

Zusammenfassung zur Promotionsschrift

**Alkalische Aktivierung von
Steinkohleflugasche-Metakaolin-Mischungen
durch Kalium-Wasserglaslösungen
für hochfließfähigen Beton**

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

an der Fakultät Bauingenieurwesen
der
Bauhaus-Universität Weimar

vorgelegt von
Daniel Ufermann-Wallmeier
aus Herne

Mentor:
Prof. Dr. rer. nat. habil. Christian Kaps

Status des Doktoranden:
extern

Weimar, November 2016

Problemstellung und Zielsetzung der Arbeit

1. Ziel der Arbeit war es die Grundlage für die Entwicklung eines alkalisch aktivierten Bindemittels (AAB) für Betone mit einer möglichst hohen Fließfähigkeit zu schaffen, die einem typischen selbstverdichtenden Beton (SVB) nahe kommen und praxisübliche Festigkeiten erreichen.
2. Als Bindemittel dienen Mischungen aus Steinkohlenflugasche (SFA) und Metakaolin (MK), welche vorzugsweise durch nicht ätzende Kalium-Wasserglaslösungen angeregt werden. Die Bindemittel werden ohne Verwendung von Klinker oder anderen Ca-reichen Ausgangsstoffen hergestellt.
3. Zur Minderung der CO₂-Emissionen und Nutzung von Sekundärrohstoffen soll ein möglichst großer Teil Steinkohlenflugasche als Nebenprodukt der Steinkohlenverbrennung eingesetzt werden.
4. Über die Rezepturzusammensetzung und über die Mischtechnik soll die Fließfähigkeit des Baustoffs eingestellt werden. Zu diesem Zweck werden entsprechende frei wählbare Rezeptur- und Mischparameter definiert und überprüft, weil die Leistungsfähigkeit kommerzieller Fließmittel (FM) für AAB-Betone bisher nicht nachgewiesen werden konnte.

Stand der Wissenschaft

5. Alkalisch aktivierte Bindemittel für Betone sind klinkerfrei. Jeder geeignete Ausgangsstoff zur alkalischen Aktivierung enthält eine amorphe, reaktive Komponente („energiereiche Phase“). Oftmals erfolgt die alkalische Anregung dieser Pulver über stark ätzende Natron- oder Kalilauge bzw. deren Wasserglaslösungen mit dem Ziel eines hohen pH-Wertes („Alkalizität“) der Aktivatorlösung, um das Pulver besser zu lösen und den Reaktionsprozess zu beschleunigen.
6. Abhängig vom zu aktivierenden Ausgangsstoff entstehen bei weitgehend CaO-freien Rohstoffen kristalline Alkali-Silicatstrukturen bzw. alumosilicatische Netzwerke (Geopolymere) bis hin zu rein silicatischen Netzwerken (Wasserglasbinder). Bei CaO-reichen Pulvern würden vergleichbar mit Portlandzementen hauptsächlich CS(A)H-Phasen dominieren, welche als Alkali-Schlackebinder bezeichnet werden.
7. Wasserglaslösungen (Systeme: SiO₂-M₂O-H₂O) werden als mehrkomponentige Aktivatorlösungen eingesetzt, um bestimmte Molverhältnisse in den Reaktionsmischungen einzustellen und somit die gewünschte Bindemittelzusammensetzung (Raumnetzstruktur) zu erreichen.
8. Die oftmals schlechte Verarbeitbarkeit eines alkalisch aktivierten Bindemittels wird durch die Zugabe von Wasser kompensiert, welches zu einer „Verdünnung“ der Aktivatorlösung führt und über die Zeit verdunstet. Die Folge ist eine reduzierte Binderwirkung und zunehmende Porosität bei sinkenden Festigkeiten des Baustoffs.

Eingesetzte Methoden

9. Im Leimmaßstab wurden für die Steinkohlenflugasche, das Metakaolin und deren Mischungen die „Flüssigkeitsansprüche“ als γ_p -Werte in Anlehnung an das Verfahren zur Bestimmung des Wasseranspruchs von Bindemitteln für selbstverdichtende portlandzementgebundene Betone nach OKAMURA bestimmt.
10. Zur Bestimmung der Frisch- und Festeigenschaften der alkalisch aktivierten Bindemittel wurde das Setzfließmaß (sfm_L) mittels Hägermann-

Trichter, das Erstarrungsverhalten (t_A , t_E), das Trockenschwindmaß (ϵ) sowie die Druck- (β_D) und Biegezugfestigkeiten (β_{BZ}) an $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ Prismen zwischen dem 5. und 90. Tag ermittelt.

