

Zusammenfassung der Promotionsschrift

Hydratation und Eigenschaften von Gips-Zement-Puzzolan-Bindemitteln mit alumosilikatischen Puzzolanen

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

an der Fakultät Bauingenieurwesen
der Bauhaus-Universität Weimar

vorgelegt von

Christin Riechert

Mentor:
Prof. Dr.-Ing. Horst-Michael Ludwig

Status des Doktoranden:
intern

Oktober 2021

Problemstellung und Zielsetzung der Arbeit

1. Reine Calciumsulfatbindemittel weisen eine hohe Löslichkeit auf. Feuchteinwirkung führt zudem zu starken Festigkeitsverlusten. Aus diesem Grund werden diese Bindemittel ausschließlich für Baustoffe und -produkte im Innenbereich ohne permanenten Feuchtebeanspruchung eingesetzt. Eine Möglichkeit, die Feuchtebeständigkeit zu erhöhen, ist die Beimischung puzzolanischer und zementärer Komponenten. Diese Mischsysteme werden Gips-Zement-Puzzolan-Bindemittel (kurz: GZPB) genannt.
2. Mischungen aus Calciumsulfaten und Portlandzementen allein sind aufgrund der treibenden Ettringitbildung nicht raumbeständig. Durch die Zugabe von puzzolanischen Stoffen können aber Bedingungen im hydratisierenden System geschaffen werden, welche eine rissfreie Erhärtung ermöglichen. Hierfür ist eine exakte Rezeptierung der GZPB notwendig, um die GZPB-typischen, ettringitbedingten Dehnungen zeitlich zu begrenzen. Insbesondere bei alumosilikatischen Puzzolanen treten während der Hydratation gegenüber rein silikatischen Puzzolanen deutlich höhere Expansionen auf, wodurch die Gefahr einer potenziellen Rissbildung steigt. Für die Erstellung geeigneter GZPB-Zusammensetzungen bedarf es daher einer Methodik, um raumbeständig erhärtende Systeme sicher von destruktiven Mischungen unterscheiden zu können.
3. Sowohl für die Rezeptierung als auch für die Anwendung der GZPB existieren in Deutschland keinerlei Normen. Darüber hinaus sind die Hydratationsvorgänge sowie die entstehenden Produkte nicht konsistent beschrieben. Auch auf die Besonderheiten der GZPB mit alumosilikatischen Puzzolanen wird in der Literatur nur unzureichend eingegangen.
4. Ziel war es daher, ein grundlegendes Verständnis der Hydratation sowie eine sichere Methodik zur Rezeptierung raumbeständig und rissfrei erhärtender GZPB, insbesondere in Hinblick auf die Verwendung alumosilikatischer Puzzolane, zu erarbeiten. Darüber hinaus sollte systematisch der Einfluss der Einzelkomponenten auf Hydratation und Eigenschaften dieser Bindemittelsysteme untersucht werden. Dies soll ermöglichen, die GZPB für ein breites Anwendungsspektrum als Bindemittel zu etablieren, und somit vorteilhafte Eigenschaften der Calciumsulfate (geringe Schwindneigung, geringe CO₂-Emission etc.) mit der Leistungsfähigkeit von Zementen (Wasserbeständigkeit, Festigkeit, Dauerhaftigkeit etc.) zu verbinden.

Aktueller Forschungsstand

5. In der Literatur werden eine Vielzahl unterschiedlich zusammengesetzter GZPB beschrieben. Die Einzelkomponenten variieren sowohl im Anteil, als auch in der Art der Komponenten. So werden als Calciumsulfate Stuckgips, Alpha-Halbhydrat sowie Anhydrit eingesetzt. Als kalkspendende Komponente kommen Zement und Kalk zum Einsatz. Als Puzzolane werden natürliche und auch synthetische Komponenten mit silikatischem als auch mit alumosilikatischem Charakter verwendet.
6. Prinzipiell reagiert zuerst das abbindefähige Calciumsulfat zu Dihydrat, welches auf diese Weise das Primärgefüge bildet. Nachfolgend entstehen weitere Hydratationsprodukte – vorrangig Ettringit und C-S-H-Phasen, aber auch Portlandit – und umhüllen die Dihydratkristalle. Aus dieser Umhüllung mit C-S-H-Phasen soll der erhöhte Feuchtwiderstand der GZPB resultieren.
7. Derzeit existieren sehr unterschiedliche Konzeptionen zur optimalen Rezeptierung von GZPB. Einerseits werden GZPB-Zusammensetzungen anhand der Festigkeiten beurteilt. Andererseits werden mögliche Rezepturen anhand der CaO-Bindung der

