

Alkali-aktivierte Hüttensandbetone – CO₂-reduzierte Bindemittel mit hohem Korrosionsschutzpotential

Marina Licht¹, Ali Nikoonasab², Gregor J. G. Gluth², Michael Raupach¹

¹ *Institut für Baustoffforschung
RWTH Aachen University,
Schinkelstraße 3, 52062 Aachen, Germany*

² *Fachbereich 7.4 Baustofftechnologie
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Unter den Eichen 87, 12205 Berlin, Germany*

licht@ibac.rwth-aachen.de

Kurzfassung

Durch den Ersatz von Portlandzement können alkali-aktivierte Bindemittel einen bedeutenden Beitrag zur Verringerung der durch die Zementklinkerherstellung verursachten CO₂-Emissionen leisten. Für die Verwendung von alkali-aktivierten Bindemitteln in Stahlbetonkonstruktionen, die Chloriden oder Carbonatisierung ausgesetzt sind, ist die Fähigkeit des Stahls, den passiven Zustand zu erreichen und aufrechtzuerhalten, von großer Bedeutung. Die Prozesse der Deckschichtbildung von Stahl in alkali-aktivierten Materialien unterscheiden sich jedoch zum Teil grundlegend von denen in Portlandzementen. Alkali-aktivierte Hüttensandbetone weisen gute technische Eigenschaften auf, bisher fehlen jedoch grundlegende Kenntnisse bzgl. ihrer schützenden Wirkung bei korrosiven Angriffen. Dies ist vor allem auf ihre sulfidhaltige Porenlösung zurückzuführen, welche die elektrochemischen Eigenschaften der Stahloberfläche beeinflusst und die Verwendung herkömmlicher Bewertungsmaßstäbe erschwert.

Es werden erste Ergebnisse eines DFG-Forschungsprojektes vorgestellt, in dem das Passivierungsverhalten von Stahl in alkali-aktivierten Hüttensandmörteln unterschiedlicher Zusammensetzungen sowie in Mörteln auf Basis hüttensandhaltiger Normzemente untersucht wird. Über einen Zeitraum von mindestens 28 Tagen werden an Zylinderprüfkörpern im 3-Elektroden-Aufbau das Ruhepotential sowie die Polarisationswiderstände der Stahlelektroden ermittelt.

Keywords: Korrosion, Alkali-aktivierte Materialien, Hüttensand

Abstract

By replacing Portland cement, alkali-activated binders can make a significant contribution to reducing CO₂ emissions caused by cement clinker production. For the use of alkali-activated binders in reinforced concrete structures exposed to chlorides or carbonation, the ability of the steel to reach and maintain the passive state is of great importance. However, some of the processes of the formation of the surface layer in alkali-activated materials are fundamentally different from those in Portland cements. Alkali-activated granulated blastfurnace slag concretes exhibit good technical properties, but currently there is a lack of fundamental knowledge regarding their protective effect against corrosive attack. This is mainly due to their sulfide-containing pore solution, which affects the electrochemical properties of the steel surface and makes it difficult to use conventional evaluation standards.

First results of a DFG research project are presented, in which the passivation behavior of steel in alkali-activated blastfurnace slag mortars of different compositions as well as in mortars based on standard cements containing blastfurnace slag is investigated. The open circuit potential and the polarisation resistance of the steel electrodes were determined over a period of at least 28 days on cylinder specimens in a 3-electrode setup.

Keywords: Corrosion, Alkali-activated materials, Blast furnace slag

1 Einführung

Die Herstellung von Portlandzement ist aufgrund der erforderlichen Brenntemperatur von > 1400 °C ein energieintensiver Prozess. Trotz des weit verbreiteten Einsatzes von Kompositzementen, bei denen der Zementklinkeranteil sukzessive reduziert wird, ist die Zementherstellung für einen Anteil von ca. 8 % der weltweiten CO₂-Emissionen verantwortlich [1,2]. Häufig verwendete Kompositmaterialien sind industrielle Nebenprodukte wie Hüttensande und Flugaschen. Die Weiterverwendung der Nebenprodukte verleiht dem Kompositzement eine verbesserte Energiebilanz[3]. Eine vollständige Substitution von Portlandzement ist jedoch aufgrund seiner latent hydraulischen Eigenschaften nicht ohne weiteres möglich, da die Festigkeitsbildung von der Hydratation des Zementklinkers abhängt [4]. Die festigkeitsbildenden Prozesse können jedoch durch den Einsatz von alkalischen Aktivatoren gezielt angeregt werden, wodurch ein Bindemittel ohne Portlandzement realisiert werden kann [5]. Durch diesen Ersatz von Portlandzement können alkali-aktivierte Bindemittel (AAB) einen wesentlichen Beitrag zur Reduzierung der globalen CO₂-Emissionen leisten.