11. An ausgewählten alkalisch aktivierten Betonen wurde das Setzfließmaß (sfm_B) mittels Abrams-Trichter, die Trichterauslaufzeit (R), die Druck (β_D)- und Spaltzugfestigkeit (β_{SZ}), die Sedimentationsstabilität sowie die kapillare Wasseraufnahme bestimmt.
12. Zur Bestimmung der Wasser- und Sulfatbeständigkeit der Betone wurden Probekörper 6 h in heißem Wasser ($\approx 100 \text{ }^\circ\text{C}$) bzw. in einer 5%-igen Natrimsulfat-Lösung bis zu einem 1 Jahr eingelagert.

Wesentliche Ergebnisse

Leimmaßstab:

13. Als variable Rezepturparameter des Bindemittels werden der molare Wasserglasmodul (WGM) und der Wasserglasgehalt (WGG) als Aktivatorparameter sowie das Massenverhältnis SFA/MK als Pulverparameter definiert. Das Volumenverhältnis von Aktivatorlösung zu Pulver (V_{AL}/V_P) dient als Verknüpfungparameter von Aktivatorlösung und Pulver.
14. Aus der Variation der Massenanteile SFA/MK resultiert im Hinblick auf das Setzfließmaß und die Druckfestigkeit der Leime ein optimales SFA/MK-Verhältnis von 70/30. Derartige Pulvermischungen mit einem MK I ($d_{50} \approx 30 \text{ }\mu\text{m}$) stellen die Basis für die Leimuntersuchungen dar.
15. Wasserglaslösungen reduzieren den Flüssigkeitsanspruch der Bindemittel gegenüber Zugabewasser auf 60 bis 70 %, was zu einer verbesserten Fließfähigkeit bei der Verwendung von Wasserglaslösungen gegenüber Zugabewasser führt.
16. Mit steigendem Wasserglasmodul muss das Flüssigkeit/Pulver-Verhältnis (V_{AL}/V_P -Verhältnis) gesteigert werden, um das Setzfließmaß konstant zu halten. Mit steigendem Wasserglasmodul reagiert das Setzfließmaß der Leime weniger sensibel auf Schwankungen des V_{AL}/V_P -Verhältnisses.
17. Es können zwei Parameterbereiche (A und B) identifiziert werden, bei denen höchste Setzfließmäße von 300 mm erreicht werden. Parameterbereich A zeichnet sich bei einem Wasserglasmodul von etwa 2,0 durch einen hohen Wasserglasgehalt ($\approx 0,72$) und ein niedriges V_{AL}/V_P -Verhältnis ($\approx 0,72$) aus, wohingegen der Parameterbereich B einen niedrigen Wasserglasgehalt ($\approx 0,57$) und ein höheres V_{AL}/V_P -Verhältnis ($\approx 0,76$) aufweist. Parameterbereich A erbringt ausreichend hohe Festigkeiten von etwa 50 N/mm^2 nach 90 Tagen und tolerierbare Trockenschwindmäße von etwa -4 mm/m . Parameterbereich B hingegen erreicht nicht ausreichende Festigkeiten von 33 N/mm^2 nach 90 Tagen und es wird ein zu großes Trockenschwindmaß von etwa -12 mm/m ermittelt.
18. Bei einem Wasserglasmodul von größer 2,0 werden bei größtmöglichen Setzfließmäßen keine gebrauchstauglichen Bindemittleigenschaften erreicht. Die 5 Tage Frühfestigkeiten sinken auf kleiner 5 N/mm^2 und das Trockenschwindmaß steigt sprunghaft auf etwa -14 mm/m . Aufgrund der ausgeprägten Nacherhärtung werden verhältnismäßig hohe 90 Tage Druckfestigkeiten von etwa 45 N/mm^2 erreicht.
19. Der pH-Wert als Ausdruck der „Alkalizität“ und Maß des Lösepotentials der Aktivatorlösung wird maßgeblich durch den Wasserglasmodul und weniger durch den Wasserglasgehalt bestimmt. Bei Wasserglasmodulen von 1,6 bis

2,0 (pH-Wert 14,1 bis 13,3) ist mit einer verstärkten alkalischen Aktivierung (Löseprozess) unter Bildung eines aluminosilicatischen Netzwerkes (viel „K₂O“) und bei Wasserglasmodulen von größer 2,0 (pH-Wert <12,8) mit einer zunehmenden Bindereaktion durch Kieselsäurekondensation unter Ausbildung silicatischer Netzwerke (viel „SiO₂“) zu rechnen.

