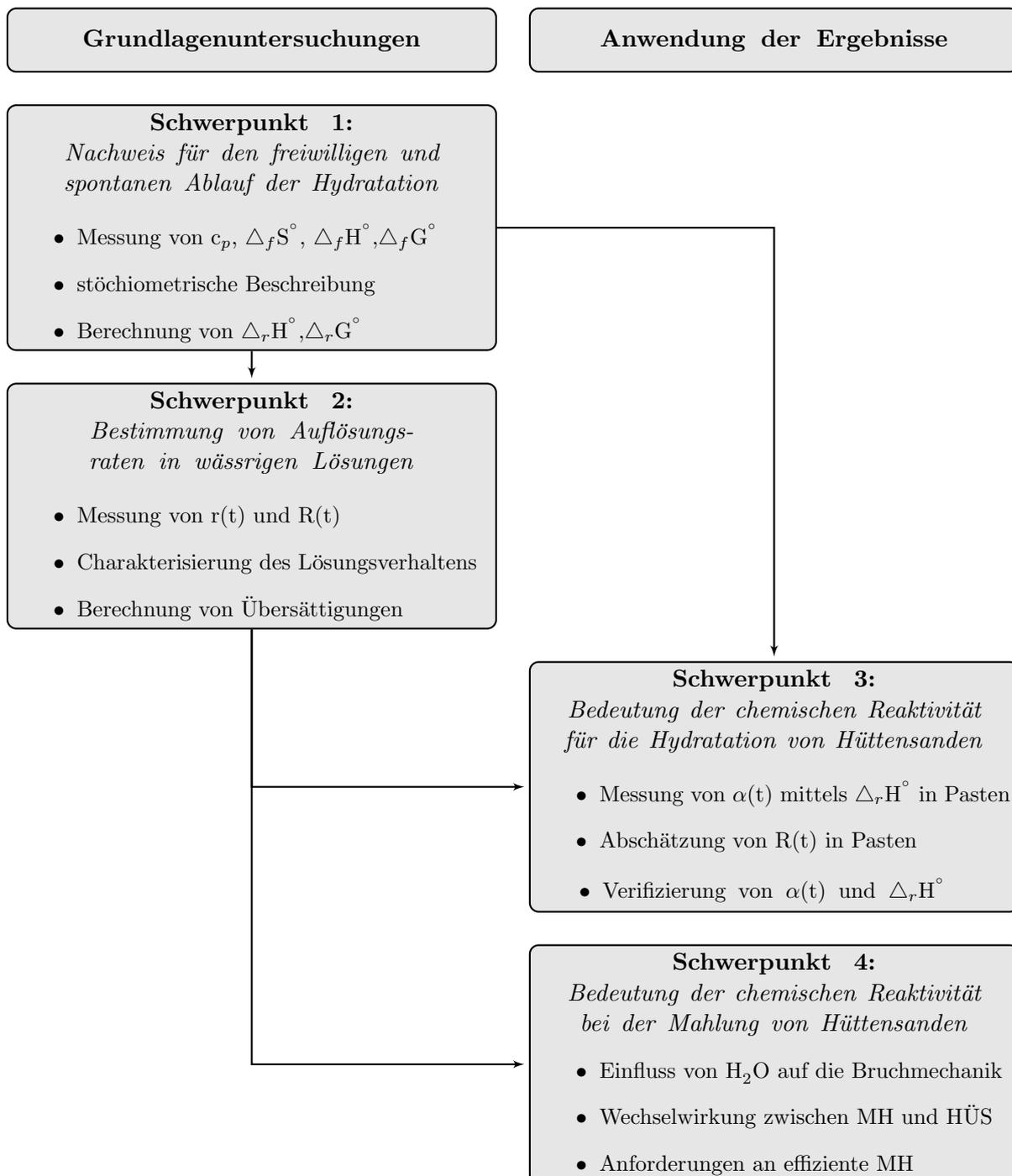


Abbildung 1.3: Aufbau und Struktur der Arbeit

## 2 Wissensstand

### 2.1 Chemie und Struktur

Hochofenschlacken gehören zu den Silikatschmelzen. Sie sind ein Nebenprodukt der Roheisenerzeugung [Keil, 1963]. Die chemische Zusammensetzung der Hochofenschlacke kann nicht beliebig verändert werden, sondern resultiert aus den Prozessen des Hochofens und dessen Roheisenproduktion. Die Spannweite der chemischen Zusammensetzung für nationale und europäische Hüttensande ist aus Statistiken [Ehrenberg, 2006a, Ehrenberg, 2006b, Ehrenberg u. a., 2008b] bekannt. Aus der Chemie der Hochofenschlacke und der Unterkühlung der Schmelze während des Granulationsprozesses ergibt sich die als *glasig* bezeichnete Struktur der Hüttensande. Der Begriff *Glas* oder *glasig* leitet sich vom lateinischen *vitrum* (*Glas*) ab und beschreibt anders als das griechische *amorphos* vorwiegend eine Eigenschaft oder einen Zustand eines Festkörpers. *Amorphos* oder *amorph* bedeutet dagegen das Fehlen einer geordneten Atomstruktur [Carter und Norton, 2007].

Zum Verständnis der Hüttensandstruktur ist die Betrachtung verschiedener struktureller Dimensionen hilfreich und erforderlich. Eine in der Glaschemie geläufige Differenzierung ist die Unterscheidung in die atomare Skala, die Ebene der nächsten Nachbarn, sowie eine makroskopische Beschreibung der Struktur. Abbildung 2.1 gibt die gebräuchlichste Einteilung wieder.

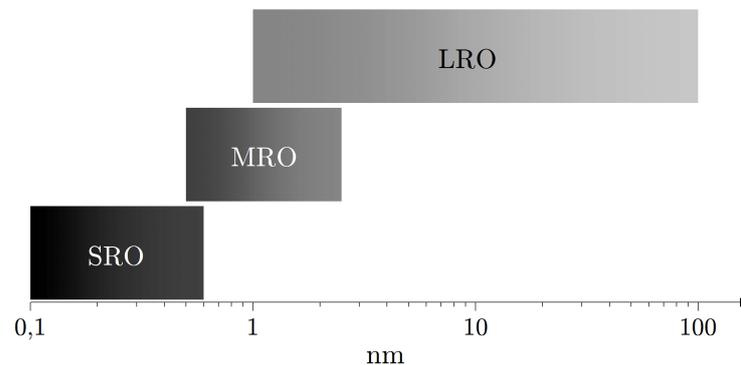


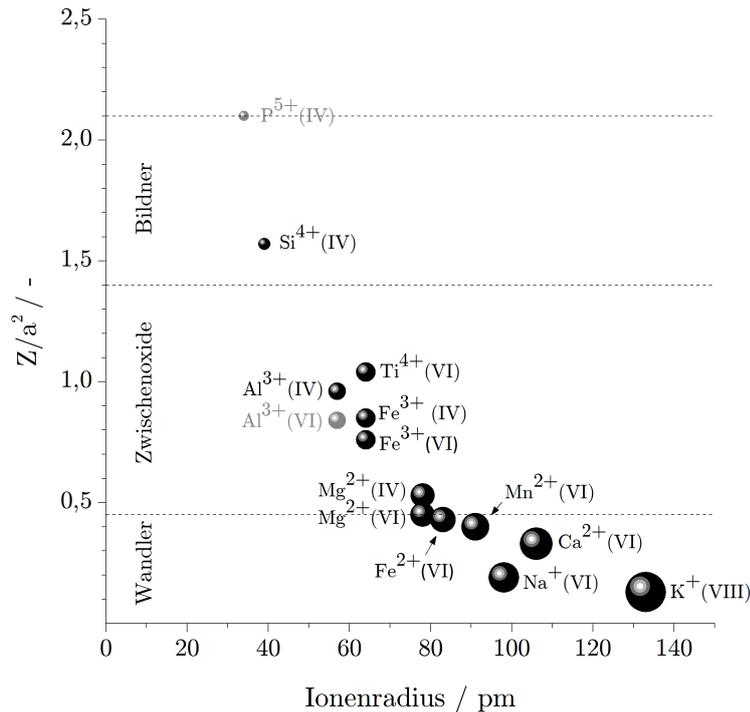
Abbildung 2.1: Strukturdistancen in glasigen Festkörpern

Die hierin verwendeten Kürzel werden aus dem englischsprachigen übernommen und beziehen sich auf Short Range Order (SRO), Medium Range Order (MRO) und Long Range Order (LRO). Im weitesten Sinne entspricht dies auch der Bezeichnung einer Nahordnung (= SRO) und Fernordnung (= LRO) bei kristallinen Festkörpern. Anders als bei den Kristallen entspricht bei Gläsern (und bei Hüttensanden) die Fernordnung nicht der Nahordnung. Es liegt keine räumliche Periodizität vor. Lediglich auf der Skala der SRO reflektieren Gläser die heterogene Natur ihrer kristallinen Referenzstruktur [Schilling u. a., 1994, Conradt, 2004, Florian u. a., 2012].

#### 2.1.1 Chemische Struktur

Auf molekularer Ebene der chemischen Nahordnung (SRO) lassen sich Hüttensande und Gläser im Allgemeinen sehr präzise beschreiben. Hochofenschlacken sind dabei in das quarternäre Stoffsystem  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  eingruppiert. Neben den Hauptoxiden finden sich geringe Mengen an Alkalien, Schwefel-, Eisen-, Titan- und Manganverbindungen in den Hochofenschlacken.

Diese Elemente tragen dabei auf sehr unterschiedliche Weise zur Strukturbildung bei. Elemente mit kleinen Ionenradien bevorzugen geringe Koordinationen durch Sauerstoff und nehmen dementsprechend wenig Raum ein. Große Kationen sind höher koordiniert und haben folglich einen höheren Raumbedarf. Entsprechend dieser Koordination (und des Raumbedarfs) können die Elemente den Kriterien an eine Glasbildung genügen (*Glas-* oder *Netzwerkbildner*) oder diese durch ihren Einbau behindern (*Modifizierer* oder *Netzwerkwan- dler*). Eine Eingruppierung der in Hochofenschlacken enthaltenen Elemente in diese Eigenschaften kann anhand der Kriterien von [Goldschmidt und Barth, 1925, Zachariasen, 1932] zur Bedeutung der Ionengröße sowie Dietzels Kriterien zum Einfluss der Feldstärke (abgedruckt in [Scholze, 1988]) vorgenommen werden (Abbildung 2.2).



**Abbildung 2.2:** Einordnung strukturbildender Elemente in die Funktionen als Netzwerkwan- dler, Zwischenoxide und Netzwerkbildner nach Kriterien von [Zachariasen, 1932, Vogel, 1992]

Aus diesen Kriterien geht hervor, dass Silizium in Gläsern stets tetraedrisch koordiniert als Netzwerkbildner fungiert. Ebenso deutlich wird Calcium und Magnesium sowie Natrium und Kalium den Netzwerkwandlern zugeordnet. Das Calcium liegt hierbei meist achtfach koordiniert, das Magnesium sechs- bis achtfach vor [Eckersley u. a., 1988b, Eckersley u. a., 1988a, Shimoda u. a., 2006, Shimoda u. a., 2007, Shimoda u. a., 2008a]. Neben den Glasbildnern und den Netzwerkwandlern werden einige Kationen als Zwischenoxide behandelt. Zwischenoxide zeichnen sich dadurch aus, dass sie in Abhängigkeit ihres Anteils in der Schmelze und ihrer Koordination sowohl als Glasbildner oder auch als Netzwerkwan- dler fungieren können. Das für den Hüttensand relevanteste Beispiel ist das Aluminium. In Untersuchungen an einem Calcium-Alumosilikat-Glas (CAS) von [Kanehashi und Stebbins, 2007] fungiert das Aluminium als Netzwerkbildner. Zahlreiche andere Untersuchungen an unhydratisierten Hüttensanden durch Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) bestätigen die tetraedrische Koordination des Aluminium in  $[\text{AlO}_4]$ . In einzelnen Publikationen wurde an Hüttensandgläsern auch  $[\text{AlO}_5]$  beobachtet. Anders als bei  $[\text{AlO}_4]$  ist bei  $[\text{AlO}_5]$  die Zuordnung in Netzwerkbildner oder Netzwerkwan- dler noch unsicher [Moesgaard u. a., 2010]. [Wang u. a., 2004] interpretieren die  $[\text{AlO}_5]$ -Signale der NMR-Spektren als *Trichuster* im Sinne stärker polymerisierter  $[\text{AlO}_4]$ -Tetraeder. Ein höherer Vernetzungsgrad von Aluminium im Vergleich zu Silizium wurde auch in Untersuchungen von [Shimoda u. a., 2008b] beobachtet.

Über die Einbindung des Schwefels in die Glasstruktur liegen vergleichsweise wenige Daten vor. Speziell die Auflösung der Oxidationsstufe erfordert hohe analytische Kapazitäten. [Roy, 2009] ermittelt die gesamte Breite möglicher Oxidationsstufen von  $S^{2-}$  bis  $S^{6+}$  im Ausgangsglas eines Hüttensandes mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie. Die Existenz von  $S^{2-}$  in basaltischen Gläsern wird ebenfalls in einer Publikation von [Fleet u. a., 2005] bestätigt und findet bei der quantitativen chemischen Analyse von Hüttensanden nach DIN EN 196-4 besondere Berücksichtigung.

Die chemische Zusammensetzung von Hüttensanden ist oft Gegenstand der Betrachtung, wenn die *Leistungsfähigkeit* der Hüttensande als Zementhauptbestandteil diskutiert wird. Tendenziell gilt, dass steigende CaO-Gehalte im Hüttensand mit höheren Druckfestigkeiten im hüttensandhaltigen Zement korrelieren. Erhöhte Reaktivitäten wurden auch für steigende MgO-Gehalte zwischen 8 und 13 M.- % beobachtet [Haha u. a., 2011a]. Neben der Proportion zwischen CaO und  $SiO_2$  werden vorrangig zwei weitere Oxide der Glasstruktur diskutiert. Dies ist zum einen der  $Al_2O_3$ -Gehalt eines Hüttensandes, der nach [Wang u. a., 2004, Wang u. a., 2003] mit steigenden Gehalten bis ca. 13 M.- %  $Al_2O_3$  tendenziell zu verbesserten (*Früh-*)Festigkeiten führt. Die Nacherhärtung wird dabei jedoch reduziert. Nach Untersuchungen von [Haha u. a., 2011b] bestätigt sich dieser Trend bei der Aktivierung von Geopolymeren mit NaOH, kehrt sich jedoch bei Anregung durch Wasserglas um.

Neben dem  $Al_2O_3$ -Gehalt wird vor allem der Einfluss des  $TiO_2$ -Gehaltes der Hüttensande betrachtet. Titan liegt im Hüttensandglas vorwiegend tetraedrisch als  $[TiO_4]$  vor [Scholze, 1988]. Dem  $TiO_2$ -Gehalt der Hüttensande kommt eine besondere Aufmerksamkeit zu, da eine Korrelation zwischen steigenden  $TiO_2$ -Gehalten und sinkenden Druckfestigkeiten im Prüfalalter von 28 d beobachtet wurden [Wang u. a., 2002, Wang u. a., 2003, Tigges, 2009]. Als Ursache für den *Titandioxid-Effekt* wird die katalysierende Eigenschaft des  $TiO_2$  bei der Bildung von Kristallkeimen in der Schmelze diskutiert [Tigges, 2009]. Untersuchungen weiterer Autoren bestätigen die beschleunigte Keimbildung und Kristallisation in sikilatischen Schmelzen mit steigenden  $TiO_2$ -Gehalten (etwa  $> 1,0$  M.- %) an technischen Gläsern [Gan u. a., 1996, Öveçoglu, 1998, Loiseau u. a., 2003, Belyi und Minakova, 2005]. Dem MnO wird ein ähnlicher Effekt zugeordnet [Taylor, 1997]. Aufgrund der geringen Anteile an MnO in den Hüttensanden wurden noch keine negativen Beobachtungen publiziert, die sich explizit auf den MnO-Gehalt reduzieren. Eine tendenzielle Korrelation zwischen der Zusammensetzung der Glasstruktur und der Geschwindigkeit der Hydratphasenbildung konnten [Olbrich, 1999, Olbrich und Frischat, 2001] durch den Vergleich berechneter NBO/T-Verhältnisse mit gemessenen Auflösungsgeschwindigkeiten zeigen.

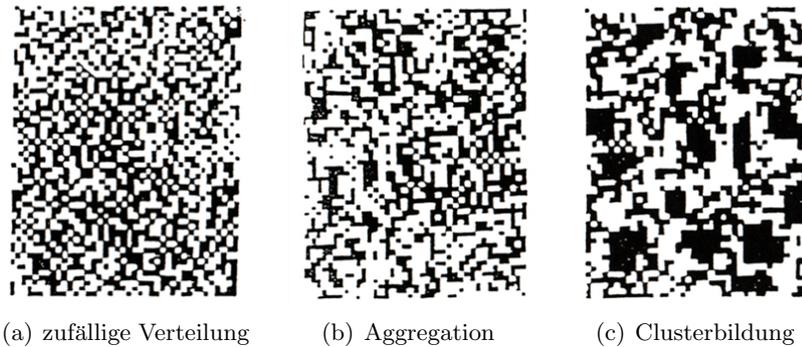
### 2.1.2 Medium Range Order

Über die chemische Nahordnung hinaus existiert eine strukturelle Skala, welche den Grad der Verknüpfung der glasbildenden Tetraeder umschreibt (Abbildung 2.2). Dieser Bereich wird in Literaturangaben mit verschiedenen Begriffen umschrieben. *Medium Range Order* (MRO), verwendet von [Conradt, 2004, Gaskell u. a., 1991, Cormier u. a., 1996, Glock u. a., 1998], *Extended Range Order* (ERO), nach [Elliott, 1995] oder *Intermediate Range Order* (IRO), in [Olsen u. a., 1997, Moesgaard u. a., 2010] sind dabei die geläufigsten Beschreibungen. Allen Bezeichnungen gemein ist, dass sie die strukturelle Auflösung von wenigen Tetraedereinheiten eingrenzen. [Moesgaard u. a., 2010] definieren die IRO als „*Struktur über den Bereich der nächsten Nachbarn hinaus*“. [Conradt, 2004] grenzt den Bereich auf eine Distanz von  $\approx 1 - 2$  nm ein, [Carter und Norton, 2007] definieren  $< 1$  nm und [Huang u. a., 2012] geben  $\approx 0.5 - 2$  nm als räumliche Dimension an. Im Folgenden werden die Bezeichnungen zu Medium Range Order vereinheitlicht.

Das Wesen der MRO ist seit Entwicklung der Glasstrukturforschung kontrovers diskutiert. Die Einführung dieser, den amorphen Festkörpern eigenen Dimension zwischen der Nah- und der Fernordnung ist der bisher gefundene Konsens aus den anfänglich polarisierenden Strukturmodellen von [Zachariasen, 1932] (Netzwerkhypothese) und Lebedev (Kristallittheorie, wiedergegeben in [Vogel, 1992] oder [Scholze, 1988]). Aus der chemischen Analyse von Hüttensanden und von Gläsern im Allgemeinen können globale Informationen zur Verknüpfung der Tetraeder berechnet werden. Einer der gebräuchlichsten Kennwerte hierfür ist das Verhältnis NBO/T. Der Wert NBO/T beschreibt den Grad der *Depolymerisierung* durch das Verhältnis der Nichtbrücken-Sauerstoffe pro Tetraeder. NBO/T ergibt sich aus Gleichung 2.1. Die Berechnung basiert im Wesentlichen auf den Proportionen zwischen Netzwerkbildnern und Netzwerkwandlern. Zwischenoxide, speziell das Eisen, werden in unterschiedlichen Quellen different bewertet. Die hier verwendete Gleichung nach [Mills, 2011] berücksichtigt verschiedene Oxidationsstufen des Eisens. Andere Autoren [Olbrich, 1999] fassen diese zusammen und geben eine leicht modifizierte Form wieder.

$$\frac{NBO}{T} = \frac{2[n_{CaO} + n_{MgO} + n_{FeO} + n_{MnO} + n_{Na_2O} + n_{K_2O} + 2n_{TiO_2} + 3fn_{Fe_2O_3} - n_{Al_2O_3} - 2(1-f)n_{Fe_2O_3}]}{\sum n_{SiO_2} + 2n_{Al_2O_3} + 2f \cdot n_{Fe_2O_3}} \quad (2.1)$$

Da NBO/T ein Maß für die Anzahl unkondensierter, nicht vernetzter Tetraeder in einem amorphen Netzwerk abbildet, kann im Umkehrschluss der Grad der Vernetzung  $Q$  durch  $Q = 4 - NBO/T$  abgeleitet werden. Tabelle 2.1 auf Seite 21 gibt typische Werte für einige Schmelzen wieder. Hochofenschlacken gruppieren sich hierin in ein partiell depolymerisiertes, kettenförmiges Netzwerk ein. Aus berechneten Parametern NBO/T bzw.  $Q^n$  lassen sich keine Informationen über die strukturelle Ausprägung in der Dimension der MRO ableiten. [Vogel, 1992] verdeutlicht mit den nachstehenden Piktogrammen (Abbildung 2.3) die Problematik einfach, aber anschaulich.



**Abbildung 2.3:** Mikroheterogenität in Gläsern nach einer Beschreibung von [Vogel, 1992] sowie [Gutzow und Schmelzer, 1995], Abbildungen entnommen aus [Vogel, 1992]

[Vogel, 1992] gestaltet die Piktogramme dimensionslos, bezieht sich mit der Darstellung aber auf die Skala der MRO. Die Piktogramme beschreiben mögliche Verteilungen von  $[MO_4]$ -Tetraedern. Eine vollständig zufällige und irreguläre Verteilung – Abbildung 2.3(a) – ist dabei ausschließlich bei Einkomponentengläsern (z.B.  $SiO_2$ -Glas) zu erwarten. Diese Art der Verteilung wiesen [Huang u. a., 2012] mittels Transmissionselektronenmikroskop visuell für  $SiO_2$ -Glas nach. Zunehmende Anzahl an Komponenten in der glasbildenden Schmelze in Kombination mit langsameren Abkühlraten führen über den Zustand der *Aggregation* hin zur *Clusterbildung* als Vorstufe der *Kristallisation*. Derartige Cluster werden speziell für  $[AlO_4]$  und  $[AlO_5]$  diskutiert [Wang u. a., 2004].

Die frühen Netzwerkmodelle von [Zachariasen, 1932] und auch folgende (z. B. [Greaves, 1985]) basieren im Wesentlichen auf dem Ladungsausgleich der beteiligten Atome. Aus diesen Ansätzen resultieren stets homogen verteilte Glasstrukturen. Moderne Methoden zur Strukturaufklärung

**Tabelle 2.1:** NBO/T und  $Q^n$  für verschiedene CaO–SiO<sub>2</sub>-haltige Schlacken nach [Mills, 2011]

			NBO/T	Q	Beispiel
SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	Monomer	2 CaO·SiO <sub>2</sub>	4	0	LD-Schlacken
Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>6-</sup>	Polyeder	3 CaO·2 SiO <sub>2</sub>	2	1	Gießereipulver
Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	Ketten	CaO·SiO <sub>2</sub>	2	2	Hochofenschlacke
Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup>	2D-Netzwerk	CaO·2 SiO <sub>2</sub>	1	3	techn. Gläser
SiO <sub>2</sub>	räumliches Netzwerk	SiO <sub>2</sub>	0	4	SiO <sub>2</sub> -Glas

widerlegen jedoch die Annahme der Homogenität. [Shimoda u. a., 2008b] untersuchten ein synthetisches Hüttensandglas mittels NMR an den Isotopen <sup>29</sup>Si, <sup>27</sup>Al, <sup>17</sup>O, <sup>25</sup>Mg und <sup>43</sup>Ca. Die Isotope <sup>43</sup>Ca, <sup>25</sup>Mg und <sup>17</sup>O wurden hierfür angereichert. Die Autoren beschreiben ein stark depolymerisiertes Netzwerk, in welchem die [AlO<sub>4</sub>]-Tetraeder stärker kondensiert sind ( $Q^{3-4}$ ) als die [SiO<sub>4</sub>]-Tetraeder ( $Q^{1-3}$ ). Gemeinsame Tetraedergrenzflächen wurden ebenso für Calcium an CAS-Gläsern und für Natrium an Na-haltigen Alumosilikatgläsern in [Gaskell u. a., 1991] und [Lee und Stebbins, 2003] beobachtet. Eine *unregelmäßige* Verteilung großer Kationen ist somit nicht ausgeschlossen und bei einer Aggregation von [MO<sub>4</sub>]-Tetraedern eine logische Konsequenz. Ab wann eine Aggregation einer MRO endet und die Periodizität einer nanokristallinen Struktur beginnt, ist nicht exakt definiert. [Conrad, 2004] plädiert klar für eine Trennung der Begriffe *nanokristallin* und *Medium Range Order* und führt die Fehlinterpretation von strukturaufklärenden Methoden an. Kontrovers diskutiert ist auch der *First Sharp Diffraction Peaks* an Aufnahmen mittels Röntgendiffraktometrie (XRD), welche bei Hüttensanden im Winkelbereich von  $2\Theta = 31^\circ$  bis  $32^\circ$  messbar ist. Dieser Bereich des Beugungswinkels entspricht dem Hauptreflex der kristallinen Melilithphasen [Nakano u. a., 1994, Elliott, 1995].

### 2.1.3 Long Range Order und Makroskopische Heterogenitäten

Über die Dimension der MRO hinaus besteht weitgehend strukturelle Homogenität im Sinne einer gleichförmigen chemischen Zusammensetzung der Glasphase. Hauptmerkmal der *Long Range Order* (LRO) an Gläsern ist das Fehlen der dreidimensionalen strukturellen Periodizität. Die Homogenität der Glasphase wird durch einige makroskopische Heterogenitäten gestört bzw. unterbrochen. Beispiele solcher Heterogenitäten sind Entmischungsbereiche (mehrere Glasphasen liegen nebeneinander vor), partielle Kristallisation (Koexistenz von Glasphase(n) und kristalliner Phase(n)) sowie gasförmige oder flüssige Einschlüsse in der Glasphase. [Busch und Petzold, 1969] berichten von Entmischungerscheinungen der Schlackenschmelze und weisen diese elektronenmikroskopisch und durch selektives Lösen an den Hüttensandgläsern nach. Die partielle Kristallisation wurde in eigenen Untersuchungen [Dressel und Stark, 2010] an ungemahlene Hüttensandkörnern mehrfach beobachtet (Abbildung 2.4(a)).

Neben den zumeist dendritisch verteilten Kristalliten finden sich auch Einschlüsse von metallischem Eisen in der Glasphase wieder (Abbildung 2.4(c)). Der Eintrag von metallischem Eisen erfolgt durch die Einstellung des *Fuchs*, ein Schlagbalken im Schlackestrom zur Trennung von Roheisen- und Schlackeschmelze, beim Abstich des Hochofens. Der Fuchs leitet dabei einen sehr geringen Anteil an Roheisen mit dem Schlackestrom in Richtung Granulation, um Schlackeeinschlüsse in metallischen Erzeugnissen zu vermeiden. Neben dem nicht unerheblichen Abrieb der Gattierung in großtechnischen Mühlen bei der Mahlung des Hüttensandes stellen diese Eisentröpfchen den metallischen Eisengehalt der Hüttensande dar.

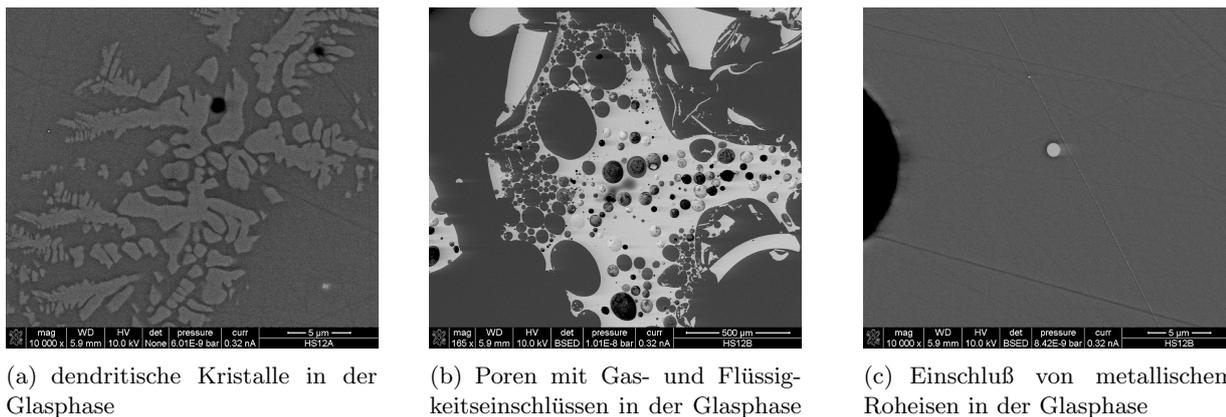


Abbildung 2.4: Beispiele für makroskopische Heterogenitäten aus [Dressel und Stark, 2010]

Im ungemahlenden Zustand beinhalten Hüttensandkörner darüber hinaus eine Vielzahl von flüssigen und gasförmigen Einschlüssen in Form von Poren und Blasen (Abbildung 2.4(b)). Durch den Mahlprozess werden diese Inhomogenitäten vergleichmäßigt. Einschlüsse dieser Art wirken sich auf die Mahlbarkeit eines Hüttensandes aus, haben aber keinen Einfluss auf die chemische Reaktivität der Glasphase.

#### 2.1.4 Der Begriff Glasgehalt

Bereits in früher Literatur zu Hochofenschlacken finden sich die Begriffe *glasig* und *Glasgehalt*. Eine Zusammenfassung älterer Werke gibt [Keil, 1963]. Der Begriff *glasig* ist gegenwärtig in Regelwerken als weitgefasstes Qualitätskriterium verankert. Ein *glasiger* Anteil von  $\geq 2/3$  wird gleichermaßen in DIN EN 197-1 und DIN EN 15167-1 für den Einsatz von Hüttensandmehl in Zementen oder Betonen gefordert. Der Ausdruck *glasig* ist hierbei in den Regelwerken nicht näher definiert. Dies begründet sich einerseits durch die Schwierigkeit einer allumfassenden Definition des Glaszustandes. Dies erkennt man daran, dass in Standardwerken [Gutzow und Schmelzer, 1995, Schmelzer und Gutzow, 2011, Paul, 1990, Vogel, 1992, Scholze, 1988] der Definition von Gläsern i.d.R. mehrere Seiten oder eigene Kapitel gewidmet sind. Der Begriff Glas bezieht sich dabei meist auf eine konkrete Eigenschaft, die sich im Unterschied zu einem kristallinen Feststoff verändert. Vertreter solcher Kenngrößen sind optische Eigenschaften, die Viskosität des Feststoffes in Abhängigkeit seiner Temperatur oder strukturelle Eigenschaften (häufige Gleichsetzung mit *amorph*).

Ein weiterer Grund für die unscharfe Definition in Regelwerken ist der Mangel an geeigneten Nachweismethoden, die sich gegenwärtig auf die Lichtmikroskopie (Auflicht- und Durchlicht) und die Röntgenpulverdiffraktometrie beschränken. Als eine der wenigen Publikationen zu diesem Thema stellt [Drissen, 1994] eine lichtoptische Methode mit dem Ziel vor, den Gehalt an Hüttensand in einem Zement zu quantifizieren. Die Anwendung der XRD mit einer quantitativen Auswertung nach Rietveld (QXRD) wird von [Westphal, 2007] für röntgenamorphe Hüttensandmehle beschrieben. Letztere Methode wird zur Qualitätskontrolle bei der Herstellung von hüttensandhaltigen Zementen bevorzugt eingesetzt. Beide Methoden finden Einsatz in der Analytik und können mit guter Präzision für die Bestimmung des Hüttensandgehaltes in Pulverproben angewandt werden. Bei der Anwendung beider Methoden ist jedoch zu beachten, dass die Trennung zwischen einem glasigen (bzw. röntgenamorphen) Anteil und kristallinen Fraktionen *in einer Hüttensandcharge* selbst ab einer gewissen Skalierung nicht mehr möglich ist. Die Lichtmikroskopie ist dabei in ihrer Auflösung begrenzt durch die Wellenlänge des verwendeten Lichtes. Der kleinste noch aufzulösende Abstand zweier Objektpunkte  $d_{min}$  kann abgeschätzt werden durch Gleichung 2.2.

$$d_{min} = \frac{\lambda}{2} \quad (2.2)$$

mit:  $\lambda$  = Wellenlänge des Lichtes

Die Auflösungsgrenze kann (geeignete Objektive zur Vergrößerung vorausgesetzt) bei etwa 200 nm angenommen werden. Unterhalb dieser Dimension können amorphe Gläser von kristallinen Strukturen lichtoptisch nicht mehr differenziert werden. Aus Abbildung 2.1 geht hervor, dass die strukturellen Unterschiede zwischen einem Glas und einem Kristall jedoch in deutlich geringeren Distanzen zu suchen sind.

Bei der Röntgenpulverdiffraktometrie ist die verwendete Wellenlänge deutlich kleiner (etwa 0,1 nm bis 10 nm) und erreicht somit die Dimension der SRO und der MRO. Nach der von [Scherrer, 1918] definierten Gleichung 2.3 wird jedoch das Ergebnis eines mittels Rietveldverfeinerung berechneten, amorphen Anteils von der Kristallitgröße beeinflusst (Gleichung 2.3).

$$\Delta(2\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos \theta_0}$$

mit:  $\Delta(2\theta)$  = Halbwertsbreite des Reflexes (2.3)

$K$  = Formelfaktor  $\simeq 1$

$\theta$  = Beugungswinkel

$\lambda$  = Wellenlänge der Röntgenstrahlung

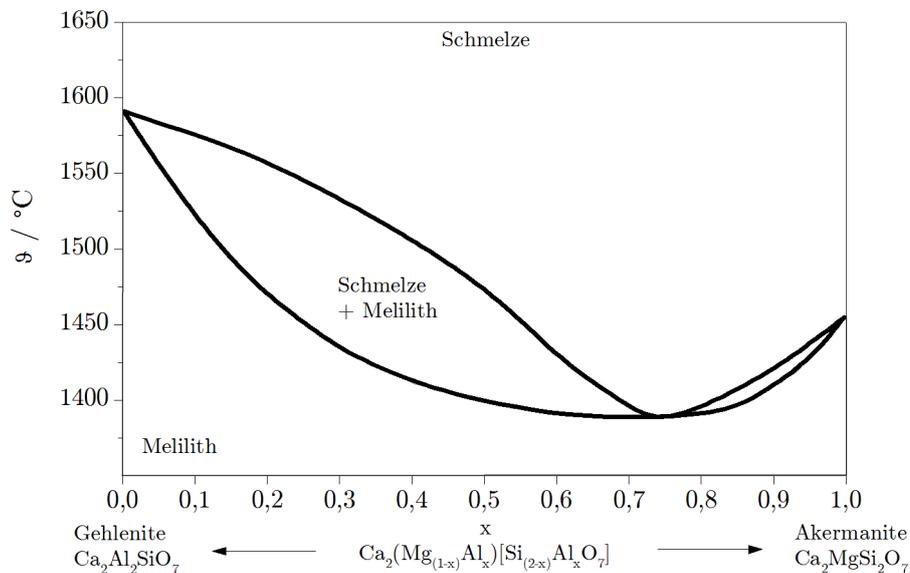
$L$  = Ausdehnung des Kristalls senkrecht zu Netzebene

Es verbleibt eine methodisch bedingte strukturelle Grauzone, in der nicht sicher zwischen einer amorphen und einer kristallinen Hüttensandstruktur differenziert werden kann. Dieser Bereich wird von Methoden zur Aufklärung der Nahordnung (z. B. NMR) und Methoden zur Betrachtung der Fernordnung (z. B. XRD) flankiert. Entsprechend dieser Grauzone können röntgenamorphe Hüttensande weitgehend, aber nicht vollständig von kristallinen Hochofenschlacken unterschieden werden. Der Begriff *Glasgehalt* ist dennoch weit verbreitet und eine gebräuchliche Aussage zur Qualität eines Hüttensandes. Übliche Angaben zu Glasgehalten liegen oberhalb 90 M.-% [Ehrenberg, 2006b, Ehrenberg, 2006a, Westphal, 2007]. Innerhalb dieses Qualitätsstandards zeigen schwankende Glasgehalte keinen signifikanten Einfluss auf die Druckfestigkeiten der daraus hergestellten Zemente [Schneider, 2009].

### 2.1.5 Der kristalline Zustand

Hochofenschlacke kann neben dem glasigen Hüttensand – bei unveränderter chemischer Zusammensetzung – auch in einem kristallinen Zustand vorliegen. Großtechnisch ist dieser Zustand von Hochofenstückschlacken bekannt, welche durch eine natürliche Abkühlung der Schlackeschmelze in Schlackebeeten entsteht. Aus thermodynamischer Sicht stellt dieser Zustand einen wichtigen Bezug dar. Er wird daher auch von den wesentlichen Autoren dieses Themengebietes als kristalliner Referenzzustand bezeichnet [Gutzow und Schmelzer, 1995, Conratt, 1999, Conratt, 2001b, Conratt, 2004, Conratt, 2009, Schmelzer und Gutzow, 2011]. Im Folgenden wird speziell für Indizes die Abkürzung c.r.s. (*crystalline reference state*) für Größen mit Bezug auf diesen Zustand verwendet. Der kristalline Referenzzustand von Multikomponentengläsern (und z. T. auch von Einkomponentensystemen [Conratt, 2004]) resultiert stets in einer *polykristallinen* Struktur mit mehreren koexistenten Phasen.

Der Begriff Referenzzustand leitet sich durch die Entkopplung thermodynamischer Größen von der Abkühlgeschwindigkeit der Glas- bzw. Schlackeschmelze und somit von unbekanntem Prozessgrößen ab. Für die chemische Vielfalt von industriellen Gläsern und im speziellen für Hochofenschlacken existieren keine Phasendiagramme, aus denen ein Gleichgewichtskristallit in Abhängigkeit einer Temperatur abgelesen werden kann. [Conrad, 2004] folgert aus Beobachtungen an industriellen Gläsern und metallurgischen Schlacken, dass in quarternären Glassystemen (z. B.  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ) etwa 85 M.-% der Oxide eine molale kristalline Basis haben, d. h. in *einer primären Phase* auskristallisieren können. Conrad postuliert, dass in diesen Systemen bevorzugt Phasen mit nicht mehr als drei Oxiden gebildet werden. Für die Stöchiometrie der Hochofenschlacken ist die Mischreihe Äkermanit ( $\text{Ca}_2[\text{MgSi}_2\text{O}_7]$ ) - Gehlenit ( $\text{Ca}_2[\text{Al}_2\text{SiO}_7]$ ) eines der relevantesten Systeme (Abbildung 2.5).



**Abbildung 2.5:** Phasendiagramm der Melilith-Mischreihe, wieder gegeben nach Daten von [Kern und Weisbrod, 1967, Osborn u. a., 1969]

Der kristalline Referenzzustand eines vorliegenden Hüttensandes kann prinzipiell auf zwei Wegen erreicht werden. Dies sind die *Kristallisation* aus der sehr langsam abkühlenden Schmelze und die *Entglasung* eines bestehenden Glases. Für eine Entglasung muss eine Temperatur solange zwischen der Glasübergangstemperatur  $T_g$  und dem Schmelzpunkt  $T_m$  liegen, dass Keimbildung und Wachstum ungehindert ablaufen können. Kristallisation und Entglasung unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Temperatur und die Viskosität des Feststoffes während des Prozesses. An Hüttensanden wurde primär die Entglasung untersucht. Hierbei werden kalorimetrische Methoden (bevorzugt die dynamische Differenzkalorimetrie, DSC) angewandt [Fredericci u. a., 2000, Francis, 2005]. An der Funktion des Wärmestroms  $\phi$  in Abhängigkeit der Temperatur ist dabei stets ein exothermer Peak im Temperaturbereich von 800  $^{\circ}\text{C}$  bis etwa 1000  $^{\circ}\text{C}$  zu beobachten. Dieser Peak stellt sich in Abhängigkeit der Heizrate, der Glaszusammensetzung und der Mahlfeinheit als Superposition mehrerer Teilschritte dar. Die Interpretation der gemessenen Peaks in beteiligte Prozesse wird dabei differenziert bewertet. Während einerseits die Entfaltung der Peaks als Entglasungsprozess mit mehreren Zwischenphasen bewertet wird [Ray u. a., 1996], zeigen eigene Untersuchungen [Dressel und Reformat, 2012], dass bei der Entglasung auch Einflüsse aus der Oberflächen- und der Volumen kristallisation eines Hüttensandpartikels beteiligt sind.

Für Hüttensande ist aus zahlreichen Publikationen [Orsini u. a., 1975, Fredericci u. a., 2000, Barbieri u. a., 2002, Umlauf u. a., 2003, Francis, 2004, Erol u. a., 2011, Reddy u. a., 2013] bekannt, dass sie nahezu vollständig in Melilith-Strukturen auskristallisieren. Als Melilith wird eine lückenlose Mischkristallreihe bezeichnet, welche von den Endgliedern Äkermanit ( $\text{Ca}_2[\text{MgSi}_2\text{O}_7]$ ) und Gehlenit ( $\text{Ca}_2[\text{Al}_2\text{SiO}_7]$ ) begrenzt wird. Die Zwischenglieder der Mischreihe ergeben sich durch einen gekoppelten Austausch (*Substitution*) von  $\text{Al}^{3+}$   $\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+}$   $\text{Si}^{4+}$ . Eine allgemeine Strukturformel kann nach [Deer u. a., 1997] durch  $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{(1-x)}\text{Al}_x)[\text{Si}_{(2-x)}\text{Al}_x\text{O}_7]$  angegeben werden.

Auf der Skala der SRO ergibt sich in verschiedenen Untersuchungen mittels NMR [Shimoda u. a., 2008b, Merwin u. a., 1989, Schilling u. a., 1994] eine hohe Analogie zwischen der Glasstruktur der Hüttensande und der kristallinen Struktur der Melilith. Im dargestellten Phasendiagramm zeigen Solidus- und Liquiduslinie ein Minimum. Die Lage des Minimums (*Eutektikum*) entspricht dabei der Position des Exzesses der Mischungsenthalpie der realen Mischung, welche aus kalorimetrischen Experimenten von [Charlu u. a., 1981] bekannt ist. Die chemische Zusammensetzung der Hüttensande liegt eng an der Stöchiometrie der Melilith, integriert sich jedoch nicht vollständig in die Mischreihe. Stöchiometrisch bedingt ergeben sich zwangsläufig weitere Mineralphasen. Hier wurden speziell Diopsid [Barbieri u. a., 2002, Erol u. a., 2011], Merwinit [Öveçoglu, 1998, Fredericci u. a., 2000, Umlauf u. a., 2003] und Clinopyroxene [Francis, 2004, Francis, 2005] in Koexistenz zu Melilith beschrieben.

## 2.2 Thermodynamik im Nichtgleichgewichtszustand

Das rasche Abkühlen glasbildender Schmelzen der Hochofenschlacken ist aus thermodynamischer Sicht die Transformation eines (*meta*)stabilen Gleichgewichtes in ein *eingefrorenes* Ungleichgewicht, dem Glaszustand [Tropin u. a., 2011a, Tropin u. a., 2011b, Gutzow und Schmelzer, 1995, Schmelzer und Gutzow, 2011]. Die Schmelze wird dabei *unterkühlt*. Das Wesen der Unterkühlung ist die Unterdrückung der Keimbildung und des Keimwachstums durch eine starke Anhebung der Viskosität. Methoden der chemischen Thermodynamik beziehen sich in der Regel stets auf Gleichgewichtszustände. Daten zu reinen Substanzen und kristallinen Festkörpern liegen im Wesentlichen vor und unterscheiden sich in ihrer Präzision und der Messmethode [Berman, 1988, Holland und Powell, 1998, Charlu u. a., 1981, Charlu u. a., 1978, Babushkin u. a., 1985].

Thermodynamische Daten zu Gläsern sind dagegen *nicht generalisierbar*, da sie neben der chemischen Struktur auch von Prozessgrößen – im Wesentlichen der Abkühlgeschwindigkeit und dem Volumen der Schmelze – abhängen. Dennoch ist es möglich, reproduzierbare Daten an Gläsern zu messen, solange sich deren *Zustand*<sup>1</sup> nicht verändert. Thermodynamische Daten beziehen sich stets auf eine Temperatur, im Standardfall auf 298,15 K. Daten zu anderen Temperaturen können komplementär abgeleitet werden, z. B. unter Anwendung des Kirchhoffschen Satzes. Dies setzt jedoch voraus, dass in dem Temperaturbereich, in dem Daten betrachtet werden, keine Veränderung der *Phase*<sup>2</sup> enthalten ist. Bei Festkörpern im Allgemeinen setzt mit steigender Temperatur  $T \rightarrow T_m$  das Schmelzen als erster und wichtigster Phasenübergang bei  $T_m$  ein. Zwischen 0 K und  $T_m$  sind bei konstantem Druck für silikatische, kristalline Baustoffe keine wesentlichen Phasenübergänge zu erwarten. Im speziellen Fall von Gläsern findet in diesem Temperaturbereich jedoch eine Veränderung von einzelnen Eigenschaften des Feststoffes statt, welche aus thermodynamischer Sicht beachtet werden muss.

<sup>1</sup>Für den Begriff *Zustand* wird die Definition aus [Wedler, 2010] verwendet, in dem die Beschaffenheit der Materie durch ihre augenblicklichen, makroskopischen Zustandsgrößen (z. B. Temperatur, Volumen, Druck) beschreibbar ist.

<sup>2</sup>Als *Phase* wird nach [Wedler, 2010] ein räumlicher Bereich verstanden, in dem keine sprunghafte Änderung einer physikalischen Größe auftritt.

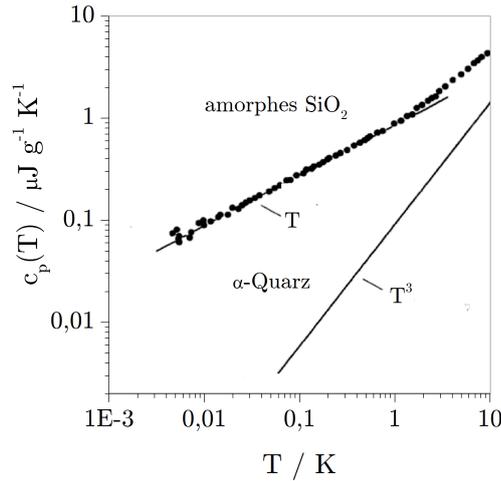
Diese Veränderung ist der *Glasübergang*, der bei der material- und prozessspezifischen Temperatur  $T_g$  zu beobachten ist und zu den charakteristischen Glaseigenschaften gehört. Dass das Wesen des Glasübergangs noch nicht abschließend geklärt ist, zeigt die Tatsache dass noch keine konsistente Definition für  $T_g$  vorliegt [Schmelzer und Gutzow, 2011]. Die Diskrepanz leitet sich aus der Interpretation des *Kauzmann Paradox* [Kauzmann, 1948, Ediger und Angell, 2006, Hoffmann, 2012] sowie aus der Beobachtung ab, dass bei der Bestimmung von  $T_g$  mit verschiedenen Methoden Unterschiede in der Glasübergangstemperatur  $T_g$  von mehreren Kelvin gemessen werden. Sofern man sich nicht explizit auf eine Messmethode bezieht, wird der Glasübergang nicht als exakte Temperatur, sondern als Transformations- oder Einfrierbereich angegeben. Aus kalorimetrisch bestimmten Daten sehr vielfältiger technischer Gläser analysierten [Bach und Krause, 1999, Mazurin, 2007], dass mit einer verbleibenden Unschärfe der Glasübergang stets bei derjenigen Temperatur eintritt, bei der die Viskosität der Schmelze  $\approx 10^{13}$  Poise (dPa s) beträgt.

Obwohl bei  $T_g$  sprunghafte Änderungen der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$ , dem spezifischen Volumen  $V$  (und der Dichte), der dielektrischen Konstante  $\varepsilon$  und dem thermischen Expansionskoeffizienten  $\alpha_p$  auftreten, ist der Glasübergang *nicht* als Phasenübergang zu werten. Wesentlicher Grund hierfür ist, dass der Glasübergang nicht mit einer Strukturveränderung verbunden ist. Somit liegt kein typischer Phasenübergang 1. Ordnung vor. Dass auch kein Phasenübergang 2. Ordnung vorliegt, verdeutlicht die Abhängigkeit der veränderten Größen, wie auch  $T_g$  selbst, von der Abkühlrate der Schmelze. Ob ein Phasenübergang 2. Ordnung gegeben ist, kann anhand des *Prigogine-Defay-Verhältnis*<sup>3</sup> ( $\Pi$ ) bewertet werden. Liegt dieser vor, so ergibt sich die Relation aus  $T_g$ ,  $\Delta\alpha_p$ ,  $\Delta\kappa_T$  und  $\Delta c_p$  exakt zu 1. Für Gläser im Allgemeinen wird ein Verhältnis von deutlich größer 1 beobachtet [Schmelzer und Gutzow, 2006, Jackle, 1986]. Für Hüttensande liegen zu  $\Pi$  keine expliziten Daten vor. Als wichtige Methode zur Bestimmung von  $T_g$  an Hüttensanden findet die DSC Anwendung. Thermodynamische Daten an Gläsern können somit für den Temperaturbereich zwischen 0 K und  $T_g$  erhoben werden. Innerhalb dieses Temperaturbereiches können Bildungsdaten auf eine andere Temperatur umgerechnet werden, da sich der Zustand nicht ändert. Für den Temperaturbereich zwischen  $T_g$  und  $T_m$  sind die Unstetigkeiten bei  $T_g$  zu berücksichtigen, da das Durchlaufen von  $T_g$  eine Zustandsänderung darstellt [Conradt, 1999].

### 2.2.1 Die Wärmekapazität des Glaszustandes

Die Wärmekapazität  $c$  von Festkörpern ist innerhalb eines Aggregatzustandes von der Temperatur und vom Druck abhängig. Für einen konstanten Druck  $p$  (z. B. 1 bar) kann vereinfachend die Annahme  $c_p \cong c_V$  getroffen werden. Somit verbleibt die Temperatur als Variable. Ohne Phasenübergänge ist die Funktion  $c_p(T)$  stetig und beginnt nach dem Nernstscher Wärmesatz bei 0 K mit  $0 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Ideale Festkörper (z. B. Quarz) nähern sich dieser Annahme im messbaren Bereich an. Messungen bis zum absoluten Nullpunkt sind nicht möglich [Benisek und Dachs, 2008]. Oberhalb von 0 K steigt die Wärmekapazität von Festkörpern proportional zu  $T^3$  (*Debyesches Gesetz*, erläutert u. a. in [Scholze, 1988]). Vergleicht man den Verlauf der Wärmekapazität im Temperaturbereich zwischen 0 K und  $T_g$  zwischen einem amorphen und einem kristallinen Feststoff gleicher Zusammensetzung, so verlaufen beide Funktionen nahezu parallel, wobei der amorphe Festkörper stets eine höhere Wärmekapazität besitzt. Für  $T \rightarrow 0 \text{ K}$  weichen amorphe Substanzen von Debyes Gesetz ab. Hieraus resultiert ein Entropiebeitrag glasiger Festkörper bei  $T \rightarrow 0 \text{ K}$ , der als *Nullpunktentropie*  $S^0$  bezeichnet wird (Abbildung 2.6). [Scholze, 1988] gibt einige Messdaten für  $S^0$  an. Hiernach ist dieser Beitrag vor allem bei organischen Gläsern deutlich höher ( $S^0$  für Isopentan =  $14 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) als an silikatischen Gläsern ( $S^0$  für  $\text{SiO}_2$ -Glas =  $4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

<sup>3</sup>Definition des *Prigogine-Defay-Verhältnis*  $\Pi = \frac{1}{VT} \left\{ \frac{\Delta\kappa_T \Delta c_p}{\Delta\alpha_p^2} \right\}_{T=T_g}$  aus [Jackle, 1986]



**Abbildung 2.6:** Abweichung amorpher Substanzen vom *Nernstschen Theorem* und *Debyes  $T^3$ -Gesetz*, nach [Bach und Krause, 1999]

Aus der messbaren Funktion  $c_p(T)$  kann die Entropie eines Festoffes nach Gleichung 2.4 berechnet werden [Gutzow und Schmelzer, 1995, Conradt, 2009]. Der Beitrag  $S^0$  geht im Falle glasiger Festkörper als Summand ein.

$$S^T = S^0 + \int_0^{T < T_g} \frac{C_p(T)}{T} dT \quad (2.4)$$

mit:  $S^0$  = Entropiebeitrag bei 0 K

$C_p(T)$  = molare Wärmekapazität

Für den Temperaturbereich  $0 \text{ K} \rightarrow T_g$  ist  $c_p(T)$  ohne Unstetigkeiten messbar. Durch Division von  $c_p(T)$  kann die Wärmekapazität auf 1 Mol Feststoff, der Molwärme  $C_p(T)$ , gewichtet werden. Dabei kann für Gläser verallgemeinert werden, dass  $C_p(T)$  mit steigender Molmasse zunimmt. Einzelne Oxide leisten hierzu einen unterschiedlichen Beitrag. Wird Gleichung 2.4 für Temperaturen  $T > T_g$  angewandt, müssen die Entropieanteile der Zustandsänderung bei  $T_g$  und des Phasenüberganges bei  $T_m$  berücksichtigt werden [Conradt, 2001b, Shin u. a., 2005, Mysen und Richet, 2005].

$$C_p^T = \sum_i \chi_i \bar{C}_{p,i}^T \quad (2.5)$$

mit:  $\chi_i$  = Molfraktion

$\bar{C}_{p,i}$  = partielle molare Wärmekapazität

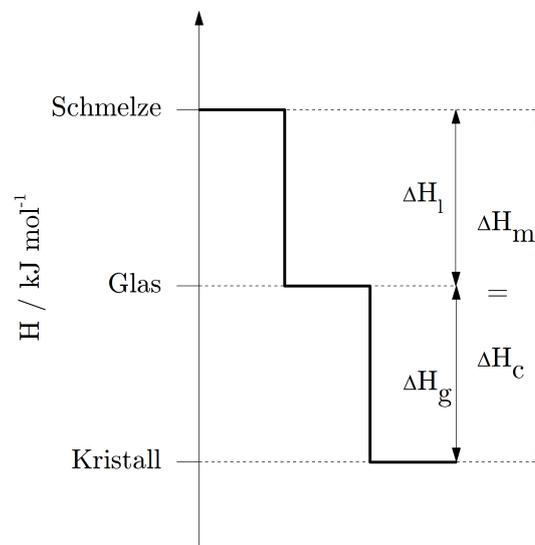
Die Wärmekapazität kann eingeschränkt aus der chemischen Zusammensetzung berechnet werden (Gleichung 2.5). Für Multikomponentengläser liegen zwei Modelle vor, welche beide auf der Anwendung von partial molaren Wärmekapazitäten basieren. Die Modelle von [Richet, 1987] sowie [Ligny und Westrum, 1996] unterscheiden sich im Umfang der einbezogenen Oxide und im Temperaturbereich, in welchem sie angewandt werden können.

Daten von Richet beziehen deutlich mehr Oxide ein, als Daten von Ligny und Westrum. Im Gegenzug kann die Berechnung nach Richet nur auf Temperaturbereiche nahe der Standardtemperatur von 298,15 K verwendet werden. Somit kann zwar  $c_p^{298}$  für einen Hüttensand aus Richets Daten berechnet werden, nicht jedoch seine Entropie bei 298,15 K. Diese Option bietet die Berechnung von Ligny und Westrum mit Beschränkung auf die Hauptoxide eines Calcium-Magnesium-Alumosilikatglases (CMAS). In beiden Modellen liegen keine Daten zum Einfluss der Schwefelspezifikationen auf die Wärmekapazität von Gläsern vor.

### 2.2.2 Der Wärmeinhalt von Hüttensand

Hochfenschlacke besitzt in ihrer schmelzflüssigen Phase einen hohen Wärmeinhalt, die Enthalpie. Die Schlackenschmelze selbst sowie der Prozess der Granulation kann dabei im thermodynamischen Sinne als geschlossenes System betrachtet werden, wenn man den geringen Materialaustausch zwischen Schmelze und Umgebung vernachlässigt. In dem geschlossenen System kann somit nur Energie in Form von Wärme ausgetauscht werden. In Abhängigkeit der Geschwindigkeit, mit der die schmelzflüssige Schlacke abkühlt, wird Wärme aus verschiedenen Prozessen an die Umgebung übertragen. Dabei ist es sowohl für den Fall der Kristallisation (Hochfenschlacke, langsame Abkühlrate), als auch für den Fall der Verglasung (Hüttensand aus der Granulation, hohe Abkühlrate) notwendig, eine Unterkühlung  $\Delta T = T_m - T$  zu erzeugen.

Geringe Unterkühlungseffekte ermöglichen dabei die Bildung von kristallinen Keimen und in Folge dessen die Phasenumwandlung der flüssigen Schlacke in die feste, kristalline Phase. Der Wärmeinhalt, der dabei freigesetzt und mit der Umgebung ausgetauscht wird, (Kristallisationsenthalpie) ist dabei genau so groß, wie diejenige Wärmemenge, die zum Aufschmelzen der festen Phase bei  $T_m$  benötigt wird. Aus dem Energieerhaltungssatz folgt daher  $\Delta H_m = \Delta H_c$ . In einer langsam abkühlenden Hochfenschlacke wird somit der Betrag  $\Delta H_c$  an die Umgebung abgeführt. Im Falle der Hüttensande, bei denen eine hohe Unterkühlung durch Granulation erzeugt wird, sind Keimbildung und Wachstum infolge des raschen Viskositätsverlustes gehemmt.



**Abbildung 2.7:** Prinzip zur Aufteilung des Wärmeinhaltes der Glas- bzw. Schlackeschmelze in einen dauerhaft in der Glasstruktur eingefrorenen Wärmemengenanteil (eingefrorene Enthalpie  $\Delta H_g$ ) und einen Wärmeverlustanteil durch technische Prozesse ( $\Delta H_l$ ), z. B. durch Erwärmung des für die Granulation verwendeten Wassers

Wird die Temperatur in einem Zeitraum unterhalb  $T_g$  gesenkt, in dem eine Keimbildung und deren Wachstum noch nicht ausgebildet sind, wird dauerhaft Energie in Form von Wärme (Enthalpie) in einer festen Phase - *dem metastabilen Glaszustand* - gespeichert. Die Verwendung von Wasser als Kühlmittel ist dabei aufgrund der hoher Wärmekapazität zweckmäßig. Das Wesen der Granulation mit Wasser bedingt dabei zwangsläufig, dass nur ein Teil des Wärmeinhaltes der Schmelze in der Glasstruktur eingefroren werden kann. Dieser, in der Struktur der unterkühlten Schmelze dauerhaft gespeicherte Wärmeanteil wird als *eingefrorene Enthalpie*  $\Delta H_g$ <sup>4</sup> bezeichnet. Ein zweiter Teil ( $\Delta H_l$ ) wird als Wärmeverlust an die Umgebung über die Dampfphase des Wassers abgegeben. Dies verdeutlicht, warum  $\Delta H_g$  sowohl von dem Vermögen der Hochofenschlacke, Wärme zu speichern (*Einfluss der chemischen Struktur*), als auch von Prozessgrößen (*Abkühlrate, Volumen der Schmelze*) abhängt und somit für jeden Hüttensand eine individuelle Dimension hat.

Aus Abbildung 2.7 folgt schematisch, warum die Größe  $\Delta H_g$  nicht mit einfach zu bestimmenden Größen, wie z. B. der Entglasungsenthalpie ( $\Delta H_d$ ) gleichgesetzt werden kann. Der wesentliche Grund ist, dass die eingefrorene Enthalpie  $\Delta H_g$  keine Zustandsgröße ist, obwohl sie sich explizit auf den Glaszustand bezieht.  $\Delta H_g$  ist nur für  $T < T_g$  existent, wobei gilt  $\Delta H_g = \text{konst.}$  für  $T < T_g$  [Gutzow und Schmelzer, 1995]. Die Zustandsgrößen ( $\Delta H_d$ ) und ( $\Delta H_c$ ) sind dagegen temperaturabhängig und existieren für  $T \gg T_g$ . In Abhängigkeit der Prozessgröße ( $\Delta H_l$ ) können die Verhältnisse  $(\Delta H_g)/(\Delta H_m)$  und  $(\Delta H_g)/(\Delta H_d)$  variieren. In Gleichung 2.6 wird jedoch ein einfacher Zusammenhang der Größen hergestellt, der sich aus Abbildung 2.7 ableiten lässt.

$$\Delta H_d \leq \Delta H_g \leq \Delta H_m \quad (2.6)$$

Da die Größen  $\Delta H_c$  und  $\Delta H_m$  experimentell einfach zugänglich sind, kann diese Eingrenzung der im Hüttensand gespeicherten Wärme bei der späteren Quantifizierung von  $\Delta H_g$  als Indikator zur Bewertung der Ergebnisse dienen. Literaturdaten für die Dimension der eingefrorenen Enthalpie liegen für Hüttensande nicht vor. Auch für Multikomponentengläser des CMAS-Typs sind keine Daten bekannt. Für einzelne Oxide sind Angaben zu  $\Delta H_g$  in [Gutzow und Schmelzer, 1995, Schmelzer und Gutzow, 2011] mit Bezug auf weitere Quellen gegeben. Hierin wird für für  $\text{SiO}_2$ -Glas der Wert  $10,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  angegeben.

### 2.2.3 Herleitung thermodynamischer Daten für den Glaszustand

Die Beständigkeit des Glaszustandes erlaubt die Bestimmung von thermodynamischen Bildungsdaten an Gläsern. Die Messung der Wärmekapazität ist in Analogie zu kristallinen Feststoffen mit kalorimetrischen Methoden möglich. Wärmekapazitäten können ab Temperaturen von etwa 4 K reproduzierbar gemessen werden [Benisek und Dachs, 2008]. Gemessene Wärmekapazitäten können bei Anwendung von Gleichung 2.4 und 2.7 in die Standardbildungsentropie von 1 Mol Glas aus den Elementen umgerechnet werden [Anderson und Crerar, 1993].

$$\Delta_f S_{\text{Glas}}^\circ = S^\circ - \sum_i \nu_i S_{\text{Element},i}^\circ \quad (2.7)$$

mit:  $\nu_i$  = stöchiometrischer Koeffizient

$S_{\text{Element},i}^\circ$  = Standardentropie des Elementes  $i$

Daten für  $S_{\text{Element},i}^\circ$  sind in verschiedenen Quellen [Atkins und Höpfner, 1990, Wedler, 2010, Sigg und Stumm, 1994, Chase, 1998] publiziert. Entropiedaten für Hüttensande können somit einzig aus der Messung der Wärmekapazität gewonnen werden.

<sup>4</sup>in einigen Quellen auch als Verglasungsenthalpie  $\Delta H_{vit}$  bezeichnet

Die Standardbildungsenthalpie  $\Delta_f H_{Glas}^\circ$  eines Hüttensandglases aus seinen Elementen ist dagegen nicht direkt messbar. Die Größe ist zugänglich, wenn ein bekanntes kristallines Referenzsystem zugrunde gelegt und die Enthalpiedifferenz zwischen beiden Zuständen berücksichtigt wird. Die Stoffmenge, auf welche sich die Größen  $\Delta_f H_{Glas}^\circ$  und  $\Delta_f H_{c.r.s.}^\circ$  jeweils beziehen, müssen dabei identisch sein.

$$\Delta_f H_{Glas}^\circ = \Delta_f H_{c.r.s.}^\circ + \Delta H_g^\circ$$

mit:  $\Delta_f H_{c.r.s.}^\circ =$  Standardbildungsenthalpie  
des kristallinen Referenzzustandes (2.8)

$$\Delta H_g^\circ = \text{eingefrorene Enthalpie}$$

Der kristalline Referenzzustand ist einfach zugänglich, wenn die Stoffmengen bekannt sind, welche aus 1 Mol des Ausgangsglases kristallisieren oder entglasen. Kummulativ ergibt sich die Standardbildungsenthalpie  $\Delta_f H_{c.r.s.}^\circ$  nach Gleichung 2.9. Bei einem bekanntem Mineralphasenbestand des kristallinen Referenzsystems ist  $\Delta_f H_{c.r.s.}^\circ$  somit ausschließlich durch Berechnung zugänglich.

$$\Delta_f H_{c.r.s.}^\circ = \sum_i n_i \Delta_f H_{Mineral,i}^\circ$$

mit:  $n_i =$  Stoffmenge des Minerals  $i$  (2.9)  
welche aus 1 Mol Glas resultiert

$$\Delta_f H_{Mineral,i}^\circ = \text{Standardbildungsenthalpie des Minerals } i$$

Nur experimentell bestimmbar ist die Größe  $\Delta H_g^\circ$ . Gutzow und Schmelzer beschreiben eine Methode, die eingefrorene Enthalpie unter Verwendung einer Lösungskalorimetrie zu bestimmen [Gutzow und Schmelzer, 1995, Schmelzer und Gutzow, 2011]. Unter der Voraussetzung, dass beide Proben chemisch absolut identisch sind, kann durch den Vergleich der Lösungswärmen des Glaszustandes zur Lösungswärme des kristallinen Referenzzustandes die Enthalpiedifferenz  $\Delta H_g^\circ$  nach Gleichung 2.10 gemessen werden. Standardmethoden zur Messung der Reaktionswärme der Feststoffauflösung sind die Lösungskalorimetrie unter Verwendung verschiedener Säuremischungen (z. B. DIN EN 196-8) und die Hochtemperaturkalorimetrie unter Verwendung von Oxidschmelzen [Anderson und Crerar, 1993].

$$\Delta H_g^\circ = Q_{Glas} - Q_{c.r.s.} \tag{2.10}$$

mit:  $Q =$  Reaktionswärme

Die Messung der spezifischen Wärmekapazität und der Enthalpiedifferenz  $\Delta H_g^\circ$  sind ausreichend, um unter Anwendung bekannter Datensätze und bei Kenntnis des kristallinen Mineralphasenbestandes die Standardbildungsentropie und -enthalpie eines Hüttensandglases zu bestimmen. Nach der Definition der Gibbs-Energie in Gleichung 2.11 resultiert hieraus letztlich auch die Gibbs Energie für den Glaszustand eines Hüttensandes [Anderson, 2009].

$$\Delta_f G_{Glas}^\circ = \Delta_f H_{Glas}^\circ - T \Delta_f S_{Glas}^\circ \tag{2.11}$$

## 2.3 Interaktion mit wässrigen Lösungen

Hüttensande und Gläser im Allgemeinen reagieren mit wässrigen Lösungen *unmittelbar* nach Kontakt beider Phasen [Conradt, 2008]. Unabhängig von der Intensität und vom Verlauf der Reaktion ist die Auflösung des Feststoffes stets der initiale Prozess einer Hydratation. Zu diesem und den sich anschließenden Prozessen liegen Literaturdaten vor, die im Wesentlichen aus zwei verschiedenen Betrachtungsweisen entstanden sind. Dies sind zum einen die Untersuchungen der Glaschemie, welche unter dem Überbegriff der *Glaskorrosion* Auflösungsprozesse mit dem Ziel untersucht, resistente und dauerhafte Glasstrukturen zu erzeugen. Parallel hierzu betrachtet die Zementchemie den Gesamtprozess der *Hüttensandhydratation* mit dem Ziel, den Prozess zu verstehen und den Reaktionsgrad während der Erhärtungsphase eines Zementes zu steigern. Zwischen beiden Betrachtungsweisen gibt es Schnittmengen. Da die Begriffe Korrosion und Hydratation in Abhängigkeit der Anwendung einen anderen Betrachtungsrahmen haben, werden diese im Rahmen dieser Arbeit wie folgt voneinander abgegrenzt.

*Glaskorrosion* bezieht sich auf strukturelle Veränderungen der Glasoberfläche durch wässrige oder gasförmige Umgebungsbedingungen. Unabhängig von der Basizität oder Acidität des angreifenden Mediums sind der Austausch von Ionen im oberflächennahen Bereich und die Bildung von Reaktionsprodukten auf der Oberfläche die wesentlichen Prozesse der Glaskorrosion [Frugier u. a., 2008, Chave u. a., 2011]. Die Glaskorrosion bildet somit einen geringen Stoffumsatz bei der Reaktion zwischen Glas und Lösung ab.

*Hydratation* im Sinne der Zementchemie beschreibt die chemische Reaktion einer hydraulischen (oder *latent-hydraulischen*), festen Phase mit Wasser unter Bildung eines neuen Reaktionsproduktes, das gewöhnlich als *Hydratphase* bezeichnet wird. Der Begriff Hydratation schließt dabei alle Teilprozesse der Lösung und Fällung ein und umschließt den kompletten Zeitraum der Reaktion [Stark und Wicht, 2000]. Über den Betrachtungsrahmen der Glaskorrosion hinaus, bildet die Hydratation die Gesamtreaktion ab und fungiert als Schnittstelle zur Mikrostruktur von Zementsteinen und Betonen und somit auch zur physikalischen Kenngröße der Festigkeitsentwicklung.

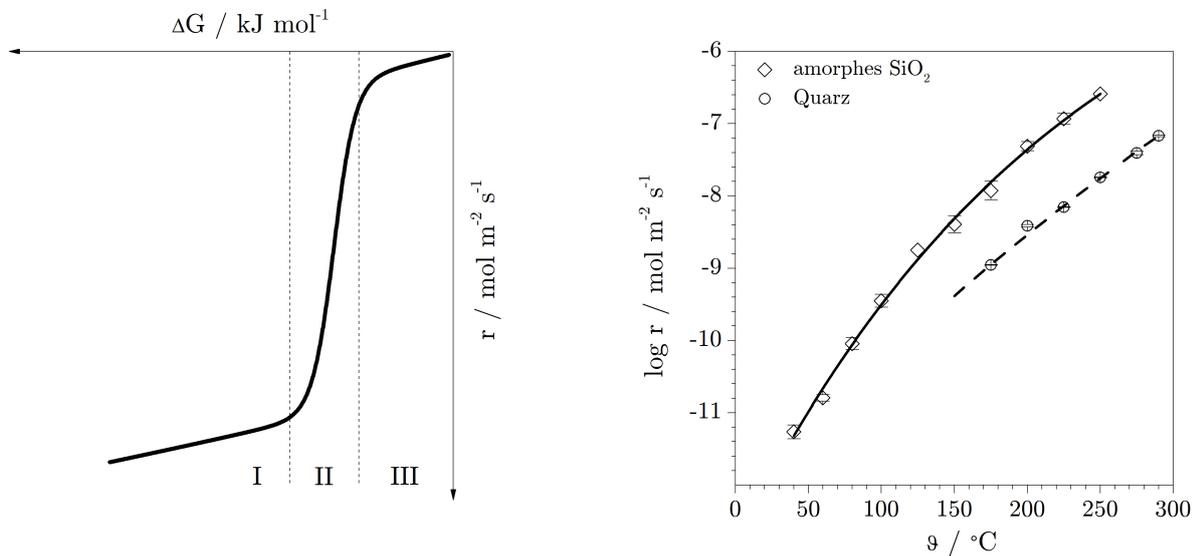
### 2.3.1 Korrosion in der Flüssigphase

Für kristallinen Festkörper, wie z. B. die Klinkerminerale Alit oder Belit, ist bekannt, dass die Hydratation mit dem Prozess der Feststoffauflösung beginnt. Die Geschwindigkeit mit welcher der Feststoff in Lösung geht, wird als *Auflösungsrate* ( $r$  oder  $R$ ) bezeichnet. Die Auflösungsrate wird dabei durch die Oberfläche  $A_s$  des zu lösenden Feststoffes, die Temperatur  $T$  bei welcher die Reaktion abläuft, die Ionenaktivität  $a$  der gelösten Spezies und der Triebkraft  $\Delta G$  bestimmt [Lasaga, 1998, Brantley u. a., 2008].  $\Delta G$  bezieht sich dabei auf die Auflösungsreaktion von 1 Mol Feststoff in 1 Mol gelöste Spezies. Diese Einflussfaktoren finden sich in Verbindung mit Konstanten in universellen Formulierungen der Auflösungsrate wieder [Aagaard und Helgeson, 1982, Grambow, 1992, Lasaga, 1998, Wolff-Boenisch u. a., 2006, White, 1992, Gin u. a., 2008]. Formulierungen, wie das in Gleichung 2.12 gezeigte Beispiel von [Lasaga, 1998], erlauben dabei die Beschreibung des Auflösungsprozesses in Abhängigkeit der Sättigung der Lösung. Für eine hinreichende Distanz zur Sättigungskonzentration im Hinblick auf ein Reaktionsprodukt wird somit das freie, initiale Auflösen des Feststoffes aus seiner Struktur heraus beschrieben. Dies bedeutet, dass bei konstanter Oberfläche und Temperatur die Auflösungsrate maßgeblich von der Untersättigung der Lösung bestimmt wird. Triebkraft und Rate korrelieren dabei nicht durch eine lineare Beziehung. An natürlichen Mineralen und an Zementklinkerphasen wurde beobachtet, dass die Funktion  $r(\Delta G)$  in drei Phasen gegliedert ist (Abbildung 2.8(a)).

$$r = k_0 A_s e^{-E_a/RT} a_{H^+}^{n_{H^+}} f(I_a) \prod_i a_i^{n_i} f(\Delta G)$$

- mit:  $k_0$  = Ratenkonstante  
 $A_s$  = Oberfläche des Feststoffes  
 $E_a$  = Aktivierungsenergie  
 $R$  = allgemeine Gaskonstante  
 $T$  = absolute Temperatur  
 $f(I_a)$  = Funktion der Ionenstärke  
 $a_{H^+}^{n_{H^+}}$  = Aktivität der Hydroxid- und Hydroniumionen  
 $\prod_i a_i^{n_i}$  = Ionenaktivitätsprodukt (IAP)  
 $\Delta G = -RT \ln 10 \log K_{sp}$

Die Interpretation des gemessenen Kurvenverlaufes und dessen Distanz zur ursprünglichen Transition-State-Theorie ist Gegenstand aktueller Diskussionen [Hellmann und Tisserand, 2006, Nicoleau u. a., 2013, Lasaga, 1998]. Die publizierten Messdaten für Minerale geben zwei einfache Aussagen wieder. Im Gleichgewichtszustand ( $\Delta G = 0$ ) findet keine Auflösung statt. Die Auflösungsrate besitzt andererseits in stark untersättigten Bedingungen eine natürliche Obergrenze der Rate (Phase I in Abbildung 2.8(a)). [Nicoleau u. a., 2013] vermuten eine Limitierung der Rate durch Transportprozesse als Ursache dieser Plateau-Bildung.



(a) beobachtete Funktion zwischen  $\Delta G$  und  $r$  nach Daten von [Hellmann und Tisserand, 2006, Nicoleau u. a., 2013]

(b) Auflösungsraten von  $\text{SiO}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $25^{\circ}\text{C}$ , wiedergegeben nach [Icenhower und Dove, 2000, Dove, 1999]

**Abbildung 2.8:** Bedeutung der Triebkraft  $\Delta G$  und der Kristallinität auf die Auflösungsrate  $r$

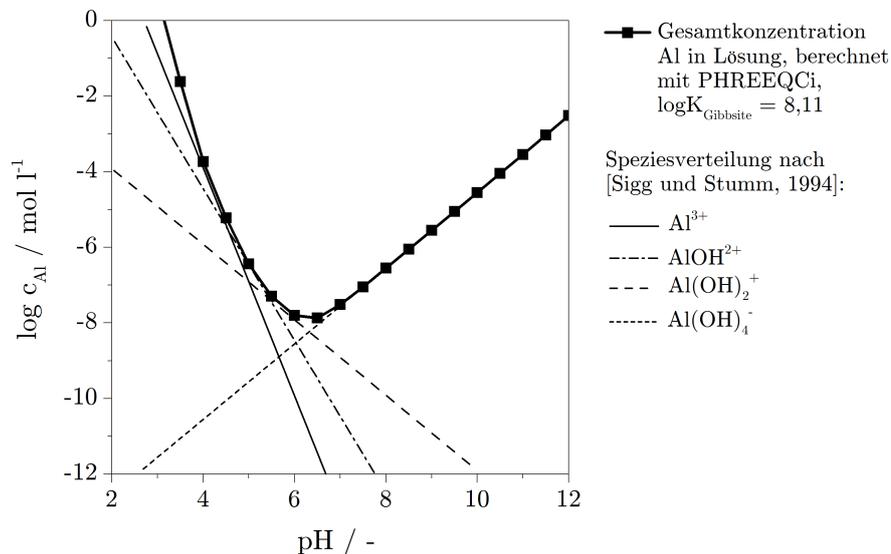
Die Bedeutung der Feststoffstruktur zeigt der Vergleich der Auflösungsraten von amorphen und kristallinen Feststoffen identischer chemischer Zusammensetzung. Ein vielfach untersuchtes Beispiel hierfür ist  $\text{SiO}_2$  (Abbildung 2.8(b)). Für  $\text{SiO}_2$  wird stets eine höhere Auflösungsrate für den amorphen Zustand gemessen.

Kristall und Glaszustand zeigen dabei stets eine Abhängigkeit der Rate von der Temperatur der Lösung [Dove, 1999]. Ältere Untersuchungen an Gläsern zu deren Korrosionsverhalten [White, 1992, Paul, 1990, Scholze, 1988, Grambow, 1992, Jantzen, 1992] beziehen in die Beschreibung der Auflösungs geschwindigkeit häufig Diffusionskoeffizienten ein. Diese kompensieren die Diskrepanz zwischen einem idealen Lösen und der realen Beobachtung. Infolge dieser Beobachtungen werden Ionenaustauschprozesse als initialer Schritt der Glaskorrosion diskutiert [Scholze, 1988, Paul, 1990, White, 1992, Grambow, 1992, Jantzen, 1992, Conradt, 2001a, Brantley u. a., 2008, Frugier u. a., 2008, Casey, 2008, Frugier u. a., 2009, Ciccotti, 2009]. Der Prozess wird dabei in Abhängigkeit der Quelle als *Ionenaustausch* oder als *Auslaugung (Leaching)* bezeichnet. Beschreibungen der Glaskorrosion umfassen beide Bezeichnungen als Superposition aus der Penetration von  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{H}^+$  in die Glasstruktur bei gleichzeitigem Lösen von Ionen aus der Glasstruktur. Die Penetration des Wassers führt dabei zur Ausbildung einer im Vergleich zur ursprünglichen Zusammensetzung chemisch modifizierten Randzone, die in verschiedenen Publikationen als *Gelschicht* bezeichnet wird [Scholze, 1988, Paul, 1990, White, 1992, Grambow, 1992, Wassing und Tigges, 2008a, Wassing und Tigges, 2008b]. Nach einem aktuellen Modell zur Glaskorrosion für allgemeine Gläser [Frugier u. a., 2008, Frugier u. a., 2009] findet der eigentliche Auflösungsprozess erst an der Phasengrenze *Gelschicht* – wässrige Lösung im Anschluss an den Ionenaustausch statt. Gläser unterliegen aus dieser Betrachtungsweise heraus keinem klassischen Lösungs-Fällungs-Prozess, wie er für Zementklinkerphasen bekannt ist und vorausgesetzt wird. Das Auslaugen von einzelnen Ionen aus der Glasphase setzt dabei vielmehr die Annahme voraus, dass einige Bestandteile des Glases *scheinbar* leichter löslich sind als andere.

Aus dieser Betrachtungsweise resultiert die Beschreibung des *inkongruenten Lösens* für die Glaskorrosion von Multikomponentengläsern. Der Begriff *kongruent* leitet sich dabei vom lateinischen *congruentia* ab und steht sinngemäß für *Übereinstimmung*. In Bezug auf das Auflösungsverhalten bezieht sich diese Übereinstimmung auf die chemische Zusammensetzung der Lösung, die im Falle eines kongruenten Lösens die gleichen Stoffmengenproportionen aufweist, wie der zu lösende Feststoff. Diese Beschreibung wird in frühen Untersuchungen zum Hüttensand auch auf dessen Lösungsverhalten übertragen und bis in die Gegenwart angewandt [Keil, 1963, Wassing, 2003]. Bei der Bestimmung von Lösungsraten an Gläsern werden in Folge dieser Beobachtung häufig einzelne Elemente als Indikatoren für den gesamten Lösungsprozess verwendet. [Groß u. a., 1999] beziehen sich auf Natrium, einem sehr leicht löslichen Element der Glasstruktur. [White, 1992] empfiehlt dagegen den Bezug auf Silizium mit Verweis auf Reaktionsprodukte der Oberfläche.

Inkongruentes Lösen beschreibt zunächst eine Beobachtung. Als Ursache für diese Beobachtung werden zwei konträre Ansätze diskutiert. Eine *strukturelle Ursache* wird aus dem Polymerisierungsgrad der glasbildenden  $[\text{MO}_4]$ -Tetraeder abgeleitet. Die Bedeutung des Vernetzungsgrades wird primär für Gläser als Ursache benannt [Olbrich, 1999, Olbrich und Frischat, 2001, Dove u. a., 2008]. Die Mehrzahl der publizierten Daten liefern jedoch keine quantitativen Angaben zum Grad der Vernetzung. An Wollastonite ( $\alpha\text{-CaSiO}_3$ ) und Pseudowollastonite ( $\beta\text{-CaSiO}_3$ ) zeigt [Casey, 2008], dass der Einfluss der Vernetzung prinzipiell gegeben ist. An  $\alpha\text{-CaSiO}_3$ , in welchem die  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder kettenförmig verknüpft sind, wird eine langsame, inkongruente Auflösung beobachtet. Das aus Ringsilikaten bestehende  $\beta\text{-CaSiO}_3$  zeigt dagegen ein vergleichsweise schnelleres und stöchiometrisch kongruentes Lösen [Casey, 2008]. Ein anderer Erklärungsansatz ist die Überlegung, dass inkongruentes Lösen eine Konsequenz aus der Überschreitung der Sättigungskonzentration und folglich der Fällung von Reaktionsprodukten ist. An Feldspäten wurde gezeigt, dass das Wesen der beobachteten Inkongruenz stets in der Bildung einer Hydratphase liegt [Brantley u. a., 2008, Saether und Caritat, 1997, Hellmann und Tisserand, 2006]. Inkongruentes Lösen ist hiernach ein rein *kinetischer* und kein struktureller Effekt. Dieser Ansatz eröffnet die Möglichkeit, die Auflösung von Multikomponentengläsern wie Hüttensanden prinzipiell auch als Lösungs-Fällungs-Reaktion zu betrachten.

Neben den Einflussgrößen der Gleichung 2.12 werden in der Literatur Einflüsse einzelner Elemente auf den Auflösungsprozess diskutiert bekannt. Dies betrifft gleichermaßen die chemische Zusammensetzung eines Glases als auch die Zusammensetzung des Lösungsmediums. Letzte ist durch das IAP in Gleichung 2.12 repräsentiert, die Betrachtung einzelner Ionen werden an dieser Stelle zur Vervollständigung mit aufgeführt. Gelöste  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen beschleunigen nach [Bai u. a., 2009] die Auflösung von amorphem  $\text{SiO}_2$  durch Oberflächenadsorption mit einhergehender Reduzierung der Silanolgruppendichte. Calcium wird konträr bewertet. Steigende CaO-Gehalte *in der Glasstruktur* werden einer erhöhten Reaktivität gleichgesetzt [Wassing, 2003], steigende  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen *im Lösungsmedium* reduzieren dagegen die Auflösungsrate des Feststoffes signifikant [Chave u. a., 2011, Nicoleau u. a., 2013]. Eine der relevantesten Einflussgrößen ist die Konzentration der  $\text{H}^+$ - und der  $\text{OH}^-$ -Ionen, ausgedrückt als pH-Wert der Lösung. In sauren Medien lösen sich Gläser des CMAS-Typen um ein vielfaches schneller als in neutralem Milieu [Groß u. a., 1999, Olbrich, 1999, Olbrich und Frischat, 2001, Sjöberg, 1996]. Ebenfalls beschleunigend wirken rein alkalische Lösungen mit pH-Werten  $> 10$ . Auf diesem Effekt basieren im Wesentlichen die Gruppe der Geopolymerbinder.



**Abbildung 2.9:** amphoterer Charakter des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw. des  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in Abhängigkeit des pH-Wertes

Eine besondere Bedeutung kommt der Rolle des Aluminiums zu. Aluminium besitzt als einziger Bestandteil des Hüttensandglases einen amphoteren Charakter (Abbildung 2.9). Dies bedeutet, dass Aluminium sowohl in sauren, als auch in basischen Medien löslich ist. Nahe des pH-neutralen Bereiches zeigt die Löslichkeit des Aluminiums ein Minimum durch die geringe Sättigungskonzentration von  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$  ( $\log K_{\text{Gibbsite}} = 8,11$ ). In Bezug auf die Auflösungsgeschwindigkeit resultieren steigende  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte in der Hüttensandstruktur in geringeren Lösungsraten [Olbrich, 1999, Olbrich und Frischat, 2001, Hench, 1975, Hench u. a., 1980]. Mehrere Publikationen geben Hinweise darauf, dass bei Koexistenz gelöster Aluminium- und Siliziumspezies diese in Wechselwirkung stehen. Für Aluminium-Konzentrationen unterhalb der Gibbsite-Sättigung reduzieren  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Ionen die Lösungsrate des Siliziums deutlich [Bickmore u. a., 2006]. Die Autoren erklären die Beobachtung durch Adsorption von  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  an den Silanolgruppen der Silikatoberfläche. Für Aluminiumkonzentrationen zwischen 0 und 26 ppm beobachten [Yokoyama u. a., 1989] die beschleunigte Polymerisation von Kieselsäure-Monomeren zu Kieselsäure-Polymeren nach der Bildung von Aluminiumhydroxiden auf der Oberfläche der Siliziumpolymere.

Nach [Exley und Birchall, 1993] führen die Koexistenz von Aluminium- und Siliziumspezies in Lösung zur Bildung von Alumosilikat-Hydratphasen. Deren Bildung wird durch den Einbau von Kieselsäuremonomeren in das Aluminiumhydroxidgitter im Stadium der Keimbildung beschrieben. Bereits in früherer Literatur zur Glaskorrosion werden Alumosilikat-Hydratphasen auf der Glasoberfläche als Diffusionsbarriere diskutiert. Nach [Hench u. a., 1980] reduzieren diese frühen Hydratphasen so auf physikalischem Weg die Auflösungsrate des Feststoffes. Die Beschaffenheit der Oberfläche und mögliche Oberflächendefekte spielen bei der Auflösung eine untergeordnete Rolle und wirken sich nur marginal auf die Auflösungsgeschwindigkeiten aus [Blum u. a., 1989].

### 2.3.2 Korrosion in der Dampfphase

Wassermoleküle sind in einer normalen Atmosphäre allgegenwärtig. In Abhängigkeit des Dampfdruckes und der Temperatur erfolgt dabei die Anlagerung (*Sorption*) von Wassermolekülen auf der Feststoffoberfläche. Ein gängiges Modell zur Beschreibung des Sorptionsverhaltes ist das BET-Modell aus [Brunauer u. a., 1938]. Das Modell erlaubt explizit die Belegung der Oberfläche mit mehreren Schichten eines Moleküls. Daraus folgt, dass bei entsprechend hohem Wasserdampfpartialdruck ( $p/p_0$ ) eine Hydrathülle auf der Oberfläche eines Feststoffpartikels möglich ist. Der Reaktionspartner Wasser steht in diesem Fall aus der Dampfphase zur Verfügung. Nach dem BET-Modell resultieren geringe Wasserdampfpartialdrücke in einer monomolekularen Belegung der Oberfläche. Im Falle von Wasser als Sorbent wird dieser Vorgang als *Hydroxylierung* bezeichnet. Nach Untersuchungen von [D'Souza und Pantano, 2002] ist der Prozess der Hydroxylierung vor allem bei frischen Bruchflächen silikatischer Gläser relevant. Die Hydroxylierung sättigt dabei frei werdende Oberflächenladungen durch die Bindung von OH-Gruppen ab. Die Mengen an Wasser, die durch den Prozess der Hydroxylierung gebunden werden kann, lässt sich überschlägig aus Literaturdaten abschätzen. Aus [Lohmeyer, 1979] ist bekannt, dass der Platzbedarf einer Silanolgruppe (Si-OH) für alkalihaltige Silikatgläser ca 0,3 bis 0,4 nm<sup>2</sup> beträgt. Hieraus ergibt sich ein Belegungsgrad von etwa 6 OH<sup>-</sup>-Gruppen je nm<sup>2</sup> Oberfläche für eine vollständige Belegung (Belegungsgrad = 1). Diese OH<sup>-</sup>-Gruppendichte wird auch in Untersuchungen von [Iler, 1979, D'Souza und Pantano, 2002, Rückriem u. a., 2010] an technischen Gläsern gefunden.

Der Prozess der Hydroxylierung ist für Hüttensande nicht explizit untersucht. Indirekte Beobachtungen zur Wechselwirkung zwischen der Hüttensandoberfläche und der Dampfatmosphäre können aus der Arbeit von [Wünsche, 1996] entnommen werden. Hierin werden Bruchflächen verschiedener Gläser mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht. Die Autorin beschreibt Veränderungen frisch erzeugter Bruchflächen während des wiederholten Ab tastens einer frischen Glasbruchfläche. Die Veränderungen werden als eine Glättung der vormals rauen und texturierten Bruchfläche beschrieben. Nach der Glättung wurden zum Teil „Schmierspuren“, Kontrastverluste und Anhäufungen von Material vor der Messspitze beobachtet. Die Aufnahmen erfolgten im Laborklima in einem Zeitraum von etwa 7 min nach dem definierten Bruch des Glases. [Wünsche, 1996] vermutet die Bildung von Hydratschichten auf der frischen Bruchfläche als Ursache der beobachteten Artefakte.

Werden Wassermoleküle bei hohen Wasserdampfpartialdrücken in einer mehrschichtigen Hydrathülle angelagert, finden in Analogie zur Korrosion in der wässrigen Phase Auflösungsprozesse statt. Stärker als in einer wässrigen Lösung beschränken sich diese jedoch auf den oberflächennahen Bereich des Feststoffes, da gelöste Ionen nicht durch die Gasphase von der Oberfläche abtransportiert werden [Bolck und Dunken, 1983, White, 1992]. Infolge dessen reichern sich gelöste Ionen an der Oberfläche an und bilden wasserhaltige Reaktionsprodukte. Bei Zutritt von CO<sub>2</sub> ist auch die Bildung von Karbonaten möglich.

Auf ungemahlene Hüttensandpartikeln lassen sich bereits im ungemahlene Zustand Karbonate, Alkalyhydroxide sowie Ettringit beobachten [Dressel und Stark, 2010]. Für Hüttensande, welche frei bewittert gelagert wurden, wird der Gehalt an gebundenem  $\text{CO}_2$  als Indikator für die Alterung verwendet [Ehrenberg, 2006b, Ehrenberg, 2006a]. Neben der Temperatur und dem Wasserdampfpartialdruck können weitere Bestandteile der Atmosphäre Einfluss auf die Korrosionsgeschwindigkeit nehmen. Die Gase  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$  verhalten sich inert und zeigen nur mit der flüssigen Schmelze eine Interaktion. Dagegen beschleunigt  $\text{SO}_2$  aus der Atmosphäre in Kombination mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$  die Korrosionsrate deutlich [Bolck und Dunken, 1983].