verwendeten Puzzolane ermittelt. Die typischen, ettringitbedingten Dehnungen der GZPB, insbesondere bei Verwendung alumosilikatischer Puzzolane, werden nur in sehr wenigen Publikationen thematisiert und bei der Rezeptierung nicht berücksichtigt.

Materialien und Methoden

8. Als Ausgangsstoffe der Untersuchungen zu den GZPB wurden Stuckgips und Alpha-Halbhydrat als Calciumsulfatbindemittel in unterschiedlichen Anteilen im GZPB verwendet. Die Puzzolan-Zement-Verhältnisse wurden ebenfalls variiert. Als Puzzolan kam für den Großteil der Untersuchungen ein alumosilikatisches Metakaolin zum Einsatz. Als kalkspendende Komponente diente ein reiner Portlandzement.
9. Das Untersuchungsprogramm gliederte sich in 4 Teile. Zuerst wurde anhand von CaO- und pH-Wert-Messungen in Suspensionen sowie dem Längenänderungsverhalten von Bindemittelleimen verschiedener Zusammensetzungen eine Vorauswahl geeigneter GZPB-Rezepturen ermittelt. Danach erfolgten, ebenfalls an Bindemittelleimen, Untersuchungen zu den Eigenschaften der als geeignet eingeschätzten GZPB-Mischungen. Hierzu zählten Langzeitbetrachtungen zur rissfreien Erhärtung bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen sowie die Festigkeitsentwicklung im trockenen und feuchten Zustand.
10. Im nächsten Schritt wurde anhand zweier exemplarischer GZPB-Zusammensetzungen (mit silikatischen und alumosilikatischen Puzzolan) die prinzipiell mögliche Phasenzusammensetzung unter Variation des Puzzolan-Zement-Verhältnisses (P/Z-Verhältnis) und des Calciumsulfatanteils im thermodynamischen Gleichgewichtszustand berechnet. Hier wurde im Besonderen auf Unterschiede der silikatischen und alumosilikatischen Puzzolane eingegangen.
11. Im letzten Teil der Untersuchungen wurden die Hydratationskinetik der GZPB sowie die Gefügeentwicklung näher betrachtet. Hierfür wurden die Porenlösungen chemisch analysiert und Sättigungsindizes berechnet, sowie elektronenmikroskopische, porosimetrische und röntgenografische Untersuchungen durchgeführt. Abschließend wurden die Ergebnisse gesamtheitlich interpretiert, da die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungsprogramme miteinander in Wechselwirkung stehen.

Ergebnisse

12. Als hauptsächliche Hydratationsprodukte wurden Calciumsulfat-Dihydrat, Ettringit und C-(A)-S-H-Phasen ermittelt, deren Anteile im GZPB neben dem Calciumsulfatanteil und dem Puzzolan-Zement-Verhältnis auch deutlich vom Wasserangebot und der Gefügeentwicklung abhängen.
13. Bei Verwendung von alumosilikatischen Puzzolans kommt es wahrscheinlich zur teilweisen Substitution des Siliciums durch Aluminium in den C-S-H-Phasen. Dies erscheint aufgrund des Nachweises der für diese Phasen typischen, folienartigen Morphologie wahrscheinlich. Portlandit wurde in raumbeständigen GZPB-Systemen nur zu sehr frühen Zeitpunkten in geringen Mengen gefunden.
14. In den Untersuchungen konnte ein Teil der in der Literatur beschriebenen, prinzipiellen Hydratationsabläufe bestätigt werden. Bei Verwendung von Halbhydrat als Calciumsulfatkomponente entsteht zuerst Dihydrat und bildet die Primärstruktur der GZPB. In dieses existierende Grundgefüge kristallisieren dann das Ettringit und die C-(A)-S-H-Phasen.