Eine wesentliche Voraussetzung für den verbreiteten Einsatz von AAB im Stahlbetonbau ist die Fähigkeit, den eingebetteten Betonstahl vor korrosiven Angriffen zu schützen. Während die Prozesse der Passivschichtbildung in portlandzementhaltigen Bindemitteln bereits ausreichend untersucht sind (vgl. z.B. [6]) bestehen bzgl. alkali-aktivierten Hüttensand- und Flugaschemörteln noch Kenntnislücken. Die Prozesse der Deckschichtbildung auf der Stahloberfläche werden grundlegend durch die Betonporenlösung beeinflusst. Diese unterscheidet sich in alkali-aktivierten Hüttensandbetonen insbesondere hinsichtlich ihrer dominierenden Schwefelspezies von derer auf Portlandzementbasis. In Portlandzementen liegt größtenteils Sulfat (SO_4^{2-}) vor, während Sulfide (S^{2-}) lediglich in sehr geringen Anteilen nachgewiesen wurden [7,8]. In alkaliaktivierten Hüttensandmehlen wurden hingegen S^{2-} -Konzentrationen nachgewiesen, welche die SO_4^{2-} -Konzentrationen um ein 10-faches übertrafen [5].

In Korrosionsversuchen mit alkaliaktivierten Hüttensandmörteln wurden freie Korrosionspotentiale von bis zu -700 mV vs. Ag/AgCl gemessen. Trotz dieser sehr niedrigen Korrosionspotentiale wurden an den untersuchten Bewehrungsstählen jedoch keine Korrosionserscheinungen festgestellt. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass der hohe Anteil des sich in der Porenlösung befindlichen Sulfids den vorhandenen Sauerstoff reduziert und auf diese Weise die Kathodenreaktion des Korrosionsprozesses hemmt. In näheren Untersuchungen zur Deckschichtbildung von Stahl in sulfidischem Milieu konnte beobachtet werden, dass diese sich – im Gegensatz zur oxidischen Passivschicht in Portlandzementen – aus Fe-S-Verbindungen bildet. [9,10,11]

Um eine breite Anwendung alkaliaktivierter Hüttensandbetone zu ermöglichen, werden die Vorgänge der Deckschichtbildung und des Passivierungsverhaltens dieser vergleichsweise jungen Materialklasse näher untersucht. Im Folgenden wird ein erster Einblick in die laufenden Untersuchungen gegeben.

2 Materialien und Methoden

2.1 Materialien

Es wurden insgesamt acht verschiedene Bindemittelzusammensetzungen untersucht. Vier Mischungen sind hüttensand- und flugaschebasierte alkaliaktivierte Mörtel mit unterschiedlichen Bindemittel- sowie Aktivatoranteilen. Als Referenz wurden drei Normzemente, ein CEM I, ein CEM III/B sowie ein CEM III/C untersucht. Zusätzlich wurde ein mit Natriumsulfat (Na_2SO_4) versetzter CEM III/C (sog. „hybrider Zement“) in die Versuchsmatrix aufgenommen, bei dem neben der alkalischen Anregung durch den vorhandenen, hydratisierenden Portlandzement, auch eine sulfatische Anregung erzielt wird. Die Bindemittelzusammensetzungen sind in Tab. 1 dargestellt. Die konzipierten Mörtelrezepturen wurden alle mit einem Bindemittelgehalt von 450 kg/m³, einem w/b-Wert von 0,40 und einem Größtkorn von 4 mm hergestellt.

Tabelle 1: Bindemittelzusammensetzung

Bezeichnung	Bindemittelanteile				Aktivatorenlösung	
	Norm- zement	Hütten- sand	Flug- asche	Na ₂ SO ₄	Na ₂ O/solid	SiO ₂ /Na ₂ O
	[-]	[-]	[-]	[-]	[%]	[-]
AAS 100 %	-	1	-	-	3,0	0,6
AAS 90 %	-	0,9	0,1	-	3,8	0,47
AAS 75 %	-	0,75	0,25	-	3,5	0,39
AAS 50 %	-	0,5	0,5	-	2,7	0,33
CEM I	1	-	-	-	-	-
CEM III/B	1	-	-	-	-	-
CEM III/C	1	-	-	-	-	-
CEM III/C + Act	0,96	-	-	0,04	-	-