### 2.3.3 Hydratation von Hüttensanden

Die Hydratation von Hüttensanden in Zementen resultiert in vergleichbaren Reaktionsprodukten wie die Klinkerhydratation selbst. Die Bestandteile des Hüttensandes können dabei überschlägig folgenden Reaktionsprodukten zugeordnet werden. Das Silizium wird in Calcium-Silikat-Hydraten (C-S-H-Phasen) gebunden. Das Magnesium fällt zu einer Hydrotalcit-ähnlichen Phase (HT) aus. Das verbleibende Aluminium bildet Phasen des AFm-Typen oder wird in Calcium-Aluminat-Silikat-Hydrate (C-A-S-H-Phasen) eingebunden [Wang und Scrivener, 1995, Taylor, 1997, Song und Jennings, 1999, Olbrich und Frischat, 2001, Jünger u. a., 2006, Chen, 2006, Lothenbach und Gruskovnjak, 2007, Chen und Brouwers, 2007a, Chen und Brouwers, 2007b].

Die *C-S-H-Phasen* ergeben stöchiometrisch bilanziert das Hauptreaktionsprodukt der Hüttensandhydratation. Hierzu ist bekannt, dass die aus der Hüttensandhydratation gebildeten C-S-H-Phasen sich in ihrem Ca/Si-Verhältnis von den C-S-H-Phasen der Klinkerreaktion unterscheiden. Es werden geringere Werte gemessen, obwohl gleichzeitig in vielen Fällen Portlandite in Koexistenz beobachtet wurde. Für das Ca/Si-Verhältnis dieser C-S-H-Phasen wurden Werte von 0,80 bis 1,10 publiziert [Taylor, 1997, Lothenbach und Gruskovnjak, 2007]. Der Einbau von Aluminium in C-S-H erfolgt durch Substitution von  $[\text{AlO}_{4-6}]$  gegen  $[\text{SiO}_4]$ . Untersuchungen von [Stade u. a., 1984, Sun u. a., 2006, Renaudin u. a., 2009, Bowers und Kirkpatrick, 2009] zeigten dabei, dass die Ca/Si-Verhältnisse in den C-A-S-H-Phasen Einfluss auf die Koordination des Aluminium haben. Bei niedrigen Ca/Si-Verhältnissen wird das interkalierte Aluminium vorwiegend tetraedrisch koordiniert. Steigende Ca/Si-Verhältnisse führen zu einer fast vollständigen Verschiebung hin zu einer oktaedrischen Koordination des Aluminiums. Untersuchungen von [Houston und Carrol, 2009] an synthetisch gefällten C-A-S-H-Phasen zeigen die Verschiebung von  $\text{Al}^{VI}$  zu  $\text{Al}^{IV}$  als Funktion des Reaktionsgrades. Eine amorphe, aluminiumhaltige C-S-H-Phase wird hierin als Zwischenprodukt bei der Bildung von kristallinem Tobermorit gefunden. Eine im Rahmen von Modellierungen häufig verwendete Stöchiometrie für Phasen des C-A-S-H-Typen ist  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  in Anlehnung an das natürliche Mineral Strätlingite [Lothenbach und Gruskovnjak, 2007].  $\text{C}_2\text{ASH}_8$  wird dabei bereits formell den Phasen des AFm-Typen und nicht mehr den C-S-H-Phasen zugeordnet [Taylor, 1997].

*Hydrotalcit-ähnliche Phasen* bilden als weiteres Reaktionsprodukt einen Überbegriff für verschiedene Magnesium-Aluminium-Doppelschichthydroxide. Als Zwischenschicht-Anion ist im Wesentlichen  $\text{OH}^-$  vertreten ist. Das Verhältnis zwischen Magnesium und Aluminium innerhalb der Phasen ist variabel. Eine allgemeine Formel zur Beschreibung der Stöchiometrie gibt [Lothenbach u. a., 2008] durch die Beschreibung  $\text{Mg}_{1-x}(\text{Al,Fe})_x(\text{OH})_2 \cdot [\text{A}^{n-}]_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ . Steigende Gehalte an Hüttensand und fortschreitende Hydratationsdauer (*Jahre*) führen nach [Taylor u. a., 2010] zu sinkenden Magnesiumgehalten in der Hydratphase. Für die Hydrotalcite, die durch Hydratation von Hüttensanden in Zementen gebildet werden, beträgt das Mg/Al-Verhältnis etwa 2:1 [Wassing, 2003, Lothenbach und Winnefeld, 2006, Wassing und Tigges, 2008a]. In älteren Quellen werden breitere Variationen (2:1 bis 2,5:1) angegeben [Richardson u. a., 1994, Wang und Scrivener, 1995].

Magnesium- und aluminiumhaltige Doppelschichthydroxide bilden in der Abfolge der Hüttensandhydratation eine der primären Hydratphasen. HT fällt bereits bei pH-Werten von etwa 10, einem Wert der beim Anmischen von Beton rasch überschritten wird, aus der Lösung aus [Blanc u. a., 2010b]. Die Bildung von HT wird daher von verschiedenen Autoren als die primär gebildete Hydratphase angegeben [Olbrich, 1999, Olbrich und Frischat, 2001, Wassing, 2003].

Die Kinetik der Hüttensandhydratation ist neben den Reaktionsprodukten Gegenstand vieler Untersuchungen. Es ist bekannt, dass Hüttensande innerhalb der Erhärtungsphase von Zementen und Betonen deutlich geringere Umsatzgrade zeigen als das Hauptklinkermineral Alit. Durchschnittliche Angaben liegen bei 20 bis 40 M.- % nach eine Hydratationsdauer von 28 d [Lumley u. a., 1996]. Für die Bestimmung des Umsatzgrades von Hüttensanden in Zementen und Betonen wurden in den vergangenen Jahrzehnten verschiedene Methoden angewandt. Eine einfache, gravimetrische Bestimmung des gebundenen Wassers ist in Folge des unterschiedlichen Kristallwasseranteils der Reaktionsprodukte nicht ausreichend, um den Reaktionsfortschritt zu charakterisieren. Dies gilt sowohl für Portlandzemente und im speziellen auch für Hüttensande [Stark u. a., 1991]. Selektive Löseverfahren stellten in den vergangenen Jahrzehnten die häufigste Methode dar, den Reaktionsgrad zu messen. Sie basieren auf einer Gegenüberstellung zwischen den Massen des Hüttensandglases und und der Masse an gelösten Hydratphasen unter Berücksichtigung von Korrekturfaktoren. Die Fehlerfortpflanzung aus den einzelnen Faktoren und die unvollständige Löslichkeit einzelner Hydratphasen (speziell HT) resultieren dabei in hohen relativen Fehlern zu frühen Messzeiten sowie hohen absoluten Fehlern bei fortgeschrittener Hydratation [Battagin, 1992, Lumley u. a., 1996, Bougara u. a., 2010, Haha u. a., 2010, Kocaba u. a., 2012]. Die Messung der Hydratationswärme liefert zuverlässige Aussagen zum zeitlichen Reaktionsverlauf (Abbildung 2.10). Für Hochofenzemente erlaubt die Superposition der Klinker- und der Hüttensandreaktion jedoch keine Differenzierung in den Stoffumsatz des Klinkers und in den des Hüttensandes [Gruyaert u. a., 2010, Kocaba u. a., 2012, Darquennes u. a., 2013]. Auch bei der Reduktion der Betrachtung auf Modellsysteme erlaubt das Fehlen von thermodynamischen Bezugsdaten ( $\Delta_r H^\circ$ ) nur qualitative oder vergleichende Aussagen [Meinhard und Lackner, 2008].

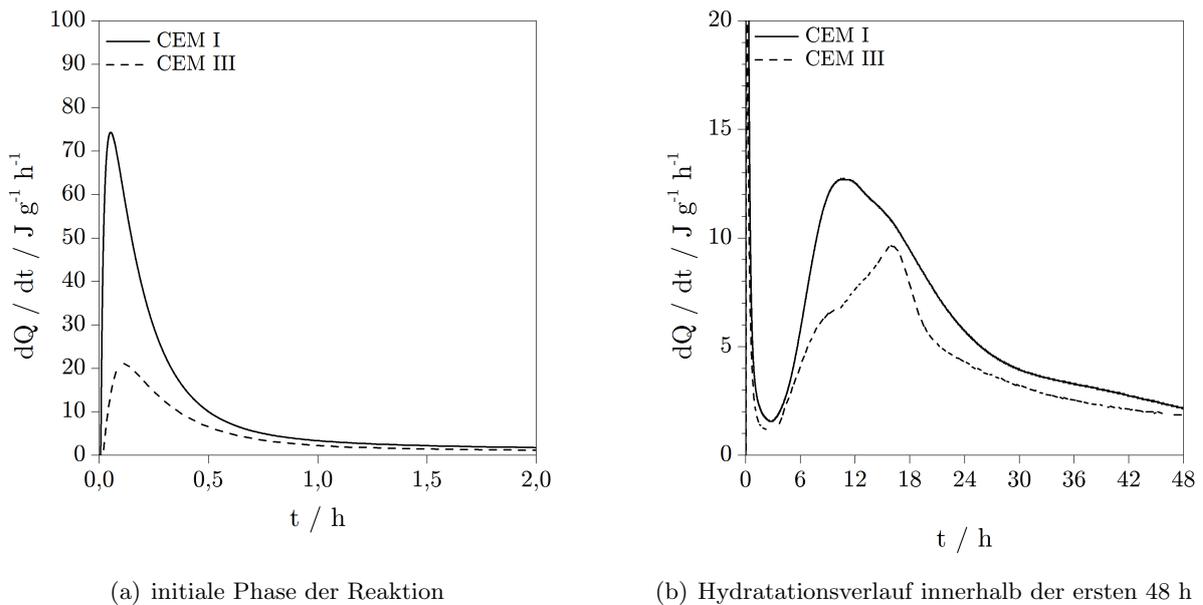


Abbildung 2.10: Beispiel für den Hydratationswärmeverlauf eines Portland- und eines Hochofenzementes

Aussagen zum Reaktionsfortschritt wurden ebenfalls aus der mittels DSC einfach zu messenden *Entglasungsenthalpie*  $\Delta H_d$  abgeleitet. Nach [Kocaba u. a., 2012] bietet diese Methode jedoch keine hinreichende Korrelation zu anderen Methoden. Als Ursache kommen Ergebnisse von [Dressel und Reformat, 2012] in Betracht, worin gezeigt wurde dass  $\Delta H_d$  stets eine Funktion der Partikelgröße ist. Gute Aussagen können aus der quantitativen Auswertung von Anschliffen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) gewonnen werden. Neben dem realen, visuellen Eindruck liefert die Zuordnung eines definierten Grauwertes zu einer chemischen Zusammensetzung des Analysevolumens eine hinreichend quantitative Aussage zum Hydratationsgrad des Hüttensandes. In Folge der natürlichen Partikelgrößenverteilung von Hüttensandmehlen sind eine hohe Anzahl Aufnahmen über eine große Analysefläche nötig, um repräsentative Aussagen abzuleiten [Feng u. a., 2004, Kocaba u. a., 2012, Darquennes u. a., 2013].

Einflüsse auf den Hydratationsgrad eines Hüttensandes sind ebenfalls für betontechnologische Kenngrößen bekannt. Nach [Battagin, 1992, Lumley u. a., 1996, Escalante u. a., 2001] erhöht sich der Umsatzgrad mit steigender Temperatur und steigenden w/z-Werten deutlich. Voraussetzung für einen hinreichenden Reaktionsgrad ist jedoch stets die Gegenwart eines weiteren Reaktionspartners im Sinne eines Anregers bzw. Aktivators. Allgemein werden hierfür ein hohes basisches Milieu vorausgesetzt. Dabei gehen einige Quellen davon aus, dass es unbedeutend ist, welchen Ursprung die  $\text{OH}^-$ -Anregung hat [Ehrenberg, 2006b]. Im Falle von hüttensandhaltigen Zementen ist die Anregung gegeben durch das bei der Klinkerhydratation gebildete  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [Ehrenberg u. a., 2008a] und den Alkalien des Zementes. Dass steigende pH-Werte der Porenlösung dabei nicht zwingend mit hohen Druckfestigkeiten der hüttensandhaltigen Zementen korrelieren, geht aus [Roy und Malek, 1993, Bellmann und Stark, 2009] hervor. Steigende  $\text{SO}_3$ -Gehalte in hüttensandhaltigen Zementen wirken sich reduzierend auf die Normdruckfestigkeit nach 28 d aus [Frigione, 1994].

Als weiteres Reaktionsprodukt der Hüttensandhydratation wird in einer im Jahr 2008 veröffentlichten Hypothese [Wassing und Tigges, 2008a, Wassing und Tigges, 2008b] das *Silikat-Hydrogel* diskutiert. Hiernach trägt die Bildung des Silikat-Hydrogel auf der Hüttensandoberfläche maßgeblich zu der Reaktionsgeschwindigkeit der Hüttensande im Zement bei. Die These lässt dabei offen, ob das Silikat-Hydrogel aus einer übersättigten Lösung gefällt wird oder durch einen anderen Prozess gebildet wird. Dem gebildeten Hydrogel ordnen die Autoren zwei Eigenschaften zu, welche sich negativ auf die Festigkeitsentwicklung der Zemente auswirken. Zum einen reduziert das Hydrogel physikalische den Stofftransport zwischen Lösung und Feststoffoberfläche im Sinne einer Diffusionsbarriere. Zum Zweiten tragen Morphologie und Viskosität des Hydrogels nicht zur Festigkeitsbildung in hüttensandhaltigen Zementen bei. Die Stoffmenge des gebildeten Hydrogels leiten Wassing und Tigges stöchiometrisch ab. Hierbei wird angenommen, dass diejenige Menge an Silizium für die Hydrogelbildung zur Verfügung steht, welche nicht durch Aluminium Alumosilikat-Hydratphasen und durch Calcium zu C-S-H-Phasen gebunden wird. Die Autoren nehmen dabei für die Reaktion eines Hüttensandes mit Wasser die Stoffmengenproportionen  $\text{Al}/\text{Si} = 1:1$  für Alumosilikathydrat,  $\text{Mg}/\text{Al} = 2:1$  für HT sowie  $\text{Ca}/\text{Si} = 2:1$  für C-S-H an. Das Hydratationsmodell von Wassing und Tigges stützt somit ältere Annahmen [D'Ans und Eick, 1954], wonach die Belegung der Hüttensandoberfläche für frühe amorphe Reaktionsprodukte einen wesentlichen Einfluss auf die Reaktionskinetik hat. Die Hypothese und ihr vorausgegangene Arbeiten [Wassing, 2003] entkoppeln zudem die Begriffe *Reaktivität von Hüttensanden* und *Leistungsfähigkeit im Zement*. Andere Quellen [Bougara u. a., 2010] setzen diese beiden Eigenschaften quasi gleich. Reaktive Aluminate wurden in einer Fortführung der Silikat-Hydrogel-Hypothese [Wassing und Tigges, 2008b] als beschleunigender Zusatz untersucht und diskutiert. Durch die Zugabe von Metakaolin und Tonerdeschmelzzement konnte eine Festigkeitssteigerung an hüttensandhaltigen Zementen beobachtet werden. Ein eindeutiger Bezug der Zusätze zur Reaktion des Hüttensandes steht in diesen Betrachtungen jedoch noch aus.

## 2.4 Bruchverhalten und Mahlung

Der Begriff Hüttensand leitet sich neben dem Ort der Entstehung auch durch dessen körnige Beschaffenheit ab, welche in ihrer Korngröße einem Natursand ähnlich ist. In dieser Form kann Hüttensand weder als Zement- noch als Betonausgangsstoff verwendet werden. Der Prozess der Mahlung eines Hüttensandes zu Hüttensandmehl ist daher grundlegend zur Nutzung in der Zement- oder Betonindustrie. Die hierbei erzeugte Partikelgröße (Mahlfeinheit) ist nach wie vor die wichtigste Steuergröße für die Festigkeitsentwicklung hüttensandhaltiger Zemente. Dabei gilt grundsätzlich, dass steigende Mahlfeinheiten zu höheren Festigkeiten im Beton führen.

### 2.4.1 Grundlagen zum Bruchverhalten glasiger Feststoffe

Bei der mechanischen Beanspruchung von Gläsern durch eine äußere Kraft, werden analog zu den kristallinen Feststoffen resultierenden Spannungen durch *elastische* und *plastische* Verformungen aufgenommen und abgebaut. Aufgrund eines Elastizitätsmodul von 70 GPa bis 100 GPa [Lin und Liu, 2006, Rouxel, 2006] besitzen Gläser im Allgemeinen eine geringe Duktilität und Bruchzähigkeit ( $K_{Ic} \approx 0,8 - 1,0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$ ) [Carter und Norton, 2007]. Durch diese Eigenschaft werden sie als *spröde* charakterisiert. Der spontane Sprödbbruch ist die typische Erscheinungsform, wenn Gläser über ihre Festigkeit (aufnehmbare Spaltbruchspannung) hinaus beansprucht werden.

Anders als bei polykristallinen Zementklinkern, bei denen die Proportion und die Kristallitgröße der Hauptphasen dessen Mahlbarkeit maßgeblich bestimmen [Maki u. a., 1993, Hills, 2007], liegen innerhalb der Glasstruktur eines Hüttensandes keine natürlichen Phasengrenzen oder kristalline Spaltebenen vor. Hierdurch fehlt ein struktureller Ansatz für den Bruch eines Partikels. Das Bruchverhalten eines glasigen Partikels kann daher als *isotrop* betrachtet werden. Als Ort der Rissentstehung verbleiben daher Defekte innerhalb der Struktur und die Oberfläche des Partikels. Neben makroskopischen Strukturdefekten (Abbildung 2.4(b)) werden vor allem die unregelmäßigen Distanzen zwischen glasbildenden Tetraedern diskutiert. In Untersuchungen von [Swiler u. a., 1995, Guin und Wiederhorn, 2006] werden diese Zwischenräume als Rissansatz gewertet. [Swiler u. a., 1995] schätzt rechnerisch die Dimension dieser Zwischenräume auf 0,45 nm ab. Nach der Definition aus Abbildung 2.1 entspricht die dem Übergangsbereich zwischen SRO und MRO. Die Beschaffenheit der Oberfläche und deren nanoskopischen Defekte werden als weitere maßgebliche Einflussgröße für die geringen Festigkeiten von Gläsern diskutiert [Andrews, 1999, Salman und Gorham, 2000, Brajer u. a., 2003, Salman u. a., 2007, Carter und Norton, 2007]. Bereits im Jahr 1921 postulierte [Griffith, 1921], dass es einen direkten Zusammenhang zwischen den Strukturdefekten auf der Oberfläche und der Festigkeit des Glaskörpers existiert. Griffith integrierte den Einfluss der Oberfläche in eine vereinfachte Energiebilanz (Gleichung 2.13).

$$\frac{dE_e}{dc} = \frac{dE_s}{dc}$$

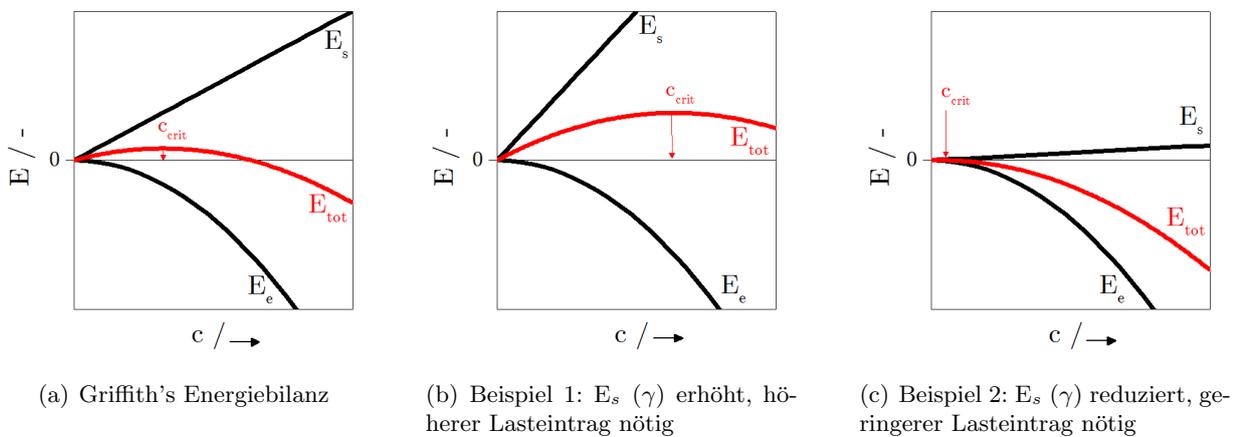
mit:  $E_s = 4 \cdot c \cdot \gamma$

$$E_e = \frac{\pi \cdot \sigma^2 \cdot c^2}{E}$$

(2.13)

$c$  = Risslänge  
 $\gamma$  = Oberflächenenergie  
 $\sigma$  = resultierenden Spannung (aus mechanischen Beanspruchung)  
 $E$  = Elastizitätsmodul

Die Gleichung drückt die Balance zwischen zwei konträren Beiträgen aus, die in Folge einer mechanischen Beanspruchung unmittelbar Einfluss auf den Bruchvorgang nehmen. Dies sind zum einen die Energie  $E_s$ , die zur Bildung einer Bruchfläche durch Trennung vorhandener Bindungen aufgebracht werden muss. Zum anderen der Term  $E_e$ , der das Vermögen des Feststoffes Energie in elastischer Verformung aufzunehmen repräsentiert [Stølen u. a., 2005, Carter und Norton, 2007]. Aus Gleichung 2.13 und deren graphischen Darstellung in Abbildung 2.11 folgt, dass sich ein Riss mit der Risslänge  $c$  aus der Resultierenden beider Größen  $E_s$  und  $E_e$  ergibt. Das Maximum der Resultierenden repräsentiert dabei die kritische Risslänge  $c_{crit}$ , einer Größe die entscheidend dafür ist, ob ein Riss infolge einer Kraft zum Bruch führt oder durch eine elastische Verformung aufgenommen wird. Risslängen  $c < c_{crit}$  führen dabei nicht zum Bruch (stabiler Riss). Die Spannung wird ausschließlich durch Verformung abgebaut. Risslängen  $c > c_{crit}$  (instabiler Riss) resultieren im Spröbruch des glasigen Festkörpers [Carter und Norton, 2007].

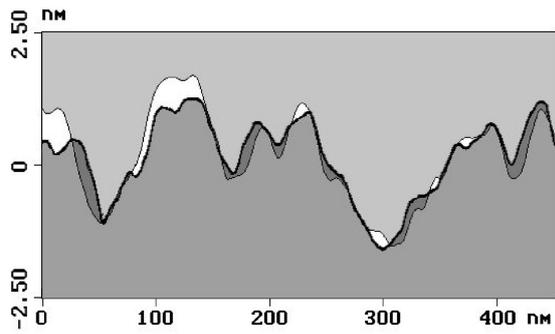


**Abbildung 2.11:** Einfluss von  $E_s$  und  $E_e$  auf  $c_{crit}$ , schematische nach [Carter und Norton, 2007]

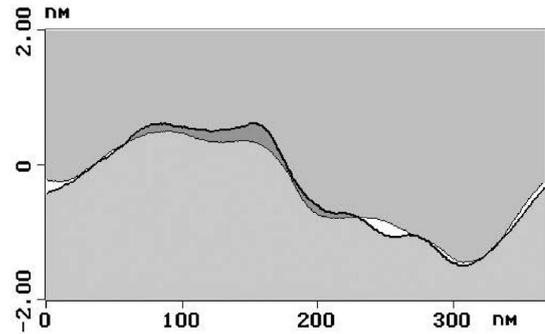
Diese Balance der beiden Energiebeiträge und deren Modifikation wird industriell in verschiedenen Anwendungsgebieten genutzt. In der Glasindustrie werden die Festigkeitssteigerungen industrieller Gläser durch thermische oder chemische Modifikation (z. B. Coating Verfahren) der Glasoberfläche angewandt [Jackson u. a., 1981, Scholze, 1988, Vogel, 1992, Johnson u. a., 2003, Varshneya, 2010]. In der Zementindustrie, in der eine hohe Zerkleinerungsrate angestrebt wird, werden sowohl  $E_s$  als auch  $E_e$  modifiziert. In die Variation von  $E_e$  fließt dabei vorwiegend die Steuerung und die Bauart des Mahlaggregates ein. Der Term  $E_s$  wird dagegen durch die Zugabe oberflächenaktiver Substanzen zur Mahlung, den *Mahlhilfsmitteln*, beeinflusst. In der Balance beider Beiträge besitzt der Term  $E_e$  ein höheres Gewicht, da die Risslänge  $c$  hier quadratisch in die Funktion eingeht. Dies bedeutet, dass ein höherer Lasteintrag durch das Mahlaggregat den linearen Beitrag der Oberflächenspannung  $\gamma$  kompensieren kann.

## 2.4.2 Die Bruchfläche

Bruchflächen sind bei der Mahlung des Hüttensandes erzeugte Oberflächen des vormals kompakten Hüttensandkorns. Sie sind somit gewöhnliche Partikeloberflächen, jedoch zu einem frühen Stadium ihrer Entstehung. Bruchflächen unterliegen mit fortschreitender Zeit einer strukturellen Veränderung infolge der Wechselwirkung mit der umgebenden Atmosphäre. Aus diesem Grund und der unregelmäßigen Beschaffenheit der Partikelform sind zu frischen Bruchflächen keine expliziten Untersuchungen an Hüttensanden bekannt. Der Kenntnisstand zu glasigen Bruchflächen kann daher nur komplementär aus Untersuchungen technischer, meist planarer Gläser abgeleitet werden. Die hierbei zumeist angewandte Methode ist die Rasterkraftmikroskopie (AFM) [Poggemann u. a., 2001, Poggemann u. a., 2003, Heide u. a., 2003, Frischat u. a., 2004, Guin und Wiederhorn, 2006].



(a) Bruchfläche eines Kalk-Natron-Glases, gebrochen in Luft, aus [Guin und Wiederhorn, 2006]



(b) Bruchfläche eines SiO<sub>2</sub>-Glases, gebrochen in Wasser, aus [Guin und Wiederhorn, 2006]

**Abbildung 2.12:** AFM-Aufnahme an einer frischen Bruchfläche

Aus den AFM-Aufnahmen ist bekannt, dass Bruchflächen, welche unter Vakuumbedingungen erzeugt werden, Höhenprofile von 1 bis 2 nm zeigen. Aus [Poggemann u. a., 2003] ist bekannt, dass verschiedene Gläser sich infolge unterschiedlicher Atomdistanzen auch in der Textur der Bruchfläche unterscheiden. Allen Gläsern gemein ist, dass die Profilierung den Abständen von wenigen verknüpften Tetraedereinheiten entspricht. Die Bruchfläche von Gläsern ist somit nicht atomar glatt, sondern besitzt eine Rauheit in der Dimension der MRO. Die artefaktfreie Abbildung der Textur ist nach den Ergebnissen von [Wünsche, 1996] nur für wenige Minuten möglich. Die Bruchfläche ist bestrebt, freie Ladungen rasch auszugleichen. Als Reaktionspartner steht hierfür H<sub>2</sub>O aus der Atmosphäre zur Verfügung (Abschnitt 2.3.2). Aus den Beobachtungen von [Wünsche, 1996] und [Guin und Wiederhorn, 2006] kann geschlussfolgert werden, dass die Hydroxylierung einer Bruchfläche zu einer tendenziellen Glättung der Textur führt.

Der Prozess der Hydroxylierung und die Atmosphäre in der der Bruch stattfindet, wirken sich direkt auf die Rissfortpflanzungsgeschwindigkeit aus [Wiederhorn, 1967, Wiederhorn und Bolz, 1970, Michalske, 1982, Michalske, 1983]. Die Geschwindigkeit der Rissfortpflanzung in der Glasstruktur ist in Luft signifikant höher ( $3 \cdot 10^{-3}$ , bezogen auf Abbildung 2.12(a)) als in flüssigem Wasser ( $3 \cdot 10^{-7}$ , bezogen auf Abbildung 2.12(b)). Ursache der verlangsamten Rissausbreitung sind Korrosionsprozesse, welche durch Transportprozesse (Ionenaustausch) Spannungen innerhalb der Glasstruktur abbauen [Webb und Garofalini, 1998, Tandon und Glass, 1998, Gy, 2003, Abrams u. a., 2003, Fett u. a., 2005, Célarié u. a., 2007, Freiman u. a., 2009, Fett u. a., 2012].

### 2.4.3 Mahlung von Hüttensand

Die großtechnische Mahlung von Hüttensand erfolgt in Mühlen verschiedener Bauarten. Diese bestehen zumeist aus einer oder mehreren Mahlkammern und einem Sieb. Im Vergleich zu anderen Hauptbestandteilen, ist der Mahlprozess bei der Herstellung hüttensandhaltiger Zemente energieintensiv. Der Arbeitsindex nach Bond liegt für Hüttensande (etwa 18-20 kWh t<sup>-1</sup>) meist über dem von Zementklinkern (etwa 13-16 kWh t<sup>-1</sup>) [Wienke u. a., 2002, Schubert, 2003, Hills, 2007]. Der Wirkungsgrad der Mühlen ist dabei gering und wird in [Sottili und Padovani, 2001] mit 5 % angegeben. Ursache für den geringen Wirkungsgrad ist der Energieverlust in Form von Wärme. Nicht im Wirkungsgrades berücksichtigt ist die Nutzung der entstehenden Wärme zur Trocknung des Hüttensandes und im Falle einer gemeinsamen Vermahlung mit Klinker und Sulfat-trägerphasen auch zur partiellen Entwässerung des CaSO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O [Harder, 2010]. Die Mahlbarkeit eines Hüttensandes wird von der Zusammensetzung der Glasstruktur, seiner Eigenfeuchte und dem Grad der Vorhydratation beeinflusst. Erhöhte TiO<sub>2</sub>-Gehalte in der schmelzflüssigen Hochofenschlacke führen nach [Ehrenberg, 2003] zu einer porösen, teils schaumigen Makrostruktur und somit zu einer leichteren Mahlbarkeit.

[Yoshida u. a., 2004] beobachtete an einer Reihe Natrium-Alumosilikatgläser, dass steigende  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte zu höheren E-Moduli, einer höheren Härte (nach Vickers) und einer leichteren Einleitung eines Risses bei konstanter Last bewirken. Neben der Glasstruktur wirkt sich der Eintrag von flüssigem Wasser durch die Eigenfeuchte des HÜS negativ auf den Mahlprozess aus. Unmittelbar nach dem Mahlprozess haften dem Hüttensand etwa 6 % bis 8 % Eigenfeuchte an. Werden Wassergehalte in dieser Größenordnung in den Mahlprozess eingetragen, führt dies zu einer gröberen Mahlfeinheit im Vergleich zu einem trockenen Hüttensand [Seemann, 2008]. Wasser, das infolge einer Vorhydratation bereits chemisch gebunden vorliegt, verfälscht den Mahlprozess durch den Abrieb und die Anreicherung der weichen Hydratphasen im Feinstbereich des Hüttensandmehles. Vorhydratisierte Hüttensande müssen daher für eine vergleichbare Leistungsfähigkeit im Zement feiner aufgemahlen werden, als frische Hüttensande [Schäfer, 2003]. Für den Herstellungsprozess hüttensandhaltiger Zemente zeigt die getrennte Vermahlung des Hüttensandes und Vorteile hinsichtlich Energieverbrauch und Steuerung der Festigkeits- und Verarbeitungseigenschaften des Zementes [Öner u. a., 2003, Öner, 2000, Trenkwald und Ludwig, 2001, Wang u. a., 2005].

Zur Steigerung der Energieeffizienz und zum Teil der auch der Zementeigenschaften werden oberflächenaktive Substanzen (*Mahlhilfsmittel*) eingesetzt. Mahlhilfsmitteln werden vorwiegend für die Mahlung von Klinker und Kalkstein eingesetzt. Die Einschätzung ihrer Effizienz erfolgt vorrangig anhand der Bewertung des Mühlendurchsatzes [Guelle u. a., 1972]. Die wichtigsten Vertreter der Mahlhilfsmittel sind Formulierungen auf Basis von Aminen (z. B. Triethanolamin - TEA, Triisopropanolamine - TIPA, Diethanolisopropanolamine - DEIPA) und mehrwertigen Alkoholen (z. B. Diethylenglycol - DEG, Polyethylenglycol, PEG). In geringerem Umfang werden als Bestandteil in Formulierungen auch Polycarboxylathether (PCE) [Dressel und Stark, 2010, Heller u. a., 2011], Öl- und Fettsäuren [Tugrul Albayrak u. a., 2005, Albayrak u. a., 2007] und Zuckerderivate [Katsioti u. a., 2009, Gao und Deng, 2011] eingesetzt. Übliche Dosiermengen für eine Mahlhilfsmittel liegen im Bereich von 0,02 % bis 0,10 %. Produkte, welche zudem auf die Steuerung von Zementeigenschaften abzielen, können zum Teil auch höher dosiert werden. Der quantitative analytische Nachweis dieser Substanzen im Zement oder Beton ist aufgrund der geringen Stoffmengen nur sehr eingeschränkt möglich [Jeknavorian u. a., 1998].

Die Wirkweise der Mahlhilfsmittel ist primär aus praktischen Beobachtungen am Mahlprozess abgeleitet. Es liegen nur unzureichende Informationen zur Wechselwirkung der Substanzen mit der Feststoffoberfläche während des Mahlprozesses vor. Die Mehrzahl der Publikationen hierzu beschreibt die positive Wirkung durch die Herabsetzung der Oberflächenenergie  $\gamma$  des Feststoffes [Rechenberg, 1986, Gartner, 1993, Jeknavorian u. a., 1998, Sottili und Padovani, 2000, Engelsen, 2008, Recchi u. a., 2010]. Diese Annahme wird durch Griffiths Modell (Abbildung 2.11) unterstützt. Es liegen aber keine genauen Informationen zum Sorptionsverhalten der Substanzen auf der Oberfläche vor. Ausreichend für eine Reduzierung von  $\gamma$  ist eine Physisorption der Moleküle auf der Oberfläche. Mit Ausnahmen der Carbonsäuren ist zu keinem Mahlhilfsmittel eine stärkere Bindung als die Physisorption beschrieben. Zu den Carbonsäuren mit den funktionalen Gruppen R-COOH und H-COOH berichtet [Bolck und Dunken, 1983] von einer stark korrosionsfördernden Wirkung an industriellen Gläsern. Für die Wirkstoffe TEA und TIPA ist der Einfluss auf die Hydratation der damit hergestellten Zemente untersucht [Gartner, 1993, Heren und Ölmez, 1996, Sandberg und Doncaster, 2004, Heinz u. a., 2010, Huang und Shen, 2011]. Hierzu ist bekannt, dass TEA und TIPA bereits in geringen Dosiermengen eine Erhöhung der Frühfestigkeiten bewirken. Der Effekt wird auf eine beschleunigte Bildung von Produkten aus der  $\text{C}_3\text{A}$ -Reaktion zurück geführt [Lieber und Richartz, 1972, Ramachandran, 1973, Dodson, 1990, Heren und Ölmez, 1997, Aiad u. a., 2003, Aggoun u. a., 2008, Assaad u. a., 2009, Cheung u. a., 2011].

## 3 Arbeitsmethoden

### 3.1 Kalorimetrie

Kalorimetrische Methoden sind ein wesentliches Werkzeug zur Bearbeitung der Thematik. Für die einzelnen Problemstellungen wurden verschiedene Kalorimeter benutzt, um Materialkennwerte oder Reaktionswärmen zu messen.

#### Tieftemperaturkalorimetrie

Für die Bestimmung der Standardbildungsentropie wird gemäß Gleichung 2.4 die spezifische Wärmekapazität mittels Tieftemperaturkalorimetrie gemessen. Hierfür wurde das PPMS (*Physical Properties Measurement System*) verwendet, ein quasi-adiabatisches Tieftemperatur-Kalorimeter auf dem Prinzip der Relaxationskalorimetrie. Die Messung wurde an Pulverproben im Glaszustand durchgeführt. Für die Messungen wurde eine Masse von durchschnittlich 18 mg verwendet. Die Aufnahmen erfolgten in verpressten Aluminium-Tiegeln. Eine Messung bestand aus 60 Einzelschritten und umfasste einen Temperaturbereich von 5 K bis 300 K in einer logarithmischen Skalierung. Die Probenpräparation und  $C_p$ -Messung selbst entspricht der in [Dachs und Bertoldi, 2005, Dachs und Geiger, 2009, Benisek und Dachs, 2008] beschriebenen Vorgehensweise.

#### DSC

Zustands- und Phasenänderungen in Abhängigkeit der Temperatur können mittels dynamischem Differenzkalorimeter für Temperaturen oberhalb 298 K abgebildet werden. Hierbei werden Informationen zu der Temperatur der Zustands- oder Phasenänderung sowie die zugehörige Enthalpieänderung gemessen. Zur Bestimmung von  $T_g$ ,  $\Delta H_d$  und  $\Delta H_m$  wurde das dynamische Differenzkalorimeter *Setsys 16/18* des Herstellers Setaram verwendet. Die Aufnahmen erfolgten im kalibrierten Temperaturbereich von 20 °C bis 1500 °C. Die kalibrierte Heizrate betrug 10 K min<sup>-1</sup>. Abweichungen von der Heizrate wurden separat kalibriert und sind in den Daten angegeben. Für die Aufnahmen wurden Pulverproben von je 40 mg bis 50 mg mit den in Tabelle 4.2 angegebenen Feinheiten verwendet. Die Basislinie des Kalorimeters wurde in der Auswertung berücksichtigt.

#### Lösungskalorimetrie

Die Enthalpiedifferenz  $\Delta H_g$  zwischen dem glasigen und dem kristallinen Zustand wurde nach Gleichung 2.10 bestimmt. Hieraus folgt, dass die  $\Delta H_g$  aus den Reaktionswärmen beider Zustände abgeleitet werden kann, welche bei der vollständigen Auflösung der Feststoffe in einem Lösungsmedium entsteht. Im Rahmen dieser Untersuchungen waren zwei Methoden zur Quantifizierung von  $\Delta H_g$  verfügbar.

**Adiabatische Lösungskalorimetrie** nach DIN EN 196-8 zur Bestimmung der Hydratationswärme wurde unverändert auf die Messung der Lösungswärme angewandt. In den Versuchen wurden jeweils ein Hüttensandmehl in der in Tabelle 4.2 angegebenen Feinheit und dessen Gleichgewichtskristallisat gegenübergestellt. Die Gleichgewichtskristallisate wurden hierfür auf eine Feinheit < 32  $\mu\text{m}$  durch Mörsern aufbereitet. In Anlehnung an DIN EN 196-8 wurden 3,57 g  $\pm$  0,005 g Feststoff in 500 g Säuremischung gelöst. Die Temperatur der Messumgebung und des Lösungsmediums entsprach der jeweiligen Raumtemperatur (21 °C - 24 °C). Von allen Proben wurde eine Mehrfachbestimmung durchgeführt. Das Kalorimeter verfügte über ein kontinuierliches Rührwerk.

**Isotherme Differentialkalorimeter** wurde als parallele Methode ergänzt, um die Daten der adiabatischen Lösungskalorimetrie bei exakt 298,15 K zu verifizieren. Hierfür wurde das aus drei Kalorimeterblöcken bestehende Kalorimeter *ToniCal Trio, Bauform 7339* genutzt. Die Messzellen wurden auf 25 °C kalibriert. Der Nulleffekt, der sich infolge geringer Temperaturschwankungen zwischen Messzelle und Umgebungsbedingungen (ebenfalls 25 °C, klimatisiert) einstellt, wurde bestimmt und berücksichtigt. Die Proportionen der Einwaagen wurden an die Bauform des Kalorimeters angepasst. Im Mittel wurde eine Probenmenge von 150 mg  $\pm$  1 mg Feststoff in einer Menge von 8,000 g  $\pm$  0,005 g Säuremischung gelöst. Die Säuremischung, bestehend aus Flusssäure (HF) und Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), wurde für die veränderten Stoffmengenproportionen hinsichtlich ihrer Konzentration angepasst. Aufgrund der modifizierten Stoffmengenproportionen und der erhöhten Säurekonzentration ist der gemessene exotherme Effekt intensiver als bei der adiabatischen Lösungskalorimetrie. Es hat sich als notwendig erwiesen, den Feststoff in zwei separaten Teilschritten zuzugeben um den Messbereich des Kalorimeters nicht zu verlassen. Dabei ging der überwiegende Anteil des Feststoffes durch den Kontakt mit der Säuremischung ohne weitere mechanische Einwirkung in Lösung. Für den verbleibenden Rest wurde manuell mittels Spatel reibungsarm gerührt. Der Vorgang wurde so lange wiederholt, bis sich das Thermosignal durch das Rühren nicht mehr veränderte. Bezugsgröße hierfür war die Basislinie und die Thermospannung des Kalorimeterblockes. Hierbei wurde angenommen, dass der Feststoff vollständig in Lösung gegangen ist. Diese Annahme konnte nach Beendigung der Messung visuell überprüft und bestätigt werden.

#### DCA

Reaktionswärmemessungen wurden zur Messung der Hydratationswärme genutzt. Sofern die Reaktion stöchiometrisch und thermodynamisch beschrieben werden kann, können auf diesem Weg sehr einfach Aussagen zum Reaktionsfortschritt gewonnen werden. Unter Verwendung der isothermalen Wärmeflusskalorimetrie (identisches Gerät wie zuvor) wurde der Reaktionsfortschritt an Pasten untersucht. Hierfür wurde die Injektions-Methode angewandt. Nach [Fylak, 2011] zeigt die Injektions-Methode Nachteile hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse im Vergleich zu einem externen Mischen der Paste. Wenn möglich, wurden die Messungen daher als Doppelbestimmung aufgenommen um diesen Nachteil zu kompensieren. In den Messungen wurde ein Pulvergemisch aus Hüttensandmehl und Ca(OH)<sub>2</sub>(s) verwendet. Hierfür wurde Ca(OH)<sub>2</sub>(s) des Herstellers Merck mit einem Reinheitsgrad von  $\geq 96,0$  % verwendet. Die Zusammensetzung der Feststoffgemische ergeben sich aus den Reaktionsgleichungen 5.5 und 5.6 und aus Beobachtungen während der Bearbeitung. Aufgrund der hohen Oberfläche  $A_s$  des Ca(OH)<sub>2</sub>(s) von 17,5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> wurde das Volumen des Pulvergemisches an das Volumen der Messzelle angepasst. Die sich hieraus ergebenden Einwaagen der Versuche können Tabelle 7.1 in Kapitel 7 entnommen werden. Alle Hydratationswärmemessungen beziehen sich auf die Standardtemperatur von 25 °C für den notwendigen Bezug zu den berechneten Reaktionsenthalpien bei 298,15 K.

#### Reaktionskalorimetrie

Für Aussagen zur frühen Interaktion zwischen einer flüssigen und einer festen Phase ist der initiale Peak der DCA-Experimente bei Anwendung der Injektions-Methode nicht hinreichend präzise genug. Zur Auflösung dieser initialen Reaktion wurde die Wechselwirkung zwischen flüssigen Phasen (Wasser, Mahlhilfsmittel) mittels isothermaler Reaktionskalorimetrie untersucht. Hierfür wurde das Gerät *C80* des Herstellers *Setaram* verwendet. Das Kalorimeter ist mit einer Membran-Misch-Zelle ausgerüstet, welche die feste und die flüssige Phase vor Kontakt in ein thermisches Gleichgewicht bringt. In Anlehnung an die Arbeitstemperatur einer Laborkugelmühle betrug die Temperatur bei der Kalibrierung und der Messungen exakt 40 °C. Für die Messungen wurde ausschließlich Hüttensand S (S = 4000 cm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) in Anlehnung an das Arbeitsgebiet des Kapitel 8 verwendet. Das Masseverhältnis zwischen fester und flüssiger Phase betrug konstant 2:1.

## 3.2 Strukturaufklärung

### QXRD

Zur Quantifizierung des kristallinen Referenzzustandes wurde die Röntgenpulverdiffraktometrie (QXRD) verwendet. Die Grundlagen zur Methode sind hinreichend publiziert. Die Aufnahmen erfolgten an einem Siemens D 5000 unter Verwendung einer Kupferanode bei einer Beschleunigungsspannung von 40 kV. Das Goniometer mit einem Radius von 200,5 mm arbeitete in einer Schrittweite von  $0.03^\circ 2\Theta$ . Die Zählzeiten betragen 10 Sekunden pro Messschritt. Die Rohdaten wurden unter Verwendung der Software *Topas 4.2* nach der Rietveld-Methode quantifiziert.

### SEM und EDX

Proben der Gleichgewichtskristallisate wurden zur stöchiometrischen Verifizierung der Rietveld-ergebnisse hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung mittels EDX analysiert. Die Analyse erfolgte an Anschliffen. Ziel der Aufnahmen war die chemische Analyse einzelner Mineralphasen. Bei der hierfür verwendeten Beschleunigungsspannung von 15 kV wurde unter Berücksichtigung der Dichte das analysierte Volumen der Anregungsbirne auf  $1,0 \mu\text{m} \times 0,6 \mu\text{m}$  (Radius) abgeschätzt<sup>1</sup>.

### NMR

Durch den Vergleich von hydratisierten Hüttensanden mit dem wasserfreien Glaszustand NMR können Aussagen zum Umbau der Glasstruktur abgeleitet werden. Der Bezug der gemessenen Resonanzfrequenz mit einer Standardfrequenz wird dabei als chemische Verschiebung  $\delta_{iso}$  ausgedrückt. Die hier durchgeführten NMR-Untersuchungen fanden ausschließlich an Proben des CMAS-Glases in wasserfreiem und hydratisiertem Zustand statt. Industrielle Hüttensande enthalten geringe Mengen an Eisen, das durch seine paramagnetischen Eigenschaften nicht für diese Methode geeignet ist. Die Untersuchungen gliedern sich in zwei Messreihen auf.

I *Messreihe 1* dient zur Verifizierung der Modellgleichung 5.6 (Abschnitt 5.5.1). Es wurde das Ausgangsglas sowie dessen vollständig hydratisierte Vergleichsprobe. Zur Herstellung der Vergleichsprobe wurden 15,0 g CMAS-Glas mit 8,0 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$  und 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  als Suspension hydratisiert. Die Suspension wurde hierfür für einen Zeitraum von insgesamt 188 d in einer verschlossenen PTFE-Flasche in  $\text{CO}_2$ -freier Atmosphäre permanent gerührt. Die Proportion zwischen dem CMAS-Glas und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  entsprachen dabei Gleichung 5.6, das Wasser lag überstöchiometrisch vor. Der Stoffumsatz des CMAS-Glases wurde während dieser Zeit in regelmäßigen Stichproben beobachtet. Bewertungskriterium hierfür war die Abnahme des Entglasungspeaks im Wärmestromsignal von DSC-Aufnahmen bewertet. Im Alter von 188 d war der charakteristische Entglasungspeak so weit abgeklungen, dass von einem vollständigen Umsatz ausgegangen wurde. Eine Teilprobe des Ansatzes wurde innerhalb der  $\text{CO}_2$ -freier Atmosphäre durch Aufspachteln auf eine auf  $70^\circ\text{C}$  erwärmte Messingplatte schonend getrocknet.

II *Messreihe 2* diente zur quantitativen Beschreibung des Reaktionsfortschrittes. Der untersuchte Zeitraum beschränkt sich auf die ersten 48 h der Reaktion 5.6. Die Aufnahmen fanden an frisch konditionierten Pasten statt. Für die Pasten wurden je Messpunkt 1,8 g CMAS-Glas mit 0,2 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$  und 2 g  $\text{H}_2\text{O}$  manuell gerührt. Die Pasten wurden dampfdicht verschlossen und hydratisierten bei Raumklima ( $23^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C}$ ) bis zum Messzeitpunkt. Vor der Messung wurden die Pasten unter Verwendung von Isopropanol abgestoppt. Das Isopropanol wurde bei  $40^\circ\text{C}$  verdampft.

<sup>1</sup>Abschätzung durch eine *Monte-Carlo Simulation* bei Annahme einer homogenen Materialdichte durch den Bearbeiter des Elektronenmikroskops, Christian Matthes

### 3 Arbeitsmethoden

In beiden Messreihen wurden zwei Isotope betrachtet.  $^{27}\text{Al}$  ist einer der am einfachsten zu untersuchenden Kerne für Feststoff-NMR-Betrachtungen. Die natürliche Häufigkeit beträgt 100 % und die Relaxationszeiten (T1) sind mit 0,03 s sehr kurz. Für diese Aufnahmen wurde das Spektrometer *Bruker AV* in einem Magnetfeld von 14,1 Tesla verwendet. Der benutzten Rotordurchmesser betrug 4 mm. Die Messbedingungen erlaubten eine quantitative Auswertung. Die Kalibrierung hierfür erfolgte vorab unter Verwendung von  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Neben dem  $^{27}\text{Al}$ - wurde das  $^{29}\text{Si}$ -Isotop untersucht. Mit einer natürlichen Häufigkeit von nur 4,683 % und einer Relaxationszeit (T1) von 5 s sind die Messbedingungen deutlich schlechter im Vergleich zu  $^{27}\text{Al}$ . Es werden in gleicher Zeit weniger Daten an einer geringeren Anzahl Kernen gemessen. In Folge dessen ergibt sich für die  $^{29}\text{Si}$  NMR ein schlechteres Signal/Rausch-Verhältnis als bei  $^{27}\text{Al}$  NMR. Für die Messung der  $^{29}\text{Si}$  MAS und  $^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$  CP MAS wurde das Spektrometer *Varian Inova-400* verwendet. Aufgrund der deutlich geringeren natürlichen Häufigkeit des  $^{29}\text{Si}$ -Isotopes wurden größere Rotoren mit einem Durchmesser von 7 mm verwendet.

### 3.3 Thermodynamische Berechnungen

Thermodynamische Berechnungen wurden für die Gesamtreaktion der Hüttensandhydratation und für die Berechnung der Übersättigungen von wässrigen Lösungen angewandt. Berechnungen mit Bezug auf die Gesamtreaktion werden an stöchiometrisch beschreibbaren Modellreaktionen demonstriert. Diese beschränken sich auf die Oxide  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{SO}_3$ . Für Reaktanten außer Hüttensand sowie für Reaktionsprodukte wurden thermodynamische Bildungsdaten aus Literaturangaben verwendet. Für die notwendige Bestimmung thermodynamischer Bildungsdaten  $\Delta_f H^\circ$  und  $\Delta_f G^\circ$  zu den untersuchten Hüttensandproben wurde wesentlich der Vorgehensweise aus Abschnitt 2.2.3 gefolgt. Für die Berechnungen wurde keine spezifische Software benutzt. Für die Berechnung der Übersättigung von wässrigen Lösungen hinsichtlich möglicher Reaktionsprodukte wurde die Software *PHREEQC*i** in der Version 3.1.1. genutzt. Hierbei wurden im Wesentlichen die Aktivität einer wässrigen Spezies, das Ionenaktivitätsprodukt der Lösung in Bezug auf eine feste Phase sowie der sich daraus ableitende Sättigungsindex berechnet. *PHREEQC*i** hat in der verwendeten Version das Ionenaktivitätsmodell nach [Pitzer, 1991] implementiert, welches die Berechnung der Aktivitäten auch für hohe Ionenstärken erlaubt. Das Modell ist relevant für die Beschreibung der Auflösungsexperimente in den untersuchten alkalischen Medien.

-----Distribution of species-----

Species	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity	Log Gamma	mole V cm <sup>3</sup> /mol
OH-	3.902e-002	3.136e-002	-1.409	-1.504	-0.095	-3.85
H+	3.797e-013	3.224e-013	-12.421	-12.492	-0.071	0.00
H2O	5.551e+001	9.990e-001	1.744	-0.000	0.000	18.07
Al	3.710e-014					
Al (OH) 4-	3.710e-014	3.019e-014	-13.431	-13.520	-0.089	(0)
Al (OH) 3	5.104e-021	5.170e-021	-20.292	-20.286	0.006	(0)
Al (OH) 2+	1.378e-026	1.133e-026	-25.861	-25.946	-0.085	(0)
AlOH+2	1.021e-033	4.665e-034	-32.991	-33.331	-0.340	-27.24
Al+3	0.000e+000	0.000e+000	-40.180	-40.819	-0.639	-41.33
Ca	2.198e-002					
Ca+2	1.704e-002	7.816e-003	-1.768	-2.107	-0.339	-17.59
CaOH+	4.933e-003	4.019e-003	-2.307	-2.396	-0.089	(0)
H (0)	1.453e-036					
H2	7.266e-037	7.361e-037	-36.139	-36.133	0.006	28.61
Mg	4.117e-014					
MgOH+	3.558e-014	2.958e-014	-13.449	-13.529	-0.080	(0)
Mg+2	5.585e-015	2.630e-015	-14.253	-14.580	-0.327	-21.29
O (0)	1.516e-020					
O2	7.580e-021	7.678e-021	-20.120	-20.115	0.006	30.40
Si	1.666e-014					
H3SiO4-	1.211e-014	9.798e-015	-13.917	-14.009	-0.092	28.17
H2SiO4-2	4.524e-015	2.067e-015	-14.344	-14.685	-0.340	(0)
H4SiO4	2.115e-017	2.143e-017	-16.675	-16.669	0.006	52.08

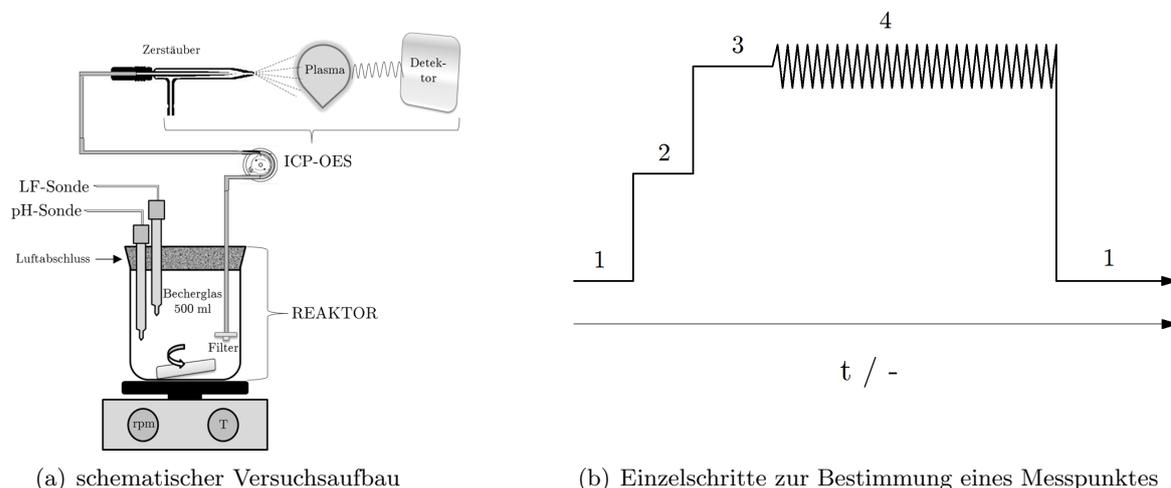
**Abbildung 3.1:** Berechnung der Aktivität einer wässrigen Spezies unter Verwendung von *PHREEQC*i** am Beispiel eines Auflösungsexperimentes

### 3.4 Auflösungsexperimente

Auflösungsexperimente dienen dem Zweck, die Löslichkeit von Hüttensanden in verschiedenen Medien zu untersuchen. Für die Bewertung dieser Eigenschaften wurden zwei Arten von Auflösungsexperimenten durchgeführt.

#### Typ 1 - Auflösungsexperimente in wässrigen Medien

Der Aufbau der Auflösungsexperimente besteht aus einem Lösungsreaktor, der direkt an eine ICP-OES (*Activa-M, Horiba Jobin Yvon*) gekoppelt ist (Abbildung 3.2). Ähnliche Aufbauten sind von [Bénard u. a., 2008, Nicoleau u. a., 2013] für analoge Experimente beschrieben. Die direkte Kopplung zwischen dem Ort der Reaktion und der Analysemethode erlaubt eine *Inline*-Messung<sup>2</sup> der Hüttensandauflösung. Für reproduzierbare Ergebnisse wurde die Suspension kontinuierlich bei konstant  $450 \text{ U min}^{-1}$  gerührt. Das Rühren dient im Wesentlichen dem Transport gelöster Ionen von der Reaktionsoberfläche. Ein Temperatureintrag fand durch das Rühren nicht statt.



**Abbildung 3.2:** experimenteller Aufbau zur Bestimmung des Auflösungsverhaltens und der Auflösungsraten

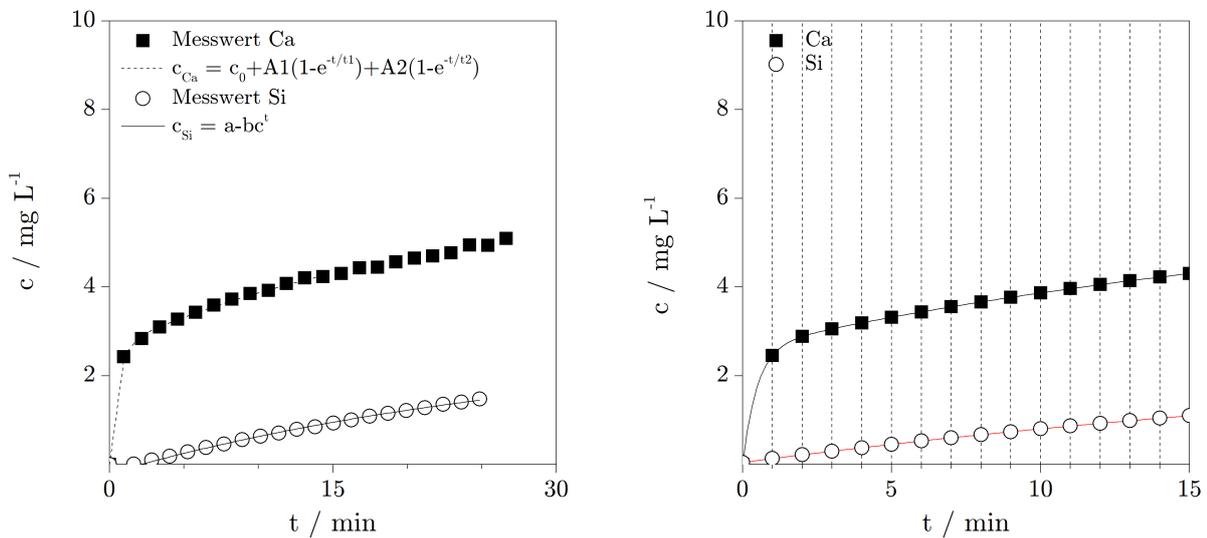
Dieser Aufbau erlaubt die simultane Messung des pH- und des Leitwertes der Lösung. Die Messung des pH-Wertes erfolgte durch eine Breitband-pH-Elektrode mit Polymer-Elektrolyten. Für Messungen in sauren Medien ( $\text{HNO}_3$ -Säure) wurde die Elektrode mit Kalibrierstandards der Stärken 1,68, 4,00 und 7,00 kalibriert. Im basischen Milieu wurden die Standards 7,00, 11,00 und 13,00 verwendet. Die elektrische Leitfähigkeit  $\kappa$  der Lösung wurde unter Verwendung der Leitfähigkeitsmesszelle *TetraCon 325* des Herstellers *WTW* bestimmt. Die Kalibrierung der ICP-OES erfolgte zu jedem Messtag unter Verwendung unabhängiger Bezugslösungen. Der kalibrierte Messbereich resultierte aus Vorversuchen und wurden dem verwendeten Lösemittel angepasst. Angaben zum Messbereich sind beispielhaft im Anhang (Seite 157) für alle verwendeten Lösungsmittel angegeben. Sie beschränken sich auf die Elemente Al, Ca, Mg und Si. Für Versuche mit den industriellen Hüttensanden wurde die Kalibrierung in einzelnen Experimenten um das Element Schwefel ergänzt. Für die Auswertung wurden die Intensitäten der Emissionslinien 308,215 nm für Al (teilweise auch in Ergänzung durch die Emissionslinien 226,909 nm und 394,401 nm), 317,933 nm für Ca, 279,800 nm für Mg, 251,611 nm für Si sowie 181,972 nm für S verwendet. Die Kalibrierung erfolgte an mindestens 4, meist an 6 Einzelpunkten je Element. Zwischen gemessener Intensität und bekannter Konzentration wurde stets eine lineare Kalibrierfunktion verwendet.

<sup>2</sup>Zwischen Reaktionszeitpunkt und Analysezeitpunkt liegt eine Zeitdifferenz und der Transport, daher ist die Methode als *Inline* und nicht als *In-Situ* zu bezeichnen

### 3 Arbeitsmethoden

Nach Abschluss jeder Kalibrierung wurde diese an einer unabhängig angesetzten Messlösung überprüft. Die in Abbildung 3.2(b) gezeigten Einzelschritte sind Voraussetzung für eine kontinuierliche Messung, speziell in alkalischen Medien. Über den Messzeitraum wiederholten sich periodisch die Schritte (1)- Spülen der Kapillare mit verdünnter  $\text{HNO}_3$ -Lösung, (2) - Transfer der Lösung vom Reaktor zur ICP, (3) - Stabilisierung des Aerosols und (4) - Messung kalibrierter Elemente in der Reihenfolge ansteigender Wellenlänge der Emissionslinien. Die Spülung der Kapillare und des Zerstäubers dient dem Lösen hinderlicher Ausfällungen bei der Zerstäubung der Lösung zu einem Aerosol. Fällungen aus  $\text{SO}_4^{2-}$ -Lösungen heraus können hierdurch nicht gelöst werden.

Im Ergebnis der Versuche werden gemessene Konzentrationsangaben in  $\text{mg L}^{-1}$  gewonnen. Für die weitere Bearbeitung der Daten in Kapitel 6 ist es zweckmäßig, die Rohdaten aufzubereiten. Die gemessenen Konzentrationen wurden durch eine nichtlineare Funktion beschrieben. Für diese Beschreibung wurden vorhandene Funktionen der Software *Origin 9.0G* verwendet. Aus Wiederholungsmessungen wurde ein Mittelwert unter Angabe der Standardabweichung gebildet.



(a) Rohdaten, Beispiel eines Experimentes

(b) aufbereitete Daten, synchronisiert auf 1 min

**Abbildung 3.3:** Aufbereitung gemessener Rohdaten zu zeitlich synchronisierten Messdaten

### Typ 2 - Auflösungs- und Fällungsexperiment zur Evaluierung der Messergebnisse

Die beschriebene Vorgehensweise der Auflösungsexperimente mittels ICP-OES zielen auf die Bestimmung von Auflösungsgeschwindigkeiten und die Beobachtung beteiligter Prozesse ab. Daraus ergibt sich jedoch der Nachteil, dass einzelne Zustände sehr rasch durchlaufen werden. Für die Interpretation der Messergebnisse wurde daher in einem Experiment am CMAS-Glas das Lösungsgleichgewicht gezielt als Funktion des pH-Wertes betrachtet. Hierfür wurde eine Menge von 0,4001 g CMAS-Glas in 2,000 L  $\text{HNO}_3$ -Säure mit einem eingestellten und gemessenen pH-Wert von 1,975 vollständig gelöst. Die pH-Werte wurden durch Pipettieren der KOH-Lösung eingestellt. Im pH-Bereich von 4,00 bis 9,00 wurde hierfür eine hoch-verdünnte KOH-Lösung verwendet. Der eingestellte pH-Wert wurde über einen Zeitraum von mindestens 60 min stabilisiert und speziell im sensiblen neutralen Bereich mehrfach korrigiert. Ab der Zielgröße von  $\text{pH} = 9,00$  wurde die Lösung mit N-Gas umspült und von atmosphärischem  $\text{CO}_2$  abgeschirmt. Im pH-Bereich von 2,0 bis 13,0 wurden die Ionenkonzentrationen bestimmt, die sich bei den definierten pH-Werten einstellen.

## 3.5 Mahlversuche

### Mahlversuche

Zur Wertung der chemischen Reaktivität auf den Bruchvorgang wurden Mahlversuche durchgeführt. Für die Mahlversuche wurde eine Laborkugelmühle verwendet. Das Chassis der Mühle hat einen Durchmesser von 270 mm und eine Länge von 400 mm. Als Gattierung wurden Stahlkugeln (7,0 kg 12,5 mm, 8,4 kg 22-24 mm, 5,6 kg 28 mm) genutzt. Die Drehzahl der Mühle beträgt  $67 \text{ U min}^{-1}$  bei einer Leistungsaufnahme von 1,1 kW. Die Arbeitstemperatur wurde in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur mit  $30 \text{ }^\circ\text{C} - 40 \text{ }^\circ\text{C}$  gemessen. Die Mahlversuche des Kapitels 8 beschränken sich auf eine ofentrockene Charge des Hüttensandes S. In allen Versuchen wurde eine konstante Aufgabemenge von 3,000 kg Hüttensand verwendet. Bei Anwendung von Mahlhilfsmitteln wurden diese unmittelbar vor Mahlbeginn mit einer Präzision 0,001 g auf den Hüttensand aufgegeben. Der gesamte Mahlvorgang arbeitet als Batch-Prozess. Es wird kein Material mit der Umgebung ausgetauscht. Zur Wertung der Präzision wurde die Referenzmahlung über den Bearbeitungszeitraum 5 mal wiederholt. Weitere Mahlversuche wurden stets als Doppelbestimmung ausgeführt. Der Verlauf des Mahlprozesses wird durch eine zeitabhängige Bestimmung der Mahlfineinheit beschrieben. Hierfür wurden Proben von jeweils etwa 10 g nach 60, 120, 180 und 240 min entnommen und analysiert. Hierfür wurden die folgenden zwei Methoden verwendet.

### Blaine-Verfahren

Das Durchströmungsverfahren nach DIN EN 196-6 wurde zur Bewertung der Mahlfineinheit, zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche  $S$  (Blaine-Wert) und zur zeitlichen Steuerung der Mühle verwendet. Entsprechend der Norm wurde das manuelle, nicht automatisierte Verfahren verwendet, da sich hieraus eine deutlich verbesserte Wiederholbarkeit ergibt. Die Wiederholbarkeit der im Regelwerk definierten und angewandten Doppelbestimmung beträgt  $< 50 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ . Unter Berücksichtigung der Reindichte der Hüttensandmehle wurde die Porosität dem konstanten Volumen angepasst. Ein Teil der Mahlversuche wurde unter Berücksichtigung einer definierten Eigenfeuchte durchgeführt. Das Durchströmungsverfahren konnte hierbei bis zu einer Eigenfeuchte von 1,0 M. % angewandt werden. Mahlversuche mit höheren Eigenfeuchten wurden mit dem Durchströmungsverfahren nicht mehr bewertet.

### Lasergranulometrie

Die Messung der Partikelgrößenverteilung erfolgte parallel zur Bestimmung des Blaine-Wertes an der identischen Probe. Die Messungen wurden unter Verwendung des Lasergranulometers *LS 13320* der Firma *Beckman Coulter GmbH* durchgeführt. Die aufgenommene Partikelgrößenverteilung wird dabei aus zwei separaten Messprinzipien kumulativ berechnet. Im Größenbereich  $> 0,4 \text{ } \mu\text{m}$  basiert die Messung auf der Fraunhoferschen Beugungstheorie. Im Größenbereich  $0,04 \text{ } \mu\text{m}$  bis  $0,4 \text{ } \mu\text{m}$  bildet die Theorie der Mie-Streuung die theoretische Grundlage. Die Messung dazu erfolgt mit der PIDS-Technologie (Polarization Intensity Differential Scattering). Mit der PIDS-Technologie und einer binokularen Optik für den Beugungsmessteil wird insgesamt ein Messbereich von  $0,04 \text{ } \mu\text{m}$  bis  $2000 \text{ } \mu\text{m}$  in einem Messgang ermöglicht. Eine hohe Auflösung der Partikelgrößenverteilung wird durch die Einteilung der Messung in 116 Größenklassen erreicht. Zur vereinfachten Handhabung der gemessenen Partikelgrößenverteilung werden aus dieser der Lageparameter  $d'$  und das Steigungsmaß  $n$  berechnet. Der Berechnung liegt das RRSB-Netz nach DIN 66145 zugrunde. Für die Berechnung wurde die Software *PMP-Compact* der Firma *Grain-Soft* genutzt.

#### 3.6 Begleitende Methoden

**BET-Oberflächen** stellen einen wichtigen Bezug bei der Bestimmung der Auflösungsraten dar. Für die Messungen der BET-Oberfläche an Pulverproben wurde das Gerät *ASAP 2000* des Herstellers *Micromeritics* verwendet. Als Analysegas wurde Stickstoff genutzt. Die Messung erfolgte nach dem volumetrischen Verfahren in Anlehnung an DIN ISO 9277 in fünf Teilschritten als Mehrpunktbestimmung. Die Berechnung der Oberfläche erfolgt nach  $a_s = n_m a_m L$ . Die Berechnung der Monoschichtkapazität  $n_m$  sowie der Flächenbedarf des Messgases  $a_m$  ist in DIN ISO 9277 erläutert.

**Chemische Analysen** wurden neben den Auflösungsexperimenten des Abschnittes 3.4 an festen Proben bestimmt. Die festen Proben wurden hinsichtlich der Elemente Ca, Si, Al, Mg, K, Na, Mn, Fe, Ti und S analysiert. Die Analyse erfolgte in Anlehnung an DIN FB CEN/TR 196-4 unter Berücksichtigung der Korrektur durch Sulfidoxidation gemäß DIN EN 196-2. Die Bestimmung des Siliziumgehaltes erfolgte hierbei gravimetrisch. Calcium wurde komplexometrisch bestimmt. Die Elemente Al, Mg, Na, K, Fe, Ti, Mn und S wurden an verdünnten Lösungen eines Flusssäureaufschlusses mittels ICP-OES (analog Abschnitt 3.4) gemessen.

**Mörteldruckfestigkeiten** an Laborzementen wurden in Anlehnung an DIN EN 196-1 bestimmt. Die Laborzemente wurden aus einem Vorzement und den Hüttensandmehlen der Tabelle 4.2 durch Mischen hergestellt. Für die Vorzemente wurde ein Portlandzementklinker (Klinker I, Klinker II) mit 5 M. % Sulfatträger (in gleichen Teilen Halbhydrat und Anhydrit) gemeinsam vermahlen ( $S = 3500 \text{ cm}^2 \text{ }^{-1}$ ). Der Hüttensandgehalt aller Laborzemente betrug 50 %.

**Inverse Gas Chromatographie** wurde verwendet, um die Hydroxilierung einer Hüttensandbruchfläche durch Wasserdampf zeitlich zu verfolgen. Das Prinzip der IGC basiert darauf, den dispersiven Anteil der Oberflächenenergie an einem unbekanntem, festen Probenmaterial präpariert in einer Chromatographiesäule durch Beaufschlagung mit bekannten Gasen oder Dämpfen zu messen. Die Experimente wurden unter Verwendung der IGC-Ausstattung des Herstellers *SMS*, bestehend aus einem Flammenionisationsdetektor, einem Wärmeleitdetektor sowie einem Thermoschrank. Jede Probe wurde in Säulen mit 2 mm Durchmesser und 30 cm Länge unter mechanischer Vibration verdichtet und mit Glaswolle verschlossen. Zum Entfernen von physisorbierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen auf der Oberfläche des Hüttensandmehles, werden die präparierten Proben bei  $116 \text{ }^\circ\text{C}$  in einem Helium Spülgasstrom für 2 h ausgeheizt und stabilisiert. Die Messung von  $\sigma_d$  fand anschließend bei  $93 \text{ }^\circ\text{C}$  statt. In allen Experimenten wurden die n-Alkane Hexane, Heptane, Oktane, Nonane und Decane als adsorbierendes Probenmaterial verwendet. Die Konzentration der n-Alkane im Trägergasstrom betrug 4 %. Die Messungen wurden am Institut für technische Chemie an der Martin-Luther Universität in Halle/Saale konditioniert und durch Dr. Michael Rückriem durchgeführt.

**Wasserdampfsorption** wurde zur Bestimmung der Wasseraufnahme eines Hüttensandmehls aus der Dampfphase genutzt. Die Messungen erfolgten bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Verwendung des Gerätes *Q5000SA* des Herstellers *TA Instruments*. Die Messung einer Sorptionsisotherme erfolgte für Dampfdrücke im Bereich von 0% bis 95 %. Je Messung wurden 70 mg des zu untersuchenden Hüttensandmehls (Kenndaten siehe Tabelle 4.2) in einen  $100 \mu\text{L}$  Pt-Tiegel eingewogen. Die Isotherme wurde in Schritten von 10 % gemessen. Beginnend bei  $\varphi = 0 \text{ }%$  erfolgte der nächste Messschritt, wenn die Massenänderung der Probe innerhalb  $30 \text{ min} < 0,001 \text{ M. }%$  betrug. Die Proben wurden vor der Messung für 24 h bei  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet. Alle Sorptionsisotherme wurden bei und durch die Firma *Porotec GmbH* gemessen und bereitgestellt.

## 4 Arbeitsmaterial

### 4.1 Materialauswahl

Die einzelnen Teilgebiete der vorliegenden Arbeit haben unterschiedliche Anforderungen an das Untersuchungsmaterial. Für die Bestimmung von thermodynamischen Bildungsdaten und Berechnungen ist es zweckmäßig, die Betrachtungen auf das quanternäre System der Hauptoxide zu reduzieren. Diese Reduzierung wird durch die Verwendung eines synthetischen Calcium-Magnesium-Alumosilikatglases (CMAS-Glas) erfüllt, an dem grundlegende Prozesse behandelt werden. Die Zusammensetzung dieses Glases beschränkt sich ausschließlich auf die Hauptoxide der Hüttensande CaO, MgO, SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Das CMAS-Glas wurde in einer Charge von 2000 g aus den Rohstoffen Quarzsand (99,8 % SiO<sub>2</sub>), Aluminiumoxid (99,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Mg(OH)<sub>2</sub> (66,8 % MgO) und CaCO<sub>3</sub> (55,8 % CaO) bei 1400 °C unter kontinuierlichem Rühren erschmolzen und anschließend in Wasser abgeschreckt (*gefrittet*). Das Schmelzen und Fritten erfolgte bei der Firma Schott Jenaer Glas GmbH.

In die Bearbeitung wurden 4 industrielle Hüttensande unterschiedlicher Qualität eingebunden. Hieran können die Ergebnisse des CMAS-Glases validiert werden. Zudem bietet sie die Möglichkeit, Einflussgrößen aus der Glasstruktur und Prozessgrößen zu erfassen, wobei diese durch die Verwendung industrieller Hüttensande nicht voneinander getrennt werden können und nur kumulativ betrachtet werden. Diese Hüttensande tragen die Bezeichnungen A, C, D und S.

### 4.2 Materialaufbereitung

#### CMAS-Glas

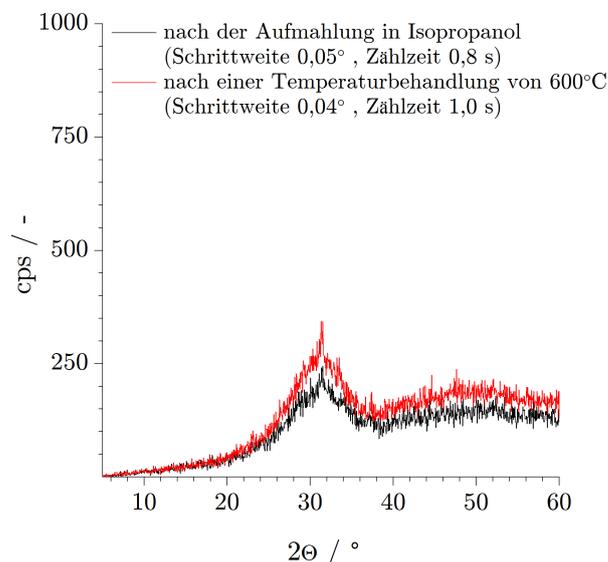
Durch das Fritten der CMAS-Schmelze entstanden grobe Glassplitter. Die Gesamtcharge der gefritteten Schmelze wurde in einem ersten Schritt in einer Scheibenschwingmühle<sup>1</sup> vorzerkleinert und im folgenden als Ausgangsmaterial bezeichnet. Bei diesem Schritt wurde eine Oberfläche A<sub>s</sub> von 0,546 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> erzeugt. Von diesem Glasgries wurde eine Teilmenge von 570 g einer Feinstmahlung<sup>2</sup> unterzogen. Verfahrensbedingt erfolgte die Feinstmahlung als Nassmahlung. Als Lösungs- und Dispergiermittel wurde Isopropanol verwendet. Bei dieser Mahlung wurde das CMAS-Glas auf eine Feinheit d<sub>50</sub> = 1,1 μm bzw. d<sub>99</sub> = 2,9 μm aufgemahlen. Unmittelbar nach dem Abtrocknen des Isopropanols bei 70 °C wurde eine Oberfläche A<sub>s</sub> von 7,3327 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> bestimmt. An diesem, visuell trockenen, CMAS-Mehl wurde mittels Thermogravimetrie ein Masseverlust von 1,2 M. % bis zu einer Temperatur von 600 °C bestimmt. Dem Masseverlust wurde Isopropanol zugeordnet, welches bei der Trocknungsdauer von 27 h bei 70 °C nicht desorbiert ist. An selektiven Proben wurde dieser Isopropanolrest durch 15 minütiges Tempern bei 600 °C in Pt-Tiegeln ausgetrieben. Der Masseverlust betrug nach dem Tempern < 0,2 M. % im selben Temperaturbereich, der TOC-Gehalt der Probe wurde zu 0,016 M. % bestimmt. Diese Temperaturbehandlung beeinflusste die Probe nicht in ihrem röntgenamorphen Charakter. Die Unterschiede in den gemessenen Counts in Abbildung 4.1 sind primär auf die geringfügig abweichenden Zählraten der Aufnahmen zurück zu führen. Nach dem Tempern wurden deutliche Agglomerate in der Pulverprobe beobachtet, welche jedoch händisch leicht aufgebrochen werden konnten.

<sup>1</sup>Fa. RETSCH GmbH, Typ RS-1, Mahldauer 5 min, Geschwindigkeit 700 rpm, Zirkoneinsatz

<sup>2</sup>durchgeführt durch die Fa. Netsch Feinmahltechnik GmbH unter Verwendung der Labor-Zirkulationsmühlen *MiniCer*, Mühlenauskleidung ZrO<sub>2</sub>, Mahldauer 6,5 h, Feststoffgehalt der Suspension 60 %, Medium Isopropanol

#### 4 Arbeitsmaterial

SEM-Aufnahmen am Ausgangs- und am getemperten Zustand deuteten auf leichte Sinterprozesse zwischen den Partikeln hin. Diese Sinterprozesse wirkten sich nicht auf die Partikelfinheit aus, führten jedoch zu einer signifikanten Reduzierung der Oberfläche von  $7,3327 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  auf  $5,1041 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .



**Abbildung 4.1:** qualitative Übersichtsaufnahme des CMAS-Glases

Ebenfalls zu einer Reduzierung der Oberfläche führt die lagerungsbedingte Bindung von  $\text{H}_2\text{O}$ . Durch eine wiederholte Entnahme kleiner Teilmengen unter Atmosphärenbedingungen wurde eine Abnahme der Oberfläche von  $7,3327 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  auf  $5,1224 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  gemessen. Es ist dabei wahrscheinlich, dass der hydrophile Charakter des Restisopropanols diesen Prozess unterstützt hat. In Tabelle 4.1 sind die Oberflächen gegenübergestellt. Die hervorgehobenen Werte entsprechen dabei der Oberfläche  $A_s$ , welche zum Zeitpunkt der wesentlichen Untersuchungen aus Kapitel 6 und 7 vorlag.

**Tabelle 4.1:** Oberflächen  $A_s$  des CMAS-Glases in Abhängigkeit der Probenkonditionierung und-lagerung

Probe	Oberfläche $A_s$ in $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$		
	nach Feinstmahlung	nach 15 min bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$	nach $\text{H}_2\text{O}$ -Anlagerung
CMAS-Glas	7,3327		<b>5,1224</b>
CMAS-Glas <sub>600</sub>		<b>5,1041</b>	

#### Industrielle Hüttensande

Die industriellen Hüttensande A, C, D und S lagen in granuliertem, ungemahlenem Zustand vor. Die Hüttensande waren mit der typischen, durch den Granulierprozess eingetragenen Eigenfeuchte behaftet. Die verwendeten Chargen der Hüttensande wurden bei  $105^\circ\text{C}$  für 24 h vollständig getrocknet. Bei diesem Schritt wurde die Eigenfeuchte des Materials ausgetrieben und quantitativ bestimmt. Alle Hüttensande lagen in einem frischen Zustand vor und zeigten keine Verfestigungen, wie sie für witterungsbedingt gealtertes Material typisch sind [Dressel und Stark, 2010]. In unterschiedlicher Häufigkeit wurden in allen Hüttensanden Nebenbestandteile angetroffen.

Nebenbestandteile sind Fragmente des Roheisens, grobe kristalline Fraktionen, Konglomerate aus glasig und kristallin erstarrter Schmelze sowie Aggregationen aus sehr filigranen Nadeln und Folien. Die genannten Nebenbestandteile reicherten sich in den untersuchten Chargen bevorzugt in den groben Fraktionen des Hüttensandes an. Da sie im Hinblick auf die Zielstellung des Kapitel 5 eine zusätzliche Fehlerquelle darstellen, wurden diese Bestandteile in einem Siebschnitt bei 1,2 mm weitgehend abgetrennt. Die verbleibenden, glasigen Sandkörner  $\leq 1,2$  mm wurden in einer Labor-kugelmühle analog Abschnitt 3.5 zu Hüttensandmehl aufbereitet. Die einzelnen Hüttensande A, C, D und S zeigten hierbei Unterschiede in der Mahlbarkeit. Durch eine Anpassung der Mahldauer der Mühle konnten die Mahlfeinheiten und auch die Korngrößenparameter (repräsentiert durch den Lageparameter  $d'$  und das Steigungsmaß  $n$ ) in engen Grenzen gehalten werden. Analog hierzu liegen alle erzeugten Oberflächen  $A_s$  in einem engen Bereich von  $0,9$  bis  $1,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

### 4.3 Materialkennndaten

Die für die Bearbeitung relevanten Kenngrößen der verwendeten Hüttensande sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Für die Angabe von thermodynamischen Daten und Berechnungen wie auch für stöchiometrische Beschreibungen einer Reaktion ist es zweckmäßig, die Angaben auf eine Stoffmenge anstelle einer Masse zu beziehen. Die hierfür notwendigen stöchiometrischen Koeffizienten werden direkt aus den chemischen Analysen abgeleitet. Die Molmasse eines Hüttensandes definiert sich dabei entsprechend Gleichung 4.1.

$$1 \text{ Mol Hüttensand} = \sum_{j=1}^m M_i \cdot \chi_i \quad (4.1)$$

mit:  $M_i$  = molare Masse des Oxides  $i$   
 $\chi_i$  = Stoffmengenanteil (*Molfraktion*) des Oxides

Diese Definition der Gleichung zeigt, dass anstelle von ganzzahligen Koeffizienten mit relativen Stoffmengen (*Molfraktionen*,  $\chi_i$ ) gerechnet wird.  $\chi_i$  ist durch Gleichung 4.2 definiert. Gleichung 4.2 kann dabei sowohl für Oxide als auch für einzelne Elemente angewandt werden. Werden Berechnungen mit Bezug auf relative Stoffmengen durchgeführt, entspricht die Molfraktion  $\chi_i$  dem stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_i$ . Erfordert eine Berechnung (z.B. Gleichung 2.7) den Bezug auf absolute Stoffmengen, weicht  $\nu_i$  definitionsgemäß von der Molfraktionen  $\chi_i$  ab.

$$\chi_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^m n_j} \quad (4.2)$$

mit:  $n_i$  = Stoffmenge eines Oxides / eines Elementes im Hüttensand

Aus der chemischen Analyse wurden ergänzend die Parameter NBO/T und  $Q^n$  aus der Zusammensetzung nach Gleichung 2.1 bestimmt. Wie in Abschnitt 2.1.2 erläutert, geben diese Kennwerte eine *globale* Orientierung der Sauerstoffbindung ohne Berücksichtigung der MRO in den Gläsern an. Tendenziell kann aus ihnen abgeleitet werden, dass die Hüttensande A und D stärker polymerisiert sind, als die Hüttensande C und S. Ein häufig im Rahmen der Hüttensandzusammensetzung verwendeter Parameter – *der Glasgehalt* – wird in Tabelle 4.2 explizit ausgespart. Dies begründet sich in der Schwierigkeit der Definition des Begriffes *Glasgehalt* auf den bereits in Abschnitt 2.1.4 eingegangen wurde. Anstelle dessen werden orientierend die röntgenamorphen Anteile zur Beschreibung der Struktur verwendet. In allen Proben der Hüttensandmehlen ein röntgenamorpher Anteil von mehr als 95% dann gemessen ist, wenn das Minimum der Kristallitgröße für alle verwendeten Mineralphasen, spezielle die Melilith-Strukturen, auf  $\geq 100$  nm begrenzt wird.

**Tabelle 4.2:** Zusammenfassung wichtiger Kenndaten des untersuchten CMAS-Glases und der Hüttensande

Parameter	Einheit	CMAS	Hüttensand			
		Glas	A	C	D	S
<b>chemische Analyse</b>						
TV <sub>100°C</sub>		-	0,0	0,0	0,1	0,0
GV <sub>1000°C</sub>		-	0,3	0,4	0,1	0,1
CaO		38,4	34,4	42,9	40,6	38,0
SiO <sub>2</sub>		36,3	40,6	35,4	36,5	38,1
MgO		10,0	8,5	4,8	6,3	9,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		15,3	11,5	12,6	12,4	10,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M. %	-	0,6	0,4	0,5	0,3
TiO <sub>2</sub>		-	0,41	1,18	0,75	0,75
MnO		-	1,35	0,28	0,67	0,20
K <sub>2</sub> O		-	1,17	0,36	0,51	0,68
Na <sub>2</sub> O		-	0,44	0,24	0,16	0,36
SO <sub>3</sub>		-	0,1	0,2	0,5	0,1
S		-	0,92	1,35	1,04	1,40
∑		100,0	100,19	100,11	100,13	99,69
<b>Strukturparameter</b>						
Molmasse <sup>1</sup>	g Mol <sup>-1</sup>	59,276	59,160	59,695	59,554	58,072
NBO/T <sup>2</sup>	-	1,73	1,69	1,92	1,87	2,00
Q <sup>n</sup>	-	2,27	2,30	2,08	2,13	2,00
<b>physikalische Parameter</b>						
Eigenfeuchte	M. %	-	6,5	5,8	9,1	8,7
Mahldauer <sup>3</sup>	min	-	375	540	480	450
ρ <sub>rein</sub> <sup>4</sup>	g cm <sup>-3</sup>	2,912	2,8971	2,9220	2,9259	2,9070
S <sup>5</sup>	cm <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	-	4090	4050	4150	4100
A <sub>s</sub> <sup>6</sup>	m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	s. Tab. 4.1	1,0112	0,9477	0,9598	0,9007
d' <sup>7</sup>	μm	d <sub>50</sub> = 1,07	13,74	13,08	13,24	12,81
n	-	-	0,762	0,755	0,789	0,763
<b>thermische Eigenschaften</b>						
T <sub>g</sub> <sup>7</sup>		1036,7	1006,7	1029,7	1029,7	1014,2
T <sub>m</sub> <sup>8,9</sup>	K	1604,7	1486,2	1449,7	1457,2	1521,2

<sup>1</sup> aus der chemischen Analyse berechnet nach Gleichung 4.1<sup>2</sup> aus der chemischen Analyse berechnet nach Gleichung 2.1<sup>3</sup> zum Erzielen einer spezifischen Mahlfineinheit von 4100 ± 100 cm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup><sup>4</sup> bestimmt unter Verwendung des Helium-Vergleichspyknometers Micromeritics AccuPyc<sup>5</sup> bestimmt nach DIN EN 196-6:2010-05 als Doppelbestimmung<sup>6</sup> bestimmt nach Abschnitt 3.6<sup>7</sup> T<sub>g</sub> wurde definiert als *halbe Höhe* zwischen den Schnittpunkten der Tangenten ober- und unterhalb des Glasübergangsbereiches mit der Tangente an den Steilabfall der Wärmestromkurve<sup>8</sup> T<sub>m</sub> wurde definiert als *Onset*-Punkt des endothermen Schmelzpeaks der Wärmestromkurve in Bezug zur Basislinie<sup>9</sup> es wird an dieser Stelle nur der Schmelzpunkt der Hauptmineralphase angegeben, einige Hüttensande zeigen zusätzlich partielle Schmelzen bei niedrigeren Temperaturen

## 5 Thermodynamische Daten und Berechnung

### 5.1 Experimenteller Ansatz

In Abschnitt 2.2 wurde erläutert, dass thermodynamische Daten auch am Nichtgleichgewicht bestimmt werden können, solange sich der Zustand einer Probe nicht verändert. Da dies sowohl für den glasigen als auch für kristallinen Zustand gegeben ist, können thermodynamische Zustandsgrößen für die jeweilige Charge bestimmt werden. Als direkt messbare Größen werden die spezifische Wärmekapazität  $c_p(T)$  des Glaszustandes sowie die Enthalpiedifferenz zwischen dem glasigen und dem kristallinen Zustand  $\Delta H_g$  nach Gleichung 2.10 bestimmt. Weitere Größen ( $S^\circ$ ,  $\Delta_f S^\circ$ ,  $\Delta_f H_{c.r.s.}^\circ$ ,  $\Delta_f H_{Glas}^\circ$ ,  $\Delta_f G_{Glas}^\circ$ ) erschließen sich indirekt durch Berechnung und Literaturdaten. Die kalorimetrische Bestimmung von  $c_p(T)$  bildet die Grundlage für Daten der Standardentropie und der Standardbildungsentropie unter Anwendung der Gleichungen 2.4 und 2.7. Bei den Hüttensanden ohne PPMS-Messung wurde  $c_p(T)$  überschlägig aus der Zusammensetzung unter Anwendung von partialen, molaren Wärmekapazitäten nach Gleichung 2.5 berechnet. Entropiedaten des Glaszustandes sind auf diesen beiden Wegen vergleichsweise einfach zugänglich und können für alle Hüttensande bereit gestellt werden. Der Entropieunterschied  $\Delta S_g$  zwischen den verschiedenen Zuständen des Hüttensandes ist für die Bestimmung der thermodynamischen Bildungsdaten nicht notwendig und nicht Gegenstand dieser Betrachtungen.  $\Delta S_g$  wird ausführlich in der Literatur behandelt [Conrad, 2009, Gutzow und Schmelzer, 2009, Gutzow und Schmelzer, 1995] und liefert für silikatische Schmelzen nur sehr geringe Beiträge <sup>1</sup>.