20. Eine deutliche Steigerung der Werkzeuggeschwindigkeit auf bis zu 4000 U/min führt zu einer 15%-igen Steigerung des Setzfließmaßes, wohingegen die Steigerung der Mischzeit keinen Einfluss auf das Setzfließmaß hat. Bei Steigerung der Mischleistung auf 4000 U/min und der Mischzeit auf bis zu 6 min werden die Druckfestigkeiten um bis zu 20 % gesteigert, wobei das Trockenschwindmaß nachteilig von -4 mm/m auf -6 mm/m nachteilig zunimmt.
21. Ein Metakaolintyp (MK II) mit höherer Feinteiligkeit ($d_{50} \approx 4 \mu\text{m}$) erhöht den „Flüssigkeitsanspruch“ des Bindemittels, bei gleichzeitig wachsendem Löseumsatz, welcher sich in höheren Früh- und Endfestigkeiten (60 bzw. 74 N/mm²) bei niedrigen Wasserglasmodulen von etwa 1,6 (pH-Wert ≈ 14) widerspiegelt. Das Trockenschwindmaß dieser Leime mit dem feinteiligeren Metakaolintyp (MK II) beträgt etwa -3 mm/m.

Betonmaßstab:

22. Es können mit entsprechenden V_{AL}/V_P -Verhältnissen hochfließfähige AAB-Betone mit einem SFA/MK-Verhältnis von 70/30 und Setzfließmaßen von bis zu 800 mm, welche über einen Zeitraum von bis zu 2 Stunden konstant bleiben, hergestellt werden. Der auf Basis von Hochofenzement (CEM III/A) hergestellte Vergleichsbeton erreicht lediglich ein Setzfließmaß von 630 mm (ohne Fließmittel), bevor eine Sedimentation der groben Gesteinskörnung erkennbar ist.
23. Die langen Trichterauslaufzeiten von etwa 30 Sekunden der AAB-Betone sind ein Indiz für eine hohe Viskosität des Frischbetons, welche zuträglich für die Sedimentationsstabilität der groben Gesteinskörnung ist. Der auf Basis von Hochofenzement (CEM III/A) hergestellte Beton ist mit Trichterauslaufzeiten von weniger als 4 Sekunden deutlich anfälliger für Sedimentationserscheinungen.
24. Mit Wasserglasmodulen von 1,6 bis 2,0 und den Metakaolinen MKII ($d_{50} \approx 4 \mu\text{m}$) bzw. MK I ($d_{50} \approx 30 \mu\text{m}$) können gebrauchstaugliche, hoch fließfähige alkalisch aktivierte Betone (AAB II bzw. AAB I) mit tolerierbaren Trockenschwindmaßen von etwa 0,5 bzw. 1,2 mm/m hergestellt werden, welche nach 28 Tagen der Druckfestigkeitsklasse C 25/30 zugeordnet werden können.
25. Die AAB I- und AAB II-Betone besitzen nach 28 Tagen Spaltzugfestigkeiten von 2,1 bzw. 3,0 N/mm².
26. Der Wasseraufnahmekoeffizient der AAB-Betone nimmt mit steigendem Wasserglasmodul aufgrund abnehmender Kapillarporosität des Betons ab. Alle AAB-Betone können mit Wasseraufnahmekoeffizienten von 0,73 bis 1,1 kg/m²h^{0,5} als wasserabweisend bezeichnet werden. Die AAB-Betone zeigen nach einer 1-jährigen Einlagerung in 5%-iger Natriumsulfatlösung keine Schädigung bzw. Dehnung durch Treiberscheinungen, wodurch sie sich vom CEM III/A-Beton vorteilhaft abheben.