2.2 Elektrochemische Untersuchungen

Die Probekörper zur Untersuchung des Passivierungsverhaltens wurden im Drei-Elektroden-Aufbau hergestellt, vgl. Abbildung 1. Mittig ist ein S235- Stabstahl mit Durchmesser 8 mm als Arbeitselektrode angeordnet. Der Stab wurde zuvor gesandstrahlt, um eine gleiche Ausgangsoberfläche für alle Probekörper sicherzustellen. Als Gegenelektrode dient ein ringförmig angeordnetes Titangitter. Die Referenzelektrode sitzt in einem Abstand von 6 mm zur Arbeitselektrode. Nach der Herstellung der Probekörper wurden diese für 72 Stunden mittels feuchter Tücher und Kunststoffbeutel nachbehandelt, um ein frühzeitiges Austrocknen und somit eine potentielle Rissbildung zu verhindern. Nach 72 Stunden wurden die Kunststoffbeutel entfernt und die Probekörper ausgeschalt. Um eine gleichmäßige Sauerstoffdiffusion zur Arbeitselektrode sicherzustellen, wurden die Ober- und Unterseite des Zylinderprüfkörpers nach dem Ausschalen mit Epoxidharz versiegelt. Die Mörtelüberdeckung des Stahls beträgt somit über die zylindrische Mantelfläche rd 31 mm. Die Prüfkörper wurden im weiteren Verlauf in Laborklima mit 20 °C und ca. 40 % relativer Luftfeuchte gelagert.

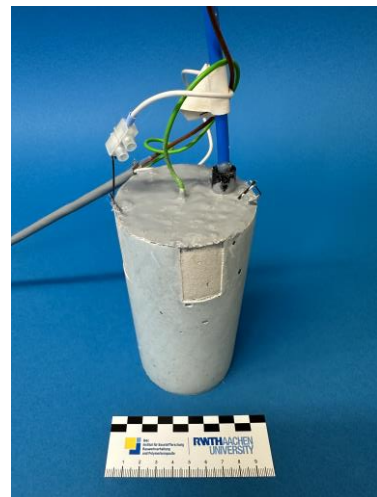
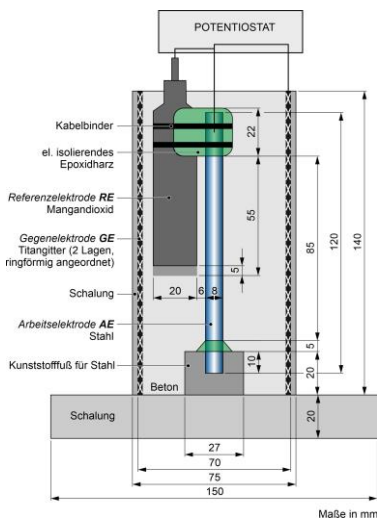


Abbildung 1: Schematischer Aufbau der Prüfkörper im 3-Elektroden-Aufbau (links) und ausgeschalteter Prüfkörper mit abgedichteten Stirnseiten (rechts)

Unmittelbar nach der Herstellung wurde die min. 28-tägige Messung des Ruhepotentials gestartet. In täglichen Abständen wurde zudem der spezifische Polarisationswiderstand mittels geringer Polarisation von $\Delta E = E_{\text{corr}} \pm 10 \text{ mV}$ gemäß (1) ermittelt. Die Messungen wurden mit einem Potentiostaten der Firma „Gamry Instruments“ durchgeführt.

$$Rp = \frac{\Delta E}{\Delta I} \cdot A_{\text{Stahl}} \quad (1)$$

3 Ergebnisse und Diskussion

Die zeitliche Entwicklung des Ruhepotentials ist in Abbildung 2 links dargestellt. Bei allen Probekörpern konnte ein anfänglich niedriges Ruhepotential beobachtet werden, welches über den Beobachtungszeitraum unterschiedlich schnell anstieg. Die portlandzementhaltigen Probekörper CEM I, CEM III/C sowie CEM III/C+Act wiesen mit finalen Werten von $-60 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ die höchsten Ruhepotentiale auf, wobei die Entwicklung bereits nach 21-28 Tagen nahezu vollständig abgeschlossen war. Die Stähle der Probekörper CEM III/B, AAS100 sowie AAS90 weisen stabile Werte von $-100 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ bis $-120 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ auf. Auffällig bei den Probekörpern AAS90 sowie AAS100 ist das vergleichsweise frühe Erreichen eines stabilen Ruhepotentials nach 15 bzw. 21 Beobachtungstagen. Im Gegensatz hierzu weisen die Probekörper mit niedrigerem Hüttensandanteil einen deutlich längeren Entwicklungszeitraum auf. Nach ca. 70 bzw. 91 Tagen werden in den Bindemitteln AAS50 bzw. AAS75 Potentiale um ca. $-160 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ erreicht. Ein weiterer Anstieg der Ruhepotentiale konnte im Beobachtungszeitraum nicht festgestellt werden, ist jedoch für die weitere Entwicklung nicht auszuschließen.