Informationen zur Standardbildungsenthalpie eines Hüttensandes bedürfen des kristallinen Referenzzustandes als Bezugsgröße. Die Notwendigkeit ist in Abschnitt 2.2 erläutert. Die röntgenographische Quantifizierung des kristallinen Zustandes unter Anwendung der Rietveld-Methode erlaubt die Zuordnung der kristallinen Phasen zu bekannten, publizierten thermodynamischen Bildungsdaten. Somit ist bei Anwendung von Gleichung 2.9 die Standardbildungsenthalpie zugänglich. Die Ergänzung der Größe  $\Delta_f H_{c.r.s.}^\circ$  um den Enthalpieunterschied  $\Delta H_g$  (Gleichung 2.8) zwischen beiden Zuständen führt so zur Standardbildungsenthalpie  $\Delta_f H_{Glas}^\circ$  des untersuchten Hüttensandglases. Diese Bestimmung von  $\Delta H_g$  kann nur experimentell erfolgen. Hierfür werden zwei Methoden der Lösungskalorimetrie angewandt. Beide Methoden können verfahrensbedingt nicht die absoluten Enthalpien beider Zustände ausgeben, sondern lediglich den Enthalpieunterschied unter identischen Messbedingungen. Die so ermittelten Größen werden in der Gibbs-Helmholz-Gleichung  $\Delta_f G_{Glas}^\circ = \Delta_f H_{Glas}^\circ - T\Delta_f S_{Glas}^\circ$  zusammengeführt. Diese Vorgehensweise erlaubt es thermodynamische Bildungsdaten von Hüttensanden als Ausgangspunkt von thermodynamischen Berechnungen zu erstellen.

Am Beispiel von Modellreaktionen als Abstraktion der Hüttensandhydratation in wässrigen Medien kann die Voraussetzung einer hinreichend vorhandenen Triebkraft für die Gesamtreaktion geprüft und nachgewiesen werden. Aus der langjährigen Anwendung von hüttensandhaltigen Zementen ergibt sich dabei die klare Erwartungshaltung an einen negativen Wert für  $\Delta_r G^\circ$ . Unbekannt ist jedoch die Dimension der Reaktionsenthalpie. Die Vorgehensweise erfordert an zwei Arbeitsschritten das Aufstellen einer Massenbilanz mit dem Ziel einer stöchiometrisch konsistenten Beschreibung der Reaktion. Zum einen müssen für die Berechnung von  $\Delta_f H_{c.r.s.}^\circ$  die röntgenografisch bestimmten Massenanteile der Mineralphasen in Stoffmengen pro Mol Hüttensand stöchiometrisch verifiziert werden.

<sup>1</sup> $\Delta S_g$  für  $\text{SiO}_2 = 3,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [Gutzow und Schmelzer, 1995]

Zum zweiten ist für die Berechnung der freien Reaktionsenthalpie eine stöchiometrisch konsistente Reaktionsgleichung erforderlich. Für das synthetische CMAS-Glas kann diese Beschreibung lückenlos erfolgen. Bei industriellen Hüttensanden entziehen sich Nebenbestandteile wie z. B.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u. a. dieser Beschreibung, da die Einbindung seitens der Produkte (kristalline Mineralphase oder Hydratphasen) weitgehend unbekannt ist.

Die Bestimmung von thermodynamischen Daten und die darauf aufbauenden Berechnungen können folglich für das quaternäre System des synthetischen CMAS-Glases sehr präzise erfolgen und unterliegen lediglich den Messfehlern der verwendeten Methoden. Der Übertrag der Vorgehensweise auf industrielle Hüttensande erfordert dagegen mehrfach die Reduzierung der Hüttensande auf das System  $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$ . Folglich ist die Präzision der Ergebnisse im Falle der industriellen Hüttensande im Vergleich zum CMAS-Glas reduziert, da die Betrachtung unvollständig ist. Die industriellen Hüttensande A, C, D und S werden daher primär zur Verifizierung der Ergebnisse des CMAS-Glases in die Betrachtung eingebunden. Über die Verifizierung hinaus geben diese Hüttensande einen Eindruck darüber, wie stark die Werte für  $\Delta_r G^\circ$  aus der Summe der Glasstruktur und der verfahrenstechnischen Größen heraus schwanken.

## 5.2 Bereitstellung zweier Strukturzustände

Entsprechend dem experimentellen Pfad aus Abschnitt 2.2.3 ist dem glasigen Hüttensand ein kristalliner Zustand als Bezugsgröße gegenüber zu stellen. Dieser kristalline Referenzzustand kann prinzipiell auf zwei Wegen erzeugt werden. Zum einen durch *Entglasung*<sup>2</sup>, d. h. durch Aufheizen der Probe zwischen  $T_g$  und  $T_m$ . Zum anderen durch *Kristallisation* aus der langsam abkühlenden Schmelze. Aus DSC-Aufnahmen der Hüttensandmehle geht hervor, dass Kristallisationsprozesse durch Aufheizen der Probe unmittelbar nach dem Erreichen des Transformationspunktes  $T_g$  einsetzen und bei einer Temperatur von etwa 1000 °C abgeschlossen sind (Abbildung 5.1(b)). Die Entglasung einer Probe kann daher sehr einfach durch Tempern des Hüttensandmehles einschließlich einer entsprechenden Haltezeit erfolgen. Für die Kristallisation aus der Schmelze heraus ist es ausreichend,  $T_m$  zu überschreiten. Wichtig für diesen Pfad ist die Wahl einer ausreichend langsamen Kühlrate. Um gezielt Kristallisation zu ermöglichen, muss die gewählte Abkühlrate kleiner sein als die kritische Abkühlrate<sup>3</sup>.

Da die kritische Abkühlrate neben der chemischen Zusammensetzung der Schmelze auch wesentlich von deren Volumen abhängt, können keine pauschalen Abkühlraten vorab definiert werden. In Vorversuchen wurde am CMAS-Glas beobachtet, dass eine Kühlrate von  $-10 \text{ K min}^{-1}$  *nicht* ausreichend ist, um eine *vollständige* Kristallisation zu erzielen. Das überwiegende Volumen der abgekühlten Schmelze blieb röntgenamorph. In Tabelle 5.2 wird der Zusammenhang zwischen Kühlrate und dem zu kühlenden Volumen einer Schmelze an zwei *leicht zu verglasenden* und zwei *schwer zu verglasenden* Stoffsystemen beispielhaft aufgezeigt. Die Berücksichtigung des Volumens wird durch den Parameter  $d|_{crit}$  ausgedrückt. Der Parameter  $d|_{crit}$  sagt für den Vorgang der Verglasung aus, dass bei Annahme einer planaren Geometrie die Dicke  $d$  so klein sein muss, dass in der Zeit  $t_c$  die thermische Leitfähigkeit  $\lambda$  groß genug ist, um den Wärmehalt der abkühlenden Schmelze abzuführen. Der korrelierende Wert  $dT/dt|_{crit}$  ist somit ein Maß, wie langsam man eine Schmelze kühlen muss, um *keinen* Glaszustand zu erhalten.

<sup>2</sup>in einigen Quellen auch als *Rekristallisation* bezeichnet [Umlauf u. a., 2003]

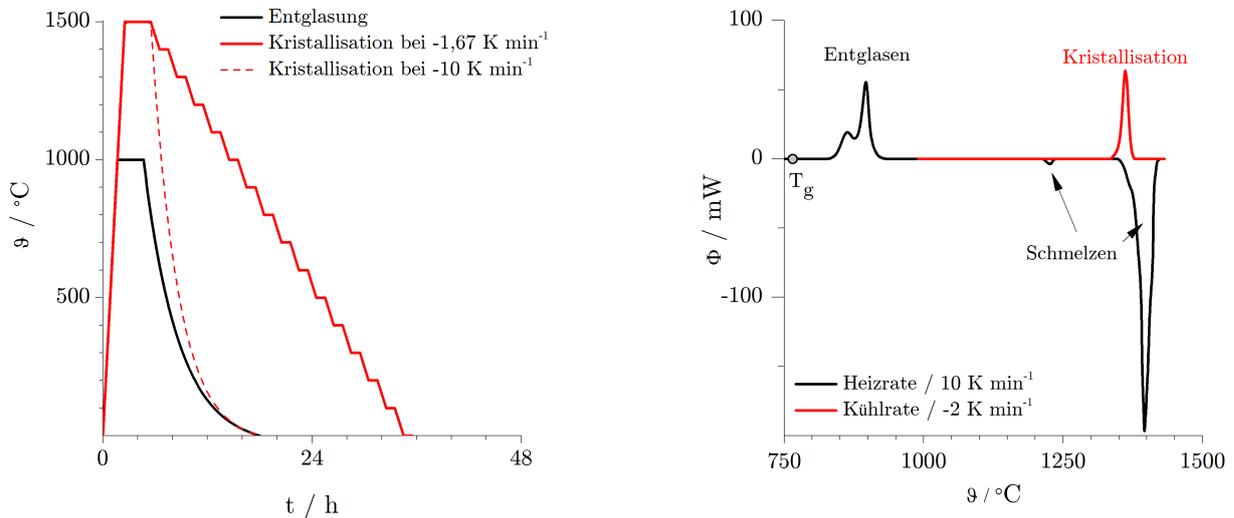
<sup>3</sup> $dT/dt|_{crit}$  definiert als  $dT/dt > \Delta T_c/t_c$  mit  $\Delta T_c = T_m - T_c$  [Bach und Krause, 1999]

Schmelzflüssige Hochofenschlacken werden mit einem hohen technischen Aufwand granuliert<sup>4</sup> um die Schmelze in den Glaszustand zu überführen und dabei einen möglichst hohen Enthalpiebetrag in der Struktur zu speichern. Für den Umkehrfall der gezielten und vollständigen Kristallisation ist es nötig, minimale Abkühlraten anzustreben.

**Tabelle 5.1:** kritische Abkühlraten  $dT/dt|_{crit}$  einiger beispielhafter Stoffsysteme

	$dT/dt _{crit}$ K s <sup>-1</sup>	$d _{crit}$ cm	Quelle
SiO <sub>2</sub>	$2 \times 10^{-4}$	400	[Bach und Krause, 1999]
	$0,47 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-3}$	-	[Weinberg u. a., 1989]
GeO <sub>2</sub>	$7 \times 10^{-2}$	7	[Bach und Krause, 1999]
	$3 \times 10^0 - 1,7 \times 10^1$	-	[Weinberg u. a., 1989]
H <sub>2</sub> O	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^{-4}$	[Bach und Krause, 1999]
Ag	$1 \times 10^{10}$	$1 \times 10^{-5}$	[Bach und Krause, 1999]

Zum Erreichen des *entglasten Zustandes* wurden die Hüttensandmehle für drei Stunden in Pt-Tiegel in einem Laborofen bei 1000 °C getempert (Abbildung 5.1(a)). Im Ergebnis der Temperaturbehandlung wurde an allen Hüttensanden ein vollständig entglaster, kristalliner Zustand erzeugt (Abschnitt 5.3). Im Kontrast zur Kristallisation aus der Schmelze heraus, finden die Rekristallisationsprozesse bei der Entglasung allerdings bei einer deutlich höheren Viskosität ( $\approx \log 7 \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für Entglasung,  $\approx \log 1 \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für Kristallisation<sup>5</sup>) statt. Der Viskositätsunterschied wirft die Frage auf, ob die Viskosität bei einer Entglasung und die Begrenzung der Temperatur auf 1000 °C ausreichend ist, einen Gleichgewichtszustand zu erzeugen oder ob lediglich ein energetisch günstiger Zustand erreicht wird.



(a) Heizregime und Abkühlraten zur Herstellung beider Zustände

(b) Differenzierung am Beispiel des Wärmestromes

**Abbildung 5.1:** Differenzierung zwischen *Entglasung* und *Kristallisation* und Herstellung beider Zustände

<sup>4</sup>die Abkühlrate von Granulieranlagen mit Wasser als Kühlmittel kann auf  $\approx -3000$  bis  $-5000 \text{ K min}^{-1}$  abgeschätzt werden, wenn man annimmt, dass ein Temperaturbereich von 1500 °C bis unterhalb  $T_g$  in einem Zeitfenster von bis zu 10 s durchfahren wird

<sup>5</sup>überschlägig aus der Zusammensetzung berechnet nach [Flügel u. a., 2004]

Im Vergleich zum entglasten, kristallinen Referenzzustand wird daher ein zweiter Referenzzustand durch Kristallisation aus der sehr langsam abkühlenden Schmelze erzeugt. Dieser Pfad kann nur für das CMAS-Glas weitgehend fehlerfrei demonstriert werden. In industriellen Hüttensanden führt der enthaltene Sulfidschwefel zu Veränderungen der chemischen Zusammensetzung in der Schmelzphase durch Verlust von Sulfidschwefel in  $\text{SO}_2(\text{g})$ . Darüber hinaus führt der Schwefel zu Versprödungen des Tiegelmateriale durch die Bildung von Platinsulfid [Lupton u. a., 1998].

### 5.3 Quantifizierung des Mineralphasenbestandes

Die Quantifizierung des Mineralphasenbestandes ist die Basis zur Bestimmung der Standardbildungsenthalpien ( $\Delta_f H_{c.r.s.}^\circ$  und  $\Delta_f H_{HÜS}^\circ$ ). Im folgenden Abschnitt werden die Kristallite mittels EDX an Anschliffpräparaten sowie mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert.

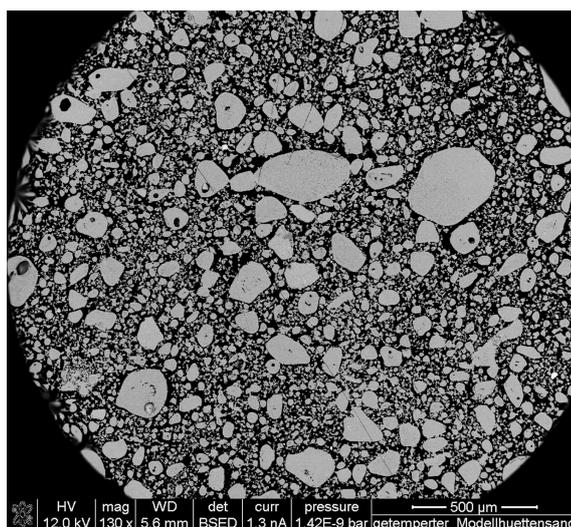
#### 5.3.1 SEM und EDX an Anschliffen

Zur Unterstützung der quantitativen Röntgenphasenanalyse wurden die Kristallite an Anschliffpräparaten im Rasterelektronenmikroskop betrachtet. Die Aufnahmen geben Informationen zu Anzahl, Größe und Verteilung unterschiedlicher Mineralphasen. Ortsaufgelöste Elementzusammensetzungen (EDX) einzelner Phasen dienen zur Auswahl der Strukturdatensätze bei der Auswertung der XRD-Messungen mittels Rietveldmethode (Abschnitt 5.3.2).

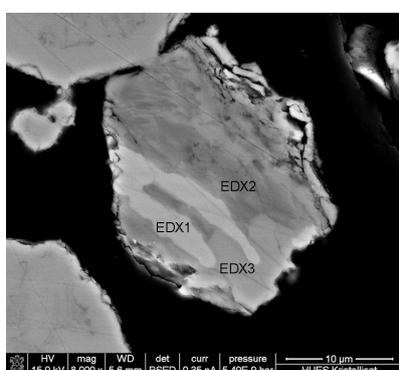
Am Beispiel des synthetischen CMAS-Glases zeigt der Vergleich der *entglasten Pulverprobe* mit dem Bruchstück der *langsam abgekühlten Schmelze* den Einfluss von Viskosität und Partikelgröße auf die Ausbildung der Mineralphasen. Die bei 1000 °C getemperten Pulverproben entglasten bei einer Viskosität von  $\log \eta \approx 3,03 \text{ Pa s}$ <sup>6</sup>. Im Gegensatz zur Schmelze ( $\log \eta = 1 \text{ Pa s}$ ) ist die Diffusion der Elemente somit durch eine geringere Viskosität und durch die Korngrenze der Pulverpartikel eingeschränkt. In Folge dessen stellt sich in jedem einzelnen Korn ein individuelles Gleichgewichtskristallit ein. An den Anschliffen der Pulverpräparate lassen sich zwar klar Phasengrenzen erkennen (Abbildung 5.2(c)), 5.2(d), die Mehrzahl der betrachteten Körner entspricht jedoch der Darstellung in Abbildung 5.2(b), aus der sehr kleine Kristallite mit diffusen Phasengrenzen hervorgehen. Deutlich größere Kristalle mit scharf abgegrenzten Phasen werden dagegen am Präparat der langsam abgekühlten Schmelze beobachtet (Abbildung 5.3(a)).

Neben diesen beiden Unterschieden hinsichtlich Kristallitgröße und Phasengrenzen werden sowohl am entglasten Pulver, als auch am Kristallit der langsam abgekühlten Schmelze, einzelne Mineralphasen in einer Melilith-Grundmasse beobachtet. Die EDX-Analysen zeigen, dass diese Grundmasse stets sehr ähnlich zusammengesetzt ist. Die analysierte Zusammensetzung liegt sehr nahe an der Zusammensetzung des Ausgangsglases. Die beiden Präparate unterscheiden sich dahingehend, dass am entglasten Pulver eine höhere Schwankungsbreite der Melilith-Zusammensetzung beobachtet wurde. In wie fern dies ein Resultat der eingeschränkten Diffusion aufgrund der höheren Viskosität oder ein Artefakt im Sinne einer Mischanalyse in Folge der geringen Partikelgrößen ist, kann aus der Methode nicht abgeleitet werden. Am Bruchstück der langsam abgekühlten Schmelze bietet sich ausreichend Analysefläche, um den Fehler der Mischanalyse zu minimieren. An beliebigen Stellen der Probe wurde stets die Zusammensetzung der Grundmasse zu  $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{0,6}\text{Al}_{0,3})[\text{Si}_{1,7}\text{Al}_{0,3}\text{O}_7]$  bestimmt. Neben dieser Melilith-Grundmasse kristallisieren aus dem *stöchiometrischen Rest* weitere Mineralphasen aus, die sich singifikant unterscheiden und sich klar gegeneinander abgrenzen. In Tabelle 5.2 werden die EDX-Analysen der angetroffenen Mineralphasen dem quarternären Stoffsystem  $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  zugeordnet.

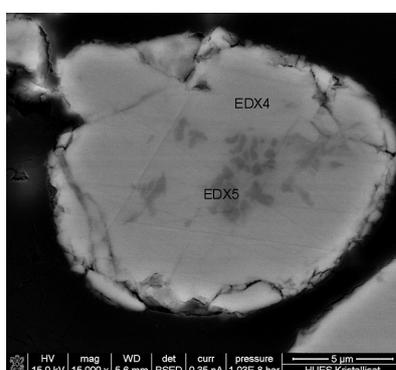
<sup>6</sup>rechnerische Abschätzung aus der Zusammensetzung nach einem Modell von Flügel u.a. in [Flügel u. a., 2004]



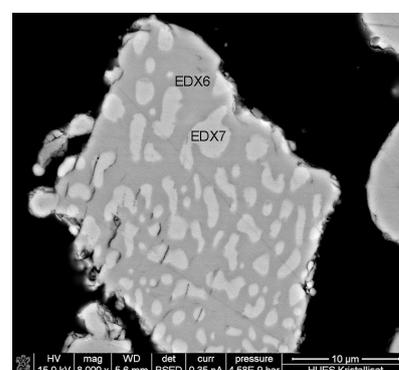
(a) Übersichtsaufnahme des entglasten Gleichgewichtskristallisates, deutlich erkennbar sind die erhaltenen Korngrenzen des Ausgangsmaterials



(b) Multiphasenkristallisat mit diffusen Phasengrenzen



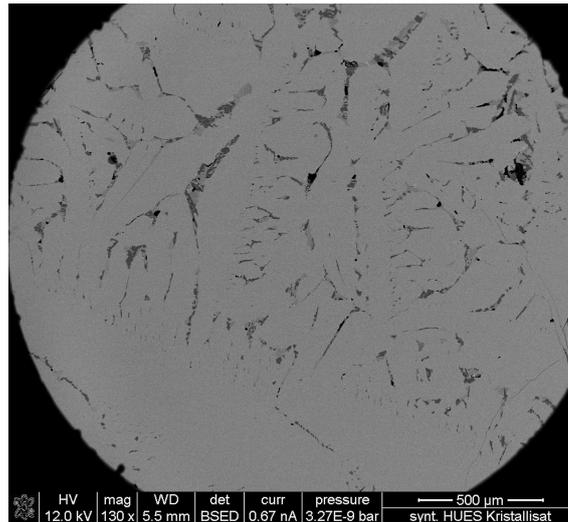
(c) Aggregation Al-reicher Melilithe in einer Melilith-Grundmasse



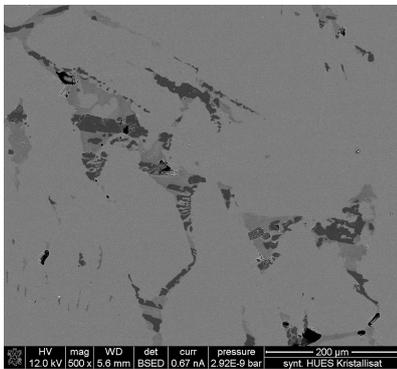
(d) Koexistenz von Äkermanit und Diopsid-Gehlenit Mischreihen

**Abbildung 5.2:** Mineralphasen des kristallinen Referenzzustandes des CMAS-Glases, entglast bei 1000 °C

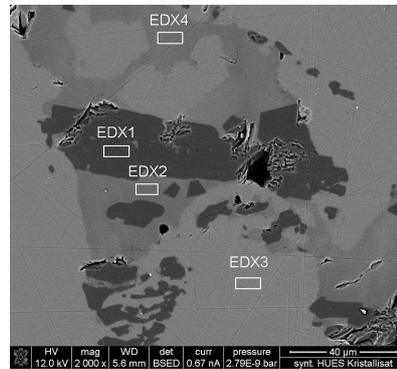
Bei der Zuordnung wird eine Analysetoleranz von 0,05 Mol % angenommen, innerhalb der die Analyse auf bekannte Mineralzusammensetzung appliziert werden kann. Hieraus geht hervor, dass am entglasten Pulver primär verschiedene Melilithe, eine Äkermanit-nahe Phase sowie eine weitere Mischphase beobachtet wurden. Die Mischphase mit der Zusammensetzung  $\text{Ca}_1\text{Mg}_{0,6}\text{Al}_{0,8}\text{Si}_{1,6}\text{O}_6$ , welche in beiden Präparaten detektiert wurde, kann anhand der Elementverteilung einem Diopside zugeordnet werden, sofern hierin  $\text{Si}^{4+}$  und  $\text{Mg}^{2+} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}$  substituiert wurden. Vergleichbare Beobachtungen von Diopsiden in kristallinen Hochofenschlacken wurden von [Butler, 1977] beschrieben. [Butler, 1977] ordnet den Mischkristall in die Gehlenit-Diopsid-Reihe ein. Der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt des Diopsids wird hier mit 22-23 M.- % angegeben. Der Diopside entspricht somit einem *Fassait-Diopsid-Typ*. Die hier in Präparaten des CMAS-Kristallisates analysierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte liegen zwischen 17,7 M.- % und 19,6 M.- %. Am Präparat der entglasten Probe überschneiden sich die geringe Größe der Mineralphasen mit der lateralen Auflösung der EDX-Analyse. Im direkten Vergleich zum Präparat der langsam abgekühlten Schmelze können jedoch deutliche Unterschiede beobachtet werden.



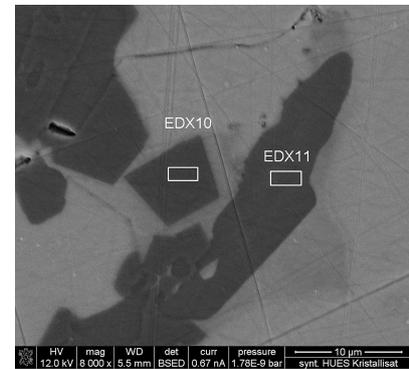
(a) Übersicht des erschmolzenen Gleichgewichtskristallisates mit einzelnen Mineralphasen in einer Melilith-Grundmasse



(b) Aggregation von Mineralphasen außerhalb der Melilith-Mischreihe



(c) polykristalline Struktur der Aggregation



(d) identische Grauwerte für den kubischen *Spinell* (EDX10) und den orthorhombischen *Forsterit* (EDX11)

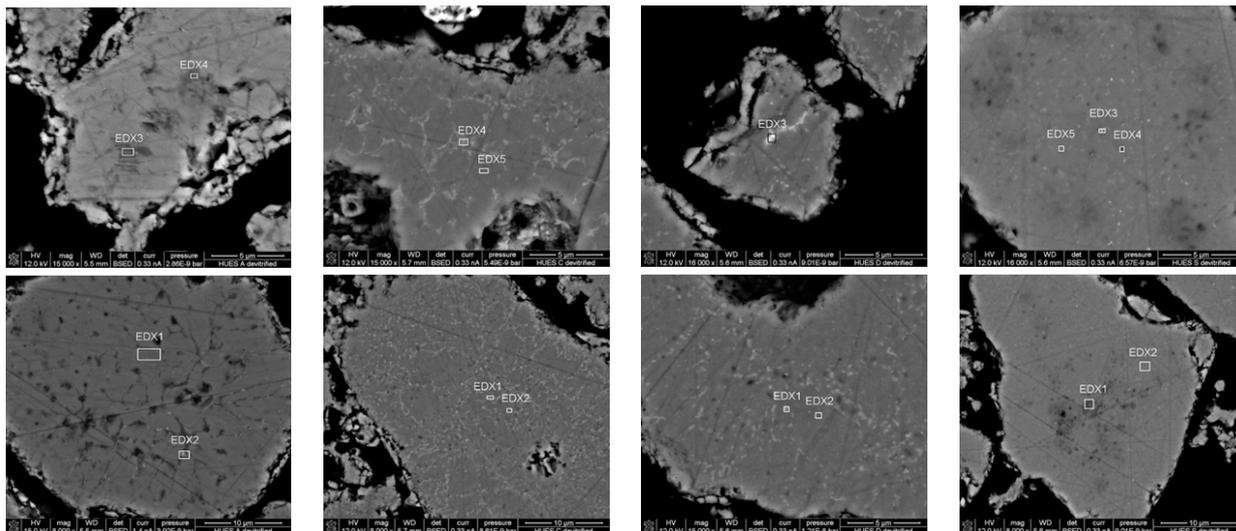
**Abbildung 5.3:** Mineralphasen des kristallinen Referenzzustandes des CMAS-Glases, **kristallisiert aus der Schmelze bei  $-1,67 \text{ K min}^{-1}$**

So wurden in dieser Probe stöchiometrisch reine Spinellphasen ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) sowie Forsterit-Phasen mit geringen Calciumgehalten beobachtet. Beide Phasen zeigen einen quasi identischen Grauwert im Abbild (Abbildung 5.3(d)). Durch die unterschiedlichen Kristallklassen können jedoch die gedrungenen, kubischen Spinell-Kristalle gut von den tafelig-prismatischen Forsterit-Phasen getrennt werden. In allen Forsterit-Analysen wurden Calciumgehalte zwischen 1,5 M.- % bis 2,8 M.- % bestimmt. Diese geringe Streuung an vier Messpositionen deutet darauf hin, dass der Calciumanteil nicht aus einer Mischanalyse stammt, sondern dass der Forsterit vielmehr ein Forsterit-nahes Mischglied der Forsterit-Monitcellit-Mischreihe abbildet. Aus dem Phasendiagramm der Mischreihe von [Warner und Luth, 1973] geht hervor, dass beide Phasen für Temperaturen unterhalb  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  koexistent und unmischbar sind. Für steigende Temperaturen  $\geq 800 \text{ }^\circ\text{C}$  ergeben sich ausgehend von beiden Endglieder enge Mischbezirke. Die Betrachtungen der Anschliffpräparate an den Kristallisaten des synthetischen CMAS-Glases zeigen, dass bereits an einem reduzierten System keine reinen Mineralphasen im Sinne von stöchiometrisch klar definierten Endgliedern vorliegen (Ausnahme ist der Spinell). Vielmehr drückt sich der kristalline Referenzzustand durch verschiedene Zwischenglieder mehrerer Mischungsreihen aus. In Abbildung 5.4 sowie in Tabelle 5.3 sind die Analysen der Kristallisate der industriellen Hüttensande gegeben. Die Angaben und Abbildungen beziehen sich auf den entglasten Zustand der Pulverproben.

**Tabelle 5.2:** EDX-Analysen an Anschliffpräparaten der Kristallisate des CMAS-Glases

EDX Nr.	MgO Mol <sub>Oxid</sub> / Mol <sub>Analysevolumen</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Strukturformel aus EDX-Analyse	zugeordnetes Mineral
<b>entglast bei 1000 °C</b>						
1	0,19	0,00	0,33	0,48	Ca <sub>2,5</sub> MgSi <sub>1,7</sub> O <sub>7</sub>	Åkermanit-Typ
2	0,42	0,05	0,30	0,23	Ca <sub>1</sub> Mg <sub>1,8</sub> Al <sub>0,5</sub> Si <sub>1,3</sub> O <sub>6</sub>	Mischanalyse
3	0,13	0,08	0,34	0,45	Ca <sub>2,1</sub> (Mg <sub>0,6</sub> Al <sub>0,4</sub> )[Si <sub>1,7</sub> Al <sub>0,4</sub> O <sub>7</sub> ]	Melilith, x ≈ 0,40
4, 6	0,15	0,07	0,35	0,42	Ca <sub>2</sub> (Mg <sub>0,7</sub> Al <sub>0,3</sub> )[Si <sub>1,7</sub> Al <sub>0,3</sub> O <sub>7</sub> ]	Melilith, x ≈ 0,30
5	0,22	0,11	0,39	0,27	Ca <sub>1</sub> Mg <sub>0,8</sub> Al <sub>0,8</sub> Si <sub>1,4</sub> O <sub>6</sub>	Al-Diopsid-Typ
7	0,21	0,00	0,34	0,45	Ca <sub>2,3</sub> Mg <sub>1,1</sub> Si <sub>1,8</sub> O <sub>7</sub>	Åkermanit-Typ
<b>kristallisiert aus der Schmelze bei -1,67 K min<sup>-1</sup></b>						
1, 7, 11, 12	0,65	0,00	0,33	0,01	(Mg,Ca) <sub>2</sub> Si <sub>1</sub> O <sub>4</sub>	Forsterit
2, 4	0,18	0,11	0,44	0,27	Ca <sub>1</sub> (Mg <sub>0,6</sub> Al <sub>0,4</sub> )[(Si <sub>0,8</sub> Al <sub>0,2</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]	Fassaite-Diopsid
3	0,13	0,08	0,36	0,43	Ca <sub>2</sub> (Mg <sub>0,6</sub> Al <sub>0,35</sub> )[Si <sub>1,7</sub> Al <sub>0,35</sub> O <sub>7</sub> ]	Melilith, x ≈ 0,35
5, 6, 8, 9, 10	0,51	0,49	0,00	0,00	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Spinell

Obwohl die Korngröße der einzelnen Hüttensandpartikel ausreichend Analysefläche bietet, werden diese durch die sehr filigrane Verteilung von Mineralphasen in der Melilith-Grundmasse erschwert. Die Melilith-Grundmasse entspricht bei den Kristallisaten aller Hüttensande stets einer Ca<sub>1,9-2,1</sub>(Mg<sub>0,5-0,7</sub>Al<sub>0,25-0,35</sub>)[Si<sub>1,8</sub>Al<sub>0,25-0,35</sub>O<sub>7</sub>] ähnlichen Zusammensetzung. Neben dieser gemeinsamen kristallinen Grundmasse unterscheiden sich die Hüttensande deutlich in den Mineralphasen, welche sich aus dem stöchiometrischen Rest ergeben. Dabei werden zwei Tendenzen beobachtet. Calciumreiche Hüttensande (HÜS C und HÜS D) kristallisieren neben dem Melilith bevorzugt in einer Pseudowollastonite-Phase. Die neutralen bzw. tendentiell sauren Hüttensande A und S entglasen neben dem Melilith bevorzugt in Diopsid-ähnliche Phasen mit unterschiedlichen Mengen an substituiertem Al<sup>3+</sup>. In keiner Probe der entglasten, industriellen Hüttensande konnten reine Spinell-Phasen oder Forsterit-Phasen beobachtet werden.



(a) Kristallisat HÜS A      (b) Kristallisat HÜS C      (c) Kristallisat HÜS D      (d) Kristallisat HÜS S

Abbildung 5.4: Mineralphasen des kristallinen (*entglasten*) Referenzzustandes der industriellen Hüttensande

Tabelle 5.3: EDX-Analysen an Anschliffpräparaten der Kristallisate der industriellen Hüttensande

EDX Nr.	MgO Mol <sub>Oxid</sub> / Mol <sub>Analysevolumen</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Strukturformel aus EDX-Analyse	zugeordnetes Mineral
<b>Kristallisat HÜS A</b>						
1	0,12	0,05	0,39	0,39	Ca <sub>1,9</sub> (Mg <sub>0,6</sub> Al <sub>0,25</sub> )[Si <sub>1,9</sub> Al <sub>0,25</sub> O <sub>7</sub> ]	Melilith, x ≈ 0, 25
2	0,12	0,06	0,39	0,37	Ca <sub>1,8</sub> (Mg <sub>0,6</sub> Al <sub>0,3</sub> )[Si <sub>1,8</sub> Al <sub>0,3</sub> O <sub>7</sub> ]	Melilith, x ≈ 0, 30
3, 4	0,10	0,12	0,48	0,25	Ca <sub>0,9</sub> Mg <sub>0,4</sub> Al <sub>0,9</sub> Si <sub>1,7</sub> O <sub>6</sub>	Al-Diopsid Typ
<b>Kristallisat HÜS C</b>						
1, 3	0,06	0,05	0,36	0,50	Ca <sub>1,1</sub> Mg <sub>0,1</sub> Al <sub>0,2</sub> Si <sub>0,8</sub> O <sub>3</sub>	Pseudowoll. Typ
2	0,10	0,07	0,37	0,42	Ca <sub>2</sub> (Mg <sub>0,5</sub> Al <sub>0,35</sub> )[Si <sub>1,8</sub> Al <sub>0,35</sub> O <sub>7</sub> ]	Melilith, x ≈ 0, 35
<b>Kristallisat HÜS D<sup>1</sup></b>						
1	0,06	0,04	0,37	0,51	Ca <sub>1,1</sub> Mg <sub>0,1</sub> Al <sub>0,2</sub> Si <sub>0,8</sub> O <sub>3</sub>	Pseudowoll. Typ
2	0,12	0,06	0,37	0,43	Ca <sub>2,1</sub> (Mg <sub>0,6</sub> Al <sub>0,3</sub> )[Si <sub>1,8</sub> Al <sub>0,3</sub> O <sub>7</sub> ]	Melilith, x ≈ 0, 30
<b>Kristallisat HÜS S</b>						
1	0,19	0,05	0,42	0,32	Ca <sub>1,3</sub> Mg <sub>0,8</sub> Al <sub>0,4</sub> Si <sub>1,7</sub> O <sub>6</sub>	Al-Diopsid Typ
2	0,14	0,05	0,37	0,40	Ca <sub>2</sub> (Mg <sub>0,7</sub> Al <sub>0,25</sub> )[Si <sub>1,8</sub> Al <sub>0,25</sub> O <sub>7</sub> ]	Melilith, x ≈ 0, 30
3, 4, 5	0,15	0,05	0,37	0,38	Ca <sub>1,9</sub> (Mg <sub>0,7</sub> Al <sub>0,25</sub> )[Si <sub>1,8</sub> Al <sub>0,25</sub> O <sub>7</sub> ]	Melilith, x ≈ 0, 25

<sup>1</sup> EDX3 des Kristallisates aus Hüttensand D enthält 34,5 M.- % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 8,6 M.- % MnO

### 5.3.2 QXRD und Rietveld

Die Betrachtungen und Analysen der Anschliffpräparate mittels SEM und EDX lieferten bereits ein detailliertes Bild über die gebildeten Mineralphasen des kristallinen Referenzzustandes. Damit diese Daten für den weiteren Rechenweg genutzt werden können, müssen ihre Proportionen quantitativ bestimmt werden. An den Kristallisaten der Hüttensande wurden daher Röntgenogramme mit der in Abschnitt 3.2 beschriebenen Vorgehensweise aufgenommen. Repräsentative Bruchstücke der langsam erstarrten Schmelze sowie der teilweise gesinterten, entglasten Pulver wurden hierfür in einem Mörser auf eine Partikelfinheit  $< 40 \mu\text{m}$  aufgemahlen.

Die Auswertung der aufgenommenen Röntgenogramme erfolgte mit der Software *Topas* 4.2 unter Anwendung der Rietveldmethode. Die genaue Kenntnis der stöchiometrischen Zusammensetzung der dominierenden Melilith-Phase erlaubt eine gezielte Auswahl geeigneter Strukturdaten zur Verwendung in *Topas*. Die hier verwendeten Strukturdaten der Melilith-Glieder wurden aus Untersuchungen von [Swainson u. a., 1992] übernommen, da diese Daten auf synthetischen Melilith-Gläsern basieren und somit keine geologischen Einflussfaktoren beinhalten. Bei Verwendung dieser, unmodifizierten Strukturdaten von [Swainson u. a., 1992] kann ein hinreichend guter Fit der Messdaten mittels *Topas* erzeugt werden, wenn der Skalierfaktor und die Kristallitgröße als Variablen definiert sind. Der  $R_{wp}$ -Wert, als Maß für die Übereinstimmung zwischen berechneter und gemessener Kurve [Jansen und Schäfer, 1994], beträgt für die Kristallisate des CMAS-Glases im Mittel 15. Diese Abweichung zwischen berechneter und gemessener Kurve liegt vorrangig an der Intensität der berechneten Melilith-Peaks im Vergleich zu den gemessenen Counts des 211-Reflexes der Melilith-Phase. Für Abweichungen berechneter Peak-Höhen von gemessenen Daten können sowohl Geräteparameter als auch eine Differenz zwischen den angenommenen und den real vorliegenden Strukturdaten ursächlich sein.

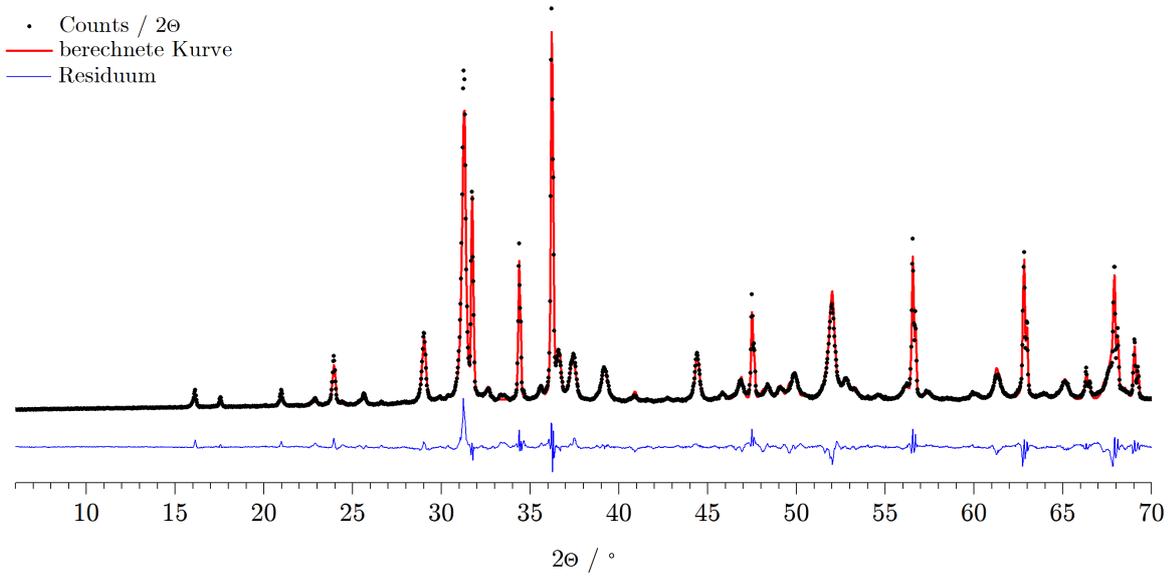
**Tabelle 5.4:** Melilith-Strukturen aus [Swainson u. a., 1992], Originaldaten und modifizierte Gitterkonstanten

Mineral	COD ID <sup>1</sup>	Strukturformel	Gitterkonstanten			
			original		neu	
			a	c	a	c
Gehlenit	1000048	$\text{Al}_2\text{Ca}_2\text{SiO}_7$	7,685	5,064	7,735	5,038
<i>Gehlenit-Typ</i>	9006113	$\text{Al}_{1.54}\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.21}\text{Si}_{1.24}\text{O}_7$	7,712	5,050	7,753	5,067
<i>Gehlenit-Typ</i>	9006114	$\text{Al}_{0.99}\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.46}\text{Si}_{1.52}\text{O}_7$	7,748	5,036	7,758	5,045
<i>Åkermanit-Typ</i>	9006115	$\text{Al}_{0.51}\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.71}\text{Si}_{1.74}\text{O}_7$	7,785	5,021	7,750	5,021
<i>Åkermanit-Typ</i>	9006116	$\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.96}\text{Si}_2\text{O}_7$	7,829	5,005	7,780	5,026
Åkermanit	9006448	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	7,834	5,008	7,690	5,010

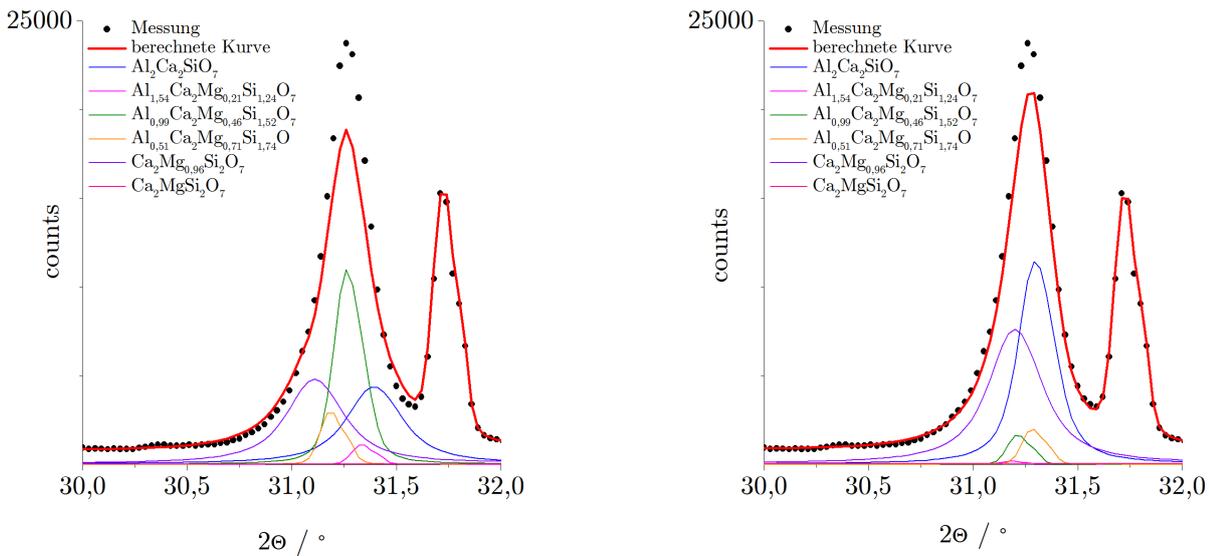
<sup>1</sup> die angegebenen Signaturen beziehen sich auf die Signaturen der Datenbank *Crystallography Open Database* (COD) [Gražulis u. a., 2012, Gražulis u. a., 2009, Downs und Hall-Wallace, 2003], die Daten können unter Verwendung der COD-ID unter der Adresse <http://www.crystallography.net> (letzte Sichtung am 14.07.2015) detailliert eingesehen werden

Eine verbesserte Annäherung der berechneten Kurve an die gemessenen Counts/2 $\theta$  konnte durch die Anpassung der Gitterkonstanten erzielt werden (5.5). Die Modifizierung der Gitterkonstanten bewirkt letztlich eine Eingrenzung der Melilith-Stöchiometrie, was den SEM-Beobachtungen des vorangegangenen Abschnittes entspricht. Es wird also auch röntgenographisch ein enger Bereich der Melilith-Zusammensetzung gefunden. Bewertet man die Lage des Hauptreflexes (211-Lage) mit Daten von [Osborn u. a., 1969], findet sich röntgenographisch die selbe Melilith-Zusammensetzung, welche mittels SEM und EDX ermittelt wurde (Abbildung 5.6).

Eine Gegenüberstellung der Röntgenogramme der beiden Kristallisate des CMAS-Glases (entglast und kristallisiert) mit den Daten von [Osborn u. a., 1969] zeigt zudem, dass auf beiden Wegen Entglasung und Kristallisation sehr vergleichbare Mineralphasen gebildet werden, welche sich ausschließlich in ihrer Phasengröße unterscheiden. Die Auswertung der Röntgenogramme mittels *Topas* zeigt deutlich, dass es trotz der Kenntnis der Stöchiometrie der Mineralphasen aus den SEM-Betrachtungen und der damit stark vereinfachten Eingrenzung möglicher Strukturdaten unumgänglich ist, das Ergebnis der Rietveld-Berechnung einer stöchiometrischen Kontrolle zu unterziehen. Diese Kontrolle kann für das synthetische CMAS-Glas sehr präzise geführt werden, da sich an der chemischen Zusammensetzung beider Zustände nichts ändert. Diese Annahme wurde für die industriellen Hüttensande mittels RFA-Analysen an Schmelzaufschlüssen beider Zustände bestätigt (Tabelle A.4).



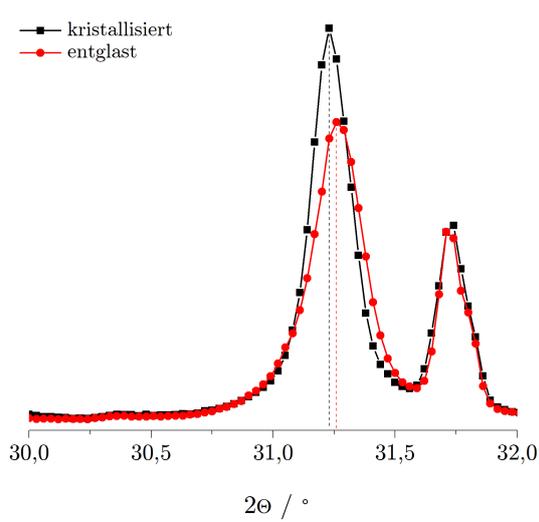
(a) Diffraktogramm des Kristallisates des CMAS-Glases



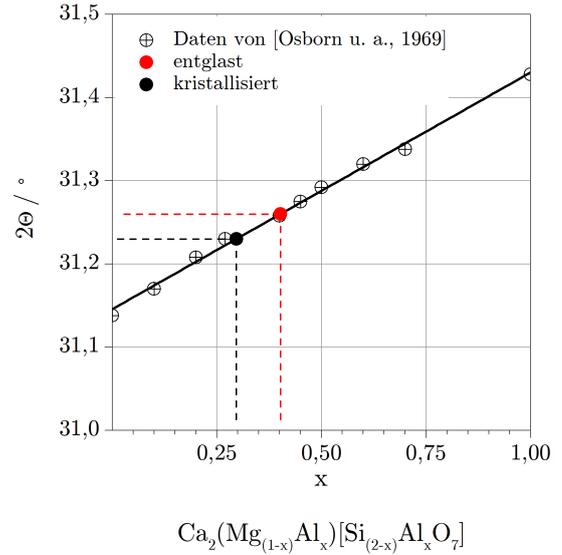
(b) Ausgangsdaten von [Swainson u. a., 1992]

(c) modifizierte Gitterparameter

**Abbildung 5.5:** Auflösung der Melilithe mittels XRD am Beispiel des Kristallisates des CMAS-Glases



(a) Peaklage des 211-Reflexes der Melilithe



(b) abgeleitete Melilith-Zusammensetzung

**Abbildung 5.6:** Auflösung der Melilithe mittels XRD am Beispiel der Kristallite des CMAS-Glases

Die stöchiometrische Kontrolle der Rietveldergebnisse erfolgt durch eine Stoffmengenbilanz nach der Beziehung der Gleichung 5.1. Die so erzeugten stöchiometrisch konsistenten Ergebnisse der Rietveld-Berechnung sind in Tabelle 5.5 gegeben.


**Tabelle 5.5:** stöchiometrisch konsistente Beschreibung der kristallinen Referenzzustände

Mineral	COD ID	Formel	CMAS Glas		Hüttensandbasis			
			K	E	$A_E$	$C_E$	$D_E$	$S_E$
<b>Melilith</b>	$\text{Ca}_2(\text{Mg}_{(1-x)}\text{Al}_x)[\text{Si}_{(2-x)}\text{Al}_x\text{O}_7]$		<b>83,0</b>	<b>84,6</b>	<b>42,8</b>	<b>69,3</b>	<b>77,2</b>	<b>71,8</b>
	1000048	$x = 1,00$	-	31,4	-	-	-	-
	9006113	$x = 0,78$	-	4,1	39,7	42,9	41,5	31,4
	9006114	$x = 0,50$	75,2	8,1	3,1	-	-	-
	9006115	$x = 0,26$	10,8	2,4	-	7,3	8,1	8,4
	9006116	$x = 0,00$	-	38,6	-	19,1	27,6	32,0
<b>Diopsid</b>	9000331	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	12,0	13,2	39,9	-	0,1	0,5
<b>Forsterit</b>	9000322	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	1,4	1,0	-	-	0,2	1,5
<b>Enstatit</b>	9013660	$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_4$	-	-	-	-	0,2	3,9
<b>Spinell</b>	1010129	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	0,5	1,2	-	-	0,2	1,5
<b>Pseudow.</b>	9002250	$\text{CaSiO}_3$	-	-	17,3	30,7	22,1	20,9
stöchiometrische Abweichung in Mol.- %			$\leq 1$	$\leq 1$	$\leq 5$	$\leq 4$	$\leq 5$	$\leq 4$

## 5.4 Thermodynamische Daten

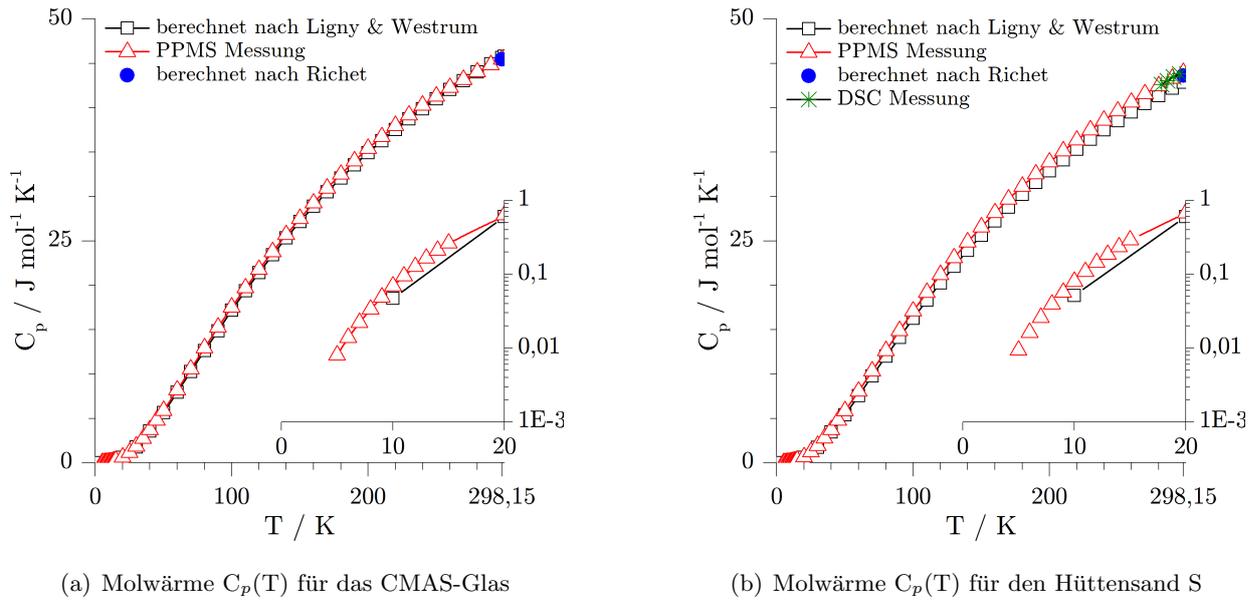
### 5.4.1 Wärmekapazität und Entropie

Die Kenntnis der isobaren Wärmekapazität ist essentiell für die Berechnung des Entropiebeitrages der freien Standardbildungsenthalpie. In Abschnitt 2.2.3 wurden zwei Modelle gezeigt, wie man  $C_p$  an Gläsern aus deren Zusammensetzung berechnen kann. Beide Modelle werden hier angewandt. Die für beide Modelle benötigten Molfraktionen der Oxide wurden aus der chemischen Analyse der Tabelle 4.2 nach Gleichung 4.2 berechnet und sind in Tabelle 5.6 angegeben. In Tabelle 5.6 wird zudem diejenige Stoffmenge eines Hüttensandes summiert, die in den verwendeten Berechnungsmodellen berücksichtigt werden kann. Hieraus wird deutlich, dass beide Modelle nur für das synthetische Glas in vollem Umfang angewandt werden können, da die Berechnung nach [Ligny und Westrum, 1996] auf CMAS-Gläser beschränkt ist. [Richet, 1987] bezieht zwar weitere Oxide in das Modell ein, dessen Anwendbarkeit reduziert sich allerdings nur auf einen Temperaturbereich von  $\geq 298$  K. Rechnerisch nicht greifbar ist der Einfluss des Mangengehaltes (für HÜS A besonders relevant) und der Einfluss des Schwefels, der in allen industriellen Hüttensanden in Massenanteilen von mehr als 1 M.-% enthalten ist. Beide Modelle können also eine überschlägige Abschätzung liefern.

**Tabelle 5.6:** Molfraktionen  $\chi_O$  der Oxide auf Basis der chemischen Analyse aus Tabelle 4.2

	CMAS		Hüttensand		
	Glas	A	C	D	S
CaO	0,406	0,363	0,458	0,431	0,395
SiO <sub>2</sub>	0,358	0,400	0,353	0,362	0,370
MgO	0,147	0,125	0,071	0,093	0,133
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,089	0,067	0,074	0,072	0,060
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,002	0,002	0,002	0,001
TiO <sub>2</sub>	-	0,003	0,009	0,006	0,005
K <sub>2</sub> O	-	0,007	0,002	0,003	0,004
Na <sub>2</sub> O	-	0,004	0,002	0,001	0,003
MnO	-	0,011	0,002	0,006	0,002
SO <sub>3</sub>	-	0,002	0,025	0,019	0,025
berücksichtigte Stoffmenge im Modell					
von [Ligny und Westrum, 1996] in Mol.-%	100	95,4	95,6	95,9	95,8
berücksichtigte Stoffmenge im Modell					
von [Richet, 1987] in Mol.-%	100	97,1	97,1	97,1	96,6

Präzise Daten zur Wärmekapazität im Temperaturbereich von 0 K  $\rightarrow$  298,15 K können nur durch kalorimetrische Messungen gewonnen werden. An dem synthetischen CMAS-Glas sowie an einem industriellen Hüttensand (HÜS S) wurde die Wärmekapazität im Temperaturbereich von 5 K bis 300 K durch Relaxationskalorimetrie unter Verwendung eines PPMS experimentell bestimmt. Dies gewährleistet zum einen präzise Entropiedaten für beide Proben, zum anderen kann punktuell für HÜS S der Fehler zwischen dem Modell von [Ligny und Westrum, 1996] und den gemessenen Wärmekapazitäten abgeschätzt werden. Die gemessenen Daten sind in Tabelle A.1 des Anhangs aufgezeigt und erläutert. An dieser Stelle werden die Ergebnisse der  $c_p$ -Messungen grafisch für beide Hüttensande in Abbildung 5.7 aufgetragen und mit berechneten Daten nach Ligny und Westrum sowie Richet überlagert.

Abbildung 5.7: Gegenüberstellung von  $C_p(T)$  als Mess- und Rechenwert

Aus der Überlagerung geht hervor, dass das Ligny-Westrum-Modell über den ganzen Temperaturbereich eine hohe Übereinstimmung mit der PPMS-Messung zeigt. Abweichungen gibt es für  $T < 10$  K, da die Berechnung diesen Temperaturbereich nicht auflöst, wohingegen die PPMS-Messung aufgrund der logarithmischen Skalierung den Bereich  $5 \text{ K} < T < 10 \text{ K}$  sehr detailliert abbildet. Basierend auf diesen Messdaten werden der nachstehenden Tabelle 5.7 die Größen  $c_p$ ,  $C_p$  und  $S^\circ$  berechnet. Die Daten für die Hüttensande A, C und D wurden nach Gleichung 2.5 unter Verwendung der Molfraktionen aus Tabelle 5.6 berechnet.

Tabelle 5.7: Wärmekapazitäten  $c_p^\circ$  und  $C_p^\circ$  und Standardentropie  $S^\circ$  der Hüttensande

	CMAS-Glas	HÜS A	HÜS C	HÜS D	HÜS S
<b>spezifische Wärmekapazität <math>c_p</math>, <math>\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}</math></b>					
ber. nach [Richet, 1987]	0,767	0,791	0,753	0,750	0,757
ber. nach [Ligny und Westrum, 1996]	0,770	0,760	0,720	0,736	0,744
gem. mittels PPMS	0,767	-	-	-	0,763
<b>Molwärme <math>C_p</math>, <math>\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}</math></b>					
ber. nach [Richet, 1987]	45,447	46,597	44,430	44,307	43,635
ber. nach [Ligny und Westrum, 1996]	45,649	43,043	43,519	43,523	42,863
ber. aus PPMS-Messung	45,449	-	-	-	43,970
<b>Standardentropie <math>S_{\text{HÜS}}^\circ</math>, <math>\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}</math></b>					
ber. aus [Ligny und Westrum, 1996]	43,811	<b>41,507<sup>1</sup></b>	<b>42,459<sup>1</sup></b>	<b>42,278</b>	41,404
ber. aus PPMS-Messung	<b>44,524<sup>1</sup></b>	-	-	-	<b>43,135<sup>1</sup></b>

<sup>1</sup> die hervorgehobenen Werte zu  $S^\circ$  werden in den nachfolgenden Berechnungen verwendet

Die Kenntnis der Wärmekapazität im Tiefsttemperaturbereich durch die PPMS-Messung gibt eine Orientierung zur Dimension der Nullpunktentropie der Hüttensande. Obwohl die Daten erst ab 5 K vorliegen, kann aus der Vergrößerung dieses Temperaturbereiches in Abbildung 5.7 abgeschätzt werden, dass der Beitrag von  $S^0$  an  $S^\circ$  infinitesimal klein ist. Im Rahmen dieser Berechnungen wird  $S^0$  daher zu  $0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  angenommen. Wärmekapazitäten und Entropie der hier betrachteten Hüttensande unterscheiden sich zunächst gering voneinander und variieren um wenige  $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Unter Berücksichtigung der Bildungsentropie aus den Elementen (Gleichung 2.7) und dem Entropieterm der freien Enthalpie wächst dieser Unterschied zwischen den hier untersuchten Hüttensanden auf  $\pm 0,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  an. In Tabelle 5.8 sind diese Berechnungsschritte dargelegt.

**Tabelle 5.8:**  $S_{Element}^\circ$  nach Daten von [Cox u. a., 1990, Chase, 1998, Atkins und Höpfner, 1990, Sigg und Stumm, 1994] und elementspezifische Koeffizienten zu Gleichung 2.7

Element	$S_{Element}^\circ$ $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Koeffizient $\nu_i$ zu Gleichung 2.7 für				
		CMAS	A	C	D	S
Al	$28,275 \pm 0,10$	0,178	0,133	0,148	0,145	0,120
Ca	$41,588 \pm 0,10$	0,406	0,363	0,458	0,431	0,395
Fe	27,321	-	0,004	0,003	0,004	0,002
K	$64,670 \pm 0,20$	-	0,015	0,005	0,006	0,008
Mg	$32,671 \pm 0,10$	0,147	0,125	0,071	0,093	0,133
Mn	32,010	-	0,011	0,002	0,006	0,002
Na	$51,455 \pm 0,20$	-	0,008	0,005	0,003	0,007
O <sub>2</sub>	$205,147 \pm 0,005$	0,767	0,763	0,745	0,752	0,737
S	32,056	-	0,018	0,027	0,023	0,026
Si	$18,820 \pm 0,08$	0,358	0,400	0,353	0,362	0,370
Ti	$30,759 \pm 0,10$	-	0,003	0,009	0,006	0,005
$\Delta_f S_{Glas}^\circ$ in $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$		-146,4	-147,9	-144,3	-145,6	-141,1

### 5.4.2 Standardbildungsenthalpie und Gibbs Energie

Die Kenntnis über die quantitative Zusammensetzung der Mineralphasen erlaubt nach Gleichung 2.9 eine Berechnung der Standardbildungsenthalpie dieses Zustandes aus dem molaren Anteil und den tabellarisierten Bildungsdaten. Die Stoffmenge des Minerals, dass durch Entglasung oder Kristallisation aus einem Mol Hüttensand gebildet wird, ist nach Gleichung 5.2 einfach zugänglich. Die Daten sind in Tabelle 5.9 gegeben.

$$n_{i,Mineral} = \frac{M. - \% / 100}{M_{Mineral}} \quad (5.2)$$

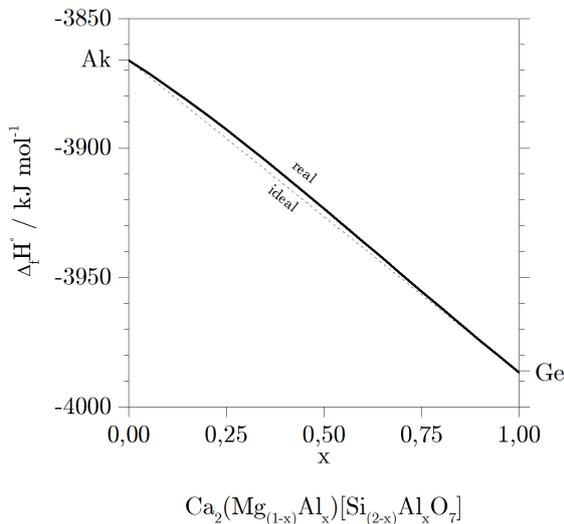
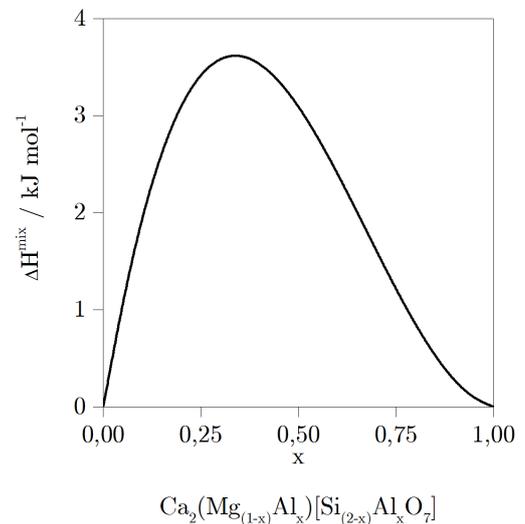
Die Standardbildungsenthalpien der Minerale sind für reine Mineralphasen dokumentiert. In Abhängigkeit der verwendeten Quelle und der darin verwendeten Substanzen und Methoden variieren die Daten in ihrer Präzision. Speziell in älteren Daten kann diese Unschärfe bis zu  $25 \text{ kJ mol}^{-1}$  betragen ( $\Delta_f H_{\text{Äkermanit}}^\circ = -3869,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  nach [Charlu u. a., 1981];  $-3879,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  nach [Babushkin u. a., 1985];  $\Delta_f H_{\text{Gehlenit}}^\circ = -3881,7,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  nach [Charlu u. a., 1981];  $-4007,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  nach [Babushkin u. a., 1985]). Der Nachteil dieser älteren Quellen besteht darin, dass Messungen oder auch nur Berechnungen lediglich aufgelistet werden. Aktuelle Daten, wie sie z. B. von [Berman, 1988] sowie von [Holland und Powell, 1998] publiziert sind, stellen sich darüber hinaus im Rahmen eines Fehlers als *konsistent* dar.

Das bedeutet, dass die experimentell bestimmten Bildungsdaten mit real beobachteten Phasenübergängen abgeglichen wurden. Im Rahmen dieser Berechnung wird auf Daten von [Holland und Powell, 1998] zugegriffen. Diese unterscheiden sich geringfügig von den von [Berman, 1988] publizierten Daten, geben aber über den Einzelwert hinaus einen Fehlerbereich<sup>7</sup> an. Datenbanken dieser Art listen Bildungsdaten von mineralischen Endgliedern, reinen Oxiden bzw. Hydroxiden oder wässrigen Spezies auf. Mischglieder von Mischungsreihen sind aufgrund ihrer Vielfältigkeit nicht Inhalt von tabellarisierten thermodynamischen Daten. Da aus Abschnitt 5.3 bekannt ist, dass sich der kristalline Referenzzustand der Hüttensande nicht in die reinen Endglieder der Melilithreihe aufteilt, sondern als Mischglied der Reihe vorliegt, besteht die Notwendigkeit, die Standardbildungsenthalpie dieser Mischglieder zu bestimmen. Eine Abschätzung kann dabei durch die lineare (*ideale*) Mischung zwischen Äkermanit ( $\Delta_f H^\circ = -3866,20 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und Gehlenit ( $\Delta_f H^\circ = -3986,79 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) erfolgen. Bereits die lineare Abschätzung hat dabei den Vorteil, Werte an einer beliebigen Position der Melilith-Mischreihe unter Verwendung der Schreibweise in Gleichung 5.3 zu ermitteln.

$$\Delta_f H_{\text{Ca}_2(\text{Mg}_{(1-x)}\text{Al}_x)[\text{Si}_{(2-x)}\text{Al}_x\text{O}_7]}^{\circ, ideal} = (1-x) \Delta_f H_{\text{Äkermanit}}^\circ + x \Delta_f H_{\text{Gehlenit}}^\circ \quad (5.3)$$

Diese einfache lineare Interpolation berücksichtigt dabei nicht die Mischungsenthalpie der Mischreihe,  $\Delta H^{mix}$ . Diese Daten liegen von [Charlu u. a., 1981] vor. Die Autoren ermittelten experimentell die Bildungsdaten der Endglieder, sowie die Mischungsenthalpie an fünf Zwischengliedern mittels Hochtemperaturkalorimetrie. Im Ergebnis der Untersuchung wurde die Mischungsenthalpie durch die Beziehung in Gleichung 5.4 beschrieben.

$$\Delta H^{mix} = 5,805 \chi_{Ge} \chi_{Ak}^2 + 0,120 \chi_{Ak} \chi_{Ge}^2 \quad (5.4)$$

(a)  $\Delta_f H^\circ$  der Melilith-Mischreihe(b) Exzess der Mischungsenthalpie  $\Delta H^{mix}$  nach Daten von [Charlu u. a., 1981]**Abbildung 5.8:**  $\Delta_f H^\circ$  der Melilith-Mischreihe unter Berücksichtigung der Mischungsenthalpie<sup>7</sup>die  $\pm$  Angaben in [Holland und Powell, 1998] beziehen sich auf ein 95 % Konfidenzintervall =  $1,97\sigma$

## 5 Thermodynamische Daten und Berechnung

Die hieraus berechnete Mischungsenthalpie ist in Abbildung 5.8 (b) gegeben. Unter Verwendung dieser Daten kann die ideale Mischung aus Gleichung 5.3 auf den exothermen Effekt von  $\Delta H^{mix}$  korrigiert werden (Abbildung 5.8 (a)). Auf diesem Weg ist die Standardbildungsenthalpie für ein beliebiges Zwischenglied der Melilithreihe zugänglich. Die Daten zu  $\Delta_f H_{Mineral}^\circ$  der Zwischenglieder in Tabelle 5.9 wurden auf diesem Weg ermittelt.

Für die Minerale Diopside, Enstatite, Forsterite, Spinell und Pseudowollastonite werden die Endglieder angenommen, da röntgenografisch keine Hinweise auf Mischkristalle gefunden wurden. Sofern mögliche Mischkristalle innerhalb dieser Endglieder nachgewiesen werden, können diese analog der Melilith-Mischreihe behandelt werden. Die Reihe Diopside-Enstatite sowie Diopside-Pseudowollastonite sind hinreichend untersucht [Gasparik, 1996, Gasparik, 1990].

**Tabelle 5.9:** Berechnung von  $\Delta_f H_{c.r.s.}^\circ$  unter Verwendung von Daten aus [Holland und Powell, 1998]

Mineral	$\Delta_f H_{Mineral}^\circ$ kJ Mol <sup>-1</sup>	Formel	Mol <sub>Mineral</sub> aus 1 Mol Hüttensand					
			CMAS Glas		Hüttensandbasis			
			K <sup>1</sup>	E <sup>2</sup>	A <sub>E</sub>	C <sub>E</sub>	D <sub>E</sub>	S <sub>E</sub>
<b>Melilith</b>		Ca <sub>2</sub> (Mg <sub>(1-x)</sub> Al <sub>x</sub> )[Si <sub>(2-x)</sub> Al <sub>x</sub> O <sub>7</sub> ]						
	-3986,79	x = 1,00	-	0,068	-	-	-	-
	-3959,27	x = 0,78	-	0,009	0,081	0,90	0,087	0,064
	-3922,76	x = 0,50	0,163	0,018	0,006	-	-	-
	-3893,48	x = 0,26	0,024	0,005	-	0,015	0,017	0,017
	-3866,20	x = 0,00	-	0,084	-	0,040	0,058	0,066
<b>Diopsid</b>	-3202,54	CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	0,033	0,036	0,104	-	0,001	0,001
<b>Forsterit</b>	-2171,85	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	0,006	0,004	-	-	0,001	0,006
<b>Enstatit</b>	-3090,26	Mg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	-	-	-	0,001	0,022
<b>Spinell</b>	-2300,31	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,002	0,005	-	-	0,001	0,006
<b>Pseudow.</b>	-1627,67	CaSiO <sub>3</sub>	-	-	0,084	0,151	0,109	0,100
$\Delta_f H_{c.r.s.}^\circ$	kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>		-855,7	-855,9	-858,7	-853,6	-850,9	-836,3

<sup>1</sup> kristallisiert

<sup>2</sup> entglast

Die hier bestimmte Standardbildungsenthalpie des kristallinen Zustandes  $\Delta_f H_{c.r.s.}^\circ$  wird nachfolgend um den Anteil  $\Delta H_g$ , der im Glaszustand eingefrorenen Enthalpie, ergänzt. Dieser ergibt sich nach Gleichung 2.10 durch den Vergleich der Lösungswärmen, die bei der vollständigen Auflösung des kristallinen und des glasigen Zustandes in einem Lösungsmittel freigesetzt werden. Hierfür wurden die in Abschnitt 3.1 beschriebenen Methoden verwendet. Die Ergebnisse der Auflösungsexperimente sind in Tabelle 5.10 angegeben, die gemessenen Einzelwerte sind den Tabellen A.2 und A.3 zu entnehmen. Die experimentell bestimmten Dimensionen zu  $\Delta H_g$  der untersuchten Hüttensande unterscheiden sich nicht wesentlich innerhalb der beiden angewandten Methoden. Beide Verfahren, im Speziellen die isothermale Lösungskalorimetrie, zeigen eine deutlich geringere Präzision im Vergleich zu anderen Verfahren zur kalorimetrischen Bestimmung von Enthalpiedaten [Navrotsky u. a., 1983]. Die Ergebnisse beider Methoden grenzen jedoch die Größenordnung der im Glas gespeicherten Wärmemenge auf ein überschlüssiges Maß (15 - 20 kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) ein. Wie Abbildung 5.10 zeigt, liegen die gespeicherten Enthalpien  $\Delta H_g$  für T < T<sub>g</sub> sehr nahe an den wesentlich einfacher zugänglichen Entglasungsenthalpien  $\Delta H_d$ .

Unterschiede aus den beiden Pfaden zur Erzeugung des kristallinen Zustandes (*Entglasung* und *Kristallisation aus der Schmelze*) ergeben sich nicht im Hinblick auf  $\Delta H_g$ . Die selektive Betrachtung beider Pfade wird im Folgenden nicht mehr verfolgt.

**Tabelle 5.10:** Lösungswärmen verschiedener Zustände

		CMAS-Glas	HÜS A	HÜS C	HÜS D	HÜS S
<b><math>\Delta H_g</math> – adiabatisches Verfahren</b>						
$Q_{Glaszustand}$		2690,3	2570,4	2576,7	2583,4	2611,7
$Q_{c.r.s.-E}$	J g <sup>-1</sup>	2480,6	2279,4	2255,2	2276,7	2254,8
$Q_{c.r.s.-K}$		2503,0	-	-	-	-
$\Delta H_g$	kJ mol <sup>-1</sup>	<b>12,4<sup>1,2</sup></b>	<b>17,2<sup>1</sup></b>	<b>19,2<sup>1</sup></b>	<b>18,3<sup>1</sup></b>	<b>20,7<sup>1</sup></b>
$\sigma_{\Delta H_g}$		± 0,7	± 0,2	± 0,2	± 0,3	± 0,9
<b><math>\Delta H_g</math> – isothermales Verfahren</b>						
$Q_{Glaszustand}$		2746,3	2550,2	2543,6	2580,7	2544,2
$Q_{c.r.s.-E}$	J g <sup>-1</sup>	2478,1	2213,1	2217,5	2219,7	2246,8
$\Delta H_g$	kJ mol <sup>-1</sup>	15,9	19,9	19,5	21,5	17,3
$\sigma_{\Delta H_g}$		± 3,9	± 2,0	± 0,2	± 4,5	± 2,1

<sup>1</sup> die hervorgehobenen Werte werden in den nachfolgenden Berechnungen verwendet

<sup>2</sup>  $\Delta H_g$  ergibt sich zu 11,1 kJ mol<sup>-1</sup> wenn die Lösungswärme des aus der Schmelze auskristallisierten Zustandes verwendet wird

Die in der Glasstruktur gespeicherten Wärmemengen führen bei Anwendung der Gleichung 2.8 zu der gesuchten Standardbildungsenthalpie  $\Delta_f H_{HÜS}^\circ$  des Glaszustandes eines Hüttensandes. Die Berechnung wird dabei mit den Ergebnissen der adiabatischen Lösungskalorimetrie fortgesetzt, da diese tendenziell die geringeren Enthalpiebeiträge liefert. Im Hinblick auf die später berechnete freie Reaktionsenthalpie wird somit von pessimalen Bedingungen ausgegangen. In Kombination mit den in Tabelle 5.8 bestimmten Entropiedaten ergeben sich durch Gleichung 2.11 die freien Standardbildungsenthalpien  $\Delta_f G_{HÜS}^\circ$ . In Tabelle 5.11 werden alle vorangegangenen Berechnungsschritte zur Ermittlung von  $\Delta_f H_{HÜS}^\circ$  und  $\Delta_f G_{HÜS}^\circ$  zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen den individuellen Charakter der Bildungsdaten für jeden einzelnen Hüttensand. Für einen Vergleich der Daten mit anderen, publizierten Mineralphasen (z. B. C<sub>3</sub>S) ist die hier angewandte Definition von einem Mol Feststoff (Hüttensand) gemäß Gleichung 4.1 zu berücksichtigen.

**Tabelle 5.11:** thermodynamische Bildungsdaten der untersuchten Hüttensande

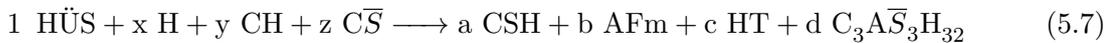
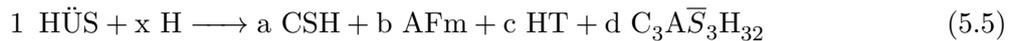
		CMAS Glas	HÜS A	HÜS C	HÜS D	HÜS S
$\Delta_f H_{HÜS}^\circ$	kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	-843,5	-841,5	-843,4	-832,6	-815,7
$\Delta_f G_{HÜS}^\circ$		-799,9	-797,4	-791,4	-789,2	-773,5

## 5.5 Thermodynamische Berechnungen

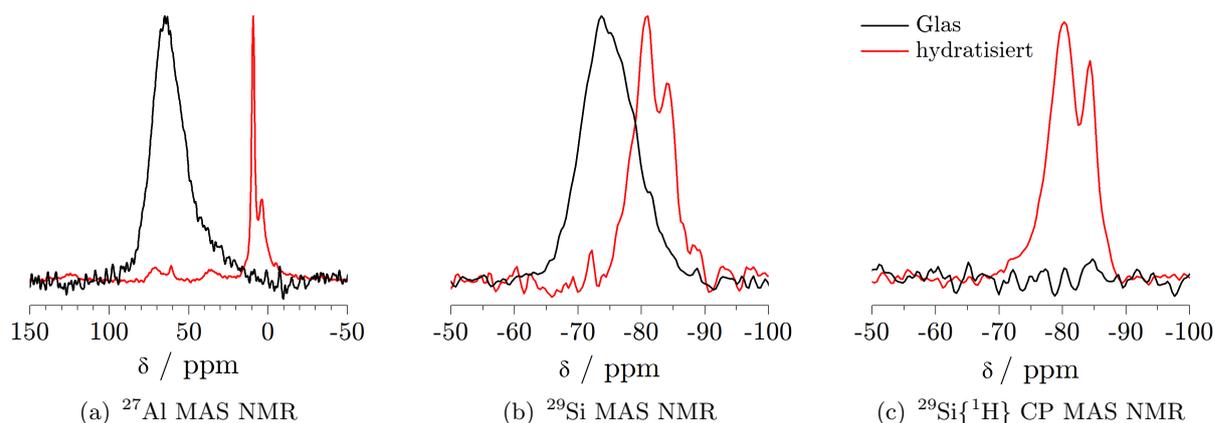
### 5.5.1 Definition von Modellgleichungen

Die Berechnung von  $\Delta_r G^\circ$  der Gesamtreaktion erfolgt an zu definierenden Reaktionsgleichungen. An diese werden zwei grundlegende Anforderungen gestellt. Zum einen muss die Reaktion stöchiometrisch konsistent beschreibbar sein. Zum zweiten müssen für alle Reaktanten und Produkte thermodynamische Bildungsdaten vorliegen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden vorrangig zwei Modellreaktionen als Abstraktion zur Hydratation eines Hüttensandes besprochen. Dies sind die technisch nicht relevante Reaktion des Hüttensandes mit  $H_2O$  sowie die identische Reaktion des Hüttensandes in Anwesenheit von Portlandite als hydraulischer Aktivator. Zur Beschreibung der Produkte wird der Kenntnisstand aus Abschnitt 2.3.3 genutzt. Hieraus geht hervor, dass Hüttensande in Anwesenheit von  $H_2O$  und  $Ca(OH)_2$  zu C-S-H, AFm und Hydrotalcite reagieren. Diese Hydratphasen decken stöchiometrisch den Einbau der Hauptoxide  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$  und  $Al_2O_3$  ab. Für die Beschreibung der Hydratation der industriellen Hüttensande A, C, D, und S wird Ettringite in der Reaktion einbezogen, wodurch der Schwefelgehalt dieser Hüttensande berücksichtigt werden kann. Die Elemente Fe, K, Mn, Na und Ti entziehen sich der Beschreibung und bleiben in dieser Betrachtung unberücksichtigt. Dies begründet sich durch die unzureichende Kenntnis zum stöchiometrischen Einbau dieser Elemente in gebildete Hydratphasen und dem vollständigen Mangel an thermodynamischen Daten hierzu. In Ergänzung zur Reaktion des Hüttensandes mit Wasser und  $Ca(OH)_2$  wird die sulfatische Anregung berechnet. Diese ist methodisch bedingt nicht Gegenstand weiterer Experimente (siehe Abschnitt 3.4) und wird an dieser Stelle nur orientierend gegenübergestellt. Bei der sulfatischen Anregung wird Anhydrit als hydraulischer Aktivator angenommen. Bedingt durch die Annahme von Ettringite als alleiniges, sulfathaltiges Produkt lässt sich die Calciumbilanz nicht ausschließlich über die  $CaSO_4$ -Zugabe steuern. Es ist daher notwendig, eine geringe Menge Portlandite zuzusetzen, um eine Massenbilanz zu erreichen. Die Ausgangsstoffe  $CaSO_4$  und  $Ca(OH)_2$  werden dabei so berechnet, dass die Bildung von Gips nicht berücksichtigt werden muss. Folgende Reaktionen werden definiert:



Die Annahmen der Reaktionsgleichungen wurden an Gleichung 5.6 anhand von NMR-Aufnahmen verifiziert. Die Vorgehensweise entspricht der Beschreibung der Messreihe 1, erläutert in Abschnitt 3.2. Gegenstand der Messungen war eine vollständig umgesetzte Probe der Reaktion 5.6 im Vergleich zum Ausgangsglas. Die gemessenen Spektren sind der Abbildung 5.9 zu entnehmen. Die abgebildeten Intensitäten sind normiert. An der Ausgangsprobe des CMAS-Glases werden Peaklagen beobachtet, die typisch für Hüttensandgläser sind. Das Aluminium liegt vollständig tetraedrisch koordiniert als  $[AlO_4]$  vor. Das gemessene Maximum des  $^{29}\text{Si}$ -Spektrums bei  $-73,6$  ppm wurde analog von [Schilling u. a., 1994, Schneider u. a., 2001, Wang und Scrivener, 2003, Dyson u. a., 2007] beobachtet. Die breite Verteilung des  $^{29}\text{Si}$ -Signals ist typisch für Gläser und resultiert aus variablen Abständen der Struktureinheiten und verschiedenen Polymerisationsgraden [Shimoda u. a., 2008b]. An der hydratisierten Probe wird für Aluminium eine vollständige Verschiebung der Koordination von  $Al^{IV}$  (Glaszustand) hin zu  $Al^{VI}$  (Hydratphasen) beobachtet.



**Abbildung 5.9:** NMR-Spektren des CMAS-Glases und der vollständig hydratisierten Vergleichsprobe

Für  $^{27}\text{Al}$  wurden Signale bei einer chemischen Verschiebung von 3,5 – 4,1 ppm, 8,5 – 9,0 ppm sowie 12 – 13 ppm gemessen. Die gemessenen Verschiebungen können anhand von Literaturdaten einer Hydratphase zugeordnet werden. Das Signal der  $^{27}\text{Al}$  NMR bei  $\delta_{iso} = 9,3$  ppm wird in unterschiedlichen Quellen different bewertet. In [Taylor u. a., 2010] und [Andersen u. a., 2006] wird ein ähnlicher Peak bei 9 ppm beobachtet und als Hydrotalcit-ähnliche Phase charakterisiert. [Kwan u. a., 1995] ordnet eine Verschiebung bei  $\delta_{iso} = 8,5$  ppm dem  $\text{Al}^{IV}$  in C-A-S-H-Phasen des Strätlingite-Types zu. Beide Quellen beobachten zudem den auch hier gemessenen Peak bei 3,5 ppm bzw. 4,1 ppm und interpretieren diesen als  $\text{Al}^{IV}$  in einem Aluminiumhydroxid. [Renaudin u. a., 2009] publizierte, wie auch [Stade u. a., 1984], die Abhängigkeit der  $\text{Al}^{IV}$ - und  $\text{Al}^{VI}$ -Intensität vom Ca/Si-Verhältnis der C-A-S-H-Phasen. Beide Quellen zeigen übereinstimmend, dass Aluminium nur in C-A-S-H-Phasen mit Ca/Si-Verhältnissen von etwa 1,5 [Stade u. a., 1984, Renaudin u. a., 2009] als  $\text{Al}^{VI}$  eingebaut wird. Die Peaklagen des  $\text{Al}^{VI}$  können somit sowohl Phasen des AFm- bzw. C-A-S-H-Types wie auch Phasen des Hydrotalcite-Types zugeordnet werden.

**Tabelle 5.12:** chemische Verschiebungen am Ausgangsglas und an dem vollständig umgesetzten CMAS-Glas mittels  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR,  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR und  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  CP MAS NMR

	$\delta_{iso} / \text{ppm}$		
	$^{27}\text{Al}$ MAS NMR	$^{29}\text{Si}$ MAS NMR	$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ CP MAS NMR
CMAS-Glas	65,2	-73,6 und -75,1	-
Hydratphasen	9,3 und 3,9	-81,0 und -84,0	-80,3 und -84,3

Die gemessenen Signale des  $^{29}\text{Si}$ -Spektrums werden mit Daten von [Sun u. a., 2006] verglichen. Die Autoren variierten systematisch den Aluminiumgehalt in C-A-S-H. Im direkten Vergleich der gemessenen Signale mit Peaklagen von [Sun u. a., 2006] liegen in der hydratisierten CMAS-Probe C-A-S-H-Phasen mit einem Ca/(Si+Al)-Verhältnis von 1,2 sowie einem Al/(Si+Al)-Verhältnis von etwa 0,20 vor. Die hier gemessenen Spektren bestätigen für Gleichung 5.6 zum einen den vollständigen Stoffumsatz des CMAS-Glases und andererseits die in der Reaktionsgleichung angesetzten Hydratationsprodukte.

## 5.5.2 Stöchiometrische Massenbilanz

Die Zielgrößen  $\Delta_r G^\circ$  und  $\Delta_r H^\circ$  für die Gesamtreaktion der Gleichungen 5.5 bis 5.7 können nur berechnet werden, wenn die Stoffmengen der Reaktanten und der gebildeten Hydratphasen identisch sind. Die hier berechnete stöchiometrische Massenbilanz bezieht sich dabei stets auf den Umsatz aus einem Mol Hüttensandglas, definiert nach Gleichung 4.1. Für die stöchiometrische Beschreibung der Produkte wurden Zusammensetzungen verwendet, zu denen gleichzeitig auch thermodynamische Daten vorliegen. Die verwendeten Strukturen der Hydratphasen sind in Tabelle A.7 gegeben.

**Tabelle 5.13:** Stöchiometrische Koeffizienten  $\nu$  der Modellreaktionen 5.5 bis 5.7, Angaben in Mol

1 Mol +	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	$y_{\text{CH}}$	$z_{\text{CS}}$	$\rightarrow$	$a_{\text{C-S-H}}$	$b_{\text{AFm}}$	$c_{\text{HT}}$	$d_{\text{C}_3\text{AS}_3\text{H}_{32}}$
Reaktion 5.5								
CMAS	1,257	-	-		0,358 <sup>1</sup>	0,052	0,037	-
HÜS A	1,368	0,098	-		0,400 <sup>2</sup>	0,021	0,031	0,014
HÜS C	1,562	0,032	-		0,353 <sup>3</sup>	0,035	0,018	0,021
HÜS D	1,469	0,036	-		0,362 <sup>2</sup>	0,032	0,023	0,017
HÜS S	1,485	0,050	-		0,370 <sup>2</sup>	0,006	0,033	0,021
Reaktion 5.6								
CMAS	1,572	0,412	-		0,358 <sup>4</sup>	0,052	0,037	-
HÜS A	1,610	0,489	-		0,400 <sup>4</sup>	0,021	0,031	0,014
HÜS C	1,825	0,409	-		0,353 <sup>4</sup>	0,035	0,018	0,021
HÜS D	1,726	0,414	-		0,362 <sup>4</sup>	0,032	0,023	0,017
HÜS S	1,667	0,383	-		0,370 <sup>4</sup>	0,006	0,033	0,021
Reaktion 5.7								
CMAS	2,455	0,048	0,157		0,358 <sup>2</sup>	-	0,037	0,052
HÜS A	1,857	0,120	0,064		0,400 <sup>2</sup>	-	0,031	0,036
HÜS C	2,369	0,067	0,105		0,353 <sup>2</sup>	-	0,018	0,056
HÜS D	2,196	0,067	0,095		0,362 <sup>2</sup>	-	0,023	0,049
HÜS S	1,614	0,056	0,017		0,370 <sup>2</sup>	-	0,033	0,027

<sup>1</sup> setzt sich zusammen aus 0,0353 mol  $\text{C}_{0,83}\text{SH}_{1,3}$  + 0,005 mol  $\text{C}_{1,7}\text{SH}_{2,617}$

<sup>2</sup> entspricht  $\text{C}_{0,83}\text{SH}_{1,3}$

<sup>3</sup> setzt sich zusammen aus 0,0332 mol  $\text{C}_{0,83}\text{SH}_{1,3}$  + 0,020 mol  $\text{C}_{1,7}\text{SH}_{2,617}$

<sup>4</sup> entspricht  $\text{C}_{1,67}\text{SH}_{2,1}$

Zur Berechnung der Stoffmengen an gebildeten C-S-H werden zwei Phasen mit  $\text{Ca/Si} = 0,83$  sowie  $\text{Ca/Si} = 1,7$  verwendet. Für die Stöchiometrie am CMAS-Glas (Gleichungen 5.5 und 5.6) ergibt sich C-S-H somit als einziges calciumhaltiges Produkt. Die Berücksichtigung des Schwefels in Gleichung 5.7 führt bei den industriellen Hüttensanden zur Bildung von Ettringit, einem weiteren calciumhaltigen Reaktionsprodukt. Wird die im Hüttensand enthaltene Menge<sup>8</sup> an  $\text{SO}_3$  und  $\text{S}^{2-}$  ausschließlich in Ettringit gebunden, führt dies stöchiometrisch bei der Reaktion mit Wasser zu C-S-H-Phasen mit einem  $\text{Ca/Si}$ -Verhältnis von  $< 0,83$ . Da für C-S-H-Phasen diesen Typs keine thermodynamischen Bildungsdaten vorliegen, wird für diese Berechnung die entsprechende Differenz an Calcium durch die Zugabe an  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  kompensiert.

<sup>8</sup>der für die Berechnungen verwendete  $\text{SO}_3$ -Gehalt ergibt sich aus  $\text{SO}_3 + \text{S}^{2-}/0,4004$

Die technisch bedeutsamere Reaktion des Hüttensandes mit  $\text{Ca(OH)}_2$  und Wasser ist stöchiometrisch unkompliziert. Über die Stoffmenge an  $\text{Ca(OH)}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  lassen sich alle Hüttensande vollständig und konsistent beschreiben. Für den Standardfall der Gleichung 5.6 werden C-S-H und AFm getrennt angenommen. Ergänzende Berechnungen in Gleichung 5.9 und 5.10 berücksichtigen darüber hinaus auch C-A-S-H-Phasen.

Die sulfatische Anregung des Hüttensandes nach Gleichung 5.7 wurde durch Zugabe von Anhydrit erreicht. Dabei wird rechnerisch nur soviel Anhydrit als Reaktant zugelassen, dass seitens der Produkte kein Gips gebildet wird. Als C-S-H-Phase wird  $\text{C}_{0,83}\text{SH}_{1,3}$  angenommen. Auch für die sulfatische Anregung muss eine geringe Menge an  $\text{Ca(OH)}_2$  zur Korrektur zugesetzt werden, um die Reaktion konsistent zu beschreiben. Höhere Zugabemengen an Anhydrite sind nicht zielführend, da die eingebrachten Stoffmengen an Calcium nach der verwendeten Reaktionsgleichung direkt in Ettringit gebunden werden.

Die verwendeten stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu$  sind für die Reaktionen 5.5, 5.6 und 5.7 in Tabelle 5.13 gegeben.