15. In den GZPB sorgen entgegen der Beschreibungen in der Literatur nicht ausschließlich die C-(A)-S-H-Phasen zur Verbesserung der Feuchtebeständigkeit und der Erhöhung des Festigkeitsniveaus, sondern auch das Ettringit. Beide Phasen überwachsen im zeitlichen Verlauf der Hydratation die Dihydratkristalle in der Matrix und hüllen diese – je nach Calciumsulfatanteil im GZPB – teilweise oder vollständig ein.
16. Diese Umhüllung sowie die starke Gefügeverdichtung durch die C-(A)-S-H-Phasen und das Ettringit bedingen, dass ein lösender Angriff durch Wasser erschwert oder gar verhindert wird. Gleichzeitig wird die Gleitfähigkeit an den Kontaktstellen der Dihydratkristalle verringert.
17. Eine rissfreie und raumbeständige Erhärtung ist für die gefahrlose Anwendung eines GZPB-Systems essentiell. Hierfür ist die Kinetik der Ettringitbildung von elementarer Bedeutung. Die gebildete Ettringitmenge spielt nur eine untergeordnete Rolle.
18. Selbst ausgeprägte, ettringitbedingte Dehnungen und hohe sich bildende Mengen führen zu frühen Zeitpunkten, wenn die Dihydratkristalle noch leicht gegeneinander verschiebbar sind, zu keinen Schäden. Bleibt die Übersättigung bezüglich Ettringit und somit auch der Kristallisationsdruck allerdings über einen langen Zeitraum hoch, genügen bereits geringe Ettringitmengen, um das sich stetig verfestigende Gefüge stark zu schädigen.
19. Um eine schadensfreie Erhärtung des GZPB zu gewährleisten, muss gerade in der frühen Phase der Hydratation ein ausreichendes Wasserangebot gewährleistet werden, so dass die Ettringitbildung möglichst vollständig ablaufen kann. Andernfalls kann es bei einer Wiederbefeuchtung zur Reaktivierung der Ettringitbildung kommen, was im eingebauten Zustand Schäden verursachen kann.
20. Die Gewährleistung eines ausreichenden Wasserangebots ist im GZPB-System nicht unproblematisch. In Abhängigkeit der GZPB-Zusammensetzung können sich große Ettringitmengen bilden, die einen sehr hohen Wasserbedarf aufweisen. Deshalb kann es, je nach verwendetem Wasser-Bindemittel-Wert, im Bindemittelleim zu einem Wassermangel kommen, welcher die weitere Hydratation verlangsamt bzw. komplett verhindert. Zudem können GZPB-Systeme teils sehr dichte Gefüge ausbilden, wodurch der Wassertransport zum Reaktionsort des Ettringits zusätzlich behindert wird.
21. Die Konzeption raumbeständiger GZPB-Systeme muss anhand mehrerer aufeinander aufbauender Untersuchungen erfolgen. Zur Vorauswahl geeigneter Puzzolan-Zementverhältnisse eignen sich die Messungen der CaO-Konzentration und des pH-Wertes in Suspensionen.
22. Als alleinige Beurteilungsgrundlage reicht dies allerdings nicht aus. Zusätzlich muss das Längenänderungsverhalten beurteilt werden. Raumbeständige Mischungen mit alumosilikatischen Puzzolanen zeigen zu frühen Zeitpunkten starke Dehnungen, welche dann abrupt stagnieren. Stetige – auch geringe – Dehnungen weisen auf eine destruktive Zusammensetzung hin.
23. Mit diesem mehrstufigen Vorgehen können raumbeständige, stabile GZPB-Systeme konzipiert werden, so dass die Zielstellung der Arbeit erreicht wurde und ein sicherer praktischer Einsatz dieser Bindemittelart gewährleistet werden kann.