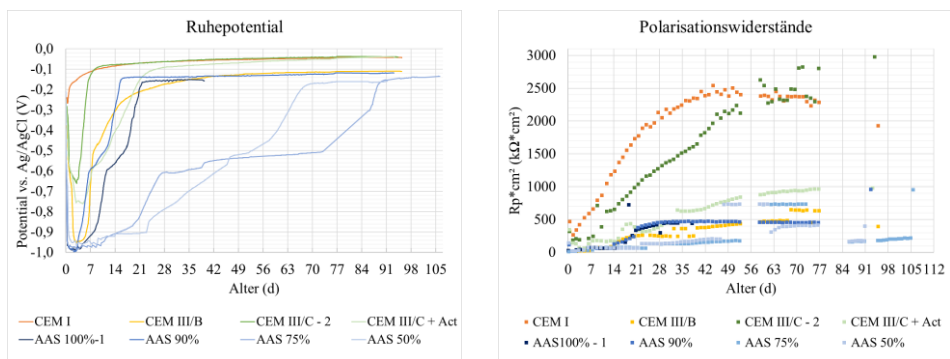


Abbildung 2: Ruhepotential (links) und Polarisationswiderstände (rechts)

Bei der Entwicklung der Polarisationswiderstände sind große Unterschiede zwischen den verschiedenen Bindemitteln erkennbar. Die Probekörper der Normzemente CEM I und CEM III/C zeigen einen frühen Anstieg der Polarisationswiderstände und erreichen die höchsten Werte innerhalb des Beobachtungszeitraums. Trotz der ansteigenden Ruhepotentiale, erreichen die sulfidhaltigen Bindemittel, abgesehen vom CEM III/C, nur geringe Polarisationswiderstände von $< 1000 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. Diese Beobachtung deckt sich mit den Erkenntnissen aus weiteren Studien, vgl. [12]. Durch den hohen Sulfidgehalt spiegelt der Polarisationswiderstand nicht nur die Redoxreaktionen der Eisenauflösung bzw. dessen Hemmung wieder, sondern auch die Oxidation der reduzierten Schwefelspezies, welche wiederum den Stromfluss im System erhöhen [13,14]. Eine eindeutige Abgrenzung der Polarisationswiderstände zwischen den AAS-Mörteln mit abgestuften Hüttensandanteilen ist in den bisherigen Messergebnissen nicht erkennbar, eine weitere Entwicklung mit erweitertem Beobachtungszeitraum jedoch denkbar.

Ähnlich der Entwicklung des Ruhepotentials weisen die Elektroden in den Mörteln AAS75 und AAS50 einen verzögerten Anstieg des Polarisationswiderstandes auf. In vergangenen Untersuchungen wurde bei alkali-aktivierten Flugaschen ebenfalls eine späte Entwicklung der Ruhepotentiale und der Polarisationswiderstände festgestellt, vgl. [9]. Ein verlängerter Beobachtungszeitraum erscheint auch diesbezüglich sinnvoll.

4 Fazit und Ausblick

Die vorliegenden ersten Untersuchungsergebnisse ordnen sich in den aktuellen Forschungskontext ein. Innerhalb der AAS-Bindemittel wurden niedrigere Ruhepotentiale und Polarisationswiderstände festgestellt, als in den portlandzementhaltigen Bindemitteln, was sich auf die erhöhten Sulfidkonzentrationen innerhalb der Porenlösung zurückführen lässt. Aufgrund der bisher nicht vollständig untersuchten Vorgänge auf der Stahloberfläche sind diese herkömmlichen Bewertungsparameter zur Abschätzung der Korrosionswahrscheinlichkeit allerdings nicht uneingeschränkt auf alkali-aktivierte sulfidhaltige Betone übertragbar.