### 5.5.3 Berechnung der freien Reaktionsenthalpie

An den stöchiometrisch ausgeglichenen Modellreaktionen ist die Größenordnung der freien Reaktionsenthalpie,  $\Delta_r G^\circ$  einfach zugänglich. Für die Berechnung werden die Bildungsdaten aus Tabelle A.7 verwendet, die im Wesentlichen dem derzeitigen Kenntnisstand entsprechen. Unter Verwendung dieser Daten wurden für die Modellreaktionen 5.5 bis 5.7 die freien Reaktionsenthalpien berechnet. Für die hier betrachteten Hüttensandqualitäten und Varianten der Anregung beträgt die Dimension für  $\Delta_r G^\circ$  von  $-10 \text{ kJ mol}^{-1}$  bis  $-36 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Unterschiede werden vor allem zwischen den verschiedenen Hüttensanden beobachtet. Betrachtet man den Rechenweg, so ergeben sich diese Unterschiede nicht aus einem einzigen Kennwert, in dem sich die Hüttensande unterscheiden. Vielmehr führt das Produkt aus Gleichgewichtskristallinat, eingefrorener Enthalpie und der stöchiometrischen Massenbilanz zu diesem Ergebnis. Bei den Anregungsvarianten sind deutliche Unterschiede zwischen der sulfatischen und der alkalischen Anregung zu erkennen. Keine Unterschiede hinsichtlich  $\Delta_r G^\circ$  ergeben sich zwischen Reaktion 5.5 und 5.6, also der Notwendigkeit des  $\text{Ca(OH)}_2$  zur Anregung des Hüttensandes.

**Tabelle 5.14:** Reaktionsenthalpie und Gibbs-Energie der Hüttensandhydratation

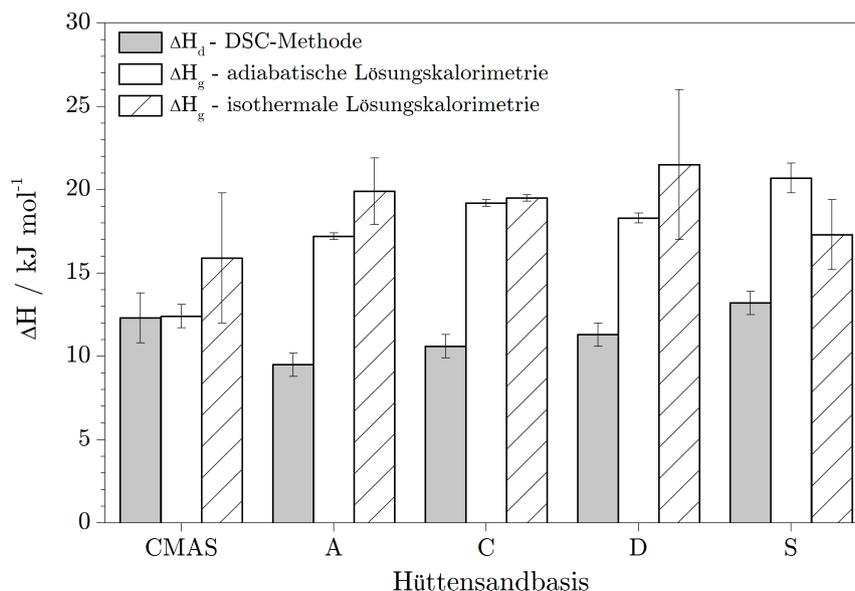
		CMAS Glas	HÜS A	HÜS C	HÜS D	HÜS S
Aktivierung mit $\text{H}_2\text{O}$ – Modellreaktion 5.5						
$\Delta_r H^\circ$	$\text{kJ mol}^{-1}$	-36,2	-35,0	-53,5	-47,1	-61,8
$\Delta_r G^\circ$		-17,2	-10,1	-29,2	-23,5	-35,9
Aktivierung mit $\text{Ca(OH)}_2$ – Modellreaktion 5.6						
$\Delta_r H^\circ$	$\text{kJ mol}^{-1}$	-49,5	-45,8	-64,9	-58,2	-70,2
$\Delta_r G^\circ$		-17,4	-10,0	-29,2	-23,4	-35,6
Aktivierung mit $\text{CaSO}_4$ – Modellreaktion 5.7						
$\Delta_r H^\circ$	$\text{kJ mol}^{-1}$	-52,0	-41,5	-64,2	-56,7	-63,5
$\Delta_r G^\circ$		-22,5	-12,2	-31,9	-26,6	-36,4

## 5.6 Diskussion

Die angewandte Vorgehensweise demonstriert, dass es möglich ist thermodynamische Daten auch für den Nichtgleichgewichtszustand der Hüttensande zu bestimmen und anzuwenden. Die einführend erläuterte Notwendigkeit des Bezuges auf ein kristallines System wird in Tabelle 5.9 bei Betrachtungen der industriellen Hüttensande deutlich. Aus der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung der Hüttensande und folglich deren Kristallisate resultieren Differenzen von bis zu  $22 \text{ kJ mol}^{-1}$  in der Standardbildungsenthalpie ihrer Kristallisate. Die hier durchgeführten Messungen mittels QXRD und EDX finden dabei Melilith als primär gebildete Mineralphase. Die Messungen widerlegen damit klar die Aussage aus [Conradt, 2004], wonach sich in quantenären Gläsern (hier CMAS) bevorzugt Mineralphasen mit nicht mehr als drei Oxiden (also Endglieder) ausbilden. Vielmehr bildet die Mischreihe des Melilith und weitere Mischreihen in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung den kristallinen Zustand der Hochofenschlacken. Das Postulat aus [Conradt, 2004], wonach der überwiegende Anteil der Oxide eines Stoffsystems  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  eine einheitliche molale Basis im Sinne einer gemeinsamen Mineralphase haben, wird dagegen durch die hier gezeigten Ergebnisse bestätigt. Der in [Conradt, 2004] angegebene Mengenanteil von etwa 85 % der Primärphase wird für das CMAS-Glas annähernd gefunden. Die Kristallisate der industriellen Hüttensande ergeben geringere Melilithanteile. Die Ursache wird dabei in der bedingt möglichen Berücksichtigung zur Einbindung der Nebenbestandteile vermutet. Tendenziell werden für neutrale und basische Hüttensandgläser Pseudowollastonit und Forsterit / Enstatit als Sekundärphasen beobachtet. Für den sauren Hüttensand A bildet Diopsid (bzw. ein Diopsid-nahes Mischglied) die dominierende Sekundärphase. Der geringe Stoffmengenanteil solcher Mischglieder erschwert diese detailliertere Betrachtung bei der hier demonstrierten Vorgehensweise deutlich. So können diese Mischglieder weder mit EDX noch mit QXRD sicher neben der Melilith-Grundmasse charakterisiert werden. Sofern auch für die industriellen Hüttensande der Pfad der Kristallisation aus der langsam abkühlenden Schmelze artefaktfrei demonstriert werden kann, können diese sekundären Mischreihen weiter differenziert und das Ergebnis dadurch präzisiert werden. Mischungsenthalpien und Phasendiagramme für diese Mischreihen stehen hierfür aus [Gasparik, 1990, Onuma und Morodaira, 1991, Tribaudino u. a., 2005] zur Verfügung.

Die hier bestimmten Größen zu  $\Delta H_g$  liegen nahe an der Literaturangabe für  $\text{SiO}_2$ -Glas von  $10,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  aus [Gutzow und Schmelzer, 1995, Schmelzer und Gutzow, 2011]. Die gemessenen Werte bestätigen damit das Postulat aus Gleichung 2.6, wonach die wesentlich einfacher zu bestimmende Entglasungsenthalpie  $\Delta H_d$  stets geringere Enthalpiebeiträge liefert, als die in der Glassstruktur eingefrorene Enthalpie  $\Delta H_g$ . Abbildung 5.10 verdeutlicht diesen Unterschied. Aus der Abbildung geht ebenfalls hervor, dass mit beiden hier angewandten Methoden zur Messung von  $\Delta H_g$  keine hohe Präzision der Messwerte erzielt wurde. Für eine weitere Präzisierung der Messwerte der einzelnen Lösungswärmen wird daher die Anwendung eines Mikrokalorimeters vorgeschlagen. Die hier eingesetzte isotherme Wärmeflusskalorimetrie (Methode II) kommt in ihrem Aufbau einem Mikrokalorimeter bereits sehr nahe. Eine Verbesserung der Streubreite der Daten ist durch ein automatisiertes Rühren während des Auflösevorgangs sowie einer angepassten Probeaufgabe (z. B. in Form einer Presstablette) zu erwarten. Die hier gemessenen Größen zu  $\Delta H_g$  für die industriellen Hüttensande stehen in keiner Korrelation zur chemischen Zusammensetzung der Hüttensande. Zum einen erschwert die gemessene Standardabweichung einen solchen Vergleich, zum anderen ist dies nach den Ausführungen zum Einfluss der Prozessgrößen in Abschnitt 2.2.2 auch zu erwarten. Die gefundenen Ergebnisse unterstreichen dabei, dass sich die bestimmten thermodynamischen Daten stets auf die untersuchte Charge (*Probe*) beziehen und nicht allgemein auf Hüttensande übertragbar sind.

Die hier betrachteten unterschiedlichen Bildungspfade, *Entglasung* und *Kristallisation aus der langsam abkühlenden Schmelze*, wirken sich nicht signifikant auf Art und Anteil der gebildeten Mineralphasen aus. Auch bei der Messung der Lösungswärmen  $Q$  wurde kein signifikanter Unter-



**Abbildung 5.10:** Gegenüberstellung zwischen der eingefrorenen Enthalpie  $\Delta H_g$ , bestimmt mittels Lösungskalorimetrie und der Entglasungsenthalpie  $\Delta H_d$ , gemessen mittels DSC

schied in Abhängigkeit des Pfades zur Erzeugung der Kristallisate gefunden. Auf beiden Pfaden wird ein sehr vergleichbares Niveau des Wärmeinhaltes des kristallinen Zustandes erreicht. Eine differenzierte Betrachtung, wie sie hier durchgeführt wurde, liefert demnach für die Anwendung der hier gezeigten Vorgehensweise keine verbesserte Aussagekraft der Ergebnisse. Der methodisch aufwendigere Prozess der langsamen Kristallisation aus der Schmelzphase bietet lediglich für EDX-Analysen im Rahmen von SEM-Betrachtungen deutliche Vorteile.

Die Berechnungen aus Abschnitt 5.5.3 bestätigen die Voraussetzung einer negativen Reaktionsenthalpie. Die Ergebnisse in Tabelle 5.14 zeigen, dass alle betrachteten Reaktionen wie erwartet spontan und freiwillig ablaufen. Aus thermodynamischer Sicht ist es dabei *nicht* notwendig einen Hüttensand alkalisch oder sulfatisch zu aktivieren. Die Beträge für  $\Delta_r G^\circ$  unterscheiden sich sehr geringfügig durch die Aktivierung mittels  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Der etwas höhere Betrag bei der sulfatischen Anregung resultiert vorwiegend aus dem einbezogenen Ettringit. Zur korrekten Deutung der Ergebnisse muss jedoch beachtet werden, dass aus den berechneten Ergebnissen keinerlei Aussagen zur Reaktionsgeschwindigkeit oder zum Beitrag der Hüttensande zur Festigkeitsentwicklung in Zementen abgeleitet werden können. Dies verdeutlicht der Vergleich mit Daten ähnlicher Reaktionen weiterer hydraulischer Bindemittel in Abbildung 5.11. Die Vergleichsdaten stammen aus einer Zusammenfassung von [Taylor, 1997] mit Bezug auf ältere Daten von [Lerch und Bouge, 1934, Fujii und Kondo, 1983, Brisi, 1954]. Sie beziehen sich analog dieser Rechnung auf eine vollständige Hydratation. Der Wert  $\Delta_r G^\circ$  der Reaktion des Calciumsulfathalhydrates wurde überschlägig unter Verwendung von Bildungsdaten aus [Babushkin u. a., 1985] berechnet.

Die hier zu Grunde gelegten Reaktionsgleichungen gehen von der Bildung von C-S-H-Phasen und AFm aus. Damit weichen sie mit dieser Annahme von praktischen Beobachtungen (Abschnitt 2.3.3) und den Ergebnissen der NMR-Untersuchungen aus Abschnitt 5.5.1 ab. Hiernach werden nicht Phasen des AFm-Types neben C-S-H gebildet, sondern ein Teil des Aluminiums in C-A-S-H-Phasen gebunden. In den nachstehenden Gleichungen 5.8 und 5.9 wurde dies durch eine Modifizierung der Reaktionsgleichung 5.6 berücksichtigt. Die Berechnung unter Einbindung von C-A-S-H-Phasen resultieren in einer Verschiebung der stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu$ . Der Wert der freien Reaktionsenthalpie wird jedoch nicht maßgeblich im Vergleich zur Berechnung mit

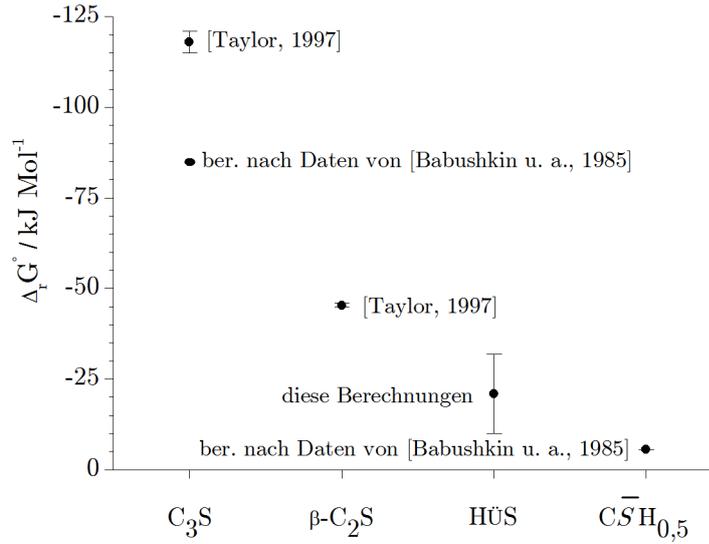
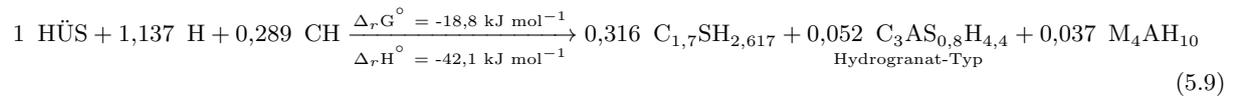


Abbildung 5.11:  $\Delta_r G^\circ$  verschiedener hydraulischer Bindemittel für deren Reaktion mit Wasser

C-S-H beeinflusst. Die geringen Unterschiede, welche in den nachstehenden Gleichungen berechnet werden, deuten darauf hin, dass bei 25°C eine geringfügig höhere Triebkraft für die Bildung von C-A-S-H-Phasen des Hydrogranat-Typs im Vergleich zu den separaten Phasen C-S-H + AFm vorliegt. Die Bildung von  $C_3AS_{0,8}H_{4,4}$  neben C-S-H und HT wäre hiernach wahrscheinlicher, als die Bildung von C-S-H und AFm. Dies entspricht weitestgehend der in Literaturangaben beobachteten Intercalation des Al in C-S-H und der Beschreibung der C-A-S-H-Phasen.



Neben der Betrachtung des CMAS-Glases wurde in diesem Kapitel versucht, die demonstrierte Vorgehensweise auch auf industrielle Hüttensande (hier A, C, D und S) zu übertragen. Es wird dabei an mehreren Berechnungsschritten deutlich, dass die Nebenbestandteile dieser Hüttensande gegenwärtig nicht greifbar sind. Diese Problematik wird durch die Reduzierung der Betrachtung auf das System  $CaO-MgO-SiO_2-Al_2O_3-SO_3$  umgangen. Folglich ist die Präzision der Ergebnisse im Falle der industriellen Hüttensande im Vergleich zum CMAS-Glas reduziert, da die Betrachtung unvollständig ist. Das Beispiel des Hüttensandes S demonstriert in Abbildung 5.7(b), dass es möglich ist die spezifische Wärmekapazität an Hüttensandglas zu messen und die Entropiedaten zu bestimmen. Steht die kalorimetrische Messung nicht zur Verfügung, ergibt sich ein erster Fehler bei Anwendung des Berechnungsmodells nach [Ligny und Westrum, 1996] dadurch, dass ca. 5 % der Stoffmenge nicht betrachtet werden (Tabelle 5.6). Dieser Fehler wiederholt sich bei der mineralogischen Charakterisierung des kristallinen Referenzzustandes und bei der Definition der Reaktionsgleichungen. Die wichtige Messgröße  $\Delta H_g$  ist dagegen von diesem Fehler nicht betroffen und liefert im Rahmen der gemessenen Standardabweichung reale Werte.

## 6 Wechselwirkung mit wässrigen Medien

### 6.1 Experimenteller Ansatz

Die thermodynamischen Berechnungen des Kapitels 5 zeigen, dass eine hinreichende thermodynamische Triebkraft für die betrachteten Hydratationsreaktionen besteht. Nach dem Nachweis dieser Voraussetzung befasst sich das Kapitel 6 damit, die Kinetik der frühen Reaktionsprozesse zu untersuchen. Das Kapitel betrachtet dabei ausschließlich die Wechselwirkung zwischen Hüttensand und wässrigen Medien. Auf die Wechselwirkung eines Hüttensandes mit der Dampfphase geht Kapitel 8 ein.

Die Interaktion von Hüttensand mit wässrigen Medien ist Grundlage jeder Hydratationsreaktion in Zementen. Zielstellung dieser Untersuchungen ist die Beschreibung der initialen Lösungs- und Fällungsprozesse nach Kontakt des Feststoffes Hüttensand mit einer wässrigen Lösung. Diese Beschreibung erfolgt einerseits qualitativ durch die Charakterisierung der Auflösung (*kongruent* oder *inkongruent*) und andererseits quantitativ durch die Berechnung der Auflösungsrate  $R$  aus den gemessenen Daten. Die möglichst artefaktfreie Messung der Auflösungsrate ist ein wesentliches Ziel dieses Arbeitsabschnittes.

Die Kenntnis von  $R$  erlaubt einen direkten Vergleich zu anderen zementären Bindemitteln. Betrachtet man die Hydratation von Hüttensanden als Lösungs-Fällungsreaktion, bildet  $R$  zudem die maximal mögliche Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamthydratation ab. Ein Vergleich der hier gemessenen Auflösungsrate mit gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten in pastösen Systemen folgt in Kapitel 7. So kann die Frage geklärt werden, ob  $R$  den geschwindkeitsbestimmenden Prozess der Hüttensandhydratation darstellt. Die in Kapitel 5 bestimmten Standardbildungsdaten werden in diesem Abschnitt zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten  $k$  des Feststoffes Hüttensand verwendet. Hieraus folgt in Kombination mit den gemessenen Auflösungsdaten eine Bewertung, in wie fern auch der glasige Hüttensand den für kristalline Festkörper bekannten Einflussgrößen aus Gleichung 2.12 unterliegt.

Für die artefaktfreie Bestimmung von  $R$  ist die Untersättigung des Lösungsmediums im Hinblick auf Reaktionsprodukte eine Voraussetzung für die Durchführung der Experimente. Ob und wie schnell die Lösung gesättigt wird, kann bei der Durchführung der Versuche maßgeblich über die Proportion zwischen der Lösung (l) und dem zu lösenden Feststoff (s) gesteuert werden. Da Informationen zur Sättigung der wässrigen Phase erst aus den Auflösungsexperimenten selbst gewonnen werden, kann im Vorfeld kein konstantes l/s-Verhältnis für alle Experimente definiert werden. Die Einstellung dieses Verhältnisses ist daher iterativ. Die Auflösung von Hüttensand in Wasser bei einem l/s-Verhältnis von 500 : 1 bildete den Ausgangspunkt der experimentellen Untersuchungen. Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Versuche mindestens zwei mal an unterschiedlichen Messtagen durchgeführt. Für die Messungen unter Verwendung des CMAS-Glases und des Hüttensandes S liegt die Häufigkeit bedingt durch die Fragestellungen der Kapitel 5 (CMAS-Glas) und 8 (Hüttensand S) höher.

Den methodischen Schwerpunkt des Kapitels bilden Auflösungsexperimente nach der Beschreibung in Abschnitt 3.4. Die Versuche orientieren sich stark an den beiden Modellreaktionen 5.5 und 5.6. Aus der Bearbeitung heraus wurden auch Versuche in sauren und rein alkalischen Medien in geringerem Umfang untersucht. Tabelle 6.1 gibt eine Übersicht über die gewählten Lösungsmedien.

Die exakten Einwaagen der einzelnen Experimente leiten sich aus dem Bezug des l/s-Verhältnisses zur konstanten Masse des Lösungsmediums von 450 g ( $\cong$  450 ml) ab. Versuche mit synthetischen Porenlösungen sind bewusst nicht Gegenstand der Auflösungsexperimente, da hierbei der Einfluss einzelner Ionen auf den Auflösungsprozess nicht getrennt betrachtet werden kann. Der verwendete Aufbau der Messmethode kann nicht auf  $\text{SO}_4^{2-}$ -haltige Lösungsmedien angewandt werden.

**Tabelle 6.1:** verwendete Lösungsmedien und l/s-Verhältnisse der Auflösungsexperimente

Nr.	Lösungsmedium	l/s - Verhältnis					initialer pH-Wert
		500 : 1	1000 : 1	2500 : 1	5000 : 1	10000 : 1	
L1	$\text{H}_2\text{O}$ (Reinheit: $55 \pm 5 \mu\text{S cm}^{-1}$ )	x	x	x	x	x	5,5
L2	22 mmol $\text{Ca}(\text{OH})_2$			x	x	x	12,49
L3	100 mmol KOH			x			12,91
L4-1 <sup>1</sup>	11,3 mmol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / 67 mmol KOH			x			12,81
L4-2 <sup>1</sup>	6,6 mmol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / 76 mmol KOH			x			12,82
L4-3 <sup>1</sup>	2,3 mmol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / 84 mmol KOH			x			12,83
L5	7 mmol $\text{HNO}_3$				x		2,22

<sup>1</sup> Versuche nur am CMAS-Glas

Zur Evaluierung und Interpretation der in den Auflösungsexperimenten gefundenen Ergebnisse wird ein Auflösungs- und Fällungsexperiment durchgeführt. Aufbau und Durchführung ist analog in Abschnitt 3.4 beschrieben. Das Experiment zeigt ausgehend vom vollständig gelösten Zustand einer CMAS-Probe Fällungs- und Auflösungsreaktionen in Abhängigkeit des pH-Wertes. Die gezielte Betrachtung der Proportionen zwischen wässrigen Spezies und gefällten Reaktionsprodukten unterstützt die Auswertung der Auflösungsexperimente vor allem im pH-neutralen Bereich.

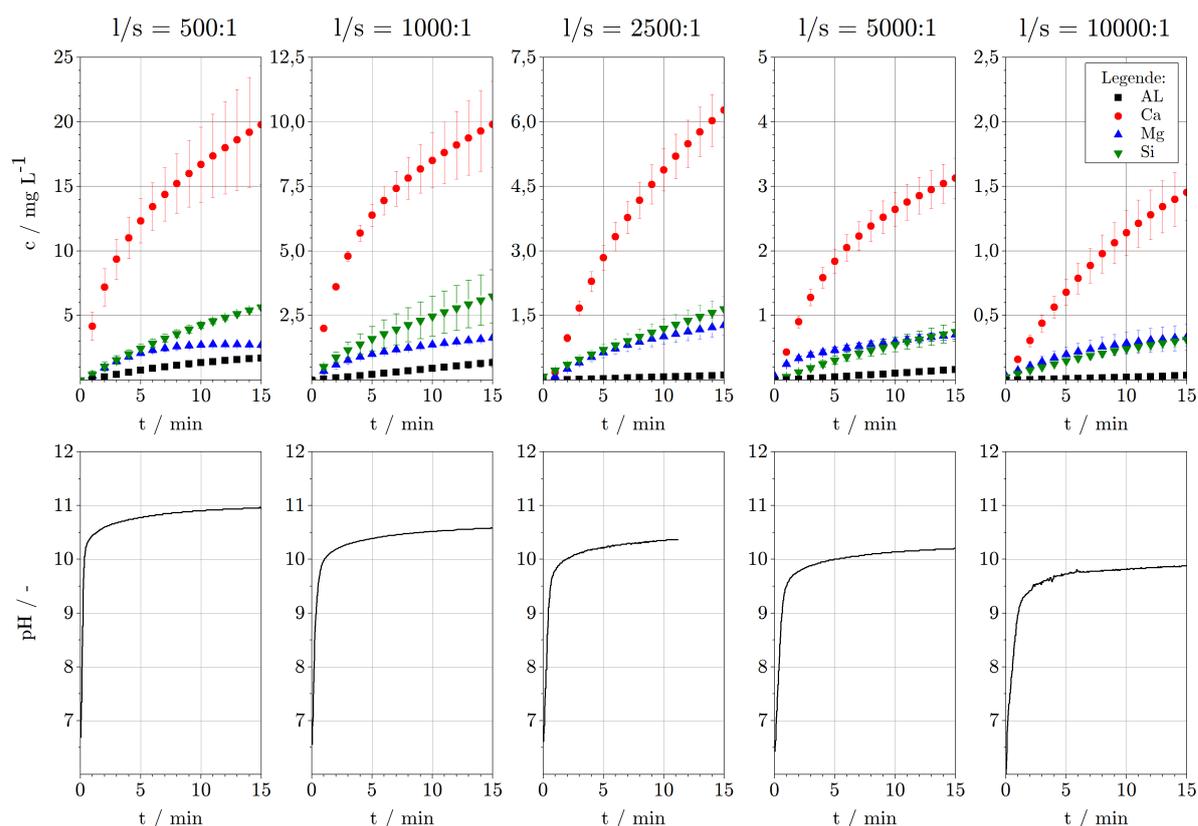
## 6.2 Ergebnisse der Auflösungsexperimente

Zur Evidenz der in Kapitel 6 gefundenen Ergebnisse werden in Abschnitt 6.2 die gemessenen Ionenkonzentrationen der Auflösungsversuche dargestellt. Der Zeitraum der Messungen betrug in den Auflösungsexperimenten 60 min. Einzelne Versuche wurden mit verlängerter Messdauer durchgeführt. Die in diesem Abschnitt 6.2 gezeigten Ausschnitte der Daten fokussieren sich auf die ersten 15 min der Auflösungsreaktion. Aus den Messwerten dieses Zeitraumes werden die wesentlichen Aussagen zum Auflösungscharakter und zur Auflösungsgeschwindigkeit abgeleitet. Die Messwerte über 15 min hinaus tragen nicht wesentlich zum Kenntnisgewinn bei und werden an dieser Stelle abgekürzt dargestellt bzw. auf relevante Beobachtungen reduziert. Bei identischen Experimenten geben die nachfolgenden Rohdaten die Mittelwerte der Einzelmessungen wieder.

### 6.2.1 Auflösung von Hüttensand in Wasser (L1)

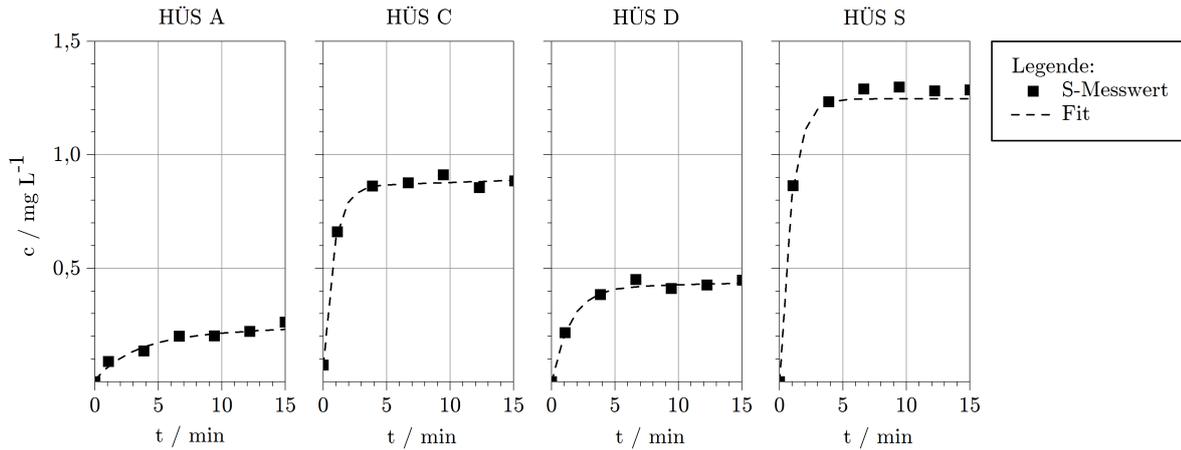
Auflösungsexperimente in Wasser stellen den Ausgangspunkt der Versuche mit Bezug zur Reaktionsgleichung 5.5 dar. Der hierfür verwendete Messbereich der ICP-OES leitet sich aus zahlreichen Vorversuchen ab. Für die Auflösung in Wasser wurde der kalibrierte Messbereich der Abbildung A.1 verwendet, welcher die gemessenen Konzentrationen aller untersuchten l/s-Verhältnisse (Abbildung 6.1) abdeckt.

Bei der Auflösung eines Hüttensandmehls in Wasser wurde in allen Experimenten ein rascher Anstieg der Ionenkonzentration in der Lösung gemessen. Der höchste Konzentrationsanstieg wurde für das Element Calcium beobachtet. Die gelösten Kationen, speziell  $\text{Ca}^{2+}$ , bewirken dabei einen sehr raschen Anstieg des pH-Wertes der Lösung (Abbildung 6.1). Die im Verlauf der Bearbeitung variierten 1/s-Verhältnisse resultieren in geringeren Ionenkonzentrationen bei steigenden Verdünnungen. Bei einem Verhältnis von 10000:1 wurden Aluminiumkonzentrationen von  $0,034 \text{ mg L}^{-1}$  nach 15 min gemessen. Diese Konzentrationen sind damit geringer als die geringste Aluminiumkonzentration der für Kalibrierung verwendeten Standardlösungen ( $0,06 \text{ mg L}^{-1}$ ).



**Abbildung 6.1:** Auflösungsexperimente in Wasser (L1) für das CMAS-Glas ( $A_s = 5,1224 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )

Die Änderung der Ionenkonzentration beschreibt im betrachteten Zeitraum eine nichtlineare Funktion, welche sich in den ersten Minuten der Auflösungsreaktion stark einem linearen Verlauf annähert. Mit unterschiedlicher Intensität wird nach dieser quasi-linearen Anfangsperiode eine Unstetigkeit (Wendepunkt) beobachtet, ab welcher der Anstieg der Ionenkonzentration deutlich langsamer verläuft. Dieser Wendepunkt ist für die Elemente Calcium und Magnesium deutlicher ausgeprägt als für Aluminium oder Silizium. Der in Abbildung 6.1 gezeigte Verlauf der Auflösungsreaktion in Wasser wurde prinzipiell bei allen untersuchten Proben beobachtet (Messdaten der Hüttensande A, C, D und S siehe Anhang). In den Versuchen mit industriellen Hüttensanden unterscheiden sich die gemessenen Ionenkonzentrationen innerhalb der verschiedenen Hüttensande trotz vergleichbarer Oberfläche ( $A_s$ ) deutlich. Insbesondere bei Messungen an Hüttensand A werden geringere Ionenkonzentrationen in der Lösung gemessen. Im Vergleich zu den Experimenten am CMAS-Glas wirkt sich die Stoffmenge der in den industriellen Hüttensanden enthaltenen Alkalien nicht signifikant auf die Entwicklung des pH-Wertes der Lösung aus. Eine mögliche Steigerung des pH-Wertes durch  $\text{K}^+$  und  $\text{Na}^+$  wird durch die deutlich geringere Oberfläche  $A_s$  und die damit einhergehende geringere Menge gelösten Feststoffes kompensiert.



**Abbildung 6.2:** Auflösungsexperimente in Wasser (L1) an den Hüttensandmehlen A, C, D und S, dargestellt sind die gemessenen Schwefelkonzentrationen (Rohdaten) bei einem l/s-Verhältnis von 500:1

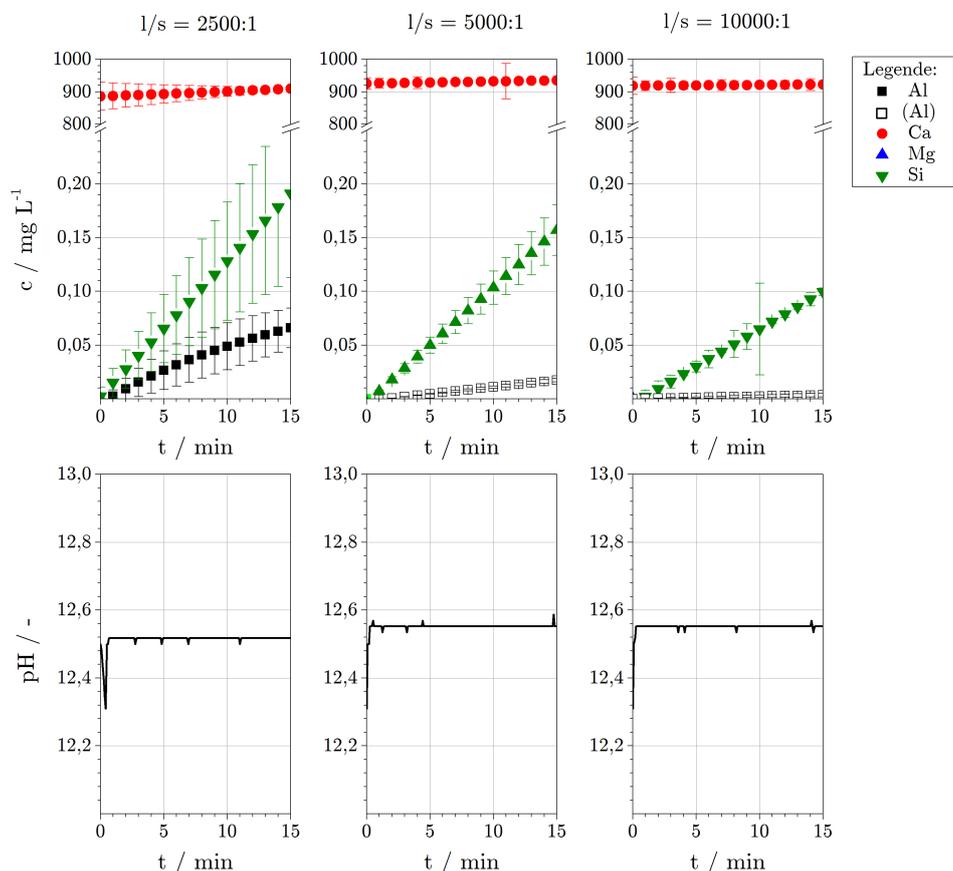
In Anlehnung an die beschriebenen Reaktionsgleichungen 5.5 und 5.6 fokussierten sich die Experimente auf die in Lösung gehenden Hauptoxide der Hüttensande  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ . Für die Versuche mit industriellen Hüttensanden wurde zur Berücksichtigung des nächst häufigsten Elementes, dem Schwefel, dieser in Ergänzung bestimmt. Die Messung der Schwefelkonzentration wurde dabei auf die Versuche bei l/s= 500:1 begrenzt. Die Vorgehensweise dient der Nachweisbarkeit des  $\text{SO}_4^{2-}$  und leitet sich aus dem geringen Anteil des Schwefels im Feststoff Hüttensand ab. Die gemessenen Daten zeigt Abbildung 6.2. Die Entwicklung der Schwefelkonzentration entspricht hierin dem Verlauf der Elemente Calcium oder Magnesium. Mit Ausnahme des Hüttensandes A ist die beschriebene Unstetigkeit für  $\text{SO}_4^{2-}$  sehr deutlich ausgeprägt. Die unterschiedlichen  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentrationen, welche in den ersten Minuten der Auflösungsreaktion gemessen wurden, korrelieren tendenziell mit den Gehalten an Gesamtschwefel in den Hüttensanden.

### 6.2.2 Auflösung in gesättigter Calciumhydroxidlösung (L2)

Mit Bezug auf Modellgleichung 5.6 wurden Auflösungsversuche in gesättigten Calciumhydroxidlösungen (L2) durchgeführt. Für die Versuche wurde der kalibrierte Messbereich der ICP-OES in Vorversuchen angepasst (Abbildung A.2). Im Vergleich zu den Experimenten in Wasser gestalten sich diese Versuche deutlich schwieriger, da die Messungen bei einer für diese Methode unüblich hohen  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration (etwa  $900 \text{ mg L}^{-1}$ ) durchgeführt wurden. Neben der starken Differenzierung im kalibrierten Messbereich führen die hohe Calciumkonzentration zu raschen Fällungsprozessen innerhalb des Messsystems (Zerstäuber). Die hierdurch eintretende Störung im Lösungsdurchfluss konnte für Stoffmengenproportionen von l/s > 1000:1 durch die in Abbildung 3.2(b) gezeigte Spülsequenz kompensiert werden. Bei Verhältnissen von l/s < 1000:1 wurde ein kontinuierlicher Durchfluss trotz dieser Spülsequenz nicht erreicht.

Aus den gemessenen Rohdaten (Abbildung 6.3) für das CMAS-Glas und den industriellen Hüttensanden werden deutliche Unterschiede zu den Experimenten in Wasser sichtbar. Die prägnanteste Besonderheit ist das Fehlen des Elementes Magnesium in den Messdaten. In keinem durchgeführten Versuch zur Auflösung eines Hüttensandes in Calciumhydroxidlösungen konnte Magnesium in der Lösung nachgewiesen werden. Die sehr hohe Konzentration des Calciums ist dagegen gut messbar. Die Calciumkonzentrationen der Initiallösungen betragen  $890$  bis  $910 \text{ mg L}^{-1}$ .

Die verwendeten Lösungen liegen somit sehr nahe an der möglichen Sättigung<sup>1</sup> von  $0,0229 \text{ mol L}^{-1}$ . Die gemessenen Calciumkonzentrationen bleiben während der Auflösungsexperimente auf vergleichbarem Konzentrationsniveau. Sie unterliegen bedingt durch die hohen Messbereich größeren absoluten Schwankungen im Vergleich zu den Messungen in reinem Wasser.



**Abbildung 6.3:** Auflösungsexperimente in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung (L2) für das CMAS-Glas ( $A_s = 5,1224 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )

Die Konzentrationsunterschiede, welche sich für das Element Calcium aus der Auflösung des Feststoffes ergeben, werden durch diese Schwankungen deutlich überlagert. Das Element Calcium wird daher *nicht* für die Auswertung dieser Ergebnisse herangezogen. In Folge des konstanten Konzentrationsniveaus an Calcium werden keine signifikanten Unterschiede des pH-Wertes während der Experimente gemessen. Eine Unsicherheit ergibt sich für Aluminium und Silizium in den Versuchen bei  $l/s = 5000:1$  und  $l/s = 10000:1$ . Die wiederholbar gemessenen Konzentrationen liegen im betrachteten Zeitfenster von 15 min (Abbildung 6.3) unterhalb des durch Standardlösungen abgebildeten Kalibrierbereiches. Dieser wird nach unten durch die Kalibrierstandards mit den Elementkonzentration  $19,3 \mu\text{g L}^{-1}$  für Al bzw.  $240 \mu\text{g L}^{-1}$  für Si begrenzt. Das Fehlen an gelöstem Magnesium, der dominante Calcium-Hintergrund und die Messunsicherheit speziell bei Aluminium reduzieren die Betrachtung in diesen Experimenten vorwiegend auf das Element Silizium.

<sup>1</sup>mit Bezug auf die maximale Löslichkeit von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in Wasser von  $1,7 \text{ g L}^{-1}$  bei  $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  nach Angaben aus dem technischen Merkblatt des verwendeten Produktes des Herstellers Merck

### 6.2.3 Auflösung in 100 mmol Kaliumhydroxidlösung (L3)

Zur Fortführung dieser Betrachtungen wurde die Auflösung in einer weiteren alkalischen Lösung untersucht. Mit Berücksichtigung der Häufigkeit der Alkalimetalle in Portlandzementklinkern wurde hierfür Kaliumhydroxid zur Herstellung der Lösung verwendet. Der kalibrierte Messbereich für die Messungen in Kaliumhydroxidlösung ist in Abbildung A.3 gegeben. Der Messbereich basiert auf den Experimenten in Wasser und wurde für die Elemente Magnesium und Silizium um einen weiteren Standard ergänzt. Anders als die bisher gezeigten Daten, fanden diese Versuche ausschließlich bei einer einzelnen Konzentration (0,1 mol KOH; pH 12,93) und bei einem l/s-Verhältnis von 2500:1 einmalig für alle Hüttensande statt. Grund für die Reduzierung des Prüfumfanges ist der lösende Angriff der alkalischen Lösung auf die Bestandteile des Versuchsaufbaus aus  $\text{SiO}_2$ -Glas.

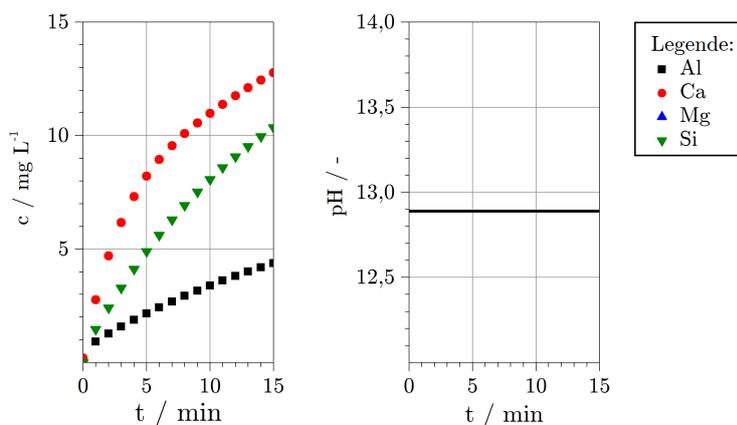


Abbildung 6.4: Auflösungsexperiment in KOH-Lösung (L3) für das CMAS-Glas ( $A_s = 5,1224 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )

Die gemessenen Daten zeigen einen nicht linearen Konzentrationsanstieg (Abbildung 6.4). Im Falle der industriellen Hüttensande (Abbildungen A.7, A.12, A.15 und A.19 des Anhangs) zeigt dieser teilweise auch einen linearen Charakter. Anders als bei Verwendung der Calciumhydroxidlösungen kann Calcium in diesen Versuchen fehlerfrei gemessen und zur Auswertung verwendet werden. Gelöstes Magnesium wurde auch in dieser alkalischen Lösung nicht nachgewiesen. Signifikante Änderungen im pH-Wert der Lösung durch den gelösten Hüttensand wurden nicht gemessen.

### 6.2.4 Auflösung in $\text{Ca}^{2+}$ - und $\text{K}^+$ -haltigen Lösungen (L4)

Ein Vergleich der bisher gezeigten Experimente in Calcium- (Abbildung 6.3) und Kaliumhydroxidlösungen (Abbildung 6.4) zeigt bei gleicher Vorgehensweise ( $l/s = 2500:1$ ) deutliche Unterschiede in den gemessenen Ionenkonzentrationen. Die Dimension dieser Unterschiede gibt Anlass zu einer differenzierten Betrachtung unter Berücksichtigung beider Ionen. Diese Betrachtung erfolgt durch eine Abstufung der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration der Initiallösung. Die Konzentration an  $\text{K}^+$  wird genutzt, um den pH-Wert auf einem vergleichbarem Niveau zu halten. Die Zielgröße für den pH-Wert war 12,9 in Anlehnung an die Versuche in 100 mmol Kaliumhydroxidlösung.

Die Ergebnisse dieser Auflösungsversuche zeigen an den Indikatoren Silizium und Aluminium sehr deutlich die Abhängigkeit des Auflösungsprozesses von der Zusammensetzung der Initiallösung (Abbildung 6.5). Dabei werden umso höhere Silizium- und Aluminiumkonzentrationen gemessen, je geringer die  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration der Initiallösung eingestellt ist. Diese und die vorangegangenen Versuche weisen darauf hin, dass ein hoher pH-Wert des Lösungsmediums nicht gleichbedeutend mit einer hohen Löslichkeit der amorphen Glasstruktur der Hüttensande ist.

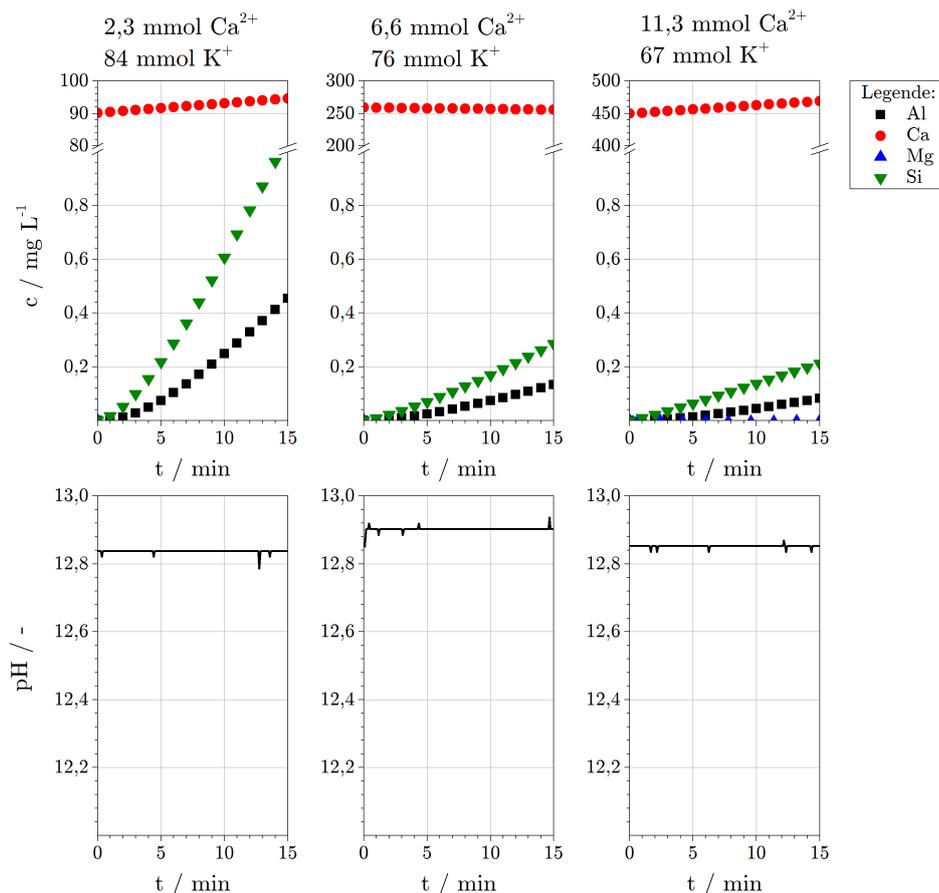


Abbildung 6.5: Auflösungsexperimente in den Lösungen L4-1 - L4-3 für das CMAS-Glas ( $A_s = 5,1224 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )

### 6.2.5 Auflösung in 7 mmol $\text{HNO}_3$ -Lösung (L5)

Im deutlichen Kontrast zu den bisherigen Messungen stehen Versuche zur Löslichkeit in einem sauren Medium. Die Versuche haben keinen direkten Bezug zu einer baupraktischen Anwendung oder Prozessen der Hüttensandhydratation. Sie resultieren vielmehr aus der Auswertung bisheriger Experimente (Abschnitt 6.3 und folgende) und der sich daraus ergebenden Fragestellungen. Mit den Versuchen wird überprüft, in wie fern Hüttensande kongruent in Lösung gehen können. Für die Versuche wurde eine verdünnte Salpetersäure als Lösungsmedium verwendet. Die Wahl der Salpetersäure leitet sich aus der guten Affinität zur verwendeten ICP-OES und den Erfahrungen zur Auflösung aus Abschnitt 5.4.2 ab. Die eingestellte Konzentration ( $7,22 \text{ mmol L}^{-1}$ , pH 2,2) wurde in Tastversuchen gefunden. Der Messbereich der ICP-OES wurde hierfür angepasst (Abbildung A.4).

Nach Feststoffzugabe wird ein schneller Anstieg der Ionenkonzentration *aller* gemessener Elemente beobachtet. Der Konzentrationsanstieg beschreibt eine quadratische Funktion ohne erkennbare Unstetigkeiten im Kurvenverlauf. Die in Lösung gehenden Kationen bewirken einen leichten Anstieg des pH-Wertes. Nach einer Messdauer von etwa 30 min wurde im Becherglas eine klare Lösung ohne erkennbare Feststoffe (Trübung) beobachtet. Anhand der visuellen Beobachtung ist anzunehmen, dass die zugegebene Feststoffmenge des CMAS-Glases rückstandslos in Lösung gegangen ist. In den Versuchen mit industriellen Hüttensanden (Abbildungen A.7, A.12, A.15 und A.19) wurde eine klare Lösung bereits nach etwa 20 min, im Fall von Hüttensand D bereits nach etwa 10 min beobachtet. Die vollständige Auflösung erfolgte somit trotz geringerer Oberfläche deutlich schneller als am CMAS-Glas.

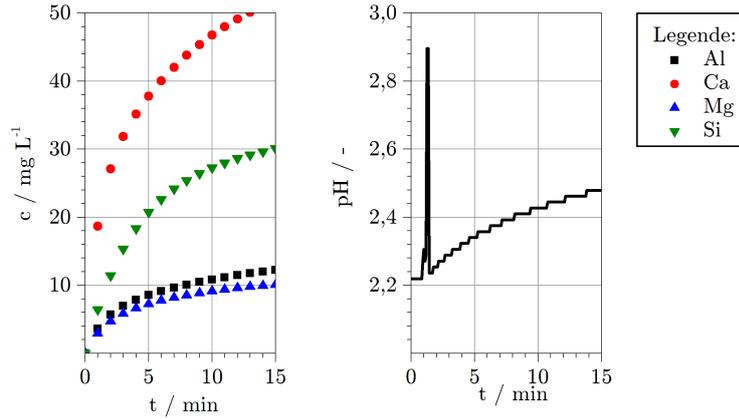


Abbildung 6.6: Auflösungsexperimente in HNO<sub>3</sub>-Lösung für das CMAS-Glas ( $A_s = 5,1224 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )

### 6.3 Charakterisierung des Lösungsverhaltens

Die gemessenen Ionenkonzentrationen der Auflösungsexperimente geben einen ersten Eindruck zu den stattfindenden Lösungsprozessen. Aus den gemessenen Rohdaten (Abschnitt 6.2) können jedoch noch keine Aussagen zum Auflösungsverhalten eines Hüttensandes getroffen werden. Grund ist die individuelle chemische Zusammensetzung des zu lösenden Feststoffes, welche hierfür zu berücksichtigen ist. Diese Berücksichtigung findet durch die Umrechnung der gemessenen Konzentration  $c$  in den gelösten Anteil  $\omega$  unter Anwendung von Gleichung 6.1 statt. Die Größe  $\omega$  bildet die relative Stoffmenge ab, die in Bezug zur Einwaage des Feststoffes Hüttensand in Lösung gegangen ist. Ein Verhältnis von 100 % steht somit für die vollständige Auflösung des Feststoffes.

$$\omega(t) = \frac{c_x(t) \cdot m_l}{(m_s \cdot \chi_E)} \cdot 100\%$$

mit  $c_x(t)$  = gemessene Konzentration des Elementes x zum Zeitpunkt t (6.1)

$\chi_E$  = Molfraktion des Elementes E aus 6.2

$m_s$  = Einwaage des Feststoffes

$m_l$  = Einwaage der Lösung

Analog der Ionenkonzentrationen  $c_x(t)$  bildet der berechnete Wert  $\omega$  ebenfalls die gelöste Stoffmenge eines Elementes ab. Zur Anwendung der Gleichung 6.1 werden die chemischen Analysen der Tabelle 4.2 in die Molfraktionen der einzelnen Elemente  $\chi_E$  umgerechnet.

**Tabelle 6.2:** Umrechnung der chemischen Analyse in Molfraktionen der Elemente  $\chi_E$

	CMAS-Glas		HÜS-A		HÜS-C		HÜS-D		HÜS-S	
	M.%	$\chi_E$	M.%	$\chi_E$	M.%	$\chi_E$	M.%	$\chi_E$	M.%	$\chi_E$
Al	8,10	0,068	6,09	0,051	6,67	0,056	6,56	0,055	5,56	0,047
Ca	27,44	0,155	24,59	0,139	30,66	0,173	29,02	0,164	27,16	0,154
Mg	6,03	0,056	5,12	0,048	2,89	0,027	3,80	0,035	5,55	0,052
O	41,46	0,585	41,24	0,582	39,83	0,564	40,39	0,570	40,43	0,573
S	-	-	0,93	0,007	1,43	0,010	1,24	0,009	1,44	0,010
Si	16,97	0,136	18,98	0,153	16,55	0,133	17,06	0,137	17,81	0,144

### 6.3.1 Lösungsverhalten von Hüttensand in Wasser (L1)

Die Umrechnung der in Wasser gemessenen Ionenkonzentrationen  $c_x(t)$  in die gelösten Anteile  $\omega$  zeigen sehr deutlich, dass verschiedene Elemente der Glasstruktur in unterschiedlicher Menge in der Lösung vorhanden sind (Abbildung 6.7 für CMAS, industrielle Hüttensande siehe Anhang). Calcium und Magnesium gehen dabei unabhängig von den untersuchten l/s-Proportionen in nahezu gleichem Umfang in Lösung. Der erste Eindruck zeigt eine klare Differenzierung zwischen den glasbildenden Oxiden  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und den sogenannten Netzwerkwandlern  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$ . Diese Darstellung der Auflösungsexperimente charakterisiert das Lösungsverhalten in Wasser eindeutig als *inkongruent*. Dies entspricht in seiner Beobachtung dem häufig in der Literatur zur Glaskorrosion (Abschnitt 2.3.1) beschriebenen Auslaugen von Alkalien (hier Erdalkalien). Die Inkongruenz besteht dabei von Beginn des Auflösungsprozesses an. Sie wird an allen untersuchten l/s-Verhältnissen in gleichem Umfang beobachtet.

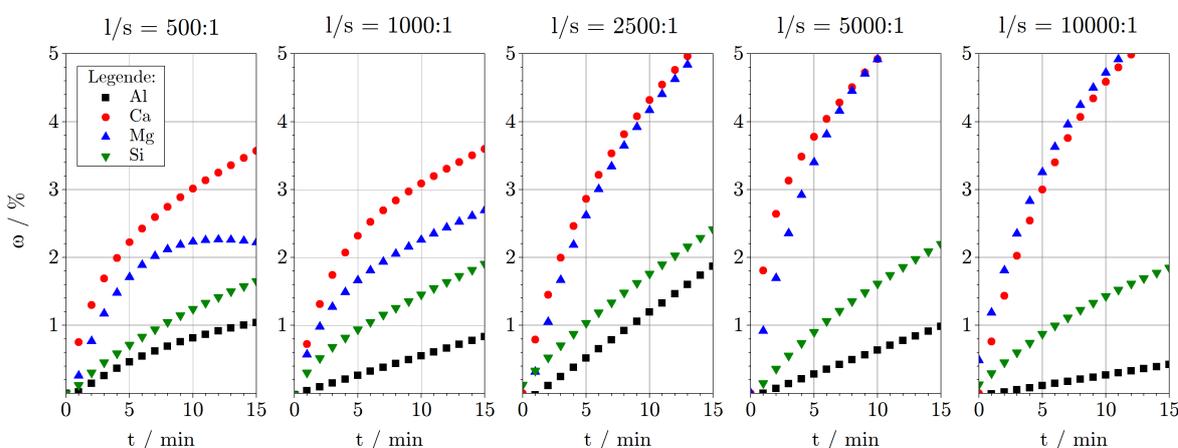


Abbildung 6.7: Ionenkonzentrationen  $c_x(t)$  der Abbildung 6.1 dargestellt als gelöste Anteile  $\omega_x(t)$

Entgegen der Zielstellung, mit höheren l/s-Proportionen die Messbedingungen durch eine wachsende Distanz zu einer möglichen Übersättigung zu verbessern, nimmt der inkongruente Charakter der Experimente zu. Dies äußert sich durch eine kontinuierliche Abnahme der gelösten Aluminiummenge bei gleichzeitig steigendem Anteil an gelöstem Calcium und Magnesium. Betrachtet man die Ergebnisse unter Berücksichtigung der simultan gemessenen pH-Werte lässt sich festhalten, dass mit steigenden l/s-Proportionen und folglich sinkenden pH-Werten der inkongruente Lösungscharakter zunimmt. Daraus lässt sich vermuten, dass das inkongruente Auflösen eines Hüttensandes im pH-neutralen Bereich größer sein muss als im alkalischen Milieu.

### 6.3.2 Lösungsverhalten in gesättigter Calciumhydroxidlösung (L2)

Die Tatsache, dass die Indikatorelemente Calcium (*Messhintergrund*) und Magnesium (*nicht nachweisbar*) nicht zur Berechnung der gelösten Anteile zur Verfügung stehen, erschwert die Bewertung des Auflösungscharakters erheblich. Im Hinblick auf den Auflösungscharakter lässt sich lediglich festhalten, dass die beiden Netzbildner Silizium und Aluminium in nahezu gleichem Umfang in Lösung gehen. Diese Aussage kann für das mehrfach untersuchte l/s-Verhältnis von 2500:1 getroffen werden. Die Versuche bei l/s = 5000:1 sowie 10000:1 liefern differenzierte Aussagen. Diese Versuche sind jedoch mit der Unsicherheit sehr geringer Aluminiumkonzentration behaftet (Abschnitt 6.2) und können nur bedingt für Aussagen zum Auflösungsverhalten herangezogen werden.

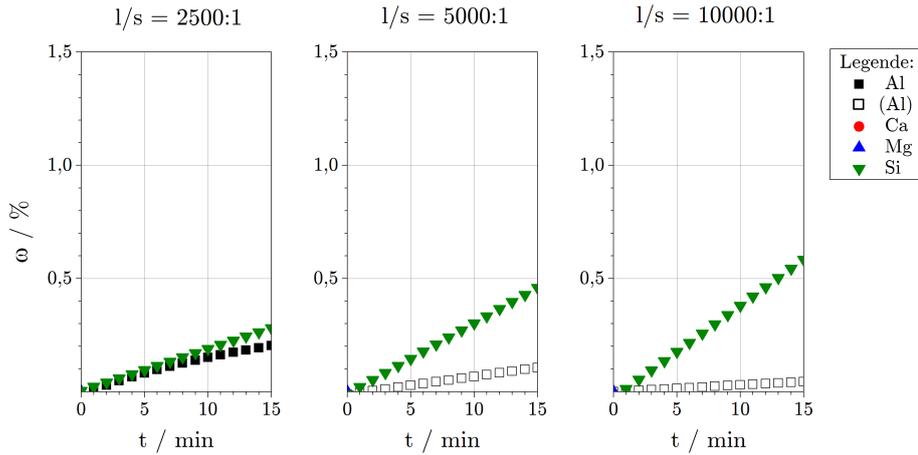


Abbildung 6.8: Ionenkonzentrationen  $c_x(t)$  der Abbildung 6.3 dargestellt als gelöste Anteile  $\omega_x(t)$ s

Unabhängig von der reduzierten Bewertungsmöglichkeit zeigt die Berechnung von  $\omega_x(t)$  aus  $c_x(t)$ , dass in der gesättigten Calciumhydroxidlösung deutlich weniger Hüttensand in Lösung geht als unter gleichen Versuchsbedingungen in Wasser. Diese Beobachtung stützt den allgemeinen Kenntnisstand zur Kinetik der Auflösung von kristallinen Feststoffen (Abschnitt 2.3.1). Sie steht aber zunächst auch im Kontrast zur Notwendigkeit einer alkalischen Anregung von Hüttensanden.

### 6.3.3 Lösungsverhalten in 100 mmol Kaliumhydroxidlösung (L3)

Das Fehlen an gelöstem Magnesium charakterisiert die Auflösung der Hüttensande in Kaliumhydroxidlösung als inkongruent, da nicht alle Elemente des Feststoffes als wässrige Spezies gefunden werden. Die verbleibenden Indikatoren Aluminium, Calcium und Silizium zeigen aber, dass diese in gleichen Stoffanteilen in Lösung gehen. In der initialen Phase des Auflösungsprozesses liegen die gelösten Anteile  $\omega$  deckungsgleich übereinander. Mit Ausnahme des hier fehlenden Magnesiums zeigt die Auflösung des Hüttensandes in Kaliumhydroxidlösung also einen kongruenten Charakter.

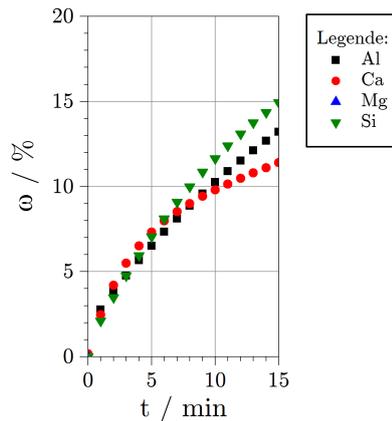


Abbildung 6.9: Ionenkonzentrationen  $c_x(t)$  der Abbildung 6.4 dargestellt als gelöste Anteile  $\omega_x(t)$

Bei einem vergleichbar hohem pH-Niveau der Experimente in gesättigter Calciumhydroxid- und Kaliumhydroxidlösung zeigt der Vergleich der gelösten Anteile (Abbildungen 6.8 und 6.9) sehr große Unterschiede. Innerhalb der ersten 5 min der Auflösungsreaktion gehen in gesättigter Calciumhydroxidlösung lediglich 0,1 % des Feststoffes in Lösung. In der 0,1 molaren Kaliumhydroxidlösung sind es dagegen unter identischen Versuchsbedingungen 6,5 %.

### 6.3.4 Lösungsverhalten in $\text{Ca}^{2+}$ - und $\text{K}^{+}$ -haltigen Lösungen (L4)

Die differenzierte Betrachtung zum Einfluss der  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{K}^{+}$ -Ionen bestätigen, dass Silizium und Aluminium im alkalischen pH-Bereich in gleichem Umfang in Lösung gehen (Abbildung 6.10). Die Versuche zeigen anschaulich, dass bei vergleichbarem pH-Wert der Anteil an gelöstem Feststoff stark von der Zusammensetzung der Initiallösung bestimmt wird.

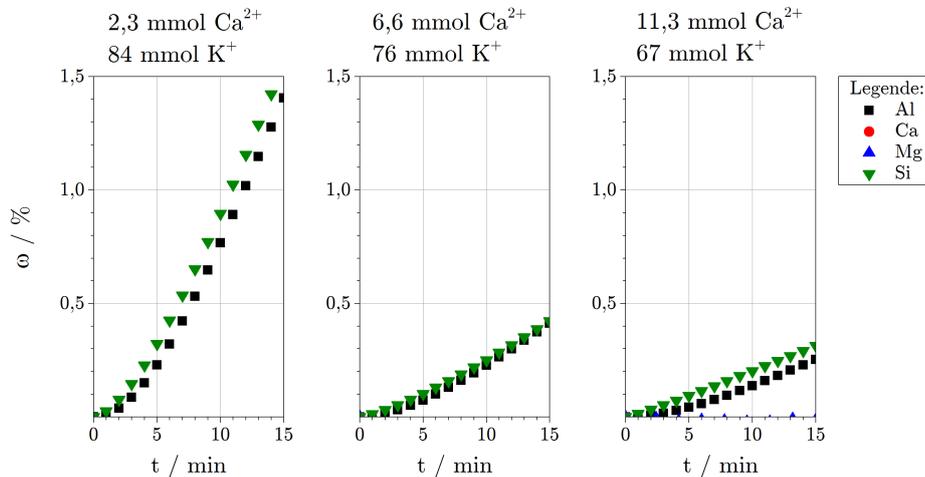


Abbildung 6.10: Darstellung der Ionenkonzentrationen  $c_x(t)$  der Abbildung 6.5 als gelösten Anteile  $\omega_x(t)$

### 6.3.5 Lösungsverhalten in 7 mmol $\text{HNO}_3$ -Lösung (L5)

Der Nachweis der kongruenten Auflösung wird durch die Versuche in 7 mmol  $\text{HNO}_3$ -Lösung geführt. Abbildung 6.11 zeigt, dass alle Bestandteile des CMAS-Glases in gleichem Umfang in Lösung gehen. Die Aussage kann auch für die industriellen Hüttensande in Bezug auf die betrachteten Elemente getroffen werden (siehe Anhang). Die Versuche in Salpetersäure veranschaulichen für alle untersuchten Proben sehr deutlich, dass Hüttensande kongruent lösen können. Neben den wichtigen Aussagen zum Auflösungscharakter sind auch die Geschwindigkeiten sehr beachtlich, mit welchen ein Hüttensand in der Lage ist partiell oder vollständig in Lösung zu gehen. Im zuvor häufig verwendeten Vergleichszeitraum der ersten 5 min der Feststoffauflösung gehen 60 % des CMAS-Glases in Lösung. Industrielle Hüttensande lösen in diesem Zeitraum zu 75 % bis 80 %.

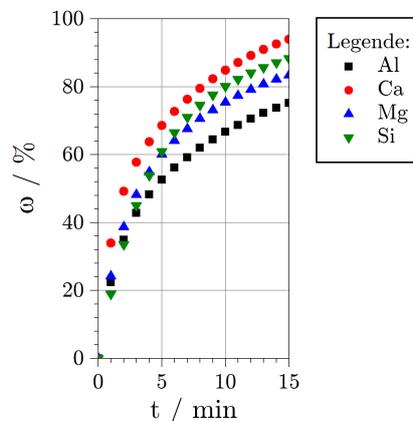


Abbildung 6.11: Darstellung der Ionenkonzentrationen  $c_x(t)$  der Abbildung 6.6 als gelösten Anteile  $\omega_x(t)$

### 6.3.6 Lösungs- und Fällungsreaktion in Abhängigkeit des pH-Wertes

Betrachtet man die bisherigen Ergebnisse im Kontext, so bestätigt sich der nach Literaturangaben zu erwartende Einfluss des Lösungsmediums auf die Löslichkeit der untersuchten Proben [Olbrich und Frischat, 2001, Groß u. a., 1999, Sjöberg, 1996]. Demnach zeigen Hüttensande in sauren Medien eine hohe Löslichkeit. Diese nimmt im neutralen pH-Bereich deutlich ab und zeigt im alkalischen Milieu ein stark differentes Verhalten. Die bisherigen Messungen lassen dabei offen, ob die zumeist beobachtete Inkongruenz ihre Ursachen in der amorphen Glasstruktur hat oder die Folge von raschen Fällungsprozessen ist.

Zur besseren Interpretation der vorliegenden Daten wurde ein statisches Lösungs- und Fällungsexperiment durchgeführt. Die Versuchsbeschreibung ist in Abschnitt 3.4 gegeben. Das Experiment nutzt dabei die Beobachtung, dass sich das CMAS-Glas unter den hier verwendeten l/s-Proportionen vollständig in 7 mmol HNO<sub>3</sub> löst. Zielgröße des Experimentes ist die Gleichgewichtskonzentration, welche sich bei einem definierten pH-Wert in der Lösung einstellt. Die Lösung wurde hierfür hinsichtlich ihrer Ionenkonzentrationen analysiert, nachdem der pH-Wert für mindestens 60 min unverändert stabil blieb. Ausgehend von dem vollständig gelösten Zustand wird so gemessen, ob ein einmal gelöstes Element in Abhängigkeit der durchgeführten pH-Wertsteigerungen in Lösung verbleibt oder zu einem Reaktionsprodukt ausfällt.

Die gemessenen Konzentrationen der Lösung nach Feststoffzugabe bestätigen die hohe Löslichkeit des CMAS-Glases in der verwendeten HNO<sub>3</sub>-Lösung. Mit einer Unsicherheit von 1 % bis 2 % wird die vollständige Einwaage des CMAS-Glases in gelöster Form nachgewiesen (Tabelle 6.3). Die schrittweise Steigerung des pH-Wertes durch Zugabe verdünnter KOH-Lösung ändert das Lösungsgleichgewicht deutlich. Eine erste Fällungsreaktion wird für das Element Aluminium beobachtet. Die Reaktion kann auf den pH-Bereich zwischen 4 und 5 eingegrenzt werden. In diesem pH-Bereich wird Aluminium nahezu vollständig und Silizium partiell aus der Lösung gefällt.

**Tabelle 6.3:** Ergebnisse des statischen Lösungs- und Fällungsexperimentes

pH-Wert		gemessene Konzentrationen						$\omega$			
Zielwert	Messgröße <sup>1</sup>	Al	Ca	K	Mg	NO <sub>3</sub> <sup>2</sup>	Si	Al	Ca	Mg	Si
				mg L <sup>-1</sup>			-			%	
2	2,560 <sup>3</sup>	16,4	56,1	2,3	12,2	429	34,3	101,2	102,2	101,1	101,0
3	2,9	16,3	56,1	47,4	12,1	429	33,9	100,6	100,2	100,0	100,0
3	3,2	16,3	56,2	-	12,0	429	33,8	100,6	102,4	99,4	99,5
4	4,2	15,9	56,3	72,1	11,9	427	33,4	97,8	102,6	98,5	98,4
5	5,0	1,0	56,2	158	11,8	428	24,8	6,0	102,4	97,5	73,2
6	6,0	0,1	56,3	166	11,6	431	24,1	0,7	102,6	96,5	71,1
7	6,8	0,1	55,6	165	11,5	424	22,9	0,6	101,3	95,5	67,5
8	8,0	0,1	56,3	180	11,3	426	22,5	0,6	102,6	93,5	66,2
9	8,5	0,1	54,9	176	10,9	424	21,0	0,7	100,0	90,0	61,8
10	9,7	0,1	52,1	187	10,2	426	17,1	0,7	94,9	84,3	50,4
11	11,2	0,7	49,7	275	0,5	421	10,8	4,0	90,5	4,3	31,8
12	12,3	6,4	45,0	769	0,0	414	17,2	39,2	82,0	0,1	50,5
13	13,4	6,9	28,3	8512	0,0	406	14,4	42,6	51,6	0,1	42,4

<sup>1</sup> zum Zeitpunkt der Probenahme

<sup>2</sup> photometrisch bestimmt

<sup>3</sup> Startwert nach vollständiger Auflösung des Feststoffes

Im sich anschließenden pH-neutralen Bereich ist kein Aluminium in Lösung nachweisbar. Bei weiterer kontinuierlicher Steigerung des pH-Wertes kann Aluminium ab einem pH-Wert von  $> 11$  wieder in Lösung nachgewiesen werden. Diese Daten bestätigen die Gültigkeit des amphoteren Charakters von Aluminiumhydroxid für das Lösungsgleichgewicht mit den wässrigen Spezies des Calciums, des Magnesiums und des Siliziums.

Die Beteiligung des Siliziums an der Fällungsreaktion liefert Hinweise darauf, dass nicht ausschließlich Aluminiumhydroxid sondern eine Aluminium-Silizium-haltige Hydratphase gebildet wird. Diese wird im Folgenden als A-S-H-Phase umschrieben. Die Zusammensetzung dieser A-S-H-Phase kann aus dem Experiment nur abgeschätzt werden. Zum Fällungsbeginn beträgt die Proportion zwischen Aluminium und Silizium in dem Reaktionsprodukt etwa 1,7 : 1. Bei weiterer Steigerung des pH-Wertes werden weitere Stoffmengen gelösten Siliziums in dieser festen Phase gebunden. Ob dabei die A-S-H-Phase die Proportion zwischen Aluminium und Silizium modifiziert oder eine parallele Fällungsreaktion mit weiteren gelösten Spezies stattfindet, kann innerhalb des Experiments nicht sicher differenziert werden. Die Beobachtung der amphoteren Eigenschaft für Aluminium und die gekoppelte Al-Si-Fällung liefern jedoch einen hinreichenden Erklärungsansatz für den beobachteten inkongruenten Lösungscharakter der Hüttensande in Wasser.

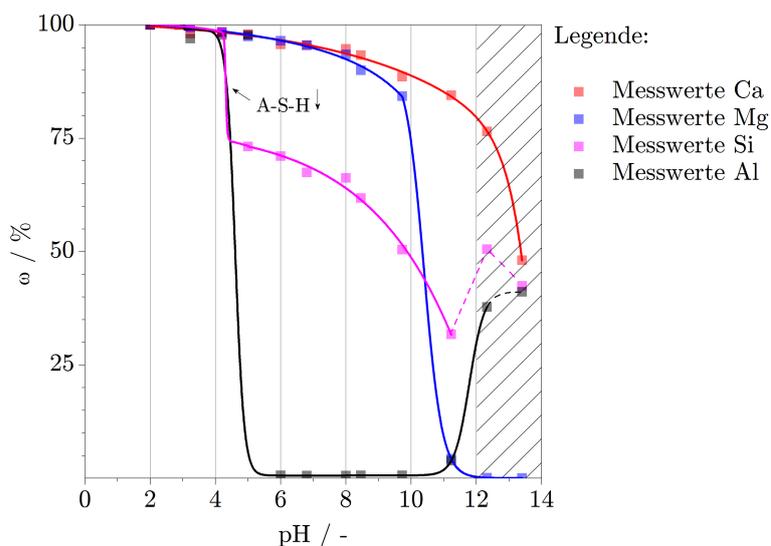


Abbildung 6.12: gelöste Anteile  $\omega_x$  im Lösungs-Fällungsexperiment

Neben der Fällung des Aluminiums in A-S-H wird eine weitere vollständige Ausfällung für das Element Magnesium beobachtet. Die Fällung setzt oberhalb des neutralen pH-Bereiches schrittweise ein und ist bei pH 11 abgeschlossen. Ob hierbei das Magnesium als Hydroxid (*Brucit*) oder gemeinsam mit weiteren Elementen (*Hydrotalcit*) ausfällt, kann an dieser Stelle experimentell nicht getrennt werden. Das hier beobachtete Lösungsgleichgewicht des Magnesiums zu dessen Hydroxiden bestätigt die Beobachtung der Auflösungsexperimente, wonach Magnesium im alkalischen pH-Bereich nicht mehr in Lösung nachweisbar ist (Abbildungen 6.8 und 6.9).

Die gemessenen Konzentrationen für Calcium deuten auf eine vergleichbare Wechselwirkung zu dessen Hydroxid hin, wie sie für Magnesium gefunden wurde. Reaktionen dieser Elemente im pH-neutralen und schwach basischen pH-Bereich wurden nicht beobachtet.

## 6.4 Nachweis erster Fällungsreaktionen

Der inkongruente Lösungscharakter vieler Auflösungsexperimente sowie die beobachteten Fällungen in den verschiedenen pH-Bereichen geben starke Hinweise darauf, dass die Versuche entgegen der Zielstellung *nicht* in untersättigten Konditionen stattfanden. Aus dem Lösungs- und Fällungs-experiment leitet sich der Erklärungsansatz ab, dass die Bildung von Reaktionsprodukten und der damit einhergehende Verbrauch von gelösten Spezies aus der Lösung ursächlich für das beobachtete inkongruente Lösen ist. Zur Überprüfung, ob unter- oder übersättigte Konditionen bei der Durchführung der Auflösungsexperimente vorlagen, werden nachfolgend die Sättigungsindizes (SI) als Funktion der Zeit aus den Ergebnisse der durchgeführten Experimente bestimmt. Der Wert SI berechnet sich aus Gleichung 6.2. Ein positiver Sättigungsindex repräsentiert dabei eine Übersättigung für die berechnete Phase und somit die Voraussetzung deren Bildung.

$$SI = \log \frac{IAP}{K_{SP}}$$

mit  $SI$  = Sättigungsindex in Bezug auf die feste Phase (6.2)

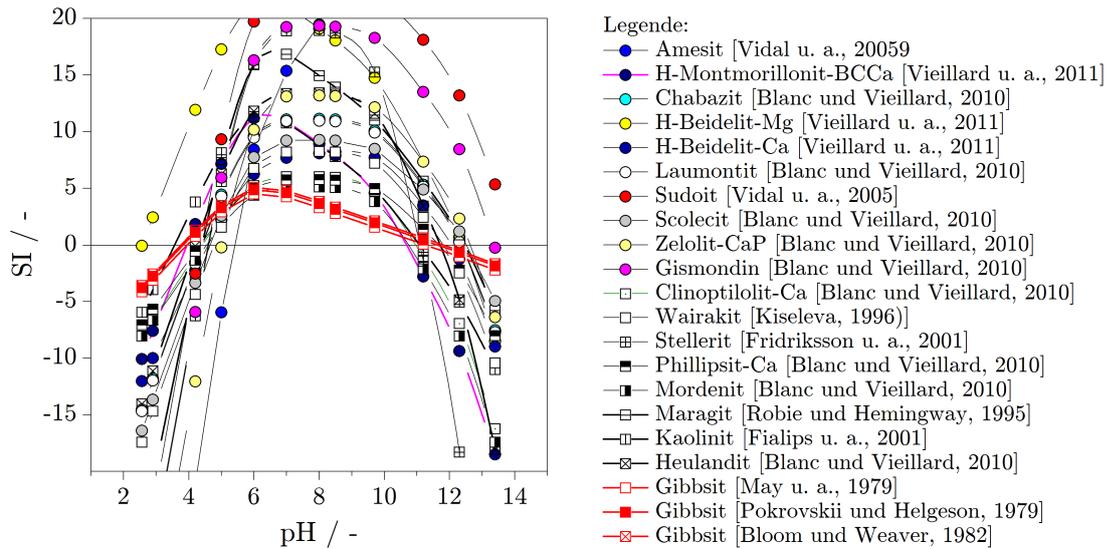
$IAP$  = Ionenaktivitätsprodukt der Lösung mit Bezug auf die feste Phase

$K_{SP}$  = Löslichkeitsprodukt der festen Phase

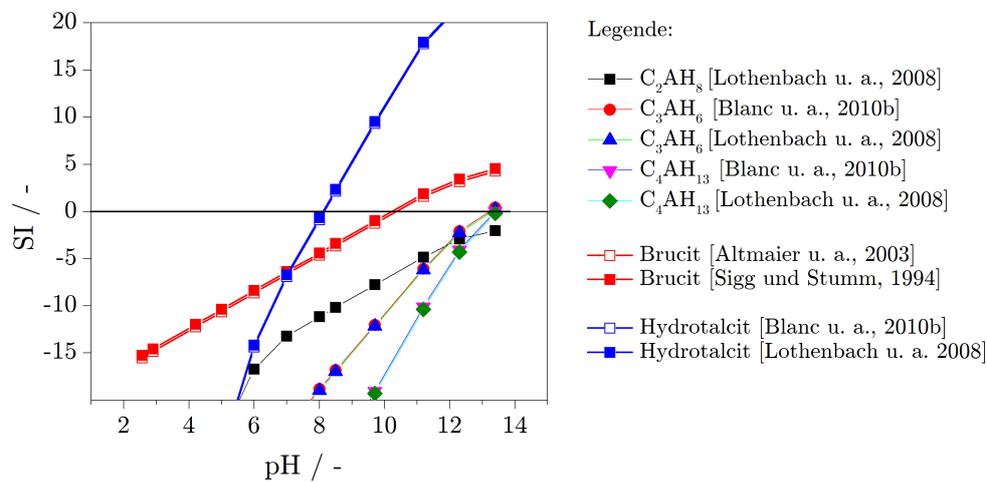
Bei der Berechnung der Übersättigung werden bekannte Reaktionsprodukte der Hüttensandhydratation berücksichtigt. Dies sind im Wesentlichen C-S-H, AFm, C-A-S-H und HT. Diese Reaktionsprodukte beziehen sich jedoch zumeist auf die alkalische Umgebung im System Hochofenzement. Nach den Ergebnissen des Fällungsexperimentes (Abbildung 6.12) müssen im pH-neutralen Bereich andere Hydratphasen berücksichtigt werden. In die Betrachtung werden daher relevante Hydroxide einbezogen. Zur Berücksichtigung der gekoppelten Al-Si-Fällung werden des Weiteren verschiedene Zeolite speziell im pH-neutralen Bereich betrachtet. Zeolite selbst stellen eine eigene Mineralgruppe mit einer Vielzahl von Strukturen dar. Die hier verwendeten Daten fokussieren sich auf Zeolittypen mit möglichst geringen Anteilen neben Aluminium und Silizium. Die verwendeten Strukturen und ihre Gleichgewichtskonstanten sind in Tabelle A.6 angegeben.

### 6.4.1 Übersättigung im Lösungs- und Fällungsexperiment

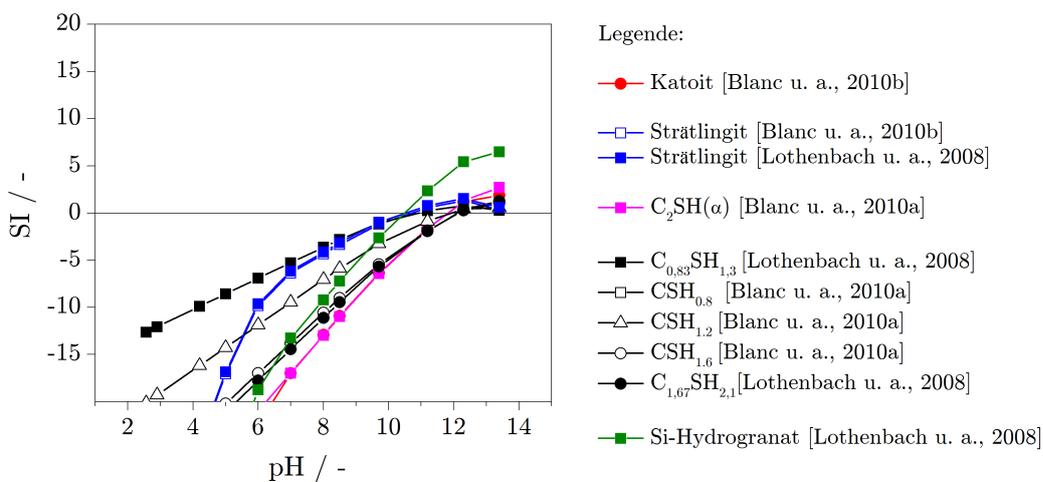
Die Übersättigung wird zunächst für das Lösungs- und Fällungsexperiment berechnet, da hier die Fällungsreaktionen direkt beobachtet wurden. Für die Fällung von Aluminium und Silizium im pH-neutralen Bereich ergeben sich deutliche Übersättigungen für Aluminiumhydroxid (*Gibbsit*, Abbildung 6.13(a)) sowie für alle betrachteten Zeolittypen (Abbildung 6.13(a)). Weitere Übersättigungen ergeben sich für Magnesiumhydroxid (*Brucit*) und Hydrotalcit (Abbildung 6.13(b)). Die Berechnung zeigt, dass die Übersättigung für Hydrotalcit bei deutlich geringeren pH-Werten erreicht wird. Im durchgeführten Lösungs- und Fällungsexperiment deckt sich die beobachtete Fällung des Magnesiums jedoch stärker mit dem Verlauf der Übersättigung für das Mineral Brucit. Bei dieser Beobachtung ist zu beachten, dass das Aluminium zum Zeitpunkt der Magnesiumfällung noch vollständig in einer Phase des A-S-H-Types gebunden ist und als Reaktionspartner nicht zur Verfügung stand. Übersättigungen für zementäre Hydratphasen werden in diesem Experiment erst im alkalischen pH-Bereich erreicht. Hiernach ergeben sich Übersättigungen für alle betrachteten C-S-H, C-A-S-H und AFm-Phasen (Abbildungen 6.13(c)).



(a) Gibbsit und ausgewählte Zeolite



(b) Brucit, Hydrotalcit und Phasen des AFm-Typen



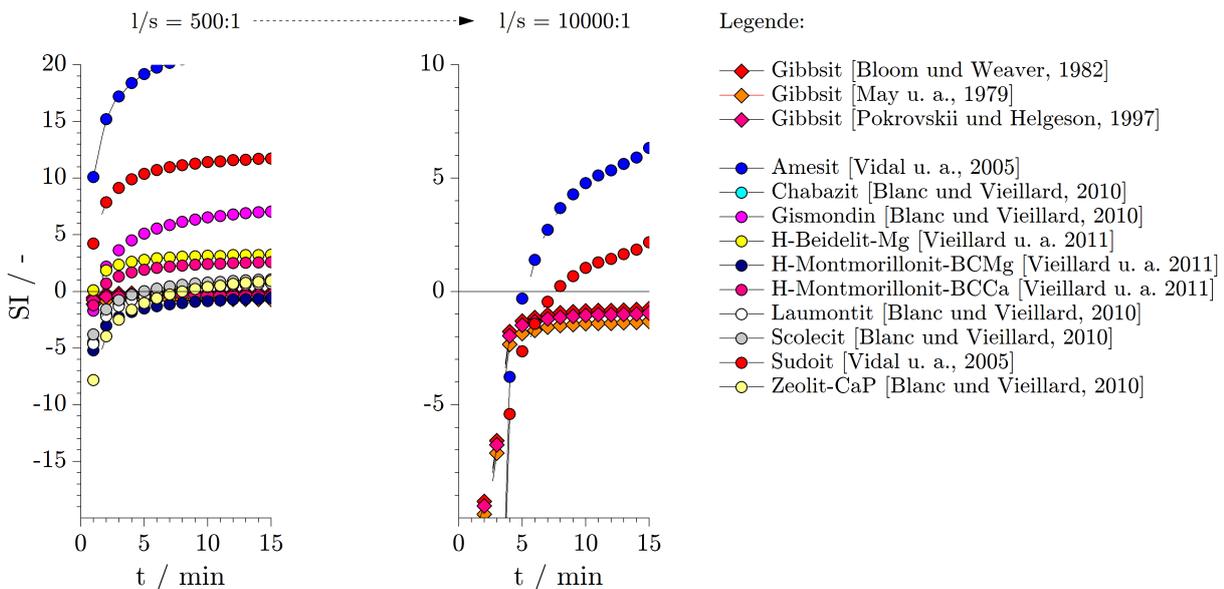
(c) Phasen des C-S-H- und des C-A-S-H-Typen

Abbildung 6.13: Übersättigung im Lösungs- und Fällungsexperiment

### 6.4.2 Fällung von aluminium- und siliziumhaltigen Phasen im pH-neutralen Bereich während der Auflösung in Wasser

Die im Auflösungs- und Fällungsexperiment gefundenen multiplen Übersättigungen für Aluminiumhydroxid-Phasen des Zeolit-Types im pH-neutralen Bereich basieren auf Ionenkonzentrationen von  $16 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$  und  $33 \text{ mg L}^{-1} \text{ Si}$ . In der initialen Phase bei der Auflösung in Wasser liegen jedoch deutlich geringere Konzentrationen vor. Trotz des Konzentrationsunterschiedes können Übersättigungen für mehrere Produkte bei allen untersuchten  $l/s$ -Verhältnissen berechnet werden. Aus der Vielzahl der in Abbildung 6.13(a) betrachteten Zeolit-Typen sind für die Auflösungsexperimente diejenigen Phasen relevant, welche einen vergleichsweise hohen molaren Anteil an Aluminium aufweisen 6.4.2.

Die Berechnungen zeigen, dass die Auflösungsexperimente in Wasser bei einem Verhältnis von  $l/s = 500:1$  sofort nach Feststoffzugabe in vielfacher Hinsicht übersättigt sind. Aluminiumhydroxid (Gibbsit, Abbildung 6.4.2) zeigt dabei keine ausgeprägte Übersättigung, sondern für die betrachtete Dauer einen gleichgewichtsnahen Zustand ( $SI = -0,12$  bis  $-0,69$  in Abhängigkeit der verwendeten Gleichgewichtskonstante). Vielfältig wurden Übersättigungen im Hinblick auf Phasen des Zeolit-Typs gefunden. Die deutlichsten und schnellsten Übersättigungen wurden dabei für die Produkte Amesit ( $\text{Mg}_4\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ) und Sudoit ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ) berechnet. Beide Phasen enthalten Magnesium als zusätzliches Kation. Sehr ähnliche Phasen mit Calcium als Kation, beispielsweise Gismondin ( $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ), zeigen dagegen deutlich geringere Übersättigungen.

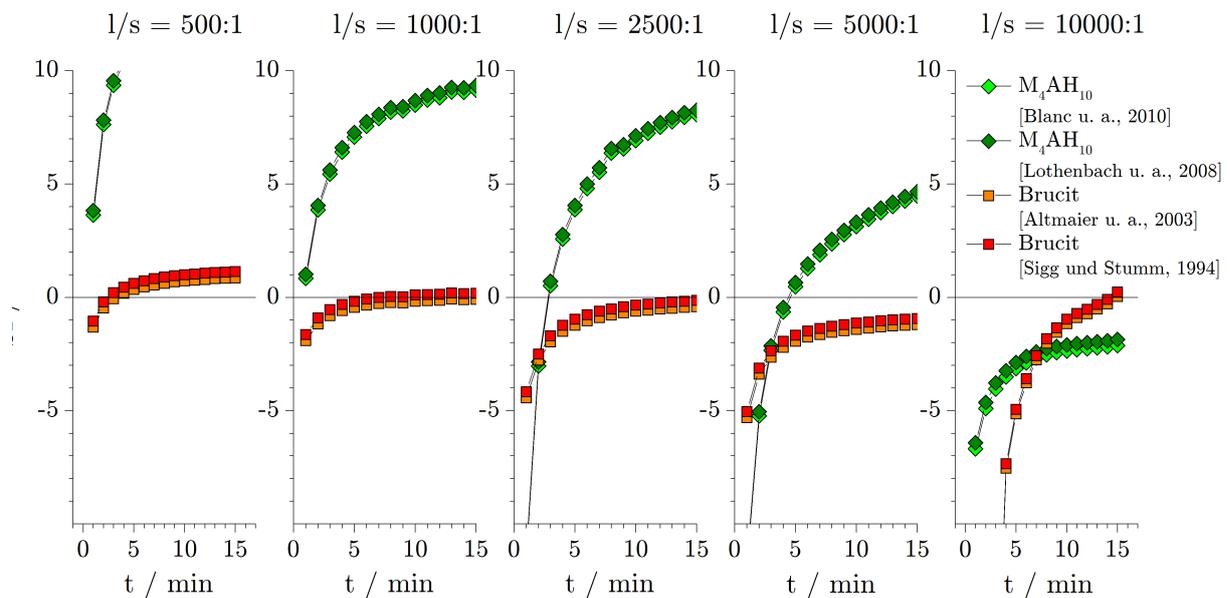


**Abbildung 6.14:** Übersättigungen der Lösungen im Hinblick auf aluminium- und siliziumhaltige Reaktionsprodukte bei der Auflösung des CMAS-Glases in Wasser mit Bezug auf die Rohdaten der Abbildung 6.1

Die Berechnungen zeigen weiterhin, dass auch die Experimente bei  $l/s = 10000:1$  entgegen der Zielstellung nicht in untersättigten Konditionen stattfanden. Die Anzahl möglicher Phasen reduziert sich weiter auf magnesiumhaltige, aluminium- und siliziumreiche Produkte. Die Bildung von reinem Aluminiumhydroxid ist nach den gefundenen Ergebnissen unwahrscheinlich, da keine Übersättigung hierfür berechnet wurde. Auffällig ist jedoch die sehr rasche Annäherung an den Gleichgewichtszustand im Hinblick auf Gibbsit.

### 6.4.3 Fällung von aluminium- und magnesiumhaltigen Phasen im pH-neutralen Bereich während der Auflösung in Wasser

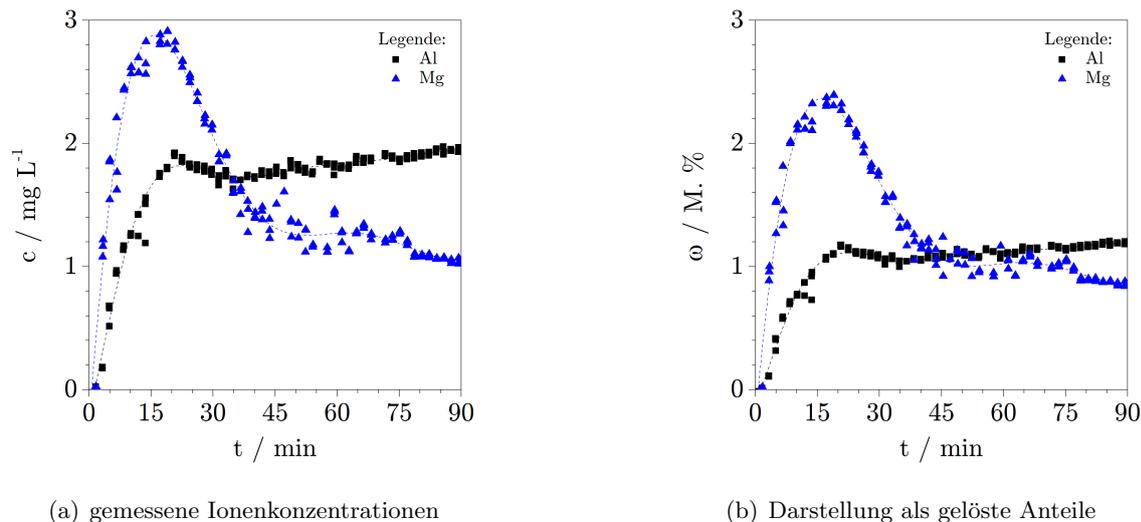
Die Fällung des Magnesiums wurde im Auflösungs- und Fällungsexperiment im pH-Bereich zwischen 9 und 11 gemessen. Das Löslichkeitsprodukt des Magnesiumhydroxid, definiert durch  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{OH}^- = 5,61 \cdot 10^{-12}$  [Sigg und Stumm, 1994], stützt diese Beobachtung. Das Gleichgewicht zwischen  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{OH}^-$  und die experimentellen Ergebnisse erklären das Fehlen an gelöstem Magnesium in den Auflösungsexperimenten der alkalischen Medien und die messbaren Magnesiumkonzentrationen aus den Experimenten in Wasser. Die Berechnungen weisen auf Übersättigungen verschiedener magnesiumhaltiger Produkte hin (Abbildung 6.15).



**Abbildung 6.15:** Übersättigungen der Lösungen im Hinblick auf magnesiumhaltige Reaktionsprodukte bei der Auflösung des CMAS-Glases in Wasser mit Bezug auf die Rohdaten der Abbildung 6.1

Hiernach wird deutlich, dass für die Versuche in Wasser eine sehr rasche Übersättigung für die Phase  $M_4AH_{10}$  des Hydrotalcit-Typs und für Brucit erreicht wird. Anders als bei der gekoppelten Aluminium- und Siliziumfällung kann die Übersättigung bezüglich  $M_4AH_{10}$  durch eine Steigerung des l/s-Verhältnissen zeitlich verzögert werden. Es wird gezeigt, dass die ersten Minuten der Auflösungsreaktion bei l/s = 10000:1 untersättigt für  $M_4AH_{10}$  und Brucit ablaufen.

Das eine Hydrotalcit-ähnliche Phase bevorzugt gefällt wird konnte in Versuchen am CMAS-Glas bei l/s = 500:1 direkt beobachten. Abbildung 6.16 zeigt diese Beobachtung. Erkennbar ist die Fällung eines Produktes aus der Lösung unter Verbrauch gelöster Magnesium- und Aluminiumspezies. Für die Versuche in Calciumhydroxid- und Kaliumhydroxidlösungen kann die Sättigung für magnesiumhaltige Produkte nicht berechnet werden, da das Element nicht in Lösung gemessen wurde. Nimmt man ein kongruentes Lösungsverhalten an und ergänzt die Messwerte um eine hypothetische Magnesiumkonzentration von  $0,001 \text{ mg L}^{-1}$ , ergeben sich deutliche Übersättigungen für  $M_4AH_{10}$  und Brucit. Diese sofortige Übersättigung und das Fehlen des Magnesiums in den Messergebnissen lässt auf den sofortigen Verbrauch gelösten Magnesiums in Hydrotalcit-ähnlichen Reaktionsprodukten schließen. Vor diesem Hintergrund sind Auflösungsexperimente in alkalischen Medien quasi nicht artefaktfrei (untersättigt) durchführbar.



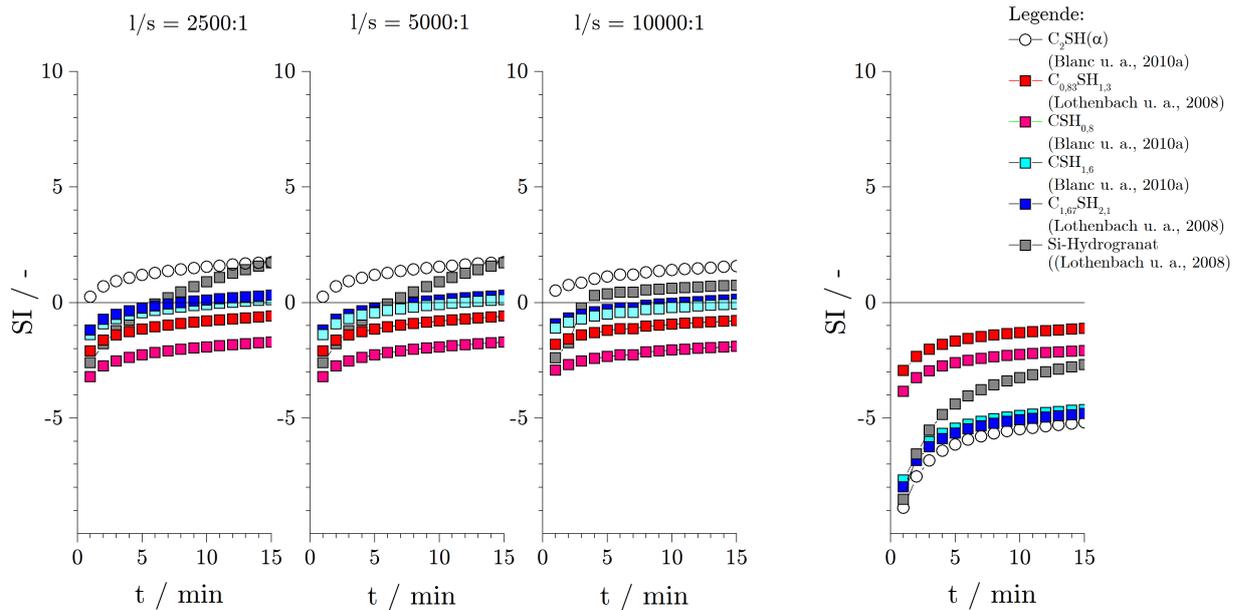
**Abbildung 6.16:** Fällungsreaktion eines magnesium- und aluminiumhaltigen Produktes, gezeigt an unbearbeiteten Rohdaten eines Auflösungsexperimentes des CMAS-Glas-600 in Wasser

#### 6.4.4 Fällung von calcium- und siliziumhaltigen Phasen im alkalischen Bereich während der Auflösung in Calcium- und Kaliumhydroxidlösung

Analog der Vorgehensweise wurden alle Messergebnisse auf Übersättigungen hinsichtlich C-S-H- bzw. C-A-S-H-Phasen überprüft. Für die Auflösungsexperimente in  $\text{HNO}_3$ , Wasser und 100 mmol Kaliumhydroxidlösung wurden innerhalb der ersten 15 min der Auflösungsreaktion keine positiven SI-Werte für Phasen des C-S-H- und C-A-S-H-Typen berechnet. Die Experimente in Calciumhydroxid- sowie in den kombinierten Calcium-Kaliumhydroxidlösungen sind dagegen von Beginn an in Bezug auf calciumreiche C-S-H-Phasen sowie Hydrogranat als Vertreter der C-A-S-H-Phasen übersättigt. Calciumärmere C-S-H-Typen erreichen im betrachteten Zeitraum keine Übersättigung, nähern sich jedoch dem Gleichgewichtszustand an.

Nach den Berechnungen bieten Calcium- und Kaliumhydroxidlösungen als Lösungsmedium unterschiedliche Voraussetzungen für den Ablauf des Lösungsprozesses. Nach den gefundenen Ergebnissen ist die Kaliumhydroxidlösung übersättigt hinsichtlich Hydrotalcit. Die Calciumhydroxidlösung ist zusätzlich übersättigt hinsichtlich Calciumsilikathydraten. Dieser Unterschied wird in sehr unterschiedlichen Oberflächentexturen der Feststoffpartikel während des Auflösungsprozesses wieder gefunden. Abbildung 6.18 zeigt dies beispielhaft an Partikeln des CMAS-Glases, welche nach einer Auflösungsdauer von 60 min aus der Lösung durch Filtration zurück gewonnen wurden.

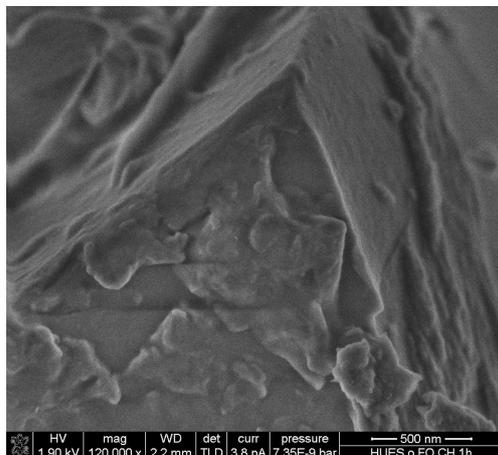
Partikeloberflächen, welche einem 60-minütigem Auflösungsprozess in Calciumhydroxidlösung ausgesetzt waren, zeigen eine flächige und unstrukturierte Oberflächenbelegung ohne erkennbare Reaktionsprodukte bzw. deren Habitus. Zu dieser Abbildung ergibt sich aus der Berechnung der gelösten Anteile ein Reaktionsgrad von 1,0 M.-%. Im Kontrast hierzu zeigen Partikel der selben Ausgangsprobe, welche einem 60-minütigem Auflösungsprozess in Calciumhydroxidlösung ausgesetzt waren, stark texturierte Reaktionsprodukte. Die Aufnahme lässt erkennen, dass diese tendenziell orthogonal zur Oberfläche aufwachsen. Aus den gelösten Anteilen ergibt sich am Indikator Calcium ein Reaktionsgrad von 22 M.-% zum Zeitpunkt der Betrachtung.



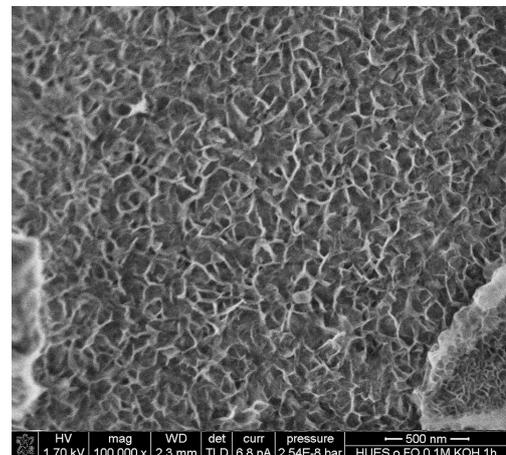
(a) Auflösungsexperimente in 22 mmol Calciumhydroxidlösung, die berechneten Werte beziehen sich auf die Rohdaten der Abbildung 6.3

(b) Auflösungsexperimente in 100 mmol Kaliumhydroxidlösung, die berechneten Werte beziehen sich auf die Rohdaten der Abbildung 6.4

**Abbildung 6.17:** Übersättigungen der Lösungen im Hinblick auf calcium- und siliziumhaltige Reaktionsprodukte bei der Auflösung des CMAS-Glases in alkalischen Medien



(a) Oberflächenmorphologie nach Auflösung in 22 mmol Calciumhydroxidlösung



(b) Oberflächenmorphologie nach Auflösung in 100 mmol Kaliumhydroxidlösung

**Abbildung 6.18:** Oberflächentopologie der Feststoffpartikel nach 60 min Auflösungsdauer in Abhängigkeit des Lösungsmediums, dargestellt an SEM-Aufnahmen am Streupräparat

Wie stark sich die beobachteten Unterschiede in der Oberflächentextur auf die Diffusionsgeschwindigkeiten des Lösungsmediums zur zu lösenden Oberfläche auswirken, kann durch diese Aufnahmen nicht abgeschätzt werden. Die Unterschiede im Reaktionsgrad und die visuell erkennbare Morphologie lässt vermuten, dass die Diffusionskoeffizienten in der stark texturierten Oberfläche nach Auflösung in Kaliumhydroxidlösung deutlich größer sind im Vergleich zur Oberfläche nach Auflösung in Calciumhydroxidlösung.

## 6.5 Berechnung von Auflösungsraten

Die gemessenen Konzentrationen beschreiben über die Zeit eine nichtlineare Funktion. Dies ergibt sich aus der Abnahme der Oberfläche und der Sättigung der Lösung in Bezug auf eine feste Phase. Die Berechnung der Auflösungsraten aus den gemessenen Rohdaten erfolgt unter Anwendung der nachstehenden Gleichung 6.3.

$$r_E(t) = c'(t) \tag{6.3}$$

mit  $r_E(t)$  = Rate des Elementes E zum Zeitpunkt t in  $\text{mg min}^{-1}$

$c'(t)$  = 1. Ableitung der Funktion  $c(t)$  zum Zeitpunkt t

Die Auflösungsrate  $r_E$  ist darin als der Anstieg der Funktion  $c(t)$  definiert. Zur Vergleichbarkeit werden die Raten auf einen Quadratmeter Oberfläche und eine Sekunde als Zeitspanne normiert. Analog der Vorgehensweise bei der Berechnung der gelösten Anteile  $\omega$  wird die elementspezifische Rate  $r_E$  unter Anwendung von Tabelle 6.2 und Gleichung 6.4 in die Lösungsrate des Feststoffes Hüttensand umgerechnet.

$$R_{\text{HÜS}}(t) = \frac{r_E(t) \cdot 1000}{60 \cdot M_E \cdot A_s \cdot m_s} \cdot \frac{1}{\chi_E}$$

mit  $R_{\text{HÜS}}(t)$  = Auflösungsrate des Hüttensandes in  $\mu\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-1}$  (6.4)

$\chi_E$  = stöchiometrischer Koeffizient nach Tabelle 6.2

$m_s$  = Einwaage des Feststoffes

$A_s$  = BET-Oberfläche aus Tabelle 4.2

$M_E$  = relative Atommasse des Elementes E

Bei der Bestimmung der Auflösungsrate stellen die gefundenen, zum Teil mehrfachen Übersättigungen Artefakte dar. Tabelle 6.4 fasst diese zusammen und zeigt die verbleibenden Indikatoren, an welchen die Auflösungsgeschwindigkeit bewertet wurde.

**Tabelle 6.4:** Artefakte bei der Berechnung der Auflösungsraten und verwendete Indikatoren

Lösungsmedium		Artefakt	Indikator
L1	H <sub>2</sub> O	SI <sub>HT, A-S-H</sub> > 0	Ca, Mg <sup>1</sup>
L2	22 mmol Ca(OH) <sub>2</sub>	SI <sub>HT</sub> > 0, Ca-Hintergrund	Si
L3	100 mmol KOH	SI <sub>HT</sub> > 0	Si
L4-1	11 mmol Ca(OH) <sub>2</sub> / 67 mmol KOH	SI <sub>HT</sub> > 0, Ca-Hintergrund	Si
L4-2	6 mmol Ca(OH) <sub>2</sub> / 76 mmol KOH	SI <sub>HT</sub> > 0, Ca-Hintergrund	Si
L4-3	3 mmol Ca(OH) <sub>2</sub> / 84 mmol KOH	SI <sub>HT</sub> > 0, Ca-Hintergrund	Si
L5	7 mmol HNO <sub>3</sub>	keine Artefakte	Al, Ca, Mg, Si

<sup>1</sup> ab 1/s = 2500:1

Tabelle 6.5: Lösungsraten r und R bei Raumtemperatur (20 °C - 23 °C), Indikatoren sind hervorgehoben

Probe	l/s	n	$r_E / \text{mg min}^{-1}$				$R_{\text{HÜS}} / \mu\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$				
			$r_{\text{Al}}$	$r_{\text{Ca}}$	$r_{\text{Mg}}$	$r_{\text{Si}}$	$R_{\text{Al}}$	$R_{\text{Ca}}$	$R_{\text{Mg}}$	$R_{\text{Si}}$	
L1	CMAS	500:1	4	0,226	<b>5,732</b>	0,559	0,683	0,4	<b>3,3</b>	1,5	0,6
	CMAS	1000:1	2	0,042	<b>2,556</b>	0,519	0,974	0,2	<b>3,0</b>	2,8	1,8
	CMAS	2500:1	2	0,044	<b>0,811</b>	0,199	0,130	0,4	<b>2,3</b>	2,6	0,6
	CMAS	5000:1	2	0,011	<b>0,653</b>	0,109	0,074	0,2	<b>3,8</b>	2,9	0,7
	CMAS	10000:1	2	0,003	<b>0,164</b>	0,045	0,029	0,1	<b>1,9</b>	2,4	0,5
	CMAS <sup>1</sup>	500:1	1	0,187	<b>5,221</b>	0,593	0,588	0,4	<b>3,0</b>	1,6	0,6
	CMAS <sup>1</sup>	1000:1	1	0,045	<b>2,451</b>	0,488	0,773	0,2	<b>2,9</b>	2,4	1,5
	HÜS A	500:1	2	0,004	<b>3,343</b>	0,271	0,036	0,1	<b>11,0</b>	4,3	0,2
	HÜS A	2500:1	1	0,000	<b>0,235</b>	0,040	0,007	0,0	<b>3,9</b>	3,1	0,1
	HÜS A	5000:1	1	0,000	<b>0,137</b>	0,023	0,003	0,0	<b>4,5</b>	3,6	0,1
	HÜS C	500:1	3	0,054	<b>4,110</b>	0,303	0,219	0,7	<b>11,6</b>	9,0	1,2
	HÜS C	2500:1	2	0,000	<b>0,944</b>	0,066	0,017	0,0	<b>13,3</b>	9,8	0,5
	HÜS C	5000:1	1	0,000	<b>0,358</b>	0,024	0,008	0,0	<b>10,1</b>	7,2	0,4
	HÜS D	500:1	4	0,013	<b>5,901</b>	0,221	0,068	0,2	<b>17,6</b>	3,9	0,3
	HÜS D	2500:1	2	0,001	<b>1,223</b>	0,673	0,004	0,0	<b>18,0</b>	13,1	0,1
	HÜS D	5000:1	1	0,000	<b>0,461</b>	0,032	0,002	0,0	<b>13,5</b>	7,3	0,1
	HÜS S	500:1	5	0,005	<b>3,753</b>	0,427	0,133	0,1	<b>12,5</b>	6,9	0,7
HÜS S	2500:1	1	0,001	<b>0,713</b>	0,065	0,023	0,1	<b>11,8</b>	5,3	0,6	
HÜS S	5000:1	1	0,000	<b>0,295</b>	0,037	0,018	0,0	<b>9,8</b>	6,0	0,9	
L2	CMAS	2500:1	2	0,005	-	-	<b>0,010</b>	0,05	-	-	<b>0,05</b>
	CMAS	5000:1	2	0,001	-	-	<b>0,011</b>	0,03	-	-	<b>0,10</b>
	CMAS	10000:1	2	0,000	-	-	<b>0,007</b>	0,01	-	-	<b>0,14</b>
	HÜS A	2500:1	1	0,001	-	-	<b>0,003</b>	0,04	-	-	<b>0,07</b>
	HÜS C	2500:1	1	0,003	-	-	<b>0,010</b>	0,16	-	-	<b>0,27</b>
	HÜS D	2500:1	1	0,002	-	-	<b>0,008</b>	0,13	-	-	<b>0,20</b>
	HÜS S	2500:1	1	0,003	-	-	<b>0,003</b>	0,17	-	-	<b>0,19</b>
L3	CMAS	2500:1	1	0,400	0,855	-	<b>0,540</b>	3,9	9,9	-	<b>4,0</b>
	HÜS A	2500:1	1	0,024	0,084	-	<b>0,089</b>	1,6	1,4	-	<b>1,9</b>
	HÜS C	2500:1	1	0,129	0,681	-	<b>0,394</b>	8,4	9,6	-	<b>10,3</b>
	HÜS D	2500:1	1	0,097	0,495	-	<b>0,310</b>	6,3	7,2	-	<b>7,8</b>
	HÜS S	2500:1	1	0,070	0,376	-	<b>0,282</b>	5,7	6,3	-	<b>7,2</b>
L4-1	CMAS	2500:1	1	0,006	-	-	<b>0,014</b>	0,06	-	-	<b>0,07</b>
	CMAS	2500:1	1	0,009	-	-	<b>0,019</b>	0,09	-	-	<b>0,14</b>
	CMAS	2500:1	1	0,032	-	-	<b>0,073</b>	0,32	-	-	<b>0,35</b>
L5	CMAS	5000:1	2	3,642	18,682	2,923	6,459	72	108	77	61
	HÜS A	5000:1	1	<b>2,435</b>	<b>9,760</b>	<b>2,123</b>	<b>7,491</b>	<b>324</b>	<b>320</b>	<b>333</b>	<b>319</b>
	HÜS C	5000:1	1	<b>4,144</b>	<b>17,180</b>	<b>1,768</b>	<b>9,630</b>	<b>532</b>	<b>480</b>	<b>522</b>	<b>500</b>
	HÜS D	5000:1	1	<b>4,604</b>	<b>23,340</b>	<b>3,296</b>	<b>13,527</b>	<b>603</b>	<b>690</b>	<b>752</b>	<b>683</b>
	HÜS S	5000:1	1	<b>4,144</b>	<b>25,737</b>	<b>3,930</b>	<b>10,017</b>	<b>669</b>	<b>853</b>	<b>636</b>	<b>507</b>

<sup>1</sup> CMAS 600

## 6.6 Diskussion

Die Untersuchungen zur Korrosion von Hüttensanden in wässrigen Medien zeigen ein sehr komplexes Lösungsverhalten. Mit der hier angewandten Methode wurden Einflüsse der verschiedenen Lösungsmedien und der Proportionen zwischen dem Feststoff und diesen deutlich differenziert. In Abhängigkeit des Lösungsmediums werden dabei nicht nur sehr verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten (*Raten*) gemessen, sondern auch signifikante Unterschiede im Auflösungsverhalten beobachtet.

Die Ergebnisse der Messungen zeigen anhand der berechneten Sättigungsindizes, dass bei den hier untersuchten l/s-Proportionen von bis zu 10000:1 *keine* untersättigten Messbedingungen erzeugt wurden. Die einzige Ausnahme hiervon bilden die technisch nicht relevanten Versuche in 7 mmol HNO<sub>3</sub>-Lösung. Ausschließlich in diesem sauren Milieu läuft der Prozess der Hüttensandauflösung untersättigt im Hinblick auf die in Tabelle A.6 berücksichtigten Reaktionsprodukte ab. Übersättigungen in den alkalischen Medien (L2 und L3) sind nach den vorliegenden Ergebnissen sicher vorhanden für Magnesiumhydroxid sowie Phasen des Hydrotalcit-Typen. In Calciumhydroxid-Lösung ergeben sich zudem Übersättigungen für Phasen des C-S-H-Typen und Hydrogranat als Vertreter der C-A-S-H-Phasen. Die auf den gemessenen Ionenkonzentrationen beruhenden Berechnungen zeigen, dass auch die Auflösungsexperimente in Wasser sehr rasch in vielfacher Hinsicht übersättigt sind. Die hier gemessenen Ergebnisse erlauben dabei keinen eindeutigen Bezug auf die Stöchiometrie der ausfallenden Hydratphasen. Basierend auf Beobachtungen im Auflösungs- und Fällungsexperiment, dass von Ionenkonzentrationen von 16 mg L<sup>-1</sup> Al und 33 mg L<sup>-1</sup> Si ausgeht, findet die Fällung einer Aluminium-Silizium-haltigen Hydratphase (A-S-H) mit einem Al/Si-Verhältnis von etwa 2:1 statt. Übersättigungen für aluminiumhaltige Schichtsilikate (Phyllosilikate der Kaolit- und Chlorit-Gruppe) wurden analog auch in Auflösungsexperimenten bei deutlich geringeren Ionenkonzentrationen berechnet. Vertreter dieser Gruppen, welche den Beobachtungen im Experiment am nächsten kommen, sind die Phasen *Amesit* und *Sudoit*. Die herangezogenen Phasen der Kaolit- und Chlorit-Gruppe werden hier stellvertretend für die beobachtete A-S-H-Phase verwendet. Hinweise auf Einbindung der Kationen Mg<sup>2+</sup> und Ca<sup>2+</sup> ergeben sich weder aus dem Auflösungs- und Fällungs-Experiment noch aus den reinen Auflösungsexperimenten selbst. Demnach ist eine *Kaolinit*-nahe Stöchiometrie der beschriebenen A-S-H-Phase wahrscheinlich.

Die berechnete Übersättigung stellt ein Artefakt bei der Messung der Raten dar. Der naheliegende Schritt, die l/s-Proportion bis zum Erreichen einer Untersättigung zu steigern, ist dabei für das Lösungsmedium Wasser aufgrund der amphoteren Lösungscharakters des Al(OH)<sub>3</sub> nicht zielführend. Die mit steigenden l/s-Proportionen eintretenden, geringeren Ionenkonzentrationen in Lösung resultieren in einem geringeren pH-Wert und stabilisieren folglich Aluminiumhydroxidphasen und Hydratphasen gleicher Eigenschaften. Die weitere Verdünnung der betrachteten Ionenkonzentrationen wäre im Allgemeinen und für Aluminium im Besonderen mit der hier angewandten Methode der ICP-OES nicht mehr sicher messbar. Eine experimentelle Alternative zur Steigerung der l/s-Verhältnisses ist der hier bereits verwendete Ansatz, die Oberfläche des Feststoffes zu maximieren.

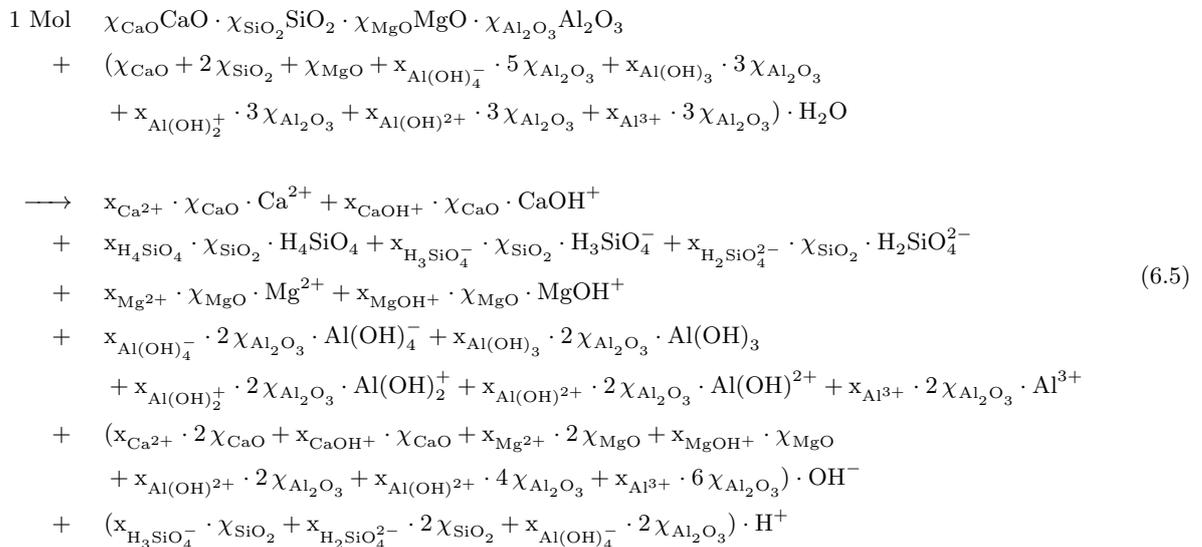
Für die Zielstellung dieser Experimente bedeutet der Nachweis der Übersättigung, dass es sich bei den gemessenen Raten nicht sicher um *Auflösungsraten* sondern vielmehr um *Umsatzraten* handelt. Trotz dieser Unsicherheit erlaubt eine Gegenüberstellung der hier gemessenen Raten mit publizierten Literaturdaten eine Einordnung der chemischen Hüttensandreaktivität in hydraulische Bindemittelsysteme. In Tabelle 6.6 sind Daten zu relevanten Klinkermineralen gegeben, welche auf einer sehr vergleichbaren Vorgehensweise beruhen. Nach diesem Vergleich kann die Reaktionsgeschwindigkeit der hier betrachteten Hüttensandgläser auf dem Niveau des C<sub>2</sub>S eingeordnet werden. Weitere Vergleichsdaten zu zwei verschiedenen synthetischen Hüttensandgläsern liegen von [Snellings, 2013] vor.

Die von Snellings publizierten Daten wurden in Schüttelversuchen bei 1/s-Proportionen von 1000:1 bestimmt. Diese Daten beziehen sich dabei ausschließlich auf einen konstanten pH-Wert von 13,0, welcher unter Verwendung von *Natriumhydroxid* in der Ausgangslösung eingestellt wurde. In der rein alkalischen Lösung werden Raten von 0,05 - 0,13  $\mu\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$  gemessen. Damit liegen diese Ergebnisse signifikant unter den hier gemessenen Raten in 100 mmol *Kaliumhydroxid*-Lösung (L3) von 1,9 - 10,3  $\mu\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$ .

**Tabelle 6.6:** Einordnung der gemessenen Daten in Literaturangaben zu anderen Mineralen

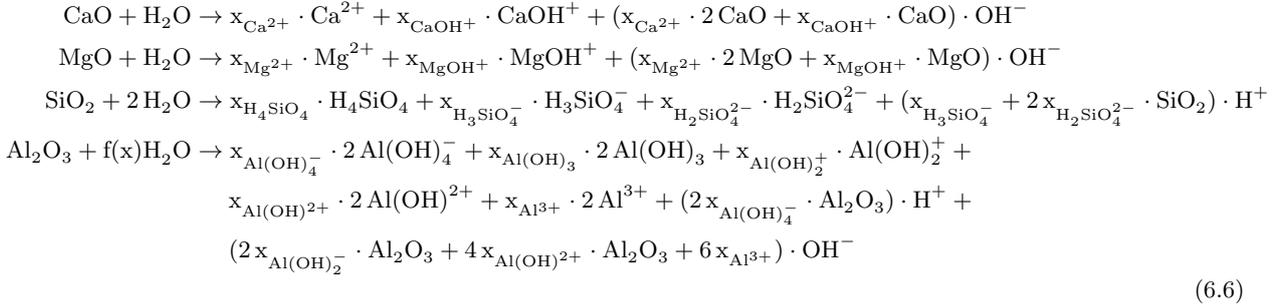
Feststoff	H <sub>2</sub> O $\mu\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$	22 mmol Ca(OH) <sub>2</sub> $\mu\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$	Quelle
HÜS	3 - 18	0,05 - 0,27	diese Arbeit
C <sub>3</sub> S triklin	118,7	0,68	[Nicoleau u. a., 2013]
C <sub>2</sub> S monoklin	74,0	-	[Nicoleau u. a., 2013]
$\beta$ -C <sub>2</sub> S	18,4	0,05	[Nicoleau u. a., 2013]
CaO	6,3	-	[Nicoleau u. a., 2013]

Der direkte Vergleich der hier bestimmten Raten mit Literaturen ist aufgrund der individuellen Methodik nur orientierend zu betrachten. Zweckmäßiger ist der Bezug der gemessenen Raten zu einer relevanten Einflussgröße. Sofern die allgemeine Ratengleichung 2.12 auch für nicht-kristalline Festkörper Gültigkeit hat, stellt die Ionenaktivität der Lösung neben der Oberfläche des zu lösenden Feststoffes die wichtigste Einflussgröße auf die Rate dar. Zur Definition des Ionenaktivitätsproduktes mit Bezug auf die feste Phase Hüttensand ist die Beschreibung dessen Dissoziationsreaktion in ihre wässrige Spezies notwendig. Beschreibungen solcher Dissoziationsreaktionen beziehen sich dabei meist auf die dominante wässrige Spezies eines Elementes. In Folge der breiten Streuung der hier untersuchten Lösungsmedien ergibt sich streng genommen für jede Lösung eine eigene Dissoziationsgleichung. Die nachfolgende Formulierung der Gleichung 6.5 drückt diese Reaktion unabhängig vom Lösungsmedium aus, in dem die sich einstellende Verteilung der wässrigen Spezies berücksichtigt wird.



## 6 Wechselwirkung mit wässrigen Medien

Für die Massen- und Ladungsbalance der Dissoziationsgleichung 6.5 werden die nachstehenden Teilreaktionen 6.6 zu Grunde gelegt.



Unter Anwendung der Gleichung 6.5 und der zugehörigen Speziesverteilung (Tabelle 8.5 des Anhangs) kann das Ionenaktivitätsprodukt eines Hüttensandes nach folgender Gleichung 6.7 berechnet werden.

$$\begin{aligned}
 \prod = & \{a_{\text{Al(OH)}_4^-}\}^a \{a_{\text{Al(OH)}_3}\}^a \{a_{\text{Al(OH)}_2^+}\}^a \{a_{\text{Al(OH)}^{2+}}\}^a \{a_{\text{Al}^{3+}}\}^a \\
 & \{a_{\text{Ca(OH)}^+}\}^a \{a_{\text{Ca}^{2+}}\}^b \\
 & \{a_{\text{Mg(OH)}^+}\}^a \{a_{\text{Mg}^{2+}}\}^c \\
 & \{a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}\}^d \{a_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}\}^d \{a_{\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}}\}^d \\
 & \{a_{\text{OH}^-}\}^e \{a_{\text{H}^+}\}^f
 \end{aligned} \tag{6.7}$$

Die Gleichungen 6.5 und 6.6 berücksichtigen in der angewandten Form die Hauptoxide der Hüttensande und deren zugehörigen wässrigen Spezies. Diese Definition erlaubt dabei die vollständige Berechnung des IAP für das hier untersuchte CMAS-Glas. Die Dissoziationsreaktion kann dabei prinzipiell um die Nebenbestandteile und deren Spezies ergänzt werden. Da diese Elemente jedoch im Rahmen der hier durchgeführten Auflösungsexperimente nicht gemessen wurden, beschränkt sich das IAP an dieser Stelle auf die Hauptoxide. Die einzelne Berechnung der Aktivitäten der betrachteten Spezies wurde unter Verwendung von PHREEQC*i* berechnet und hieraus entnommen. In der verwendeten Version der Software ist dabei auch das Ionenaktivitätsmodell nach [Pitzer, 1991] implementiert. In wie fern das Pitzer-Modell notwendig ist, hängt maßgeblich von der Konzentration ab, für welche die Aktivität und das IAP berechnet werden soll. Da die gemessenen Raten nach der Vorgehensweise der Gleichung 6.3 sich auf den Beginn des Auflösungsprozesses beziehen, wird für die hier gezeigten Berechnungen der Initialzustand der Lösung zur Berechnung des IAP verwendet. Tabelle A.9 gibt die zur Berechnung verwendeten Konzentrationen an. Die Annahme einer infinitesimal geringen Konzentration von 1E-09 mg L<sup>-1</sup> für die Elemente Aluminium, Calcium, Magnesium und Silizium nähert sich dabei der Initiallösung weitestgehend an. Bei dieser Vorgehensweise werden somit lediglich bei den Versuchen in Ca(OH)<sub>2</sub>-Lösungen entsprechende Ionenstärken erreicht, welche die Anwendung dieses Modells erfordern.

Die definierte Dissoziationsgleichung 6.5 zur Beschreibung der Hüttensandauflösung ermöglicht es, Hüttensand als feste Phase unter Angabe seiner Gleichgewichtskonstante  $K_{sp}$  zu beschreiben. Unter Verwendung der vorab in Kapitel 5 berechneten thermodynamischen Bildungsdaten ist  $K_{sp}$  nach [Anderson, 2009] durch nachfolgende Gleichung 6.8 definiert.

$$\Delta_{r,diss}G^\circ = -RT \ln K_{sp}$$

mit:  $\Delta_{r,diss}G^\circ$  = freie Reaktionsenthalpie zu Gleichung 6.5

$K_{sp}$  = Gleichgewichtskonstante der festen Phase

$R$  = universelle Gaskonstante (6.8)

$T$  = Temperatur

$$\text{durch Umstellung folgt: } \log K_{sp} = \frac{-\Delta_{r,diss}G^\circ}{\ln 10 RT}$$

Der Term  $\Delta_{r,diss}G^\circ$  ist in Bezug auf die Dissoziationsreaktion definiert durch Gleichung 6.9.  $\Delta_{r,diss}G^\circ$  bezieht sich dabei auf die Dissoziation von 1 Mol Hüttensand in 1 Mol wässriger Spezies. Die für die Berechnung verwendeten Bildungsdaten der wässrigen Spezies sind in Tabelle A.7 des Anhangs genannt.

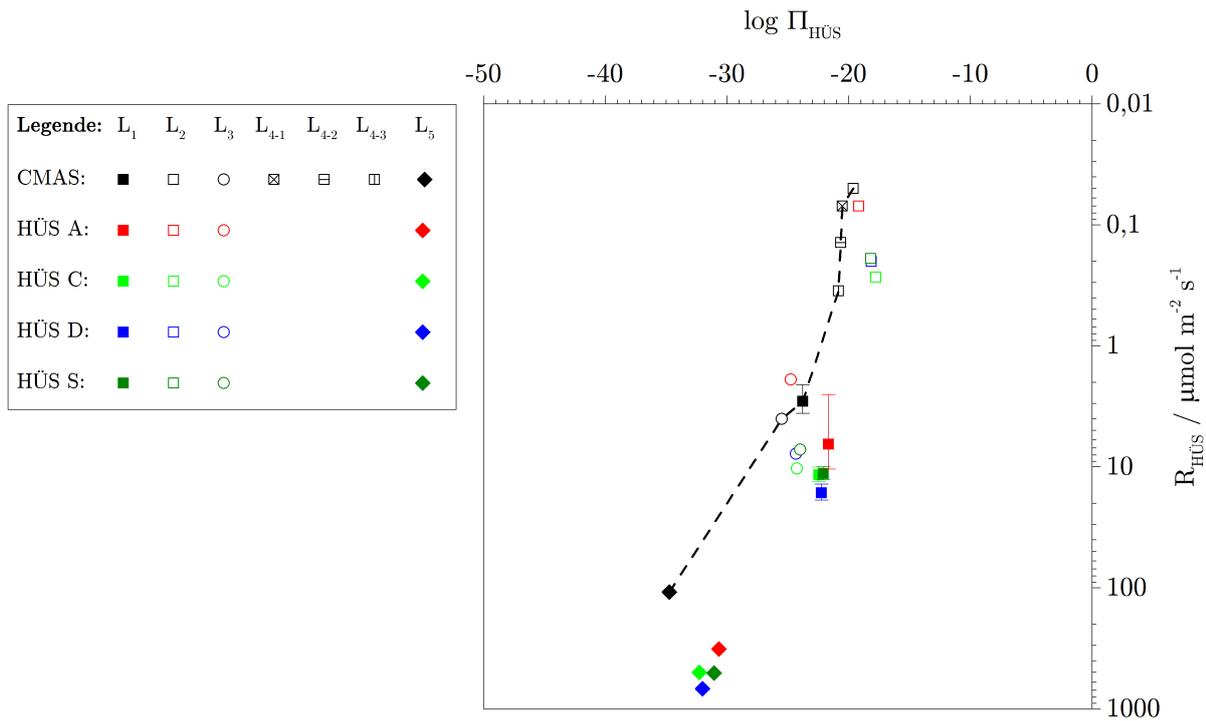
$$\Delta_{r,diss}G^\circ = \sum \Delta_{f,\text{wässrige Spezies}}G^\circ - (\Delta_{f,\text{HÜS}}G^\circ + \Delta_{f,\text{H}_2\text{O}}G^\circ) \quad (6.9)$$

Die nachfolgende Tabelle 6.7 listet die berechneten Ergebnisse zu  $\Delta_{r,diss}G^\circ$ ,  $K_{sp}$  und das Ionenaktivitätsprodukt der hier untersuchten Hüttensande auf.

**Tabelle 6.7:** Ergebnisse der Berechnungen zu  $\Delta_{r,diss}G^\circ$ ,  $K_{sp}$  und IAP

	Lösung						
	L1	L2	L3	L4-1	L4-2	L4-3	L5
$\Delta_{r,diss}G^\circ$ in kJ mol <sup>-1</sup>							
CMAS	39,8	65,1	71,2	69,9	69,9	70,0	59,5
HÜS A	72,5	101,2	108,3	-	-	-	87,3
HÜS C	64,6	90,3	96,4	-	-	-	81,0
HÜS D	63,1	89,2	95,5	-	-	-	79,0
HÜS S	59,2	85,5	91,9	-	-	-	72,5
log K							
CMAS	-6,95	-11,36	-12,44	-12,21	-12,21	-12,22	-10,39
HÜS A	-12,66	-17,68	-18,90	-	-	-	-15,24
HÜS C	-11,29	-15,77	-16,83	-	-	-	-14,14
HÜS D	-11,01	-15,58	-16,67	-	-	-	-13,79
HÜS S	-10,34	-14,93	-16,05	-	-	-	-12,65
IAP <sub>HÜS</sub>							
CMAS	-23,77	-19,62	-25,51	-20,54	-20,65	-20,84	-34,73
HÜS A	-21,67	-19,19	-24,76	-	-	-	-30,65
HÜS C	-22,45	-17,77	-24,25	-	-	-	-32,27
HÜS D	-22,35	-18,15	-24,35	-	-	-	-32,00
HÜS S	-22,09	-18,20	-24,00	-	-	-	-31,05

Die Anwendungsmöglichkeit der berechneten IAP-Werte wird greifbar, wenn diese in Bezug zu den gemessenen Auflösungs- bzw. Umsatzraten gesetzt werden (Abbildung 6.19). Das Diagramm zeigt deutlich die Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit eines Hüttensandes vom Ionenaktivitätsprodukt des Lösungsmediums. In der Interpretation des Diagrammes ist zu beachten, dass die Werte beider Achsen fehlerbehaftet sind.  $\Pi_{\text{HÜS}}$  unterliegt für die industriellen Hüttensande dem Fehler nicht berücksichtigten Nebenbestandteile. Die gemessenen Raten sind überwiegend mit dem Artefakt einer Übersättigung behaftet. Aus der Gegenüberstellung der Daten kann angenommen werden, dass die allgemeine Ratengleichung 2.12 auch für Festkörper im Glaszustand übertragbar ist. Zudem verdeutlicht die Abbildung anschaulich, dass für eine hohe Lösungsgeschwindigkeit eines Hüttensandes nicht ausschließlich ein hoher pH-Wert im Lösungsmedium erforderlich ist.



**Abbildung 6.19:** Einfluss des Ionenaktivitätsprodukts ( $\text{IAP}_{\text{HÜS}}$ ) der Lösung auf die Lösungsrate ( $R_{\text{HÜS}}$ ) eines Hüttensandes

Mit dem bis hierhin gefundenen Kenntnisstand zur thermodynamischen Triebkraft der Gesamtreaktion und zu dem Zusammenhang zwischen Lösungsmedium und Lösungsgeschwindigkeit kann die Beobachtung des *inkongruenten* Lösungsverhaltens detaillierter interpretiert werden. Die gemessene Inkongruenz während der Auflösung, speziell in Wasser, stimmt in ihrer Beobachtung mit Literaturangaben [Keil, 1963, Wassing und Tigges, 2008a, Wassing und Tigges, 2008b] und Modellen zur Glaskorrosion überein. Auf Basis dieser Daten ist jedoch davon auszugehen, dass die vollständige und kongruente Auflösung der Hüttensandstruktur den initialen Schritt der Auflösung und Hydratation eines Hüttensandes darstellt. Demnach wird das Phänomen der Inkongruenz durch eine sehr frühe Fällung von Hydratphasen und dem damit verbundenen partiellen Verbrauch gelöster Ionen hervorgerufen. Nach dieser Interpretation der Ergebnisse liegt die Ursache des inkongruenten Lösens also nicht in der Glasstruktur selbst. Vielmehr trägt der amphotere Charakter des im Hüttensand enthaltenen Aluminiums maßgeblich zur Ausbildung dieses Verhaltens bei. Ein identisches Verhalten ist für aluminiumhaltige Minerale der Feldspat-Gruppe beschrieben [Hellmann und Tisserand, 2006].

## 7 Bedeutung der chemischen Reaktivität bei der Hydratation von Hochofenzementen

### 7.1 Experimenteller Ansatz

Nach dem bisherigen Kenntnisstand der Arbeit ist ein hinreichendes thermodynamisches Potenzial für eine vollständige Hüttensandhydratation gegeben (Kapitel 5). Das Ionenaktivitätsprodukt und der Sättigungsindex der Lösung stellen maßgebliche Einflussgrößen auf die Lösungsrate dar, welche an allen untersuchten Proben deutlich geringer ist als am Hauptklinkermineral Alit. Im Folgenden wird untersucht, in wie fern die bei der initialen Auflösung gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit auch in pastösen Systemen erreicht wird. Die Untersuchungen grenzen so die Auflösung als reaktionsbestimmenden Prozess ein oder geben Hinweise auf weitere beteiligte Hemmungsprozesse.

Die in Kapitel 5 berechnete Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H^\circ$  für die vollständige Hydratation wird dazu verwendet, den Umsatzgrad des Hüttensandes aus einer gemessenen Reaktionswärme zu bestimmen. Unter Anwendung von Gleichung 7.1 kann somit aus einer einfachen und präzisen Messung der Wärmetönung der Reaktionsfortschritt  $\alpha(t)$  bestimmt werden. Der Wert  $\alpha(t)$  entspricht dabei dem Begriff des Hydratations- bzw. Umsatzgrades aus Literaturangaben.

$$\alpha(t) = \frac{Q_r(t)}{\Delta_r H^\circ} \quad (7.1)$$

mit:  $Q_r(t)$  = Reaktionswärme in  $\text{J g}^{-1}$

$\Delta_r H^\circ$  = Reaktionsenthalpie in  $\text{J g}^{-1}$

Die Betrachtungen werden durch die Interpretation des gemessenen Wärmestrom  $\phi$ , ausgedrückt als Wärmeentwicklungsrate  $dQ/dt$ , erweitert. Der Bezug zwischen  $\Delta_r H^\circ$  und  $\phi$  liefert hierbei Aussagen zur Reaktionsgeschwindigkeit in der Paste (Gleichung 7.2). Der gemessene Wärmestrom  $\phi$  wird hierbei nicht mit Bezug auf eine konstante *Masse* ( $\text{J g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) ausgedrückt, sondern unter Verwendung der Feststoffoberfläche  $A_s$  und der bekannten Einwaage wird  $\phi$  in auf die *Oberfläche* der Probe normiert ( $\text{J m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ).

$$R_{\text{Paste}} = \frac{\alpha(t)}{dt} = \frac{dQ_r/dt(t)}{\Delta_r H^\circ} \quad (7.2)$$

mit:  $\frac{dQ_r}{dt}(t)$  = Wärmeentwicklungsrate in  $\text{J m}^{-2} \text{h}^{-1}$

$\Delta_r H^\circ$  = Reaktionsenthalpie in  $\text{J } \mu\text{mol}^{-1}$

Da die bekannte Oberfläche  $A_s$  ebenfalls eine Funktion des Reaktionsfortschrittes ist, gilt Gleichung 7.2 in dieser Definition ausschließlich für den Zeitpunkt  $t=0$ . Für alle späteren Zeitpunkte der Hydratation wird Gleichung 7.2 methodisch bedingt geringer Reaktionsraten ausgeben, als in der Paste real stattfinden.

## 7 Bedeutung der chemischen Reaktivität bei der Hydratation von Hochofenzementen

Mit den Gleichungen 7.1 und 7.2 steht eine einfache Methode zur Reaktionsgradbestimmung und zur Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Verfügung. Im Gegensatz zu allen anderen Methoden zur Bestimmung des Umsatzgrades (siehe Abschnitt 2.3.3) besteht der Vorteil dieser Messung darin, dass *alle Teilprozesse* der Hydratation (Sorptions, Auslösung, Fällung etc.) in der gemessenen Wärmemenge kumulativ enthalten sind und erfasst werden. Dem gegenüber steht der Nachteil, dass sich der Anwender nach wie vor auf stöchiometrisch vollständig beschreibbare Reaktionen mit vorhandenen thermodynamischen Reaktionsdaten beschränken muss. Da die vorangegangenen Kapitel zeigen, dass solche Reaktionen i. d. R. eine Abstraktion zum komplexen System Hochofenzement darstellen, bleiben Umsatzgrade von Hüttensanden in Hochofenzementen auch auf diesem Weg nur bedingt zugänglich. Die hier untersuchten Pasten orientieren sich daher an den stöchiometrisch beschreibbaren Modellgleichungen 5.5 und 5.6. Eine Übersicht über die untersuchten Pasten gibt Tabelle 7.1.

**Tabelle 7.1:** Übersicht der untersuchten Pasten

Messung		Einwaage der Reaktanten				HÜS-Anteil	l/s
Nr.	n	R1	R2	R3	R4	%	-
<i>Einflussgröße: Lösungsmedium</i>							
1	2	6,00 g CMAS	-	-	3,00 g H <sub>2</sub> O	100	0,5
2	3	6,00 g CMAS	-	-	3,00 g CH-Lsg. <sup>1</sup>	100	0,5
3	2	6,00 g CMAS	-	-	3,00 g KOH-Lsg. <sup>2</sup>	100	0,5
4	3	3,31 g CMAS	1,70 g CH	-	2,50 g H <sub>2</sub> O	66,6	0,5
5	2	3,31 g CMAS	1,70 g CH	-	2,50 g KOH-Lsg. <sup>2</sup>	66,6	0,5
<i>Einflussgröße: Proportion der Reaktanten / Proportion der Feststoffoberflächen</i>							
6	1	3,55 g CMAS	1,78 g CH	-	1,69 g H <sub>2</sub> O	0,66	-
7	1	4,39 g CMAS	1,10 g CH	-	2,09 g H <sub>2</sub> O	0,80	-
8	1	4,86 g CMAS	0,54 g CH	-	2,32 g H <sub>2</sub> O	0,90	-
9	2	3,33 g CMAS	1,67 g CH	-	2,50 g H <sub>2</sub> O	0,66	-
10	2	4,00 g CMAS	1,99 g CH	-	2,50 g H <sub>2</sub> O	0,80	-
11	2	4,50 g CMAS	0,50 g CH	-	2,50 H <sub>2</sub> O	0,91	-
12	1	3,42 g CMAS	0,34 g CH	1,03 g C $\bar{C}$	1,63 g H <sub>2</sub> O	0,71	-
13	1	3,46 g CMAS	0,35 g CH	2,88 g C $\bar{C}$	1,65 g H <sub>2</sub> O	0,52	-
<i>Referenzmessung NMR</i>							
15	1	1,64 g CMAS <sub>600</sub>	0,18 g CH	-	1,82 g H <sub>2</sub> O	90,0	1,0
<i>Reaktivität industrieller Hüttensande</i>							
16	3	3,98 g HÜS A	3,62 g CH	-	3,80 g H <sub>2</sub> O	0,52	0,5
17	2	3,98 g HÜS A	3,62 g CH	-	3,80 g KOH-Lsg. <sup>2</sup>	0,52	0,5
18	2	4,80 g HÜS C	3,00 g CH	-	3,90 g H <sub>2</sub> O	0,62	0,5
19	2	4,80 g HÜS C	3,00 g CH	-	3,90 g KOH-Lsg. <sup>2</sup>	0,62	0,5
20	2	4,66 g HÜS D	3,14 g CH	-	3,90 g H <sub>2</sub> O	0,60	0,5
21	2	4,66 g HÜS D	3,14 g CH	-	3,90 g KOH-Lsg. <sup>2</sup>	0,60	0,5
22	4	4,98 g HÜS S	2,82 g CH	-	3,90 g H <sub>2</sub> O	0,64	0,5
23	2	4,98 g HÜS S	2,82 g CH	-	3,90 g KOH-Lsg. <sup>2</sup>	0,64	0,5

<sup>1</sup> 22 mmol Calciumhydroxid-Lösung

<sup>2</sup> 100 mmol Kaliumhydroxid-Lösung

## 7.2 Umsatzgrad des Hüttensandes in Pasten

### 7.2.1 Ergebnisse der Reaktionswärmemessung an Pasten

Zu den Pasten der Tabelle 7.1 wurden folgende Reaktionswärmen und Wärmraten bestimmt (Tabelle 7.2). Die gezeigten Ergebnisse beziehen sich dabei stets auf eine isothermale Messung bei  $\vartheta = 25\text{ °C}$ . In der Tabelle werden die aus den Messwerten berechneten Umsatzgrade und Reaktionsraten nach Gleichung 7.1 und 7.2 angegeben. Die einzelnen Messungen werden im Anschluss diskutiert.

**Tabelle 7.2:** Ergebnisse der Reaktionswärmemessung der Pasten nach Tabelle 7.1

Messung	Ergebnis der Messung Bezug auf die Feststoffeinwaage		Rate und Reaktionsgrad mit Bezug auf den Hüttensand	
Nr.	max. $dQ/dt$ $J\ g^{-1}\ h^{-1}$	$Q_{(48h)}$ $J\ g^{-1}$	$R_{HÜS, \max. dQ/dt}$ $\mu\text{mol}\ m^{-2}\ s^{-1}$	$\alpha_{(HÜS,48h)}$ %
<i>Einflussgröße: Lösungsmedium</i>				
1	-	$20,6 \pm 0,7$	-	$3,4 \pm 0,2$ <sup>1</sup>
2	-	$38,9 \pm 0,8$	-	$4,5 \pm 0,1$ <sup>2</sup>
3	-	$18,0 \pm 0,4$	-	$3,0 \pm 0,1$ <sup>1</sup>
4	$15,3 \pm 2,6$	$181,5 \pm 24,6$	$0,025 \pm 0,004$	$32,0 \pm 4,4$ <sup>2</sup>
5	$21,1 \pm 1,1$	$221,6 \pm 8,9$	$0,035 \pm 0,004$	$39,8 \pm 1,6$ <sup>2</sup>
<i>Einflussgröße: Proportion der Reaktanten / Proportion der Feststoffoberflächen</i>				
6	8,06	102,9	0,033	$18,5$ <sup>2</sup>
7	8,62	111,6	0,029	$16,7$ <sup>2</sup>
8	7,44	107,7	0,022	$14,2$ <sup>2</sup>
9	2,53	53,9	0,027	$9,7$ <sup>2</sup>
10	3,18	62,9	0,028	$9,4$ <sup>2</sup>
11	3,21	58,7	0,025	$7,7$ <sup>2</sup>
12	7,32	90,4		$15,2$ <sup>2</sup>
13	-	74,0		$17,0$ <sup>2</sup>
<i>Referenzmessung NMR</i>				
15	6,41	140,9	0,008	$18,6$ <sup>2</sup>
<i>Reaktivität industrieller Hüttensande</i>				
16	$1,6 \pm 0,1$	$59,4 \pm 3,9$	$0,018 \pm 0,001$	$14,8 \pm 1,0$ <sup>3</sup>
17	$2,1 \pm 0,0$	$71,2 \pm 0,1$	$0,024 \pm 0,000$	$17,7 \pm 0,0$ <sup>3</sup>
18	$3,1 \pm 0,2$	$89,0 \pm 3,6$	$0,023 \pm 0,001$	$13,2 \pm 0,5$ <sup>4</sup>
19	$4,3 \pm 0,0$	$102,9 \pm 1,1$	$0,031 \pm 0,000$	$15,3 \pm 0,2$ <sup>4</sup>
20	$2,8 \pm 0,0$	$86,5 \pm 2,4$	$0,023 \pm 0,000$	$14,8 \pm 0,4$ <sup>5</sup>
21	$3,3 \pm 0,1$	$94,0 \pm 3,0$	$0,027 \pm 0,001$	$16,0 \pm 0,5$ <sup>5</sup>
22	$2,4 \pm 0,1$	$84,3 \pm 2,2$	$0,016 \pm 0,001$	$10,9 \pm 0,3$ <sup>6</sup>
23	$2,8 \pm 0,1$	$90,3 \pm 4,1$	$0,019 \pm 0,001$	$11,7 \pm 0,5$ <sup>6</sup>

<sup>1</sup> Bezugswert  $\Delta_r H^\circ = -36,2\text{ kJ mol}^{-1}$

<sup>2</sup> Bezugswert  $\Delta_r H^\circ = -49,5\text{ kJ mol}^{-1}$

<sup>3</sup> Bezugswert  $\Delta_r H^\circ = -45,8\text{ kJ mol}^{-1}$

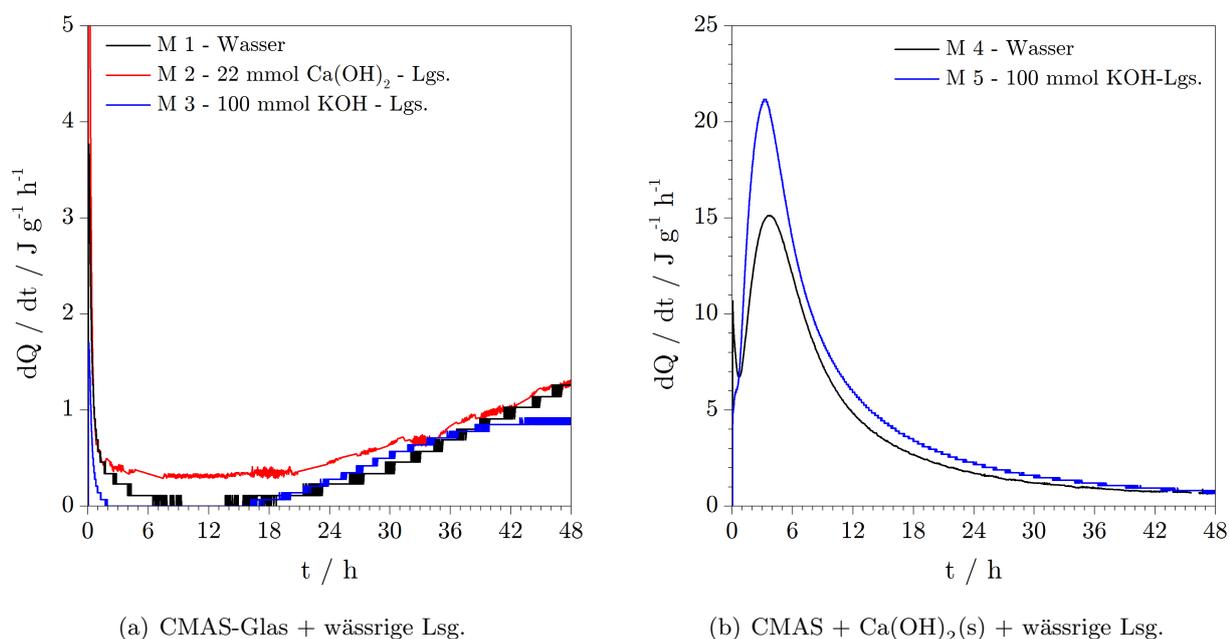
<sup>4</sup> Bezugswert  $\Delta_r H^\circ = -64,9\text{ kJ mol}^{-1}$

<sup>6</sup> Bezugswert  $\Delta_r H^\circ = -58,2\text{ kJ mol}^{-1}$

<sup>6</sup> Bezugswert  $\Delta_r H^\circ = -70,2\text{ kJ mol}^{-1}$

### 7.2.2 Einfluss des Lösungsmediums

Die Messungen 1, 2 und 3 repräsentieren den Einfluss des Lösungsmediums auf den Reaktionsfortschritt. Ein weiterer Reaktionspartner ist in diesen Pasten nicht gegeben. An diesen Pasten wurde stets beobachtet, dass sich die Reaktion durch einen Initialpeak und eine sich anschließende sehr ausgeprägte dormante Periode charakterisiert (Abbildung 7.1(a)). Der Ansatz einer Accelerationsphase ist in den Messungen erkennbar, jedoch bleibt die Wärmeentwicklungsrate deutlich hinter den Vergleichsmessungen der Tabelle 7.1 zurück. Der Stoffumsatz ist im Beobachtungszeitraum von 48 h unabhängig vom Lösungsmedium sehr gering und beträgt lediglich 3,0 % bis 4,5 %. Eine Wirkung der unterschiedlichen pH-Werte der Lösungsmedien kann in den Messungen nicht gefunden werden.



**Abbildung 7.1:** Reaktionswärmekinetik des CMAS-Glases ( $A_s = 5,122 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) für die Reaktion mit wässrigen Lösungen (Messungen 1 bis 5 der Tabelle 7.1),  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ , dargestellt sind die Kurvenmittel der Einzelmessungen

Die Messungen 4 und 5 zeigen an der identischen Probe einen deutlichen Kontrast. Die Reaktion unterscheidet sich durch die Anwesenheit von festem Calciumhydroxid als Reaktionspartner sowohl in ihrer Kinetik als auch in ihrer Intensität.

Die zuvor deutliche Ausprägung der dormanten Phase ist unabhängig vom Lösungsmedium Wasser oder 100 mmol KOH-Lösung nahezu vollständig unterbunden. Initialpeak und Accelerationsphase bilden eine Superposition. Aus der Funktion des Accelerationspeaks kann extrapoliert werden, dass die Beschleunigungsphase unmittelbar nach Zugabe der Flüssigphase beginnt.

An den Messungen 1 bis 5 wird beobachtet, dass das Lösungsmedium auf den zeitlichen Reaktionsverlauf des CMAS-Glases nur einen geringen Einfluss hat. Die Maxima der Wärmeentwicklungsraten ist für die Messungen 4 und 5 um lediglich 30 min verschoben wobei die Reaktion in 100 mmol KOH-Lsg. den schnelleren Reaktionsverlauf zeigt. Deutlicher als die zeitlicher Verschiebung ist der Einfluss des Lösungsmediums auf den Reaktionsfortschritt messbar. Sofern Calciumhydroxid als Reaktionspartner vorliegt, bewirkt die Steigerung des pH-Wertes durch die Verwendung von 100 mmol KOH-Lösung anstelle Wasser auch eine Steigerung des Umsatzgrades innerhalb der ersten 48 h Hydratationsdauer.

## 7.2.3 Einfluss der Feststoffoberflächen

Die Messungen 1 bis 5 verdeutlichen die Bedeutung der Anwesenheit von  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$  als Reaktionspartner, um einen nennenswerten Reaktionsfortschritt innerhalb der ersten 48 h zu erzielen. Aus stöchiometrischer Sicht kann für die Reaktionsgleichung 5.6 angenommen werden, dass die Hydratation bis zum Verbrauch eines beteiligten Eduktes abläuft. Beobachtungen an den Messungen 15 und 16 zeigen jedoch, dass es über die stöchiometrische Beschreibung hinaus einen kinetischen Effekt der Modellgleichung 5.6 gibt. Eine Verschiebung in den Proportionen zwischen den Edukten CMAS-Glas und  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ , wie sie in Abschnitt 7.2.5 zur Verbesserung der Nachweisbarkeit früher Reaktionsprodukte angewendet wird, führt demnach zu messbaren Unterschieden im Reaktionsgrad des Hüttensandes.

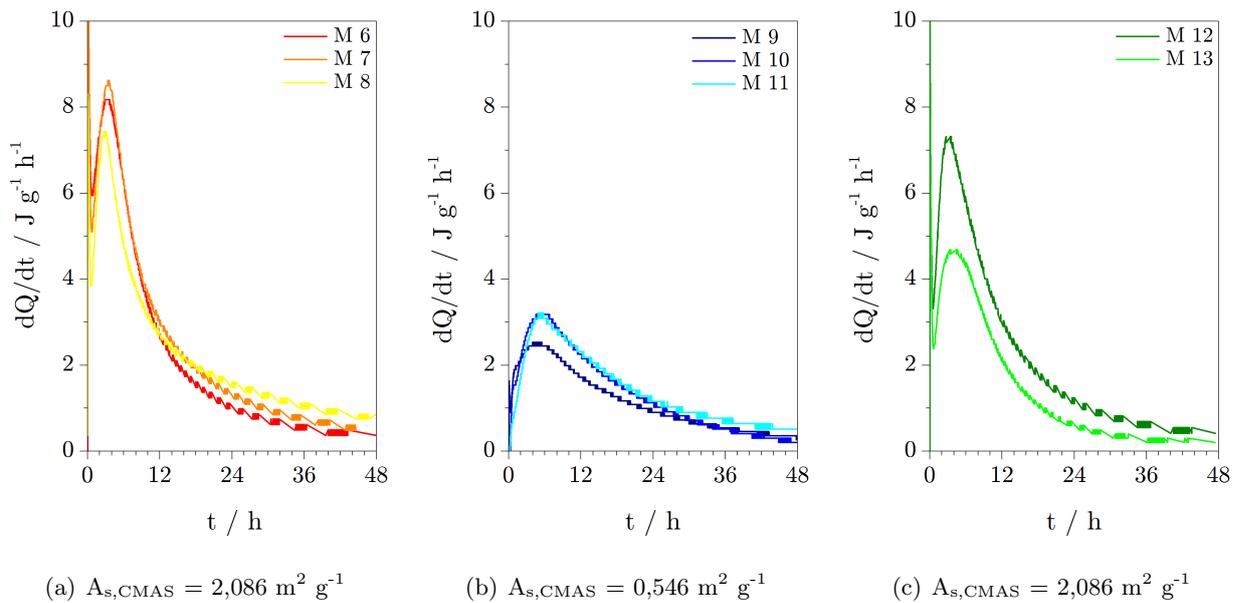


Abbildung 7.2: Reaktionswärmeverläufe der Messungen 6 bis 13

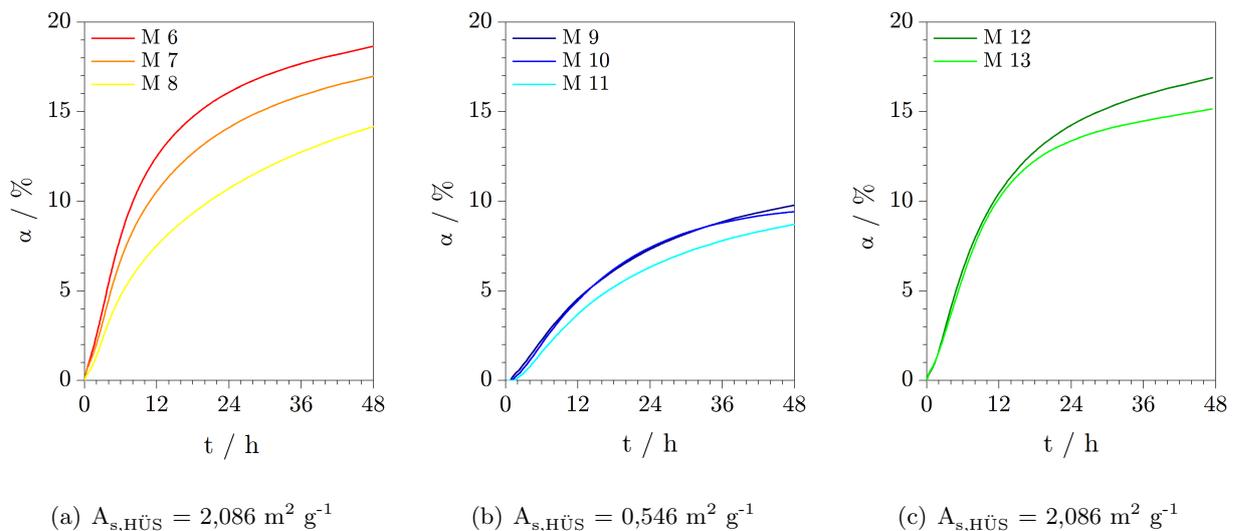
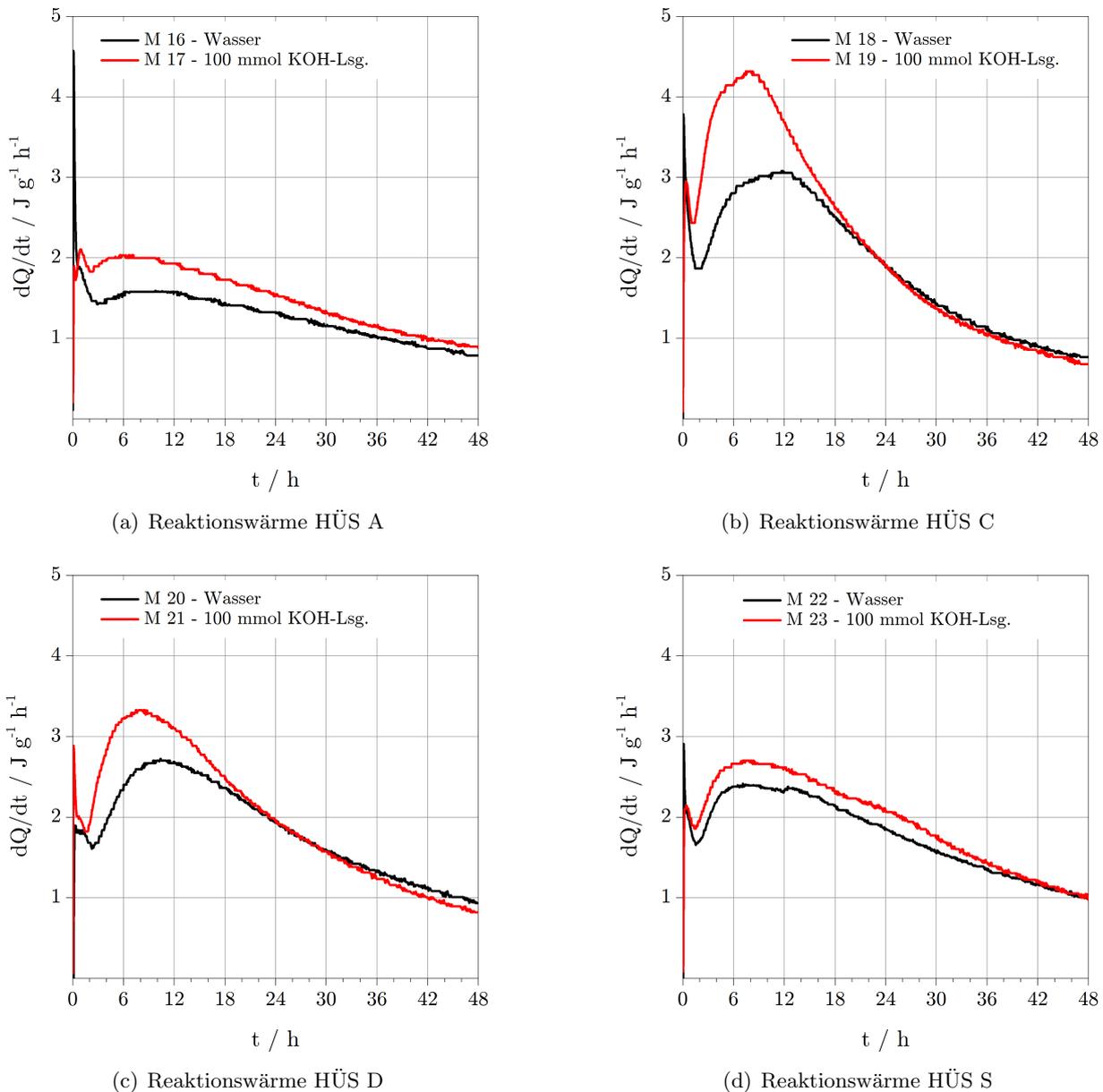


Abbildung 7.3: Reaktionsgrade der Messungen 6 bis 13

Die Messungen 6 bis 13 zeigen durch unterschiedliche Proportionen zwischen dem CMAS-Glas und dem Calciumhydroxid, dass durch eine Verschiebung beider Ausgangsstoffe differente Reaktionswärmen gemessen werden. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass steigende Feststoffanteile an  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$  zu höheren Reaktionsgraden des Hüttensandes führen. Die Messungen 12 und 13 zeigen darüber hinaus, dass dieser Effekt auch gegeben ist, wenn  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$  durch  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  substituiert wird.

### 7.2.4 Einfluss der Hüttensandqualität

Die Messungen 16 bis 23 applizieren die Modellgleichung 5.6 auf die industriellen Hüttensande A, C, D und S. Die Kennwerte der Tabelle 4.2 zeigen, dass die Hüttensandmehle auf Basis einer vergleichbaren Mahlfineinheit bewertet werden. Unterschiede in den gemessenen Reaktionswärmen (Abbildung 7.4) können so weitestgehend der Reaktivität der Hüttensande zugeordnet werden.



**Abbildung 7.4:** Reaktionswärmen der industriellen Hüttensande A, C, D und S ( $A_s$  siehe Tabelle 4.2) für die Reaktion mit wässrigen Lösungen (Messungen 16 bis 23 der Tabelle 7.1),  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ , dargestellt sind die Kurvenmittel der Einzelmessungen

Die Reaktionswärmen aller Hüttensandproben sind geringer als vergleichbare Messungen an  $C_3S$  oder Portlandzementen. Innerhalb der Proben zeigen sich jedoch messbare Unterschiede hinsichtlich Wärmemenge und Wärmerate. Ein höherer pH-Wert zeigt auch in diesen Messungen eine Beschleunigung der Hüttensandhydratation.

### 7.2.5 Verifizierung durch eine unabhängige Methode

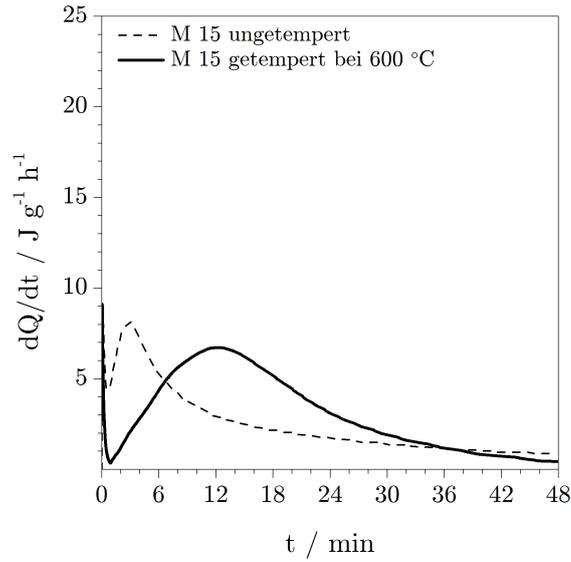
Die Anwendung von  $\Delta_r H^\circ$  erlaubt einen vergleichsweise einfachen Zugang zum Umsatzgrad des Hüttensandes an den untersuchten Modellsystemen. Dieses Vorgehen setzt dabei die Richtigkeit der in Abschnitt 5 berechneten thermodynamischen Daten voraus. Die Umsatzgrade der Hüttensande und damit indirekt auch die Berechnung der thermodynamischen Daten können verifiziert werden, wenn eine zweite Methode den Reaktionsfortschritt quantitativ bestätigt. An diese Methode wird dabei die Anforderung gestellt, dass sie von den bisherigen Ergebnissen unabhängig angewandt werden kann.

Zur Verifizierung der Ergebnisse wird die Festkörper-NMR angewandt. Da sich die gemessenen Spektren stets auf das analysierte Element (*Isotop*) beziehen, bedarf es auch bei dieser Methode eines Indikators. Von den gemessenen Isotopen  $^{27}Al$  und  $^{29}Si$  zeigt das Aluminium die bessere Eignung zur Ableitung quantitativer Aussagen (Abschnitt 3.2). Die Verifizierung erfolgt an Pasten der Modellgleichung 5.6. Die Konditionierung der Pasten ist in Abschnitt 3.2 beschrieben. Der Umsatzgrad der Pasten ergibt sich durch die Proportion der gemessenen Aluminiumkoordinationen (Gleichung 7.3). Hierfür wird vorausgesetzt, dass das Aluminium in den Glasstruktur ausschließlich tetraedrisch als  $[AlO_4]$  koordiniert ist. Messungen am Ausgangsglas bestätigen dies (Abbildung 5.9 und 7.6). Ebenfalls wird vorausgesetzt, dass aluminiumhaltige Reaktionsprodukte innerhalb der Betrachtungszeitraumes als  $[AlO_5]$  und  $[AlO_6]$  koordiniert sind. Die Differenzierung zwischen  $[AlO_4]$  und  $[AlO_5]$  wurde bei  $\delta_{iso} = 15$  ppm definiert.

$$\alpha(t) = \frac{Al^{VI}}{Al^{IV+V}} \quad (7.3)$$

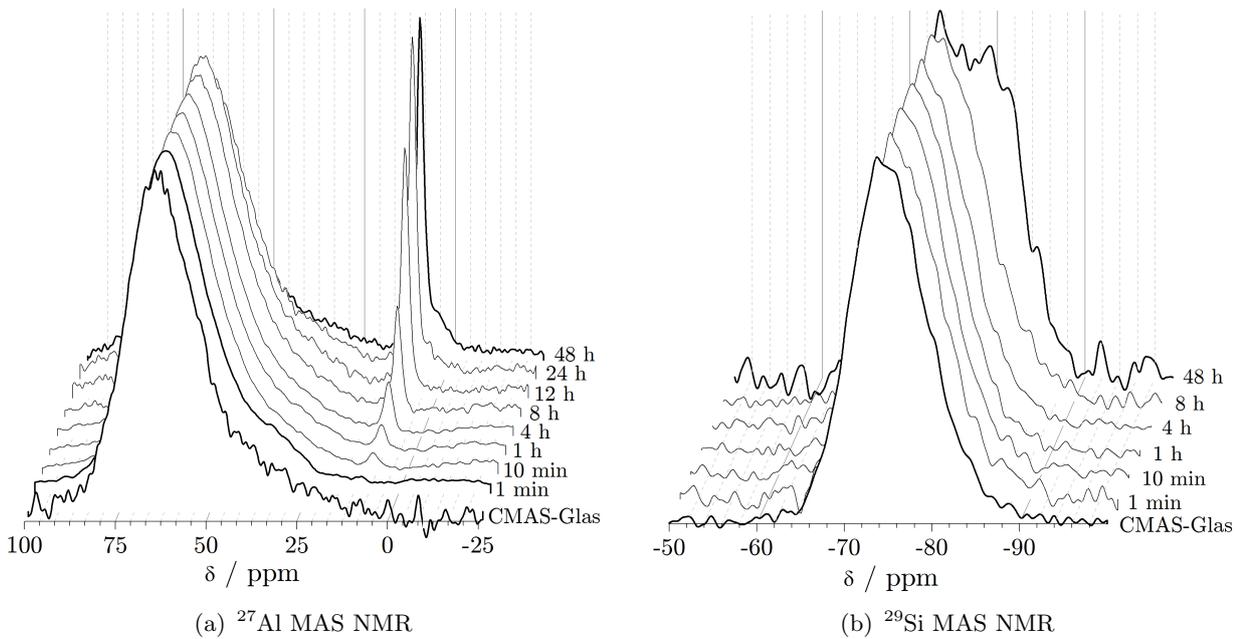
Strukturinformationen, die mittels NMR gewonnen werden, beziehen sich stets auf das gesamte Volumen einer Probe. Prozesse an der Feststoffoberfläche können daher besser abgebildet werden, wenn das Verhältnis zwischen Volumen und der Oberfläche des Ausgangsglases durch eine entsprechende Reduzierung der Partikelgröße angepasst wird. Die Verwendung des CMAS-Glases mit einer Oberfläche von  $5,1041 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  erhöht die Nachweisbarkeit von Reaktionsprodukten. Gleiches gilt für die Verschiebung in der Proportion der Reaktanden von  $0,66 : 0,34$  (CMAS : CH, Gleichung 5.6) hin zu  $0,90 : 0,10$  (CMAS : CH, Pasten Festkörper-NMR). Diese Anpassungen erlauben die Anwendung der Festkörper-NMR auch für den Nachweis geringer Umsatzgrade.

Zur Herstellung der Pasten wurde das CMAS-Glas verwendet, welches unter Anwendung einer Nassmahlung auf eine Feinheit von  $d_{50} = 1,07 \text{ }\mu\text{m}$  gemahlen wurde (Abschnitt 4.2). Geringe Restmengen (0,11 %) des dort verwendeten Mahlhilfsmittels Isopropanol konnten auch nach einer Trocknung der Probe bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  mittels Thermogravimetrie auf der Probe nachgewiesen werden. Zur vollständigen Exklusion des Restalkohols wurde die Probe im Hinblick auf geplante  $^{29}Si\{^1H\}$  CP MAS NMR für 15 min bei  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  getempert (im Folgenden mit CMAS<sub>600</sub> bezeichnet). Diese  $^{29}Si\{^1H\}$  CP MAS NMR-Aufnahmen wurden letztlich nicht für eine Auswertung verwendet, da durch die wiederholte Probenentnahme im Laborklima die Aufnahmen durch die Anlagerung von Wasserdampf am Ausgangsglas stark mit Artefakten behaftet sind. Die Konditionierung des Ausgangsglases ist jedoch im Hinblick auf den Reaktionsfortschritt zu berücksichtigen, da sich hieraus eine veränderte Reaktionskinetik ergibt (Abbildung 7.5).



**Abbildung 7.5:** Reaktionswärmern der Proben CMAS ( $A_s = 5,122 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) und CMAS<sub>600</sub> ( $A_s = 5,1041 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) für die Reaktion mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$  und Wasser

Die durch das Tempern bewirkte Veränderung drückt sich vorrangig im zeitlichen Verlauf der Reaktion aus. Das ungetemperte CMAS-Glas zeigt analog den bisherigen Ergebnissen den sofortigen Beginn der Accelerationsphase und erreicht das Maximum der Wärmeentwicklungsrate nach 3,0 h. Ebenfalls sofort setzt die Reaktion des CMAS<sub>600</sub>-Glases ein. Der Verlauf der Wärmeentwicklungsrate ist an dieser Probe jedoch deutlich langsamer. Das Maximum wird hier erst nach 12,1 h erreicht. Der berechnete Stoffumsatz (Gleichung 7.2) und die berechneten Lösungsraten des CMAS-Glases in der Paste (Gleichung 7.2) unterscheiden sich dabei nicht signifikant.



**Abbildung 7.6:** NMR-Spektren der CMAS<sub>600</sub>-Pasten, angeregt durch  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$  und Wasser

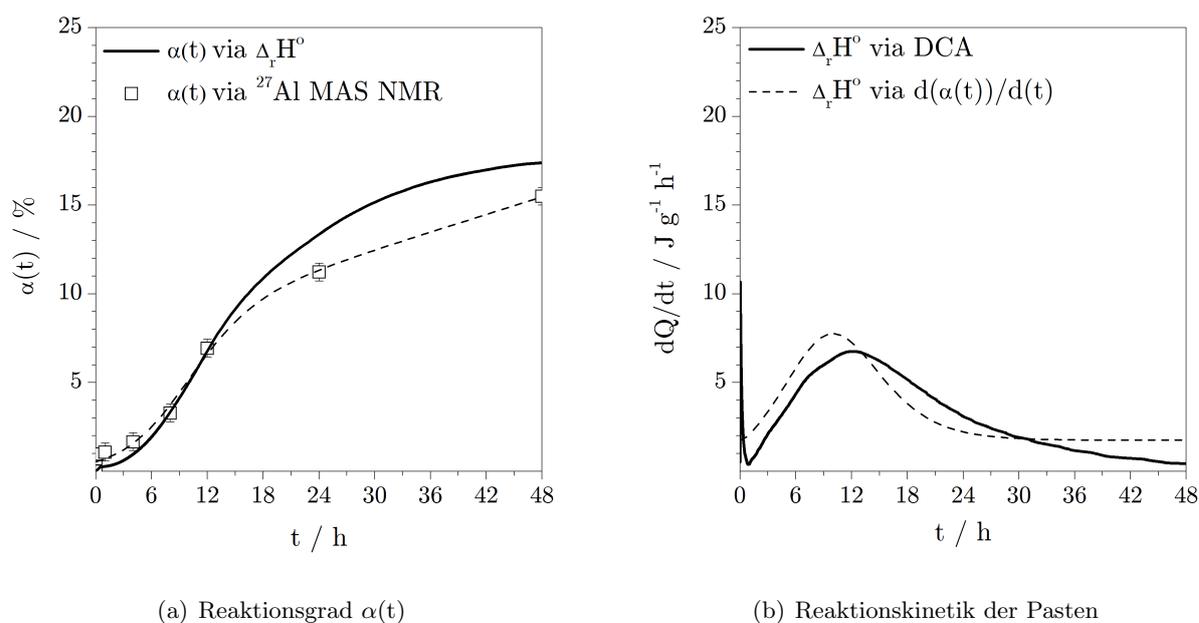
Die zeitabhängig gemessenen Spektren der abgestoppten Pasten lassen bereits unmittelbar nach Beginn der Wasserzugabe Veränderungen der Signalintensitäten erkennen (Abbildung 7.6). Die Aufnahmen mittels  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR zeigen das kontinuierliche Anwachsen eines Peaks bei  $\delta_{iso} = 9,3$  ppm. Die Messungen indizieren so die Bildung eines Reaktionsproduktes bereits nach wenigen Minuten. Die Lage des Peaks entspricht dabei exakt der Verschiebung, welche auch an dem vollständig umgesetzten CMAS-Glas gemessen wurde (Tabelle 5.12). Hieraus kann geschlossen werden, dass dieses Reaktionsprodukt sehr früh gebildet wird und bis zum Abschluss der Hydratation unverändert existent ist.

Innerhalb der ersten Stunden der Hydratation können Veränderungen an den  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR - Spektren nicht sicher aus dem Signal/Raus-Verhältnis interpretiert werden. Erste deutliche Verschiebungen in der Peakform ergeben sich nach 8 h Reaktionsdauer. Im Zeitraum zwischen 8 h und 48 h bilden sich Reaktionsprodukte mit einer Verschiebung von  $\delta_{iso} = -81,7$  ppm und  $-84,5$  ppm. Mit einer geringen Abweichung entsprechen auch diese Verschiebungen denjenigen, welche bereits am vollständig umgesetzten Glas gemessen wurden.

Die quantitative Gegenüberstellung der Aluminiumkoordinationen nach Gleichung 7.3 liefert den zeitlichen Verlauf der Umsatzgrade  $\alpha(t)$  (Tabelle 7.3). Für den abgebildeten Zeitraum der ersten 48 h der Hydratation findet sich eine hinreichende Übereinstimmung beider Methoden. Dies gilt für die Entwicklung des Reaktionsgrades als auch für den Verlauf der Wärmeentwicklungsrate.

**Tabelle 7.3:** Reaktionsgrad  $\alpha(t)$  bestimmt nach der Gleichung 5.6 via quantitative  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR

t	1 min	10 min	1 h	4 h	8 h	12 h	24 h	48 h
$\alpha(t)$ nach Gleichung 7.1	-	-	0,3	1,0	3,0 %	6,7 %	13,2 %	17,1 %
$\alpha(t)$ nach Gleichung 7.3	< 1 %	<1 %	1,1 %	1,7 %	3,3 %	6,9 %	11,2 %	15,5 %



**Abbildung 7.7:** Reaktionsgrad an den Pasten des CMAS<sub>600</sub>-Glases, angeregt durch  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , unabhängig bestimmt durch  $\Delta_r H^\circ$  und  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR

### 7.3 Erhärtung von Hochofenzementen

Bei Anregung durch Calciumhydroxid wurden an den untersuchten Hüttensanden messbare, aber geringe Unterschiede im Umsatzgrad innerhalb der ersten 48 h bestimmt (Abbildung 7.4). In wie fern sich diese Unterschiede in der Druckfestigkeitsentwicklung von hüttensandhaltigen Zementen ausdrückt, zeigen einfache Erhärtungsprüfungen an Normmörtel nach DIN EN 196-1. Die Festigkeitsprüfungen erfolgten an Laborzementen (Abschnitt 3.6) nach 1 d, 2 d, 3 d, 7 d, 28 d sowie 56 d. Die hierfür verwendeten Klinker unterscheiden sich im Wesentlichen im  $C_3A$ -Gehalt sowie im Gehalt ihrer Alkalien ( $\bar{N}$ ) und sind selbst nicht Gegenstand der Untersuchungen.

**Tabelle 7.4:** Klinkerkennwerte der Laborzemente auf Basis der chemischen Analyse (Daten auf Seite 173)

Kennwert		Klinker I	Klinker II
$\bar{N}$	%	1,49	0,98
KSt I	-	0,92	0,95
SM	-	2,0	2,1
TM	-	1,7	2,1
$C_3A$ -Gehalt	%	13,9	8,8

Der Festigkeitsbeitrag der Hüttensande wird an dieser Stelle durch den Aktivitätsindex (AI) nach DIN EN 12167-1 bewertet. Dieser gibt das Verhältnis der Druckfestigkeiten ( $R_c$ ) eines zementhaltigen Zementes in Bezug zum reinen Portlandzement (*Referenzzement*) auf gleicher Klinkerbasis wieder. Der Aktivitätsindex bildet so einfach aber anschaulich die Leistungsfähigkeit eines Hüttensandes hinsichtlich der Druckfestigkeitsentwicklung des Zementes ab. Die an den Referenzzement gestellten Anforderungen nach DIN EN 12167-1 hinsichtlich Mahlfeinheit,  $\bar{N}$  und  $C_3A$ -Gehalt werden durch die Einstellung der Vorzemente berücksichtigt. Der Vorzement auf Basis des Klinkers I überschreitet formal die Anforderungen an  $\bar{N}$ .

**Tabelle 7.5:** Aktivitätsindizes der Hüttensande und Druckfestigkeiten nach DIN EN 196-1 der Laborzemente

Klinker- basis	Prüfalter d	HÜS A		HÜS C		HÜS D		HÜS S	
		$R_c$ MPa	AI %	$R_c$ MPa	AI %	$R_c$ MPa	AI %	$R_c$ MPa	AI %
I	1	4,9	26,8	5,1	27,7	4,5	24,5	4,6	25,0
	2	9,2	32,9	10,6	37,9	9,0	32,1	9,3	33,2
	3	12,4	36,0	15,4	45,8	13,4	39,9	13,0	38,7
	7	21,3	54,2	27,0	68,7	25,4	64,6	23,4	59,5
	28	46,8	94,3	50,7	102,2	50,4	101,5	48,6	98,9
	56	59,8	116,7	58,5	114,8	60,6	118,3	51,2	117,9
II	1	3,5	36,5	3,3	34,3	3,5	36,6	3,3	34,3
	2	7,1	37,0	7,3	38,0	7,8	40,6	7,1	36,9
	3	10,5	42,9	11,3	45,7	11,9	48,2	10,6	42,9
	7	20,7	55,1	22,5	59,8	22,5	59,8	21,7	57,7
	28	44,2	87,0	49,5	97,8	46,9	92,7	45,8	90,5
	56	55,2	95,3	62,9	108,6	54,8	104,0	61,0	105,3

Die Festigkeitsentwicklung aller geprüfter Laborzemente ist erwartungsgemäß deutlich langsamer als der zugrundeliegende Referenzzement. Zemente auf Basis des alkalireicheren Klinker I

liefern dabei die höheren absoluten Druckfestigkeiten, zeigen jedoch im Prüfalalter von 1 d den geringeren Aktivitätsindex. Zu diesem Prüfzeitpunkt können unabhängig von der Klinkerbasis keine trennscharfe Differenzierungen der Hüttensandqualitäten anhand des AI erkannt werden. Die Aktivitätsindizes aller Zemente liegen in den ersten Tagen der Erhärtung deutlich unter dem Klinkersubstitutionsgrad von 50 %. Eine Differenzierung der Hüttensandqualitäten wird erst ab dem Prüfalalter von 7 d hinreichend deutlich. Diese Unterschiede werden durch den alkalireichen Klinker I stärker differenziert als durch den alkaliärmeren Klinker II.