Um den Einfluss von Sulfiden auf die Deckschichtbildung näher zu untersuchen, werden im Rahmen des laufenden Forschungsvorhabens die Messungen mithilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie ergänzt. Die Untersuchungen ermöglichen eine weitere Charakterisierung der Deckschicht, sowie eine Einschätzung ihrer schützenden Eigenschaften. Die gewonnenen Erkenntnisse werden ferner durch Korrosionsversuche mit Chloridbeaufschlagung überprüft, wodurch die Anwendungsmöglichkeiten von AAB evaluiert werden.

5 Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Förderung im Rahmen des Forschungsprojekts „Einfluss von Sulfiden und Sauerstoff auf die Bildung und Stabilität von Korrosionsschutzschichten auf Bewehrungsstahl in alkaliaktivierten Betonen“ (Projektnummer 458297195).

6 Quellen

- [1] Verein Deutscher Zementwerke e.V. (VDZ) (Hg.) (2017): Zementindustrie im Überblick 2017/2018. Berlin.
- [2] PBL Netherlands Environmental Assessment Agency (Hg.) (2016): Trends in Global CO₂ emissions: 2016 Report.
- [3] Verein Deutscher Zementwerke e.V. (VDZ) (Hg.) (2022): Zementindustrie im Überblick 2022/2023. Berlin.
- [4] Tigges, V. (2009): Die Hydratation von Hüttensanden und Möglichkeiten ihrer Beeinflussung zur Optimierung von Hochofenzementeigenschaften. Dissertation. TU Clausthal, Clausthal. Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften.
- [5] Gruskovnjak, A.; Lothenbach, B.; Holzer, L.; Figi, R.; Winnefeld, F. (2006): Hydration of alkali-activated slag: comparison with ordinary Portland cement. In: *Advances in Cement Research* 18 (3), S. 119–128. DOI: 10.1680/acr.2006.18.3.119.
- [6] Wendler-Kalsch, Elsbeth; Gräfen, Hubert (1998): Korrosionsschadenskunde. Berlin, Heidelberg, s.l.: Springer Berlin Heidelberg (Springer eBook Col-lection Life Science and Basic Disciplines)
- [7] Lothenbach, Barbara (2010): Thermodynamic equilibrium calculations in ce-mentitious systems. In: *Mater Struct* 43 (10), S. 1413–1433. DOI: 10.1617/s11527-010-9592-x
- [8] Vollpracht, Anya; Lothenbach, Barbara; Snellings, Ruben; Haufe, Johannes (2016): The pore solution of blended cements: a review. In: *Mater Struct* 49 (8), S. 3341–3367. DOI: 10.1617/s11527-015-0724-1.
- [9] Mundra, Shishir; Bernal, Susan A.; Criado, Maria; Hlaváček, Petr; Ebell, Gino; Reinemann, Steffi et al. (2017): Steel corrosion in reinforced alkali-activated materials. In: *RILEM Tech Lett* 2, S. 33–39. DOI: 10.21809/rilemtechlett.2017.39.
- [10] Criado, M.; Mundra, S.; Bernal, Susan A.; Provis, John L. (2018a): Influence of Sulfide on the Onset of Chloride-Induced Corrosion of Steel Reinforcement in Alkali-Activated Slags. In: *Sixth International Conference on Durability of Concrete Structures*, Artikel ICC07, S. 149–153
- [11] Criado, Maria; Bernal, Susan A.; Garcia-Triñanes, Pablo; Provis, John L. (2018b): Influence of slag composition on the stability of steel in alkali-activated cementitious materials. In: *Journal of materials science* 53 (7), S. 5016–5035. DOI: 10.1007/s10853-017-1919-3
- [12] Mundra, Shishir; Samson, Gabriel; Masi, Giulia; Achenbach, Rebecca; Bas-tidas, David M.; Bernal, Susan A. et al. (2023): Application of electro-chemical methods for studying steel

- corrosion in alkali-activated materials. In: *Materials and Corrosion* 74, S.988-1008. DOI: 10.1002/maco.202313743
- [13] Mundra, Shishir; Provis, John L. (2021): Mechanisms of passivation and chloride-induced corrosion of mild steel in sulfide-containing alkaline solutions. In: *Journal of materials science* 56 (26), S. 14783–14802. DOI: 10.1007/s10853-021-06237-x
- [14] Mundra, S. (2018): Corrosion of Steel in Alkali-Activated Materials. Dissertation. The University of Sheffield, Sheffield. Department of Materials Science & Engineering