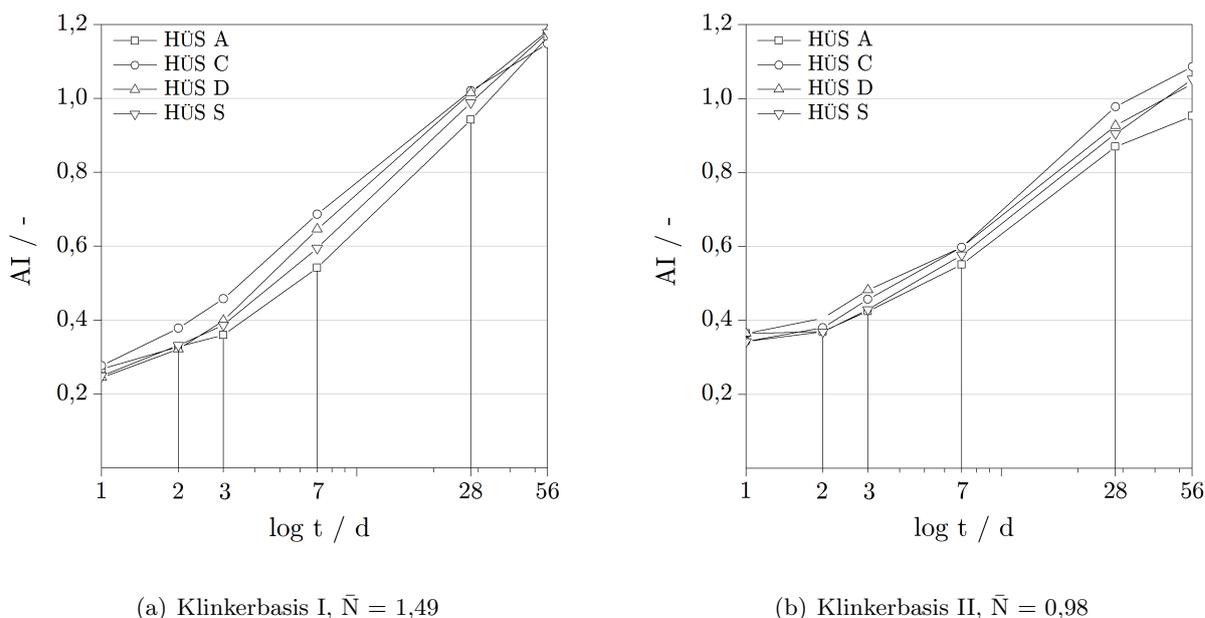


Abbildung 7.8: Entwicklung der Aktivitätsindizes der betrachteten Laborzemente

Auf Basis einer konstanten Mahlfeinheit der Vorzemente und vergleichbarer Partikelgrößen der Hüttensandmehle, zeigen die untersuchten Hüttensandqualitäten sehr ähnliche Leistungsfähigkeiten. Die absoluten Festigkeiten unterscheiden sich in Prüfalalter von 28 d um lediglich 3,9 MPa (Anregung durch Klinker I) sowie 5,3 MPa (Anregung durch Klinker II). Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Frühfestigkeiten hüttensandhaltiger Zemente maßgeblich durch den Erhärtungsverlauf der Klinkerbasis bestimmt werden.

## 7.4 Diskussion

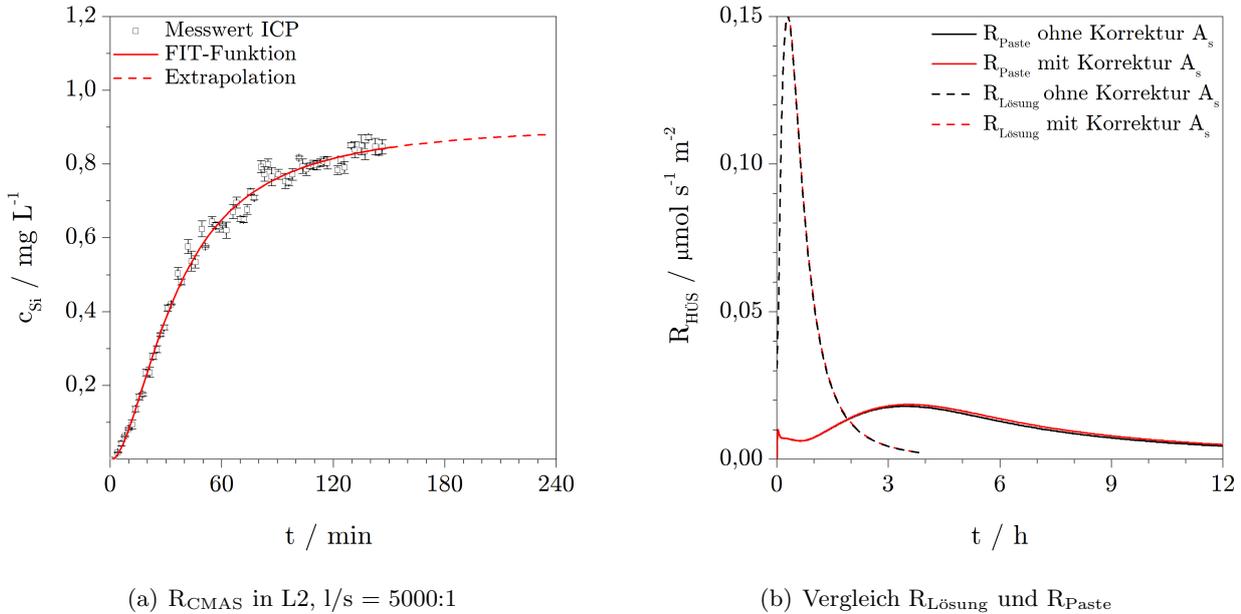
Die Ergebnisse in Kapitel 7 liefern Reaktionsgeschwindigkeiten in pastösen Systemen. Dies erlaubt einen Vergleich mit Lösungsdaten in wässrigen Lösungen (Abschnitt 6.5). Eine Gegenüberstellung beider Reaktionsgeschwindigkeiten kann klären, in wie fern die Auflösungsrate eines Hüttensandes den reaktionsbestimmenden Prozess darstellt. Für diesen Vergleich sind die Randbedingungen beider Reaktionen zu berücksichtigen. Beide Werte reflektieren unterschiedliche Zeitpunkte der Reaktion. Die gemessenen Raten in Tabelle 6.5 beziehen sich auf die initiale Lösungsgeschwindigkeit und somit auf den Beginn der Reaktion. Raten in Pasten, bestimmt nach Gleichung 7.2 fokussieren diesen Zeitpunkt nur unscharf und bilden die ersten Stunden der Reaktion ab. Durch eine erweiterte Betrachtung der Auflösungsreaktion über den Reaktionsbeginn hinaus, können sie Reaktionsgeschwindigkeiten teilweise zeitlich synchronisiert werden (Abbildung 7.9(a)). Bei der Bestimmung der Rate für eine fortgeschrittene Hydratation muss zudem die Veränderung der Oberfläche  $A_s$  als Bezugsgröße in den Gleichungen 6.4 und 7.2 berücksichtigt werden. Die aus dem

Bruchverhalten der Hüttensande resultierende scharfkantige Kornform und deren Partikelgrößenverteilung erlaubt keine rechnerische Erfassung dieser Veränderung. Nimmt man vereinfachend eine sphärischen Partikelform an, kann die Reduzierung der Oberfläche als Funktion des Reaktionsgrades nach Gleichung 7.4 abgeschätzt werden.

$$A_s(\alpha) = A_s \cdot \left[1 - \frac{\alpha}{100}\right]^{2/3} \quad (7.4)$$

mit:  $\alpha$  = Reaktionsgrad in %

Aus Gleichung 7.4 folgt, dass geringer Stoffumsätze auch geringe Änderungen von  $A_s$  nach sich ziehen. Im Auflösungsexperiment in gesättigter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung wurde im Messzeitraum von 150 min wurde ein Stoffumsatz von 2,5 % bestimmt. Die Extrapolation auf 240 min ändert diesen Wert nur geringfügig auf 2,6 %. Auch in Pasten beträgt dieser Wert zum Zeitpunkt der maximalen Wärmetönung lediglich 2 % bis 5 % in Abhängigkeit von  $A_s$ . Die Reduzierung der Feststoffoberfläche wirkt sich daher nur gering auf den Vergleich beider Raten aus (Abbildung 7.9(b)).



**Abbildung 7.9:** Reaktionsgeschwindigkeit des CMAS-Glases in wässriger Lösung und in der Paste

Der Vergleich zeigt, dass die in wässrigen Lösungen gemessenen Raten zu keinem Zeitpunkt in Pasten erreicht werden. Obwohl die Auflösung deutlich langsamer verläuft als am Klinkermineral Alit, schließt diese Beobachtung die Auflösungsrate und den Prozess der Auflösung als reaktionsbestimmenden Schritt aus. Dass die Rate in wässriger Lösung mit fortschreitender Zeit unter die Reaktionsgeschwindigkeit der Paste fällt stützt die Beobachtung zur Notwendigkeit von festen Calciumhydroxid als Reaktionspartner. Die unterschiedlichen Reaktionsgrade des CMAS-Glases, welche sich in Abhängigkeit der Hüttensand-Calciumhydroxid-Proportion ergeben, weisen darauf hin dass über den Einfluss des Lösungsmediums hinaus ein kinetischer Effekt die Hydratation der Pasten begleitet. Diese Vermutung wird durch die Tatsache gestützt, dass in den Messungen stets eine hinreichende Menge des Reaktionspartners  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zur Verfügung steht. Aus stöchiometrischer Sicht ist auch an den Messungen 8, 11 und 15, an welchen die geringste Menge an Calciumhydroxid zugegeben wurde, ein Reaktionsgrad von 29 % nach Gleichung 5.6 sowie 100 % nach Gleichung 5.5 erreichbar. Ein Verbrauch des  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$  als Ursache der Unterschiede kann

bei diesen geringen Umsatzgraden ausgeschlossen werden. Ein Erklärungsansatz für die Beobachtung, dass mit steigendem Gehalt an kristallinem Calciumhydroxid auch der Reaktionsgrad des Hüttensandes in den ersten 48 h ansteigt, leitet sich aus den Verhältnissen der Feststoffoberflächen ab (Tabelle 7.6). Daraus wird ersichtlich, dass sich aus einer geringen Verschiebung der Feststoffeinwagen eine große Verschiebung der Feststoffoberflächen resultiert.

**Tabelle 7.6:** Massen- und Oberflächenbezogene Einwagen der untersuchten Pasten

Messung	Proportion der Reaktanten im Hinblick auf ihre						$\alpha$
	Massen / g			Oberflächen / m <sup>2</sup>			
	CMAS	Ca(OH) <sub>2</sub> <sup>1</sup>	CaCO <sub>3</sub> <sup>2</sup>	CMAS	Ca(OH) <sub>2</sub> <sup>1</sup>	CaCO <sub>3</sub> <sup>2</sup>	
2	6,00 <sup>3</sup>	-	-	30,73	-	-	4,5
4	3,31 <sup>3</sup>	1,70	-	16,95	29,75	-	32,0
6	3,55 <sup>4</sup>	1,78	-	7,41	31,15	-	18,5
7	4,39 <sup>4</sup>	1,10	-	9,16	19,25	-	16,7
8	4,86 <sup>4</sup>	0,54	-	10,14	9,45	-	14,2
9	3,33 <sup>5</sup>	1,67	-	1,82	29,23	-	9,7
10	4,00 <sup>5</sup>	1,99	-	2,18	34,83	-	9,4
11	4,50 <sup>5</sup>	0,50	-	2,46	8,75	-	7,7
12	3,42 <sup>4</sup>	0,34	1,03	7,13	5,95	9,19	15,2
13	3,46 <sup>4</sup>	0,35	2,88	7,22	6,13	25,69	17,0
15	1,64 <sup>6</sup>	0,18	-	8,40	3,15	-	18,6

<sup>1</sup> A<sub>S</sub> = 17,539 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, Calciumhydroxid ≥ 96,0 %, Carl Roth GmbH

<sup>2</sup> A<sub>S</sub> = 8,921 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, Produkt *PRECARB 100*, Schäfer Kalk / Bassermann Minerals

<sup>3</sup> A<sub>S</sub> = 5,122 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, CMAS-Glas aus Feinstmahlung (Tabelle 4.1)

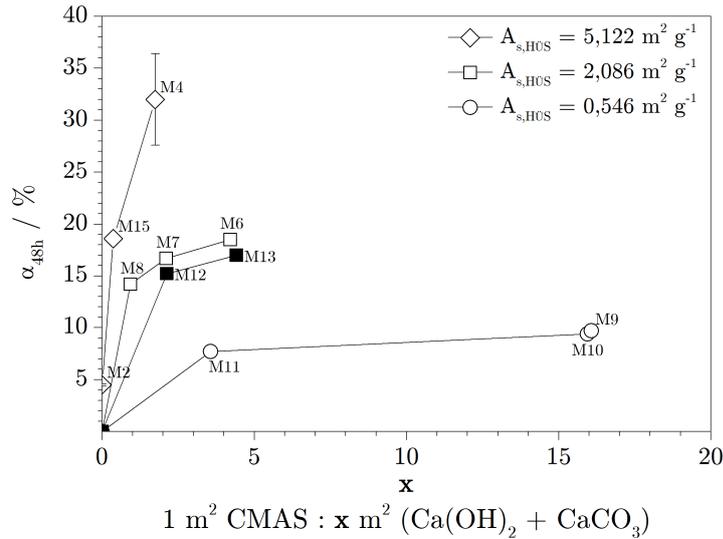
<sup>4</sup> A<sub>S</sub> = 2,086 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, CMAS-Glas, Ausgangsmaterial, zusätzlich gemahlen

<sup>5</sup> A<sub>S</sub> = 0,546 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, CMAS-Glas, Ausgangsmaterial

<sup>6</sup> A<sub>S</sub> = 5,104 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, CMAS-Glas aus Feinstmahlung, getempert bei 600 °C für 15 min (Tabelle 4.1)

Eine Gegenüberstellung der auf 1 m<sup>2</sup> CMAS normierten Oberflächen, mit den Reaktionsgraden nach 48 h zeigt eine tendenzielle Steigerung der Hüttensandreaktion, wenn die korrespondierende Oberfläche zunimmt (Abbildung 7.10). Diese Beobachtung zeigt Parallelen zu bekannten Beschleunigungseffekten durch die Verwendung von synthetischen Kristallkeimen bei der Hydratation von Portlandzementen [Thomas u. a., 2009, Hubler u. a., 2011]. In wie fern hier eine Begünstigung der heterogenen Keimbildung auf einer zweiten Feststoffoberfläche vorliegt, kann aus den Messungen 12 und 13 abgeschätzt werden. An diesen Messungen wird die Oberfläche des Calciumhydroxides partiell durch eine dritte Oberfläche substituiert. Hierfür wurde ein synthetisch gefälltes Calciumcarbonat verwendet. Der Austausch des Calciumhydroxides gegen Calciumcarbonat erfolgt dabei mit Berücksichtigung einer für die Reaktion notwendigen Restmenge Calciumhydroxid und einer konstanten Oberfläche. Der so ermöglichte Vergleich der Messungen 12 und 13 mit den Messungen 6 und 7 zeigt einen identischen Effekt (Abbildung 7.10) und verweist somit auf Einflüsse aus der heterogenen Keimbildung als Ursache der verschiedenen Reaktionsgrade.

Die Ergebnisse der NMR-Untersuchungen bestätigen die bisherigen Daten in mehrfacher Hinsicht. Die Umsatzgrade, welche aus den Reaktionswärmern der Pasten bestimmt wurden, werden in den NMR-Aufnahmen grundsätzlich wieder gefunden. Damit bestätigen die NMR-Messungen nicht nur den zeitlichen Verlauf der Hüttensandhydratation, sondern auch die Anwendbarkeit der Gleichung 7.1 zur Bestimmung des Reaktionsgrades. Da die Gleichung 7.1 auf die freigesetzte Reaktionsenthalpie Bezug nimmt, werden durch die Übereinstimmung der Messungen auch indirekt die thermodynamischen Berechnungen des Kapitel 5 bestätigt.



**Abbildung 7.10:** Einfluss der Proportionen der Feststoffoberflächen auf den Stoffumsatz des Hüttensandes

Die gefundenen Hydratphasen entsprechen im Wesentlichen der in Reaktionsgleichung 5.6 definierten Produkte. Das Fehlen von gelöstem Magnesium in den Auflösungsexperimenten in alkalischen Lösungen (L2 und L3, siehe Abschnitte 6.2.2) korreliert mit der sofortigen Bildung eines aluminiumhaltigen Produktes. Aus stöchiometrischer Sicht und nach einem Vergleich der Peaklage mit Ergebnissen von [Andersen u. a., 2006, Taylor u. a., 2010] kann eine hydrotalcit-ähnliche Phase als initiales Reaktionsprodukt der Modellgleichung 5.6 angenommen werden. Die Bildung der in Abschnitt 6.4.2 und 6.6 postulierten A-S-H-Phase kann mit diesen  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR-Messungen nicht zweifelsfrei gefunden oder ausgeschlossen werden. Korrespondierende  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR- und auch  $^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$  CP MAS NMR-Aufnahmen geben in den ersten Minuten und Stunden der Reaktion keinen eindeutigen Hinweise auf die Bildung eines siliziumhaltigen Produktes. Die chemischen Verschiebungen, welche ab einer Reaktionszeit von 8 h gemessen wurden, können weitestgehend Hydratphasen vom Typ der C-S-H bzw. C-A-S-H-Phasen zugeordnet werden. Die Lage der Verschiebung lässt Rückschlüsse auf ein Ca/Si-Verhältnis von 1,0 - 1,2 zu [Klur u. a., 1998]. Mit Ausnahme der Verschiebung bei 3,9 ppm in den  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR-Spektren werden zu Beginn der Reaktion identische Reaktionsprodukte im Vergleich zum vollständigen Stoffumsatz gefunden.

Der Einfluss der Hüttensandqualität spiegelt sich in den ersten Stunden der Hydratation nur geringfügig wieder. Unterschiedliche Reaktionswärmen in vergleichbaren Modellpasten werden relativiert, wenn sie in Bezug zu  $\Delta_r H^\circ$  der vollständigen Reaktion gesetzt werden. Im Alter von 48 h unterscheiden sich die Hüttensande in ihrem Stoffumsatz lediglich im Bereich von 11 % - 15 % für die Anregung mit Calciumhydroxid, sowie im Bereich von 12 % bis 18 % bei zusätzlicher Anwesenheit gelöster Alkalien (hier Kalium). Die geringen Differenzen im Hydratationsgrad spiegeln sich im Prüfalalter von 1 d und 2 d noch nicht signifikant in den Druckfestigkeiten daraus hergestellter Zemente wieder. Das der Aktivitätsindex der hüttensandhaltigen Zemente zu diesem Zeitpunkt unterhalb des Substitutionsgrades des Klinkers liegt zeigt, dass Hüttensande innerhalb der ersten 48 h keinen Beitrag zur Festigkeitsentwicklung des Zementes leisten. Mit dem Kenntnisstand der in Abschnitt 5 berechneten Reaktionswärme wird deutlich, dass die für hüttensandhaltige Zemente charakteristische Eigenschaft der reduzierten Hydratationswärmeentwicklung maßgeblich auf den geringen Stoffumsatz des Hüttensandes innerhalb der ersten 48 h zurückzuführen ist. Bestrebungen, den Reaktionsgrad zugunsten des Festigkeitsbeitrages zu steigern, resultieren zwangsläufig auch in höheren Hydratationswärmen. Ein frühhochfester hüttensandhaltiger Zement mit niedriger Hydratationswärmeentwicklung ist demnach ein Widerspruch in sich.

## 8 Bedeutung der chemischen Reaktivität bei der Herstellung von Hochofenzementen

### 8.1 Experimenteller Ansatz

Aus den Ergebnissen der vorangegangenen Arbeitskapitel ergeben sich zwei Ansätze zur Steigerung des Reaktionsgrades eines Hüttensandes im Zementleim. Dies ist zum einen die gezielte Beeinflussung der Ionenkonzentration der Porenlösung während der Zementhydratation. Bei Anregung durch einen konventionellen Zementklinker und aus der Reglementierung der Nebenbestandteile nach DIN EN 197-1 ergeben sich hier begrenzte Variationsmöglichkeiten zur Herstellung von genormten Normalzementen. Die zweite Möglichkeit zur Erhöhung des Stoffumsatzes stellt die Steigerung der Hüttensandoberfläche durch eine feinere Aufmahlung dar. Dieser technisch einfache, aber energieintensive Prozess wird im Wesentlichen zur Steuerung der Festigkeitsentwicklung hüttensandhaltiger Zemente wie auch der Zemente im Allgemeinen genutzt. Das Kapitel untersucht, in wie fern die bisher betrachtete Wechselwirkung zwischen dem Hüttensand und wässrigen Lösungen auch bei der Herstellung hüttensandhaltiger Zemente während der Mahlung des Hüttensandes relevant ist. Ein negativer Einfluss von Wasser aus der Eigenfeuchte des Hüttensandes auf dessen Zerkleinerungsfortschritt in einer Mühle ist dabei bereits bekannt. Der Kenntnisstand wird großtechnisch weitestgehend durch eine Vortrocknung des Materials vor der Mahlung berücksichtigt. Die Ursachen dieses Effektes und sein Einfluss auf die Anwendung von Mahlhilfsmitteln sind Gegenstand der folgenden Betrachtungen.

Die Untersuchungen betrachten den Mahlprozess aus der Perspektive der in Kapitel 6 gefundenen Ergebnisse zum Lösungsverhalten eines Hüttensandes in wässrigen Lösungen. Hierbei wird grundlegend angenommen, dass Modellgleichung 5.5 auch bei Kontakt zwischen Hüttensand und flüssigem Wasser in einem Mahlsystem Gültigkeit besitzt. Das Kapitel hinterfragt, in wie fern der Reaktionspartner Wasser auch aus der Dampfphase aufgenommen werden kann. Für diese Fragestellung wird zunächst die Wechselwirkung zwischen Wasserdampf und der Hüttensandoberfläche separat betrachtet. In einem ersten Schritt wird die Hydroxylierung einer frischen Bruchfläche mittels inverser Gaschromatographie (IGC) gemessen. Rückschlüsse auf die Hydroxylierung werden dabei indirekt aus der Änderung der dispersiven Oberflächenenergie ( $\sigma_d$ ) abgeleitet. Die Messung zielt dabei nicht vorrangig auf den Nachweis der Hydroxylierung einer Bruchfläche ab, sondern auf eine Orientierung über die Geschwindigkeit dieses Prozesses. Welche Wassergehalte Hüttensande unter definierten Bedingungen aus der Dampfphase aufnehmen können, zeigen anschließende Messungen mittels gravimetrischer Dampfsorption.

Für den Bezug der chemischen Reaktivität eines Hüttensandes zu dessen Bruchmechanik werden Mahlversuche in einer Laborkugelmühle durchgeführt. In den Mahlversuchen wird der Zerkleinerungsfortschritt des Hüttensandes durch eine kontinuierliche Beprobung während des Mahlvorganges erfasst. Die Mahlversuche beschränken sich kapazitätsbedingt auf die Verwendung des Hüttensandes S. Zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse und für einen definierten Eintrag eines Wassergehaltes wurde dessen gesamte Charge vorab bei 105 °C getrocknet und anschließend trocken gelagert. In die Untersuchungen wurden flüssige Mahlhilfsstoffe eingebunden. Hierbei handelt es sich um drei konventionelle Wirkstoffe und zwei Versuchsprodukte. Die Wirkweise der verwendeten Substanzen wurde auf Basis reiner Substanzen und konstanter Wirkstoffkonzentrationen (500 ppm) untersucht. Für Wirkstoffe, welche als wässrige Lösung vorlagen, wurde die Dosiermenge entsprechend angepasst.

Die kontinuierliche Beprobung während des Mahlvorganges erlaubte eine zeitaufgelöste Beobachtung zu Wirkweise von Wasser und der Mahlhilfsstoffe. Aus begleitenden Methoden zur Wechselwirkung der Substanzen mit dem Hüttensand werden einfache Anforderungen an effiziente Mahlhilfsstoffe abgeleitet. Die Gültigkeit der erhobenen Merkmale werden an definierten Molekülstrukturen überprüft und verifiziert. Eine Übersicht über die verwendeten Substanzen geben die Tabellen 8.1 und 8.2.

## 8.2 Interaktion zwischen der Hüttensandoberfläche und der Dampfphase

### 8.2.1 Hydroxylierung der Bruchfläche

Für Untersuchung zum Prozess der Hydroxylierung muss eine frische Bruchfläche erzeugt werden. Bei den vorliegenden Hüttensandmehlen nach Tabelle 4.2 ist davon auszugehen, dass dieser Prozess partiell oder vollständig stattgefunden hat. Um diese Bruchflächen zu erzeugen wurde eine Stichprobe des Hüttensandes S in einer Planetenkugelmühle<sup>1</sup> auf eine BET-Oberfläche von  $0,6512 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  gemahlen. Mit dem so gewonnenen Hüttensandmehl erfolgte zeitversetzt die Präparation von Chromatographiesäulen (Abschnitt 3.6). Dabei wurde eine Säule sofort nach dem Öffnen der dicht verschlossenen Planetenmühle präpariert. Je eine weitere Säule wurde nach 1 h und nach 24 h präpariert. Das Hüttensandmehl lagerte in diesem Zeitraum ausgebreitet in einer Petrischale unter Laboratmosphäre. Eine zusätzliche Vergleichsprobe des Hüttensandmehls wurde im Alter von 30 d nach dem Mahlprozess analog gemessen.

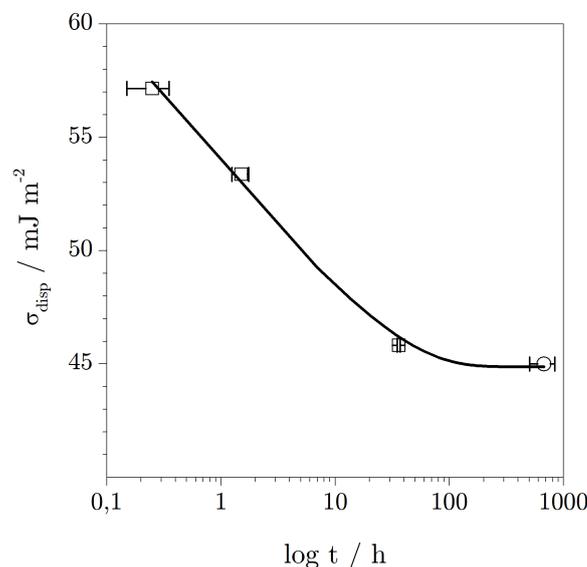


Abbildung 8.1: Veränderung von  $\sigma_d$  des Hüttensandmehls S nach dem Mahlvorgang

Die Ergebnisse der inversen Gaschromatographie zeigen eine Veränderung des *dispersiven* Anteils der Oberflächenenergie ( $\sigma_d$ ) des Feststoffes innerhalb der ersten 24 h nach dem Mahlprozess (Abbildung 8.1). Unter den gegebenen Konditionen findet über diesen Zeitraum hinaus keine signifikante Änderung dieses Wertes statt.

<sup>1</sup>Mühlentyp Retsch S 100, 49,6 g Mahlperlen Korrund  $\varnothing$  5 - 7 mm, 70,0 g Mahlperlen Korrund  $\varnothing$  14 - 16 mm, 450  $\text{U min}^{-1}$ , 15 min Mahldauer, Aufgabemenge 20 g Hüttensand S

Durch die Lagerung des frischen Hüttensandmehles im Laborklima werden mögliche Reaktionspartner stark eingeschränkt. Im Wesentlichen kommen die Bestandteile der Laboratmosphäre in Frage, wobei Stickstoff als inert betrachtet wird. Bei den gezeigten Daten ist zu berücksichtigen, dass der erste Messwert von  $57 \text{ mJ m}^{-2}$  mit Artefakten aus der Probenpräparation behaftet ist. Diese resultieren daraus, dass die Mahlung in der dicht verschlossene Mahlkammer und die Präparation der Säulen unter Atmosphärenbedingungen stattfanden. Es ist zu vermuten, dass der Wert  $\sigma_d$  für  $t \rightarrow 0$  höhere Werte annimmt.

Nimmt man die Hydroxylierung der Bruchfläche als ursächlichen Prozess der Abnahme von  $\sigma_d$  an, stellt die Plateaubildung die maximale Hydroxylgruppeldichte der Bruchfläche dar. Der Messwert für  $\sigma_d$  von  $45 \text{ mJ m}^{-2}$  entspricht dabei Literaturangaben für erhärtete Zementsteine ( $\sigma_d = 41 \text{ mJ m}^{-2}$  bis  $45 \text{ mJ m}^{-2}$ ) [Benzarti u. a., 2006].

### 8.2.2 Bindung von Wasser aus der Dampfphase

Die mit der inverser Gaschromatographie untersuchte Hydroxylierung beschränkt sich theoretisch auf die monomolekulare Bindung von Hydroxylgruppen an der Feststoffoberfläche. Die isothermale Wasserdampfsorption erweitert diese Betrachtung um die Masse an Wasser, welche in Abhängigkeit des Wasserdampfpartialdruckes aus der Dampfphase gebunden werden kann. Je Messprobe (CMAS und Hüttensande nach Tabelle 4.2) wurden hierfür jeweils die Adsorptions- als auch die Desorptionsisotherme bei  $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  gemessen (Abbildungen 8.2 und 8.3, beide Ordinaten sind jeweils gegeneinander skaliert).

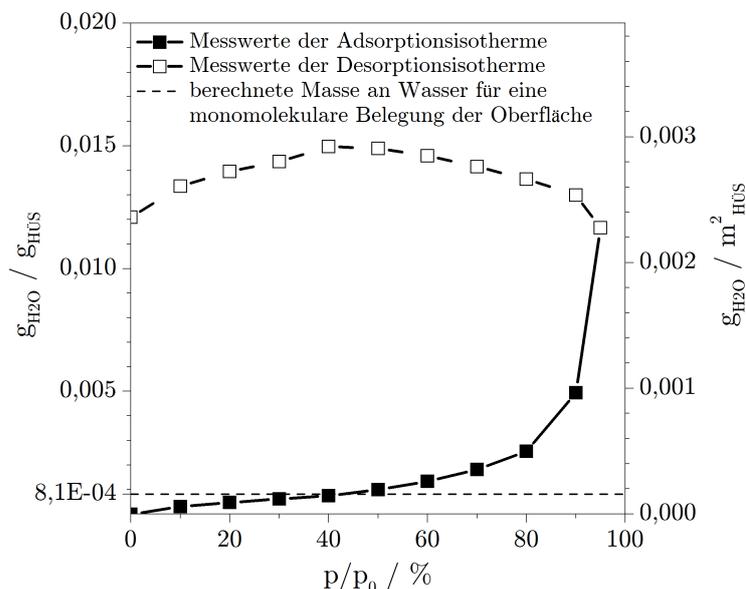


Abbildung 8.2: Sorptionsisotherme des CMAS-Glases ( $A_s = 5,1224 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )

Der Verlauf der Adsorption zeigt an allen Proben (Abbildung 8.2 und 8.3) den Charakter einer BET-Isotherme [Brunauer u. a., 1938]. Eine überschlägige Abschätzung zur Masse an Wasser, welche zur Bildung einer Monoschicht auf der Oberfläche nötig ist zeigt, dass mit steigendem Partialdruck ein Vielfaches dieser Wassermenge aufgenommen wird. Die Abschätzung erfolgt unter Verwendung der bekannten BET-Oberfläche ( $A_s$  in Tabelle 4.2) der jeweiligen Probe und einem Platzbedarf von  $18 \text{ \AA}^2$  je OH-Gruppe [Sepur, 2008]. Nach dieser Abschätzung lässt sich an allen Hüttensandproben beobachten, dass ab der 2-3 fachen Masse an Wasser, welche für eine Monoschicht nötig wäre, die Bindung von Wasser an der Oberfläche überproportional ansteigt.

In unterschiedlicher Intensität binden alle Proben ein Vielfaches der Wassermenge einer Monoschicht. Bei hohen Partialdrücken kann daher von einem Hydratfilm auf der Feststoffoberfläche ausgegangen werden.

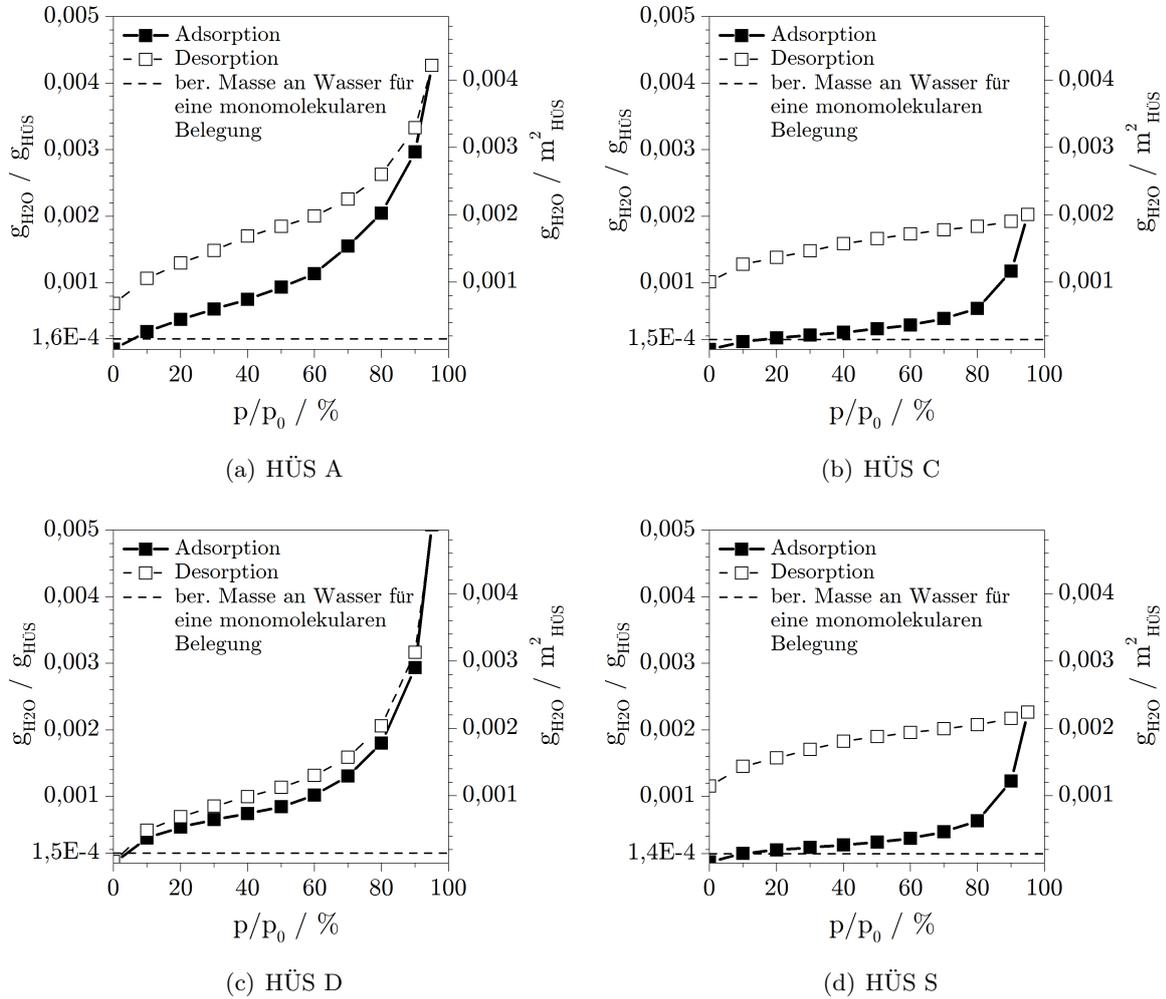


Abbildung 8.3: Sorptionsisotherme der industriellen Hüttensande A, C, D und S

Die Messung der Desorption zeigt an allen Proben deutlich, dass die bei der Adsorption aufgenommene Wassermenge nicht wieder vollständig abgegeben wird. Die einzelnen Hüttensande unterscheiden sich dabei im Grad der Desorption. An den Proben der Hüttensande A und D wurde gemessen, dass diese eine hohe Menge Wasser adsorptiv binden. Diese Proben geben diese Wassermenge bei der Desorption jedoch auch fast vollständig wieder ab. Im Kontrast hierzu zeigen die Proben des CMAS-Glases sowie der Hüttensande C und S eine deutlich geringere adsorptive Wasseraufnahme. Diese Wassermenge bleibt jedoch auch bei sinkenden Partialdrücken zu einem hohen Anteil am Feststoff gebunden.

Die Messungen der gravimetrischen Dampfsorption liefern deutliche Hinweise, dass bei entsprechend hohen Partialdrücken die Bindung von Wasser auch aus der Dampfphase heraus möglich ist. Die Art der Wasserbindung kann aus den Untersuchungen nicht abgeleitet werden.

### 8.3 Mahlversuche zur Beschreibung des Zerkleinerungsfortschrittes

Der Bezug zwischen der chemischen Reaktivität der Hüttensande und deren Bedeutung auf den Mahlprozess kann ausschließlich durch Mahlversuche unter definierten Bedingungen abgebildet werden. Wie bei allen Mahlversuchen im Labormaßstab, sind dabei starke Abstraktionen zu einer großtechnischen Mahlanlage gegeben. Die in den hier durchgeführten Versuchen verwendete Laborkugelmühle (Abschnitt 3) bildet aufgrund der geschlossenen Bauart ausschließlich den Mahlprozess ab. Der großtechnisch nachgeschaltete Prozess des Klassierens ist hierin nicht berücksichtigt.

#### 8.3.1 Referenzkurve

Zur Beschreibung des Mahlvorgangs in der Labormühle bedarf es einer Bezugsgröße. Diesen Bezug stellt im Rahmen der Versuche die zeitliche Entwicklung der Mahlfeinheit während des Mahlprozesses dar. Die Abbildung dieser Entwicklung erfolgt durch eine stündliche Probennahme über einen Zeitraum von 240 min. Der Versuchsablauf erlaubt dabei auch eine längere Betrachtungsdauer. Diese ist jedoch vor nicht zielführend, da in großtechnischen Mühlen bei einer Mahlfeinheit von  $S = 2500 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$  bis  $3000 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$  der Prozess des Klassierens einsetzt und eine feinere Aufmahlung in der Mühle selbst nicht gegeben ist.

Die zeitliche Abbildung der Mahlprozesses erfolgt durch eine nicht-lineare Regression der stündlichen Messwerte unter Anwendung der Funktion  $S = a \cdot bc^t$ . Für den sich hieraus ergebenden Kurvenverlauf wird im Folgenden der Begriff *Mahlkurve* verwendet. Die Bezugskurve für alle folgenden Tests bilden Mahlversuche am trockenen Hüttensand (Abbildung 8.4). Die hierbei zugrundeliegenden Daten wurden in insgesamt sieben Einzelversuchen der gleichen Charge bestimmt. Die Einzelwerte eines Mahlversuches unterliegen dabei möglichen Schwankungen aus der Stichprobe der Gesamtmenge, dem Messfehler der Bestimmung der Mahlfeinheit und der Abnutzung der Gattierung der Mühle. Der Fehler der Stichprobe (3000 g) aus der Gesamtmenge (1 t) wurde dabei vernachlässigt. Die Fehlerquelle bei der Bestimmung des Blaine-Wertes wurde durch eine Doppelbestimmung je Messpunkt mit jeweils zwei Ablesungen der Durchströmungszeit auf ein Minimum reduziert. Um den Einfluss der Gattierung zu erfassen, wurden die Mahlversuche am trockenen Hüttensand über einen Versuchszeitraum von zweieinhalb Jahren verteilt.

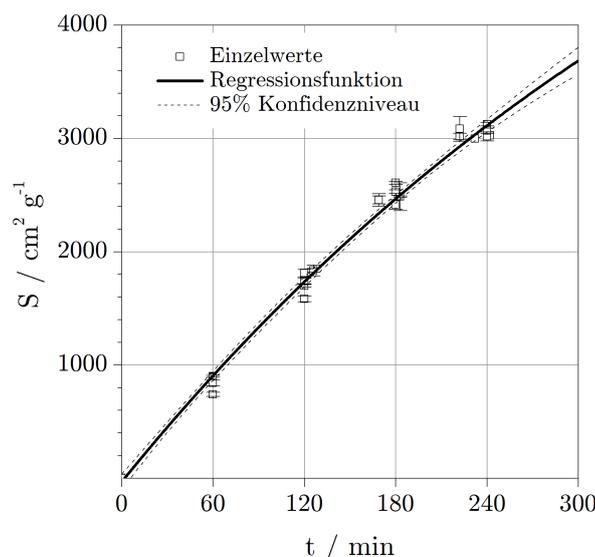


Abbildung 8.4: Mahlkurve (*Referenzkurve*) des Hüttensandes S, getrocknet, ohne Additive

### 8.3.2 Einfluss von Wasser auf die Zerkleinerungsrate

Der Einfluss von Wasser auf den Zerkleinerungsfortschritt ist aus der Arbeit von [Seemann, 2008] bekannt und wird an dieser Stelle stichprobenartig auf dieses Mahlsystem adaptiert. Im direkten Vergleich zu einem ofentrockenen Hüttensand werden Eigenfeuchten von 1,0 % und 5,0 % während der Mahlung simuliert. Hierfür wurde die entsprechende Menge Wasser zu Beginn der Mahlung auf den trockenen Hüttensand aufgegeben. Eigenfeuchten von 5,0 % entsprechen dabei in einer nationalen Betrachtung nicht mehr dem Stand der Technik. Der Wert dient an dieser Stelle zur Verdeutlichung des Effekts. Eigenfeuchten von 1,0 % können dagegen auch nach einer Vortrocknung noch als Restfeuchte dem zu mahlenden Hüttensand anhaften [Trenkwaller und Ludwig, 2001].

In den Versuchen wurde beobachtet, dass ein Mahlprozess auch mit 1 % Eigenfeuchte in der verwendeten Labormühle möglich ist. Während der Versuche zeigten sich keinerlei Anhaftungen in der Mühle oder eine Verpelzungen der Gattierung. Im Kontrast hierzu wurden die Versuche mit einer Eigenfeuchte von 5 % frühzeitig eingestellt, da nach einer Mahldauer von 60 min die Mühle partiell und nach 120 min vollständig von Anhaftungen an der Mühlenauskleidung und der Gattierung blockiert war. Eine artefaktfreie Probenahme des Mahlgutes war in diesen Versuchen nicht gegeben. Im direkten Vergleich zwischen einem ofentrockenen und einem mit 1,0 % Eigenfeuchte behafteten Hüttensand zeigen sich signifikante Unterschiede im Zerkleinerungsfortschritt des Hüttensandes (Abbildung 8.5).

Die Anwesenheit von Wasser führt bei gleichem Energieeintrag zu einer gröberen Mahlfeinheit. Deutlich erkennbar ist eine Unstetigkeit im Verlauf der Mahlkurve, die nicht mehr durch die Funktion  $S = a \cdot bc^t$  beschreibbar ist. Die Unstetigkeit wird im Zeitfenster zwischen 60 min und 120 min beobachtet. Im Fortgang der Mahlversuche steigt der Mahlfortschritt wieder proportional zur Referenzkurve an. In diesem Zeitfenster, das an dieser Stelle nur durch die definierte Beprobungsdichte von 60 min eingegrenzt werden kann, findet eine deutliche Abweichung in der Zerkleinerungsrate statt, aus der letztlich eine gröbere Endfeinheit des Mahlgutes resultiert.

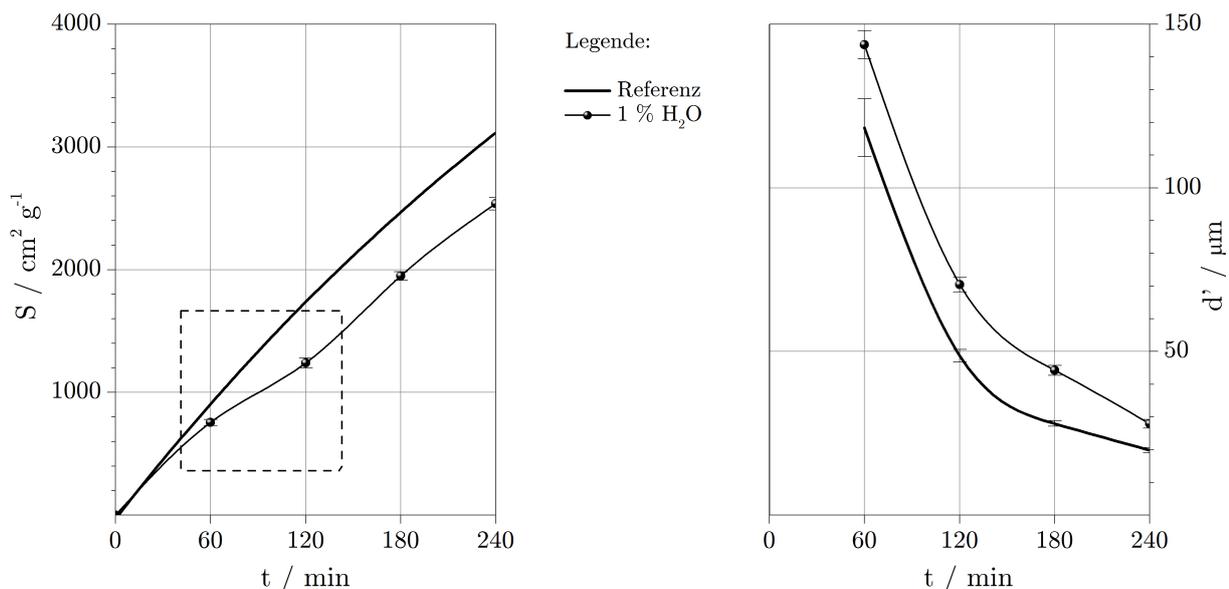


Abbildung 8.5: Einfluss von 1 % Eigenfeuchte auf den Mahlverlauf des Hüttensandes S

### 8.3.3 Einfluss konventioneller Mahlhilfsmittel auf die Zerkleinerungsrate

Zur Steigerung der Effizienz werden Mahlhilfsstoffe in der Zementindustrie eingesetzt (Abschnitt 2.4.3). An fünf bekannten und bei der Klinkermahlung effizient eingesetzten Wirkstoffen (Tabelle 8.1) wird die Wirkungsweise bei der separaten Mahlung eines Hüttensandes bewertet. Die Beschaffenheit der Wirkstoffe bei Raumtemperatur ist sehr unterschiedlich. Die Wirkstoffe DEG und TEA liegen bei Raumtemperatur in flüssiger Form vor. Der Wirkstoff TIPA zeigt sich in reiner Form bei Raumtemperatur als kristalliner Feststoff. Beide Polycarboxylatether, die sich vorrangig in ihren Ladungen unterscheiden, lagen als wässrige Lösungen vor.

**Tabelle 8.1:** Übersicht der in den Mahlversuchen verwendeten Mahlhilfsstoffe

<i>Handelsname</i>	<i>Wirkstoff</i>		<i>Dosiermenge im Mahlversuch</i>	
	<i>Bezeichnung</i>	<i>Konzentration</i> %	<i>Wirkstoff</i> ppm	<i>Substanz</i> g / 3 kg <sub>HÜS</sub>
<i>konventionelle Mahlhilfsstoffe</i>				
Diethylenglycol <sup>1</sup>	DEG	≥ 99,0	500	1,50
Triethanolamin <sup>2</sup>	TEA	≥ 99,0	500	1,50
Triisopropanolamin <sup>3</sup>	TIPA	≥ 99,0	500	1,76 <sup>4</sup>
<i>Versuchsprodukte</i>				
Polycarboxylatether <sup>5</sup>	PCE 1	47,0	500	3,19
Polycarboxylatether <sup>5</sup>	PCE 2	42,9	500	3,50

<sup>1</sup> Diethylenglycol, zur Synthese, Carl Roth, CAS Nummer: 111-46-6, Probemenge: 1000 g

<sup>2</sup> Triethanolamin, zur Synthese, Carl Roth, CAS Nummer: 102-71-6, Probemenge: 1000 g

<sup>3</sup> Triisopropanolamin, zur Synthese, Merck Millipore, CAS Nummer: 122-20-3, Probemenge: 1000 g

<sup>4</sup> eingesetzt als 85%ige Lösung

<sup>5</sup> Polymerlösung, BASF Construction Chemicals, CAS Nummer: -, Probemenge: 5000 g

Für eine vergleichbare Vorgehensweise und in Anlehnung an großtechnische Mahlanlagen werden alle Mahlhilfsstoffe in flüssiger Form auf den trockenen Hüttensand dotiert. Hierfür wurde das Triisopropanolamin bis zur maximalen Löslichkeit in Wasser gelöst. Dies entspricht einer Menge von 42,5 g TIPA welche in 7,5 g Wasser zu einer 85 %igen Lösung gelöst ist. Tabelle 8.1 ist zu entnehmen, dass alle Wirkstoffe auf Basis einer Wirkstoffkonzentration von 500 ppm bewertet wurden. Die Dosiermenge resultiert aus Erfahrungswerten der Zementindustrie. Unter Berücksichtigung der individuellen Wirkstoffkonzentrationen ergeben sich die in Tabelle 8.1 angegebenen Dosiermengen der untersuchten Substanzen. Diese Berücksichtigung bewirkt jedoch auch, dass die einzelnen Substanzen einen deutlich unterschiedlichen Wassergehalt aufweisen.

Im Ergebniss der Mahlversuche zeigt sich eine sehr differenzierte Wirkung der einzelnen Substanzen (Abbildung 8.6). Die beobachteten Unterschiede beziehen sich dabei sowohl auf die gemessene Mahlfeinheit am Versuchsende als auch auf deren zeitliche Entwicklung. Entgegen der Erwartungshaltung an einen Mahlhilfsstoff lassen sich in den Versuchen nicht nur Effizienzsteigerungen sondern auch deutliche Effizienzeinbußen beobachten. Die Anwendung der Wirkstoffe DEG, TEA und TIPA zeigten in allen Versuchen einen stetigen Verlauf der Mahlkurve. Die verwendete Regressionsfunktion  $S = a-bc^t$  kann auf die Mahlkurven dieser Substanzen angewandt werden. Die stetige Entwicklung der Mahlfeinheit resultiert für DEG und TEA in einer im Vergleich zu Referenz erhöhten Mahlfeinheit nach 240 min Versuchsdauer. Im Falles des TIPA kann dies nicht beobachtet werden. Die Mahlkurve des TIPA grenzt sich nur unscharf gegen die Referenzkurve ab. Eine Verbesserung der Effizienz kann hieraus nicht abgelesen werden.

Einen sehr deutlichen und negativen Effekt zeigt die Anwendung beider PCEs. Neben der signifikant reduzierten Mahlfeinheit am Versuchsende ist vor allem deren zeitliche Entwicklung abweichend von der Referenzmahlung. Beide PCE-Typen zeigen die gleiche Ausprägung einer Unstetigkeit, wie sie auch in den Versuchen mit 1 % Wasser beobachtet wurde. Das Zeitfenster der Unstetigkeit ist deckungsgleich und liegt zwischen 60 min und 120 min der Mahldauer. Verdeutlichend bedeutet dies, dass die Applikation von 500 ppm eines Polycarboxylethers, aufgegeben als wässrige Lösung, einen stärker negativen Effekt zeigt, wie die 20-fache Menge an Wasser.

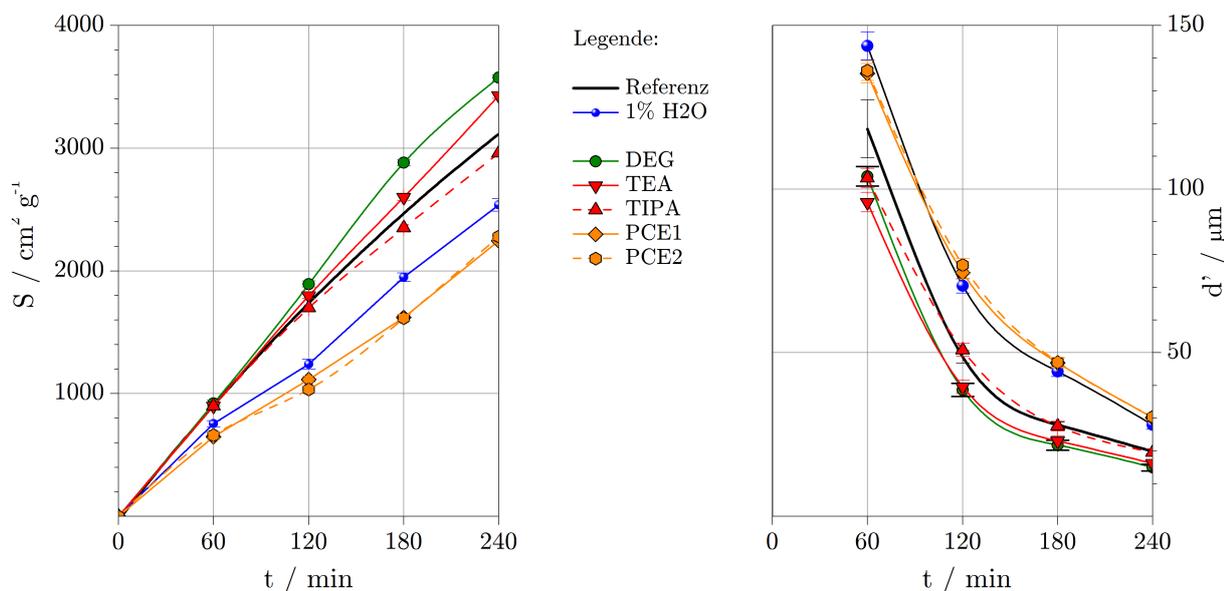


Abbildung 8.6: Einfluss der Mahlhilfsstoffe der Tabelle 8.1 auf den Mahlverlauf des Hüttensandes S

Die Ergebnisse dieser Mahlversuche stellen zunächst eine Beobachtung dar, deren Ursache aus dem Kenntnisstand zur Wirkweise von Mahlhilfsmitteln nicht erschöpfend erklärt werden kann. An dieser Stelle kann festgehalten werden, dass diejenigen Substanzen, welche wasserfrei appliziert wurden tendenziell einen positiven Effekt auf den Mahlfortschritt zeigten. Mit steigendem Wassergehalt der Substanz nimmt dieser Effekt ab und kehrt sich im Falle der Polycarboxylatether deutlich um. Alle gemessenen Effekte konnten dabei in Wiederholungen gut reproduziert werden. Die tendenzielle Korrelation zwischen dem Wassergehalt der Substanz und deren Effizienz liefert somit einen Hinweis, dass die Löslichkeit des Hüttensandes in der als Mahlhilfsmittel verwendeten Substanzen von Relevanz ist. Dieses Kriterium ist gegenwärtig für konventionelle Mahlhilfsmittel nicht untersucht. Abschnitt 8.4 widmet sich daher Untersuchungen zur Wechselwirkung der Mahlhilfsstoffe mit der Hüttensandoberfläche.

### 8.3.4 Einfluss definierter Isomere auf die Zerkleinerungsrate

Die Beobachtungen des Abschnittes 8.3.3 zur Anwendung konventioneller Mahlhilfsstoffe werden durch die Untersuchungen in Abschnitt 8.4 hinterfragt. Die Ergebnisse der dort angewandten Methoden geben Anlass zu einer detaillierteren Betrachtung der Molekülstruktur und deren Einfluss auf den Verlauf des Mahlprozesses. Die Versuche werden um Labormahlungen mit den Wirkstoffen der Tabelle 8.2 ergänzt. Hierbei handelt es sich um mehrwertige Alkohole mit zwei bzw. drei funktionalen OH-Gruppen. Mit Ausnahme des Glycerins, das als Bestandteil in handelsüblichen Formulierungen vorkommen kann, sind diese Wirkstoffe nicht Inhalt industrieller Mahlhilfsmittel. Die Auswahl der Substanzen Pentandiol und Hexandiol erfolgte aufgrund ihrer Eigenschaft, dass bei identischer Summenformel und Molekülmasse unterschiedliche Molekülstrukturen (*Isomere*) untersucht werden können.

**Tabelle 8.2:** Übersicht der in den Mahlversuchen verwendeten Strukturisomere

<i>Handelsname</i>	<i>Wirkstoff</i>		<i>Dosiermenge im Mahlversuch</i>	
	<i>Bezeichnung</i>	<i>Konzentration</i> %	<i>Wirkstoff</i> ppm	<i>Substanz</i> g / 3 kg <sub>HÜS</sub>
<i>Glycerin, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub></i>				
Glycerin <sup>1</sup>	GLY	≥ 99,0	500 ppm	1,83 g
<i>Diethylenglycol, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub></i>				
Diethylenglycol <sup>2</sup>	DEG	≥ 99,0	500 ppm	1,83 g
<i>Isomere des Pentandiols, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub></i>				
1,2-Pentandiol <sup>3</sup>	1,2-PENT	≥ 98,0	500 ppm	1,83 g
1,4-Pentandiol <sup>4</sup>	1,4-PENT	≥ 99,0	500 ppm	1,83 g
1,5-Pentandiol <sup>5</sup>	1,5-PENT	≥ 99,0	500 ppm	1,83 g
<i>Isomere des Hexandiols, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub></i>				
1,2-Hexandiol <sup>6</sup>	1,2-HEX	≥ 98,0	500 ppm	1,83 g
2,5-Hexandiol <sup>7</sup>	2,5-HEX	≥ 98,0	500 ppm	1,83 g
1,6-Hexandiol <sup>8</sup>	1,6-HEX	≥ 97,0	500 ppm	1,83 g

<sup>1</sup> Glycerin 99 %, VWR International, CAS Nummer: 56-81-5, Probemenge: 100 g

<sup>2</sup> Diethylenglycol, zur Synthese, Carl Roth, CAS Nummer: 111-46-6, Probemenge: 1000 g

<sup>3</sup> 1,2-Pentandiol, 98 %, abcr GmbH, CAS Nummer: 5343-92-0, Probemenge: 25 g

<sup>4</sup> 1,4-Pentandiol, 99 %, Sigma Aldrich, CAS Nummer: 626-95-9, Probemenge: 5 g

<sup>5</sup> 1,5-Pentandiol, 99 %, Merck Millipore, CAS Nummer: 111-29-5, Probemenge: 100 g

<sup>6</sup> 1,2-Hexandiol, 98 %, Sigma Aldrich, CAS Nummer: 6920-22-5, Probemenge: 10 g

<sup>7</sup> 2,5-Hexandiol, 98 %, Alfa Aesar, CAS Nummer: 2935-44-6, Probemenge: 10 g

<sup>8</sup> 1,6-Hexandiol, 97 %, Merck Millipore, CAS Nummer: 629-11-8, Probemenge: 100 g

Die verschiedenen Konstitutionen des Pentandiols und des Hexandiols verändern dabei nicht das Kohlenstoffgerüst, sondern lediglich die Position der funktionalen OH-Gruppen an diesem. Die Einbindung dieser Wirkstoffe erlaubt Aussagen zum Einfluss der Molekülgröße und zum Abstand der funktionalen Gruppen auf die Effizienz des Wirkstoffes als Mahlhilfe. Aus den Ergebnissen der konventionellen Mahlhilfsmittel (Abschnitt 8.3.3) und deren Interpretation (Abschnitt 8.4) werden die Substanzen bei konstanter Dosiermenge und konstantem Wassergehalt bewertet. Die Notwendigkeit leitet sich aus der festen Beschaffenheit des 1,6-Hexandiols bei Raumtemperatur ab. Alle weiteren Substanzen lagen bei Raumtemperatur in flüssigem Zustand vor. Analog der Vorgehensweise zum TIPA wurde 1,6-Hexandiol bis zur maximalen Löslichkeit (5000 g l<sup>-1</sup> bei 20 °C nach Datenblatt Merck). Hieraus ergibt sich eine Konzentration von 83 % in einer wässrigen Lösung bei Raumtemperatur. Zur Vergleichbarkeit wurden alle weiteren Wirkstoffe der Tabelle 8.2 auf eine Wirkstoffkonzentration von 83 % und einen Wassergehalt von 17 % eingestellt. Die Dosiermenge wurde im Vergleich zu den Versuchen des Abschnittes 8.3.3 nicht verändert.

Die Anwendung der Substanzen zeigen eine deutliche Differenzierung der einzelnen Wirkstoffe. Innerhalb der Wirkstoffe Pentandiol und Hexandiol sind Unterschiede in der Effizienz der einzelnen Isomere messbar. Auch in diesen Mahlversuchen wird beobachtet, dass diejenigen Moleküle, welche eine Effizienzsteigerung bewirken, einen stetigen Kurvenverlauf zeigen. Je ineffizienter der Wirkstoff auf den Mahlprozess wirkt, desto größer ist die Unstetigkeit im Verlauf der Mahlkurve ausgeprägt. Analog der vorherigen Versuche zeigt sich auch hier die Unstetigkeit im Zeitfenster zwischen 60 min und 120 min.

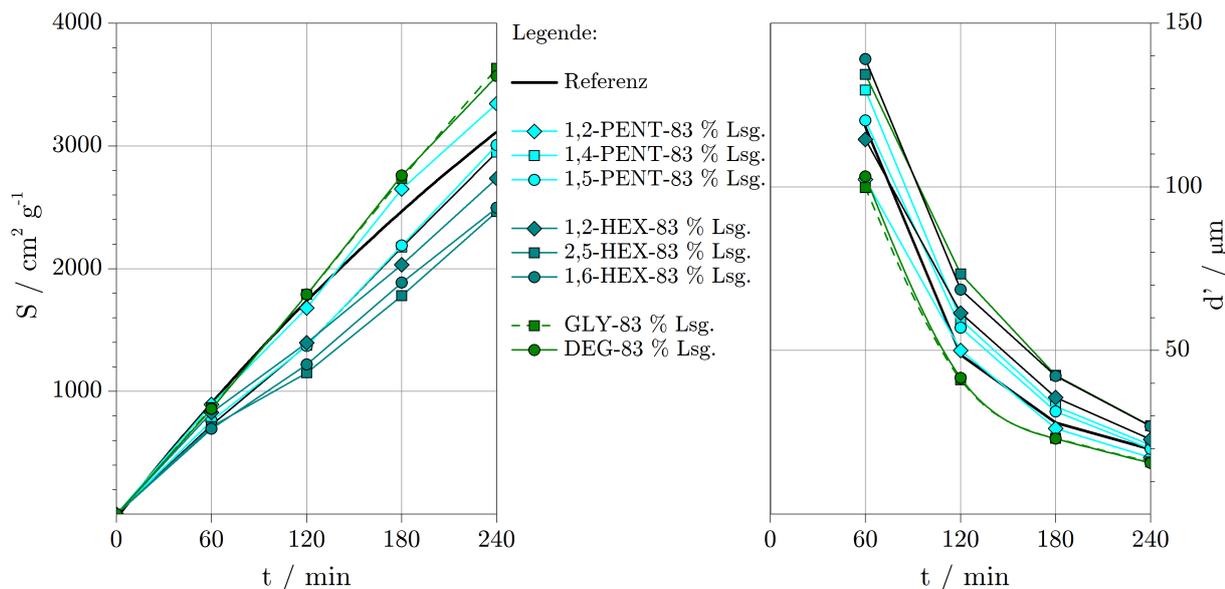


Abbildung 8.7: Einfluss der Wirkstoffe der Tabelle 8.2 auf den Mahlverlauf des Hüttensandes S

Die Ergebnisse zeigen, dass der Wassergehalt eines Mahlhilfsmittel nicht das alleinige Kriterium an dessen Wirksamkeit darstellt. Die Versuche weisen vielmehr darauf hin, dass die Konstitution eines Moleküls und die räumliche Distanz der funktionalen Gruppen einen relevante Einflussgröße darstellen.

## 8.4 Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen Mahladitiven und Hüttensand

Zu den verwendeten Mahlhilfsmittel ist nicht bekannt, ob diese bei Kontakt mit der Hüttensandoberfläche physikalisch adsorbieren oder eine chemische Reaktion eingehen. Zur Interpretation der gezeigten Mahlversuche ist diese Frage grundlegend. Zur Annäherung an diese Frage werden im Folgenden drei Methoden angewandt und kombiniert, deren Ergebnisse Hinweise auf die Wechselwirkung geben. Einen qualitativen Vergleich zur Intensität der Reaktionen liefert die Messung der freiwerdenden Reaktionswärme bei Kontakt zwischen Mahlhilfsmittel und Hüttensand. In wie fern Auflösungsprozesse an der Wechselwirkung beteiligt sind, zeigt die Bestimmung der Auflösungsrate  $R$  und die Messung der elektrischen Leitfähigkeit  $\kappa$ . Die Anwendung dieser Methoden erfordert aus analytischen Gründen starke Abstraktionen in der Proportion der Reaktanden. Die in den Mahlversuchen angewandte Proportion  $l/s = 1:2000$  (= 500 ppm Dosiermenge) ist methodisch nicht greifbar. Für die folgenden Methoden werden die Proportionen daher angepasst, um Aussagen zur Wechselwirkung ableiten zu können.

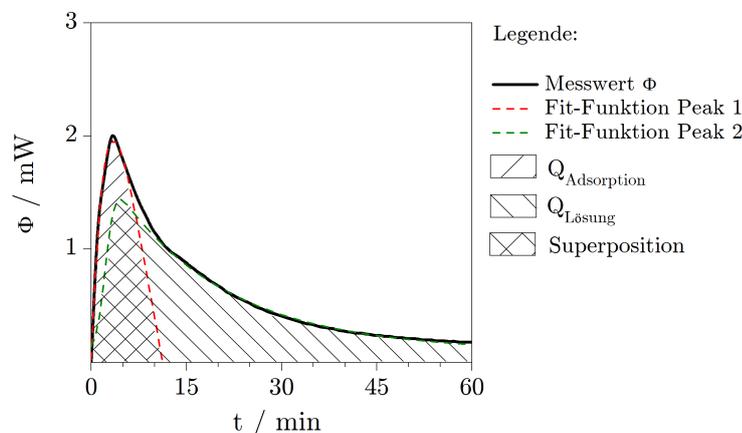
### 8.4.1 Reaktionswärmemessung

Die Messung der Reaktionswärme liefert eine vergleichende Bewertung zur Intensität der Reaktion zwischen dem Hüttensand und einem Mahladitiv. Gegenstand der Messung ist die freigesetzte Wärme bei initialem Kontakt zwischen der Hüttensandoberfläche und den hier untersuchten Mahladitiven. Dies umfasst alle exo- und gegebenenfalls endothermen Teilprozesse der Reaktion wobei angenommen wird, dass diese sich aus der Sorptionswärme und Wärme aus möglichen Auflösungsreaktionen zusammensetzt. Der Vergleich der einzelnen Additive untereinander ist dabei qualitativ. Mit Ausnahme des Reaktionspartners Wasser steht keine thermodynamische Bezugsgröße für eine quantitative Aussage zum Stoffumsatz des Hüttensandes zur Verfügung. In Anlehnung an die Arbeitstemperatur der Labormühle von gemessenen 30 °C bis 40 °C finden die Messungen zu isothermalen Bedingungen bei 40 °C statt.

**Tabelle 8.3:** Reaktionswärme zwischen dem Hüttensandmehl S und den Mahladditiven einem konstantem Hüttensand / Wirkstoff - Verhältnis von 1:2

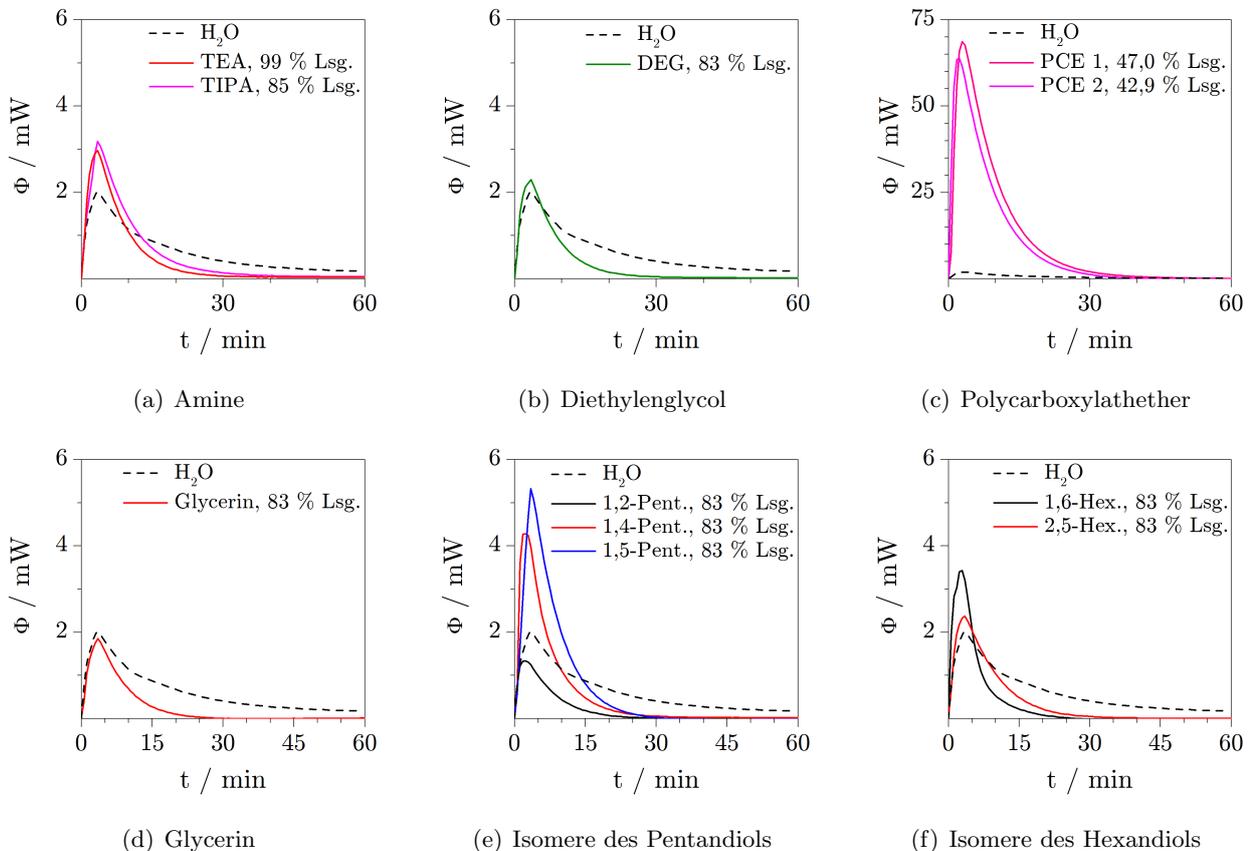
lfd. Nr.	Wirkstoff in Lösung	Wirkstoffgehalt in Lösung %	Einwaagen flüssig g	Einwaagen fest g	1/s Proportion	Messwert der Reaktionswärme J/g
1	H <sub>2</sub> O	-	2,000	1,000	2:1	-3,68
2	PCE 1	47,0	3,839	0,900	4,27:1	-45,90
3	PCE 2	42,9	3,729	0,800	4,66:1	-46,73
3	TEA	≥ 99,0	2,000	1,000	2:1	-1,57
4	TIPA	85,0	2,355	1,000	2,36:1	-2,08
5	DEG	100	2,000	1,000	2:1	-1,20
6	DEG	83,0	1,607	0,668	2,19:1	-2,161
7	GLY	83,0	1,604	0,664	2,42:1	-1,414
9	1,2-Pentandiol	83,0	1,603	0,664	2,41:1	-1,025
10	1,4-Pentandiol	83,0	1,602	0,664	2,41:1	-2,790
11	1,5-Pentandiol	83,0	1,603	0,664	2,41:1	-3,924
12	2,5-Hexandiol	83,0	1,606	0,663	2,41:1	-2,075
13	1,6-Hexandiol	83,0	1,606	0,665	2,41:1	-2,044

Die Bauart des Reaktionskalorimeters *Setaram C80* (Abschnitt 3.1) erfordert im Vergleich zur Laborkugelmühle eine starke Abstraktion in der Proportion der Reaktanden. Die Containervolumen der Membran-Mischzelle begrenzen die möglichen Stoffeinwaagen stark. Aus der Schüttdichte des untersuchten Hüttensandmehls S ergibt sich eine maximale Feststoffeinwaage von 1 g. Die zugehörige Flüssigphase kann maximal bis zu 4 g dosiert werden. Hieraus, sowie aus den unterschiedlichen Wirkstoffkonzentrationen der Mahlhilfen, ergibt sich die Versuchsmatrix der Tabelle 8.3. Die hierin gegebenen Einwaagen der Ausgangsstoffe ergeben sich aus der Anforderung, die Wirkweise der Mahlhilfen auf Basis gleicher Wirkstoffkonzentrationen zu bewerten. Das Hüttensand zu Wirkstoff - Verhältnis beträgt daher konstant 1:2. Die angegebenen Messwerte (Reaktionswärmen) definieren sich aus der Integration des initial gemessenen Wärmestromes. Die Obergrenze des Integrals bildet dabei die Rückkehr des Wärmestromsignals zu dessen Basislinie.

**Abbildung 8.8:** Reaktionsswärme bei Kontakt des Hüttensandmehles S mit H<sub>2</sub>O bei  $\vartheta = 40^\circ\text{C}$

Die Messung der Reaktionswärme zwischen Wasser und Hüttensand bildet eine wesentliche Bezugsgröße, da die ursächlichen Prozesse aus Kapitel 6 im Wesentlichen bekannt sind. Bei einer Temperatur von 40 °C wurde die Reaktionswärme zu  $-3,676 \text{ J g}^{-1}$  bestimmt. Dieser Messwert liegt damit über dem bei 25 °C gemessenen Wert von  $2,59 \text{ J g}^{-1}$  (Abschnitt 7.2). Zu diesem Messwert kann angenommen werden, das sich der Wärmebeitrag mindestens aus der Sorptionswärme des Wassers auf der Hüttensandoberfläche und der Lösungswärme aus der sofort beginnenden Auflösungsreaktion zusammensetzt. Der zeitliche Verlauf des gemessenen Wärmestromsignals in Abbildung 8.8 unterstützt diese Annahme durch eine erkennbare Unstetigkeit bei etwa 10 min Reaktionsdauer. Der scharfe Initialpeak bildet nach dieser Zeit einen Wendepunkt mit einer sich anschließenden, ausgeprägten Schulter aus. Die in Abbildung 8.8 gezeigten Anteile der Teilreaktionen resultieren dabei aus einer mathematischen Separation beider Peaks und haben orientierenden Charakter.

Durch Substitution des Wassers gegen wässrige Lösungen mit einer Wirkstoffkonzentration der Mahlhilfsstoffe (oder deren reinen Form) kann die Reaktionswärme analog bestimmt werden. Die Vorgehensweise im Reaktionskalorimeter unterscheidet sich nicht von der Messung mit Wasser. Deutliche Veränderungen ergeben sich aber in den Ergebnissen der Messungen. Dies betrifft sowohl die Messwerte der absoluten Wärmemengen, als auch den Kurvenverlauf der Wärmeströme. Die relevanteste Beobachtung besteht in der deutlichen Abgrenzung beider Polycarboxylatether von den Messungen der Alkohole und der Amine (Abbildung 8.9). Während die Lösungen der Amine und der verschiedenen Alkoholtypen tendenziell geringere Reaktionswärmen im Vergleich zur Reaktion mit Wasser zeigen, haben beide PCE-Typen einen um ein Vielfaches höheren Wert.



**Abbildung 8.9:** Reaktionsswärme bei Kontakt des Hüttensandmehls S mit Lösungen der Mahladditive bzw. deren reine Form bei  $\vartheta = 40^\circ\text{C}$

### 8.4.2 Auflösungsexperimente

Die vorangegangenen Reaktionswärmemessungen indizieren deutliche Unterschiede in der Intensität der Reaktion zwischen den verschiedenen Mahlhilfsmitteln mit der Hüttensandoberfläche. Die Ursachen dieser Unterschiede können aus der Reaktionswärmemessung alleine nicht interpretiert werden. Nach dem Kenntnisstand aus Kapitel 6 sind Auflösungsreaktionen ein wahrscheinlicher Prozess, welcher ursächlich für das differente Verhalten ist. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass die Mehrzahl der Mahlhilfsstoffe einen Wasseranteil besitzt und somit als wässrige Lösung betrachtet werden kann.

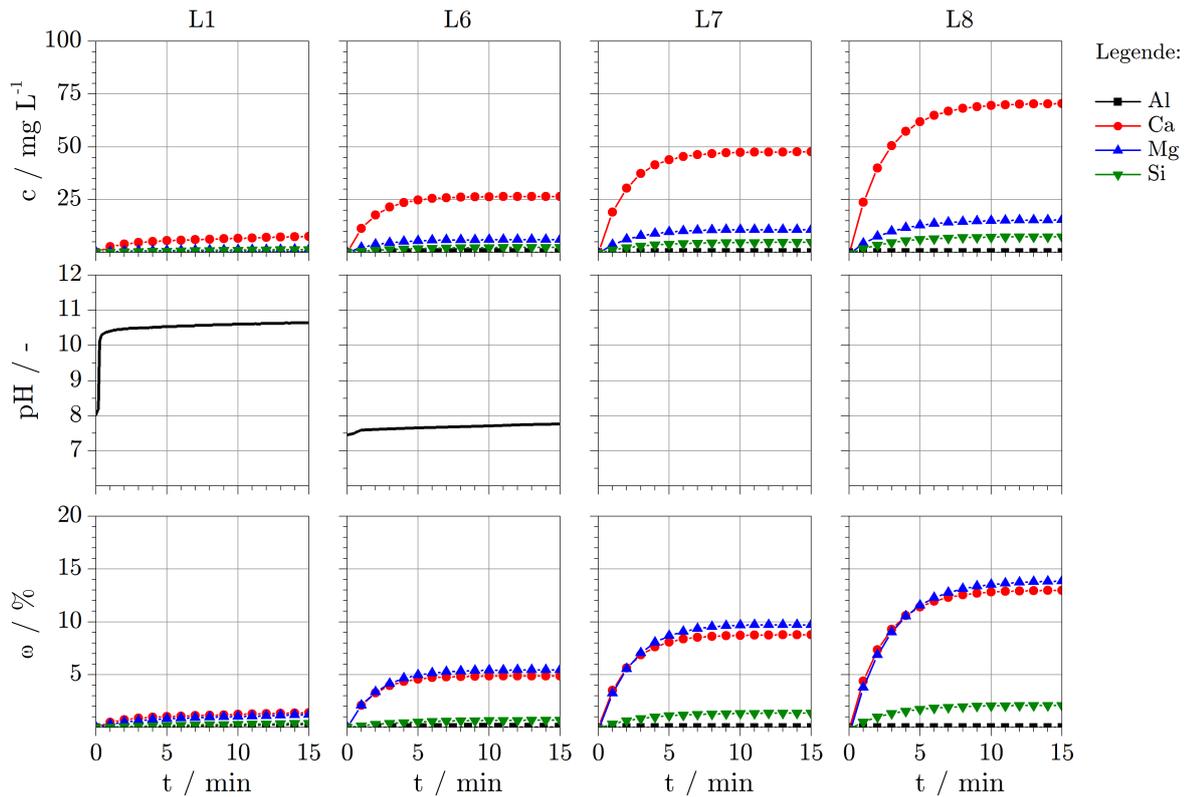
Um diese Annahme zu festigen oder auszuschließen werden Auflösungsversuche analog zu Kapitel 6 durchgeführt. Im Vergleich zum Lösungsmedium Wasser kann bewertet werden, ob die Lösungsrate in Anwesenheit eines Mahlhilfsstoffes reduziert wird oder ansteigt. Die Anwendung der kontinuierlichen Auflösungsexperimenten unter Verwendung der ICP-OES erlaubt hier eine sehr begrenzte Konzentration der organischen Additive. Grund ist der in den Additiven enthaltene Kohlenstoffanteil, der bei zu hoher Konzentration zu einer Überladung der Kohlenstoffspektrallinie führt. Die maximale Wirkstoffkonzentration, bei der ein Auflösungsexperiment noch durchführbar ist, wurde iterativ erprobt. Für beide Amine begrenzt sich diese bereits auf 1,5 % Wirkstoffgehalt in Lösung. Die beiden PCE-Typen können bis zu 3 % dosiert werden. Nicht anwendbar ist diese Methode für Lösungsmedien mit einem Anteil der hier untersuchten Alkohol-Typen. Versuche mit einer Wirkstoffkonzentration von bereits 0,5 % führten in der ICP-OES zu einem zu hohen Kohlenstoffeintrag in das Messsystem und somit zu einem Abbruch der Messung. Aus dieser Begrenzung leiten sich die untersuchten Lösungsmedien der Tabelle 8.4 ab. Ergebnisse zum Einfluss der verschiedenen Alkoholstrukturen wurden durch Abschnitt 8.4.3 ergänzt.

**Tabelle 8.4:** Lösungsmedien in den Auflösungsexperimenten mit Mahlhilfsstoffen

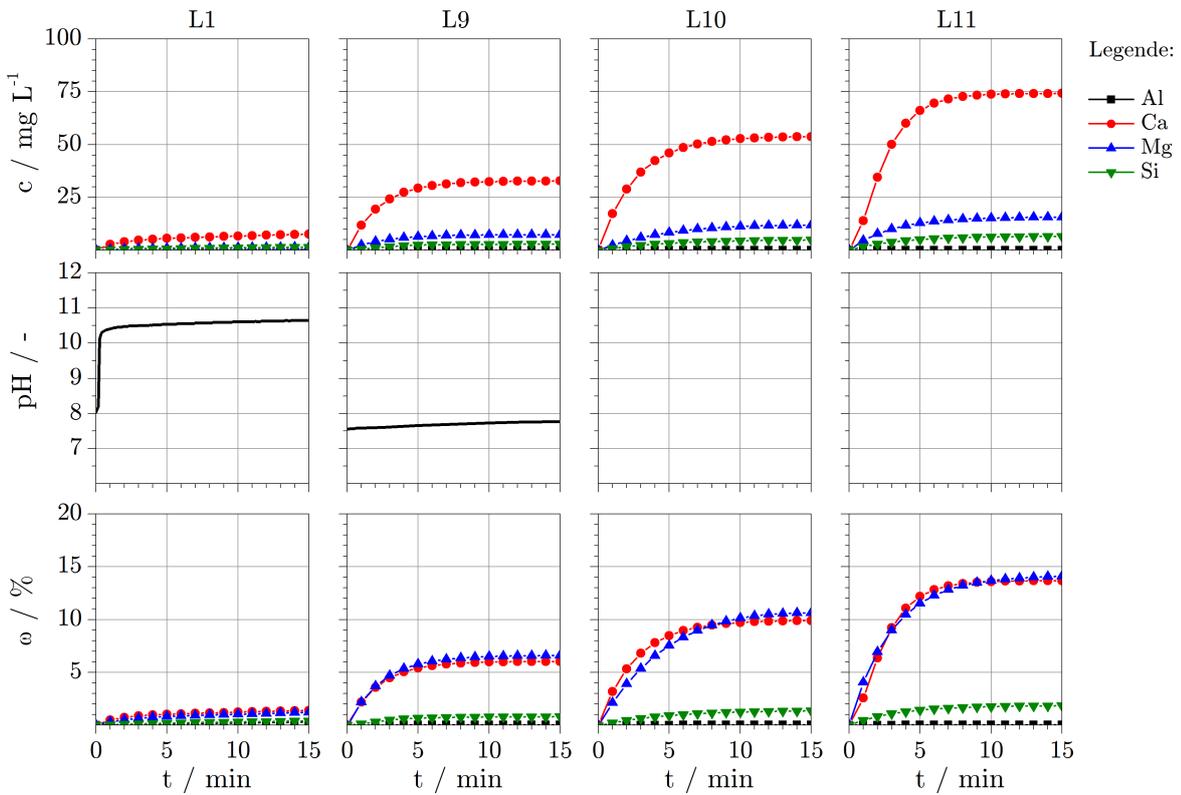
Nr.	Lösungsmedium	initialer pH-Wert
L6	1,0 %ige PCE1-Lsg.	7,6
L7	2,0 %ige PCE1-Lsg.	7,5
L8	3,0 %ige PCE1-Lsg.	7,2
L9	1,0 %ige PCE2-Lsg.	7,5
L10	2,0 %ige PCE2-Lsg.	7,2
L11	3,0 %ige PCE2-Lsg.	7,2
L12	1,0 %ige TEA-Lsg.	10,2
L13	1,5 %ige TEA-Lsg.	10,2
L14	1,0 %ige TIPA-Lsg.	10,3
L15	1,5 %ige TIPA-Lsg.	10,3

Aus Tabelle 8.4 geht hervor, dass die initialen Konditionen sich hinsichtlich des pH-Wertes deutlich von den Messungen in reinem Wasser unterscheiden. Die Messwerte der initialen Lösungen korrelieren dabei mit den pH-Werten der reinen Substanzen (Messwerte:  $\text{pH}_{\text{PCE1}} = 6,44$  sowie  $\text{pH}_{\text{PCE2}} = 6,21$ ; Herstellerangaben:  $\text{pH}_{\text{TEA}} > 10,5$  sowie  $\text{pH}_{\text{TIPA}} > 10,5$ ). Im Ergebnis der Versuche zeigen beide Polycarboxylathether einen sehr deutlichen Einfluss auf den Auflösungscharakter des Hüttensandes (Abbildung 8.10). Zunehmende PCE-Konzentrationen in Lösung führen zu signifikant steigenden Lösungsraten (Tabelle 8.5) und einer deutlichen Erhöhung der gelösten Stoffmenge  $\omega$  im Vergleichszeitraum von 15 min. Im Kontrast zu den Messungen in reinem Wasser (L1) wird trotz der erhöhten Konzentration gelöster Ionen (im Wesentlichen  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$ ) keine relevante Steigerung des pH-Wertes gemessen.

8 Bedeutung der chemischen Reaktivität bei der Herstellung von Hochofenzementen

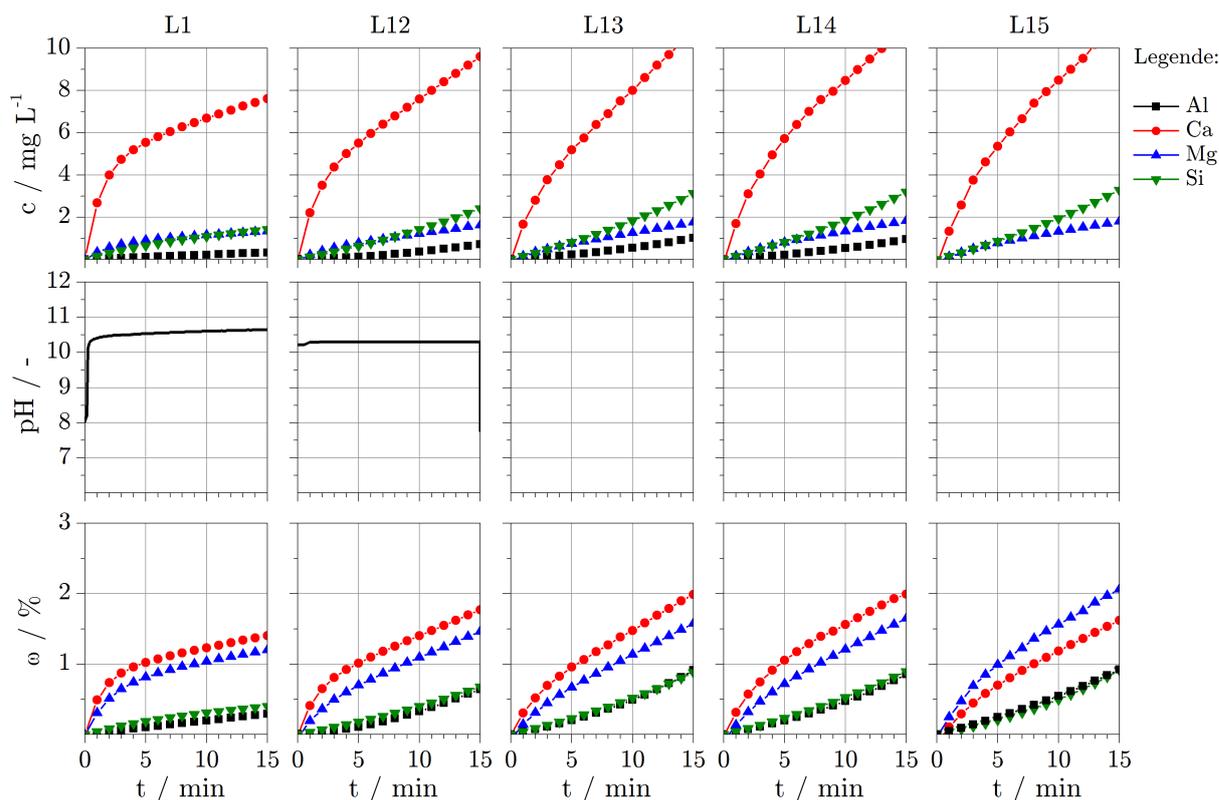


(a) wässrige Lösungen mit PCE1



(b) wässrige Lösungen mit PCE2

Abbildung 8.10: Ergebnisse der Auflösungsexperimente mit den PCE-haltigen Lösungen



**Abbildung 8.11:** Ergebnisse der Auflösungsexperimente mit den TEA-haltigen (L12, L13) sowie TIPA-haltigen Lösungen (L14, L15)

Aus der Konzentration der gelösten Ionen wären pH-Werte der Lösungen von etwa 11,15 für 1 % PCE, 11,32 für 2 % PCE sowie 11,45 für 3 % PCE nach 15 min Auflösung erwarten (rechnerische Abschätzung aus PHREEQc). Beobachtet wird jedoch, dass das pH-Niveau der Lösung nahe dem Startwert im neutralen bzw. leicht basischen Bereich verbleibt. Aus der gemessenen Konzentration der Calcium-Ionen und dem unveränderten pH-Niveau kann geschlossen werden, dass die Beziehung  $\text{Ca(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$  durch die Präsenz der PCE-Moleküle nicht gegeben ist. PCE-Moleküle in wässrigen Lösungen verstärken hierdurch den inkongruenten Charakter des Auflösungsprozesses.

Die starke Pufferung des pH-Wertes reduziert zusätzlich die Nachweisbarkeit von gelöstem Aluminium. Bei 3 % PCE in Lösung konnte kein Aluminium in Lösung nachgewiesen werden. Dagegen vervielfacht sich die Menge des gelösten Calciums. Steigende PCE-Konzentrationen bewirken somit eine zunehmende Modifizierung der oberflächennahen Randschicht des Hüttensandpartikels. Die Versuche zeigen durch die Veränderung der gemessenen Auflösungsrate  $R_{\text{HÜS}}$  sehr deutlich, dass der Einfluss der PCEs auf die Auflösung *sofort nach Kontakt* beider Reaktanden gegeben ist. Nach diesem Ergebnis ist zu erwarten, dass eine gesteigerte Auflösungsreaktion auch bei Kontakt zwischen einem PCE-haltigen Mahlhilfsmittel (43-47%ige PCE-Lösung) und dem Hüttensand während des Mahlprozesses möglich ist. Diese Beobachtung gilt für die hier betrachteten PCE-Typen gleichermaßen. Unterschiede in der Wirkweise beider PCEs wurden nicht beobachtet.

Im Kontrast zu den Polycarboxylatethern zeigen die Wirkstoffe Triethanolamin und Triisopropanolamin keinen sofort erkennbaren Einfluss auf das Auflösungsverhalten des Hüttensandes (Abbildung 8.11). Die initialen spezifischen Lösungsrate für alle Elemente sinken geringfügig. Ein sofortiger Effekt, wie er an den PCE-Lösungen deutlich wurde, tritt nicht ein. Über den gesamten Zeitraum der Messungen steigt die Menge an gelöstem Aluminium und Silizium im Vergleich zum Wasser (L1) leicht an. Relevante Unterschiede zwischen den Wirkstoffen Triethanolamin

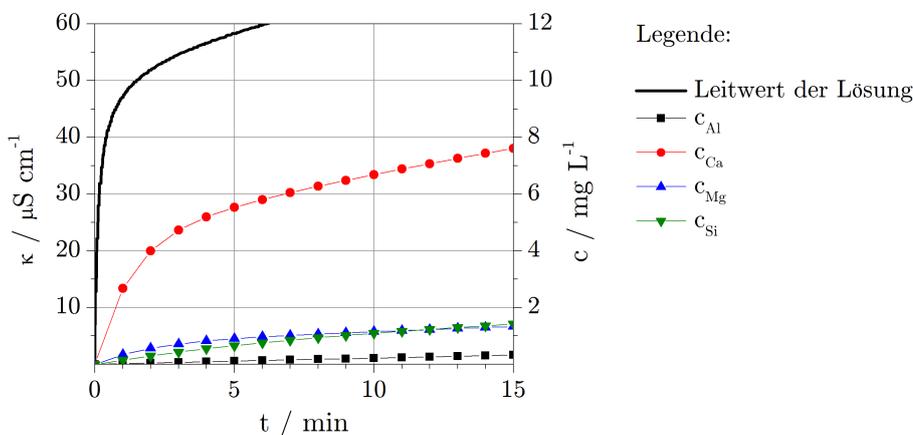
und Triisopropanolamin wurden nicht gemessen. Ebenso zeigen sich keine Unterschiede in der geringfügigen Steigerung der Wirkstoffkonzentration von 1,0 % auf 1,5 %. Die pH-Werte der Lösungen steigen leicht an (10,22 - 10,3), liegen aber unter den pH-Werten der Auflösungsversuche in Wasser (10,6 nach 15 min).

**Tabelle 8.5:** Lösungsraten  $r$  und  $R$  des Hüttensandes  $S$  unter Einfluss der Mahlhilfsstoffe der Tabelle 8.1

Probe	l/s	n	$r_E / \text{mg min}^{-1}$				$R_{\text{HÜS}} / \mu\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$				
			$r_{\text{Al}}$	$r_{\text{Ca}}$	$r_{\text{Mg}}$	$r_{\text{Si}}$	$R_{\text{Al}}$	$R_{\text{Ca}}$	$R_{\text{Mg}}$	$R_{\text{Si}}$	
<i>Referenz Wasser</i>											
L1	HÜS S	500:1	5	0,005	<b>3,75</b>	0,427	0,133	0,1	<b>12,5</b>	6,9	0,7
<i>Einfluss von PCE1 auf die Lösungsrate</i>											
L6	HÜS S	500:1	1	0,001	<b>13,39</b>	3,016	0,756	0,0	<b>44,6</b>	49,1	3,8
L7	HÜS S	500:1	1	0,001	<b>23,84</b>	5,164	1,991	0,0	<b>79,4</b>	84,0	10,1
L8	HÜS S	500:1	1	0,000	<b>29,96</b>	6,530	3,225	0,0	<b>99,8</b>	106,2	16,4
<i>Einfluss von PCE2 auf die Lösungsrate</i>											
L9	HÜS S	500:1	1	0,001	<b>14,58</b>	3,175	0,999	0,0	<b>48,6</b>	51,7	5,1
L10	HÜS S	500:1	1	0,001	<b>20,09</b>	5,110	1,899	0,0	<b>66,9</b>	83,1	9,7
L11	HÜS S	500:1	1	0,001	<b>27,89</b>	6,688	2,796	0,0	<b>92,9</b>	108,8	14,2
<i>Einfluss von TEA auf die Lösungsrate</i>											
L12	HÜS S	500:1	1	0,003	<b>3,07</b>	0,304	0,041	0,0	<b>10,2</b>	4,9	0,2
L13	HÜS S	500:1	1	0,004	<b>2,14</b>	0,265	0,053	0,1	<b>7,1</b>	4,3	0,3
<i>Einfluss von TIPA auf die Lösungsrate</i>											
L14	HÜS S	500:1	1	0,002	<b>2,06</b>	0,279	0,146	0,0	<b>6,9</b>	4,5	0,7
L15	HÜS S	500:1	1	0,005	<b>1,75</b>	0,271	0,159	0,1	<b>5,8</b>	4,4	0,8

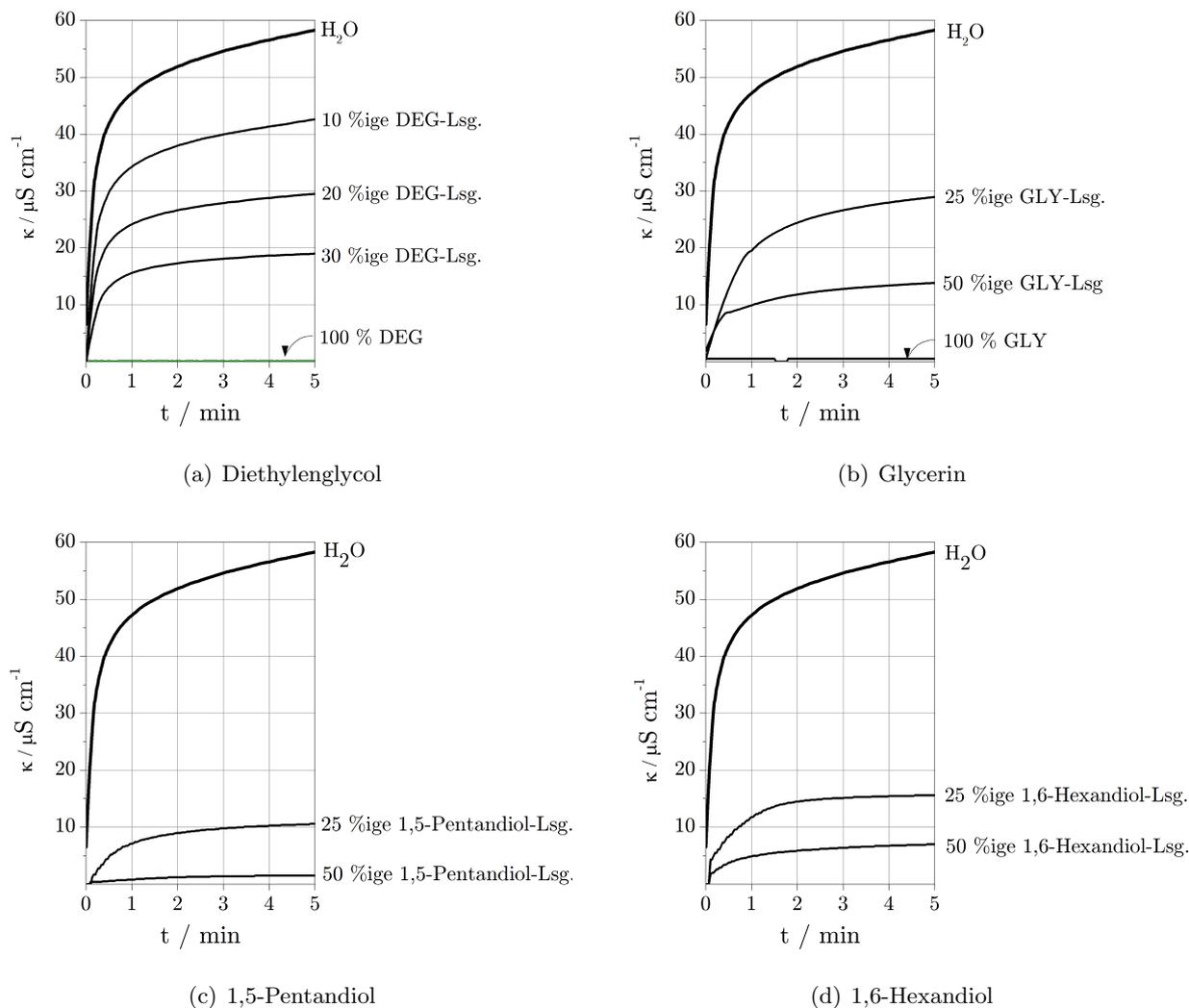
### 8.4.3 Leitfähigkeitsmessungen

Zu den Alkoholen-Typen der Tabellen 8.1 und 8.2 konnten mittels ICP-OES keine Informationen zu deren Einfluss auf die Feststoffauflösung gewonnen werden. Anstelle dessen wird die zeitliche Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit im Lösungsmedium während der Auflösung verwendet, um den Fortschritt dieses Prozesses abzubilden. Ausgehend von einem quasi nicht leitenden Lösungsmittel (Wasser und Alkohole) wird ein messbarer Anstieg des Leitwertes  $\kappa$  den in Lösung gehenden Bestandteilen der Hüttensandprobe zugeordnet (Abbildung 8.12).



**Abbildung 8.12:** elektrischen Leitfähigkeit  $\kappa$  als Funktion der gelösten Ionen

Anders als bei Feststoffen mit weniger Strukturbestandteilen (z. B.  $C_3S$  oder  $CaSO_4$ ) kann die hier gemessene Leitfähigkeit nicht mit der Konzentration einzelner Ionen korreliert werden, da diese in Wechselwirkung stehen [Wedler, 2010]. Im Gegensatz zu den Auflösungsexperimenten mittels ICP-OES bietet diese Methode jedoch den Vorteil, in unverdünnten Medien zu messen. Untersucht wurden verschiedene Mischreihen zwischen dem reinen Wasser und dem reinen Wirkstoff (Abbildung 8.13).



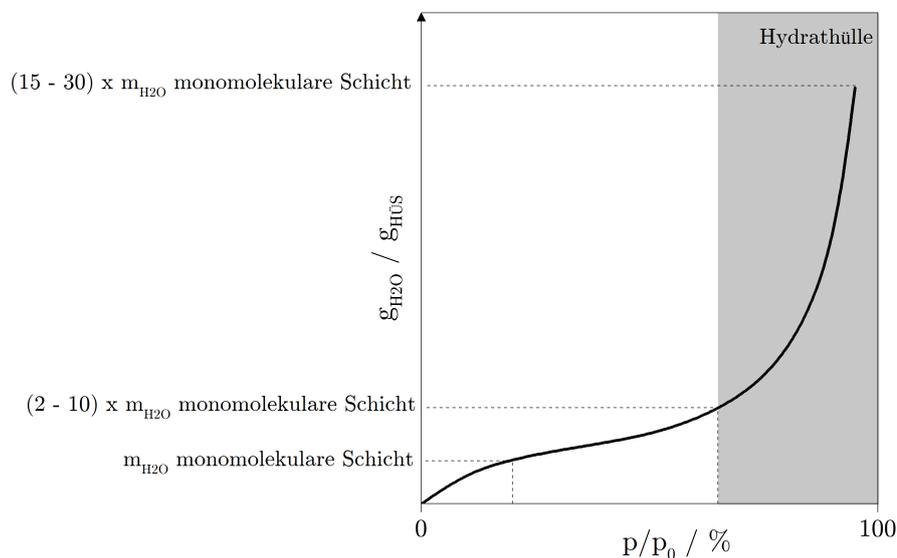
**Abbildung 8.13:** Einfluss der Alkoholkonzentration auf die Löslichkeit des Hüttensandes

An allen betrachteten Alkoholen konnte gemessen werden, dass zunehmenden Anteile dieser Wirkstoffe in wässrigen Lösungen die Löslichkeit des Hüttensandes deutlich herabsetzen (Abbildung 8.13). Nach den Beziehung zwischen dem Leitwert  $\kappa$  und der Konzentration  $c$  der gelösten Ionen kann davon ausgegangen werden, dass Hüttensande in reinem Alkoholen nicht löslich sind.

## 8.5 Diskussion

Die Mahlbarkeit eines Hüttensandes und dessen chemische Reaktivität sind aus technischer Sicht zwei separate Eigenschaften. Der Prozess der Mahlung wird vorrangig aus der Perspektive der Verfahrenstechnik behandelt. Untersuchungen zur Reaktivität zielen tendenziell auf die Leistungs-

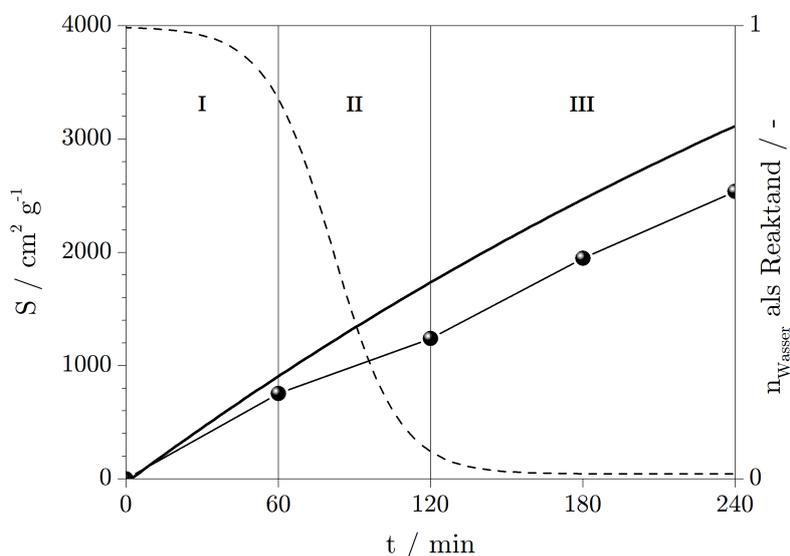
fähigkeit eines Hüttensandes im Zement ab. Die hier durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass sich Schnittmengen beider Eigenschaften ergeben, wenn man diese im Kontext betrachtet. Um chemische Reaktionen in einem technischen Prozess anzunehmen, ist die Verfügbarkeit aller Edukte, im Speziellen Wasser, vorab zu klären. Neben dem Wassereintrag durch die Eigenfeuchte des Hüttensandes stellt vor allem die Mahlatmosphäre eine Stoffquelle für das Edukt Wasser dar. Orientierende Untersuchungen an einer frischen Hüttensand-Bruchfläche zeigen deren Interaktion mit der umgebenden Atmosphäre durch eine Veränderung der Oberflächenenergie an. Der hier gemessene dispersive Anteil  $\sigma_d$ , welcher die Wechselwirkung der Messgase mit den Van der Waals Kräften der untersuchten Oberfläche repräsentiert [Adolphs, 2005, Adolphs, 2007b, Adolphs, 2007a], ändert seine Größe signifikant im untersuchten Zeitraum von 60 min nach dem Bruchvorgang. Diese Beobachtung bezieht sich dabei auf Klimakonditionen von  $\vartheta = 20 \text{ °C}$  und  $\varphi = 65 \text{ %}$ . In Ermangelung weiterer bekannter Reaktionspartner kann die Hydroxylierung der Bruchfläche als Prozess angenommen werden. Aus den Ergebnissen der gravimetrischen Dampfsorption leitet sich dazu die Annahme ab, dass bei atmosphärischen Bedingungen von  $\varphi \rightarrow 100 \text{ %}$  dieser Prozess deutlich schneller abläuft (Abbildung 8.14).



**Abbildung 8.14:** Abschätzung der sorbierten Wassermenge aus der Dampfphase

Aus den gemessenen Isothermen geht hervor, dass die Masse an absolut adsorbiertem Wasser bei allen Proben einem Vielfachen der Menge entspricht, welche überschlägig für eine monomolekulare Belegung der Oberfläche mit OH-Gruppen nötig ist. Übereinstimmend zeigen alle Hüttensande, dass der Adsorptionsgrad ab einem Partialdruck von etwa 80 % (bei einer Temperatur von 25 °C) deutlich zunimmt. In Abhängigkeit der Probe wird die 15 bis 30fache Masse eine Monoschicht adsorbiert. Es ist daher davon auszugehen, dass bei Raumtemperatur und entsprechend hohen Luftfeuchten eine mehrmolekulare Schicht an Wasser als Reaktionspartner für den Hüttensand zur Verfügung steht. Die Reaktion eines Hüttensandes mit Wasser ist somit analog der Klinkerminerale  $C_3S$ ,  $C_2S$  und  $C_3A$  auch aus der Dampfphase heraus gegeben [Jensen u. a., 1999, Flatt u. a., 2011]. Zur Einordnung dieses Effektes sind die Stoffmengen des Wassers zu beachten, welche als Reaktanden zur Verfügung stehen. In den Messungen mittels Dampfsorption wurde eine Stoffmenge von 0,20 % (HÜS S) bis 1,16 % (CMAS-Glas) adsorbiert. Nach Gleichung 5.5 kann dabei überschlägig berechnet werden, dass 1 % Wasser bezogen auf die Masse des Hüttensandes für einen Umsatzgrad von 3 % ausreichend ist.

Im Gegensatz zur Dampfphase steht Wasser aus der Eigenfeuchte des Hüttensandes sofort in vollem Umfang als Reaktionspartner, auch während des Mahlprozesses, zur Verfügung. Dabei ist zu beachten, dass im Fortgang des Mahlprozesses eine wesentliche Einflussgröße der Reaktionskinetik variabel ist. Die Oberfläche  $A_s$  des Hüttensandes entsteht erst durch den Mahlprozess. Unter Berücksichtigung beider Einflussgrößen werden die Beobachtungen in den Mahlversuchen greifbar. Demnach liegt zu Beginn einer Mahlung Wasser als Reaktionspartner hinreichend vor. Dem gegenüber steht jedoch noch eine sehr geringe Hüttensandoberfläche als Reaktionspartner (Phase I, Abbildung 8.15). Mit fortschreitender Mahlung steigt die Mahlfineinheit des Hüttensandes an. Beide Voraussetzung für eine Hydratation - Wasser als Reaktionspartner und eine reaktive Oberfläche - sind in diesem Zeitfenster gegeben (Phase II, Abbildung 8.15). Nach den Ergebnissen der vorangegangenen Kapitel kann angenommen werden, dass Wasser in diesem Zeitfenster chemisch gebunden und somit verbraucht wird. Folglich wächst die Oberfläche im Fortgang der Mahlung weiter an (Phase III, Abbildung 8.15), Wasser als Reaktionspartner steht nach dessen Verbrauch jedoch nicht mehr zur Verfügung.



**Abbildung 8.15:** Interpretation der Mahlkurve unter Berücksichtigung der Entwicklung der Mahlfineinheit und der Verfügbarkeit von flüssigem Wasser im Kontext

Die Beobachtung, dass im Zeitraum der Hydratation die Zerkleinerungsrate deutlich abnimmt, unterstützt die in der Literatur betonte Bedeutung der Oberflächenbeschaffenheit für den Bruch eines glasigen Partikels. Ob ein Rissansatz dabei durch Wasser selbst oder frühen Hydratphasen überbrückt wird, kann aus den Daten nicht belastbar interpretiert werden. Die gemessene Auflösungsrate des Hüttensandes  $S$  von  $12 \mu\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$  in Wasser gibt jedoch klare Hinweise darauf, dass die Reaktionsgeschwindigkeit hinreichend schnell für eine Modifikation der Hüttensandoberfläche durch Auflösungs- und Korrosionsprozesse ist, welche sich negativ auf den Verlauf des Mahlprozesses auswirken.

Dieser Betrachtungsansatz erlaubt die Bewertung konventioneller Mahlhilfsstoffe über deren häufig beschriebenen Wirkungsweise zur Pulverdispersion hinaus. Die Messung der Sorptionswärme bei Kontakt des Wirkstoffes mit der Hüttensandoberfläche und die Wirkung auf den Auflösungsprozess differenzieren die hier untersuchten Wirkstoffe sehr deutlich in ihrer Interaktion. Dabei polarisieren besonders die Polycarboxylathether und das Diethylenglycol. Zu beiden Wirkstoffen konnte eine eindeutige und sofortige Wirkung auf die Feststoffauflösung gefunden werden. Polycarboxylathether beschleunigen demnach die Auflösung der Hüttensandstruktur im Vergleich

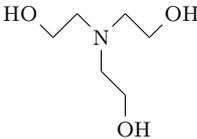
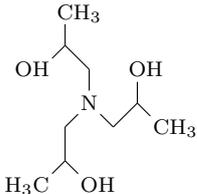
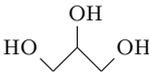
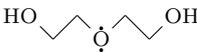
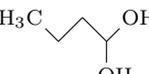
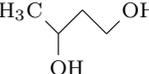
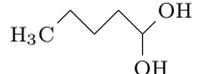
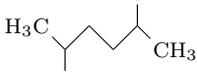
zur Reaktion mit Wasser sehr stark. In wie fern die Pufferung des pH-Wertes im neutralen Bereich oder die aus der Literatur bekannte komplexierende Wirkung auf  $\text{Ca}^{2+}$  [Winnefeld, 2008] ausschlaggebend ist, kann nicht separiert werden. Die Beobachtung, dass mit steigenden Konzentrationen eines PCEs in Lösung auch deutlich mehr Calcium in Lösung geht (Abbildung 8.10(a) und 8.10(b)) weist auf die komplexierende Wirkung der PCEs hin. Beide Effekte, die Auflösung in einer neutralen Lösung und die Reduzierung der Ionenaktivität in dieser fördern die Lösungsrate des Hüttensandes. Im deutlichen Kontrast zu beiden PCE-Typen agiert Diethylenglycol in reiner Form nicht als Lösungsmittel für Hüttensand. Auflösungsprozesse werden vollständig unterdrückt, sofern DEG wasserfrei appliziert wird. Die Einordnung des TEA und des TIPA in diese Eigenschaft ist weniger deutlich, als für PCEs und DEG. Die Auflösungsversuche zeigen aber, dass kein sofortiger Einfluss auf den Lösungsprozess messbar ist. Die zeitlich verzögerte Konzentrationserhöhung des Aluminiums ist möglicherweise durch die komplexierende Wirkung auf dreiwertige Metallionen begründbar [Salman u. a., 2001]. Da der Peakverlauf der Sorptionswärme ebenfalls keinen Hinweis auf eine Lösungsreaktion bietet, werden TEA und TIPA in wasserfreier Form ebenfalls nicht als Lösungsmittel für Hüttensande interpretiert.

Analog zu den Beobachtungen in reinem Wasser wird in denjenigen Mahlversuchen ein Rückgang der Zerkleinerungsrate gemessen, in denen wasserhaltige Mahlhilfen und Wirkstoffe, welche die Auflösung beschleunigen, eingesetzt wurden. Wasserfreie Wirkstoffe, die in ihrer Wirkung die Feststoffauflösung zudem minimieren, zeigen eine Effizienzsteigerung im Labormahlprozess. Die angesprochene Bedeutung der Oberflächentextur auf die Brucheigenschaften wird durch diese Beobachtung gefestigt. Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass ein Mahlprozess dann effizient ist, wenn der Hüttensand trocken gemahlen wird und ein Wirkstoff appliziert wird, der die Auflösungsprozesse unterbindet. Über das Diethylenglycol hinaus ist zu erwarten, dass diese Eigenschaft bei allen Alkoholen gegeben ist. Die Einbindung des Glycerins sowie der Isomere des Pentan- und des Hexandiols zielt auf diese Schlussfolgerung ab. Die Leitfähigkeitsmessungen bestätigen dazu, dass alle gewählten Substanzen nicht als Lösungsmittel für Hüttensand fungieren. Dennoch werden zum Teil auch deutlich negative Effekte auf den Mahlprozess gemessen (Abbildung 8.7).

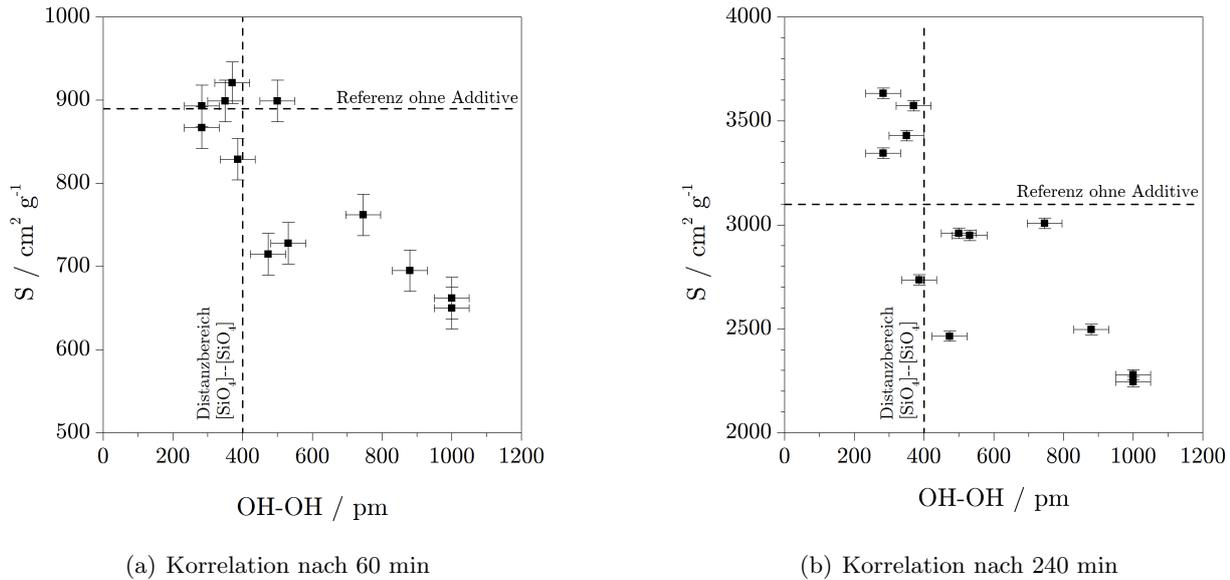
Die Ergebnisse zu den verschiedenen Alkoholstrukturen zeigen über die Bedeutung der Löslichkeit hinaus einen erkennbaren Zusammenhang zwischen der Größe des als Mahlhilfsstoff verwendeten Moleküls und dessen Effizienz im Mahlprozess. Da ausschließlich die funktionalen Gruppen des Wirkstoffes über Wasserstoffbrückenbindungen mit der Oberfläche in Wechselwirkung stehen, ist die Distanz zwischen diesen vermutlich bedeutender, als die räumliche Größe des Moleküls selbst. Zur Abschätzung dieses Effektes werden in Tabelle 8.6 die Distanzen zwischen den OH-Gruppen auf Basis der Bindungslängen ( $\text{C-C} = 155\text{-}156$  pm,  $\text{C-O} = 142\text{-}143$  pm und  $\text{O-H} = 96$  pm) und der Bindungswinkel ( $\text{C-O-H} = 108^\circ\text{-}109^\circ$ ,  $\text{C-C-C} = 111^\circ\text{-}112^\circ$  und  $\text{O-C-C} = 105^\circ$ ) abgeschätzt. Die berechneten Distanzen wurden in der Software *Marvin Space* verifiziert und bestätigt. Im Falle des Diethylenglycol wurde die Distanz der OH-Gruppen zum freien Elektronenpaar des zentralen Sauerstoffatoms berechnet, da dies ebenfalls durch Wasserstoffbrückenbindung in Wechselwirkung mit der Feststoffoberfläche steht. Die Belastbarkeit der Abschätzung stößt aufgrund verschiedener Konformationsmöglichkeiten der Moleküle an ihre Grenzen. Dies begründet sich aus den frei beweglichen  $\sigma$ -Bindungen der Wasserstoffatome.

Die Gegenüberstellung der Distanzen der funktionalen OH-Gruppen und der Effizienz des Wirkstoffmoleküls während des Mahlprozesses liefert einen tendenziellen Zusammenhang beider Größen (Abbildung 8.16). Es wird deutlich, dass diejenigen Moleküle eine Effizienzsteigerung bewirken, welche möglichst kurze räumliche Distanzen ihrer funktionalen Gruppen aufweisen. Moleküle mit einem vergleichsweise großen Abstand der funktionalen Gruppen wirken demnach kontraproduktiv auf den Prozess.

Tabelle 8.6: Abschätzung der räumlichen Distanz zwischen den funktionalen Gruppen eines Wirkstoffmoleküls

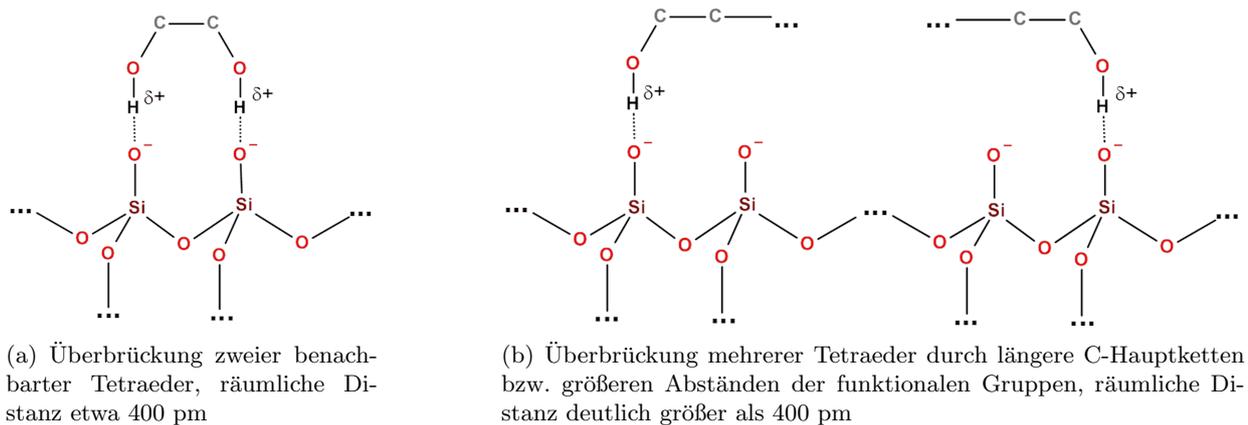
Molekül	Struktur	Abstand OH–OH pm
Triethanolaminie — $C_6H_{15}NO_3$		355
Triisopropanolamine — $C_9H_{21}NO_3$		515
Polycarboxylathether	individuelle Struktur	Annahme > 1000 <sup>1</sup>
Glycerol — $C_3H_8O_3$		283 - 286 pm
Diethylenglycol — $C_4H_{10}O_3$		370
Pentandiol — $C_5H_{12}O_2$		
<i>1,2-Pentandiol</i>		283
<i>1,4-Pentandiol</i>		531
<i>1,5-Pentandiol</i>		746
Hexanandiol — $C_6H_{14}O_2$		
<i>1,2-Hexandiol</i>		368
<i>2,5-Hexandiol</i>		473
<i>1,6-Hexandiol</i>		880

<sup>1</sup> funktionale Gruppe ist COOH



**Abbildung 8.16:** Korrelation zwischen der Effizienz eines Wirkstoffes und dem räumlichen Abstand der funktionalen Gruppen

Wertet man den ofentrockenen Hüttensand als Referenz, so kann die richtige Auswahl eine Mahlhilfsmittels eine messbare, aber vergleichsweise geringe Effizienzsteigerung bewirken. Eine falsche Auswahl führt dagegen zu einem hohem Verlust an Mahlenergie. Eine Differenzierung zwischen einem effizienten und einem ineffizienten Wirkstoff kann nach dieser Abschätzung bei einer Distanz der funktionalen Gruppen von etwa 400 pm getroffen werden. Diese räumliche Distanz entspricht ebenso dem ungefähren Abstand zweier benachbarter  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder. Die Überbrückung von mehreren Tetraedereinheiten auf der Hüttensandoberfläche wirkt sich demnach negativ auf den Zerkleinerungsfortschritt des Partikels aus. Eine Modellvorstellung hierzu zeigt Abbildung 8.17.



**Abbildung 8.17:** Modellvorstellung zu einem Überbrückungseffekt von oberflächlichen Tetraedereinheiten durch die Adsorption von Maolhilfsmittels verschiedener Molekülgrößen

Nach den Ergebnissen dieser Mahlversuche ist es dabei unerheblich, ob die Überbrückung der Oberflächentetraeder durch die Adsorption großer Moleküle von Mahlhilfsmittels stattfindet, oder durch die Bildung von Hydratphasen aus der Reaktion des Hüttensandes mit wässrigen Lösungen entsteht. Aus den Ergebnissen wird angenommen, dass beide Ursachen einen vergleichbaren Überbrückungseffekt auf der Feststoffoberfläche bewirken.

## Literaturquellen

- [Aagaard und Helgeson, 1982] Aagaard, P. und Helgeson, H. C. (1982). Thermodynamic and kinetik constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions: I. theoretical considerations. *American Journal of Science*, (282):237–285.
- [Abrams u. a., 2003] Abrams, M. B., Green, D. J., und Jill Glass, S. (2003). Fracture behavior of engineered stress profile soda lime silicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 321(1-2):10–19.
- [Adolphs, 2005] Adolphs, J. (2005). Surface energies of hardened cement paste depending on relative humidity. *Materials and Structures*, 38:443–448.
- [Adolphs, 2007a] Adolphs, J. (2007a). Excess surface work—a modelless way of getting surface energies and specific surface areas directly from sorption isotherms. *Applied Surface Science*, 253(13):5645–5649.
- [Adolphs, 2007b] Adolphs, J. (2007b). Physico – mechanical and chemical properties of hardened cement paste interacting with moisture. In Setzer, M. und 2007, T., editors, *Transport in concrete: nano- to macrostructure; proceedings of 5<sup>th</sup> International Essen Workshop, University of Duisburg-Essen*.
- [Aggoun u. a., 2008] Aggoun, S., Cheikh-Zouaoui, M., Chikh, N., und Duval, R. (2008). Effect of some admixtures on the setting time and strength evolution of cement pastes at early ages. *Construction and Building Materials*, 22:106–110.
- [Aiad u. a., 2003] Aiad, I., Mohammed, A. A., und Abo-EL-Enein, S. A. (2003). Rheological properties of cement paste admixed with some alkanolamines. *Cement and Concrete Research*, 33:9–13.
- [Albayrak u. a., 2007] Albayrak, A., Yasar, M., Gurkaynak, M., und Gurgey, I. (2007). The effects of fatty acids on the particle size distribution of the portland cement. *Journal of Materials Science*, 42(13):5170–5174.
- [Altmaier u. a., 2003] Altmaier, M., Neck, V., Müller, R., und Fanghänel, T. (2003). Solid-liquid equilibria of  $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{cr})$  and  $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$  in the system  $\text{Mg}-\text{Na}-\text{H}-\text{OH}-\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$  at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67:3595–3601.
- [Andersen u. a., 2006] Andersen, M. D., Jakobsen, H. J., und Skibsted, J. (2006). A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, 36(1):3–17.
- [Anderson, 2009] Anderson, G. M. (2009). *Thermodynamics of natural systems*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2 edition.
- [Anderson und Crerar, 1993] Anderson, G. M. und Crerar, D. A. (1993). *Thermodynamics in geochemistry: The equilibrium model*. Oxford University Press, New York.
- [Andrews, 1999] Andrews, E. (1999). Threshold conditions for dynamic fragmentation of glass particles. *Mechanics of Materials*, 31(11):689–703.
- [Assaad u. a., 2009] Assaad, J. J., Asseily, S. E., und Harb, J. (2009). Effect of specific energy consumption on fineness of portland cement incorporating amine or glycol-based grinding aids. *Materials and Structures*, 42:1077–1087.
- [Atkins und Höpfner, 1990] Atkins, P. W. und Höpfner, A. (1990). *Physikalische Chemie*. VCH, Weinheim, 1. aufl., 2., korrigierter nachdr. edition.
- [Babushkin u. a., 1985] Babushkin, V. I., Matveev, G. M., und Mchedlov-Petrosjan, O. P. (1985). *Thermodynamics of silicates*. Springer, Berlin.
- [Bach und Krause, 1999] Bach, H. und Krause, D. (1999). *Analysis of the composition and structure of glass and glass ceramics*. Springer, Berlin and New York.
- [Bai u. a., 2009] Bai, S., Urabe, S., Okaue, Y., und Yokoyama, T. (2009). Acceleration effect of sulfate ion on dissolution of amorphous silica. *Journal of Colloid and Interface Science*, (331):551–554.
- [Barbieri u. a., 2002] Barbieri, L., Corradi, A., Lancellotti, I., Oliveira, A. P. N., und Alarcon, O. E. (2002). Nucleation and crystal growth of a  $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass with added steel fly ash. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(3):670–674.
- [Battagin, 1992] Battagin, A. F. (1992). Influence of degree of hydration of slag on slag cements. In National Council for Cement and Building Materials, editor, *9<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, India*, pages 166–172, New Delhi.
- [Bellmann und Stark, 2009] Bellmann, F. und Stark, J. (2009). Activation of blast furnace slag by a new method. *Cement and Concrete Research*, 39(8):644–650.
- [Belyi und Minakova, 2005] Belyi, Y. I. und Minakova, N. A. (2005). The effect of titanium dioxide on structure and properties of boron-free glasses. *Glass and Ceramics*, 62(11-12):337–340.
- [Bénard u. a., 2008] Bénard, P., Garrault, S., Nonat, A., und Cau-dit Coumes, C. (2008). Influence of orthophosphate ions on the dissolution of tricalcium silicate. *Cement and Concrete Research*, 38(10):1137–1141.
- [Benisek und Dachs, 2008] Benisek, A. und Dachs, E. (2008). The uncertainty in determining the third law entropy by the heat-pulse calorimetric technique. *Cryogenics*, 48(11-12):527–529.
- [Benzarti u. a., 2006] Benzarti, K., Perruchot, C., und Chehimi, M. M. (2006). Surface energetics of cementitious materials and their wettability by an epoxy adhesive. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 286:78–91.
- [Berman, 1988] Berman, R. G. (1988). Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ . *Journal of Petrology*, 29(2):445–522.
- [Bickmore u. a., 2006] Bickmore, B. R., Nagy, K. L., Gray, A. K., und Brinkerhoff, A. R. (2006). The effect of  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  on the dissolution rate of quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70:290–305.
- [Blanc u. a., 2006] Blanc, P., Bourbon, X., und Lassin, A. (2006). Un modèle thermodynamique et minéralogique de béton : Selection de constantes thermodynamiques. rapport final. brgm.

## Literaturquellen

- [Blanc u. a., 2010a] Blanc, P., Bourbon, X., Lassin, A., und Gaucher, E. (2010a). Chemical model for cement-based materials: Temperatur dependence of thermodynamic functions for nanocrystalline and crystalline C-S-H phases. *Cement and Concrete Research*, 40(9):851–866.
- [Blanc u. a., 2010b] Blanc, P., Bourbon, X., Lassin, A., und Gaucher, E. (2010b). Chemical model for cement-based materials: Thermodynamic data assessment for phases other than C-S-H. *Cement and Concrete Research*, 40(9):1360–1374.
- [Blanc und Vieillard, 2010] Blanc, P. und Vieillard, P. (2010). Thermochemie: Estimation of the thermodynamic properties of dehydrated phyllosilicates. final report. brgm/rp-57798-fr.
- [Bloom und Weaver, 1982] Bloom, P. R. und Weaver, R. M. (1982). Effect of the removal of reactive surface material on the solubility of synthetic gibbsite. *Clays and Clay Minerals*, 30(4):281–286.
- [Blum u. a., 1989] Blum, A. E., Yund, R. A., und Lasaga, A. C. (1989). The effect of dislocation density on the dissolution rate of quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54:283–297.
- [Bolck und Dunken, 1983] Bolck, F. und Dunken, H. (1983). *Physikalische Chemie der Glasoberfläche*. Jena.
- [Bougara u. a., 2010] Bougara, A., Lynsdale, C., und Milestone, N. B. (2010). Reactivity and performance of blastfurnace slags of differing origin. *Cement and Concrete Composites*, 32(4):319–324.
- [Bowers und Kirkpatrick, 2009] Bowers, G. M. und Kirkpatrick, R. J. (2009). Natural Abundance  $^{43}\text{Ca}$  NMR Spectroscopy of Tobermorite and Jennite: Model Compounds for C-S-H. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(2):545–548.
- [Brajer u. a., 2003] Brajer, X., Forquin, P., Gy, R., und Hild, F. (2003). The role of surface and volume defects in the fracture of glass under quasi-static and dynamic loadings. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 316:42–53.
- [Brantley u. a., 2008] Brantley, S. L., Kubiki, J., und White, A. (2008). *Kinetics of Water Rock Interaction*. Springer Berlin, Heidelberg.
- [Brisi, 1954] Brisi, C. (1954). Tonalita termica selle reazioni di idratazione dei costituenti del clinker di portland. *La Ricerca Scientifica*, 24:1436–1444.
- [Brunauer u. a., 1938] Brunauer, S., Emmett, P. H., und Teller, E. (1938). Adsorption of gases on multimolecular layers. *Journal of the American Ceramic Society*, 60(2):309–319.
- [Busch und Petzold, 1969] Busch, H. und Petzold, A. (1969). Phasentrennung in basischen Schlackegläsern. *Silikattechnik*, 20(2):47–49.
- [Butler, 1977] Butler, B. C. M. (1977). Al-rich Pyroxene and Melilite in a Blast-Furnace Slag and a Comparison with the Allende Meteorite. *Mineralogical Magazine*, 41(320):493–499.
- [Carter und Norton, 2007] Carter, C. B. und Norton, M. G. (2007). *Ceramic materials: Science and engineering*. Springer, New York and London.
- [Casey, 2008] Casey, W. H. (2008). Glass and mineral corrosion: Dynamics and durability. *Nature Materials*, 7(12):930–932.
- [Célarié u. a., 2007] Célarié, F., Ciccotti, M., und Marlière, C. (2007). Stress-enhanced ion diffusion at the vicinity of a crack tip as evidenced by atomic force microscopy in silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(1):51–68.
- [Charlu u. a., 1978] Charlu, T. V., Newton, R. C., und Kleppa, O. J. (1978). Enthalpy of formation of some lime silicates by high-temperature solution calorimetry, with discussion of high pressure phase equilibria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(4):367–375.
- [Charlu u. a., 1981] Charlu, T. V., Newton, R. C., und Kleppa, O. J. (1981). Thermochemistry of synthetic  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  (Gehlenite) –  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  (Åkermanite) melilites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(9):1609–1617.
- [Chase, 1998] Chase, M. W. J. (1998). *NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition*. American Institute of Physics, 4. edition.
- [Chave u. a., 2011] Chave, T., Frugier, P., Gin, S., und Ayrat, A. (2011). Glass-water interphase reactivity with calcium rich solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(15):4125–4139.
- [Chen, 2006] Chen, W. (2006). *Hydration of Slag Cement: Theory, Modeling and Application*. PhD thesis, University of Twente, Twente.
- [Chen und Brouwers, 2007a] Chen, W. und Brouwers, H. (2007a). The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag. *Journal of Materials Science*, 42(2):428–443.
- [Chen und Brouwers, 2007b] Chen, W. und Brouwers, H. (2007b). The hydration of slag, part 2: reaction models for blended cement. *Journal of Materials Science*, 42(2):444–464.
- [Cheung u. a., 2011] Cheung, J., Jeknavorian, A., Roberts, L., und Silva, D. (2011). Impact of admixtures on the hydration kinetics of portland cement. *Cement and Concrete Research*, 41:1289–1309.
- [Ciccotti, 2009] Ciccotti, M. (2009). Stress-corrosion mechanisms in silicate glasses. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(21).
- [Conrad, 1999] Conrad, R. (1999). Thermochemistry and Structure of Oxide Glasses. In Bach, H. und Krause, D., editors, *Analysis of the composition and structure of glass and glass ceramics*, pages 233–254. Springer, Berlin and New York.
- [Conrad, 2001a] Conrad, R. (2001a). Modeling of the thermochemical properties of multicomponent oxide melts. *Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques*, 92(10):1158–1162.
- [Conrad, 2001b] Conrad, R. (2001b). Thermodynamics - a key to glass science and technology. *Glass Science and Technology: Glastechnische Berichte*, 74:147–166.
- [Conrad, 2004] Conrad, R. (2004). Chemical structure, medium range order, and crystalline reference state of multicomponent oxide liquids and glasses: Physics of non-crystalline solids 10. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 345–346(0):16–23.
- [Conrad, 2008] Conrad, R. (2008). Chemical durability of oxide glasses in aqueous solutions: A review. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(3):728–735.
- [Conrad, 2009] Conrad, R. (2009). On the entropy difference between the vitreous and the crystalline state. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(10-12):636–641.

- [Cormier u. a., 1996] Cormier, L., Creux, S., Galois, L., Calas, G., und Gaskell, P. (1996). Medium range order around cations in silicate glasses. *Chemical Geology*, 128(1-4):77–91.
- [Cox u. a., 1990] Cox, J. D., Wagman, D. D., und Medvedev, V. A. (1990). Codata — key values for thermodynamics. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 94(1):93.
- [Dachs und Bertoldi, 2005] Dachs, E. und Bertoldi, C. (2005). Precision and accuracy of the heat-pulse calorimetric technique: lowtemperature heat capacities of milligram-sized synthetic mineral samples. *European Journal of Mineralogy*, 17(2):251–259.
- [Dachs und Geiger, 2009] Dachs, E. und Geiger, C. A. (2009). Heat-capacity behaviour of hemimorphite,  $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , and its dehydrated analogue  $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$ : a calorimetric and thermodynamic investigation of their phase transitions. *European Journal of Mineralogy*, 21(5):971–983.
- [D’Ans und Eick, 1954] D’Ans, J. und Eick, H. (1954). Untersuchungen über das Abbindeverhalten hydraulischer Hochofenschlacken. *Zement-Kalk-Gips*, 7(12):449–456.
- [Darquennes u. a., 2013] Darquennes, A., Espion, B., und Stquet, S. (2013). How to assess the hydration of slag cement concretes. *How to assess the hydration of slag cement concretes*, 40:1012–1020.
- [Deer u. a., 1997] Deer, W., Howie, R., und Zussman, J. (1997). *Disilicates and Ring Silicates*. Geological Society.
- [Dodson, 1990] Dodson, V. H. (1990). *Concrete admixtures*. Van Nostrand Reinhold, New York.
- [Dove, 1999] Dove, P. M. (1999). The dissolution kinetics of quartz in aqueous mixed cation solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(22):3715–3727.
- [Dove u. a., 2008] Dove, P. M., Han, N., Wallace, A. F., und Yoreo, J. J. d. (2008). Kinetics of amorphous silica dissolution and the paradox of the silica polymorphs. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(29):9903–9908.
- [Downs und Hall-Wallace, 2003] Downs, R. T. und Hall-Wallace, M. (2003). The american mineralogist crystal structure database. *American Mineralogist*, 88:247–250.
- [Dressel und Reformat, 2012] Dressel, D. und Reformat, M. (2012). Influence of particle fineness on thermal properties of GBFS-glass. In *15. Internationale Baustofftagung IBAUSIL*, pages 799 – 805. Weimar.
- [Dressel und Stark, 2010] Dressel, D. und Stark, J. (2010). Modern grinding aids and their influence in the hydraulic properties of gbfs. *ZKG International*, 63(2):43–54.
- [Drissen, 1994] Drissen, P. (1994). Glasgehaltbestimmung von Hüttensand. *Zement-Kalk-Gips*, 47(11):658–661.
- [D’Souza und Pantano, 2002] D’Souza, A. S. und Pantano, C. G. (2002). Hydroxylation and dehydroxylation behavior of silica glass fracture surfaces. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(6):1499–1504.
- [Dyson u. a., 2007] Dyson, H. M., Richardson, I. G., und Brough, A. R. (2007). A combined  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR and selective dissolution technique for the quantitative evaluation of hydrated blast furnace slag cement blends. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(2):598–602.
- [Eckersley u. a., 1988a] Eckersley, M. C., Gaskell, P. H., Barnes, A. C., und Chieux, P. (1988a). Structural ordering in a calcium silicate glass. *Nature*, 335(6190):525–527.
- [Eckersley u. a., 1988b] Eckersley, M. C., Gaskell, P. H., Barnes, A. C., und Chieux, P. (1988b). The environment of Ca-ions in silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 106(1-3):132–136.
- [Ediger und Angell, 2006] Ediger, M. D. und Angell, C. A., N. S. R. (2006). Supercooled liquids and glasses. *J. Phys. Chem.*, 100(31):13200–13212.
- [Ehrenberg, 2003] Ehrenberg, A. (2003). Untersuchungen zum Mahl widerstand von Hüttensand. *ZKG International*, 56(3):70–81.
- [Ehrenberg, 2006a] Ehrenberg, A. (2006a). Hüttensand - Ein leistungsfähiger Baustoff mit Tradition und Zukunft: Teil 1. *Beton-Information*, (4):35–63.
- [Ehrenberg, 2006b] Ehrenberg, A. (2006b). Hüttensand - Ein leistungsfähiger Baustoff mit Tradition und Zukunft: Teil 2. *Beton-Information*, (5):67–95.
- [Ehrenberg u. a., 2008a] Ehrenberg, A., Israel, D., Kühn, A., Ludwig, H.-M., Tigges, V. E., und Wassing, W. (2008a). Granulated blastfurnace slag: reaction potential and production of optimized cements, part 1. *Cement International*, 6(2):90–96.
- [Ehrenberg u. a., 2008b] Ehrenberg, A., Israel, D., Ludwig, H.-M., und Wassing, W. (2008b). Granulated blastfurnace slag: reaction potential and production of optimized cements, part 2. *Cement International*, 6(3):82–92.
- [Elliott, 1995] Elliott, S. R. (1995). Extended-range order, interstitial voids and the first sharp diffraction peak of network glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 182(1-2):40–48.
- [Engelsen, 2008] Engelsen, C. J. (2008). Quality improvers in cement making - state of the art: Coin project report.
- [Erol u. a., 2011] Erol, M., Küçükbayrak, S., und Ersoy-Meriçboyu, A. (2011). Influence of particle size on the crystallization kinetics of glasses produced from waste materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(1):211–219.
- [Escalante u. a., 2001] Escalante, J. I., Gomez, L. Y., Johal, K. K., Mendoza, G., Mancha, H., und Mendez, J. (2001). Reactivity of blast-furnace slag in portland cement blends hydrated under different conditions. *Cement and Concrete Research*, 31:1403–1409.
- [Exley und Birchall, 1993] Exley, C. und Birchall, J. D. (1993). A mechanism of hydroxyaluminosilicate formation. *Polyhedron*, 12(9):1007–1017.
- [Feng u. a., 2004] Feng, X., Garboczi, E. J., Bentz, D. P., Stutzman, P. E., und Mason, T. O. (2004). Estimation of the degree of hydration of blended cement pastes by a scanning electron microscope point-counting procedure. *Cement and Concrete Research*, 34(10):1787–1793.
- [Fett u. a., 2005] Fett, T., Guin, J. P., und Wiederhorn, S. M. (2005). Stresses in ion-exchange layers of soda-lime-silicate glass. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 28(6):507–514.
- [Fett u. a., 2012] Fett, T., Rizzi, G., Hoffmann, M. J., Wagner, S., und Wiederhorn, S. M. (2012). Effect of water on the inert strength of silica glass: Role of water penetration. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(12):3847–3853.

## Literaturquellen

- [Fialips u. a., 2001] Fialips, C.-I., Navrotsky, A., und Petit, S. (2001). Crystal properties and energetics of synthetic kaolinite. *American Mineralogist*, 86:304–311.
- [Flatt u. a., 2011] Flatt, R. J., Scherer, G. W., und Bullard, J. W. (2011). Why alite stops hydrating below 80% relative humidity. *Cement and Concrete Research*, 41:987–992.
- [Fleet u. a., 2005] Fleet, M. E., Liu, X., Harmer, S. L., und King, P. L. (2005). Sulfur K-edge XANES Spectroscopy: chemical state and content of sulfur in silicate glasses. *The Canadian Mineralogist*, 43(5):1605–1618.
- [Florian u. a., 2012] Florian, P., Veron, E., Green, T. F. G., Yates, J. R., und Massiot, D. (2012). Elucidation of the Al/Si Ordering in Gehlenite  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  by Combined  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR Spectroscopy/Quantum Chemical Calculations. *Chemistry of Materials: a publication of the American Ceramic Society*, 21:4068–4079.
- [Flügel u. a., 2004] Flügel, A., Varshneya, A. K., Earl, D. A., Seward, T. P., und Oksoy, D. (2004). Improved composition-property relations in silicate glasses, Part I: Viscosity. In The American Ceramic Society, editor, *106<sup>th</sup> Annual Meetings & Exposition of The American Ceramic Society*.
- [Francis, 2004] Francis, A. A. (2004). Conversion of blast furnace slag into new glass-ceramic material. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(9):2819–2824.
- [Francis, 2005] Francis, A. A. (2005). Non-isothermal crystallization kinetics of a blast furnace slag glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(7):1859–1863.
- [Fredericci u. a., 2000] Fredericci, C., Zanotto, E. D., und Ziemath, E. C. (2000). Crystallization mechanism and properties of a blast furnace slag glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 273(1-3):64–75.
- [Freiman u. a., 2009] Freiman, S. W., Wiederhorn, S. M., und Mecholsky, J. J. (2009). Environmentally enhanced fracture of glass: A historical perspective. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(7):1371–1382.
- [Fridriksson u. a., 2001] Fridriksson, T., Neuhoff, P. S., Arnórsson, S., und Bird, D. K. (2001). Geological constraints on the thermodynamic properties of the stilbite—stellerite solid solution in low-grade metabasalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65:3993–4008.
- [Frigione, 1994] Frigione, G.; Sersale, R. (1994). Blastfurnace Cement Mortars manufactured with fresh granulated and weathered Slags. *Cement and Concrete Research*, 24:483–487.
- [Frischat u. a., 2004] Frischat, G. H., Poggemann, J.-F., und Heide, G. (2004). Nanostructure and atomic structure of glass seen by atomic force microscopy. *Physics of Non-Crystalline Solids 10*, 345–346(0):197–202.
- [Frugier u. a., 2009] Frugier, P., Chave, T., und Lartigue, J.-E. (2009). Application of the GRAAL model to leaching experiments with SON68 glass in initially pure water. *Journal of Nuclear Materials*, (392):552–567.
- [Frugier u. a., 2008] Frugier, P., Gin, S., Minet, Y., Chave, T., Bonin, B., Godon, N., Lartigue, J.-E., Jollivet, P., Ayral, A., Windt, L. d., und Santarini, G. (2008). SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model. *Journal of Nuclear Materials*, (380):8–21.
- [Fujii und Kondo, 1983] Fujii, K. und Kondo, W. (1983). Communications of the American Ceramic Society Estimation of Thermochemical Data for Calcium Silicate Hydrate (C-S-H). *Journal of the American Ceramic Society*, 66(12):C220–C221.
- [Fylak, 2011] Fylak, M. (2011). *Untersuchungen zum frühen Hydrationsverhalten von Portland- und Portlandkompositementen*. PhD thesis, Martin-Luther Universität, Halle/Saale.
- [Gan u. a., 1996] Gan, H., Wilding, M. C., und Navrotsky, A. (1996).  $\text{Ti}^{4+}$  in silicate melts: Energetics from high-temperature calorimetric studies and implications for melt structure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(21):4123–4131.
- [Gao und Deng, 2011] Gao, X. und Yang, Y. und Deng, H. (2011). Utilization of beet molasses as a grinding aid in blended cements. *Construction and Building Materials*, 25(9):3782–3789.
- [Gartner, 1993] Gartner, E. und Myers, D. (1993). Influence of tertiary alkanolamines on portland cement hydration. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(6):1521–1530.
- [Gaskell u. a., 1991] Gaskell, P. H., Eckersley, M. C., Barnes, A. C., und Chieux, P. (1991). Medium-Range-Order in the cation distribution of a calcium silicate glass. *Nature*, 350(6320):675–677.
- [Gasparik, 1990] Gasparik, T. (1990). A thermodynamic model for the Enstatite-Diopside join. *American Mineralogist*, 75:1080–1091.
- [Gasparik, 1996] Gasparik, T. (1996). Melting experiments on the Enstatite-Diopside join at 70–224 kbar, including the melting of diopside. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 124(2):139–153.
- [Gin u. a., 2008] Gin, S., Jegou, C., Frugier, P., und Minet, Y. (2008). Theoretical consideration on the application of the Aagaard-Helgeson rate law to the dissolution of silicate minerals and glasses. *Chemical Geology*, 255:14–24.
- [Glasser u. a., 1987] Glasser, F. P., Lachowski, E. E., und Macphee, D. E. (1987). Compositional model for Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) gels, Their solubilities, and free energies of formation. *Journal of the American Ceramic Society*, 70(7):481–485.
- [Glock u. a., 1998] Glock, K., Hirsch, O., Rehak, P., Thomas, B., und Jäger, C. (1998). Novel opportunities for studying the short and medium range order of glasses by MAS NMR,  $^{29}\text{Si}$  double quantum NMR and IR spectroscopies. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 232-234:113–118.
- [Goldschmidt und Barth, 1925] Goldschmidt, V. M. und Barth, T. F. W. (1925). *Videnskapsselskapet: Skrifter Videnskapsselskapet i Kristiania, Matematisk-Naturvidenskapelig Klasse*. Oslo.
- [Grambow, 1992] Grambow, B. (1992). Geochemical approach to glass dissolution. In Zitois, B. K., editor, *Corrosion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductors*, pages 124–152. Noyes Publications and William Andrew, Inc and Elsevier Science & Technology Books, Burlington and Saint Louis.
- [Gražulis u. a., 2009] Gražulis, S., Chateigner, D., Robert, T., Yokochi, A. F. T., Quirós, M., Lutterotti, L., Manakova, E., Butkus, J., Moeck, P., und Le Bail, A. (2009). Crystallography open database – an open-access collection of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, 42(4):726–729.

- [Gražulis u. a., 2012] Gražulis, S., Daškevič, A., Andrius, M., Chateigner, D., Lutterotti, L., Quirós, M., Serebryanaya, N. R., Moeck, P., Downs, R. T., und Le Bail, A. (2012). Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. *Nucleic Acids Research*, 40(D1):D420–D427.
- [Greaves, 1985] Greaves, G. N. (1985). Exafs and the structure of glass. *Effects of Modes of Formation on the Structure of Glass*, 71(1–3):203–217.
- [Griffith, 1921] Griffith, A. A. (1921). The phenomena of rupture and flow in solids. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 221(582-593):163–198.
- [Groß u. a., 1999] Groß, S., Dahlmann, R., und Conrads, R. (1999). Dissolution behaviour of glass from the system CaO–(Mg,Fe)–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>. In European Society of Glass Science and Technology, editor, *Glass science and technology for the 21<sup>st</sup> century*, volume 1, pages 65–72.
- [Gruyaert u. a., 2010] Gruyaert, E., Robeyst, N., und Belie, N. d. (2010). Study of the hydration of portland cement blended with blast-furnace slag by calorimetry and thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 102(3):941–951.
- [Guelle u. a., 1972] Guelle, M. S., Rochietta, C., Rosignoli, D., und Cussino, L. (1972). Mahlhilfsmittel in Mühlen großen Durchmessers. *ZKG International*, (5):234–236.
- [Guin und Wiederhorn, 2006] Guin, J. P. und Wiederhorn, S. M. (2006). Surfaces formed by subcritical crack growth in silicate glasses. *International Journal of Fracture*, 140(1-4):15–26.
- [Gutzow und Schmelzer, 1995] Gutzow, I. und Schmelzer, J. (1995). *The vitreous state: Thermodynamics, structure, rheology, and crystallization*. Springer, Berlin and New York.
- [Gutzow und Schmelzer, 2009] Gutzow, I. und Schmelzer, J. W. P. (2009). The third principle of thermodynamics and the zero-point entropy of glasses: History and new developments: Glass and entropy proceedings of the international workshop on glass and entropy international workshop on glass and entropy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(10-12):581–594.
- [Gy, 2003] Gy, R. (2003). Stress corrosion of silicate glass: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 316(1):1–11.
- [Haha u. a., 2011a] Haha, M. B., Lothenbach, B., Le Saout, G., und Winnefeld, F. (2011a). Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag – part i: Effect of mgo. *Cement and Concrete Research*, 41(9):955–963.
- [Haha u. a., 2011b] Haha, M. B., Lothenbach, B., Le Saout, G., und Winnefeld, F. (2011b). Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag – part ii: Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Cement and Concrete Research*, xx(y):abc–def.
- [Haha u. a., 2010] Haha, M. B., Weerdt, K. d., und Lothenbach, B. (2010). Quantification of the degree of reaction of fly ash. *Cement and Concrete Research*, 40(11):1620–1629.
- [Harder, 2010] Harder, J. (2010). Grinding trends in the cement industry. *ZKG International*, (4):46–58.
- [Hargreaves, 2014] Hargreaves, D. (2014). Global overview. In *The global Cement Report*. Tradeship Publikations Ltd.
- [Heide u. a., 2003] Heide, G., Müller, B., Kloess, G., Moseler, D., und Frischat, G. H. (2003). Structural classification of natural non-crystalline silicates. *Natural Glasses 4: Glasses in Geosciences, Environmental Sciences and Archeometry*, 323(1–3):68–71.
- [Heinz u. a., 2010] Heinz, D., Göbel, M., Hilbig, H., Urbonas, L., und Bujauskaitė, G. (2010). Effect of TEA on fly ash solubility and early age strength of mortar. *Cement and Concrete Research*, 40(3):392–397.
- [Heller u. a., 2011] Heller, T., Müller, T., und Honert, D. (2011). Cement additives based on PCE. *ZKG International*, (2):40–48.
- [Hellmann und Tisserand, 2006] Hellmann, R. und Tisserand, D. (2006). Dissolution kinetics as a function of the gibbs free energy of reaction: An experimental study based on albite feldspar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(2):364–383.
- [Hench, 1975] Hench, L. L. (1975). Characterization of glass corrosion and durability. *Glass Surfaces*, 19(0):27–39.
- [Hench u. a., 1980] Hench, L. L., Clark, D. E., und Yen-Bower, E. L. (1980). Corrosion of glasses and glass-ceramics. *Nuclear and Chemical Waste Management*, 1:59–75.
- [Heren und Ölmez, 1996] Heren, Z. und Ölmez, H. (1996). The influence of ethanolamines on the hydration and mechanical properties of portland cement. *Cement and Concrete Research*, 26(5):701–705.
- [Heren und Ölmez, 1997] Heren, Z. und Ölmez, H. (1997). The influence of ethanolamines on the surface properties of portland cement paste. *Cement and Concrete Research*, 27(6):805–809.
- [Hills, 2007] Hills, L. M. (2007). *Clinker microstructure and grindability: Updated literature review*. Portland Cement Association, Skokie and Ill.
- [Hoffmann, 2012] Hoffmann, H.-J. (2012). Energy and entropy of crystals, melts and glasses or what is wrong in Kauzmann’s paradox? *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 43(6):528–533.
- [Holland und Powell, 1998] Holland, T. J. B. und Powell, R. (1998). An internally-consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest. *Journal of Metamorphic Geology*, 16:309–343.
- [Houston und Carrol, 2009] Houston, J. R.; Maxwell, R. S. und Carrol, S. A. (2009). Transformation of meta-stable calcium silicate hydrates to tobermorite: reaction kinetics and molecular structure from XRD and NMR spectroscopy. *Geochemical Transactions*, 10:1–14.
- [Huang und Shen, 2011] Huang, H. und Shen, X. (2011). Statistical study of cement additives with and without chloride on performance modification of portland cement. *Progress in Natural Science: Materials International*, 21(3):246–253.
- [Huang u. a., 2012] Huang, P. Y., Kurasch, S., Srivastava, A., Skakalova, V., Kotakoski, J., Krasheninnikov, A. V., Hovden, R., Mao, Q., Meyer, J. C., Smet, J., Muller, D. A., und Kaiser, U. (2012). Direct imaging of a two-dimensional silica glass on graphene. *Nano Letters*, 12(2):1081–1086.
- [Hubler u. a., 2011] Hubler, M. H., Thomas, J. J., und Jennings, H. M. (2011). Influence of nucleation seeding on the hydration kinetics and compressive strength of alkali activated slag paste. *Cement and Concrete Research*, 41(8):842–846.

- [Icenhower und Dove, 2000] Icenhower, J. P. und Dove, P. M. (2000). The dissolution kinetics of amorphous silica into sodium chloride solutions: Effect of temperature and ionic strength. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(24):4193–4203.
- [IEA, 2009] IEA (2009). Cement technology roadmap 2009: Carbon emissions reduction up to 2050. International Energy Agency.
- [Iler, 1979] Iler, R. K. (1979). *The chemistry of silica: Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*. A Wiley-Interscience publication. Wiley, New York.
- [Jackle, 1986] Jackle, J. (1986). Models of the glass transition. *Reports on Progress in Physics*, 49(2):171–231.
- [Jackson u. a., 1981] Jackson, J. D. J., Rand, B., und Rawson, H. (1981). Glass surface coatings resistant to mechanical damage. *Thin Solid Films*, pages 5–12.
- [Jansen und Schäfer, 1994] Jansen, E. und Schäfer, W. Will, W. (1994). *R* Values in Analysis of Powder Diffraction Data using Rietveld Refinement. *Journal of Applied Crystallography*, 27:492–496.
- [Jantzen, 1992] Jantzen, C. M. (1992). Thermodynamic approach to glass corrosion. In Zoitos, B. K., editor, *Corrosion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductors*, pages 153–216. Noyes Publications and William Andrew, Inc and Elsevier Science & Technology Books.
- [Jeknavorian u. a., 1998] Jeknavorian, A. A., Barry, E. F., und Serafin, F. (1998). Determination of grinding aids in portland cement by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry. *Cement and Concrete Research*, 28(9):1335–1345.
- [Jensen u. a., 1999] Jensen, O. M., Hansen, P. F., Lachowski, E. E., und Glasser, F. P. (1999). Clinker mineral hydration at reduced relative humidities. *Cement and Concrete Research*, 29:1505–1512.
- [Jünger u. a., 2006] Jünger, M. C. G., Monteiro, P. J. M., und Gartner, E. M. (2006). In situ imaging of ground granulated blast furnace slag hydration: *Journal of materials science*. 41(21):7074–7081.
- [Johnson u. a., 2003] Johnson, C. E., Harris, D. C., Nelson, J. G., Kline, C. F., und Corley, B. L. (Juli 2003). Strengthening of glass and pyroceram with hydrophobic coatings.
- [Kanehashi und Stebbins, 2007] Kanehashi, K. und Stebbins, J. F. (2007). In situ high temperature  $^{27}\text{Al}$  NMR study of structure and dynamics in a calcium aluminosilicate glass and melt. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(44-46):4001–4010.
- [Katsioti u. a., 2009] Katsioti, M., Tsakiridis, P. E., Giannatos, P., Tsibouki, Z., und Marinos, J. (2009). Characterization of various cement grinding aids and their impact on grindability and cement performance: Compatibility of plasters and renders on salt loaded substrates. *Construction and Building Materials*, 23(5):1954–1959.
- [Kauzmann, 1948] Kauzmann, W. (1948). The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures. *Chem. Rev.*, 43(2):219–256.
- [Keil, 1963] Keil, F. (1963). *Hochfenschlacke*, volume 7 of *Stahleisen-Bücher*. Verl. Stahleisen, Düsseldorf, 2 edition.
- [Kern und Weisbrod, 1967] Kern, R. und Weisbrod, A. (1967). *Thermodynamics for Geologists*. Freeman, Cooper and Company, San Francisco.
- [Kiseleva u. a., 1996] Kiseleva, I., Navrotsky, A., Belitsky, I. A., und Fursenko, B. A. (1996). Thermochemistry and phase equilibria in calcium zeolites. *American Mineralogist*, 81:658–667.
- [Klur u. a., 1998] Klur, I., Pollet, B., Virlet, J., und Nonat, A. (1998). C-S-H Structure Evolution with Calcium Content by Multinuclear NMR. In Colombet, P., Grimmer, A.-R., Zanni, H., und Sozzani, P., editors, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials*, volume 4, pages 119 – 142. Springer, Berlin.
- [Kocaba u. a., 2012] Kocaba, V., Gallucci, E., und Scrivener, K. L. (2012). Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 42(3):511–525.
- [Kwan u. a., 1995] Kwan, S., LaRosa, J., und Grutzeck, M. W. (1995).  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Study of Stratlingite. *Journal of the American Ceramic Society*, 78(7):1921–1926.
- [Lasaga, 1998] Lasaga, A. C. (1998). *Kinetic theory in the earth sciences*. Princeton University Press, Princeton and N.J.
- [Lee und Stebbins, 2003] Lee, S. und Stebbins, J. (2003). The distribution of sodium ions in aluminosilicate glasses: a high-field  $^{23}\text{Na}$  MAS and 3Q MAS NMR study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(9):1699–1709.
- [Lerch und Bouge, 1934] Lerch, W. und Bouge, R. H. (1934). Heat of hydration of portland cement paste. *Bureau of Standards Journal of Research*, 12(5):645.
- [Lieber und Richartz, 1972] Lieber, W. und Richartz, W. (1972). Einfluss von Triethanolamin, Zucker und Borsäure auf das Erstarren und Erhärten von Zementen. *ZKG International*, 25(9):403–409.
- [Ligny und Westrum, 1996] Ligny, D. und Westrum, E. F. (1996). Entropy of calcium and magnesium aluminosilicate glasses: 5<sup>th</sup> silicate melt workshop. *Chemical Geology*, 128(1-4):113–128.
- [Lin und Liu, 2006] Lin, C.-C. und Liu, L. (2006). Composition dependence of elasticity in aluminosilicate glasses. *Physics and Chemistry of Minerals*, 33(5):332–346.
- [Link u. a., 2015] Link, T., Bellmann, F., Ludwig, H.-M., und Ben Haha, M. (2015). Reactivity and phase composition of  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  binders made by annealing of alpha-dicalcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*, 67(1):131–137.
- [Lohmeyer, 1979] Lohmeyer, S. (1979). *Werkstoff Glas: Sachgerechte Auswahl, optimaler Einsatz, Gestaltung und Pflege*. expert-Verl, Ehningen bei Böblingen.
- [Loiseau u. a., 2003] Loiseau, P., Caurant, D., Majerus, O., Baffier, N., und Fillet, C. (2003). Crystallization study of ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ )-rich  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$  glasses Part I Preparation and characterization of zirconolite-based glass-ceramics. *Journal of Materials Science*, 38(4):843–852.
- [Lothenbach und Gruskovnjak, 2007] Lothenbach, B. und Gruskovnjak, A. (2007). Hydration of alkali-activated slag: thermodynamic modelling. *Advances in Cement Research*, 19(2):81–92.
- [Lothenbach u. a., 2008] Lothenbach, B., Matschei, T., Möschner, G., und Glasser, F. P. (2008). Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of portland cement. *Cement and Concrete Research*, 38(1):1–18.

- [Lothenbach und Winnefeld, 2006] Lothenbach, B. und Winnefeld, F. (2006). Thermodynamic modelling of the hydration of portland cement. *Cement and Concrete Research*, 36(2):209–226.
- [Lumley u. a., 1996] Lumley, J. S., Gollop, R. S., Moir, G. K., und Taylor, H. F. W. (1996). Degrees of reaction of the slag in some blends with portland cements. *Cement and Concrete Research*, 26(1):139–151.
- [Lupton u. a., 1998] Lupton, D. F., Merker, J., und Schölz, F. (1998). Zur korrekten Verwendung von Platin in RFA-Labors. In *5. Anwendertreffen Röntgenfluoreszenz- und Funkenemissionsspektrometrie*, pages abc–def, Dortmund.
- [Maki u. a., 1993] Maki, I., Ito, S., Tanioka, T., Ohno, Y., und Fukuda, K. (1993). Clinker grindability and textures of alite and belite. *Cement and Concrete Research*, 23(5):1078–1084.
- [Matschei u. a., 2007] Matschei, T., Lothenbach, B., und Glasser, F. P. (2007). Thermodynamic properties of portland cement hydrates in the system  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaSO}_4-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ . *Cement and Concrete Research*, 37(10):1379–1410.
- [May u. a., 1979] May, H. M., Helmke, P. A., und Jackson, M. L. (1979). Gibbsite solubility and thermodynamic properties of hydroxy-aluminum ions in aqueous solution at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(6):861–868.
- [Mazurin, 2007] Mazurin, O. (2007). Problems of compatibility of the values of glass transition temperatures published in the world literature. *Glass Physics and Chemistry*, 33:22–36.
- [Meinhard und Lackner, 2008] Meinhard, K. und Lackner, R. (2008). Multi-phase hydration model for prediction of hydration-heat release of blended cements. *Cement and Concrete Research*, 38(6):794–802.
- [Merkel, 2014] Merkel, T. (2014). Erhebungen zur Erzeugung und Nutzung von Hochofen- und Stahlwerksschlacke. In *FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e. V., editor, FEhS Report 1/2014*, page 18. Duisburg.
- [Merwin u. a., 1989] Merwin, L. H., Sebald, A., und Seifert, F. (1989). The incommensurate-commensurate phase transition in akermanite,  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ , observed by in-situ 29 Si MAS NMR spectroscopy. *Physics and Chemistry of Minerals*, 16(8):752–756.
- [Michalske, 1982] Michalske, T. A.; Freimann, S. (1982). A molecular interpretation of stress corrosion in silica. *Nature*, 295:511–512.
- [Michalske, 1983] Michalske, T. A.; Freimann, S. (1983). A Molecular Mechanism for Stress Corrosion in Vitreous Silica. *Journal of the American Ceramic Society*, 66:284–288.
- [Mills, 2011] Mills, K. C. (2011). The estimation of slag properties. In *Southern African Pyrometallurgy 2011 International Conference*. Southern African Institute of Mining and Metallurgy.
- [Moesgaard u. a., 2010] Moesgaard, M., Keding, R., Skibsted, J., und Yue, Y. (2010). Evidence of intermediate-range order heterogeneity in calcium aluminosilicate glasses. *Chem. Mater.*, 22(15):4471–4483.
- [Mysen und Richet, 2005] Mysen, B. und Richet, P. (2005). *Silicate glasses and melts: properties and structure*. Elsevier.
- [Nakano u. a., 1994] Nakano, A., Kalia, R. K., und Vashishta, P. (1994). First sharp diffraction peak and intermediate-range order in amorphous silica: finite-size effects in molecular dynamics simulations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 171(2):157–163.
- [Navrotsky u. a., 1983] Navrotsky, A., Zimmermann, H. D., und Hervig, R. L. (1983). Thermochemical study of glasses in the system  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6-\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(8):1535–1538.
- [Nicoleau u. a., 2013] Nicoleau, L., Nonat, A., und Perrey, D. (2013). The di- and tricalcium silicate dissolutions. *Cement and Concrete Research*, 47(0):14–30.
- [Olbrich, 1999] Olbrich, E. (1999). *Struktur und Reaktionsfähigkeit von Hüttensandglas*. PhD thesis, Techn. Univ, Clausthal.
- [Olbrich und Frischat, 2001] Olbrich, E. und Frischat, G. H. (2001). Corrosion of granulated glassy blast furnace slags in aqueous solutions. *Glass science and technology*, pages 86–96.
- [Olsen u. a., 1997] Olsen, K. K., Zwanziger, J. W., Hartmann, P., und Jäger, C. (1997). Short and intermediate range order in glass: nuclear magnetic resonance probes of site connectivities and distances: Practical implications of glass structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 222:199–205.
- [Öner, 2000] Öner, M. (2000). A study of intergrinding and separate grinding of blast furnace slag cement. *Cement and Concrete Research*, 30(3):473–480.
- [Öner u. a., 2003] Öner, M., Erdoğan, K., und Günlü, A. (2003). Effect of components fineness on strength of blast furnace slag cement. *Cement and Concrete Research*, 33(4):463–469.
- [Onuma und Morodaira, 1991] Onuma, K. und Morodaira, H. (1991). The system diopside-akermanite-gehlenite at 1 atm. *Journal of Mineralogy, Petrology and Economic Geology*, 86:554–559.
- [Orsini u. a., 1975] Orsini, P. G., Buri, A., und Marotta, A. (1975). Devitrification of glasses in the akermanite-gehlenite system. *Journal of the American Ceramic Society*, 58(7–8):306–311.
- [Osborn u. a., 1969] Osborn, E. F., Gee, K. H., Muan, A., Roeder, P. L., und Ulmer, G. C. (1969). *Studies of Phase Equilibria in the Systems: CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> and CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>* - *Bulletin of the Earth and Mineral Science Experiment Station*. Pennsylvania State University, Pennsylvania.
- [Öveçoglu, 1998] Öveçoglu, M. L. (1998). Microstructural characterization and physical properties of a slag-based glass-ceramic crystallized at 950 and 1100 °C. *Journal of the European Ceramic Society*, 18(2):161–168.
- [Paul, 1990] Paul, A. (1990). *Chemistry of glasses*. Chapman and Hall.
- [Pitzer, 1991] Pitzer, K. S. (1991). *Activity coefficients in electrolyte solutions*. CRC Press, Boca Raton, 2 edition.
- [Poggemann u. a., 2001] Poggemann, J.-F., Goß, A., Heide, G., Rädlein, E., und Frischat, G. H. (2001). Direct view of the structure of a silica glass fracture surface. *Physics of Non-Crystalline Solids 10*, 281(1–3):221–226.
- [Poggemann u. a., 2003] Poggemann, J.-F., Heide, G., und Frischat, G. H. (2003). Direct view of the structure of different glass fracture surfaces by atomic force microscopy. *Physics of Non-Crystalline Solids 10*, 326–327:15–20.

## Literaturquellen

- [Pokrovskii und Helgeson, 1997] Pokrovskii, V. A. und Helgeson, H. C. (1997). Thermodynamic properties of aqueous species and the solubilities of minerals at high pressures and temperatures: the system  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$ . *Chemical Geology*, 137:221–242.
- [Ramachandran, 1973] Ramachandran, V. S. (1973). Action of triethanolamine on the hydration of tricalcium aluminate. *Cement and Concrete Research*, 3:41–54.
- [Ray u. a., 1996] Ray, C. S., Yang, Q., Huang, W., und Day, D. E. (1996). Surface and internal crystallization in glasses as determined by differential thermal analysis. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(12):3155–3160.
- [Recchi u. a., 2010] Recchi, P., Magistri, M., und D'Arcangelo, P. (2010). Facilitating cement grinding in vertical mills. *ZKG International*, (10):53–57.
- [Rechenberg, 1986] Rechenberg, W. (1986). The behaviour of grinding aids in cement grinding. *Zement-Kalk-Gips*, 39(10):577–580.
- [Reddy u. a., 2013] Reddy, A. A., Tulyaganov, D. U., Godel, A., Kapoor, S., Pascual, M. J., und Ferreira, J. M. F. (2013). Sintering and devitrification of glass-powder compacts in the akermanite–gehlenite system. *Journal of Materials Science*.
- [Renaudin u. a., 2009] Renaudin, G., Russias, J., Leroux, F., Cau-dit Coumes, C., und Frizon, F. (2009). Structural characterization of C-S-H and C-A-S-H samples—Part II: Local environment investigated by spectroscopic analyses. *Journal of Solid State Chemistry*, 182(12):3320–3329.
- [Richardson u. a., 1994] Richardson, I. G., Brough, A. R., Groves, G. W., und Dobson, C. M. (1994). The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase. *Cement and Concrete Research*, 24(5):813–829.
- [Richet, 1987] Richet, P. (1987). Heat capacity of silicate glasses. *Chemical Geology*, 62(1-2):111–124.
- [Robie und Hemingway, 1995] Robie, R. A. und Hemingway, B. S. (1995). *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar ( $10^5$  pascals) pressure and at higher temperatures*. U.S. G.P.O. ; For sale by U.S. Geological Survey, Information Services,.
- [Rouxel, 2006] Rouxel, T. (2006). Elastic properties of glasses: a multiscale approach. *Comptes Rendus Mécanique*, 334(12):743–753.
- [Roy, 2009] Roy, A. (2009). Sulfur speciation in granulated blast furnace slag: An X-ray absorption spectroscopic investigation. *Cement and Concrete Research*, 39(8):659–663.
- [Roy und Malek, 1993] Roy, D. M. und Malek, R. I. A. (1993). Hydration of slag cements. In Ghosh, S. N. und Kumar, K., editors, *Mineral admixtures in cement and concrete*, volume 4 of *Progress in cement and concrete*, pages 84–117.
- [Rückriem u. a., 2010] Rückriem, M., Inayat, A., Enke, D., Gläser, R., Einicke, W.-D., und Rockmann, R. (2010). Inverse gas chromatography for determining the dispersive surface energy of porous silica: Characterization of porous materials: From angstroms to millimeters - a collection of selected papers presented at the fifth international workshop cpm-5. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 357(1-3):21–26.
- [Saether und Caritat, 1997] Saether, O. M. und Caritat, P. d. (1997). *Geochemical processes, weathering and groundwater recharge in catchments*. A.A. Balkema, Rotterdam and Brookfield.
- [Salman u. a., 2001] Salman, A. D., Ghadiri, M., und Hounslow, M. J. (2001). *Das 1 x 1 der Komplexometrie: Aus der Praxis für die Praxis*. Merck, Darmstadt.
- [Salman u. a., 2007] Salman, A. D., Ghadiri, M., und Hounslow, M. J. (2007). *Particle breakage*. Elsevier, Amsterdam and Oxford.
- [Salman und Gorham, 2000] Salman, A. D. und Gorham, D. A. (2000). The fracture of glass spheres. *Powder Technology*, 107(1-2):179–185.
- [Sandberg und Doncaster, 2004] Sandberg, P. J. und Doncaster, F. (2004). On the mechanism of strength enhancement of cement paste and mortar with triisopropanolamine. *Cement and Concrete Research*, 34(6):973–976.
- [Scherrer, 1918] Scherrer, P. (1918). Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. page 98.
- [Schäfer, 2003] Schäfer, H. U. (2003). Hat das Mahlverfahren einen Einfluss auf die Hydratation von Hüttensandmehl? *Cement International*, page 84–93.
- [Schilling u. a., 1994] Schilling, P. J., Butler, L. G., Roy, A., und Eaton, H. C. (1994).  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR of NaOH-Activated Blast-Furnace Slag. *Journal of the American Ceramic Society*, 77(9):2363–2368.
- [Schmelzer und Gutzow, 2006] Schmelzer, J. W. P. und Gutzow, I. (2006). The prigogine-defay ratio revisited. *The Journal of Chemical Physics*, 125(18):184511.
- [Schmelzer und Gutzow, 2011] Schmelzer, J. W. P. und Gutzow, I. S. (2011). *Glasses and the glass transition*. Wiley-VCH, Weinheim.
- [Schneider, 2009] Schneider, C. (2009). *Zur Konstitution von Hüttensand, seiner quantitativen Bestimmung und seinem Festigkeitsbeitrag im Zement*. PhD thesis, Techn. Univ. Düsseldorf and Clausthal.
- [Schneider u. a., 2001] Schneider, J., Cincotto, M. A., und Panepucci, H. (2001).  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  high-resolution NMR characterization of calcium silicate hydrate phases in activated blast-furnace slag pastes. *Cement and Concrete Research*, 31(7):993–1001.
- [Scholze, 1988] Scholze, H. (1988). *Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften*. Springer, Berlin [u.a.], 3., neubearb. edition.
- [Schubert, 2003] Schubert, H. (2003). *Handbuch der mechanischen Verfahrenstechnik*. Wiley-VHC, Weinheim.
- [Seemann, 2008] Seemann, S. (2008). *Einfluss des Mahlsystems und der Mahlatmosphäre auf die Zementeigenschaften*. PhD thesis, Techn. Univ. Düsseldorf and Clausthal.
- [Sepeur, 2008] Sepeur, S. (2008). *Nanotechnologie: Grundlagen und Anwendung*. Vincentz Network.
- [Shimoda u. a., 2008a] Shimoda, K., Nemoto, T., und Saito, K. (2008a). Local Structure of Magnesium in Silicate Glasses: A  $\uparrow\text{Mg}$  3QMAS NMR Study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(22):6747–6752.
- [Shimoda u. a., 2006] Shimoda, K., Tobu, Y., Kanehashi, K., Nemoto, T., und Saito, K. (2006). First evidence of multiple Ca sites in amorphous slag structure: Multiple-quantum MAS NMR spectroscopy on calcium-43 at high magnetic field. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 30(3-4):198–202.

- [Shimoda u. a., 2008b] Shimoda, K., Tobu, Y., Kanehashi, K., Nemoto, T., und Saito, K. (2008b). Total understanding of the local structures of an amorphous slag: Perspective from multi-nuclear ( $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{25}\text{Mg}$ , and  $^{43}\text{Ca}$ ) solid-state NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(10-11):1036–1043.
- [Shimoda u. a., 2007] Shimoda, K., Tobu, Y., Shimoikeda, Y., Nemoto, T., und Saito, K. (2007). Multiple  $\text{Ca}^{2+}$  environments in silicate glasses by high-resolution  $^{43}\text{Ca}$  MQMAS NMR technique at high and ultra-high (21.8 T) magnetic fields. *Journal of Magnetic Resonance*, 186(1):156–159.
- [Shin u. a., 2005] Shin, J. W., Wilsmann, W., und Conrardt, R. (2005). Thermochemical and physical properties of glasses based on the system  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . *Physics and Chemistry of Glasses*, 46(2):128–131.
- [Sigg und Stumm, 1994] Sigg, L. und Stumm, W. (1994). *Aquatische Chemie: Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer*. Verlag der Fachvereine und Teubner, Zürich and Stuttgart, 3 edition.
- [Sjöberg, 1996] Sjöberg, S. (1996). Silica in aqueous environments. *Journal of Non-Crystalline Solids*, (196):51–57.
- [Snellings, 2013] Snellings, R. (2013). Solution-controlled dissolution of supplementary cementitious material glasses at pH 13: The effect of solution composition on glass dissolution rates. *Journal of the American Ceramic Society*, 96:2467–2475.
- [Song und Jennings, 1999] Song, S. und Jennings, H. M. (1999). Pore solution chemistry of alkali-activated ground granulated blast-furnace slag. *Cement and Concrete Research*, 29(2):159–170.
- [Sottili und Padovani, 2000] Sottili, L. und Padovani, D. (2000). Einfluss von Mahlhilfsmitteln in der Zementindustrie, Teil 1. *ZKG International*, 53(10):568–575.
- [Sottili und Padovani, 2001] Sottili, L. und Padovani, D. (2001). Einfluss von Mahlhilfsmitteln in der Zementindustrie, Teil 2. *ZKG International*, 54(3):146–151.
- [Stade u. a., 1984] Stade, H., Müller, D., und Scheler, G. (1984).  $^{27}\text{Al}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Koordination des Al in C-S-H. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, (510):16–24.
- [Stark u. a., 1991] Stark, J., Ludwig, H.-M., und Müller, A. (1991). Der Zusammenhang von Hydratationsgrad und mörteltechnischen Kenngrößen. *Silikatechnik*, 42(1):28–30.
- [Stark und Wicht, 2000] Stark, J. und Wicht, B. (2000). *Zement und Kalk: Der Baustoff als Werkstoff*. Baupraxis. Birkhäuser, Basel [u.a.].
- [Stølen u. a., 2005] Stølen, S., Allan, N. L., und Grande, T. (2005). *Chemical thermodynamics of materials: Macroscopic and microscopic aspects*. Wiley, Hoboken and NJ [u.a.], repr. edition.
- [Sun u. a., 2006] Sun, G. K., Young, J. F., und Kirkpatrick, R. J. (2006). The role of Al in C-S-H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples. *Cement and Concrete Research*, 36(1):18–29.
- [Swainson u. a., 1992] Swainson, I. P., Dove, M. T., Schmahl, W. W., und Putnis, A. (1992). Neutron powder diffraction study of the åkermanite-gehlenite solid solution series. *Physics and Chemistry of Minerals*, 19(3):185–195.
- [Swiler u. a., 1995] Swiler, T. P., Simmons, J. H., und Wright, A. C. (1995). Molecular-dynamics study of brittle fracture in silica glass and cristobalite. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 182:68–77.
- [Tandon und Glass, 1998] Tandon, R. und Glass, S. J. (1998). Controlling the fragmentation behavior of stressed glass. In Bradt, R. C., Munz, D., Sakai, M., und White, K. W., editors, *Fracture Mechanics of Ceramics*, pages 77–91. Springer, Berlin.
- [Taylor, 1997] Taylor, H. F. W. (1997). *Cement chemistry*. Thomas Telford Publishing, London, 2. edition.
- [Taylor u. a., 2010] Taylor, R., Richardson, I. G., und Brydson, R. M. D. (2010). Composition and microstructure of 20-year-old ordinary portland cement-ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag. *Cement and Concrete Research*, 40(7):971–983.
- [Thomas u. a., 2009] Thomas, J. J., Jennings, H. M., und Chen, J. J. (2009). Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(11):4327–4334.
- [Tigges, 2009] Tigges, V. E. (2009). *Die Hydratation von Hüttensanden und Möglichkeiten ihrer Beeinflussung zur Optimierung von Hochofenzementeigenschaften*. PhD thesis, Techn. Univ. Düsseldorf and Clausthal.
- [Trenkwalder und Ludwig, 2001] Trenkwalder, J. und Ludwig, H.-M. (2001). Herstellung hüttensandhaltiger Zemente durch getrenntes Mahlen und Mischen im Zementwerk Karlstadt. *ZKG International*, 54(9):480–490.
- [Tribaudino u. a., 2005] Tribaudino, M., Nestola, F., und Meneghini, C. (2005). Rietveld refinement of clinopyroxenes with intermediate Ca-content along the join diopside-enstatite. *The Canadian Mineralogist*, 86:1411–1421.
- [Tropin u. a., 2011a] Tropin, T. V., Schmelzer, J. W. P., und Schick, C. (2011a). On the dependence of the properties of glasses on cooling and heating rates: I. entropy, entropy production, and glass transition temperature. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(4):1291–1302.
- [Tropin u. a., 2011b] Tropin, T. V., Schmelzer, J. W. P., und Schick, C. (2011b). On the dependence of the properties of glasses on cooling and heating rates ii: Prigogine-defay ratio, fictive temperature and fictive pressure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(4):1303–1309.
- [Tugrul Albayrak u. a., 2005] Tugrul Albayrak, A., Yasar, M., Gurkaynak, M. A., und Gurgey, I. (2005). Investigation of the effects of fatty acids on the compressive strength of the concrete and the grindability of the cement. *Cement and Concrete Research*, 35(2):400–404.
- [Umlauf u. a., 2003] Umlauf, R., Wang, P. Z., Rudert, V., und Trettin, R. (2003). Recrystallisation of granulated blast-furnace slags and the significance for the hydraulic reactivity. *Advances in Cement Research*, 15(1):29–33.
- [USGS, 2014] USGS (2014). *Minerals yearbook*. U.S. Dept. of the Interior, U.S. Geological Survey.
- [Varshneya, 2010] Varshneya, A. K. (2010). The physics of chemical strengthening of glass: Room for a new view. *12<sup>th</sup> International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids (PNCS 12)*, 356(44–49):2289–2294.
- [VDZ, 2014] VDZ (2014). Zahlen und Daten. In *Zementindustrie in Deutschland 2014*. Verein Deutscher Zementwerke e.V.

## Literaturquellen

- [Vidal u. a., 2005] Vidal, O., Parra, T., und Vieillard, P. (2005). Thermodynamic properties of the tschermak solid solution in fe-chlorite: Application to natural examples and possible role of oxidation. *American Mineralogist*, 90:347–358.
- [Vieillard u. a., 2011] Vieillard, P., Blanc, P., F., I., C., Gailhanou, H., und Gaboreau, S. (2011). Hydration thermodynamics of the swy-1 montmorillonite saturated with alkali and alkaline-earth cations: A predictive model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75:5664–5685.
- [Vogel, 1992] Vogel, W. (1992). *Glaschemie*. Springer, Berlin u.a., 3 edition.
- [Wagman u. a., 1982] Wagman, D. D., Evenas, W. H., Parker, V. B. ans Schumm, I. H., Bailey, S. M., Churney, K. L., und Nuttall, R. L. (1982). *The NBS tables of chemical thermodynamic properties : selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units*. American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Bureau of Standards, Washington D.C.
- [Wang u. a., 2002] Wang, P. Z., Rudert, V., Lang, E., und Trettin, R. (2002). Einfluss des TiO<sub>2</sub>-Gehaltes auf die Reaktivität von Hüttensanden. *Cement International*, (1):120–128.
- [Wang u. a., 2005] Wang, P. Z., Rudert, V., und Trettin, R. (2005). Effect of fineness and particle size distribution of granulated blast furnace-slag on the hydraulic reactivity in cement systems. *Advances in Cement Research*, 17(4):161–166.
- [Wang u. a., 2003] Wang, P. Z., Trettin, R., und Rudert, V. (2003). Einflussgrößen auf die Reaktivität von Hüttensanden und ihre Beurteilung. In *15. Internationale Baustofftagung IBAUSIL*, pages 1–1321 – 1–1335.
- [Wang u. a., 2004] Wang, P. Z., Trettin, R., Rudert, V., und Spaniol, T. (2004). Influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on hydraulic reactivity of granulated blast-furnace slag, and the interaction between Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO. *Advances in Cement Research*, 16(1):1–7.
- [Wang und Scrivener, 1995] Wang, S.-D. und Scrivener, K. L. (1995). Hydration products of alkali activated slag cement. *Cement and Concrete Research*, 25(3):561–571.
- [Wang und Scrivener, 2003] Wang, S.-D. und Scrivener, K. L. (2003). <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al NMR study of alkali-activated slag. *Cement and Concrete Research*, 33(5):769–774.
- [Warner und Luth, 1973] Warner, R. und Luth, W. C. (1973). Two-phase data for the join monticellite (CaMgSiO<sub>4</sub>) - forsterite (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>): Experimental results and numerical analysis. *American Mineralogist*, 58:998–1008.
- [Wassing, 2003] Wassing, W. (2003). Relationship between the chemical reactivity of granulated blastfurnace slags and the mortar standard compressive strengths of the blastfurnace cements produced from them. *Cement International*, 1(5):95–109.
- [Wassing und Tigges, 2008a] Wassing, W. und Tigges, V. E. (2008a). Improving the early strength of blastfurnace cement mortars and concretes by fixation of silicate hydrogels with reactive aluminates. *Cement International*, 6(5):63–78.
- [Wassing und Tigges, 2008b] Wassing, W. und Tigges, V. E. (2008b). The significance of the silicate in granulated blast-furnace slags for the early strength of blastfurnace cement mortars and concretes. *Cement International*, 6(2):98–109.
- [Webb und Garofalini, 1998] Webb, E. B. und Garofalini, S. H. (1998). Relaxation of silica glass surfaces before and after stress modification in a wet and dry atmosphere: molecular dynamics simulations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, pages 47–57.
- [Wedler, 2010] Wedler, G. (2010). *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 5., vollst. überarb. und aktualis. aufl., 2. nachdr. edition.
- [Weinberg u. a., 1989] Weinberg, M., Uhlmann, D. R., und Zanotto, E. D. (1989). "nose methode" of calculating critical cooling rates for glass formation. *Journal of the American Ceramic Society*, 77(11):2054–2058.
- [Westphal, 2007] Westphal, T. (2007). *Quantitative Rietveld-Analyse von amorphen Materialien: am Beispiel von Hochofenschlacken und Flugaschen*. PhD thesis.
- [White, 1992] White, W. B. (1992). Theory of corrosion of glass and ceramics. In Zaitos, B. K., editor, *Corrosion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductors*, pages 2–27. Noyes Publications and William Andrew, Inc and Elsevier Science & Technology Books.
- [Wiederhorn, 1967] Wiederhorn, S. M. (1967). Influence of water vapor on crack propagation in soda-lime glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 50(8):407–414.
- [Wiederhorn und Bolz, 1970] Wiederhorn, S. M. und Bolz, L. H. (1970). Stress corrosion and static fatigue of glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 53(10):543–548.
- [Wienke u. a., 2002] Wienke, L., Lander, S., Stark, U., und Müller, A. (2002). Untersuchungen zur Mahlung von Rohstoffen, Abfällen und Zwischenprodukten in einer kleintechnischen Anlage. pages 39–48.
- [Winnefeld, 2008] Winnefeld, F. (2008). Influence of cement ageing and addition time on the performance of superplasticizers. *ZKG International*, 61(11):68–77.
- [Wünsche, 1996] Wünsche, C. (1996). *Bruchvorgänge in Gläsern untersucht mit dem Rasterkraftmikroskop*. PhD thesis, Univ, Clausthal-Zellerfeld.
- [Wolff-Boenisch u. a., 2006] Wolff-Boenisch, D., Gislason, S. R., und Oelkers, E. H. (2006). The effect of crystallinity on dissolution rates and CO<sub>2</sub> consumption capacity of silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(4):858–870.
- [Yokoyama u. a., 1989] Yokoyama, T., Takahashi, Y., Yamanaka, C., und Tarutani, T. (1989). Effect of aluminium on the polymerization silicic acid in aqueous solution and the deposition of silica of silica. *Geothermics*, 18(1–2):321–326.
- [Yoshida u. a., 2004] Yoshida, S., Hidaka, A., und Matsuoka, J. (2004). Crack initiation behavior of sodium aluminosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 344(1–2):37–43.
- [Zachariasen, 1932] Zachariasen, W. H. (1932). The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, 54(10):3841–3851.

# Anhang

## Daten zu Kapitel 5

### Rohdaten der PPMS-Messung

Die gemessenen Rohdaten des Relaxationskalorimeters, bestehend aus je drei Einzelmessungen mit Datenpunkten im logarithmischen Maßstab, wurden unter Verwendung von Gleichung A.1 geglättet. Die Messung und Berechnung wurde von Prof. Edgar Dachs, Universität Salzburg, durchgeführt. Die hier angewandte Funktion zum Fit der Rohdaten enthält drei separate Terme zur Beschreibung von  $C_p(T)$ . Dies erlaubt eine präzisere Beschreibung als übliche Maier-Kelley Polynome. Die einzelnen Terme von *Debye* ( $D(\theta_D)$ ), *Einstein* ( $E(\theta_E)$ ) und *Schottky* ( $S(\theta_s)$ ) sind in Veröffentlichungen des Bearbeiters erläutert [Dachs und Bertoldi, 2005, Dachs und Geiger, 2009].

$$C_p = 3R(n \cdot D(\theta_D) + m \cdot E(\theta_E) + n_s \cdot S(\theta_s)) \quad (\text{A.1})$$

**Tabelle A.1:** spezifischen Wärmekapazität  $c_p(T)$  für das CMAS-Glas und für HÜS S, geglättete Werte

CMAS-Glas			HÜS S		
T / K	$C_p$ / J mol <sup>-1</sup>	S / J mol <sup>-1</sup>	T / K	$C_p$ / J mol <sup>-1</sup>	S / J mol <sup>-1</sup>
5	0,008	0,003	5	0,010	0,003
6	0,014	0,005	6	0,017	0,006
7	0,022	0,007	7	0,027	0,009
8	0,034	0,011	8	0,041	0,013
9	0,049	0,016	9	0,060	0,019
10	0,069	0,022	10	0,084	0,027
11	0,095	0,030	11	0,113	0,036
12	0,127	0,039	12	0,149	0,047
13	0,165	0,051	13	0,192	0,061
14	0,210	0,065	14	0,242	0,077
15	0,263	0,081	15	0,298	0,096
20	0,631	0,203	20	0,689	0,231
25	1,172	0,399	25	1,255	0,442
30	1,878	0,672	30	1,977	0,733
35	2,733	1,024	35	2,818	1,099
40	3,730	1,453	40	3,772	1,536
45	4,792	1,953	45	4,816	2,040
50	5,895	2,515	50	5,892	2,603
60	8,193	3,791	60	8,108	3,872
70	10,564	5,231	70	10,390	5,293
80	12,944	6,797	80	12,703	6,831
90	15,275	8,457	90	14,993	8,460
100	17,532	10,187	100	17,215	10,155
110	19,703	11,962	110	19,337	11,896

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*

**Tabelle A.1:** spezifischen Wärmekapazität  $c_p(T)$  für das CMAS-Glas und für HÜS S, geglättete Werte

CMAS-Glas			HÜS S		
T / K	$C_p$ / J mol <sup>-1</sup>	S / J mol <sup>-1</sup>	T / K	$C_p$ / J mol <sup>-1</sup>	S / J mol <sup>-1</sup>
120	21,780	13,765	120	21,349	13,666
130	23,782	15,587	130	23,249	15,450
140	25,689	17,419	140	25,045	17,240
150	27,520	19,250	150	26,748	19,026
160	29,267	21,082	160	28,364	20,804
170	30,929	22,913	170	29,904	22,571
180	32,505	24,726	180	31,372	24,322
190	34,006	26,520	190	32,773	26,056
200	35,413	28,304	200	34,111	27,772
210	36,744	30,060	210	35,387	29,467
220	37,990	31,797	220	36,605	31,141
230	39,171	33,515	230	37,765	32,794
240	40,275	35,205	240	38,871	34,426
250	41,304	36,867	250	39,923	36,034
260	42,277	38,510	260	40,922	37,619
270	43,183	40,124	270	41,873	39,181
280	44,042	41,710	280	42,774	40,721
290	44,835	43,268	290	43,629	42,236
298,15	45,449	44,524	298,15	44,294	43,455

### Rohdaten der Lösungskalorimetrie

Die Bestimmung der Lösungswärmen  $Q_L$  einer Hüttensandprobe oder deren Kristallisat zeigen eine vergleichsweise hohe Streuung der Einzelwerte. Da die Mittelwerte und deren Standardabweichungen stark von Ausreißern beeinflusst werden, wurden diese in einem Ausreißertest nach Grubbs lokalisiert und nicht in die Berechnung des Mittelwertes einbezogen. Der Test wurde auf dem 95 %-Signifikanzniveau durchgeführt.

**Tabelle A.2:** Messwerte  $Q_L$  der Feststoffe in HF/HNO<sub>3</sub>-Mischung unter Verwendung der **adiabatischen Lösungskalorimetrie nach DIN EN 196**, statistische Ausreißer auf einem Signifikanzniveau von 95 % sind kursiv hervorgehoben, der Mittelwert  $\bar{x}$  und die Standardabweichung  $\sigma$  sind von Ausreißern bereinigt

(a) Ergebnisse des CMAS-Glases									
Versuch Nr.	Glas		entglast		kristallisiert aus der Schmelze				
1	2691,2	<i>2467,9</i>			<i>2442,1</i>				
2	<i>2655,2</i>		2484,8		2515,5				
3	<i>2627,2</i>		2476,4		2490,4				
4	<i>2562,7</i>								
5	2682,1								
6	2681,0								
7	2706,0								
8	2677,2								
9	2690,0								
10	2702,9								
11	2702,3								
12	2679,9								
$\bar{x}$	$J\ g^{-1}$	<b>2690,3</b>	<b>2480,6</b>		<b>2503,0</b>				
$\sigma$		10,5	4,2		12,6				
gültige Werte n		9	2		2				

(b) Ergebnisse der Hüttensande A, C, D und S									
Versuch Nr.	HUES A		HUES C		HUES D		HUES S		
	Glas	entglast	Glas	entglast	Glas	entglast	Glas	entglast	
1	<i>2596,6</i>	2279,6	<i>2583,6</i>	2251,7	2588,2	2276,2	2623,2	2277,0	
2	2573,1	<i>2264,9</i>	<i>2573,6</i>	2258,7	2578,8	2277,2	2617,5	2267,2	
3	<i>2549,2</i>	<i>2275,1</i>	2576,9	<i>2294,3</i>	2588,4	<i>2291,8</i>	2627,2	2260,4	
4	2567,8	2279,3	2576,6	<i>2275,1</i>	2578,2		2599,6	2256,6	
5							2613,7	2237,7	
6							2608,4	2241,9	
7							2608,3	2239,6	
8							2595,4	2254,4	
9								2251,2	
10								2261,8	
$\bar{x}$	$J\ g^{-1}$	<b>2570,4</b>	<b>2279,4</b>	<b>2576,7</b>	<b>2255,2</b>	<b>2583,4</b>	<b>2276,7</b>	<b>2611,7</b>	<b>2254,8</b>
$\sigma$		2,7	0,2	0,1	3,5	4,9	0,5	10,3	12,0
gültige Werte n		2	2	2	2	4	2	8	10

**Tabelle A.3:** Messwerte  $Q_L$  der Feststoffe in HF/HNO<sub>3</sub>-Mischung unter Verwendung der **isothermale Lösungskalorimetrie**, statistische Ausreißer auf einem Signifikanzniveau von 95 % sind kursiv hervorgehoben, der Mittelwert  $\bar{x}$  und die Standardabweichung  $\sigma$  sind ausreißerbereinigt

(a) Ergebnisse des CMAS-Glases									
Versuch Nr.		Glas	entglast	kristallisiert aus der Schmelze					
1		2779,0	2533,0						
2		2717,2	2523,4						
3		2780,0	2475,0						
4		2784,6	2396,5						
5	J g <sup>-1</sup>	2794,0	2462,8						
6		2652,0							
7		2732,1							
8		2704,3							
9		2773,9							
$\bar{x}$	J g <sup>-1</sup>	<b>2746,3</b>	<b>2478,1</b>						
$\sigma$		45,2	48,9						
gültige Werte n		9	5						

(b) Ergebnisse der Hüttensande A, C, D und S									
Messwert Nr.		HUES A		HUES C		HUES D		HUES S	
		Glas	entglast	Glas	entglast	Glas	entglast	Glas	entglast
1		2492,2	2209,0	2565,5	2220,4	2520,6	2111,3	2531,9	2246,2
2		2578,3	2243,1	2544,9	2208,0	2489,5	2168,4	2590,0	2213,5
3		2517,6	2217,1	2542,3	2214,6	2566,0	2204,8	2532,0	2232,9
4	J g <sup>-1</sup>	2589,6				2693,8	2234,6	2508,2	2278,9
5		2531,6				2633,3		2558,7	2262,3
6		2543,9							
7		2595,9							
8		2552,6							
$\bar{x}$	J g <sup>-1</sup>	<b>2550,2</b>	<b>2213,1</b>	<b>2543,6</b>	<b>2217,5</b>	<b>2580,7</b>	<b>2219,7</b>	<b>2544,2</b>	<b>2246,8</b>
$\sigma$		34,0	4,1	1,3	2,9	74,4	14,9	27,9	22,7
gültige Werte n		8	2	2	2	5	2	5	5

**RFA-Analysen**

Die Anwendbarkeit der in Kapitel 5 demonstrierten Vorgehensweise zur Bestimmung thermodynamischer Bildungsdaten an Hüttensanden setzt voraus, dass sich die beiden Zustände *glasig* und *kristallin* lediglich in ihrer Struktur, jedoch nicht in ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden. Diese Voraussetzung wurde experimentell für die industriellen Hüttensande durch die Analyse der chemischen Zusammensetzung beider Zustände bestätigt (Tabelle A.4).

**Tabelle A.4:** RFA-Analysen des glasigen und des kristallinen Zustand aller untersuchten Proben

Oxid	HUES A		HUES C		HUES D		HUES S	
	Glas	entglast	Glas	entglast	Glas	entglast	Glas	entglast
Na <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,14	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	7,93	7,71	4,97	4,88	5,51	5,82	8,50	8,54
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,36	10,34	10,69	10,85	10,25	10,59	8,89	9,05
SiO <sub>2</sub>	40,52	40,58	35,76	35,88	36,20	36,43	38,36	38,23
SO <sub>3</sub>	1,98	1,63	2,69	2,54	1,92	1,78	2,74	2,49
K <sub>2</sub> O	1,28	1,40	0,56	0,77	0,66	0,69	0,85	0,77
CaO	35,46	35,98	43,18	43,01	42,61	42,44	38,96	39,14
TiO <sub>2</sub>	0,55	0,54	1,37	1,21	0,80	0,93	0,87	0,86
MnO	1,18	1,18	0,29	0,25	0,65	0,61	0,19	0,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,71	0,74	0,62	0,61	1,01	0,97	0,63	0,63

**Literaturdaten**

Für die Berechnungen in Abschnitt 5.5 wurden folgende Literaturdaten verwendet.

**Tabelle A.5:** Bildungsdaten verwendeter Reaktanten und Produkte

Reaktant / Produkte	Stöchiometrie	$\Delta_f G^\circ$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f H^\circ$ kJ mol <sup>-1</sup>	Quelle
<b>verwendete Daten zu Reaktanten</b>				
CH	Ca(OH) <sub>2</sub>	-897	-985	[Babushkin u. a., 1985]
C $\bar{S}$	CaSO <sub>4</sub>	-1313	-1425	[Babushkin u. a., 1985]
H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	-237,18	-285,83	[Babushkin u. a., 1985]
<b>vorrangig verwendete Daten zu Produkten</b>				
C-S-H	1,70 Ca(OH) <sub>2</sub> · SiO <sub>2</sub> · 1,784 H <sub>2</sub> O	-2630	-2890	[Fujii und Kondo, 1983]
	0,83 Ca(OH) <sub>2</sub> · SiO <sub>2</sub> · 0,50 H <sub>2</sub> O	-1744,4	-1916	[Lothenbach u. a., 2008]
AFm	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>14</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	-7326,6	-8302	[Lothenbach u. a., 2008]
	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>10</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	-4812,8	-5433	[Lothenbach u. a., 2008]
HT	Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>14</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	-6394,56	-7196	[Lothenbach u. a., 2008]
Gips	CaSO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	-1797,5	-2022,6	[Babushkin u. a., 1985]
<b>Vergleichsdaten und Daten zu alternativen Rechenwegen</b>				
C-S-H	1,67 Ca(OH) <sub>2</sub> · SiO <sub>2</sub> · 0,43 H <sub>2</sub> O	-2480,8	-2723	[Lothenbach u. a., 2008]
	0,93 Ca(OH) <sub>2</sub> · SiO <sub>2</sub> · 1,73 H <sub>2</sub> O	-1720		[Glasser u. a., 1987]
	1,63 Ca(OH) <sub>2</sub> · SiO <sub>2</sub> · 2,43 H <sub>2</sub> O	-2350		[Glasser u. a., 1987]
C-A-S-H	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> (OH) <sub>10</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	-5705,2	-6360	[Lothenbach u. a., 2008]
	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>0,8</sub> (OH) <sub>8,8</sub>	-5368,0	-5855	[Matschei u. a., 2007]

## Daten zu Kapitel 6

## Kalibrierung der ICP-OES

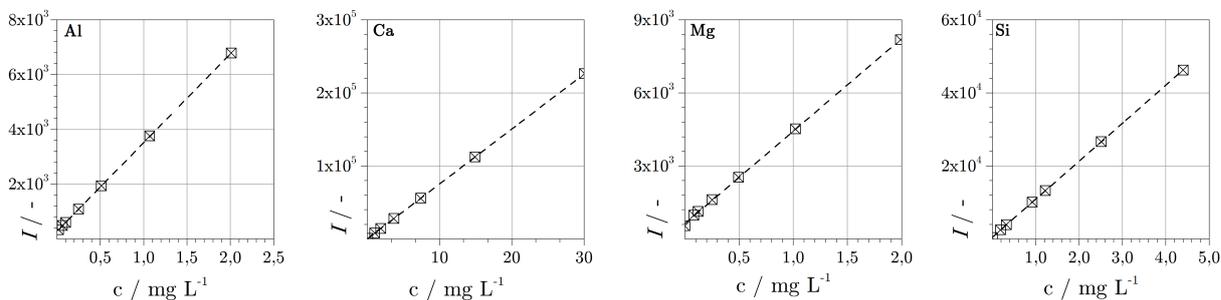


Abbildung A.1: Messbereich in Wasser (L1), gezeigt ist die Kalibrierung eines Messtages

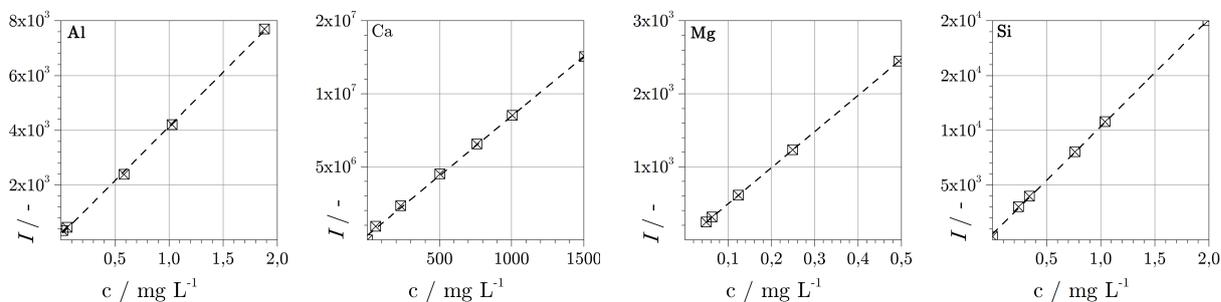
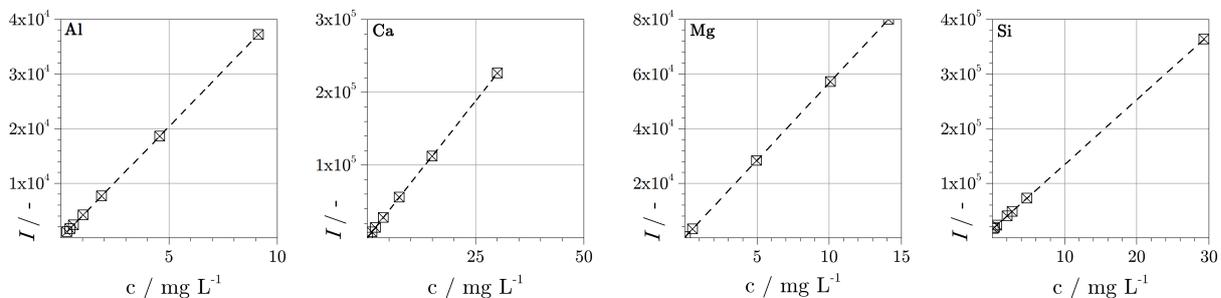
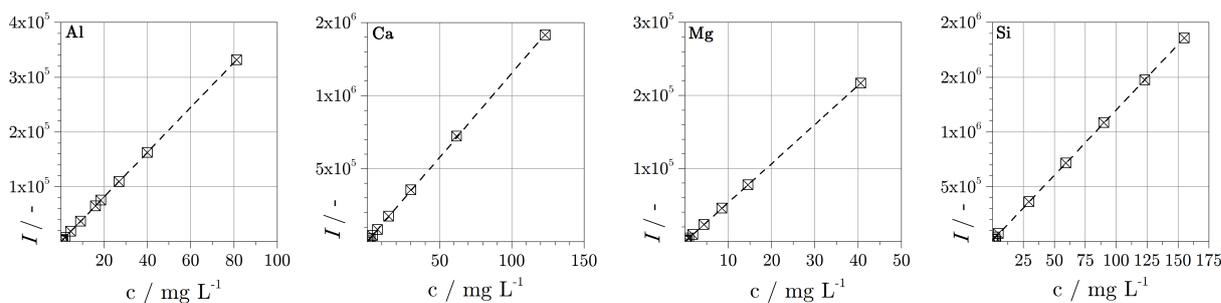
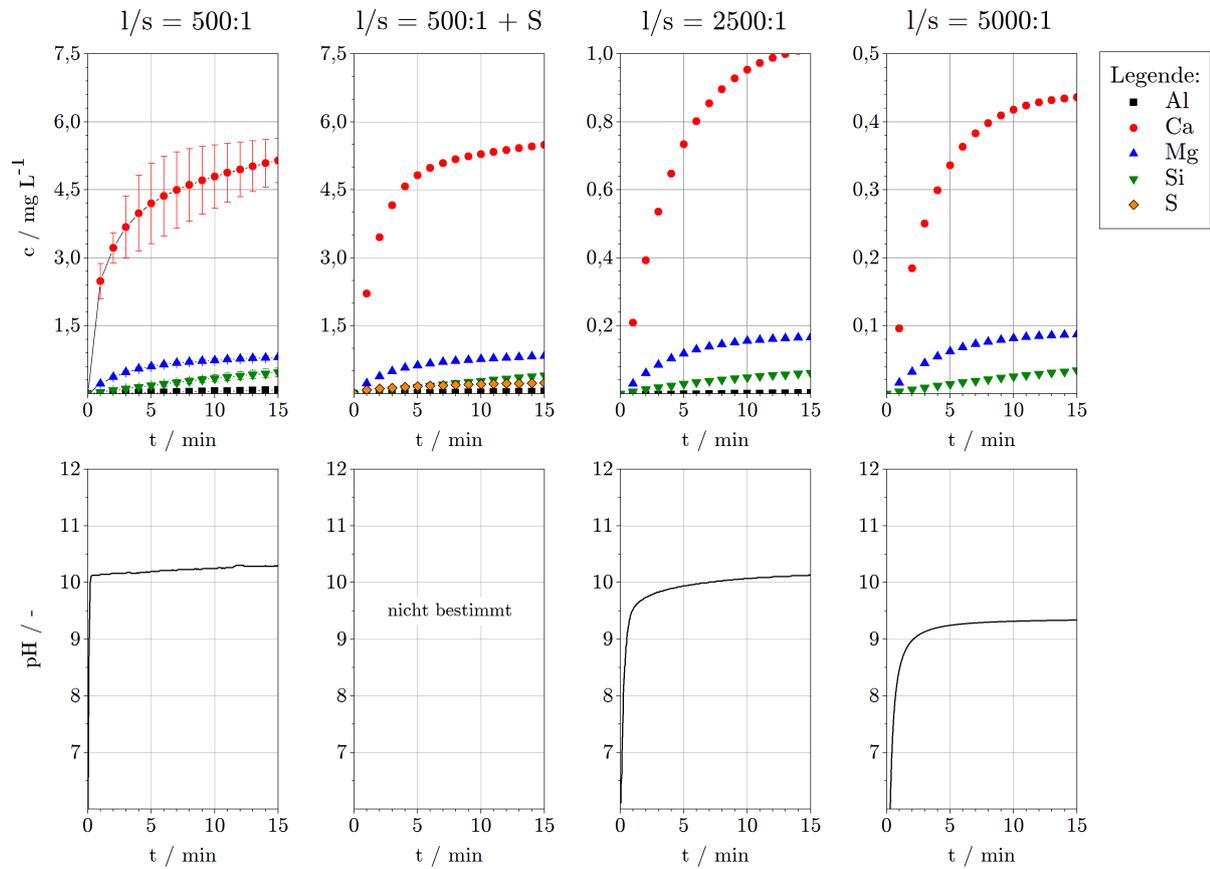
Abbildung A.2: Messbereich in  $\text{Ca(OH)}_2$ -Lösung (L2), gezeigt ist die Kalibrierung eines Messtages

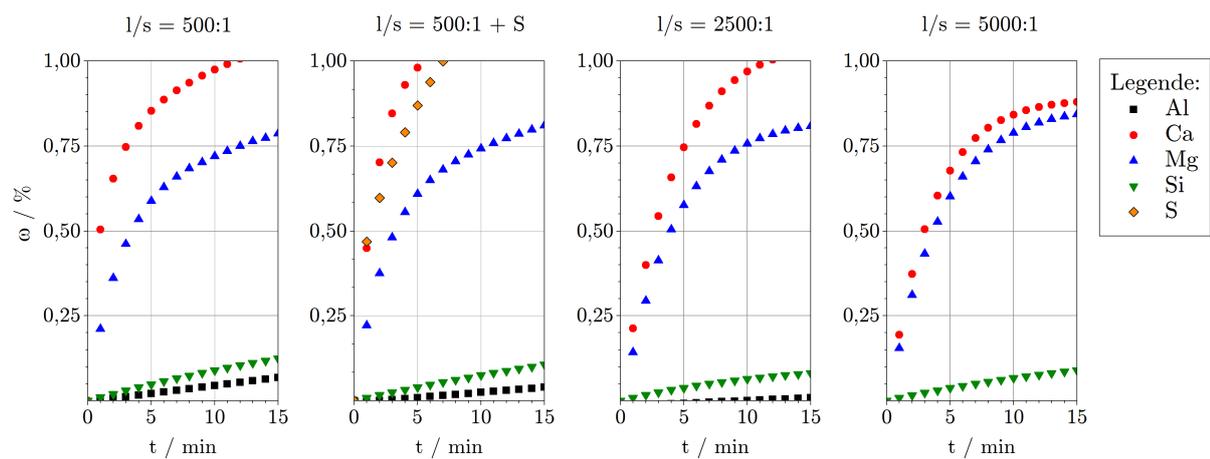
Abbildung A.3: Messbereich in KOH-Lösung (L3), gezeigt ist die Kalibrierung eines Messtages

Abbildung A.4: Messbereich in  $\text{HNO}_3$ -Lösung (L5), gezeigt ist die Kalibrierung eines Messtages

**Auflösungsexperimente am Hüttensand A in H<sub>2</sub>O**

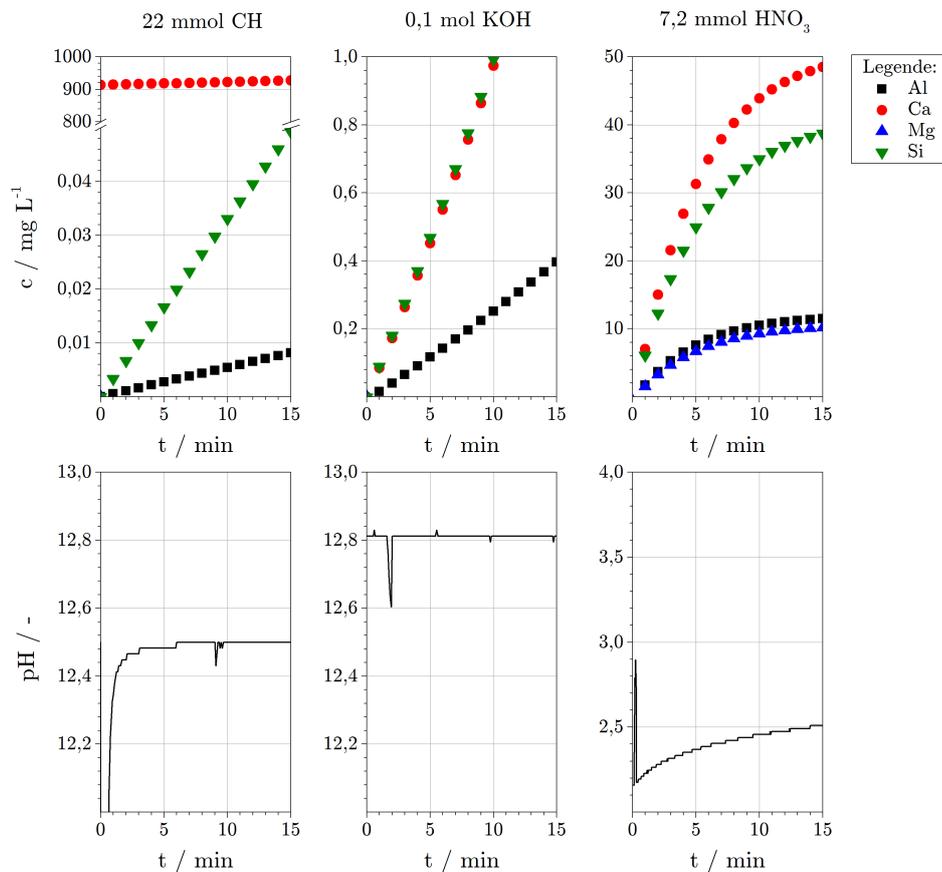


**Abbildung A.5:** Rohdaten der Auflösungsexperimente des HÜS A ( $A_s = 1,0112 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) in L1, dargestellt sind die gemessenen Ionenkonzentrationen und die simultan gemessenen pH-Werte der Lösung

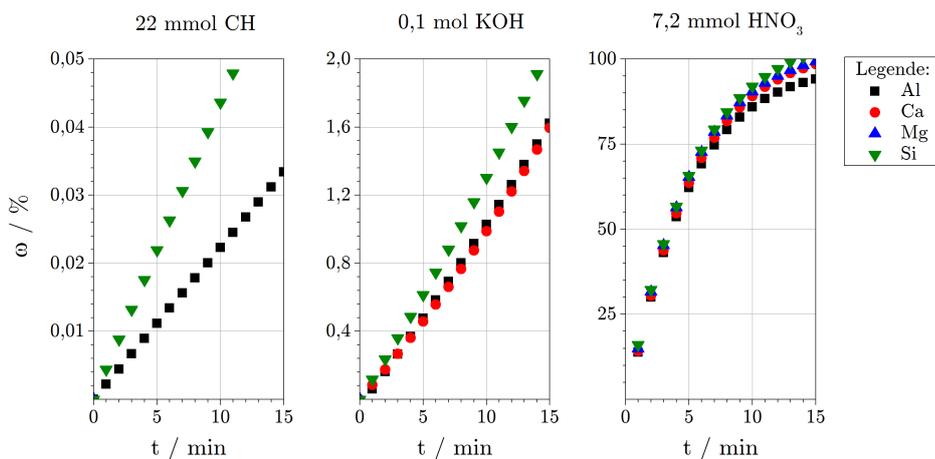


**Abbildung A.6:** Darstellung der Abbildung A.5 als gelösten Anteile  $\omega_x(t)$

### Auflösungsexperimente am Hüttensand A in anderen Lösungsmedien

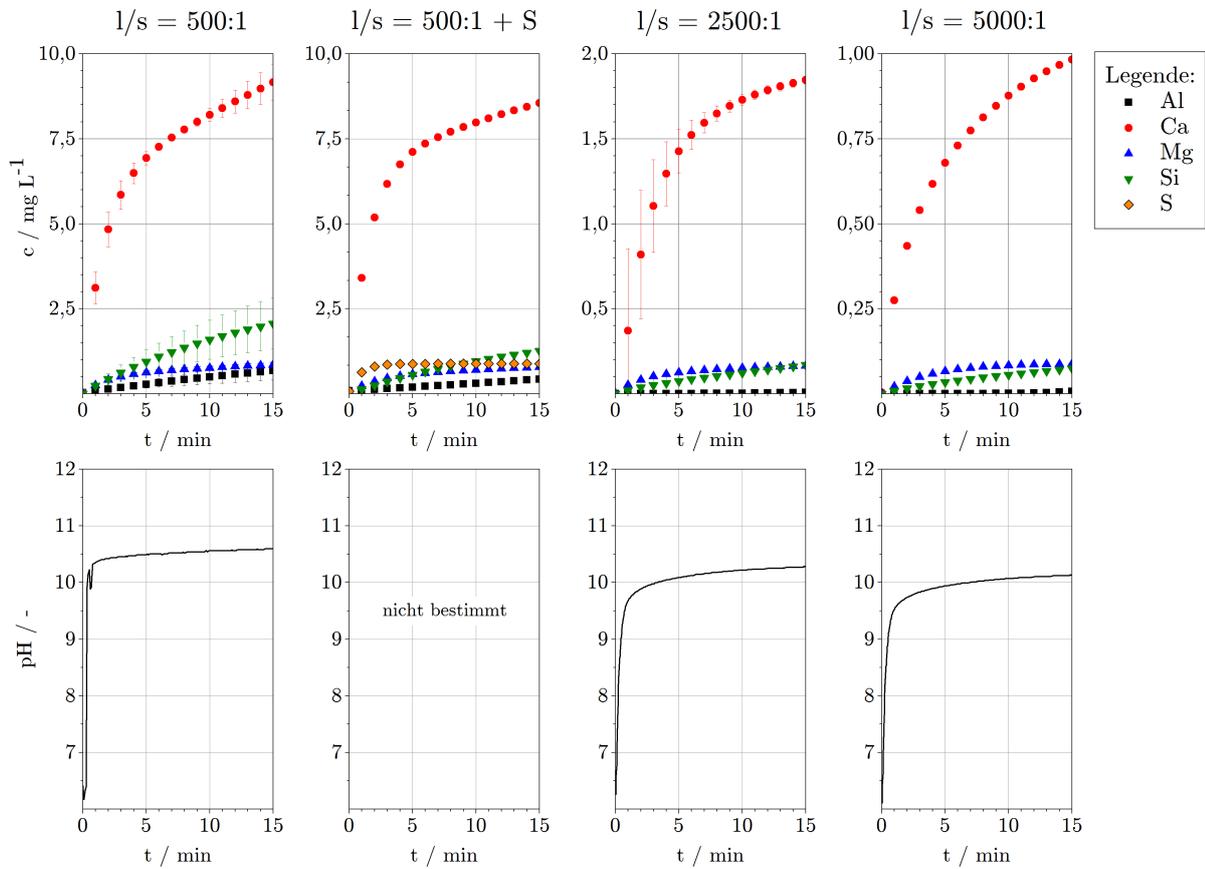


**Abbildung A.7:** Rohdaten der Auflösungsexperimente des HÜS A ( $A_s = 1,0112 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) in L2, L3 und L5, dargestellt sind die gemessenen Ionenkonzentrationen und die simultan gemessenen pH-Werte der Lösung

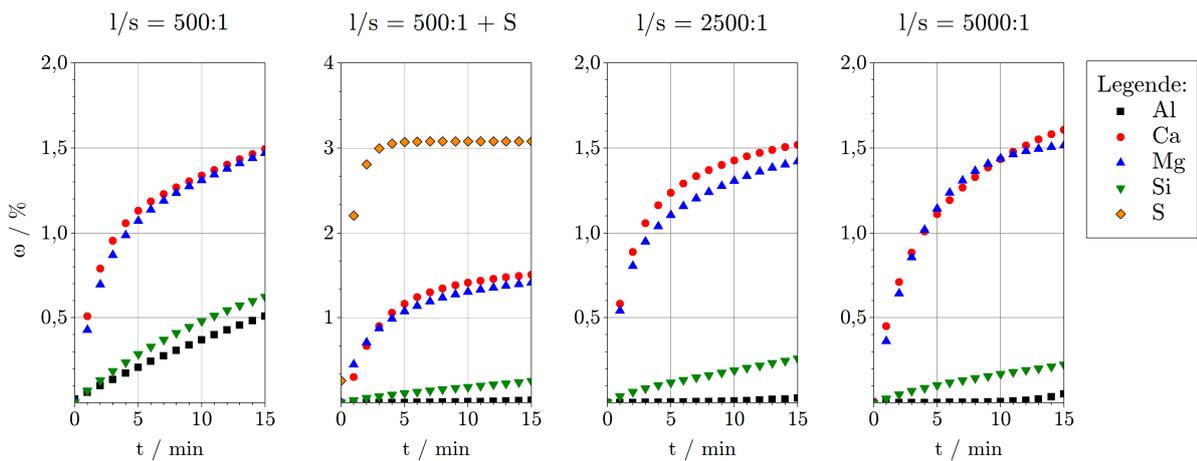


**Abbildung A.8:** Darstellung der Abbildung A.7 als gelösten Anteile  $\omega_x(t)$

**Auflösungsexperimente am Hüttensand C in H<sub>2</sub>O**

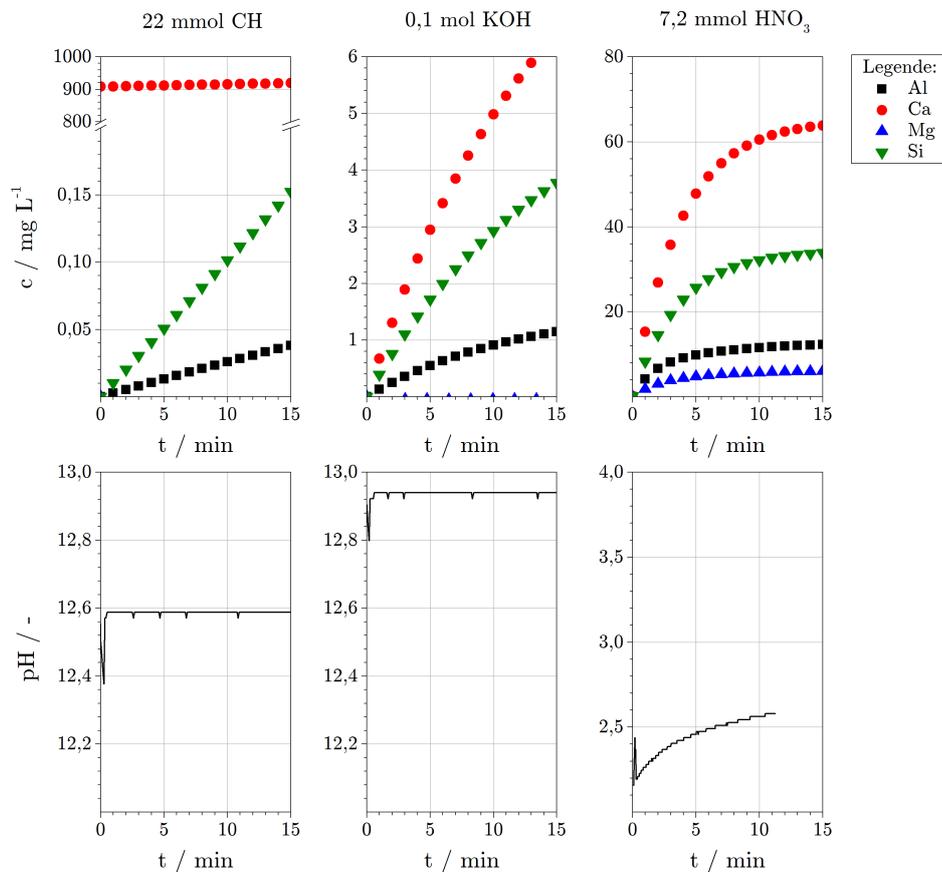


**Abbildung A.9:** Rohdaten der Auflösungsexperimente des HÜS C ( $A_s = 0,9477 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) in L1, dargestellt sind die gemessenen Ionenkonzentrationen und die simultan gemessenen pH-Werte der Lösung

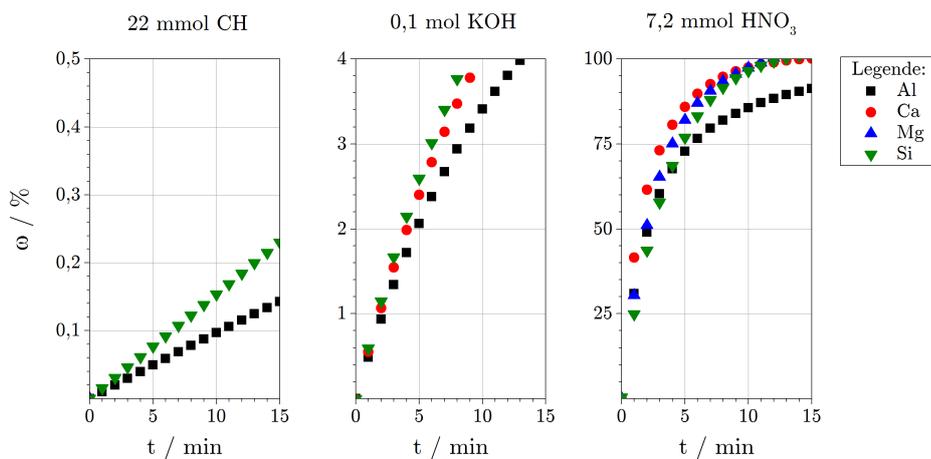


**Abbildung A.10:** Darstellung der Abbildung A.9 als gelösten Anteile  $\omega_x(t)$

### Auflösungsexperimente am Hüttensand C in anderen Lösungsmedien

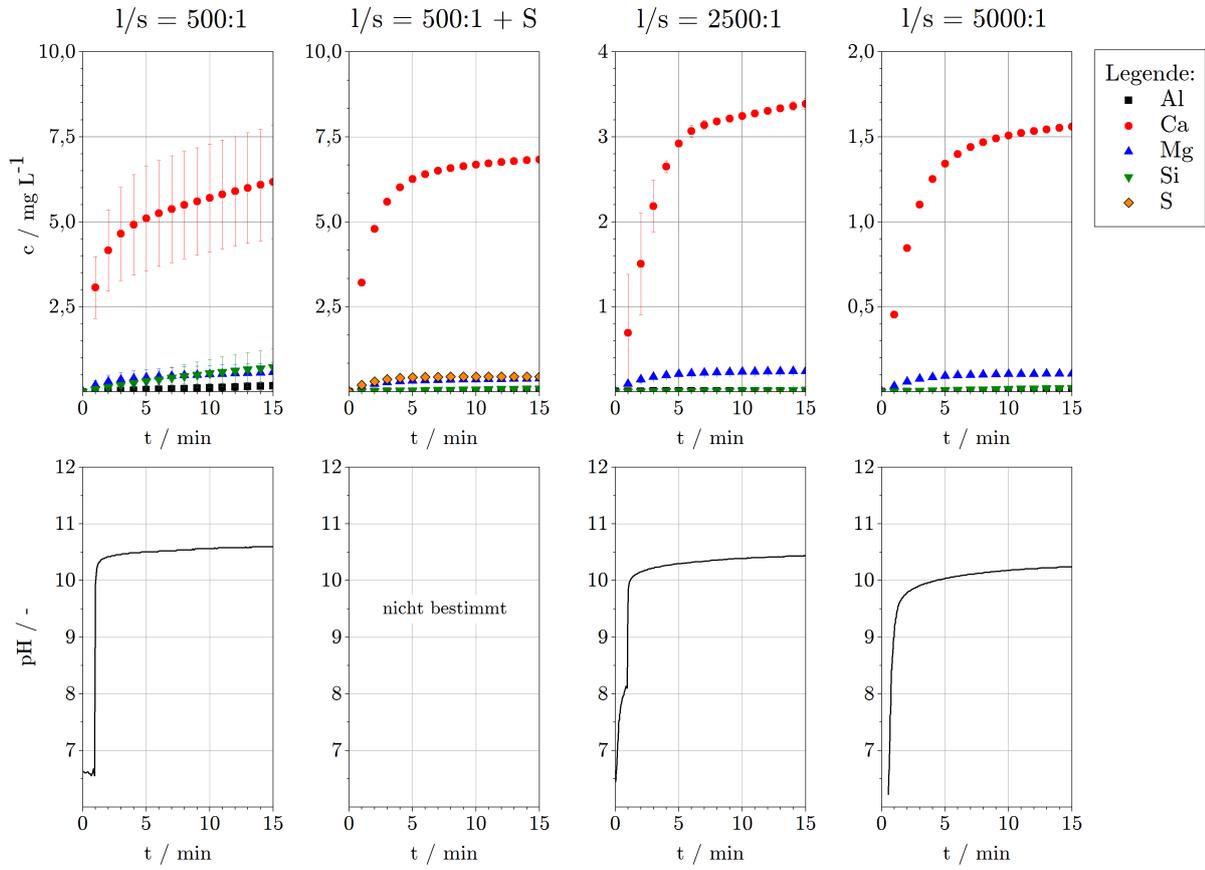


**Abbildung A.11:** Rohdaten der Auflösungsexperimente des HÜS C ( $A_s = 0,9477 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) in L2, L3 und L5, dargestellt sind die gemessenen Ionenkonzentrationen und die simultan gemessenen pH-Werte der Lösung

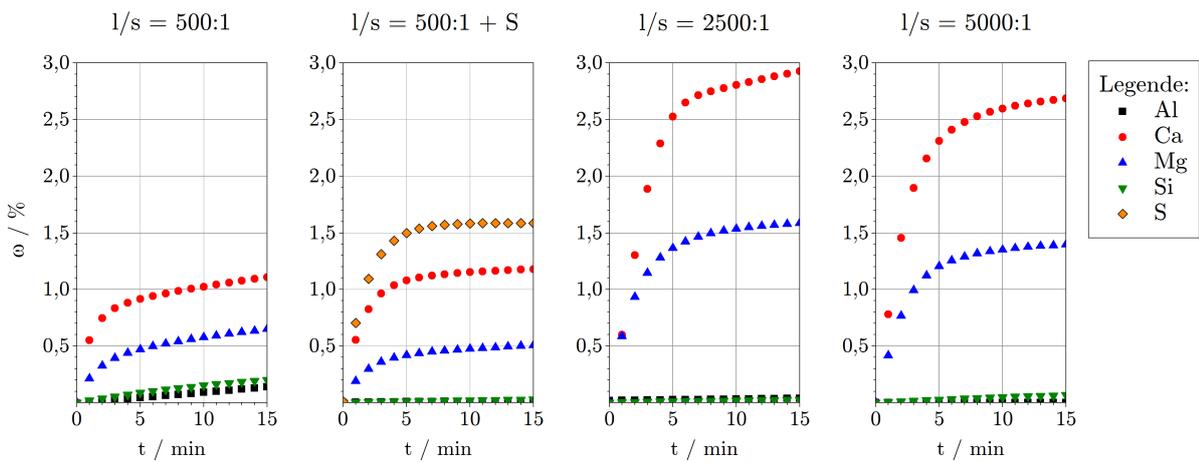


**Abbildung A.12:** Darstellung der Abbildung A.9 als gelösten Anteile  $\omega_x(t)$

**Auflösungsexperimente am Hüttensand D in H<sub>2</sub>O**

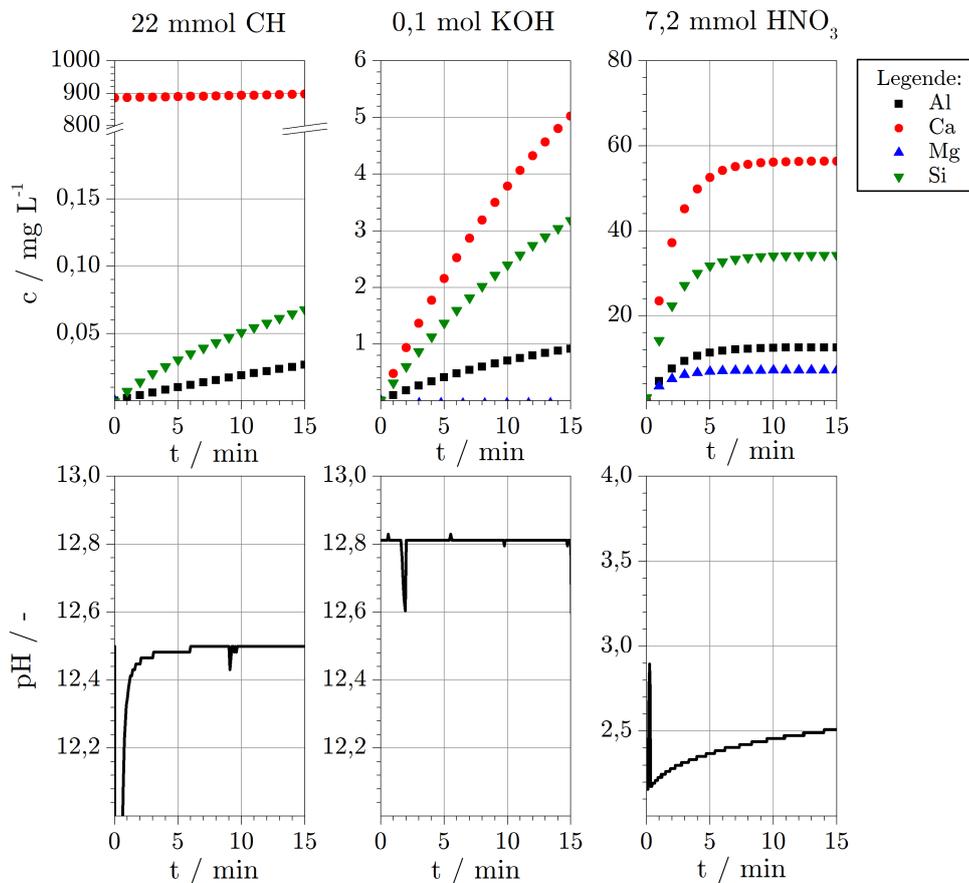


**Abbildung A.13:** Rohdaten der Auflösungsexperimente des HÜS D ( $A_s = 0,9598 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) in L1, dargestellt sind die gemessenen Ionenkonzentrationen und die simultan gemessenen pH-Werte der Lösung

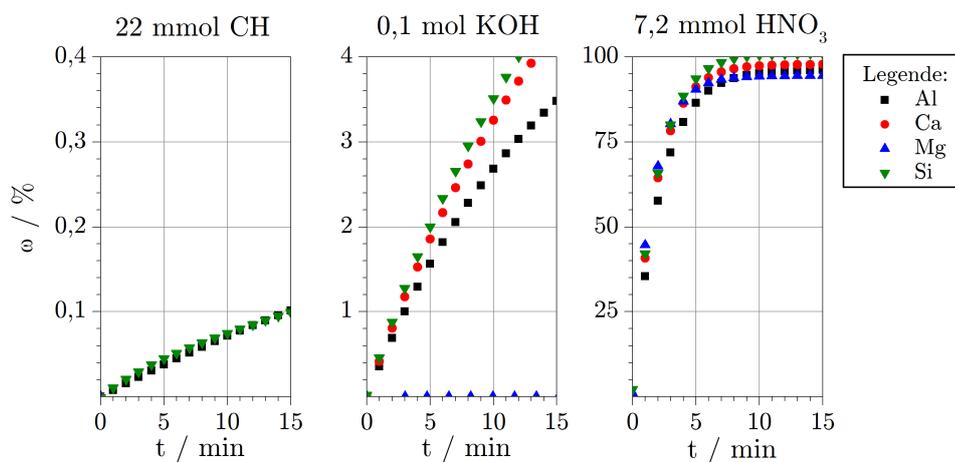


**Abbildung A.14:** Darstellung der Abbildung A.13 als gelösten Anteile  $\omega_x(t)$

### Auflösungsexperimente am Hüttensand D in anderen Lösungsmedien

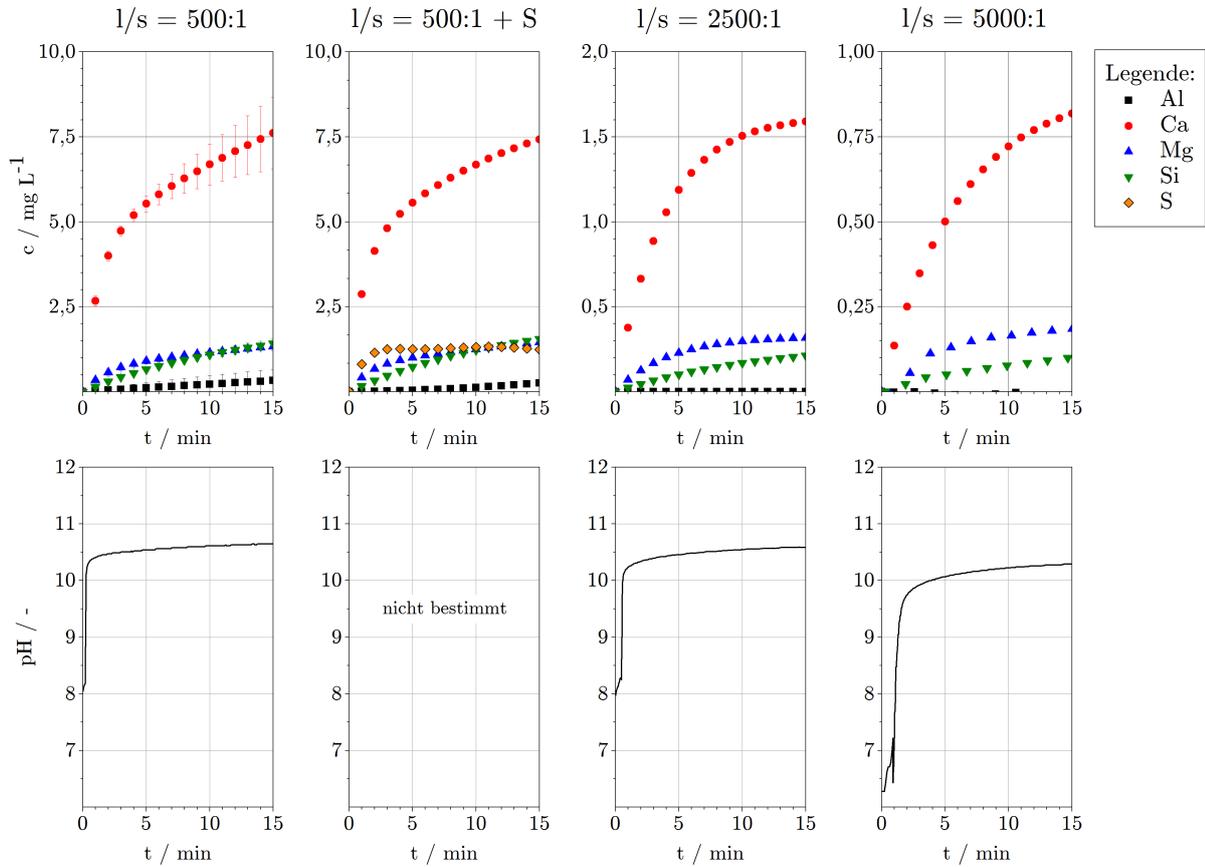


**Abbildung A.15:** Rohdaten der Auflösungsexperimente des HÜS D ( $A_s = 0,9598 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) in L2, L3 und L5, dargestellt sind die gemessenen Ionenkonzentrationen und die simultan gemessenen pH-Werte der Lösung

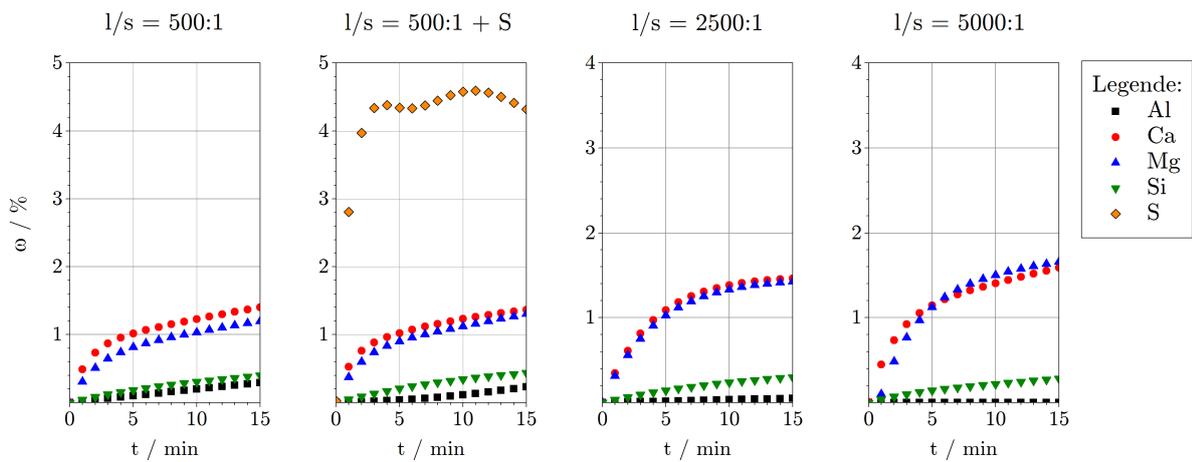


**Abbildung A.16:** Darstellung der Abbildung A.15 als gelösten Anteile  $\omega_x(t)$

**Auflösungsexperimente am Hüttensand S in H<sub>2</sub>O**



**Abbildung A.17:** Rohdaten der Auflösungsexperimente des HÜS S ( $A_s = 0,9007 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) in L1, dargestellt sind die gemessenen Ionenkonzentrationen und die simultan gemessenen pH-Werte der Lösung



**Abbildung A.18:** Darstellung der Abbildung A.19 als gelösten Anteile  $\omega_x(t)$

### Auflösungsexperimente am Hüttensand S in anderen Lösungsmedien

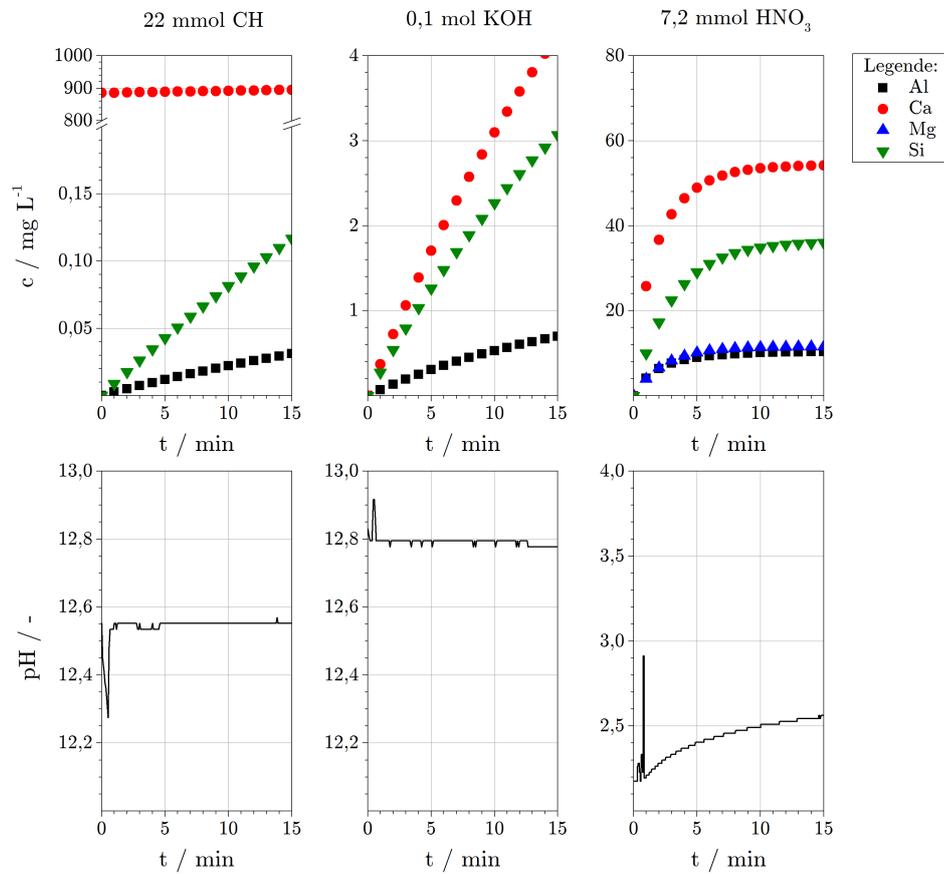


Abbildung A.19: Rohdaten der Auflösungsexperimente des HÜS S ( $A_s = 0,9007 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) in L2, L3 und L5, dargestellt sind die gemessenen Ionenkonzentrationen und die simultan gemessenen pH-Werte der Lösung

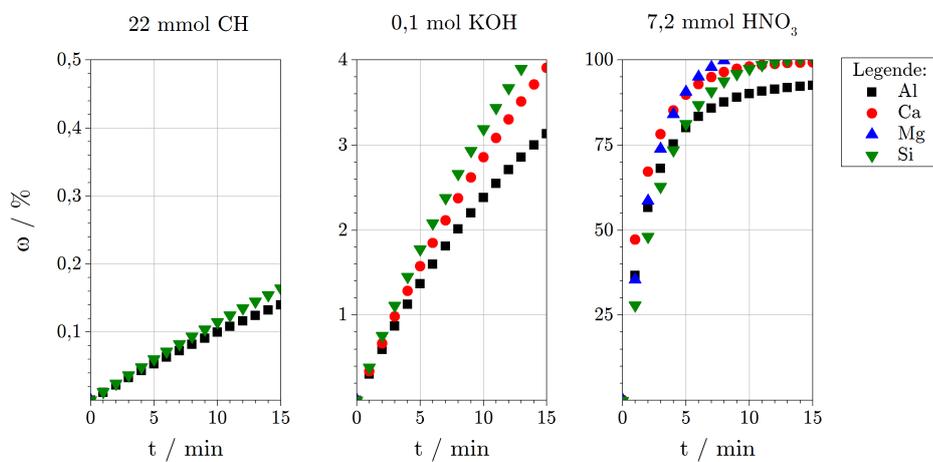


Abbildung A.20: Darstellung der Abbildung A.19 als gelösten Anteile  $\omega_x(t)$

**Literaturdaten**

Für die Berechnung der Sättigungsindizes wurden folgende Daten als PHASE in das Programm PHREEQC*i* 3.1.1 implementiert.

**Tabelle A.6:** Literaturdaten zu Gleichgewichtskonstanten

Hydratphase / Dissoziationsgleichung	log K°	Quelle
<b>kristalline C-S-H-Phasen</b>		
Okenit $CaSi_2O_4(OH)_2 \cdot H_2O + 2H^+ + H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2H_4SiO_4$	9,18	[Blanc u. a., 2010a]
Gyrolit $Ca_2Si_3O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O + 4H^+ + 1,5H_2O \rightleftharpoons 2Ca^{2+} + 3H_4SiO_4$	24,20	[Blanc u. a., 2010a]
Tobermorit-11 $Ca_5Si_6(OH)O_{16,5} \cdot 5H_2O + 10H^+ + 1,5H_2O \rightleftharpoons 5Ca^{2+} + 6H_2SiO_4$	67,25	[Blanc u. a., 2010a]
$C_{0,83}SH_{1,3}$ $(CaO)_{0,83}(SiO_2)(H_2O)_{1,3} \rightleftharpoons 0,83Ca^{2+} + SiO(OH)_3^- + 0,67OH^- + 0,5H_2O$	-8,00	[Lothenbach u. a., 2008]
Tobermorit-14 $Ca_5Si_6(OH)O_{16,5} \cdot 10H_2O + 10H^+ \rightleftharpoons 5Ca^{2+} + 3,5H_2O + 6H_2SiO_4$	65,58	[Blanc u. a., 2010a]
Jennit $Ca_9Si_6O_{16}(OH)_{10} \cdot 6H_2O + 18H^+ \rightleftharpoons 9Ca^{2+} + 8H_2O + 6H_4SiO_4$	147,33	[Blanc u. a., 2010a]
$C_{1,67}SH_{2,1}$ $(CaO)_{1,67}(SiO_2)(H_2O)_{2,1} \rightleftharpoons 1,67Ca^{2+} + SiO(OH)_3^- + 2,33OH^- + 0,567H_2O$	-13,07	[Lothenbach u. a., 2008]
Xonotlit $Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2 + 12H^+ + 5H_2O \rightleftharpoons 6Ca^{2+} + 6H_4SiO_4$	91,34	[Blanc u. a., 2010a]
Foshagit $Ca_4Si_3O_9(OH)_2 \cdot 0,5H_2O + 8H^+ + 0,5H_2O \rightleftharpoons 4Ca^{2+} + 3H_4SiO_4$	65,96	[Blanc u. a., 2010a]
Afwillit $Ca_3Si_2O_4(OH)_6 + 6H^+ \rightleftharpoons 3Ca^{2+} + 2H_4(SiO_4) + 2H_2O$	49,42	[Blanc u. a., 2010a]
Hillebrandit $Ca_2SiO_3(OH)_2 \cdot 0,17H_2O + 4H^+ \rightleftharpoons 2Ca^{2+} + H_4SiO_4 + 1,17H_2O$	36,95	[Blanc u. a., 2010a]
Truscottit $Ca_7Si_{12}O_{29}(OH)_4 \cdot H_2O + 14H^+ + 14H_2O = 7Ca^{2+} + 12H_4SiO_4$	77,08	[Blanc u. a., 2010a]
$C_2SH(\alpha)$ $Ca_2(H_4SiO_4)(OH) + 4H^+ \rightleftharpoons 2Ca^{2+} + H_4SiO_4 + H_2O$	35,54	[Blanc u. a., 2010a]

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*

Tabelle A.6: Literaturdaten zu Gleichgewichtskonstanten

Hydratphase / Dissoziationsgleichung	log K°	Quelle
Jaffeit $Ca_6(Si_2O_7)(OH)_6 + 12 H^+ \rightleftharpoons 6 Ca^{2+} + 5 H_2O + 2 H_4SiO_4$	114,06	[Blanc u. a., 2010a]
<b>nanokristalline C-S-H-Phasen</b>		
CSH <sub>0,8</sub> $Ca_{0,8}SiO_{2,8} \cdot 1,54 H_2O + 1,6 H^+ \rightleftharpoons 0,8 Ca^{2+} + H_4SiO_4 + 0,34 H_2O$	11,50	[Blanc u. a., 2010a]
CSH <sub>1,2</sub> $Ca_{1,2}SiO_{3,2} \cdot 2,06 H_2O + 2,4 H^+ \rightleftharpoons 1,2 Ca^{2+} + H_4SiO_4 + 1,26 H_2O$	19,30	[Blanc u. a., 2010a]
CSH <sub>1,6</sub> $Ca_{1,6}SiO_{3,6} \cdot 2,58 H_2O + 3,2 H^+ \rightleftharpoons 1,6 Ca^{2+} + H_4SiO_4 + 2,18 H_2O$	28,00	[Blanc u. a., 2010a]
<b>C-A-S-H-Phasen</b>		
Katoit $Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8 + 12 H^+ \rightleftharpoons 3 Ca_2^+ + 2 Al^{3+} + H_4(SiO_4) + 8 H_2O$	71,16	[Blanc u. a., 2010b]
Si-Hydrogranat $Ca_3Al_2(SiO_4)_{0,8} \rightleftharpoons 3 Ca^{2+} + 2 Al(OH)_4^- + 0,8 SiO(OH)_3 + 3,2 OH^- + 2,4 H_2O$	-29,87	[Lothenbach u. a., 2008]
Strätlingit $Ca_2Al_2SiO_2(OH)_{10} \cdot 3 H_2O \rightleftharpoons 2 Al(OH)_4^- + 2 Ca^{2+} + 2 H_2O + H_3SiO_4^- + OH^-$	-19,70	[Lothenbach u. a., 2008]
Strätlingit $Ca_2Al_2SiO_3(OH)_8 \cdot 4 H_2O + 10 H^+ \rightleftharpoons 2 Ca^{2+} + 2 Al^{3+} + H_4(SiO_4) + 11 H_2O$	49,66	[Blanc u. a., 2010b]
<b>C-A-H-Phasen</b>		
C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> $Ca_2Al_2(OH)_{10} \cdot 3 H_2O \rightleftharpoons 2 Ca^{2+} + 2 Al(OH)_4^- + 2 OH^- + 3 H_2O$	-13,56	[Lothenbach u. a., 2008]
C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> $Ca_3Al_2(OH)_{12} \rightleftharpoons 3 Ca^{2+} + 2 Al(OH)_4^- + 4 OH^-$	-20,84	[Lothenbach u. a., 2008]
C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> $Ca_3Al_2(OH)_{12} + 12 H^+ \rightleftharpoons 3 Ca^{2+} + 2 Al^{3+} + 12 H_2O$	80,32	[Blanc u. a., 2010b]
C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub> $Ca_4Al_2(OH)_{14} \cdot 6 H_2O \rightleftharpoons 4 Ca^{2+} + 2 Al(OH)_4^- + 6 OH^- + 6 H_2O$	-25,40	[Lothenbach u. a., 2008]
C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub> $Ca_4Al_2(OH)_{14} \cdot 6 H_2O + 16 H^+ \rightleftharpoons 2 Al^{3+} + 4 Ca^{2+} + 20 H_2O$	103,65	[Blanc u. a., 2010b]

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle A.6: Literaturdaten zu Gleichgewichtskonstanten

Hydratphase / Dissoziationsgleichung	log K°	Quelle
<b>M-A-H-Phasen</b>		
Hydrotalcit $Mg_4Al_2(OH)_{14} \cdot 3 H_2O \rightleftharpoons 2 Al(OH)_4^- + 3 H_2O + 4 Mg^{2+} + 6 OH^-$	-56,02	[Lothenbach u. a., 2008]
Hydrotalcit $Mg_4Al_2(OH)_{14} \cdot 3 H_2O + 14 H^+ \rightleftharpoons 4 Mg^{2+} + 2 Al^{3+} + 17 H_2O$	73,47	[Blanc u. a., 2010b]
<b>C-A-S-H-Phasen</b>		
Ettringit $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26 H_2O \rightleftharpoons 6 Ca^{2+} + 2 Al(OH)_4^- + 3 SO_4^{2-} + 4 OH^- + 26 H_2O$	-44,90	[Lothenbach u. a., 2008]
Ettringit $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26 H_2O + 12 H^+ \rightleftharpoons 6 Ca^{2+} + 2 Al^{3+} + 3 SO_4^{2-} + 38 H_2O$	56,97	[Blanc u. a., 2010b]
<b>Hydroxide und Kieselsäure</b>		
Gibbsit $Al(OH)_3 + 3 H^+ \rightleftharpoons Al^{3+} + 3 H_2O$	8,11	[May u. a., 1979]
Gibbsit $Al(OH)_3 + 3 H^+ \rightleftharpoons Al^{3+} + 3 H_2O$	7,74	[Pokrovskii und Helgeson, 1997]
Gibbsit $Al(OH)_3 + 3 H^+ \rightleftharpoons Al^{3+} + 3 H_2O$	7,55	[Bloom und Weaver, 1982]
Brucit $Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2 OH^-$	-11,16	[Sigg und Stumm, 1994]
Brucit $Mg(OH)_2 + 2 H^+ \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2 H_2O$	17,10	[Altmaier u. a., 2003]
Portlandit $Ca(OH)_2 + 2 H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2 H_2O$	22,81	[Blanc u. a., 2010b]
Orthokieselsäure $H_4SiO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_3SiO_4^-$	-9,50	[Sigg und Stumm, 1994]
<b>weitere Schichtsilikate</b>		
Chabazit $CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 6 H_2O + H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2 Al^{3+} + 4 H_4(SiO_4) + 2 H_2O$	11,54	[Blanc und Vieillard, 2010]
Clinoptilolit-Ca $Ca_{0,55}(Si_{4,9}Al_{1,1})O_{12} \cdot 3,9 H_2O + 4,4 H^+ + 3,7 H_2O \rightleftharpoons 0,55 Ca^{2+} + 1,1 Al^{3+} + 4,9 H_4(SiO_4)$	-2,35	[Blanc und Vieillard, 2010]

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle A.6: Literaturdaten zu Gleichgewichtskonstanten

Hydratphase / Dissoziationsgleichung	log K°	Quelle
Gismondin $Ca_2Al_4Si_4O_{16} \cdot 9H_2O + 16H^+ \rightleftharpoons 2Ca^{2+} + 4Al^{3+} + 4H_4(SiO_4) + 9H_2O$	39,01	[Blanc und Vieillard, 2010]
Heulandit-Ca $Ca_{1,07}Al_{2,14}Si_{6,86}O_{18} \cdot 6,17H_2O + 8,56H^+ + 3,27H_2O \rightleftharpoons 1,07Ca^{2+} + 2,14Al^{3+} + 6,86H_4(SiO_4)$	2,46	[Blanc und Vieillard, 2010]
Laumontit $CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 4H_2O + 8H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 4H_4(SiO_4)$	11,7	[Blanc und Vieillard, 2010]
Mordenit-Ca $Ca_{0,515}Al_{1,03}Si_{4,97}O_{12} \cdot 3,1H_2O + 4,12H^+ + 4,78H_2O \rightleftharpoons 0,515Ca^{2+} + 1,03Al^{3+} + 4,97H_4SiO_4$	-2,92	[Blanc und Vieillard, 2010]
Phillipsit-Ca $Ca_{0,5}AlSi_3O_8 \cdot 3H_2O + 4H^+ + H_2O \rightleftharpoons 0,5Ca^{2+} + Al^{3+} + 3H_4(SiO_4)$	2,32	[Blanc und Vieillard, 2010]
Scolecit $CaAl_2Si_3O_{10} \cdot 3H_2O + 8H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 3H_4(SiO_4) + H_2O$	16,65	[Blanc und Vieillard, 2010]
Stellerit $Ca_2Al_4Si_{14}O_{36} \cdot 14H_2O + 16H^+ + 6H_2O \rightleftharpoons 2Ca^{2+} + 4Al^{3+} + 14H_4(SiO_4)$	6,90	[Fridriksson u. a., 2001]
Wairakit $CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 2H_2O + 8H^+ + 2H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 4H_4(SiO_4)$	14,42	[Kiseleva u. a., 1996]
Zeolit-CaP $Ca_2Al_4Si_4O_{16} \cdot 9H_2O + 16H^+ \rightleftharpoons 2Ca^{2+} + 4Al^{3+} + 4H_4(SiO_4) + 9H_2O$	45,15	[Blanc und Vieillard, 2010]
Amesit $Mg_4Al_4Si_2O_{10}(OH)_8 + 20H^+ \rightleftharpoons 4Al^{3+} + 4Mg^{2+} + 2H_4(SiO_4) + 10H_2O$	69,42	[Vidal u. a., 2005]
Maragit $CaAl_4Si_2O_{10}(OH)_2 + 14H^+ \rightleftharpoons 4Al^{3+} + Ca^{2+} + 2H_4(SiO_4) + 4H_2O$	37,00	[Robie und Hemingway, 1995]
Sudoit $Mg_2Al_4Si_3O_{10}(OH)_8 + 16H^+ \rightleftharpoons 4Al^{3+} + 2Mg^{2+} + 3H_4(SiO_4) + 16H_2O$	37,96	[Vidal u. a., 2005]
H-Beidelit-Mg $Mg_{0,17}Al_{2,34}Si_{3,66}O_{10}(OH)_2 \cdot 4,61H_2O + 4,12H^+ + 4,78H_2O \rightleftharpoons 0,17Mg^{2+} + 2,34Al^{3+} + 3,66H_4SiO_4 + 1,97H_2O$	2,24	[Vieillard u. a., 2011]
H-Montmorillonite-BCCa $Ca_{0,17}Mg_{0,34}Al_{1,66}Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4,45H_2O + 6H^+ \rightleftharpoons 0,17Ca^{2+} + 0,34Mg^{2+} + 1,66Al^{3+} + 4H_4SiO_4 + 0,45H_2O$	2,2	[Vieillard u. a., 2011]

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle A.6: Literaturdaten zu Gleichgewichtskonstanten

Hydratphase / Dissoziationsgleichung	log K°	Quelle
H-Montmorillonite-BCMg $Mg_{0,17}Mg_{0,34}Al_{1,66}Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4,61 H_2O + 6 H^+ \rightleftharpoons 0,51 Mg^{2+} + 1,66 Al^{3+} + 4 H_4SiO_4 + 0,61 H_2O$	2,35	[Vieillard u. a., 2011]
Kaolinit $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4 + 6 H^+ \rightleftharpoons 2 Al^{3+} + 2 H_4(SiO_4) + H_2O$	6,51	[Fialips u. a., 2001]

Tabelle A.7: Bildungsdaten wässriger Spezies zur Verwendung in Gleichung 6.9

Spezies	$\Delta_f G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$		
	[Blanc u. a., 2006] <sup>1</sup>	[Babushkin u. a., 1985] <sup>2</sup>	[Wagman u. a., 1982]
Al <sup>3+</sup>	-487,64	-492,0	-485
Al(OH) <sup>2+</sup>	-696,526	-	-
Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-901,504	-	-
Al(OH) <sub>3</sub>	-1105,320	-	-
Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-1305,642	-1305,4	-1305,2
Ca <sup>2+</sup>	-552,806	-552,7	-553,58
CaOH <sup>+</sup>	-716,998	-717,0	-718,4
Mg <sup>2+</sup>	-455,375	-455,3	-454,8
MgOH <sup>+</sup>	-626,846	-638,1	-626,7
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	-1309,226	-1308,4	-1316,6
H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-1253,059	-1252,6	-
H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-1177,143	-1186,1	-
OH <sup>-</sup>	-157,22	-157,27	-

<sup>1</sup> Daten angegeben in und <http://www.thermochimie-tdb.com> (letzte Sichtung am 18.01.2015)<sup>2</sup> umgerechnet aus den Originalangaben mit 1 cal = 4,184 J

## Speziesverteilung

Tabelle A.8: Speziesverteilung der Konzentrationsangaben aus Tabelle A.9

Spezies	Lösung	Molalität	rel. Anteil in Lösung
		Mol L <sup>-1</sup>	%
Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	L1	3,399E-11	91,72
	L2	3,71E-11	100,00
	L3	3,722E-11	100,00
	L5	2,527E-26	0,00
Al(OH) <sub>3</sub>	L1	1,814E-12	4,89
	L2	5,104E-18	0,00
	L3	1,888E-18	0,00
	L5	1,317E-22	0,00
Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	L1	1,239E-12	3,34
	L2	1,378E-23	0,00
	L3	2,119E-24	0,00
	L5	1,101E-17	0,00
AlOH <sup>2+</sup>	L1	1,592E-14	0,04
	L2	1,021E-30	0,00
	L3	7,082E-32	0,00
	L5	2,14E-14	0,06
Al <sup>3+</sup>	L1	1,616E-16	0,01
	L2	0	0,00
	L3	0	0,00
	L5	3,705E-11	99,95
Ca <sup>2+</sup>	L1	2,495E-11	100,00
	L2	17,04	77,53
	L3	1,521E-11	60,72
	L5	2,495E-11	100,00
CaOH <sup>+</sup>	L1	4,111E-17	0,00
	L2	4,933	22,47
	L3	9,848E-12	39,28
	L5	2,726E-22	0,00
Mg <sup>2+</sup>	L1	4,113E-11	100,00
	L2	5,59E-12	13,57
	L3	2,681E-12	6,49
	L5	4,114E-11	100,00
MgOH <sup>+</sup>	L1	1,483E-15	0,00
	L2	3,558E-11	86,43
	L3	3,862E-11	93,51
	L5	9,834E-21	0,00
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	L1	1,662E-11	99,85
	L2	2,115E-14	0,13
	L3	5,127E-15	0,03
	L5	1,665E-11	100,00
H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	L1	2,437E-14	0,15
	L2	1,211E-11	72,69
	L3	8,012E-12	47,95
	L5	2,503E-19	0,00
H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	L1	1,649E-20	0,00
	L2	4,524E-12	27,18
	L3	8,695E-12	52,02
	L5	2,129E-30	0,00

## Konzentrationen

Tabelle A.9: Konzentrationen  $c$  zur Berechnung des IAP der Aktivitäten mittels PHREEQC*i*

(a) Konzentrationen der Initallösungen in $\text{mg L}^{-1}$							
Element	Lösung						
	L1	L2	L3	L4-1	L4-2	L4-3	L5
Al	1E-09	1E-09	1E-09	1E-09	1E-09	1E-09	1E-09
Ca	1E-09	880	1E-09	452,9	264,5	92,2	1E-09
K	-	-	4105	2620	2971	3284	-
Mg	1E-09	1E-09	1E-09	1E-09	1E-09	1E-09	1E-09
$\text{NO}_3^-$	-	-	-	-	-	-	170
Si	1E-09	1E-09	1E-09	1E-09	1E-09	1E-09	1E-09

(b) unter Verwendung von PHREEQC berechnete Aktivitäten in Mol							
Element	Lösung						
	L1	L2	L3	L4-1	L4-2	L4-3	L5
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	3,40E-11	3,02E-11	2,88E-11	2,90E-11	2,91E-11	2,92E-11	2,26E-26
$\text{Al}(\text{OH})_3$	1,81E-12	5,17E-18	1,93E-18	2,36E-18	2,33E-18	2,31E-18	1,32E-22
$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	1,24E-12	1,13E-23	1,66E-24	2,45E-24	2,40E-24	2,34E-24	9,88E-18
$\text{Al}(\text{OH})^{2+}$	1,59E-14	4,67E-31	2,69E-32	4,80E-32	4,62E-32	4,46E-32	1,39E-14
$\text{Al}^{3+}$	1,61E-16	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,54E-11
$\text{Ca}^{2+}$	2,49E-11	7,82E+00	5,85E-12	2,96E+00	1,70E+00	5,93E-01	1,62E-11
$\text{CaOH}^+$	4,11E-17	4,02E+00	7,66E-12	3,21E+00	1,87E+00	6,59E-01	2,44E-22
$\text{Mg}^{2+}$	4,11E-11	2,63E-12	1,08E-12	1,30E-12	1,28E-12	1,27E-12	2,69E-11
$\text{MgOH}^+$	1,48E-15	2,96E-11	3,08E-11	3,07E-11	3,08E-11	3,09E-11	8,86E-21
$\text{H}_4\text{SiO}_4$	1,66E-11	2,14E-14	5,25E-15	7,14E-15	7,04E-15	6,93E-15	1,67E-11
$\text{H}_3\text{SiO}_4^-$	2,44E-14	2,07E-12	6,13E-12	6,89E-12	6,88E-12	6,87E-12	2,24E-19
$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$	1,65E-20	9,80E-12	3,30E-12	3,07E-12	3,10E-12	3,14E-12	1,38E-30
$\text{OH}^-$	1,01E-04	3,14E+01	7,99E+01	6,61E+01	6,69E+01	6,78E+01	9,19E-10
$\text{H}^+$	1,01E-04	3,22E-10	1,26E-10	1,53E-10	1,51E-10	1,49E-10	1,10E+01

## Daten zu Kapitel 7

### Klinkeranalyse

Zur Herstellung der Laborzemente in Abschnitt 7.3 wurden folgende industrielle Klinker als Rohstoffbasis verwendet.

**Tabelle A.10:** chemische Analyse verwendeten Portlandzementklinker

	Klinker I	Klinker II	Anhydrit	Halbhydrat
GV <sub>1000°C</sub>	0,9	1,0	-	-
CaO	62,2	64,1	38,3	39,8
SiO <sub>2</sub>	20,6	20,7	1,1	1,2
MgO	1,6	1,1	0,3	1,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,7	3,1	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M.- % 6,4	6,5	-	-
TiO <sub>2</sub>	0,20	0,24	-	-
MnO	0,04	0,04	-	-
K <sub>2</sub> O	1,66	0,88	0,06	0,03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,37		-	-
SO <sub>3</sub>	1,2	0,6	53,1	55,1

## Daten zu Kapitel 8

### tabellierte Messwerte der Labormahlversuche

**Tabelle A.11:** Ergebnisse der Labormahlversuche, Mittelwerte der einzelnen Mahlungen

Bezeichnung	n	60 min		120 min		180 min		240 min	
		SSA cm <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	d' μm	SSA cm <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	d' μm	SSA cm <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	d' μm	SSA cm <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	d' μm
Referenz	5	889±34	118,4±8,9	1728±23	48,7±1,9	2473±37	28,0±0,8	3110±39	19,8±0,7
1 % Wasser	2	755±25	143,8±4,3	1240±40	70,4±2,2	1948±36	44,2±1,5	2537±50	27,9±1,3
konventionelle Mahlhilfsmittel									
DEG	4	921±58	103,9±3,0	1893±78	38,6±2	2882±56	21,7±1,5	3574±34	14,9±0,9
TEA	5	899±73	96,0±2,4	1799±67	39,5±1,8	2600±45	23,1±1,5	3430±54	16,2±1,1
TIPA	4	899±65	103,3±3,7	1700±85	50,8±2,4	2350±33	27,5±1,7	2960±65	16,2±1,3
PCE1	4	650±44	135,4±2,8	1116±63	74,5±2,4	1621±41	46,9±1,8	2246±34	30,2±1,8
PCE2	4	662±56	136,2±3,4	1035±34	76,8±1,9	1616±49	47,1±1,3	2279±23	30,4±1,6
Isomere des Pentan- und Hexandiols sowie DEG und GLY									
1,2-PENT	1	893	102,4	1582	50,1	2486	26,2	3345	17,3
1,4-PENT	1	728	129,6	1376	59,4	2176	33,0	2950	21,1
1,5-PENT	1	867	120,3	1790	57,0	2737	31,4	3633	19,9
1,2-HEX	1	829	114,5	1396	61,5	2032	35,7	3100	22,9
2,5-HEX	1	715	134,4	1152	73,4	1780	42,4	2465	27,0
1,6-HEX	1	695	139,0	1220	68,6	1868	42,2	2497	26,8
GLY83	1	867	99,7	1790	41,1	2737	23,2	3633	15,9
DEG83	1	857	103,2	1789	41,6	2760	23,1	3570	15,6



## Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise entgeltlich/unentgeltlich geholfen:

1. Für die Messungen der Sorptionsenthalpie (Seite 121) wurde das Reaktionskalorimeter der Professur Bauchemie am F. A. Finger-Institut genutzt. Die Messungen wurden vorbereitet und begleitet. Die Bedienung des Kalorimeters Setaram C80 selbst erfolgte durch Dr. Konrad Posern von der Professur Bauchemie.
2. Die Messungen der spezifischen Wärmekapazität für das synthetische CMAS-Glas und den Hüttensand mit der Bezeichnung S wurde an der Universität Salzburg, Österreich, von Ao.Univ.-Prof. Dr. Edgar Dachs durchgeführt. Die Kosten für die Messung betragen 400,- Euro pro Messung und wurden aus dem in die Arbeit implementierten DFG-Forschungsthema BE 3956/3-1 *Grundlagenuntersuchung zur Reaktivität von Hüttensand* finanziert.
3. Alle in der Arbeit gezeigten Aufnahmen mittels NMR wurden an der Bundesanstalt für Materialprüfung – BAM –, Arbeitsgruppe NMR-Spektroskopie unter Leitung von Prof. Dr. Christian Jäger aufgenommen. Die Kosten für die Messung betragen 2500,- Euro und wurden aus dem in die Arbeit implementierten DFG-Forschungsthema *Grundlagenuntersuchung zur Reaktivität von Hüttensand* finanziert.
4. Die in der Arbeit gezeigten Messungen der Wasserdampfsorption wurden unentgeltlich von der Fa. POROTEC GMBH, Niederhofheimer Str. 55a, 65719 Hofheim/Ts. unter Leitung von Dr. Jürgen Adolphs angefertigt und als Rohdaten bereit gestellt.
5. Die in der Arbeit gezeigten Messungen mittels inverser Gaschromatographie konnten unentgeltlich am Institut für Chemie – Technische Chemie und Makromolekulare Chemie – der Martin-Luther-Universität in Halle/Saale angefertigt werden. Für die Messungen wurden die Proben konditioniert, die Aufnahmen selbst wurden durch Dr.-Ing. Michael Rückriem durchgeführt und als Rohdaten zur Verfügung gestellt.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Kromsdorf, 28. September 2015

